

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 «Научные основы катализа и адсорбции»

для студентов очной формы обучения

направления подготовки

18.03.01 Химическая технология

Направленность (профиль) Технология неорганических веществ

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ФГОС ВО и рабочей программы дисциплины «Научные основы катализа и адсорбции». Указания предназначены для студентов очной формы обучения направления подготовки 18.03.01 Химическая технология направленность (профиль) Технология неорганических веществ. Содержат основные разделы изучаемого теоретического материала, перечень вопросов необходимых для проработки, а также список рекомендуемой литературы.

Составители

Е.В. Вернигорова, старший преподаватель

Отв. редактор

Т.С. Чередниченко, канд. хим. наук

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
Лабораторная работа № 6. Определение насыпной плотности гранулированных катализаторов, адсорбентов, носителей каталитически активных веществ	37
Лабораторная работа № 7. Определение кажущейся плотности порошкообразных материалов	40
Лабораторная работа № 8. Определение истинной плотности порошкообразных материалов	42
Лабораторная работа № 9. Определение удельного объема пор твердых материалов и их пористости	43
Лабораторная работа № 10. Определение статической сорбционной емкости пористых тел по парам воды и бензола	46
Лабораторная работа № 11. Определение механической прочности гранул катализаторов, адсорбентов, носителей каталитически активных веществ в статическом режиме	49
Список использованных источников	53

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):

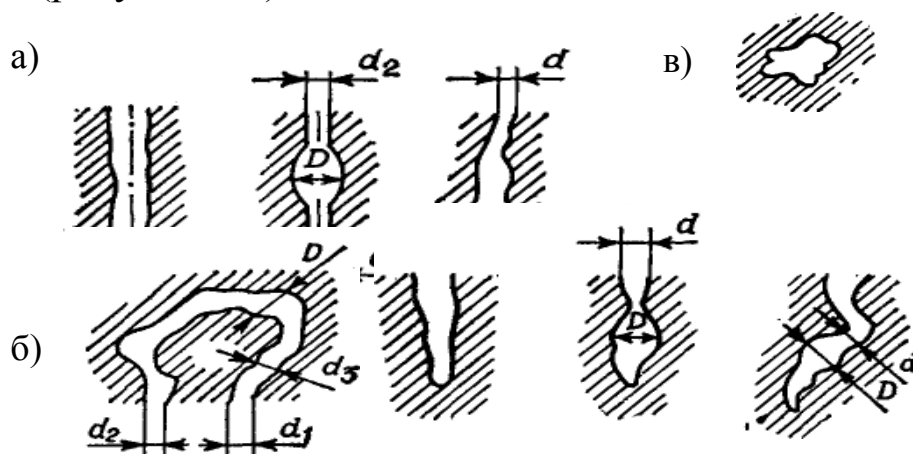


Рисунок 1.1 – Типы пор: а–открытые сквозные; б–открытые тупиковые; в–внутренние замкнутые

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, м³;

V_T – объем твердого скелета или матрицы, м³;

V – удельный (общий объем единицы массы) пористого тела, м³.

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, м³;

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 см³, предварительно взвешенный на технических весах, насыпать 300 см³ 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 стаканы емкостью 100 см³, 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 см³ отмерить по 25 см³ 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 ± 10 °С.

2.1.3 Из высушенных проб мерным цилиндром при слабом встряхивании отмерить по 10 см³ угля различных фракций.

2.1.4 Аккуратно количественно перенести пробы в соответствующие, заранее взвешенные химические стаканы ёмкостью 100 см³. 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.

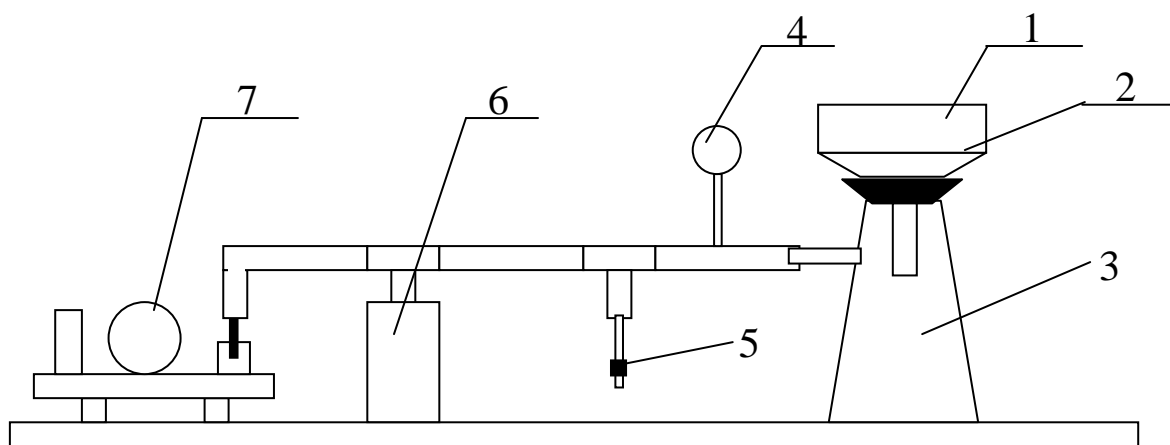
2.2.3 Поставить колбу с углем и водой на электроплитку. При закипании воды засечь время по часам и проводить адсорбцию жидкой воды на активированном угле при кипячении навески угля в течение 15 минут (по часам).

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 твердого адсорбента (угля) после адсорбции воды, г.

Таблица 2.1 – Фракционный ситовый анализ адсорбента

№ сита	Размер частиц, $d \cdot 10^3, \text{ м}$	Навеска адсорбента, г	Масса стакана, г	Масса стакана с фракцией, г	Масса фракции $m_i, \text{ г}$	Массовая доля фракции $\omega_i, \%$
1						
2						
3						
4						

Таблица 2.2 – Данные для расчета удельного объема пор

№ сита	Размер частиц фракции, $d \cdot 10^3, \text{ м}$	Масса стакана, г	Масса угля до адсорбции воды, $m_0, \text{ г}$	Масса угля после адсорбции воды $m_1, \text{ г}$	Удельный объём пор $V_{II}^{уд} \cdot 10^3, \text{ м}^3/\text{кг}$
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 250см^3 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. $V(\text{CH}_3\text{COOH})=50\text{ см}^3$ (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 $3-5\text{см}^3$.

4.2 Из каждого фильтрата стандартной серии отобрать по две аликвоты уксусной кислоты по 10 см^3 (пипеткой) в конические колбы ёмкостью 250см^3 , добавить по 50см^3 дистиллированной воды (цилиндром) и одной капле 1%-ного раствора фенолфталеина.

