

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Невинномысский технологический институт (филиал)

—

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по выполнению лабораторных работ
по дисциплине «Адсорбционные и каталитические процессы»
для студентов очной формы обучения
направления подготовки
18.03.01 Химическая технология

Невинномысск 2020

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ФГОС ВО и рабочей программы дисциплины «Адсорбционные и каталитические процессы». Указания предназначены для студентов очной формы обучения направления подготовки 18.03.01 Химическая технология. Содержат основные разделы изучаемого теоретического материала, перечень вопросов необходимых для проработки, а также список рекомендуемой литературы.

Составители

Л.В. Москаленко, канд. техн. наук, доцент.

Е.В. Вернигорова, ассистент

Отв. редактор

А.Л. Проскурнин, канд. хим. наук, доцент.

СОДЕРЖАНИЕ

Лабораторная работа 1 ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОГО ОБЪЕМА ПОР ТВЕРДОГО АДСОРБЕНТА	4
Лабораторная работа 2 ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ	11
Лабораторная работа 3 ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА	20
Лабораторная работа 4 ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ	29
Лабораторная работа 5 ВЛИЯНИЕ МАССЫ КАТАЛИЗАТОРА НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ПРИ ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ	35
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	42

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОГО ОБЪЕМА ПОР ТВЕРДОГО АДСОРБЕНТА

- Цель работы:**
1. Проведение ситового фракционного анализа твердого адсорбента–активированного угля.
 2. Определение удельного объема пор активированного угля различного фракционного состава.

Оборудование. Материалы

- 1 Уголь активированный: уголь БАУ А по ГОСТ 6217 – 74.
- 2 Насос вакуумный.
- 3 Мановакууметр по ГОСТ 9933 – 75.
- 4 Воронка Бюхнера №2 по ГОСТ 9147 – 80.
- 5 Колба Бунзена.
- 6 Электроплита с закрытым нагревательным элементом.
- 7 Весы технические ВТЛК – 500.
- 8 Набор сит с номерами полотна: 0.14; 0.315; 0.63; 1.25мм с поддоном.
- 9 Секундомер.
- 10 Колбы конические емкостью 250 см³ по ГОСТ 25336–82, 4 шт.
- 11 стакан химический емкостью 800 см³.
- 12 стаканы химические емкостью 100 см³ по ГОСТ 25336–82, 8шт.
- 13 Воронки.
- 14 Бумага фильтровальная по ГОСТ 12026 – 76.
- 15 Вода дистиллированная.

1.1 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Пористые тела относятся к дисперсным системам с твердой дисперсионной средой и газообразной или жидкой дисперсными фазами; характеризуются наличием развитой системы пор, обусловленных наличием внутренней межфазной поверхности.

Чаще всего пористые тела классифицируют по М.М.Дубинину на 3 вида, в соответствии с **размерами пор и механизмом протекающих в них адсорбционных процессов** [1].

- 1 – макропористые;
- 2 – переходнопористые (или мезопористые);
- 3 – микропористые.

Макропористые тела имеют поры с радиусом $> 100,0$ –

200,0нм. Удельная поверхность макропористых тел находится в пределах $0,5-2,0\text{ м}^2/\text{г}$. Такие поры по сравнению с размером молекул адсорбтива «выглядят» как ровные поверхности, поэтому для макропористых тел применима обобщенная теория мономолекулярной адсорбции Ленгмюра. В адсорбентах и катализаторах макропоры играют роль транспортных каналов.

Переходнопористые тела (или капиллярно-пористые, мезопористые) имеют размер пор в пределах от 2,0 до 100,0–200,0нм. Их удельная поверхность составляет $10-500\text{ м}^2/\text{г}$. На стенках этих пор при малых давлениях паров адсорбтива происходит полимолекулярная адсорбция, которая при увеличении давления заканчивается капиллярной конденсацией. Из промышленных адсорбентов и катализаторов к переходнопористым можно отнести силикагели, алюмогели, алюмосиликагели.

Микропористые тела обладают порами, соизмеримыми с размерами адсорбируемых молекул. Радиусы пор лежат в пределах от 0,5 до 1,5–2,0 нм. Удельная поверхность таких тел составляет $500-1000\text{ м}^2/\text{г}$ и выше. Отличительной чертой микропор является настолько близкое расположение противоположных стенок, что поля их поверхностных сил перекрываются и действуют во всем объеме микропор. К микропористым телам применима адсорбционная теория объемного заполнения микропор. У промышленных адсорбентов суммарный объем микропор не превышает $\sim 0,5\text{ см}^3/\text{г}$. К микропористым адсорбентам относятся цеолиты и некоторые типы активных углей.

Большинство промышленных адсорбентов характеризуются широкой полидисперсностью и относятся к смешанным типам адсорбентов. Их полидисперсность определяется распределением пор по размерам, отражающим относительное содержание разных пор в общем объеме пор.

Различие пористых тел по происхождению пористости (способу получения), а также по элементному, химическому составу и строению твердых структурных частиц обеспечивает широкое разнообразие пористых структур [2].

В зависимости от способа получения пористые тела делятся на две группы:

- 1 – системы сложения или корпускулярные структуры;
- 2 – системы вычитания или губчатые структуры.

Образование **корпускулярных структур** происходит **сложением** большого числа отдельных структурных элементов – как непористых, так и обладающих уже первичной пористостью (ткани, бумага, формованные гранулы адсорбентов и катализаторов, пористая керамика, металлы, кристаллы цеолитов и т.д.). **Поры** в случае **корпускулярных структур** образованы промежутками между частицами, составляющими скелет пористого тела.

Губчатые структуры вычитания образуются при химическом сверлении исходных твердых веществ в результате химических реакций: пиролитического разложения, высокотемпературных реакций с выделением газов, выщелачивания и растворения компонентов исходной системы, поверхностной и объемной эрозии (обезвоженные гидроксиды металлов, активированные угли, пористые стекла, скелетные катализаторы, пористые мембраны и т.д.). **Поры** в телах с **губчатой структурой** представляют собой полости, каналы или щели в сплошной твердой матрице.

Поры, как правило, формируют чаще всего непрерывную в пространстве открытую пористую структуру твердого тела, хотя иногда поры бывают изолированы друг от друга.

По связи с внешней средой поры и капилляры в пористых телах делят на три вида: а) открытые, б) тупиковые, в) закрытые или замкнутые (рисунок 1.1):

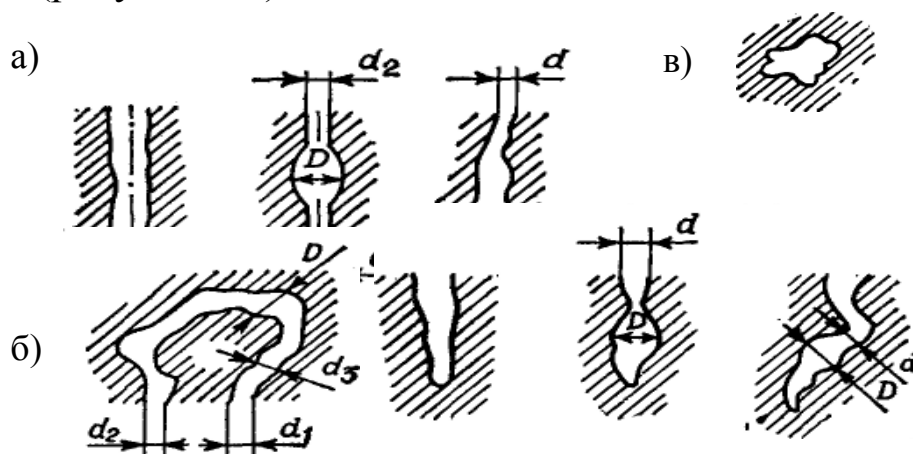


Рисунок 1.1 – Типы пор: а–открытые сквозные; б–открытые тупиковые; в–внутренние замкнутые

Открытые поры и капилляры (а) обоими концами сообщаются между собой и с внешней поверхностью тела; тупиковые поры и

капилляры (б) – только с одного конца. Закрытые поры (в) являются внутренними пустотами, и они не могут быть определены обычными методами, так как недоступны для прямого измерения. Очевидно, что в процессе адсорбции закрытые поры не участвуют. С увеличением общей поверхности доля тупиковых и закрытых пор уменьшается.

Основными количественными характеристиками пористой структуры тела являются: **пористость Π** и **удельная поверхность $S_{уд}$** .

Пористость Π определяется наличием в объеме твердого тела характерного и относительно постоянного его свойства – свободного объема, не заполненного структурными частицами. Свободный объем твердого пористого тела, так же как и твердая матрица, характеризуется необходимым признаком, а именно – дискретностью. Дискретность свободного объема выражается в его делении на элементарные структурные элементы – поры, отличающиеся размером, формой и характером связи между собой.

Для пористых систем **удельный объем** (или объем единицы массы твердого пористого тела) складывается из объема твердой части тела и общего пространства пор соответственно:

$$V = V_{\Pi} + V_T, \quad (1.1)$$

где V_{Π} – свободный объем пор, м^3 ;

V_T – объем твердого скелета или матрицы, м^3 ;

V – удельный (общий объем единицы массы) пористого тела, м^3 .

Пористость Π представляет собой **долю объема твердого тела, занятого свободным объемом пор V_{Π}** :

$$\Pi = \frac{V_{\Pi}}{V} = 1 - \frac{V_T}{V}. \quad (1.2)$$

В настоящей работе **удельный объём пор** рассчитывается как отношение массы воды, заполняющей поры единицы массы навески активированного угля при адсорбции воды по формуле:

$$V_{\Pi}^{уд} = \frac{m_1 - m_0}{m_0 \cdot \rho(H_2O)}, \quad (1.3)$$

где $V_{\Pi}^{уд}$ – удельный объем пор единицы масвсы адсорбента, м^3 ;

m_0 – масса навески угля до адсорбции воды, г;

m_1 – масса навески твердого адсорбента (угля) после адсорбции воды, г.

1.2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ХОД РАБОТЫ

1 Проведение ситового фракционного анализа

1.1 Получить исследуемый образец активированного угля у преподавателя.

1.2 В химический стакан емкостью 500 см^3 , предварительно взвешенный на технических весах, насыпать 300 см^3 активированного угля и взвесить его на технических весах. Данные взвешивания навески адсорбента занести в таблицу 2.1.

1.3 Составить сита в поддон в порядке возрастания номера полотна.

1.4 На сито с максимальным номером полотна перенести взвешенную навеску активированного угля.

1.5 Набор сит вместе с поддоном перемещать в горизонтальном направлении «влево – вправо» в течение 3-х минут (по часам).

1.6 Фракции, полученные на каждом из сит, сыпать в четыре отдельные пронумерованные стакана емкостью 100 см^3 , предварительно взвешенных на технических весах, и определить массу каждой фракции угля взвешиванием стаканов с углем на технических весах. Данные взвешивания занести в таблицу 2.1.

1.7 Рассчитать массовую долю $\omega_i(\%)$ каждой фракции активированного угля. Данные расчета занести в таблицу 2.1.

2 Определение удельного объёма пор активированного угля

2.1 Подготовка проб угля к испытанию

2.1.1 Мерным цилиндром объёмом 100 см^3 отмерить по 25 см^3 активированного угля разных фракций, поместить их в пронумерованные фарфоровые чашки.

2.1.2 Отобранные пробы поставить в сушильный шкаф и сушить в течение 1 часа при температуре $120 \pm 10 \text{ }^\circ\text{C}$.

2.1.3 Из высушенных проб мерным цилиндром при слабом встряхивании отмерить по 10 см^3 угля различных фракций.

2.1.4 Аккуратно количественно перенести пробы в соответствующие, заранее взвешенные химические стаканы ёмкостью 100 см^3 . Данные взвешивания пустых стаканов занести в таблицу 2.2.

2.1.5 Стаканы с пробами взвесить на технических весах. Данные взвешивания занести в таблицу 2.2.

2.2 Проведение адсорбции воды на активированном угле

2.2.1 Пробы высушенного угля перенести в конические колбы

ёмкостью 250 см³.

2.2.2 В каждую колбу с определенной навеской угля налить по 100 см³ дистиллированной воды и отметить её уровень химическим карандашом.

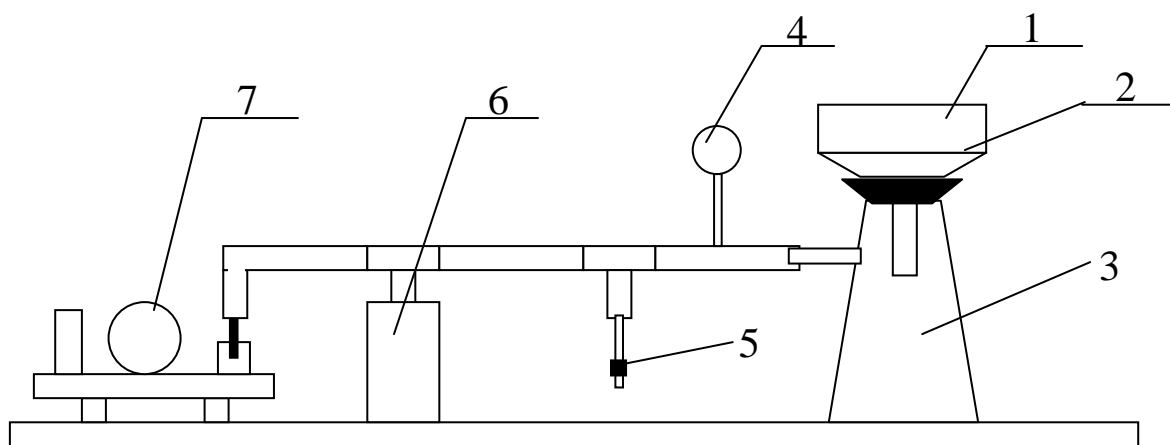
2.2.3 Поставить колбу с углем и водой на электроплитку. При закипании воды засечь время по часам и проводить адсорбцию жидкой воды на активированном угле при кипячении навески угля в течение 15 минут (по часам).

2.2.4 По окончании процесса адсорбции воды на активированном угле снять колбы с электроплитки и оставить охлаждаться до комнатной температуры.

2.2.5 Довести уровень в колбах до метки дистиллированной водой.

2.3 Определение удельного объёма пор активированного угля

2.3.1 Определение удельного объёма пор $V_{II}^{уд}$ активированного угля проводится на лабораторной установке, собранной по схеме, представленной на рисунке 2.1. Тщательно перемешать охлаждённую пробу активированного угля с водой в конической колбе и количественно перенести её на сухой фильтр воронки Бюхнера 1 (рисунок 2.1).



1 – воронка Бюхнера с навеской пористого адсорбента, насыщенного водой; 2 – фильтр из фильтровальной бумаги; 3 – колба Бунзена; 4 – вакуумметр; 5 – зажим; 6 – склянка расширительная; 7 – насос вакуумный

Рисунок 2.1 – Установка для определения удельного объёма пор

2.3.2 Включить вакуумный насос, создать разрежение в системе до 0,70 кгс/см² (по вакуумметру). При достижении требуемого разрежения включить секундомер и продолжать отсасывание в течение 3 минут (по секундомеру).

2.3.3 К остаткам угля в конической колбе добавить примерно 50 см³ дистиллированной воды, перемешать и количественно перевести содержимое колбы на воронку Бюхнера.

2.3.4 По истечении 3 минут выключить вакуумный насос и аккуратно количественно перенести пробу угля с фильтра в пронумерованный исходный химический стакан ёмкостью 100 см³.

2.3.5 Стакан с пробой угля взвесить на технических весах. Данные взвешивания занести в таблицу 2.2.

2.3.6 Рассчитать удельный объём пор единицы массы активированного угля, заполненных водой при адсорбции, по формуле:

$$V_{II}^{уд} = \frac{m_1 - m_0}{m_0 \cdot \rho(H_2O)}, \quad (2.1)$$

где $V_{II}^{уд}$ – удельный объём пор единицы массы адсорбента, м³;

m_0 – масса навески угля до адсорбции воды, г;

m_1 – масса навески твёрдого адсорбента (угля) после адсорбции воды, г.

Таблица 2.1 – Фракционный ситовый анализ адсорбента

№ сита	Размер частиц, d·10 ³ , м	Навеска адсорбента, г	Масса стакана, г	Масса стакана с фракцией, г	Масса фракции m _i , г	Массовая доля фракции ω _i , %
1						
2						
3						
4						

Таблица 2.2 – Данные для расчета удельного объема пор

№ сита	Размер частиц фракции, d·10 ³ , м	Масса стакана, г	Масса угля до адсорбции воды, m ₀ , г	Масса угля после адсорбции воды m ₁ , г	Удельный объём пор V _{II} ^{уд} · 10 ³ , м ³ /кг
1					
2					
3					
4					

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

- Цель работы:**
1. Количественно определить величину адсорбции уксусной кислоты a на активированном угле.
 2. Построить изотерму адсорбции в координатах:
 $a = f(C_{\text{CH}_3\text{COOH}})$.
 3. Рассчитать величину удельной поверхности активированного угля $S_{\text{уд}}$.