4.3 Установить концентрацию уксусной кислоты после адсорбции $C_1^{\text{устан}}(\text{CH}_3\text{COOH})$ в каждом фильтрате титрованием раствором NaOH с концентрацией $C(\text{NaOH}) = 1,0\text{ моль/дм}^3$ 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 CH_3COOH на активированном угле

№ п/п	До адсорбции	После адсорбции		Адсорбция a , моль/кг	Ёмкость насыщ. монослоя a_∞ , моль/кг	Удельная пов-ть $S_{уд} \cdot 10^{-3}$ $\text{м}^2/\text{кг}$
	Концентрация установл. $C_1^{\text{устан}}(\text{CH}_3\text{COOH})$ моль/дм ³	Объём $V(\text{NaOH})$ на титрование, см^3	$C^1(\text{CH}_3\text{COOH})$ 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):

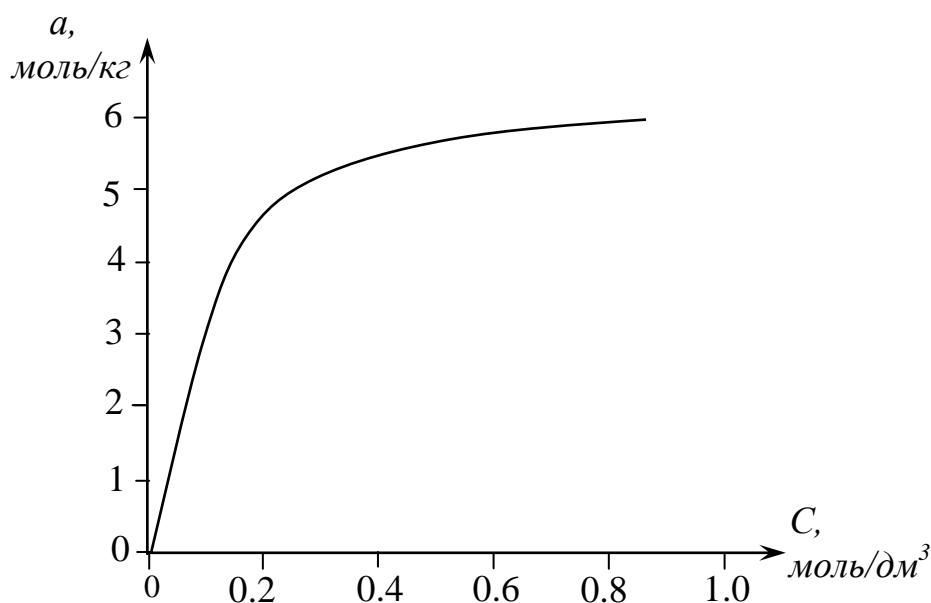


Рисунок 2.2 – Изотерма адсорбции уксусной кислоты на активированном угле

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 – CH_3COOH 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.

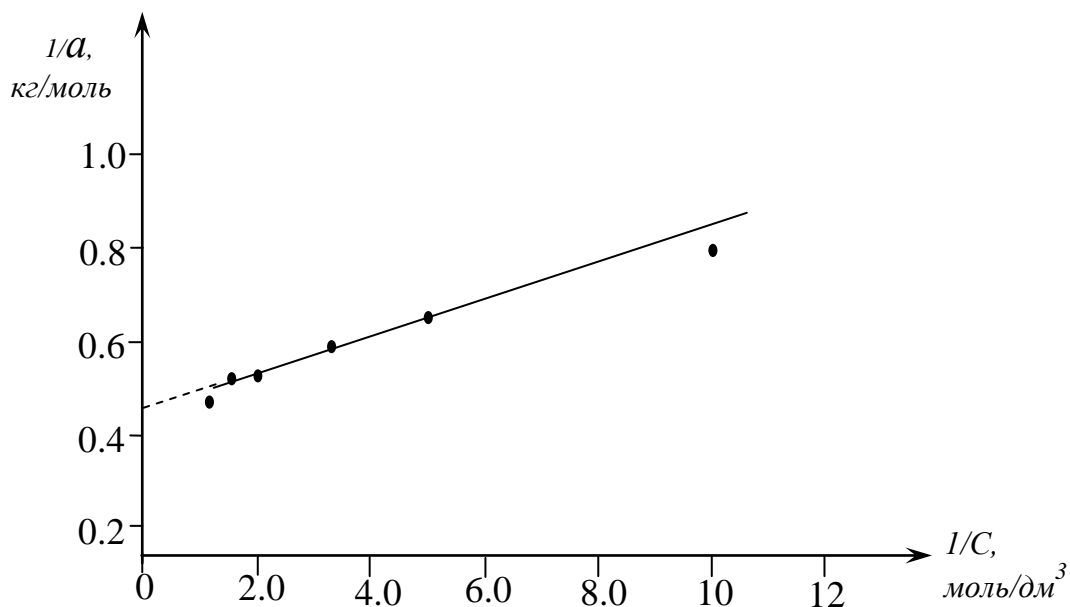


Рисунок 2.3 – Линейная форма изотермы адсорбции Ленгмюра

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 уравнительная.
- 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.

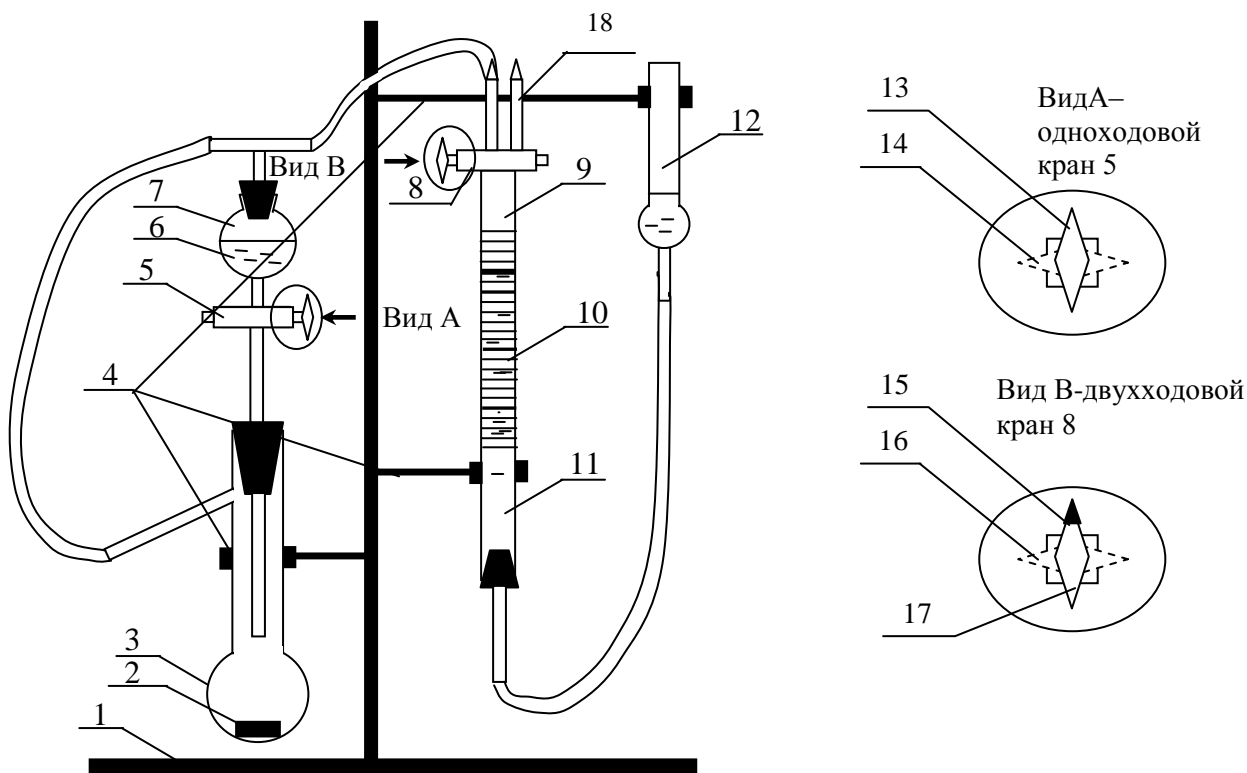
ХОД РАБОТЫ

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).

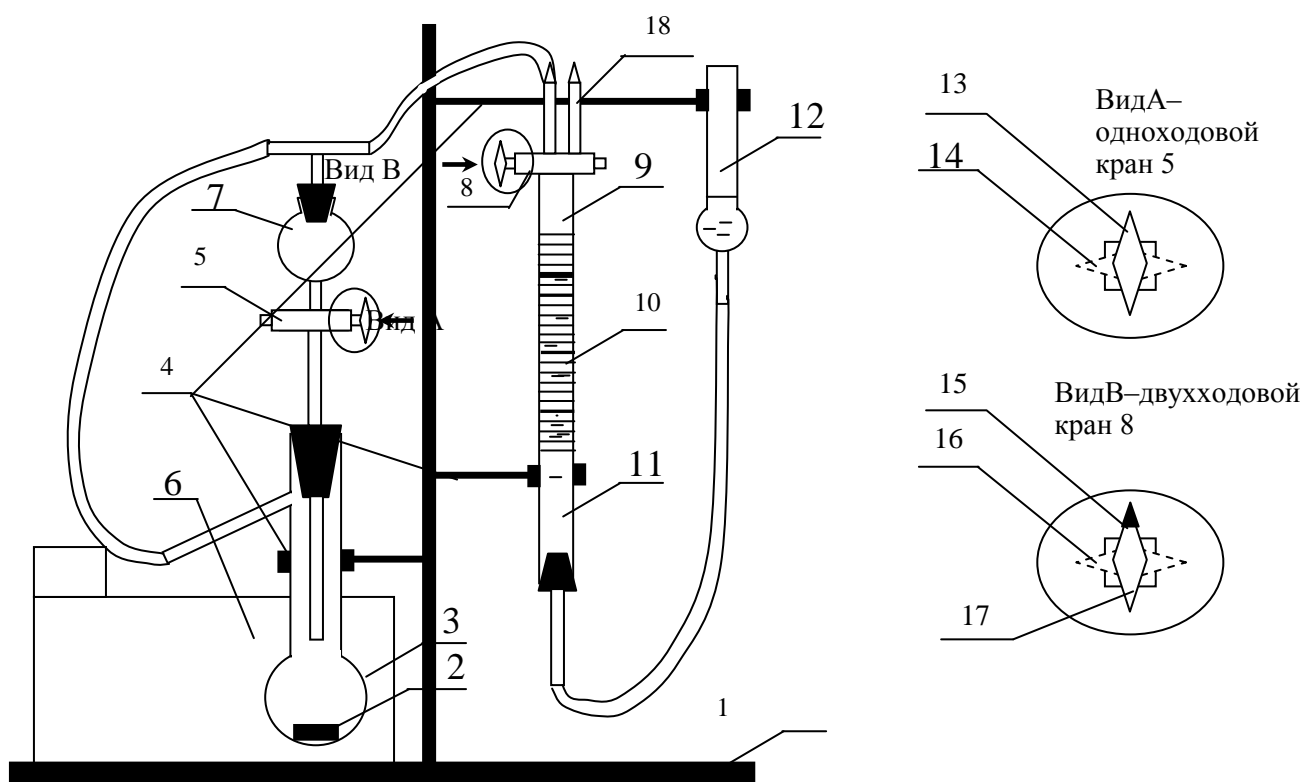
4.6 Проверить установку на герметичность. Для чего:

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 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 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 50см³ 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 50см³ по шкале 10 путем перемещения в вертикальном направлении уравнивательной склянки 12 в лапке-держателе 4. Добившись необходимого значения (50см³) по шкале бюретки, уравнивательную 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:

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

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					

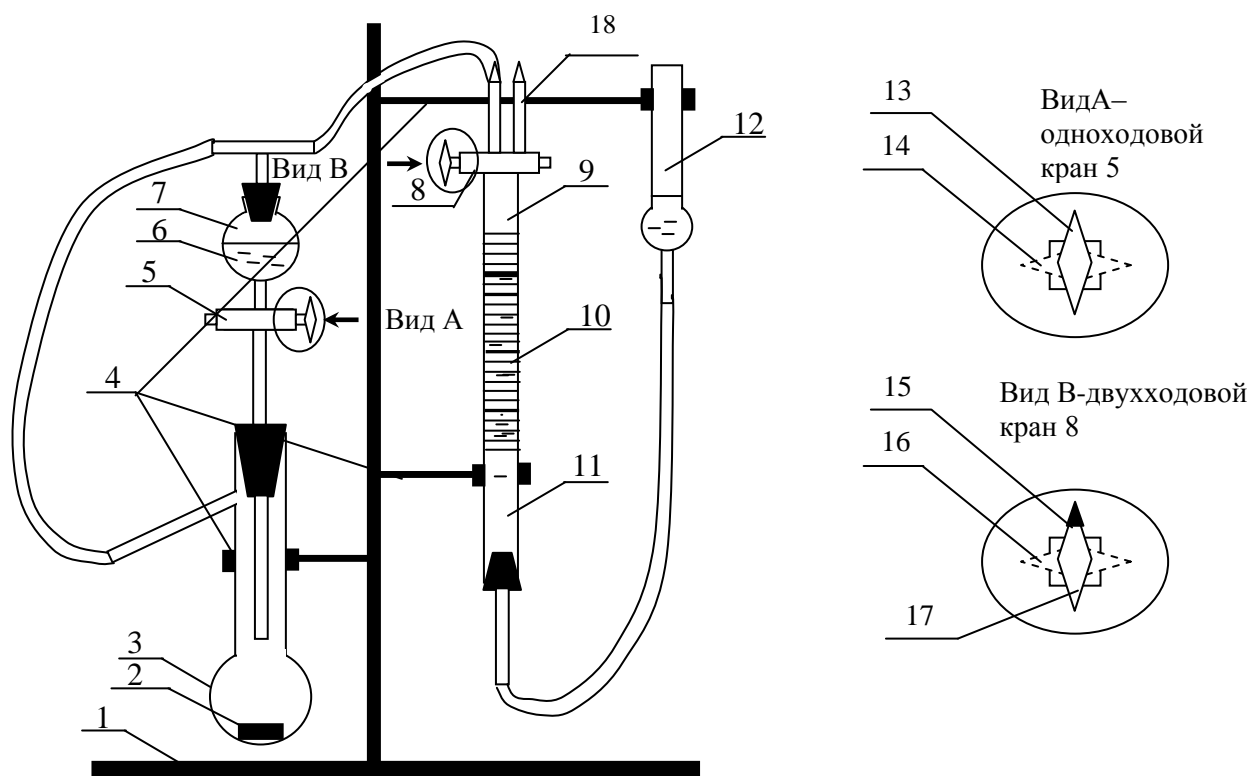
2 Подготовка лабораторной установки к работе

- 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 уравнительной 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 уравнительной склянки 12 в лапке-держателе 4. Добившись необходимого значения уровня 50см^3 , уравнительную 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.