Оборудование. Материалы

1. Активированный уголь БАУ по ГОСТ 6775-89.
2. Колбы конические ёмкостью 250 см^3 (с пробками).
3. Воронки диаметром 90 мм.
4. Бюретки ёмкостью 25; 50 см^3 .
5. Пипетки Мора ёмкостью 10 см^3 .
6. Стаканы химические ёмкостью 50; 250 см^3 .
7. Мерные колбы емкостью 100 см^3 , 11 шт.
8. Уксусная кислота «ледяная», х.ч. по ГОСТ 6779-89.
9. Раствор уксусной кислоты концентрацией $C^0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1.0 \text{ моль/дм}^3$.
10. Гидроксид натрия, ч.д.а. по ГОСТ 57889-79.
11. Раствор гидроксида натрия концентрацией $C(\text{NaOH}) = 1,0 \text{ моль/дм}^3$.
12. Фенолфталеин, 1%-ный спиртовой раствор по ГОСТ 456-93.
13. Фильтры обеззоленные ТУ 6–09–1678–86.
14. Колба мерная емкостью 1 дм^3 , 1 шт.

2.1 КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ

Одной из основных количественных оценок пористой структуры твердого тела является его **удельная поверхность** $S_{\text{уд}}$, представляющая **общую поверхность всех частиц адсорбента, составляющих единицу массы пористого тела:**

$$S_{\text{уд}} = \frac{S_{\text{нов-ти}}}{m_{\text{ад-та}}} \quad (2.1)$$

Если пористое тело имеет корпускулярную структуру, т.е. образовано спекшимися между собой сферическими частицами одинакового размера, его удельную поверхность легко оценить с помощью простого расчета.

Полная поверхность и истинный объем тела, образованного из n сферических частиц радиусом r , равны:

$$S_{нов-ми} = 4\pi r^2 n \quad \text{и} \quad V = \frac{4}{3} \pi r^3 n. \quad (2.2)$$

Удельная поверхность единицы массы такого пористого тела составит:

$$\frac{S_{нов-ми}}{m_{ад-ма}} = \frac{4\pi r^2 n}{4/3 \pi r^3 \rho n} \quad S_{уд} = \frac{S_{нов-ми}}{m_{ад-ма}} = \frac{4\pi r^2 n}{4/3 \pi r^3 \rho n} = \frac{3}{r \cdot \rho}. \quad (2.3)$$

Таким образом, чтобы определить удельную поверхность пористого тела, образованного сферическими частицами одинакового размера, достаточно знать радиус частиц и значение плотности пористого тела.

В настоящей работе величина удельной поверхности пористого тела определяется на основании экспериментальной изотермы адсорбции Лангмюра, представляющей собой графическую зависимость адсорбции уксусной кислоты на активированном угле, т.е. $a = f C(\text{CH}_3\text{COOH})$ в соответствии с уравнением Лангмюра.

$$a = a_{\infty} \cdot \frac{KC}{1 + KC} \quad (2.4)$$

На основе преобразования уравнения Лангмюра в линейную форму вида:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\infty}} + \frac{1}{a_{\infty} \cdot KC} \quad (2.5)$$

графическим методом определяется величина емкости насыщенного монослоя a_{∞} адсорбтива – CH_3COOH .

По экспериментально установленному значению емкости насыщенного монослоя a_{∞} рассчитывается удельная поверхность пористого тела по формуле:

$$S_{уд} = a_{\infty} \cdot N_A \cdot S_0, \quad (2.6)$$

где a_{∞} – емкость насыщенного монослоя адсорбата-воды, моль/ кг;

N_A – число Авогадро, моль⁻¹;

S_0 – площадь, занимаемая одной частицей адсорбата в насыщенном монослое, м².

2.2 ХОД РАБОТЫ

1 Установление начальной концентрации раствора уксусной кислоты

1.1 Приготовить исходный раствор кислоты концентрацией $C_0(\text{CH}_3\text{COOH})=1.0\text{ моль/дм}^3$ разбавлением «ледяной» уксусной кислоты ($\rho=1,07\text{ г/см}^3$).

1.2 Установить точную начальную концентрацию $C^0(\text{CH}_3\text{COOH})$ титрованием раствором NaOH концентрацией $C(\text{NaOH}) = 1,0\text{ моль/дм}^3$ по фенолфталеину.

Для чего:

В 3 конические колбы емкостью 250 см^3 отобрать аликвоты 10 см^3 (пипеткой) исходного раствора уксусной кислоты концентрацией $C^0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,0\text{ моль/дм}^3$.

В каждую колбу добавить по 1 капле индикатора (фенолфталеина) и 50 см^3 дистиллированной воды.

Подготовленные таким образом пробы исходного раствора уксусной кислоты оттитровать раствором NaOH концентрацией $C(\text{NaOH}) = 1,0\text{ моль/дм}^3$ до появления устойчивого (не исчезающего в течение 1 минуты) слабозеленого окрашивания раствора.

Результаты титрования занести в таблицу 2.3.

Рассчитать точную начальную концентрацию $C^0(\text{CH}_3\text{COOH})$ по формуле 2.2:

$$C^0(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{C^{\text{аликв}}(\text{CH}_3\text{COOH})}. \quad (2.7)$$

Таблица 2.3–Результаты титрования исходного раствора CH_3COOH

№ пробы	Объем аликвоты $V(\text{CH}_3\text{COOH})$, см^3	Объем $V(\text{NaOH})$ на титрование, см^3	Концентрация $C(\text{NaOH})$, моль/дм^3	Начальная концентрация $C^0(\text{CH}_3\text{COOH})$, моль/дм^3
1				
2				
3				

2 Приготовление серии стандартных растворов уксусной кислоты

Приготовить серию стандартных растворов различной концентрации уксусной кислоты $C_i(\text{CH}_3\text{COOH})$ разбавлением исходного раствора уксусной кислоты с установленной по п.1 начальной концентрацией $C^0(\text{CH}_3\text{COOH})$.

Для чего:

В 11 пронумерованных мерных колб емкостью 100 см^3 налить заданный в таблице 2.4 объем исходного раствора уксусной кислоты (по бюретке).

Довести объем раствора уксусной кислоты в каждой мерной колбе дистиллированной водой до кольцевой отметки.

Пересчитать установленную концентрацию $C_i^{\text{уст}}(\text{CH}_3\text{COOH})$ в каждой мерной колбе с учетом точно установленной концентрации исходной уксусной кислоты $C_0(\text{CH}_3\text{COOH})$ по формуле:

$$C_i^{\text{уст}}(\text{CH}_3\text{COOH}) = C_i^{\text{пригот}}(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot C^0(\text{CH}_3\text{COOH}). \quad (2.8)$$

Таблица 2.4 – Данные для приготовления серии стандартных растворов CH_3COOH

№ колбы	Начальная концентрация $C^0(\text{CH}_3\text{COOH})$ моль/дм ³	Объем кислоты $V(\text{CH}_3\text{COOH})$ см ³	Объем воды $V(\text{H}_2\text{O})$, см ³	Концентрация приготвл. $C_i^{\text{приг}}(\text{CH}_3\text{COOH})$, моль/дм ³	Концентрация установл. $C_i^{\text{устан}}(\text{CH}_3\text{COOH})$ моль/дм ³
1		10	90	0.1	
2		20	80	0.2	
3		30	70	0.3	
4		40	60	0.4	
5		50	50	0.5	
6		60	40	0.6	
7		65	35	0.65	
8		70	30	0.7	
9		75	25	0.75	
10		80	20	0.8	
11		90	10	0.9	
12		100	–	1.0	

3 Проведение статической адсорбции уксусной кислоты на активированном угле

3.1 В 5(6) сухих пронумерованных конических колб ёмкостью 250см³ поместить навеску адсорбента–активированного угля массой 1,5 г, взятую на технических весах.

3.2 Навески активированного угля в каждой колбе залить растворами различной концентрации уксусной кислоты из приготовленной по п. 2 стандартной серии. V(CH₃COOH)=50 см³ (пипеткой).

3.3 Колбы с адсорбционными системами накрыть часовыми стеклами, интенсивно перемешать и оставить на 30 минут для установления адсорбционного равновесия, перемешивая каждые 3-5 минут.

4 Установление концентрации растворов уксусной кислоты после адсорбции

4.1 По истечении 30 минут растворы уксусной кислоты отфильтровать в сухие конические колбы через сухой складчатый фильтр, отбрасывая первые порции фильтрата объёмом 3-5см³.

4.2 Из каждого фильтрата стандартной серии отобрать по две аликвоты уксусной кислоты по 10 см³ (пипеткой) в конические колбы емкостью 250см³, добавить по 50см³ дистиллированной воды (цилиндром) и одной капле 1%-ного раствора фенолфталеина.

4.3 Установить концентрацию уксусной кислоты после адсорбции $C_1^{устан}$ (CH₃COOH) в каждом фильтрате титрованием раствором NaOH с концентрацией C(NaOH) = 1,0 моль/дм³ до появления устойчивого (не исчезающего в течение 1 минуты) слабозеленого окрашивания раствора.

4.4 Результаты титрования занести в таблицу 2.5.

Таблица 2.5 – Данные для расчета адсорбции CH₃COOH на активированном угле

№ п/п	До адсорбции	После адсорбции		Адсорбция <i>a</i> , моль/кг	Ёмкость насыщ. монослоя <i>a</i> _∞ , моль/кг	Удельная пов-ть <i>S</i> _{уд} ·10 ⁻³ м ² /кг
	Концентрация установл. $C_1^{устан}$ (CH ₃ COOH) моль/дм ³	Объём V(NaOH) на титрование, см ³	C^1 (CH ₃ COOH) моль/дм ³			
1						
2						

4.5 По результатам титрования рассчитать точную концентрацию $C^1(CH_3COOH)$ после адсорбции по формуле 2.3:

$$C^1(CH_3COOH) = \frac{C(NaOH) \cdot V(NaOH)}{C^{аликв}(CH_3COOH)}. \quad (2.9)$$

5 Построение изотермы адсорбции уксусной кислоты

Изотерма адсорбции уксусной кислоты на активированном угле строится в координатах $a = f C(CH_3COOH)$.

5.1 Рассчитать величину адсорбции уксусной кислоты по данным таблицы 2.5 согласно формуле 2.4:

$$a = \frac{C_i^{устан}(CH_3COOH) - C^1(CH_3COOH)}{m} \cdot V \cdot 1000, \quad (2.10)$$

где $C_i^{устан}(CH_3COOH)$ – концентрация кислоты до адсорбции, моль/дм³;

$C^1(CH_3COOH)$ – концентрация кислоты после адсорбции, моль/дм³;

V – объём раствора CH_3COOH , взятый для адсорбции, дм³;

m – масса адсорбента (активированного угля), г.

1000 – коэффициент перевода массы адсорбента в кг.

5.2 По расчётным данным построить изотерму адсорбции уксусной кислоты в координатах: $a, \text{ моль/кг} = f C(CH_3COOH), \text{ моль/дм}^3$ (рисунок 2.2):

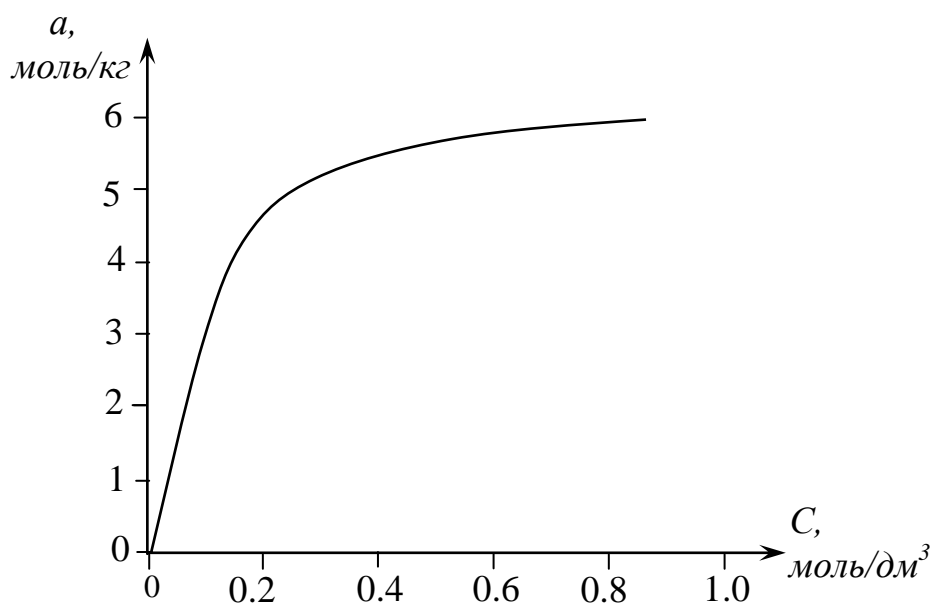


Рисунок 2.2 – Изотерма адсорбции уксусной кислоты на активированном угле

6 Расчет удельной поверхности активированного угля

Удельная поверхность активированного угля рассчитывается по формуле 2.6:

$$S_{уд} = a_{\infty} \cdot N_A \cdot S_0, \quad (2.6)$$

где a_{∞} – емкость насыщенного монослоя адсорбата-воды, моль/ кг;

N_A – число Авогадро, моль⁻¹;

S_0 – площадь, занимаемая одной частицей адсорбата в насыщенном монослое, м².

6.1 Привести данные таблицы 2.3 к форме линейного уравнения Ленгмюра (2.5), т.е. $\frac{1}{a}$, кг/моль; $\frac{1}{C^1}$, дм³/моль:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{\infty}} + \frac{1}{a_{\infty} \cdot K C^1} \quad (2.5)$$

6.2 На основании линейной формы уравнения Ленгмюра (2.6) в координатах: $\frac{1}{a} = f\left(\frac{1}{C^1}\right)$ определить величину емкости

насыщенного монослоя a_{∞} адсорбтива – CH₃COOH графическим путем (рисунок 2.2) и занести в таблицу 2.3.

6.3 Рассчитать удельную поверхность активированного угля $S_{уд}$ по формуле 2.6 и занести в таблицу 2.3.

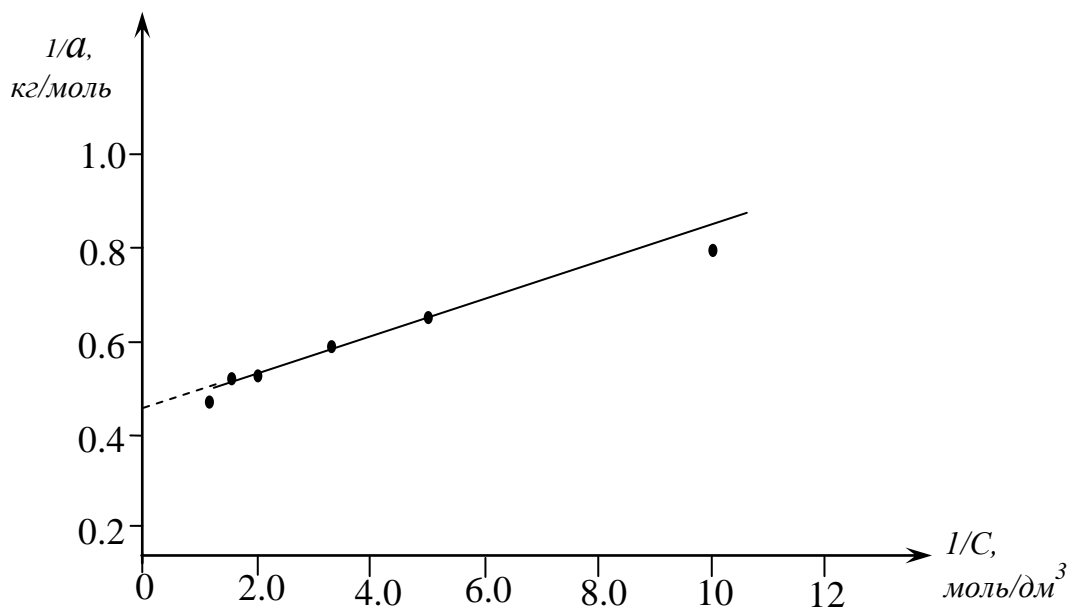


Рисунок 2.3 – Линейная форма изотермы адсорбции Ленгмюра

3 ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ

1 Перед началом работы убедиться в исправности вакуумного насоса, электроплитки с закрытым нагревательным элементом.

2 Убедиться в целостности колбы Бунзена., т.е.отсутствии трещин, сколов и т.п.

3 Проверить целостность полотен сит.

4 При вакуумировании насыщенных водой проб активированного угля следить за тем, чтобы фильтр по размерам совпадал с диаметром воронки Бюхнера во избежание потерь пробы угля.

5 При установлении адсорбционного равновесия колбы с адсорбционными системами накрывать часовыми стеклами во избежание потерь уксусной кислоты.

6 **ВНИМАНИЕ:** Во избежание выхода из строя вакуумного насоса следует выполнять работу быстро, не более 40 минут.

7 **ВНИМАНИЕ:** Заливать раствор гидроксида натрия в бюретку с помощью воронки во избежание разбрызгивания щелочи и возможного попадания щелочи на кожу работающего. После заполнения бюретки следует вынимать воронку из бюретки.

8 **ВНИМАНИЕ:** По окончании эксперимента отработанные растворы уксусной кислоты выливать в органический слив!

9 По окончании эксперимента убедиться в отключении: вакуумного насоса, полном открытии воздушного клапана, отключении электроплитки.