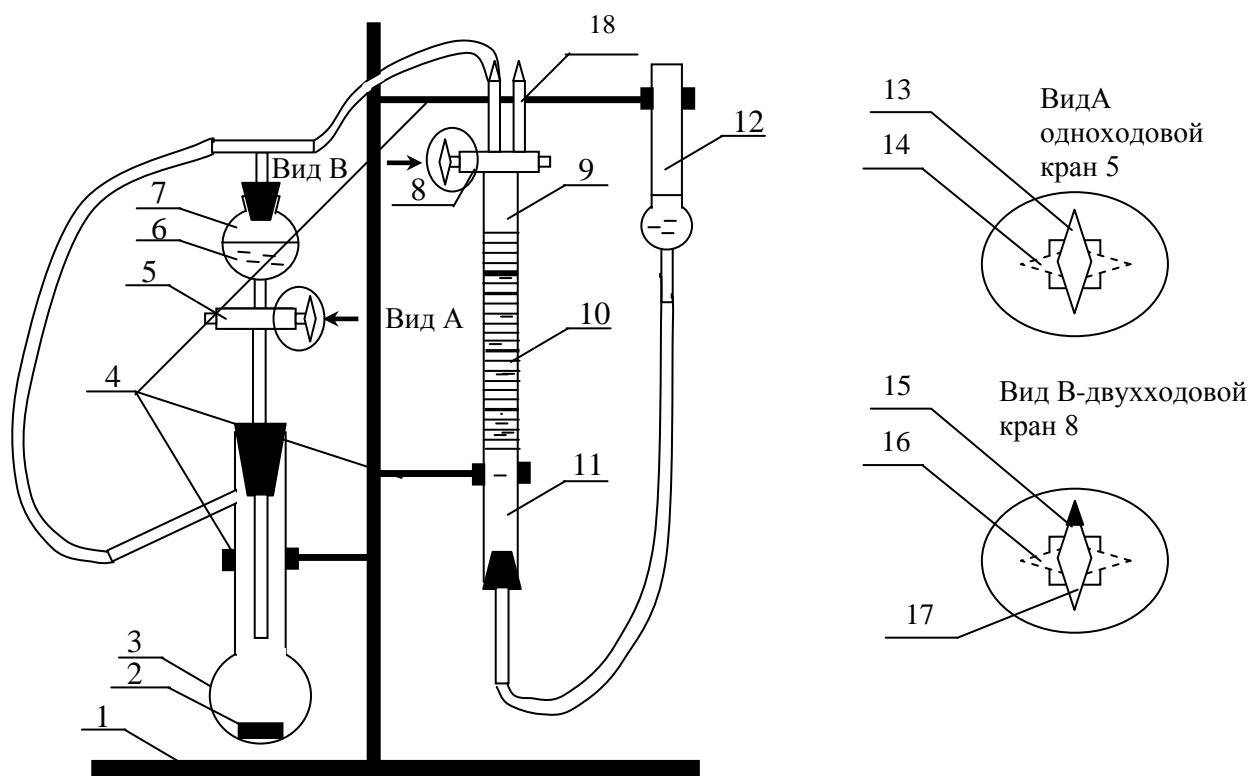
2.2 На технических весах взвесить две навески катализатора MnO_2 в соответствии с указанием преподавателя. Поместить первую навеску катализатора MnO_2 в колбу Вюрца.

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 Промотеры 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.

Лабораторная работа № 6
ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАСЫПНОЙ ПЛОТНОСТИ
ГРАНУЛИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ,
АДСОРБЕНТОВ, НОСИТЕЛЕЙ
КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

Цель работы – исследование влияния формы и размеров гранул образцов на их насыпную плотность.

Отчет должен содержать:

- 1) краткое изложение методики выполненных работ;
- 2) сводную таблицу экспериментальных и расчетных данных;
- 3) обсуждение полученных результатов и выводы.

Сущность работы и порядок ее выполнения. Насыпную плотность твердых материалов принято определять в сухом состоянии. Для этого пробы сушат в шкафу при температуре не ниже 150°C. Если влажность проб известна, то определения проводят без сушки, вводя соответствующие поправки их массы.

Помещают материал в предварительно взвешенный с точностью до 0,01 г мерный цилиндр вместимостью 100 мл с отношением высоты к внутреннему диаметру не менее 10 : 1. По мере наполнения слой уплотняют, осторожно постукивая цилиндр о деревянную подставку или с помощью вибратора. Цилиндр заполняют до метки 100 мл, считая по верху слоя шариков. Затем цилиндр дополнительно постукивают, чтобы убедиться в хорошем уплотнении частиц, и, если нужно, досыпают катализатор. Взвешивают цилиндр с пробой на технических весах, рассчитанных на нагрузку до 500 г, и вычисляют насыпную плотность:

$$\rho_n = \frac{m}{V_m}$$

Лабораторная работа № 7

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЖУЩЕЙСЯ ПЛОТНОСТИ ПОРОШКООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Цель работы – определение кажущейся плотности порошкообразных пористых материалов, отличающихся химическим и фазовым составом.

Сущность работы и порядок ее выполнения. Наиболее распространенным способом определения кажущейся плотности порошкообразных материалов является водяной метод. Определение проводят следующим образом.

В коническую плоскодонную колбу вместимостью 100 мл, закрывающуюся пришлифованной пробкой, в которую вставлен термометр, помещают 10–25 г твердого материала, высушенного до постоянной массы при 150°C. Одновременно в колбу быстро добавляют из бюретки 4–10 мл дистиллированной воды в зависимости от навески образца и закрывают пробкой. Объем воды должен быть несколько меньше ожидаемого объема пор. Для большей точности цена деления бюретки должна быть равна 0,1 мл. Закрывают колбу и энергично встряхивают ее для равномерного увлажнения материала, затем охлаждают водой из-под крана до температуры опыта (20–25°C). Охлаждение необходимо, т. к. при смачивании возможно существенное разогревание катализатора. Затем проводят «титрование». Для этого воду для насыщения пор подают из той же бюретки вначале порциями по 0,4–0,5 мл, а к концу «титрования» – по 0,15–0,20 мл. После каждого добавления воды содержимое энергично перемешивают, встряхивая колбу. Одновременно ее быстро наклоняют для проверки сыпучести порошка. Если материал обладает сыпучестью, то «титрование» продолжают. В случае когда при наклоне колбы катализатор легко отстает от ее дна в виде влажного слоя, это значит, что порошок «перетитрован» и опыт необходимо повторить.