4 КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

- 1 Пористые тела: определение, характеристика.
- 2 Классификация пористых тел по М.М. Дубинину.
- 3 Характеристика макропористых тел.
- 4 Характеристика микропористых тел.
- 5 Характеристика переходнопористых тел.
- 6 Виды пористых структур в пористых телах.
- 7 Характеристика корпускулярных пористых структур.
- 8 Характеристика глобулярных пористых структур.
- 9 Классификация пор по типу связи с внешней средой.
- 10 Основные модели пористых структур.
- 11 Количественные характеристики пористой структуры.
- 12 Пористость, удельный объем пор.
- 13 Удельная поверхность.
- 14 Экспериментальный метод определения удельного объема пор твердого адсорбента.
- 15 Фракционный анализ пористого адсорбента.
- 16 Схема лабораторной установки для определения удельного объема пор.
- 17 Расчет удельного объема пор на основании экспериментальных данных.
- 18 Экспериментальный метод определения удельной поверхности твердого адсорбента.
- 19 Построение изотермы адсорбции Ленгмюра по экспериментальным данным.
- 20 Расчет удельной поверхности на основании экспериментальных данных.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3

ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

Цель работы: 1. Изучить процесс каталитического разложения пероксида водорода при различных температурах.
2. Рассчитать энергию активации реакции каталитического разложения пероксида водорода.

Исследуемая реакция:
$$2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow \quad (1)$$

Оборудование. Материалы

- 1 Ультратермостат УТУ – 4.
- 2 Весы технические ВТЛК – 500.
- 3 Колба Вюрца объемом 100 см³.
- 4 Воронка капельная объемом 100 см³.
- 5 Бюретка градуированная с двухходовым краном объемом 50 см³.
- 6 Слянка уравнивательная.
- 7 Оксид марганца (IV) MnO₂ (порошок) по ТУ 6–09–29–62–78.
- 8 Раствор пероксида водорода H₂O₂ с концентрацией $\omega(1/4\text{H}_2\text{O}_2)=1.0\%$.
- 9 Секундомер.
- 10 Фильтры бумажные.
- 11 Воронка.
- 12 Груша резиновая размер №1.
- 13 Вода дистиллированная.

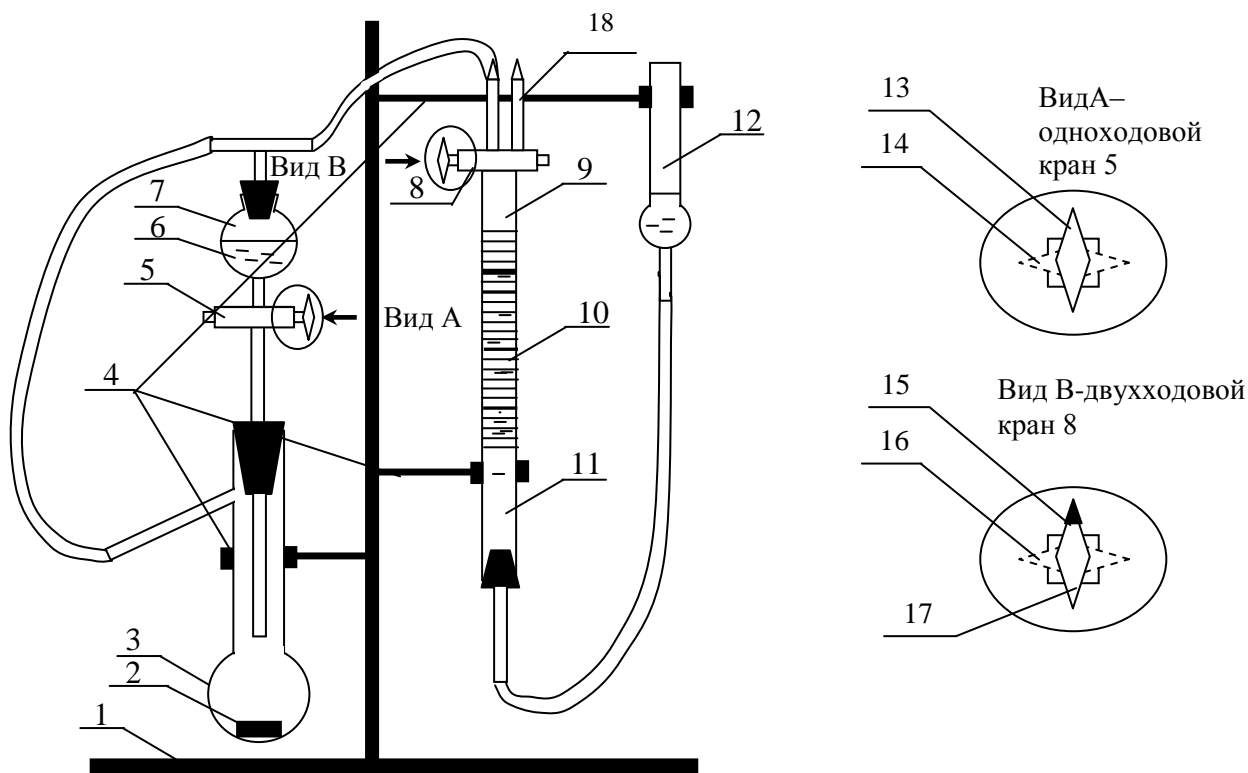
ХОД РАБОТЫ

1 Подготовка каталитической установки к работе при комнатной температуре

- 1.1 Зафиксировать комнатную температуру проведения каталитического разложения пероксида водорода по термометру. Результат измерения занести в таблицу 3.
- 1.2 На технических весах взвесить навеску катализатора MnO₂ массой 0.1 г (на фильтре) и поместить ее в колбу Вюрца.

1.3 Собрать каталитическую установку по схеме (рисунок 1).

1.4 Перевести кран 5 в положение 14 «закрыто».



1 – штатив; 2 – катализатор; 3 – колба Вюрца; 4 – лапки-держатели; 5 – кран одноходовой; 6 – раствор пероксида водорода; 7 – воронка капельная; 8 – кран двухходовой; 9 – бюретка градуированная с двухходовым краном емкостью 50 см³; 10 – шкала; 11 – вода; 12 – склянка уравнивательная; 18 – свободный носик бюретки;

Вид А – 13 – положение крана 5 «открыто»; 14 – положение крана 5 «закрыто»;

Вид В – 15 – положение крана 8 «открыта система»; 16 – положение крана 8 «закрыто»; 17 – положение крана 8 «открыта атмосфера».

Рисунок 1 – Схема каталитической установки разложения пероксида водорода

1.5 В капельную воронку каталитической установки залить 50 см³ раствора пероксида водорода (отбирать мерной пипеткой) с концентрацией $\omega(1/4\text{H}_2\text{O}_2) = 1.0\%$.

1.6 Проверить установку на герметичность. Для чего:

1.6.1 Соединить бюретку 9 с атмосферой, переводом крана 8 в положение 17. При этом реакционная колба 3 изолируется от атмосферы.

1.6.2 Присоединить резиновую грушу к свободному концу бюретки 18 и создать избыточное давление. При этом уровень водяного столба в бюретке 9 понизится, а в уравнительной склянке 12 повысится. Добиться снижения уровня в бюретке до деления 35 см^3 .

1.6.3 После чего изолировать бюретку от атмосферы поворотом двухходового крана 8 в положение 15, при этом бюретка 9 соединится с реакционной колбой 3, уровень воды в бюретке несколько повысится из-за более низкого давления в системе. При герметичности системы уровень жидкости в бюретке должен оставаться постоянным в течение 3-4 минут. В противном случае необходимо проверить все соединения и добиться герметичности.

2 Измерение скорости каталитического разложения пероксида водорода

2.1 Убедившись в герметичности установки, соединить бюретку 9 с атмосферой поворотом двухходового крана 8 в положение 17.

2.2 Установить уровень воды в бюретке на отметку 50 см^3 по шкале 10 путем перемещения в вертикальном направлении уравнительной склянки 12 в лапке-держателе 4. Добившись необходимого значения 50 см^3 уровня, уравнительную склянку зафиксировать в лапке-держателе 4.

2.3 Поворотом крана 8 в положение 15 соединить бюретку 9 с реакционной колбой. При этом наблюдается снижение уровня воды в бюретке из-за избыточного давления в системе. Для выравнивания давления необходимо поворотом крана 8 поочередно соединять бюретку с атмосферой (положение крана 17), а затем с реакционной колбой (положение крана 15). Операцию повторять до тех пор пока в бюретке, соединенной с системой, не установится значение уровня воды равное 50 см^3 (шкала 10).

2.4 Поворотом крана 8 в положение 16 изолировать бюретку 9 от реакционной колбы и от атмосферы.

2.5 Поворотом крана 5 в положение 13 ввести весь объем раствора пероксида водорода 6 из капельной воронки 7 в колбу Вюрца 3.

Внимание! При истечении примерно половины объема пероксида водорода из капельной воронки 7 необходимо включить секундомер.

2.6 После истечения всего объема пероксида водорода в колбу Вюрца 3 перекрыть кран 5 поворотом в положение 14.

2.7 Повернуть кран 8 в положение 15, соединяющее реакционную колбу с бюреткой 9. При этом выделяющийся при разложении пероксида водорода газообразный кислород должен понижать уровень воды в бюретке 9.

2.8 Отмечать уровень жидкости в бюретке 9 по шкале 10 через каждые 30 секунд в течение первых двух минут, а далее через одну минуту (по секундомеру) до окончания эксперимента. Результаты измерений занести в таблицу 1.

Таблица 1 – Экспериментальные данные

Время τ , с	0	30	60	90	120	180	240	...	1080
Показания бюретки V_b , см ³	50								
Объем газа $V_r(O_2)=50-V_b$, см ³	0								
Стандартный объем $V_r^0(O_2)$									

2.9 Эксперимент считать законченным после получения трех одинаковых значений уровня воды в бюретке 9 V_{const} .

3 Обработка экспериментальных данных при комнатной температуре

3.1 Привести объем выделившегося кислорода $V_r(O_2)$ к стандартным условиям по формуле:

$$V_r^0 = \frac{P \cdot V_r(O_2) \cdot T_0}{P_0 \cdot T} \quad (2)$$

Результаты расчета занести в таблицу 1.

3.2 По экспериментальным данным, представленным в таблице 2, рассчитать константы скорости реакции разложения пероксида водорода по основному кинетическому уравнению второго порядка:

$$K^{n=1} = \frac{2.303}{\tau} \lg \frac{V_{\infty}}{V_{\infty\tau} - V_{\Gamma}^0}, \quad (3)$$

где: $V_{\infty} = 50 - V_{const}$, см³.

Таблица 2 – Данные для определения константы скорости реакции

№	$K^{n=1}$	$K^{n=2}$
1		
2		
3		
\bar{K}		

3.3 Рассчитать среднее значение \bar{K} скорости реакции разложения пероксида водорода для установленного порядка реакции:

$$\bar{K} = \frac{\sum K_i}{n_i}, \quad (4)$$

где n_i – число рассчитанных значений K скорости реакции.

4 Подготовка каталитической установки к работе при заданной температуре

4.1 Включить термостат за один час до начала работы и задать температуру $34 \approx 35^{\circ}\text{C}$ контактным термометром.

4.2 Колбу Вюрца с навеской катализатора поместить в термостат и термостатировать в течение 20 минут.

4.3 На технических весах взвесить навеску катализатора MnO_2 массой 0.1 г на фильтре и поместить ее в колбу Вюрца.

4.4 Отобрать пипеткой 50 см³ раствора пероксида водорода с концентрацией $\omega(1/4\text{H}_2\text{O}_2) = 1.0\%$ в коническую колбу емкостью 250 см³. Поместить в нее измерительный термометр и погрузить колбу в термостат. Исходный раствор пероксида водорода термостатировать до

получения десяти одинаковых измерений температуры. Результат измерений температуры занести в таблицу 3.

4.5 Собрать каталитическую установку по схеме (рисунок 2).

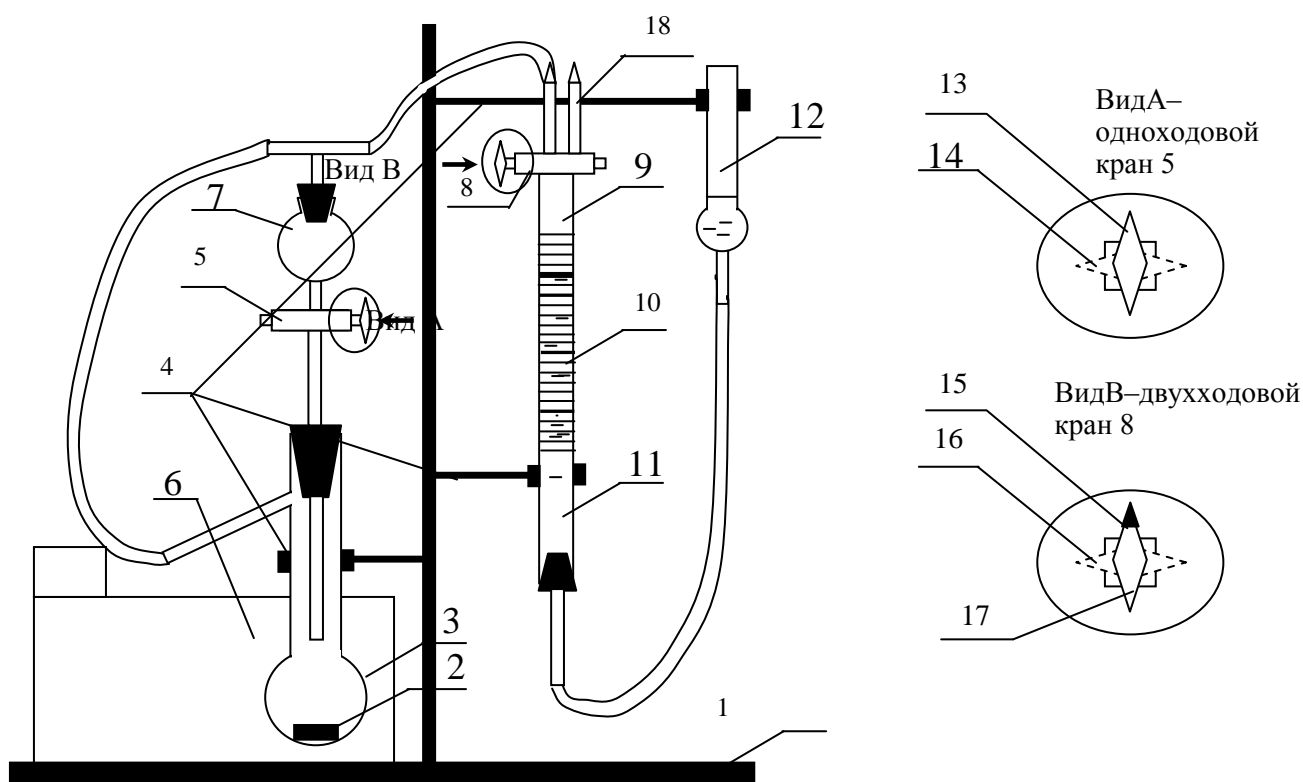
4.6 Проверить установку на герметичность. Для чего:

4.6.1 Соединить бюретку 9 с атмосферой переводом крана 8 (положение 17). При этом реакционная колба 3 станет изолированной от атмосферы.

4.6.2 Присоединить резиновую грушу к свободному концу бюретки 18 и создать избыточное давление. При этом уровень водяного столба в бюретке 9 понизится, а в уравнительной склянке 12 повысится. Добиться снижения уровня в бюретке до деления 35 см^3 .

4.6.3 После чего изолировать бюретку от атмосферы поворотом двухходового крана 8 в положение 15, при этом бюретка 9 соединится с реакционной колбой 3, уровень воды в бюретке несколько повысится из-за более низкого давления в системе.

При герметичности системы уровень жидкости в бюретке должен оставаться постоянным в течение 3-4 минут. В противном случае необходимо проверить все соединения и добиться герметичности.



1 – штатив; 2 – катализатор; 3 – колба Вюрца; 4 – лапки-держатели; 5 – кран одноходовой; 6 – термостат; 7 – воронка капельная; 8 – кран двухходовой; 9 – бюретка градуированная с двухходовым краном емкостью 50 см^3 ; 10 – шкала; 11 – вода; 12 – склянка уравнительная; 18 – свободный носик бюретки;

Вид А : 13 – положение крана 5 «открыто»; 14 – положение крана 5 «закрыто»;

Вид В : 15 – положение крана 8 «открыта система»; 16 – положение крана 8 «закрыто»; 17 – положение крана 8 «открыта атмосфера».

Рисунок 2 – Схема каталитической установки разложения пероксида водорода

5 Измерение скорости каталитического разложения пероксида водорода

5.1 Убедившись в герметичности установки, перевести кран 5 в положение 14 «закрыто».

5.2 Открыть капельную воронку 7 и залить в нее 50 см^3 термостатированного раствора пероксида водорода. Закрыть капельную воронку.

5.3 Соединить бюретку 9 с атмосферой поворотом двухходового крана 8 в положение 17.

5.4 Установить уровень воды в бюретке на отметку 50 см^3 по шкале 10 путем перемещения в вертикальном направлении уравнительной склянки 12 в лапке-держателе 4. Добившись необходимого значения (50 см^3) по шкале бюретки, уравнительную склянку зафиксировать в лапке-держателе 4.

5.5 Поворотом крана 8 в положение 16 изолировать бюретку 9 от реакционной колбы и от атмосферы.

5.6 Поворотом крана 5 в положение 13 ввести весь объем раствора пероксида водорода 6 из капельной воронки 7 в колбу Вюрца 3.

Внимание! При истечении примерно половины объема пероксида водорода из капельной воронки 7 необходимо включить секундомер.

5.7 После истечения всего объема пероксида водорода в колбу Вюрца 3 перекрыть кран 5 поворотом в положение 14.

5.8 Повернуть кран 8 в положение 15, соединяющее реакционную колбу с бюреткой 9. При этом выделяющийся при разложении пероксида водорода газообразный кислород должен понижать уровень воды в бюретке 9.

5.9 Отмечать уровень жидкости в бюретке 9 по шкале 10 через каждые 30 секунд в течение первых двух минут, а далее через одну минуту (по секундомеру) до окончания эксперимента. Результаты измерений занести в таблицу 3.

Таблица 3 – Экспериментальные данные

Время τ , с	0	30	60	90	120	180	240	...	1080
Показания бюретки V_6 , см ³	50								
Объем газа $V_{\Gamma}(O_2)=50-V_6$, см ³	0								
Стандартный объем $V_{\Gamma}^0(O_2)$									

5.10 Эксперимент считать законченным после получения трех одинаковых значений уровня воды в бюретке 9 V_{const} .

6 Обработка экспериментальных данных при заданной температуре

6.1 Привести объем выделившегося кислорода $V_{\Gamma}(O_2)$ к стандартным условиям по формуле:

$$V_{\Gamma}^0 = \frac{P \cdot V_{\Gamma}(O_2) \cdot T_0}{P_0 \cdot T} \quad (5)$$

Результаты расчета занести в таблицу 3.

6.2 По экспериментальным данным, представленным в таблице 3, рассчитать константы скорости реакции разложения пероксида водорода по основному кинетическому уравнению второго порядка:

$$K^{n=2} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{1}{V_{\tau} - V_{\infty}} - \frac{1}{V_0 - V_{\infty}} \right) \quad (5)$$

6.3 Рассчитать среднее значение \bar{K} скорости реакции разложения пероксида водорода для установленного порядка реакции:

$$\bar{K} = \frac{\sum K_i}{n_i}, \quad (6)$$

где n_i – число рассчитанных значений K скорости реакции.

Таблица 3 – Экспериментальные и расчетные данные

№	Константа скорости	Комн. т-ра		Т-ра термостата		Энергия активации $E_a^{кат}$, Дж/моль
		$t_1, ^\circ\text{C}$	T, K	T_2, K	$t_2, ^\circ\text{C}$	
	$n=2$					
1						
2						
3						
К						

6.4 Рассчитать энергию активации каталитической реакции разложения пероксида водорода по формуле:

$$E_a^{кат} = \frac{2.303 \cdot R \cdot T_2 \cdot T_1}{T_1 - T_2} \cdot \lg \frac{\bar{K}_{T_2}}{\bar{K}_{T_1}}, \quad (7)$$

где: T_1 – комнатная температура, К;

T_2 – температура термостата, К;

R – универсальная газовая постоянная.

Результаты расчетов занести в таблицу 4.

7. Сделать вывод о проделанной работе.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КАТАЛИЗАТОРА ПРИ ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

- Цель работы:** 1. Изучить процесс каталитического разложения пероксида водорода на оксидных катализаторах.
2. Определить периода полураспада пероксида водорода в присутствии различных катализаторов.



Оборудование. Материалы

- 1 Весы технические ВТЛК – 500.
- 2 Колба Вюрца объемом 100 см³.
- 3 Воронка капельная объемом 100 см³.
- 4 Бюретка градуированная с двухходовым краном объемом 50 см³.
- 5 Бюретка градуированная для титрования объемом 25 см³.
- 6 Слянка уравнительная.
- 7 Раствор перманганата калия KMnO_4 с концентрацией $C(1/5\text{KMnO}_4)=0.1$ моль/дм³.
- 8 Раствор пероксида водорода H_2O_2 .
- 9 Раствор серной кислоты H_2SO_4 с концентрацией $C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.3$ моль/дм³.
- 10 Колбы конические объемом 250 см³.
- 11 Секундомер.
- 12 Барометр.
- 13 Оксид марганца (IV) MnO_2 (порошок) по ТУ 6–09–29–62–78.
- 14 Оксид свинца (IV) PbO_2 (порошок) по ГОСТ 4216–48.
- 15 Оксид марганца (II) MnO .
- 16 Груша резиновая размер №1.
- 17 Фильтры бумажные.
- 18 Воронка.

ХОД РАБОТЫ

1 Установка концентрации исходного раствора пероксида водорода

1.1 Подготовить бюретку емкостью 25 см³ для титрования.

1.1.1 Закрепить градуированную бюретку в лапке-держателе.

1.1.2 Промыть дважды концентрированным раствором соляной кислоты и трижды дистиллированной водой.

1.1.3 Залить раствор перманганата калия KMnO₄ с концентрацией C(1/5KMnO₄)=0.1 моль/дм³ и установить его уровень в бюретке на ноль.

1.2 В три конические колбы емкостью 250 см³ мерной пипеткой внести по 20 см³ раствора серной кислоты H₂SO₄ с концентрацией C(1/2H₂SO₄)=0.3 моль/дм³.

1.3 В те же колбы внести аликвоты по 2 см³ раствора пероксида водорода.

1.4 Титровать смесь пероксида водорода и серной кислоты раствором перманганата калия до появления розовой окраски, которая не исчезает в течение двух минут. Результаты титрования занести в таблицу 1.

1.5 Рассчитать исходную молярную концентрацию раствора пероксида водорода по формуле:

$$C^0(1/4H_2O_2) = \frac{C(1/5KMnO_4) \cdot \bar{V}(KMnO_4)}{V(H_2O_2)} \quad (2)$$

Результаты расчета занести в таблицу 1.

Таблица 1 – Результаты титрования раствора пероксида водорода

№ колбы	Объем V(KMnO ₄), см ³	Средний объем \bar{V} (KMnO ₄), см ³	Исходная концентрация C ⁰ (H ₂ O ₂), моль/дм ³	Тем-ра Т, К	Барометрич. давление Р, Па
1					
2					
3					

2 Подготовка лабораторной установки к работе

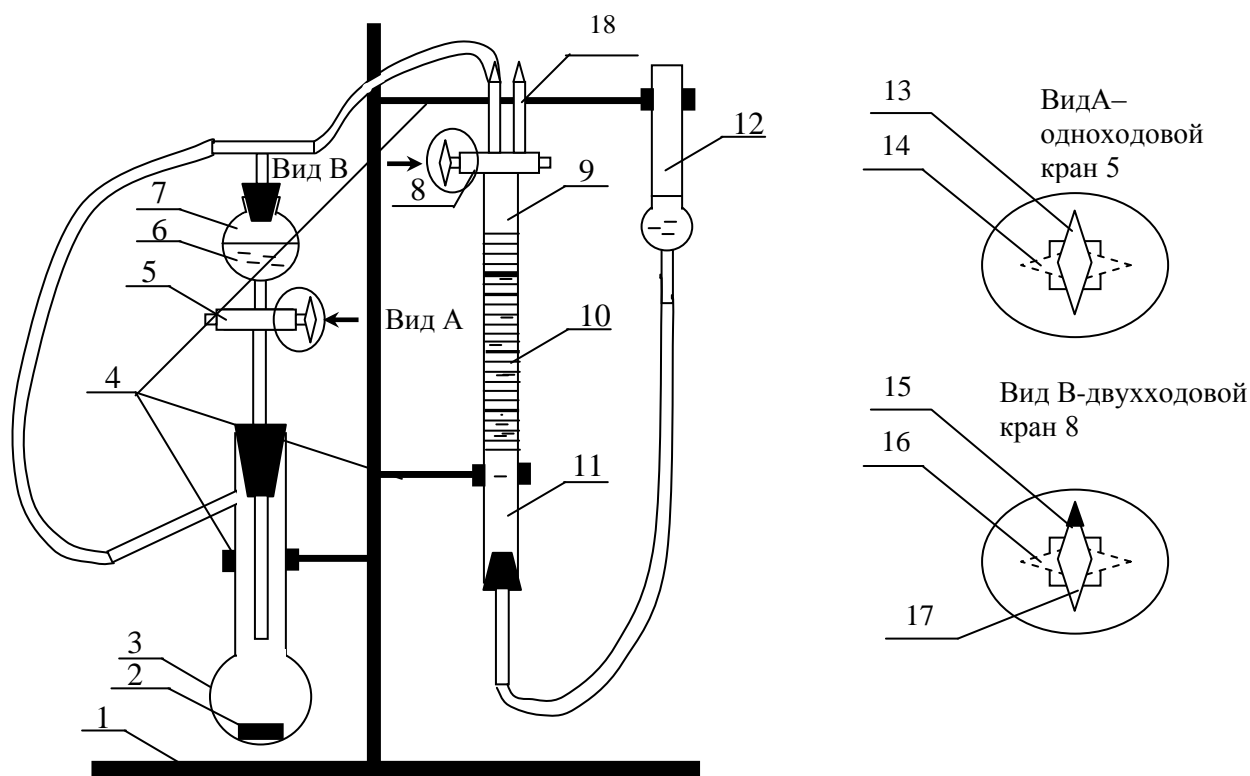
2.1 Получить у преподавателя один из трех указанных катализаторов.

2.2 Зафиксировать температуру проведения эксперимента по термометру. Данные измерения занести в таблицу 1.

2.3 Измерить атмосферное давление по барометру анероиду. Данные измерения занести в таблицу 1.

2.4 На технических весах взвесить навеску полученного катализатора массой 0.1 г на фильтре. Поместить один из трех катализаторов в колбу Вюрца.

2.5 Собрать установку по схеме на (рисунке 1).



1 – штатив; 2 – катализатор; 3 – колба Вюрца; 4 – лапки держатели; 5 – кран одноходовой; 6 – раствор пероксида водорода; 7 – воронка капельная; 8 – кран двухходовой; 9 – бюретка градуированная с двухходовым краном емкостью 50 см³; 10 – шкала; 11 – вода; 12 – склянка уравнительная; 18 – свободный носик бюретки;

Вид А – 13 – положение крана 5 «открыто»; 14 – положение крана 5 «закрыто»;

Вид В – 15 – положение крана 8 «открыта система»; 16 – положение крана 8 «закрыто»; 17 – положение крана 8 «открыта атмосфера».

Рисунок 1 – Схема каталитической установки разложения пероксида водорода

2.6 В капельную воронку залить 50см^3 раствора пероксида водорода с установленной исходной молярной концентрацией $C^0(1/4\text{H}_2\text{O}_2)$.

Внимание! При этом кран 5 должен быть в положении 14 «закрыто».

2.7 Проверить установку на герметичность. Для чего:

2.7.1. Поворотом крана 8 соединить бюретку 9 с атмосферой (положение 17). При этом реакционная колба 3 изолируется от атмосферы.

2.7.2. Присоединить резиновую грушу к свободному концу бюретки и создать избыточное давление. При этом уровень водяного столба в бюретке понизится, а в уравнивательной склянке 12 повысится. Добиться снижения уровня в бюретке до деления 35 см^3 .

2.7.3. Поворотом крана 8 изолировать бюретку от атмосферы и соединить ее с реакционной колбой (положение 15). При этом наблюдается незначительный подъем воды в бюретке из-за разрежения в системе. После выравнивания давлений уровень жидкости в бюретке должен оставаться постоянным в течение 3-4 минут.

В противном случае необходимо проверить все соединения.

3 Измерение скорости каталитического разложения перекиси водорода

3.1 Убедившись в герметичности установки, поворотом крана 8 соединить бюретку 9 с атмосферой (положение 17).

3.2 Установить уровень воды в бюретке на отметку 50 (шкала 10) путем перемещения в вертикальном направлении уравнивательной склянки 12 в лапке-держателе 4. Добившись необходимого значения уровня 50см^3 , уравнивательную склянку зафиксировать в лапке-держателе 4.

3.3 Поворотом крана 8 (положение 15) соединить бюретку 9 с реакционной колбой. При этом наблюдается снижение уровня из-за избыточного давления в системе. Для выравнивания давления необходимо поворотом крана 8 поочередно соединять бюретку с атмосферой, а потом с реакционной колбой (положение 15, 17). Операцию повторять до тех пор пока в бюретке, соединенной с

системой, не будет установлено значение уровня равное 50 (шкала10).

3.4 Поворотом крана 8 в положение 16 изолировать бюретку 9 от реакционной колбы и от атмосферы.

3.5 Поворотом крана 5 в (положение 13) ввести раствор пероксида водорода 6 из капельной воронки 7 в колбу Вюрца 3.

Внимание! При истечении примерно половины объема пероксида водорода из капельной воронки 7 необходимо включить секундомер.

3.6 После истечения всего объема пероксида водорода в колбу Вюрца 3 перекрыть кран 5 (положение 14).

3.7 Повернуть кран 8 в положение 15, соединяющее реакционную колбу с бюреткой 9.

3.8 Контролировать уровень жидкости в бюретке 9, отмечая уровень жидкости по шкале 10 через каждые 30 секунд. Измерения производить до того момента, пока не будет получено три одинаковых значения уровня воды в бюретке 9. Результаты измерений занести в таблицу 2.

Таблица 2 – Экспериментальные данные

Время τ , с	0	30	60	90	120	180	240	...	1080
Показания бюретки V_6 , см^3	50								
Объем газа $V_{\Gamma}(\text{O}_2)=50-V_6$, см^3	0								
Стандартный объем $V_{\Gamma}^0(\text{O}_2)$									

4 Обработка экспериментальных данных

4.1 Вычислить количество вещества пероксида водорода в исследуемом растворе по формуле:

$$n^0(\text{H}_2\text{O}_2) = C^0(1/4\text{H}_2\text{O}_2) \cdot V^0(\text{H}_2\text{O}_2), \quad (3)$$

где: $C^0(1/4\text{H}_2\text{O}_2)$ – исходная молярная концентрация пероксида водорода, моль/дм³;

$V^0(H_2O_2) = 50\text{см}^3$ – объем раствора пероксида H_2O_2 , подвергающегося каталитическому разложению, см^3 .

4.2 Согласно стехиометрическому уравнению разложения пероксида водорода (1) рассчитать объем кислорода $V^\infty(O_2)$, эквивалентный исходному количеству вещества разлагающегося пероксида водорода $n^0(H_2O_2)$.

4.3 Привести объем выделившегося кислорода $V_\Gamma(O_2)$ к стандартным условиям по формуле:

$$V_\Gamma^0 = \frac{P \cdot V_\Gamma(O_2) \cdot T_0}{P_0 \cdot T} \quad (4)$$

Результаты расчета занести в таблицу 2.

4.4 Построить графические зависимости объема выделившегося кислорода от времени $V_\Gamma^0(O_2) = f(\tau)$ для трех изучаемых катализаторов: PbO_2 , MnO_2 , MnO (на едином графике).

4.5 На основании экспериментальных графических зависимостей $V_\Gamma^0(O_2) = f(\tau)$ определить период полураспада пероксида водорода $\tau_{1/2}$ для каждого изучаемого катализатора. За период полураспада $\tau_{1/2}$ принимать время, в течение которого выделится объем кислорода, численно равный $1/2V_\infty(O_2)$ (по графику), эквивалентный $V(\tau_{1/2}) = 1/2n^0(H_2O_2)$.

4.6 На основании установленных величин периодов полураспада $\tau_{1/2}$ сделать вывод об эффективности каждого катализатора по отношению к реакции разложения пероксида водорода.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5

ВЛИЯНИЕ МАССЫ КАТАЛИЗАТОРА НА СКОРОСТЬ ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ПРИ ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ

Цель работы: 1. Изучить процесс каталитического разложения пероксида водорода на MnO_2 катализаторах.
2. Изучить влияние массы оксидного катализатора на период полураспада пероксида водорода.

Исследуемая реакция:
$$2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$$
(1)

Оборудование. Материалы

- 1 Весы технические ВТЛК – 500.
- 2 Колба Вюрца объемом 100 см^3 .
- 3 Воронка капельная объемом 100 см^3 .
- 4 Бюретка градуированная с двухходовым краном объемом 50 см^3 .
- 5 Бюретка градуированная для титрования объемом 25 см^3 .
- 6 Слянка уравнительная.
- 7 Раствор перманганата калия KMnO_4 с концентрацией $C(1/5\text{KMnO}_4)=0.1 \text{ моль/дм}^3$.
- 8 Раствор пероксида водорода H_2O_2 .
- 9 Раствор серной кислоты H_2SO_4 с концентрацией $C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.3 \text{ моль/дм}^3$.
- 10 Колбы конические объемом 250 см^3 .
- 11 Секундомер.
- 12 Барометр.
- 13 Оксид марганца (IV) MnO_2 (порошок) по ТУ 6–09–29–62–78.
- 14 Груша резиновая размер №1.
- 15 Фильтры бумажные.
- 16 Воронка.

ХОД РАБОТЫ

1 Установка концентрации исходного раствора пероксида водорода

1.1 Подготовить бюретку емкостью 25 см^3 для титрования.

1.1.1 Закрепить градуированную бюретку в лапке-держателе.

1.1.2 Промыть дважды концентрированным раствором соляной кислоты и трижды дистиллированной водой.

1.1.3 Залить раствор перманганата калия $KMnO_4$ с концентрацией $C(1/5KMnO_4)=0.1$ моль/дм³ и установить его уровень в бюретке на ноль.

1.2 В три конические колбы емкостью 250 см³ мерной пипеткой внести по 20 см³ раствора серной кислоты H_2SO_4 с концентрацией $C(1/2H_2SO_4)=0.3$ моль/дм³.

1.3 В те же колбы внести аликвоты 2 см³ раствора пероксида водорода.

1.4 Титровать смесь серной кислоты и пероксида водорода раствором перманганата калия до появления розовой окраски, которая не исчезает в течение двух минут. Результаты титрования занести в таблицу 1.