Заполнение пор считается законченным и нормальным, если при наклоне и переверачивании колбы порошок свободно не сыпается, а покрывает дно колбы плотным слоем, не отстающим от дна в течение 2 с. Процесс увлажнения («титрование») проводят

медленно (не менее 15 мин) для полного завершения заполнения пор катализатора.

Процесс насыщения порошкообразного катализатора водой дает возможность получить одновременно данные, которые могут быть использованы для вычисления удельного объема пор и истинной плотности катализатора. Поэтому во время анализа следует записывать количество воды, израсходованной на «титрование».

Объем материала определяют смешением его с известным количеством воды. Для этого насыщенную навеску количественно переносят из колбы для «титрования» в пустую мерную колбу вместимостью 100 мл. Чтобы порошок был более подвижным, в колбу для «титрования» доливают около 25 мл воды из бюретки. После этого объем воды в мерной колбе доводят точно до метки из той же бюретки и записывают общее количество воды, израсходованной на смешение.

Объем навески (V_n) вычисляют по уравнению

$$V_n = 100 - V_b, \quad (52)$$

где 100 – вместимость мерной колбы, мл; V_b – объем воды, взятой из бюретки, см^3 .

Кажущуюся плотность рассчитывают как отношение массы навески к ее объему:

$$\rho_k = \frac{m}{V_n}, \quad (53)$$

где V_n – объем навески, рассчитанный по уравнению (52), см^3 .

Отчет должен содержать:

- 1) краткое изложение методики выполненных работ;
- 2) сводную таблицу экспериментальных и расчетных данных;
- 3) обсуждение полученных результатов и выводы.

Лабораторная работа № 8

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИСТИННОЙ ПЛОТНОСТИ ПОРОШКООБРАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Цель работы – исследование влияния химического, фазового, дисперсного состава твердых материалов на их истинную плотность.

Сущность работы и порядок ее выполнения. Для определения истинной плотности твердого материала обычно используют пикнометрический метод, широко распространенный в практике анализа пористых веществ. Он основан на вытеснении из пор твердого вещества ртути, воды, низших спиртов, легких углеводородов и инертных газов, в частности гелия.

Точность метода зависит главным образом от полноты насыщения пор твердого вещества жидкостью или газом. Поэтому для облегчения ее доступа в поры анализируемые вещества должны быть предварительно растерты в тонкий порошок.

Для определения истинной плотности материалов наиболее удобно применять воду, если она не приводит к растворению или набуханию частиц. При ее использовании получают результаты, практически совпадающие с наиболее точными данными анализа с применением гелия.

Навеску 1–5 г тщательно растертого в порошок и высушенного до постоянной массы при 150°C катализатора помещают в предварительно взвешенный пикнометр вместимостью 10–50 мл. Катализатор насыпают в пикнометр через воронку с оттянутым концом, следя за тем, чтобы частицы не попадали на стенки шейки пикнометра. Пикнометр закрывают пробкой, взвешивают с точностью до 0,0002 г и вычисляют массу взятой навески.

После этого навеску образца заливают в пикнометре до метки водой и кипятят при 80–90°C в течение 20–30 мин. Во время кипения воздух удаляется из пор, которые, в свою очередь, заполняются водой. Затем пикнометр слегка встряхивают для окончательного удаления пузырьков воздуха, выдерживают его в термостате 30 мин при $(20 \pm 0,1)^\circ\text{C}$ и заполняют водой до метки. Пикнометр вытирают досуха и вновь взвешивают с той же точностью. Перед засыпкой материала взвешивают пикнометр с водой.

Истинную плотность вычисляют по формуле

$$\rho_{\text{н}} = \frac{m_{\text{н}}}{m_1 + m_{\text{н}} - m_2 \rho_{\text{в}}}, \quad (54)$$

где $m_{\text{н}}$ – навеска, г; m_1 – масса пикнометра с водой, г; m_2 – масса пикнометра с навеской и водой, г; $\rho_{\text{в}}$ – плотность воды в условиях опыта, г/см³.

Отчет должен содержать:

- 1) краткое изложение методики выполненных работ;
- 2) сводную таблицу экспериментальных и расчетных данных;
- 3) обсуждение полученных результатов и выводы.

Лабораторная работа № 9

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОГО ОБЪЕМА ПОР ТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИХ ПОРИСТОСТИ

Определение поровой характеристики катализаторов. Поровая характеристика необходима для представления о диффузионных процессах, протекающих внутри объема частиц катализаторов. От пористости частиц, размеров и формы внутренних пор в значительной степени зависит их доступность реагирующим молекулам исходных реагентов и вывод продуктов реакции.

Цель работы – исследование влияния химического, фазового, дисперсного состава пористых материалов на удельный объем пор и пористость.

Отчет должен содержать:

- 1) краткое изложение методики выполненных работ;
- 2) сводную таблицу экспериментальных и расчетных данных;
- 3) обсуждение полученных результатов и выводы.

Сущность работы и порядок ее выполнения. Удельным объемом пор (V_y) пористых материалов называется отношение суммарного объема пор внутри частиц ($V_{\text{п}}$) навески к ее массе ($m_{\text{н}}$):

$$y = \frac{V_{\text{п}}}{m_{\text{н}}}.$$

Удельный объем пор может быть найден двумя способами – непосредственным измерением или расчетом, если известны истинная и кажущаяся плотность материала.

Объем пор измеряют, заполняя их жидкостью, как при определении кажущейся плотности. Однако следует помнить, что при этом определяется лишь суммарный объем тех пор, которые доступны для молекул жидкости. Поэтому для пропитывания следует выбирать низкомолекулярные смачивающие жидкости, особенно при анализе узкопористых катализаторов.

Наибольшее распространение имеет водяной метод. Применяемая аппаратура и способ пропитывания частиц водой аналогичны используемым для определения кажущейся плотности катализаторов. Разница лишь в том, что в данном случае нужно знать только массу навески и объем или массу воды, необходимой для насыщения навески. Определение проводят следующим образом.

Навеску 1–5 г высушенного до постоянной массы при 150°C пористого гранулированного катализатора или адсорбента, взвешенную с точностью 0,0002 г, пропитывают водой. После удаления избытка воды, собирающейся в местах контакта частиц, навеску переносят в предварительно взвешенный сухой стакан и вновь взвешивают с той же точностью. Если плотность воды в условиях опыта практически равна единице, то удельный объем пор (V_y) находят по уравнению

$$V_y = \frac{(m_1 - m_n)}{m_n \cdot 1},$$

где m_1 – масса навески, насыщенной водой, г; m_n – масса сухой навески, г; 1 – плотность воды, г/см³.

Удельный объем пор порошкообразного материала определяют титрованием водой, как при определении кажущейся плотности.