1.5 Рассчитать исходную молярную концентрацию раствора пероксида водорода по формуле:

$$C^0(1/4H_2O_2) = \frac{C(1/5KMnO_4) \cdot \bar{V}(KMnO_4)}{V(H_2O_2)} \quad (2)$$

Результаты расчета занести в таблицу 1.

Таблица 1 – Результаты титрования раствора пероксида водорода

№ колбы	Объем $V(KMnO_4)$, см ³	Средний объем $\bar{V}(KMnO_4)$, см ³	Исходная концентрация $C^0(H_2O_2)$, моль/дм ³	Тем-ра Т, К	Барометрич. давление Р, Па
1					
2					
3					

2 Подготовка лабораторной установки к работе

2.1 Получить у преподавателя задание по навеске катализатора MnO_2 : 0.2; 0.25; 0.3; 0.35; 0.4; 0.45; 0.5г.

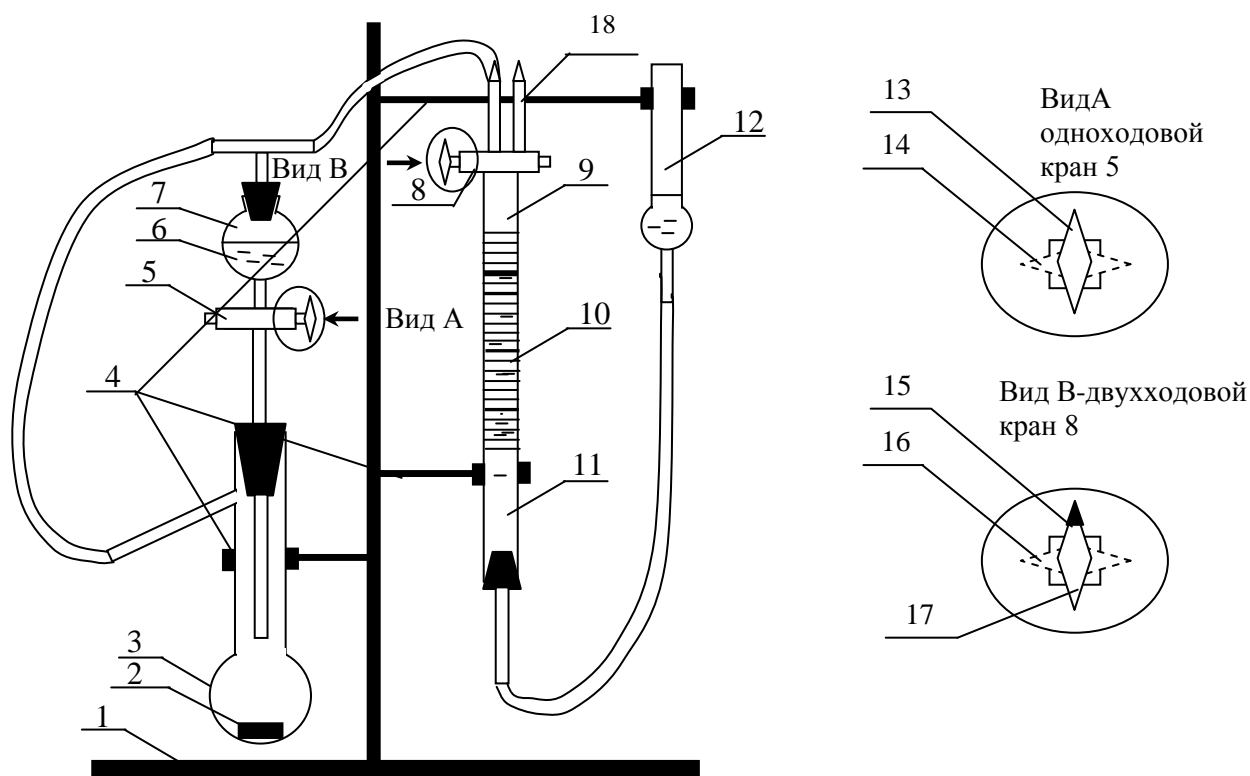
2.2 На технических весах взвесить две навески катализатора MnO_2 в соответствии с указанием преподавателя. Поместить первую навеску катализатора MnO_2 в колбу Вюрца.

2.3 Зафиксировать температуру проведения эксперимента по термометру. Данные измерения занести в таблицу 1.

2.4 Измерить атмосферное давление по барометру анероиду. Данные измерения занести в таблицу 1.

2.5 На технических весах взвесить навеску полученного катализатора массой 0.1 г на фильтре. Поместить навеску катализатора в колбу Вюрца.

2.6 Собрать установку по схеме (рисунок 1).



1 – штатив; 2 – катализатор; 3 – колба Вюрца; 4 – лапки-держатели; 5 – кран одноходовой; 6 – раствор пероксида водорода; 7 – воронка капельная; 8 – кран двухходовой; 9 – бюретка градуированная с двухходовым краном емкостью 50 см³; 10 – шкала; 11 – вода; 12 – склянка уравнивательная; 18 – свободный носик бюретки;

Вид А – 13 – положение крана 5 «открыто»; 14 – положение крана 5 «закрыто»;

Вид В – 15 – положение крана 8 «открыта система»; 16 – положение крана 8 «закрыто»; 17 – положение крана 8 «открыта атмосфера».

Рисунок 1 – Схема каталитической установки разложения пероксида водорода

2.7 В капельную воронку залить 50см^3 раствора пероксида водорода с установленной исходной молярной концентрацией $C^0(1/4\text{H}_2\text{O}_2)$.

Внимание! При этом кран 5 должен быть в положении 14 «закрыто».

2.8 Проверить установку на герметичность.

2.8.1. Поворотом крана 8 соединить бюретку 9 с атмосферой (положение 17). При этом реакционная колба 3 изолируется от атмосферы.

2.8.2. Присоединить резиновую грушу к свободному концу бюретки и создать избыточное давление. При этом уровень водяного столба в бюретке понизится, а в уравнивательной склянке 12 повысится. Добиться снижения уровня в бюретке до деления 35см^3 .

2.8.3. Поворотом крана 8 изолировать бюретку от атмосферы и соединить ее с реакционной колбой (положение 15). При этом наблюдается незначительный подъем воды в бюретке из-за разрежения в системе. После выравнивания давлений уровень жидкости в бюретке должен оставаться постоянным в течение 3-4 минут.

В противном случае необходимо проверить все соединения на герметичность.

3 Измерение скорости каталитического разложения перекиси водорода

3.1 Убедившись в герметичности установки, поворотом крана 8 соединить бюретку 9 с атмосферой (положение 17).

3.2 Установить уровень воды в бюретке на отметку 50 (шкала 10) путем перемещения в вертикальном направлении уравнивательной склянки 12 в лапке-держателе 4. Добившись необходимого значения уровня 50см^3 , уравнивательную склянку зафиксировать в лапке-держателе 4.

3.3 Поворотом крана 8 (положение 15) соединить бюретку 9 с реакционной колбой. При этом наблюдается снижение уровня из-за избыточного давления в системе. Для выравнивания давления необходимо поворотом крана 8 поочередно соединять бюретку с атмосферой, а потом с реакционной колбой (положение 15, 17).

Операцию повторять до тех пор пока в бюретке, соединенной с системой, не будет установлено значение уровня равное 50 (шкала 10).

3.4 Поворотом крана 8 в положение 16 изолировать бюретку 9 от реакционной колбы и от атмосферы.

3.5 Поворотом крана 5 в положение 13 ввести раствор пероксида водорода 6 из капельной воронки 7 в колбу Вюрца 3.

Внимание! При истечении примерно половины объема пероксида водорода из капельной воронки 7 необходимо включить секундомер.

3.6 После истечения всего объема пероксида водорода в колбу Вюрца 3 перекрыть кран 5 (положение 14).

3.7 Повернуть кран 8 в положение 15, соединяющее реакционную колбу с бюреткой 9.

3.8 Контролировать уровень жидкости в бюретке 9, отмечая уровень жидкости по шкале 10 через каждые 30 секунд. Измерения производить до того момента, пока не будет получено три одинаковых значения уровня воды в бюретке 9. Результаты измерений занести в таблицу 2.

Таблица 2 – Экспериментальные данные

Время τ , с	0	30	60	90	120	180	240	...	1080
Показания бюретки V_6 , см ³	50								
Объем газа $V_{\Gamma}(\text{O}_2)=50-V_6$, см ³	0								
Стандартный объем $V_{\Gamma}^0(\text{O}_2)$									

3.9 Повторить эксперимент по разложению пероксида с п. 2.2 по п. 3.8 со второй навеской катализатора.

4 Обработка экспериментальных данных

4.1 Вычислить количество вещества пероксида водорода в исследуемом растворе по формуле:

$$n^0(\text{H}_2\text{O}_2) = C^0(1/4\text{H}_2\text{O}_2) \cdot V^0(\text{H}_2\text{O}_2), \quad (3)$$

где: $C^0(1/4\text{H}_2\text{O}_2)$ – исходная молярная концентрация пероксида водорода, моль/дм³;

$V^0(H_2O_2) = 50\text{см}^3$ – объем раствора пероксида H_2O_2 , подвергающегося каталитическому разложению, см^3 .

4.2 Согласно стехиометрическому уравнению разложения пероксида водорода (1) рассчитать объем кислорода $V_\infty(O_2)$, эквивалентный исходному количеству вещества разлагающегося пероксида водорода $n^0(H_2O_2)$.

4.3 Привести объем выделившегося кислорода $V_\Gamma(O_2)$ к стандартным условиям по формуле:

$$V_\Gamma^0 = \frac{P \cdot V_\Gamma(O_2) \cdot T_0}{P_0 \cdot T} \quad (4)$$

Результаты расчета занести в таблицу 2.

4.4 Построить графические зависимости объема выделившегося кислорода от времени $V_\Gamma^0(O_2) = f(\tau)$ для двух навесок катализаторов: MnO_2 (на едином графике).

4.5 На основании экспериментальных графических зависимостей $V_\Gamma^0(O_2) = f(\tau)$ определить период полураспада пероксида водорода $\tau_{1/2}$ для каждого изучаемого катализатора. За период полураспада $\tau_{1/2}$ принимать время, в течение которого выделится объем кислорода, численно равный $1/2 V_\infty(O_2)$ (по графику), эквивалентный $V(\tau_{1/2}) = 1/2 n^0(H_2O_2)$.

4.6 На основании установленных величин периодов полураспада $\tau_{1/2}$ сделать вывод об массы катализатора на скорость реакции разложения пероксида водорода.

5 ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

- 1 Катализ. Определение. Виды катализа.
- 2 Катализатор. Определение.
- 3 Классификация катализаторов.
- 4 Принцип каталитического действия.
- 5 Активированный комплекс.
- 6 Энергетическая диаграмма каталитической реакции.
- 7 Энергия активации каталитической реакции.
- 8 Экспериментальное определение энергии активации каталитической реакции.
- 9 Гомогенный катализ. Его виды.
- 10 Гетерогенный катализ.
- 11 Стадии гетерогенного каталитического процесса.
- 12 Основные теории гетерогенного катализа.
- 13 Мультиплетная теория А.А. Баландина.
- 14 Теория активных ансамблей Н.И. Кобозева.
- 15 Статическая теория С.З. Рогинского.
- 16 Электронная теория катализа Ф.Ф. Волькенштейна.
- 17 Радикальная теория Н.Н. Семенова и В.В. Воеводского.
- 18 Факторы, влияющие на активность катализаторов гетерогенного катализа.
- 19 Пористая структура катализаторов.
- 20 Классификация пористых тел.
- 21 Пористость катализатора.
- 22 Экспериментальные методы определения пористости катализаторов.
- 23 Основные потребительские характеристики катализаторов.
- 24 Промоторы катализаторов.
- 25 Катализаторы на носителях.
- 26 Катализаторы основных неорганических производств: паровой и паровоздушной конверсии метана, среднетемпературной конверсии СО, гидрирования кислородосодержащих соединений, синтеза аммиака, контактного окисления аммиака, восстановления оксидов азота, синтеза метанола.

5 СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Перечень основной и дополнительной литературы, необходимой для освоения дисциплины

Перечень основной литературы

1. Тарасова, Н.В. Поверхностные явления. Адсорбция Электронный ресурс : учебно-методическое пособие / Н.В. Тарасова. - Липецк : Липецкий государственный технический университет, ЭБС АСВ, 2015. - 33 с. - Книга находится в базовой версии ЭБС IPRbooks., экземпляров неограничено
2. Сосновский, В. И. Процессы и аппараты защиты окружающей среды. Абсорбция газов Электронный ресурс : Учебное пособие / В. И. Сосновский, Н. Б. Сосновская, С. В. Степанова. - Казань : Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2009. - 114 с. - Книга находится в премиум-версии ЭБС IPR BOOKS. - ISBN 978-5-7245-0514-2

Перечень дополнительной литературы

1. Колесников, И. М. Катализ и производство катализаторов / И. М. Колесников ; Рос. гос. ун-т нефти и газа им. И.М. Губкина. - М. : Техника, 2004. - 400с. : ил. - Библиогр.: с. 376-390. - Предм. указ.: с. 392-393. - ISBN 5-93969-021-1
2. Адсорбция ионогенных полимеров из растворов Электронный ресурс : Монография / В. П. Барабанов [и др.] ; ред.: В. П. Барабанов, С. В. Крупин. - Казань : Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2014. - 252 с. - Книга находится в премиум-версии ЭБС IPR BOOKS. - ISBN 978-5-7882-1638-6

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины:

1. <http://window.edu.ru/> – Единое окно доступа к образовательным ресурсам.
2. www.biblioclub.ru – Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн».
3. catalog.ncstu.ru – Электронный каталог фолиант СКФУ
4. www.library.stavsu.ru – Электронная библиотека и электронный каталог научной библиотеки СКФУ

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Невинномысский технологический институт (филиал)

—

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

по выполнению практических занятий
по дисциплине «Адсорбционные и каталитические процессы»
для студентов очной формы обучения
направления подготовки
18.03.01 Химическая технология

Невинномысск 2020

Содержание

Практическое занятие 1. Основные понятия гетерогенного катализа и механизм его протекания	4
Практическое занятие 2. Теории гетерогенного катализа	7
Практическое занятие 3. Классификация катализаторов	9
Практическое занятие 4. Основные виды носителей гетерогенных каталитических систем	13
Практическое занятие 5. Взаимодействие катализаторов с реакционной средой. Отравление катализатора	17
Практическое занятие 6. Общие сведения о цеолитах. Природа каталитической активности цеолитов	20
Практическое занятие 7. Методы исследования катализаторов и контроль качества	24
Практическое занятие 8. Основные каталитические процессы и катализаторы, применяемые в них. Каталитический риформинг	32
Практическое занятие 9. Методы исследования технологических характеристик катализаторов.	35
Список литературы	44

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 1. Основные понятия гетерогенного катализа и механизм его протекания

Цель: Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков на практическом занятии.

Формируемые компетенции: ПК-1

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что знания, умения и навыки, полученные в ходе работы, будут использованы для выбора оптимальных технологий и параметров производственных процессов и при написании диплома.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Катализом называется увеличение скорости химических реакций или возбуждение их в присутствии катализаторов, которые участвуют в реакции, вступая в промежуточное химическое взаимодействие с реагентами, но восстанавливают свой химический состав по окончании каталитического превращения.

Катализаторами являются вещества, которые участвуют в элементарных физических и химических стадиях химической реакции, но после завершения химического процесса выделяются в неизменном химическом виде в реакционную смесь.

По принципу фазового состояния реагентов и катализатора каталитические процессы разделяют на две основные группы: гомогенные и гетерогенные.

При гетерогенном катализе катализатор и реагенты или продукты реакции находятся в разных фазах; обычно применяют твердые катализаторы.

Переходным от гомогенного к гетерогенному является микрогетерогенный, в том числе ферментативный катализ, при котором катализатор находится в коллоидном состоянии.

В простых одномаршрутных реакциях действие катализатора не смещает равновесие, а лишь ускоряет достижение его при данной температуре.

Если термодинамически возможны различные параллельные реакции основного исходного вещества, то применение катализатора, ускоряющего одну из возможных реакций, позволяет подавлять остальные и получать такой продукт, который при некаталитической реакции не получается. В ряде процессов применение катализаторов разного действия позволяет получать со значительным выходом различные продукты.

Гетерогенный катализ широко применяется в промышленности, благодаря наиболее простым методам отделения катализаторов от реакционной смеси, возможностью регулировать скорость процесса изменением состава и структуры активных центров и другими свойствами. Подавляющее большинство известных промышленных гетерогенных каталитических процессов основано на реакциях между газообразными веществами с участием твердых катализаторов, хотя известны и другие сочетания по фазовому состоянию между реагирующими веществами и катализатором.

Выделяют несколько систем гетерогенного катализа. Все каталитические реакции, происходящие при гомогенном и гетерогенном катализе, делят по типу взаимодействия катализатора с реагирующими веществами на два основных класса: окислительно-восстановительное (гомолитическое) и кислотно-основное (гетеролитическое) взаимодействия.

Механизм катализа

Общий механизм электронного окислительно-восстановительного катализа заключается в обмене электронами между катализатором и реагентами, который облегчает электронные переходы в реагирующих молекулах.

Механизм обычного ионного, кислотно-основного катализа заключается в обмене протонами или ионами (анионами и катионами) между катализатором и реагирующими молекулами.

Образующиеся промежуточные активированные комплексы неустойчивы и распадаются или реагируют с другой молекулой. В обоих случаях катализатор регенерируется

ЗАДАНИЯ

1. Поясните на примере сущность процесса гетерогенного катализа.
2. Дайте примеры различных механизмов протекания гетерогенного катализа.
3. Объясните процессы окисления этилена на серебряном и на палладиевом катализаторе. Их различие.
4. Приведите примеры различных систем гетерогенного катализа.
5. Напишите механизмы окислительно-восстановительное (гомолитическое) и кислотно-основное (гетеролитическое) взаимодействия катализатора.
6. Приведите примеры типичных катализаторов для окислительно-восстановительных реакций и кислотно-основных реакций.

ВОПРОСЫ

1. Дайте определение процесса катализа.
2. Какие вещества являются катализаторами?
3. По какому принципу делятся каталитические процессы на гомогенные и гетерогенные?
4. В каких фазах находятся катализатор и реагенты или продукты реакции гетерогенном катализе?
5. Как действует катализатор на одномолекулярные реакции?
6. Как классифицируются каталитические реакции по типу взаимодействия катализатора с реагирующими веществами?
7. Чем отличаются известные системы гетерогенного катализа?
8. Благодаря чему гетерогенный катализ наиболее широко применяется в промышленности?

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 2. Теории гетерогенного катализа

Цель: Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков на практическом занятии.

Формируемые компетенции: ПК-1

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что знания, умения и навыки, полученные в ходе работы, будут использованы для выбора оптимальных технологий и параметров производственных процессов и при написании диплома.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для практики катализ - это, прежде всего технология, связанная такими областями науки, как органическая химия, химия поверхности, химическая кинетика, термодинамика, физика твердого тела и физическая металлургия. Единой теории катализа не существует. Для объяснения механизма каталитических реакций в разное время учеными разрабатывались следующие теории катализа:

Геометрическая – теория Тейлора. Эта теория вводит понятие активных центров в твердых телах.

Мультиплетная теория катализа Баландина, определяет, что в твердом катализаторе существуют сочетание атомов в форме дуплетов, триплетов, квартетов, мультиплетов, в которых расстояние между атомами совпадает с длиной связи в молекулах углеводов.

Электронная теория Волькенштейна. Исходит из представления процесса катализа, который обуславливается электронным взаимодействием, связанным с переносом заряда из валентной зоны в зону проводимости.

Химическая теория рассматривает катализатор как химическое соединение с характерными свойствами, которые обуславливают химические связи с реагентами, в результате чего формируется переходный комплекс. После распада комплекса с высвобождением продукта катализатор возвращается в исходное положение.

Кроме перечисленных теорий существуют – теория катализа ансамблями, теория кристаллического поля, радикальная теория.

Эти теории определяли качественную структуру, природу и состав активных центров, формулировали в определенной мере произвольный механизм каталитических процессов и не затрагивали теоретические основы приготовления твердых катализаторов оптимального состава, структуры и активности.

Теория катализа полиэдрами И.М. Колесникова, которая включила в свой состав ранее сформулированные теории катализа и создала новые подходы к решению проблем по определению структуры, состава и состояния активных центров и методов синтеза катализаторов с известной структурой активных центров, оптимального состава, с максимальной активностью и селективностью.

ВОПРОСЫ

1. В чем соответствие между геометрической конфигурацией атомов активных центров катализаторов и реагирующих молекул по теории Тейлора?
2. Определить принцип энергетического соответствия по теории Баландина.
3. В чем сущность электронной теории Волькенштейна?
4. В чем преимущества теории полиэдрами перед ранее существующими?

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 3. Классификация катализаторов.

Основные технологические характеристики гетерогенных катализаторов

Цель: Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков на практическом занятии.

Формируемые компетенции: ПК-1

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что знания, умения и навыки, полученные в ходе работы, будут использованы для выбора оптимальных технологий и параметров производственных процессов и при написании диплома.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

На основе классификации катализаторов по разным признакам более обоснованно подбираются условия их синтеза, формулируются механизмы действия катализаторов на молекулы реагентов и последовательность протекания элементарных стадий каталитических процессов. Классификация также важна при создании новых типов катализаторов и подборе катализаторов к химическим процессам и химическим процессам к катализаторам.

Классификацию катализаторов можно осуществлять при выделении основных признаков самих катализаторов и каталитических процессов.

При создании нового твердого катализатора или усовершенствовании находящегося в эксплуатации катализатора необходимо учитывать следующие основные параметры для катализаторов:

- физико-механические;
- химические;
- эксплуатационно-экономические.

К физико-механическим свойствам или параметрам катализатора можно отнести пористость, насыпную плотность, истинную плотность, удельную поверхность, средний объем пор и распределение пор по радиусам, фракционный состав, размер частиц, аморфность или кристалличность, форму частиц, теплоемкость, термостойкость или водо-паротермостойкость, способность к отравлению и регенерации.

К химическим параметрам катализаторов можно отнести химический состав, содержание примесей, способность к активированию (промотированию, модифицированию) и отравлению ядами, образованию - сплавов, модификаций и фаз, прививке активаторов к поверхности твердых катализаторов.

Эксплуатационно-экономическими показателями или свойствами катализаторов являются активность и селективность, легкая регенерируемость от различных отложений и включений (кокса, оксидов, обратимых ядов), возможность создания простых способов синтеза катализатора в промышленном масштабе, повышенная теплоемкость, насыпная плотность, малая чувствительность к ядам, длительное время работы в реакторе без регенерации, легкость перевозок и хранения, легкость отделения от реакционной смеси, доступность сырья для производства катализатора и экологическая без-вредность.

Твердые катализаторы - это высокопористые вещества с развитой внутренней поверхностью, характеризующиеся определенной пористой и кристаллической структурой, активностью, селективностью и рядом других технологических характеристик.

Рассмотрим некоторые характеристики твердых катализаторов.

Для количественной оценки активности в промышленных условиях определяют: общее превращение исходного сырья; выход целевого продукта; скорость превращения определенного количества сырья в единицу времени; на единицу массы катализатора; на единичный объем катализатора; на единицу площади поверхности катализатора.

Удельная активность выражается количеством продукта получаемого за единицу времени с единицы объема или веса катализатора.

$$A = G_{\text{пр}} / (V_{\text{кат}} \cdot t)$$

или

$$A_{\text{уд}} = G_{\text{пр}} / (G_{\text{кат}}).$$

Насыпная плотность есть отношение массы катализатора к его насыпному объему V .

$$\rho_{н.п.} = m / V ;$$

где m — масса катализатора; V — объем пробы, который равен объему материала катализатора.

общий объем будет равен сумме:

$$V = V_k + V_n + V_3,$$

V_k, V_n ; — объем катализатора и пор катализатора;

V_3 — свободный объем между частицами (зернами) катализатора;

Косвенно это показатель пористой структуры.

Кажущаяся плотность определяется как отношение массы катализатора к сумме объемов катализатора V_k и пор V_n

$$\rho_{к.п.} = m / (V_k + V_n);$$

Истинную плотность катализатора определяют как отношение массы катализатора к объему плотного слоя, без учета объема пор и пустот между частицами, то есть:

$$\rho_{и.п.} = m / V_k ;$$

Удельный объем пор — это отношение суммарного объема катализатора к его массе.

$$V_{уд.} = 1/\rho_{каж.} - 1/\rho_{ист.}$$

ЗАДАНИЯ

1. Рассчитать активность твердых катализаторов в зависимости от общего превращения сырья. (1).
2. Найти насыпную, кажущуюся и истинную плотности катализатора.
3. Пользуясь данными задания 2, найти удельный объем пор и заполнить таблицу. 1

Таблица 1

№№ п/п	Наименование катализатора	Кажущаяся плотность, ркаж. г/см ³	Истинная плотность, рист г/см ³	Удельный объем пор, Вуд.
1	Кристаллический цеолит	1,5 г/см ³	2,4	
2	Гранулированный кокс	2,5	2,7	

4. Дать примеры селективных катализаторов для получения различных продуктов из одного вида сырья. Например: исходное сырье: $mCO + nH_2$.

ВОПРОСЫ

1. Что такое активность и селективность катализаторов?
2. Какие основные факторы влияют на активность и селективность катализаторов?
3. Что понимают под прочностью и износостойчивостью катализатора?
4. Какие бывают виды отравления катализаторов?
5. Чему способствует теплопроводность зерен катализатора?
6. Чем определяется срок службы и стоимость катализатора?
7. Чем определяется влагоемкость образцов катализатора?
8. Где учитывается температура зажигания катализатора?
9. Какую плотность определяют для твердых катализаторов?
10. Чем определяется способность к регенерации катализатора?

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 4. Основные виды носителей гетерогенных каталитических систем

Цель: Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков на практическом занятии.

Формируемые компетенции: ПК-1

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что знания, умения и навыки, полученные в ходе работы, будут использованы для выбора оптимальных тех-нологий и параметров производственных процессов и при написании диплома.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Катализаторы могут быть изготовлены как на носителях с малой удельной площадью поверхности (диатомит, пемза, асбест), так и с высоко-развитой поверхностью (γ - Al_2O_3 , MgO , силикагель, глины, алюмосиликаты).

Рассмотрим некоторые наиболее часто используемые в промышленности носители.

Пемза. Природный материал, пористая разновидность вулканического стекла. Представляет собой смесь силикатов натрия, калия, кальция, алюминия, магния, железа.

Перед использованием из пемзы кислотами удаляют примеси железа и алюминия, является непрочным, легким носителем.

Асбест — группа минералов, имеющих волокнистое строение. По химическому составу асбестовые минералы представляют собой различные водные силикаты магния, железа, кальция и натрия.

Диатомит (кизельгур, инфузорная земля) — горная порода, состоящая преимущественно из панцирей диатомовых водорослей, что обеспечивает носителю большую пористость и легкость.

Диатомит механически не прочен, используется в виде крупных зерен.

Металлокерамика — спрессованные микросферические шарики металла с высокой теплопроводностью. Регулируемая пористая структура зависит от размера исходных микрошариков и давления прессования. Металлокерамика может быть использована для катализаторов кипящего слоя.

Активный уголь (АУ). Применение АУ в различных отраслях промышленности в качестве сорбентов, катализаторов, носителей обусловлено их высокой пористостью (около 60—70 %), значительной электрической проводимостью и химической природой поверхности.

Активные угли, выпускаемые промышленностью, в зависимости от областей их применения делят на три основные группы:

1) осветляющие; 2) рекуперационные; 3) угли газового типа.

Наибольшее применение в качестве катализаторов и носителей нашли угли третьей группы.

Силикагель — аморфный оксид кремния, характеризуется высокой устойчивостью структуры, возможностью в широких пределах регулировать пористую структуру, негорючестью. Наибольшее применение как носители получили: силикагель и высокодисперсные порошки — аэросилы или белая сажа.

Оксиды алюминия.

α - Al_2O_3 — корунд, наиболее устойчивая форма оксида алюминия, содержащая примерно 99 % Al_2O_3 и небольшое количество примесей оксидов титана и кремния. α - Al_2O_3 получают обжигом гидроксида алюминия при температурах до 1200 °С. При нагревании вплоть до температуры плавления (свыше 2000 °С) он не подвергается никаким превращениям.

Корунд — механически прочный теплопроводный носитель, стоек к воздействию кислот и щелочей.

По прочности γ - Al_2O_3 уступает корунду, но является более пористым материалом. Активный оксид алюминия (γ - Al_2O_3) нашел широкое применение в таких процессах нефтепереработки, как риформинг, гидроочистка, гидрокрекинг, где используют катализаторы, содержащие до 80—99 % γ - Al_2O_3 .

Его получают прокаливанием гидроксида алюминия в тригидратной или в моногидратной форме.

Основные требования, которые надо учитывать при подборе носителя:

1. необходимые механические свойства: прочность на раздавливание, истирание, твердость.
2. стабильность в условиях реакции и регенерации - термостойкость, коррозионная устойчивость
3. пористость носителя – определяется средним радиусом пор, распределение объема пор по радиусу.

Пористая структура связана с природой вещества, образующего носитель, и часто находится в обратной зависимости от величины прочности.

Преимущества синтетических носителей:

1. постоянный химический состав;
2. возможность регулирования пористой структуры, что позволяет ее ликвидировать и получать высокоактивный катализатор.
3. возможность получения катализатор в виде гранул заданной формы.

ЗАДАНИЯ

1. Рассмотреть способы производства силикагеля, какой из них наиболее перспективен?
2. Дать сравнительную характеристику различным модификациям оксида алюминия?
3. Начертить график зависимости влияния температуры прогрева оксида алюминия на активность полученных модификаций.

ВОПРОСЫ

1. По каким признакам делятся носители?
2. Какова роль носителей гетерогенных катализаторов?
3. Какие носители наиболее часто применяются в каталитических процессах?
4. Какие носители относятся к природным материалам?

5. Какие носители относятся к синтетическим материалам, в чем их преимущество?

6. В чем причины использования носителей для получения катализаторов?

7. Какие преимущества синтетических носителей?

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 5. Взаимодействие катализаторов с реакционной средой. Отравление катализатора

Цель: Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков на практическом занятии.

Формируемые компетенции: ПК-1

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что знания, умения и навыки, полученные в ходе работы, будут использованы для выбора оптимальных технологий и параметров производственных процессов и при написании диплома.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Окончательные свойства катализаторов формируются под действием реакционной среды. Изменения состава катализаторов в процессе реакции могут быть следующими:

- 1) химические изменения, приводящие к фазовым превращениям активного компонента;
- 2) изменения объемного состава без фазовых превращений;
- 3) изменения состава поверхностного слоя катализатора.

Воздействие реакционной среды может привести к изменению соотношения компонентов, входящих в состав катализатора, а также к растворению новых компонентов или частичному удалению старых.

Отравление катализатора — это частичная или полная потеря активности под действием небольшого количества веществ, называемых контактными ядами или ингибиторами. Яды полностью снижают активность катализатора. При отравлении контактных масс различают истинное отравление (необратимое, обратимое, кумулятивное и благоприятствующее) и дезактивация в результате блокировки и спекания.

Истинное отравление. Этот вид отравления наступает при химическом взаимодействии яда с катализатором с образованием каталитически неактивного соединения или в результате активированной адсорбции яда на неактивных центрах катализатора.

Отравление может быть обратимым, необратимым, кумулятивным.

Кумулятивное (накапливающееся) отравление выражается в прогрессирующей дезактивации катализаторов под действием малых количеств ядов, содержащихся в реагентах. Благоприятствующее отравление катализаторов происходит, когда вводимые в катализатор яды частично подтравливают отдельные активные центры катализаторов. Этим обеспечивается то, что молекулы яда тормозят образование конечного продукта реакции или снижают образование промежуточных продуктов реакции.

Дезактивация в результате блокировки и спекания.

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

ЗАДАНИЯ

1. Провести анализ воздействия реакционной среды на изменение соотношения компонентов, входящих в состав катализатора.
2. Привести примеры благоприятствующего отравления катализаторов.
3. Начертить графики зависимости активности катализатора от степени отравления катализатора.
4. Укажите основные причины физической и химической дезактивации катализатора.

ВОПРОСЫ

1. В каких процессах больше всего проявляются процессы зауглероживания катализатора?
2. Какие изменения состава катализаторов могут быть в каталитическом процессе реакции?
3. Как влияет энергия активации катализатора при его химическом отравлении?
4. В чем заключается процесс отравления катализатора?

5. Какое бывает отравление катализаторов?
6. Как происходит обратимое, необратимое и кумулятивное (накапливающееся) отравление?
7. Что дает применение благоприятствующего отравления в каталитических процессах?

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 6. Общие сведения о цеолитах. Природа каталитической активности цеолитов

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Цель: Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков на практическом занятии.

Формируемые компетенции: ПК-1

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что знания, умения и навыки, полученные в ходе работы, будут использованы для выбора оптимальных технологий и параметров производственных процессов и при написании диплома.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Состав, структура и свойства цеолитов

Цеолиты применяются в разных отраслях промышленности. Они используются в качестве осушителей углеводородных газов, для выделения н-парафиновых углеводородов из парафинистых нефтяных фракций, в медицинских целях, в хроматографии, в качестве активных наполнителей при производстве промышленных катализаторов крекинга, изомеризации н-парафинов, гидрокрекинга и десульфирования.

При подборе цеолитов для каждого из направлений его применения учитывают их химический состав, текстуру, природу катионов в решетке цеолитов. Химический состав цеолитов определяется его модулем, т. Е. соотношением оксидов $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$.

Текстура связана с модулем цеолита, а также его типом - NaA, NaX, CaX, CaY, морденит, сверхвысококремнеземные цеолиты. В составе цеолитов, как правило, присутствуют ионы одно-, двух- и трехвалентных металлов, цеолиты также могут производиться в H-форме.

Структура и классификация цеолитов

Цеолиты представляют собою каркасные кристаллические алюмосиликаты. Их химический состав может быть представлен общей формулой, отражающей состав элементарной ячейки, в таком виде:

$M_{x/n} [(Al_2O_3)_x (SiO_2)_y] mH_2O$,

где Me — катионы с валентностью n; m — число молекул воды; y/x — мольное отношение оксида кремния к оксиду алюминия в цеолите. В квадратные скобки заключен состав элементарной ячейки, которую и в цеолите называют содалитовой ячейкой.

Идеализированная проекция элемента содалитовой ячейки, в которой на пересечении линий в узлах располагаются $[AlO_4]^{5-}$ и $[SiO_4]^{4-}$ тетраэдры, середина линий определяет общий кислород у тетраэдров, римские цифры указывают местоположение ионов Me^+ .