Если для исследуемого материала известны значения истинной и кажущейся плотностей, то удельный объем пор может быть найден по уравнению

$$V_y = \frac{1}{\rho_k} - \frac{1}{\rho_n}.$$

Расчет пористости твердых материалов. Пористость катализаторов как показатель их физических свойств принята для характеристики поровой структуры частицы. Она определяется из соотношения суммарного объема внутренних пор частиц навески ($V_{\text{п}}$) к объему частиц навески ($V_{\text{н}}$):

$$\alpha = \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{н}}}.$$

Абсолютное значение этого отношения выражает долю пустот в объеме частиц.

Значение пористости катализаторов находят расчетным путем. Для этого можно воспользоваться, например, результатами определения кажущейся плотности и удельного объема пор, методы определения которых описаны в предыдущих работах.

Зависимость между удельным объемом пор, кажущейся плотностью и величиной пористости легко может быть установлена исходя из приведенного выше соотношения:

$$\alpha = \frac{V_{\text{п}}}{V_{\text{н}}} = \frac{V_{\text{п}} m_{\text{н}}}{V_{\text{н}} \rho_{\text{у к}}}.$$

$$V_{\text{н}} \quad m_{\text{н}} \rho_{\text{к}}$$

Отчет должен содержать:

- 1) краткое изложение методики выполненных работ;
- 2) сводную таблицу экспериментальных и расчетных данных;
- 3) обсуждение полученных результатов и выводы.

Лабораторная работа № 10

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАТИЧЕСКОЙ СОРБЦИОННОЙ ЕМКОСТИ ПОРИСТЫХ ТЕЛ ПО ПАРАМ ВОДЫ И БЕНЗОЛА

Определение сорбционной емкости пористых тел. Адсорбцию газов и паров на твердых телах измеряют статическими и динамическими методами. В статических методах адсорбент помещают в атмосферу газа или пара и после установления равновесия измеряют равновесное давление, температуру и количество поглощаемого адсорбата. Измерение величины адсорбции производят или по привесу адсорбента (весовой метод) или по разности между введенным количеством адсорбата и количеством, оставшимся в равновесной газовой фазе (объемный метод). В динамических методах через слой адсорбента до установления равновесия пропускают смесь адсорбата с практически неадсорбирующимся газом-носителем. Предварительно путем вакуумирования и нагрева адсорбент освобождают от ранее адсорбированных веществ.

Одним из разновидностей весового метода является эксикаторный метод, применяемый в заводской практике для контроля качества гидрофильных адсорбентов и солей при их производстве. Сущность его состоит в насыщении помещенной в бюкс навески адсорбента парами адсорбата (воды, бензола), заданная концентрация которых обеспечивается насыщенными растворами, например серной кислоты. Величина адсорбции определяется по разности массы бюкса с адсорбентом после насыщения и после регенерации.

Цель работы – определение статической сорбционной емкости различных видов катализаторов, адсорбентов, носителей каталитически активных веществ.

Сущность работы и порядок ее выполнения. Метод основан на определении величины полного насыщения парами адсорбата (вода, бензол) в стандартных условиях.

Берут 1,5–2,0 г порошкообразного материала, помещают в тигель и прокаливают при $T = 450\text{--}500^\circ\text{C}$ в течение 2–3 часов, после чего охлаждают в эксикаторе до $100\text{--}150^\circ\text{C}$ и помещают в пробирку, плотно закрывают резиновой пробкой и охлаждают до комнатной температуры.

Готовят растворы:

– H_2SO_4 ($64,5 \pm 0,5$) мас. %;

– смесь (50% бензола, 50% вазелинового масла).

Заполняют эксикаторы растворами до уровня 100 мм. После 200 анализов растворы заменяют.

В предварительно взвешенные бюксы берут по две навески образцов (0,1–0,3 г с точностью до четвертого знака, материал насыпают тонким слоем), помещают в эксикаторы и плотно закрывают крышкой. В эксикатор с кислотой ставят бюкс с $2\text{--}3\text{ см}^3$ дистиллированной воды (после испытания остается несколько капель).

Навески образцов выдерживают в эксикаторе не менее 5 часов при температуре в помещении (23 ± 4) $^\circ\text{C}$, после чего бюксы закрывают крышками и взвешивают с точностью до четвертого знака.

Статическая сорбционная емкость ($\text{см}^3/\text{г}$) рассчитывается как

$$A = \frac{m_a}{m_n \rho},$$

где m_a – масса поглощенного адсорбата (паров воды, бензола), г;
 m_n – масса навески, ρ – плотность воды (бензола), $\text{г}/\text{см}^3$.

Отчет должен содержать:

- 1) краткое изложение методики выполненных работ;
- 2) сводную таблицу экспериментальных и расчетных данных;
- 3) обсуждение полученных результатов и выводы.

Лабораторная работа № 11

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ ГРАНУЛ КАТАЛИЗАТОРОВ, АДСОРБЕНТОВ, НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ В СТАТИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Структурно-механические свойства гранул, прочность, истираемость, упругость, эластичность зависят от способа гранулирования и параметров технологического режима, определяющих физико-

химическую структуру гранул, их форму и размер. Так, например, катализатор марки СВД для окисления SO_2 в SO_3 производится в виде трубки и ребристой трубки. Характеристика указанной марки ванадиевых катализаторов окисления сернистого ангидрида представлена в приложении 6. Размеры зерен данных катализаторов (для марок СВД (КД), СВНТ (КД) – низкотемпературный катализатор, СВД (КД, К) – промотированный цезием, разработан специально для работы при низких температурах) и их механическая прочность представлены в приложении 7.

Цель работы – определение механической прочности различной формы и размера гранул катализаторов, адсорбентов, носителей каталитически активных веществ в статическом режиме.

Сущность работы и порядок ее выполнения. Определение разрушающего усилия осуществляется на прессе настольного типа ПРГ-1-70, предназначенном для визуального контролируемого статического испытания образцов. Пресс представляет собой гидростатический мультипликатор усилия с ручным приводом.

Принцип действия. Пресс ручной гидравлический ПРГ-1-70 представлен на рис. 9. Момент, воздействующий на рукоятку 1, передается на рабочий винт 2, который совместно с гайкой 3 преобразует вращательное движение рукоятки в перемещение нагнетательного плунжера 4, который создает давление масла в корпусе 5. Давление воздействует на силовой плунжер 6, который защищен рабочей плитой 7. Диаметр силового плунжера зависит от типа прессы. Образец устанавливается на рабочую плиту и сверху прижимается опорной плитой 8. Самоустановка опорной плиты в процессе нагружения обеспечивается шариком 9. Для изменения величины рабочего пространства служит регулировочный винт 10, установленный на траверсе 11. Траверса закреплена на колоннах 12. Развиваемое силовым плунжером усилие, пропорциональное давлению в корпусе, визуальным образом контролируется по показаниям измерителя силы цифрового 18 (далее ИСЦ). Допускается фиксация прессы к рабочей поверхности стола винтами через отверстия диаметром 9 мм в основании 17 или струбциной (при их отсутствии).