В содалитовой ячейке выделены квадратные и гексагональные каналы, квадратные каналы имеют диаметр 0,4-0,5 нм, а гексагональные — 0,6-0,9 нм. Цеолиты являются тонкопористыми твердыми телами, в которых основную долю объема решетки занимают ионы O^{2-} (порядка 90%), остальное пространство занимают ионы Al^{3+} , Si^{4+} , Na^+ и другие. Эти полости выстланы электромагнитным полем, которое формируют ионы O^{2-} , и малая часть — ионами Al^{3+} и Si^{4+} . В центре ячейки имеется полость большего диаметра — порядка 0,9-1,5 нм. Цеолиты, имея каналы различного диаметра, могут проявлять ситовое разделение углеводов.

Это свойство цеолитов и используют в промышленности для осушки газов, для выделения n-парафиновых углеводов и других процессов.

В цеолитах тетраэдры $[AlO_4]$ и $[SiO_4]$ связаны друг с другом вершинами и ориентированы наружу гранью и ребрами. Такие тетраэдры и решетка называются «островными» или изолированными. Цеолиты при такой ориентации тетраэдров являются высокоактивными адсорбентами и катализаторами. В элементе содалитовой ячейки расположение катионов Me^+ внутри и вне гексагональных и квадратных сечений обозначено индексами I и I', II и II'. Эти ионы могут подвергаться замене из водных растворов на другие Аны.

Свойства цеолитов зависят от соотношения $[AlO_4]$ - и $[SiO_4]$ -тетраэдров в гексагональных и квадратных сечениях. В гексагональных

сечениях число $[AlO_4]$ -тетраэдров может меняться от 1 до 5, а в квадратных -от 1 до 3.

Таким образом, в содалитовой ячейке имеются гексагональные, квадратные и и-полости и в этих полостях развиваются различные по силе электростатические поля. Внутри пор цеолита превращение молекул будет более полным, чем на внешних центрах и в и-полости.

Классификация цеолитов

Цеолиты классифицируют по размеру пор в содалитовой ячейке, модулю M - соотношению оксидов $SiO_2 : Al_2O_3$, типу катионов, входящих в каналы содалитовой ячейки. По размеру пор цеолиты подразделяют на типы А, Х, Y, Z и т. Д. Буквой А обозначают цеолиты с преобладающим размером пор 0,5 нм и модулем M $SiO_2:Al_2O_3 = 2$, Х - с размером пор 1,0 нм и $M = 2-3$, Y - с размером пор 1,0-1,3 нм и $M = 4-5,5$ и т.д.

Цеолиты с модулем до 5 называют низкокремнеземными, с $M = 5,6 - 10$ - высококремнеземными, с $M > 10$ - ультравысококремнеземными. Цеолиты с модулем $M = 4$ называют «шабазитами», с $M = 6$ - эрионитом, с $M = 10$ - морденитом. 20

Перед индексами структуры цеолита ставится индекс иона металла, который входит в содалитовую ячейку. Тогда полное обозначение цеолита представляется в таком виде: NaA, NaX, NaY, CaA, CaX, CaY и т. Д.

Активность цеолитов при изменении модуля

Цеолиты можно синтезировать вначале с небольшой величиной модуля, в пределах 0,5-1,0, а затем величину модуля можно менять, проводя процесс деалюминирования цеолита в водном растворе этилендиамицина тетрауксусной кислоты. Это соединение извлекает из решетки $[AlO_4]$ – тетраэдры, которые замещаются $[SiO_4]$ – тетраэдрами. Модуль цеолита при деалюминировании возрастает. При изменении величины модуля M будет меняться активность цеолита и селективность в химических реакциях превращения органических соединений.

ЗАДАНИЯ

1. Дайте развернутую характеристику цеолитам.
2. Начертить график зависимости активности цеолита от изменения его модуля.
3. Сравнить каталитические свойства следующих цеолитов: шабазита, эрионита и морденита, и составить таблицу.

ВОПРОСЫ

1. Что такое цеолит?
2. По какому принципу классифицируются цеолиты?
3. Как отличаются отечественная и зарубежная классификации цеолитов?
4. Чем характеризуется кристаллическая структура цеолита?
5. Как изменяется активность цеолитов при изменении его модуля?
6. Какие существуют методы производства цеолитов?
7. Что такое содалитовая ячейка цеолита?
8. Записать общую формулу состава элементарной ячейки цеолита.
9. От чего зависят свойства цеолитов?

Практическое занятие 7. Методы исследования катализаторов и контроль качества

Цель: Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков на практическом занятии.

Формируемые компетенции: ПК-1

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что знания, умения и навыки, полученные в ходе работы, будут использованы для выбора оптимальных технологий и параметров производственных процессов и при написании диплома.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Исследование катализаторов должно носить комплексный характер, обеспечивающий выявление их основных потребительских характеристик.

К ним относятся: активность, механическая прочность и стабильность в работе.

Результирующей и главной характеристикой является активность, показателем которой в зависимости от используемой методики могут быть степень превращения вещества, константа скорости реакции и просто скорость.

Существует большой набор методов, позволяющих фиксировать свойства катализаторов. Это определение химического и фазового составов. При их изучении могут быть использованы приемы «мокрой» химии, рентгенофазовый анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), электронная и спектроскопия.

Методы контроля и изучения свойств катализаторов	Свойства	Метод изучения
Химический состав		1. Классические качественные и количественные химические методы синтеза и анализа 2. X-флюоресценция 3. Активационная нейтронография 4. Эмиссионный спектральный анализ 5. Атомная адсорбция 6. Пламенная фотоспектрометрия

Природа и структура химических соединений катализаторов (фазовый состав, полиэдрический состав и структура полиэдров и др.)	<ol style="list-style-type: none"> 1. Рентгеноструктурный анализ 2. Рентгенофлюоресцентный анализ 3. Электрофотометрический анализ 4. ЯМР, ЭПР, квадрупольный ЯМР 5. Инфракрасная спектроскопия 6. Спектроскопия в видимой и ультрафиолетовой области 7. Магнитные методы 8. Оже-спектроскопия 9. Термогравиметрические методы
---	---

Каталитический крекинг

Каталитический крекинг – это процесс каталитического деструктивного превращения разнообразных нефтяных фракций в моторные топлива, сырье для нефтехимии и алкилирования, производства технического углерода и кокса.

Условия каталитического крекинга – температура – 450-550 °С, давление 0,1-0,3МПа, катализатор.

Механизм большинства реакций каталитического крекинга объясняется в рамках карбкатионной теории, согласно которой активными промежуточными частицами являются карбкатионы. Они образуются при гетеролитическом разрыве связей в молекуле углеводорода под воздействием катализатора или при присоединении к углеводороду электрондефицитных кислотных групп катализатора. Последовательное превращение карбкатиона продолжается до достижения наиболее стабильной структуры.

Скорость крекинга и выход продуктов существенно меняются в зависимости от качества сырья, свойств катализатора и полноты его регенерации, технологического режима, конструктивных особенностей реакционных аппаратов.

Катализаторы современных крупнотоннажных процессов каталитического крекинга, осуществляемых в режиме интенсивного массо- и теплообмена в аппаратах с движущимся или псевдооживленным слоем катализатора, должны обладать не только высокими активностью, селективно-

стью и термостабильностью, но и удовлетворять повышенным требованиям к ним по регенерационным, механическим и некоторым другим эксплуатационным свойствам. Промышленные катализаторы крекинга представляют собой в этой связи сложные многокомпонентные системы, состоящие из:

1) матрицы (носителя); 2) активного компонента - цеолита; 3) вспомогательных активных и неактивных добавок.

Промышленные катализаторы крекинга. На отечественных установках с движущимся слоем шарикового катализатора применялись и продолжают пока применяться шариковые катализаторы АШНЦ-3 (без РЗЭ), АШНЦ-6, Цеокар-2 и Цеокар-4 (все с РЗЭ LaA).

Из микросферических ЦСК применение находят: КМЦР-2 (2 % La_2O_3), МЦ-5 и РСГ-6Ц (по 4 % La_2O_3), КМЦР-4 (с промотором дожига) и др. Из зарубежных ЦСК более известны следующие марки катализаторов: Дюрабед (5, 6, 8,9), Супер (Д, экстра Д), МZ (1-7), СВZ (1-4), Октакэт-11, Резидкэт (20, 30) и другие.

Мировое производство катализаторов крекинга в настоящее время составляет около 400 тыс. т в год. По объему производства наиболее крупными катализаторными фабриками владеют фирмы «Грейс Девисон» (США, Германия-43%), «Энгельгард» (США, Нидерланды - 27%) и «Акзо Нобель» (США, Нидерланды, Бразилия - 26%).

подавляющую часть катализаторов крекинга производят по традиционной технологии «со связующим», используя в стадии нанесения синтезированного цеолита на поверхность носителя (алюмосиликата) связующий компонент. Затем осуществляют стадии распылительной сушки, ионного обмена термохимической обработкой, нанесения промоторов, вспомогательных добавок, прокалки, компаундирования и т.д.

К гидрокаталитическим в нефтепереработке относятся процессы, осуществляемые в среде водорода в присутствии катализаторов. По специфичности каталитического действия гидрокаталитические процессы можно классифицировать на следующие типы:

I. Гидрокаталитические процессы реформирования нефтяного сырья:

1а. Каталитическая ароматизация прямогонных бензинов (каталитический риформинг).

1б. Каталитическая изомеризация легких (C4-C6) нормальных алканов.

Основной целью этих процессов является повышение октанового числа бензинов или получение индивидуальных ароматических или легких изопарафиновых углеводородов.

II. Каталитические гидрогенизационные процессы облагораживания нефтяного сырья:

IIа. Гидроочистка топливных фракций.

IIб. Гидрообессеривание высококипящих и остаточных фракций (вакуумных газойлей, масел, парафинов и нефтяных остатков).

Эти процессы предназначены для удаления из нефтяного сырья гетероорганических соединений.

III. Каталитические процессы деструктивной гидрогенизации (гидрокрекинга) нефтяного сырья:

IIIа. Селективный гидрокрекинг нефтяного сырья (топливных фракций, масел, гидравлических жидкостей) с целью повышения октановых чисел автобензинов и получения низкозастывающих нефтепродуктов путем гидродепарафинизации.

IIIб. Легкий гидрокрекинг вакуумных газойлей и низкооктановых бензинов соответственно для гидроподготовки сырья каталитического крекинга с одновременным получением дизельных фракций и для повышения содержания изопарафиновых углеводородов в бензинах.

IIIв. Глубокий гидрокрекинг дистиллятного сырья (вакуумных газойлей) и нефтяных остатков с целью углубления переработки нефти.

IIIг. Гидродеароматизация реактивных топлив и масляных дистиллятов.

Общими, присущими всем перечисленным выше типам гидрокаталитических процессов переработки нефтяного сырья, являются следующие признаки:

1) химические превращения в них осуществляются под давлением водорода, образующегося в одних процессах, например, каталитического риформинга, и расходуемого в других;

2) химические превращения нефтяного сырья в гидрокаталитических процессах осуществляются на катализаторах би- или полифункционального действия;

3) в составе всех без исключения катализаторов гидрокаталитических процессов содержатся компоненты, ответственные за протекание гомолитических реакций гидрирования - дегидрирования (Pt, Pd, Co, Ni и др.). В качестве второго компонента, осуществляющего гетеролитические реакции, такие, как изомеризация, циклизация, крекинг и др., в зависимости от типа процессов применяются преимущественно оксид алюминия, промотированный кислотой, алюмосиликат, цеолит, а также сульфиды молибдена, вольфрама и др., обладающие р-проводимостью (то есть дырочной проводимостью).

Процесс каталитического риформинга предназначен для повышения детонационной стойкости бензинов и получения индивидуальных ароматических углеводородов, главным образом бензола, толуола ксилолов - сырья нефтехимии. Важное значение имеет получение в процессе дешевого водородсодержащего газа для использования в других гидрокаталитических процессах.

На установках риформинга применяются три типа катализаторов: монометаллические (АП-56, АП-64), биметаллические (КР-101, КР-102) и полиметаллические (КР-104, КР-106, КР-108 и платиноэрионитовые СГ-3П).

Компонентами катализаторов риформинга являются платина, носитель (γ - оксид алюминия) и галоген в качестве кислотного промотора. В полиметаллические катализаторы вводят дополнительно другие металлы, Pd, W, Pb,

Re, Mo, которые выполняют роль промоторов. Содержание платины в 1,5-1,7 раза ниже, чем в монометаллических.

Расчет реактора и регенератора процесса каталитического крекинга.

Геометрические размеры реактора определяют следующим образом.

1. Находят объем катализатора ($V_{к.р}$, м³) в реакторе в насыпном виде:

$$V_{к.р} = G_c / \rho_c W$$

где G_c -расход сырья, кг/ч;

ρ_c -плотность сырья в жидком состоянии кг/м³;

W - объемная скорость подачи сырья, изменяется в пределах 0,8-3,0 ч⁻¹.

2. Определяют объем кипящего слоя ($V_{к.с}$, м³) по формуле

$$V_{к.с} = V_{к.р} \cdot \rho_{нас.} / \rho_{к.с.}$$

$\rho_{нас.}$ -насыпная плотность катализатора, обычно 610—690 кг/м³;

$\rho_{к.с.}$ -плотность кипящего слоя, 400—500 кг/м.

3. Рассчитывают площадь поперечного сечения реактора (S , м²) по формуле:

$$S = G'_{п} / V$$

где $G'_{п}$ - объемный расход паров продуктов крекинга и водяных паров, м³/с, V - линейная скорость движения паров над кипящим слоем катализатора, м/с, Зная площадь поперечного сечения, легко найти его диаметр.

4. Находят высоту кипящего слоя катализатора ($h_{к.с}$, м) по формуле

$$h_{к.с.} = V_{к.с.} / S$$

и общую высоту реактора

$$H = h_{к.с.} + h_{о.з.}$$

где $h_{о.з.}$ -высота отстойной зоны, $h_{о.з.} = 4,5-5$ м.

5. Определяют продолжительность пребывания частиц катализатора в реакторе ($T_{к}$, с) по формуле :

$$T_{к} = 3600 / K_{ц} w.$$

Площадь поперечного сечения отпарной секции реактора и ее высоту рассчитывают исходя из объема водяного пара, скорости его движения, а также объема катализатора, находящегося в отпарной секции.

Геометрические размеры регенератора определяются таким же образом как и реактора.

ЗАДАНИЯ

1. В реактор каталитического крекинга поступает 106 000 кг/ч вакуумного газойля ($\rho_{204} = 0,865$). Объемный расход паров, проходящих через реактор, 16,2 м³/с, их скорость 0,6 м/с. Объемная скорость подачи сырья - 1,4 ч⁻¹.

1. Насыпная плотность катализатора равна 680 кг/м³, плотность кипящего слоя 450 кг/м³. Определить диаметр и высоту реактора, приняв высоту отстойной зоны 5 м.

2. В реактор каталитического крекинга поступает 78150 кг/ч сырья, Кратность циркуляции катализатора равна 7,6. Найти массовый расход циркулирующего катализатора.

3. Определить необходимый объем катализатора для риформирования 69800 кг/ч бензиновой фракции плотностью 749 кг/м³, проходящей через реакционную зону с объемной скоростью 1,4 ч⁻¹.

4. Объясните, почему промышленные процессы риформинга со стационарным катализатором проводят при повышенных давлениях, а процессы непрерывной регенерацией, при пониженных давлениях.

ВОПРОСЫ

1. Какие процессы нефтепереработки осуществляются с применением катализаторов?

2. Каково целевое назначение процесса каталитического крекинга?

3. Как влияет объем катализатора на аппаратное оформление процесса?

4. Какие катализаторы применяются в процессе каталитического крекинга?

5. Дайте краткую характеристику цеолитам и промышленным катализаторам крекинга.

6. Каковы назначения, значение и классификация гидрокаталитических процессов?
7. Каков состав катализаторов риформинга?
8. В чем преимущества полиметаллических катализаторов риформинга?
9. Какой компонент катализатора обеспечивает селективность гидрокрекинга?
10. Какие показатели катализатора необходимо знать для расчета реактора и регенератора?

Практическое занятие 8. Основные каталитические процессы и катализаторы, применяемые в них. Каталитический риформинг

Цель: Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков на практическом занятии.

Формируемые компетенции: ПК-1

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что знания, умения и навыки, полученные в ходе работы, будут использованы для выбора оптимальных тех-нологий и параметров производственных процессов и при написании диплома.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Каталитический риформинг.

Процесс каталитического риформинга предназначен для повышения детонацион-ной стойкости бензинов и получения ароматических углеводородов, главным образом бензола, толуола и ксилолов, а также водородсодержащий газ, который широко исполь-зуют в процессах гидроочистки нефтяных дистиллятов. Процесс каталитического рифор-минга, осуществляемый под давлением водорода и температуре до 510 оС, включает три основных типа реакций, которым подвергаются углеводороды: ароматизацию, изомериза-цию и гидрокрекинг. Наиболее важную роль играют реакции, ведущие к образованию ароматических углеводородов в присутствии катализатора.

Катализаторы. На установках риформинга применяются три типа катализаторов: монометаллические, биметаллические и полиметаллические.

Компонентами катализаторов риформинга являются платина, носитель (γ - оксид алюминия) и галоген в качестве кислотного промотора. В полиметаллические катализато-ры вводят дополнительно другие металлы, Pd, W, Pb, Re, Mo, которые выполняют роль промоторов. Содержание платины в 1,5-1,7 раза ниже, чем в монометаллических.

Катализаторы риформинга состоят из носителя — оксида γ -Al₂O₃ и металлической фазы — платины и сокатализаторов типа рения, иридия,

серебра и других металлов. Мно-гофазное состояние катализаторов риформинга определяет полифункциональное их воздействие на превращение углеводородов бензиновых фракций в условиях риформинга.

В промышленных условиях применяют в основном следующие типы катализаторов: Pt,Re/ γ -Al₂O₃, Pt,Ge/ γ -Al₂O₃, Pt,Ir/ γ -Al₂O₃, Pt, Sn/ γ -Al₂O₃. На поверхность катализатора наносится от 0,3 до 0,6% мас. Pt и от 0,3 до 0,5% мас. сокатализатора. При меньшем содержании платины на оксиде алюминия повышается коксообразование на катализаторе, при более высоком содержании Pt на носителе растет доля процесса гидрокрекинга углеводородов.

Для промотирования катализаторов, повышения их термостабильности и устойчивости к ядам используют добавки в нем таких металлом как, медь, цинк, кадмий, индий, РЗЭ (лантан, церий, неодим), титан, сурьма, ниобий, тантал, хром, молибден, марганец, железо, кобальт, никель, рутений и родий.

Эти сокатализаторы можно разделить на две группы: одна из групп металлов - рений, иридий, хром, медь и германий – усиливают гидродегидроциклизирующие свойства платинового катализатора, а вторая группа, к которой относятся остальные металлы, усиливает устойчивость катализатора к ядам, повышает его термостабильность, снижает гидрокрекирующие свойства.

Для усиления кислотной функции носителя, его изомеризирующей селективности в нем ионы кислорода заменяют на галогены.

Металлическая фаза катализатора определяет гидрирующедегидрирующие и дегидроциклизирующие свойства, а также восстановление кокса в потоке водорода.

Технология приготовления катализатора риформинга. Катализаторы риформинга в промышленных условиях готовят методом пропитки носителя γ -Al₂O₃ водными растворами солей платины, рения, иридия или германия и других металлов. Для производства этих катализаторов можно применять методы адсорбции соединений металлов на поверхности носителя или

соосаждения гидрогелей триоксида алюминия и солей сокатализаторов, с последующим нанесением на этот носитель соединений платины.

Сроки службы катализатора зависят от условий эксплуатации, для полиметаллических катализаторов 6-7 лет. Каталитическими ядами являются кокс, металлоорганические соединения свинца, меди, мышьяка в сырье и оксид углерода. Активность снижается при наличии в сырье влаги, сернистых и азотистых соединений.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ:

1. Катализаторы
2. Компоненты катализаторов
3. Типы катализаторов
4. Технология приготовления катализатора риформинга

Практическое занятие 9. Методы исследования технологических характеристик катализаторов.

Цель: Целью практического занятия является закрепление знаний, приобретение умений и практических навыков на практическом занятии.

Формируемые компетенции: ПК-1

Актуальность темы: Актуальность практического занятия состоит в том, что знания, умения и навыки, полученные в ходе работы, будут использованы для выбора оптимальных технологий и параметров производственных процессов и при написании диплома.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Исследование катализаторов должно носить комплексный характер, обеспечивающий выявление их основных потребительских характеристик.

К ним относятся: активность, механическая прочность и стабильность в работе.

Результирующей и «главной» характеристикой является активность, показателем которой в зависимости от используемой методики могут быть степень превращения вещества, константа скорости реакции и просто скорость.

Существует большой набор методов, позволяющих фиксировать свойства катализаторов. Это определение химического и фазового составов. При их изучении могут быть использованы приемы «мокрой» химии, рентгенофазовый анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), электронная и спектроскопия.

Так как при ведении гетерогенных процессов чрезвычайно важны такие характеристики, как доступность и площадь поверхности катализаторов, то определения их представлены широким спектром методов исследования. Это измерение суммарной площади поверхности контактной массы, поверхности нанесенного металла и объема пор по адсорбции газов; определение распределения пор по размерам методом ртутной порометрии и др.

Изучение механической прочности контактных масс также многообразно и определяется гидродинамическими реакционными условиями. Если имеет место фильтрующий слой, то замеряется прочность материала на раздавливание, если кипящий слой, то определяется индекс истирания.

Разработка методов исследования катализаторов в настоящее время опережает их разработку. Особенно интенсивно идет развитие изучения работающего катализатора.

Исследование состава, структуры и свойств катализаторов осуществляется с целью разработки методов и приборов контроля и управления процессом синтеза и эффективной эксплуатации твердых катализаторов.

Процесс синтеза твердых катализаторов сопровождается контролем и управлением следующими переменными: качеством сырья, для синтеза катализаторов; качеством растворителей, составом и расходом растворов, временем синтеза полупродуктов на каждой стадии, температурой в реакционных емкостях, концентрацией и расходом активирующих катализатор растворов, температурой сушки и прокаливания, составом паровоздушной смеси; степенью окисления, восстановления, галогенирования, сульфирования катализаторов, гранулометрическим составом, текстурой, структурой кристаллической и аморфной решетки твердых катализаторов и другими параметрами. Эти показатели процесса и катализаторов могут регистрироваться и исследоваться на потоке или в статических реакторах, в лабораторных условиях или на катализаторных фабриках для таблетированных, шариковых и микросферических катализаторов.

Методы исследования катализаторов: адсорбционные, спектральные, радиочастот-ные, изотопные, магнитные, электростатические, оптические, термогравиметрические, нейтронографические, микроскопические, калориметрические, индикаторные, ионный обмен и др.

Методы определения активности. Наиболее существенной характеристикой любого катализатора является его активность в определенном каталитическом процессе. Выбор методики исследования активности связан с особенностями реакций, условиями эксперимента и т. д.

Мерой каталитической активности может служить скорость протекания реакции в исследуемом направлении в присутствии катализатора. При оценке активности контактных масс в производственных условиях обычно вычисляют скорость реакции по отношению к единице объема V контакта.

Для определения удельной каталитической активности, или активности единицы поверхности, необходимо замерить всю внутреннюю площадь поверхности и полностью ее использовать в реакции, т. е. вести процесс в кинетической области.

Существует много различных методов определения кинетических характеристик, которые могут быть разделены на две основные группы:

1) статические, осуществляемые в закрытых системах и 2) проточные - в открытых системах.

Статический метод.

Реакцию проводят в замкнутом объеме до установления термодинамического равновесия либо до полного превращения одного из исходных реагентов. Концентрация реагентов изменяется от исходной до равновесной, соответственно изменяется и скорость реакции по закону действующих масс (основному закону кинетики).

Статические методы можно применять лишь для изучения катализаторов стационарных в отношении реакционных смесей.

Проточные (динамические) методы.

Наиболее распространенными являются проточные методы измерения каталитической активности. В проточных установках поток реагентов пропускают с определенной скоростью через реакционный объем, содержащий катализатор, и производят замеры параметров процесса, анализы состава на входе в реактор, на выходе из него и по возможности в

различных точках этого объема. Проточные методы позволяют проводить кинетические исследования в установившихся условиях, т. е. при постоянстве исходных концентраций, температур, давления, степени перемешивания и других параметров в каждом отдельном опыте. При переходе от одного опыта к другому изменяют определенные параметры процесса на заданное значение.

Проточный метод является интегральным и непрерывным и позволяет осуществлять процесс как угодно долго при заданных концентрациях, температурах, давлениях, линейных и объемных скоростях газового потока на входе в реактор. Естественно, что концентрации реагирующих веществ и другие параметры изменяются по длине (высоте) реактора в результате химического превращения. Аппаратурное оформление таких установок проще, а чувствительность ниже, чем статических.

При использовании проточного метода с неподвижным слоем катализатора в реакторе обычно допускают, что движение газа в слое катализатора отвечает режиму идеального вытеснения, т. е. пренебрегают радиальными градиентами давления, температуры, концентрации.

Основное достоинство проточного метода – возможность определения каталитической активности при стационарном состоянии катализатора. Существенный недостаток — невозможность прямого измерения скорости реакции и трудность осуществления в реальных условиях режима идеального вытеснения.

Ряд преимуществ проточного метода (простота конструктивного оформления, непрерывность работы, возможность проверки катализатора в условиях, близких к производственным) обеспечили ему широкое применение при изучении каталитических реакций окисления оксида углерода, оксида серы.

Безградиентный проточно-циркуляционный метод осуществляют в условиях практического отсутствия в реакционной зоне перепадов концентраций и температур. Принцип его применительно к изучению

кинетики гетерогенных каталитических реакций впервые предложен Темкиным, Киперманом и Лукьяновой. Перемешивание в проточно-циркуляционной системе достигается интенсивной циркуляцией реакционной смеси через катализатор в замкнутом объеме при непрерывном поступлении и выведении газового потока, причем количество циркулирующего газа должно значительно превышать количество вновь вводимого исходного газа.

Импульсные методы

Импульсные методы исследования активности катализаторов находят в последнее время широкое применение. Они предусматривают использование хроматографического адсорбента в качестве катализатора с периодической подачей на него реагирующих веществ. В хроматографической колонке происходит разделение продуктов и непрореагировавших компонентов реакционной смеси.

В импульсном каталитическом микрореакторе через систему пропускают с постоянной скоростью газ-носитель (инертный или один из реагентов), в который введен реагент. Из реактора газ-носитель поступает в термостатированную колонку газового хроматографа и затем в детектор. Метод позволяет за короткий срок оценить относительную активность и селективность большого числа катализаторов при различных температурах.

Импульсные методы не пригодны для определения каталитической активности в стационарных условиях. Изучая импульсы, следующие друг за другом при постоянной температуре, можно проследить изменение катализатора еще до наступления стационарного состояния.

Исследование структуры.

К числу важнейших характеристик контактных масс относится их пористая структура — размер поверхности, суммарный объем пор и их распределение по радиусам.

Рассмотрим некоторые методы определения макроструктуры катализаторов. Все они надежны, не очень сложны поэтому могут быть

применены на предприятиях, выпускающих контактные массы, носители и сорбенты.

Адсорбция как способ определения поверхности.

Сущность данного метода: это измерение поверхности катализаторов при исследовании физической адсорбции газов при температурах, близких к их точкам кипения.

Первое теоретическое уравнение, описывающее связь между количеством адсорбированного газа и его равновесным давлением при постоянной температуре, предложено Ленгмюром. При этом предполагалось, что адсорбция ограничена образованием моно-молекулярного слоя и радиус действия поверхностных сил очень мал, а потому адсорбироваться могут только те молекулы, которые ударяются о чистую поверхность. Молекулы, ударяющиеся об уже адсорбированные молекулы, упруго отражаются и возвращаются в газовую фазу.

Уравнению Ленгмюра подчиняется только незначительное число изотерм адсорбции паров. Существует пять типов изотерм физической адсорбции паров

Методы определения поверхности по изотермам адсорбции

Эти методы делят на три основные группы: объемные, весовые и методы, основанные на измерении теплопроводности (динамические).

В объемном методе при данном давлении измеряют изменение объема газа, которое и служит мерой количества адсорбированного вещества. При работе весовым методом определяют привес твердой фазы (адсорбент-адсорбат), обусловленный адсорбцией газа. В методах, основанных на измерении теплопроводности, используют ячейку, которая позволяет определить изменение теплопроводности потока газа, проходящего над сорбентом, вследствие изменения состава газа, вызванного адсорбцией или десорбцией. В настоящее время наиболее распространены объемные методы определения поверхности. Динамические методы приобрели распространение в связи с развитием газовой хроматографии.

В основе хроматографического метода лежат процессы адсорбции - десорбции, со-вмещенные в одной колонке большой длины. При этом неподвижная фаза (адсорбент) непрерывно адсорбирует активные к ней компоненты, движущиеся в общем потоке газового или жидкого носителя, и со сдвигом по времени десорбирует их и этот же поток. Хроматографией называют процесс, основанный на перемещении адсорбционной дискретной зоны вещества вдоль слоя адсорбента в потоке подвижной фазы и связанный с многократным повторением сорбционных и десорбционных актов в направлении движения подвижной фазы.

В состав хроматографа с газовым носителем входят: источник непрерывной подачи носителя (подвижной узел точного дозирования анализируемой пробы (кран-дозатор); хроматографическая колонка; детектор, генерирующий сигналы о выходе из колонки компонентов разделяемого вещества; регистратор этих сигналов и измеритель расхода носителя на выходе из колонки.

Хроматографический метод определения поверхности имеет ряд преимуществ по сравнению со статическими: хроматографические установки не требуют вакуумной аппаратуры; они значительно проще в монтаже; само определение занимает гораздо меньше времени, являясь при этом более чувствительным (можно определять площадь поверхности в $0,01 \text{ м}^2/\text{г}$).

Сущность метода заключается в том, что из смеси адсорбата с газом-носителем производят поглощение адсорбата при охлаждении образца адсорбента до температуры жидкого азота. Это временно приводит к уменьшению концентрации адсорбата в смеси, проходящей через измерительную ячейку катарометра, что регистрируется потенциометром и фиксируется на диаграмме самописца в виде адсорбционного пика. По достижении равновесия в системе катализатор—газ перо самописца возвращается в прежнее положение. При комнатной температуре образца концентрация адсорбата в смеси в результате десорбции временно возрастает, и это изменение дает на диаграмме десорбционный пик,

направленный в противоположную сторону от нулевой линии катарометра (детектор по теплопроводности) по отношению к адсорбционному пику. Площадь адсорбционного пика на хроматограмме пропорциональна количеству адсорбированного адсорбата. При этом площади адсорбционного и десорбционного пиков будут равны.

Выбор газа-носителя имеет большое значение во всех адсорбционных методах, в том числе и в хроматографическом. Лучше всего в качестве газа-носителя используются инертные газы и азот.

Установка для определения площади поверхности катализатора хроматографическим методом состоит из систем очистки газов, дозирующих устройств, адсорбентов и измерительной части.

Определение механической прочности.

Применение высоких давлений, температур и скоростей, которыми характеризуется современное развитие химии, невозможно без знания механических свойств используемых материалов, в том числе сорбентов и катализаторов. Эти материалы, как правило, являются дисперсными системами. Особенности дисперсных тел определяют иную, отличную от сплошных материалов, зависимость прочности от характера напряженного состояния.

Основные положения, отражающие специфику тонкодисперсных пористых тел, следующие:

1) прочность таких материалов зависит не столько от прочности первичных частиц, образующих тело, сколько от характера контактов между ними;

2) число контактов определяется размером первичных частиц и способом их упаковки - структурой;

3) крупные поры не только уменьшают число контактов в данном сечении, но и являются концентраторами напряжений и поэтому особенно резко понижают прочность;

4) подобно сплошным, пористые тела в зависимости от пути их получения характеризуются определенным распределением (макро- и микроскопических) внутренних напряжений; последние снижают прочность при эксплуатации;

5) важной характеристикой является прочность индивидуального контакта.

Основными видами механических испытаний являются: статические испытания на растяжение, сжатие, изгиб, кручение и срез; динамические испытания на ударную вязкость и ударный разрыв; испытания на выносливость, а также материалы испытывают на твердость, износ и истирание.

Рентгеновское исследование фазового состава катализаторов в условиях реакции.

Для проведения опыта в условиях катализа могут быть использованы рентгенографические камеры. На рентгенограмме можно четко проследить формирование фазового состава в условиях реакции, а также увидеть переход твердой фазы активного компонента в расплав, в жидкость при условиях реакции.

ВОПРОСЫ И ЗАДАНИЯ

1. Методы определения активности
2. Статический метод
3. Проточные (динамические) методы
4. Импульсные методы
5. Исследование структуры
6. Определение механической прочности

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Перечень основной и дополнительной литературы, необходимой для освоения дисциплины

Перечень основной литературы

1. Тарасова, Н.В. Поверхностные явления. Адсорбция Электронный ресурс : учебно-методическое пособие / Н.В. Тарасова. - Липецк : Липецкий государственный технический университет, ЭБС АСВ, 2015. - 33 с. - Книга находится в базовой версии ЭБС IPRbooks., экземпляров неограничено
2. Сосновский, В. И. Процессы и аппараты защиты окружающей среды. Абсорбция газов Электронный ресурс : Учебное пособие / В. И. Сосновский, Н. Б. Сосновская, С. В. Степанова. - Казань : Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2009. - 114 с. - Книга находится в премиум-версии ЭБС IPR BOOKS. - ISBN 978-5-7245-0514-2

Перечень дополнительной литературы

1. Колесников, И. М. Катализ и производство катализаторов / И. М. Колесников ; Рос. гос. ун-т нефти и газа им. И.М. Губкина. - М. : Техника, 2004. - 400с. : ил. - Библиогр.: с. 376-390. - Предм. указ.: с. 392-393. - ISBN 5-93969-021-1
2. Адсорбция ионогенных полимеров из растворов Электронный ресурс : Монография / В. П. Барабанов [и др.] ; ред.: В. П. Барабанов, С. В. Крупин. - Казань : Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2014. - 252 с. - Книга находится в премиум-версии ЭБС IPR BOOKS. - ISBN 978-5-7882-1638-6

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины:

1. <http://window.edu.ru/> – Единое окно доступа к образовательным ресурсам.
2. www.biblioclub.ru – Электронно-библиотечная система «Университетская библиотека онлайн».
3. catalog.ncstu.ru – Электронный каталог фолиант СКФУ
4. www.library.stavsu.ru – Электронная библиотека и электронный каталог научной библиотеки СКФУ