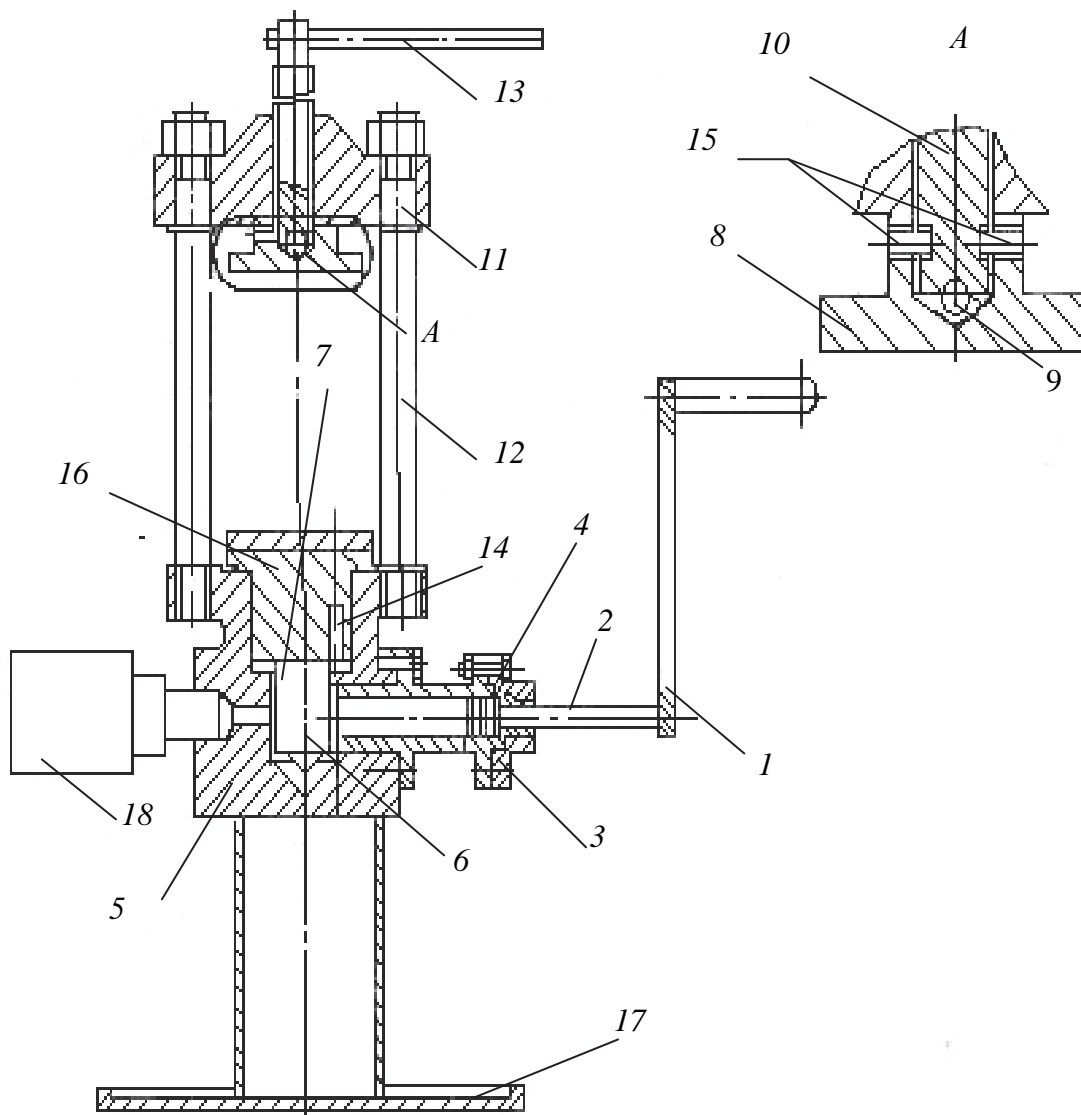


Рис. 9. Пресс гидравлический ПРГ-1-70:

1 – рабочая рукоятка; 2 – рабочий винт; 3 – гайка; 4 – нагнетательный плунжер; 5 – корпус; 6 – силовой плунжер; 7 – рабочая плита; 8 – опорная плита; 9 – шарик; 10 – регулировочный винт; 11 – траверса; 12 – колонна; 13 – регулировочная рукоятка; 14 – винт-заглушка; 15 – винт-фиксатор; 16 – силовой плунжер; 17 – основание; 18 – измеритель силы цифровой

Порядок выполнения работы. Испытание образцов осуществляется после установки рукоятки и заливки масла и выполняется в следующем порядке.

1. Включить ИСЦ 18.

2. Отвернуть регулировочный винт 10, обеспечив достаточный просвет для установки образца между рабочей 7 и опорной плитами 8.

3. Отвернуть рабочий винт 2 до упора.
4. Убедиться, что рабочая плита 7 находится в крайнем нижнем положении.
5. Установить образец в центре прижимного стола.
6. Опустить с помощью регулировочного винта 10 опорную плиту 8 до соприкосновения с образцом, вращением регулировочной рукоятки 13 по часовой стрелке.
7. Провести нагружение образца до его разрушения, равномерно вращая рабочую рукоятку 1 по часовой стрелке.
8. Отвернуть регулировочный винт 10, обеспечив достаточный просвет для съема рабочей плиты 7 с обломками образца.
9. Снять рабочую плиту 7 и удалить остатки разрушенного образца.
10. Вернуть обратно рабочую плиту 7.

ВНИМАНИЕ! После завершения серии испытаний ИСЦ следует отключить.

Для исследования механической прочности отбирают 10–15 образцов гранул и проводят определение разрушающего усилия каждой гранулы. Показания измерителя силы цифрового ИСЦ записывают в рабочую тетрадь. Среднее значение разрушающего усилия рассчитывают как отношение суммы усилия F образцов к числу измерений:

$$F_{\text{ср}} = \frac{\sum F}{n}, \quad (61)$$

где $\sum F$ – суммарное число показаний измерителя ИСЦ; n – число измерений на прессе.

Прочность находят как отношение среднего разрушающего усилия F образцов к площади сечения гранулы, по которому происходит разлом:

$$P = \frac{F_{\text{ср}}}{S}.$$

Указание мер безопасности.

1. Не допускается эксплуатация пресса лицами, не прошедшими инструктаж по технике безопасности на рабочем месте.
2. Перед началом работ необходимо удостовериться в отсутствии внешних повреждений корпуса и элементов изделия.

3. Перед каждой серией испытаний необходимо проверить легкость хода и отсутствие заусениц, трещин, раковин на резьбовых поверхностях рабочего 2 и регулировочного 10 винтов, а также надежность затяжки опорной плиты 8 винтами-фиксаторами 15.

4. Устанавливать пресс необходимо на горизонтальной поверхности, исключающей самопроизвольное перемещение изделия в процессе работы.

5. Разборка изделия под давлением запрещена.

6. Запрещена работа изделия с неисправным ИСЦ 18.

7. При проведении работ, связанных с разрушением хрупких объектов обработки или сжатием образцов с высокой степенью податливости, следует использовать дополнительные защитные приспособления, например очки или прозрачные экраны.

8. Следует избегать ударов по элементам изделия и его эксплуатации в условиях повышенных или долговременных вибраций.

9. Допускается транспортировка прессы удержанием за рукоятку 13, при условии отсутствия ударов прессы о твердые предметы.

Отчет должен содержать:

- 1) краткое изложение методики выполненных работ;
- 2) сводную таблицу экспериментальных и расчетных данных;
- 3) обсуждение полученных результатов и выводы.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ТЕКУЩЕГО КОНТРОЛЯ ЗНАНИЙ

1. Дайте определение пористости, пористой структуры (текстуры, макроструктуры) пористых тел.
2. Почему и как пористая структура катализаторов и адсорбентов влияет на технологические показатели каталитических и адсорбционных процессов?
3. Охарактеризуйте типы пористой структуры твердых тел.
4. Существует ли зависимость между размером, объемом пор и величиной удельной поверхности пористых тел?
5. В чем суть расчета геометрии глобулярных структур?
6. Как оценить размер глобул, плотность их упаковки в структуре?
7. Охарактеризуйте внутреннюю поверхность пористого материала и метод ее определения.
8. Какая взаимосвязь между характером изотермы адсорбции и типом пористой структуры?
9. Как оценить адсорбционную способность адсорбента?
10. Как можно определить радиус пор и их распределение по размерам в пористых материалах?
11. Охарактеризуйте метод ртутной порометрии.
12. Опишите понятие оптимальная структура катализатора.
13. Какие параметры характеризуют физические свойства пористых тел
14. Какие характеристики пористых тел можно определить, используя различные типы плотности?
15. Чем отличаются насыпная, кажущаяся, истинная плотности пористых тел?
16. Поясните суть методов определения активности катализаторов.
17. Как определить размер пор пористых материалов и распределение их по размерам?
18. Чем отличаются методы определения площади поверхности пористых тел?
19. В чем сущность методов определения сорбционной емкости пористых тел?
20. Какое значение для каталитического процесса имеет прочность гранулы и как она определяется?
21. Охарактеризуйте требования к адсорбентам, используемым в промышленных установках.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

КАТАЛИЗАТОР СНМ-3А

Предназначен для синтеза метанола из водорода и оксида углерода. Применяется также для конверсии оксида углерода водяным паром. Условия эксплуатации:

Температура, °С	200–300
Давление, МПа	до 10
Срок службы, не менее	1 год

Ядами для катализатора являются соединения серы, хлора, фосфора, кремния, мышьяка. Техническая характеристика катализатора (внешний вид – цилиндрические таблетки черного цвета):

Размеры, мм:

диаметр	5–10
высота	5–10

Массовая доля, %:

CuO	48,0 ± 3,0
ZnO.....	27,5 ± 2,0
Al ₂ O ₃	7,0 ± 2,0
Fe ₂ O ₃ , не более	0,1
Na ₂ O, не более	0,06
C	1,5 ± 0,5
CO ₂ , не более	5,0

Насыпная плотность, кг/дм³, не более

1,6

Механическая прочность по образующей, МПа:

средняя	0,5
минимальная	0,26

Активность при 240°С, $\frac{\text{см}^3 \text{ метанола}}{\text{см}^3 \text{ кат. ч}}$:

при 5 МПа	1,8
при 10 МПа	4,0

Содержание метанола в сырце, мас. %

96,0

Коэффициент термоустойчивости – доля активности после перегрева при 370°С:

при 5 МПа	0,70
при 10 МПа	0,65

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

КАТАЛИЗАТОР ПАЛЛАДИЕВЫЙ АПК-2

Предназначен для очистки реакционных газов от оксида углерода и органических соединений в стадии окисления циклогексана в производстве капролактама, а также применяется для восстановления оксидов азота до молекулярного азота в производстве азотной кислоты. Условия эксплуатации:

Температура, °С	400–550
Давление, МПа	до 0,3
Нагрузка, ч ⁻¹	10 000–15 000
Активность, %	99,0
Фактический срок службы, не менее	2,5 года

Техническая характеристика (внешний вид – таблетки цилиндрической формы темно-коричневого цвета):

Размеры, мм:

диаметр	11,0
высота	13,0

Химический состав, %

Pd	0,9–1,0
Al ₂ O ₃	носитель
Насыпная плотность, кг/дм ³	1,10–1,35
Удельная поверхность, м ² /г, не менее	4,0
Механическая прочность по торцу, МПа, не менее	15,0

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

КАТАЛИЗАТОР ЦИНКХРОМОВЫЙ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА

Условия эксплуатации:

Температура, °С	360–420
Давление, МПа	0,06
Нагрузка, ч ⁻¹	до 2,0
Степень превращения, %	до 70,0
Селективность, %	96,5–97,0
Пробег катализатора без регенерации, сут	20,0

Техническая характеристика

Состав и свойства катализатора	Значение показателей катализатора	
Внешний вид	Цилиндрическая таблетка зеленовато-желтого цвета	
Размеры, мм: диаметр	9,0	
высота	9,0	
Химический состав, %:	До восстановления	После восстановления
ZnO	55,5 ± 1,0	53,0
CrO ₃	34 ± 1	–
ZnCrO ₄	–	46,0
графит	0,7	0,9
H ₂ O	3,0	–
Насыпная плотность, кг/дм ³	2,1	1,5–1,9
Удельная поверхность, м ² /г	10,0	30,0
Пористость, %	15,0	50,0
Преобладающий радиус пор, нм	7,5	20,0
Механическая прочность по образующей, МПа	2,0	–

Активность восстановленного катализатора определяется степенью конверсии циклогексанола и выходом условного продукта в стационарных условиях: при температуре реакции 360°С, объемной скорости подачи жидкого циклогексанола 1,5 ч⁻¹ – степень превращения циклогексанола составляет 70% при селективности 0,95.

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНЫЙ КАТАЛИЗАТОР МАРКИ СТК-1

Катализатор в виде таблеток размером 5×5 мм. Характеристики:

Насыпная плотность, г/см ³	1,2
Удельная поверхность, м ² /г	25–30
Пористость, %	60–65
Преобладающий радиус пор, нм	~200; ~2000
Прочность на раздавливание, МПа	3,5
Константа скорости при 350°С, см/(г · с)	1,2–1,4
Химический состав, мас. %:	
Fe ₂ O ₃	85,0–93,0
Cr ₂ O ₃	6,5–10,0

Активной частью катализатора является магнетит Fe₃O₄. В первоначальный же состав массы входит α-Fe₂O₃ – кристаллический оксид железа ромбоэдрической структуры. Для превращения α-Fe₂O₃ в активный магнетит катализатор восстанавливают смесью, содержащей СО, Н₂, СО₂ и водяной пар. Восстановление обычно производят в цехах – потребителях катализатора. Процесс идет при 500°С и атмосферном давлении по следующим реакциям:



КАТАЛИЗАТОР НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ СО НТК-4

Катализатор выпускается в виде таблеток размером 5×5 мм состава, мас. %: CuO – 54 ± 3; Cr₂O₃ – 14,0 ± 1,5; ZnO – 11,0 ± 1,5; Al₂O₃ – 19,6 ± 2.

Характеристики катализатора:

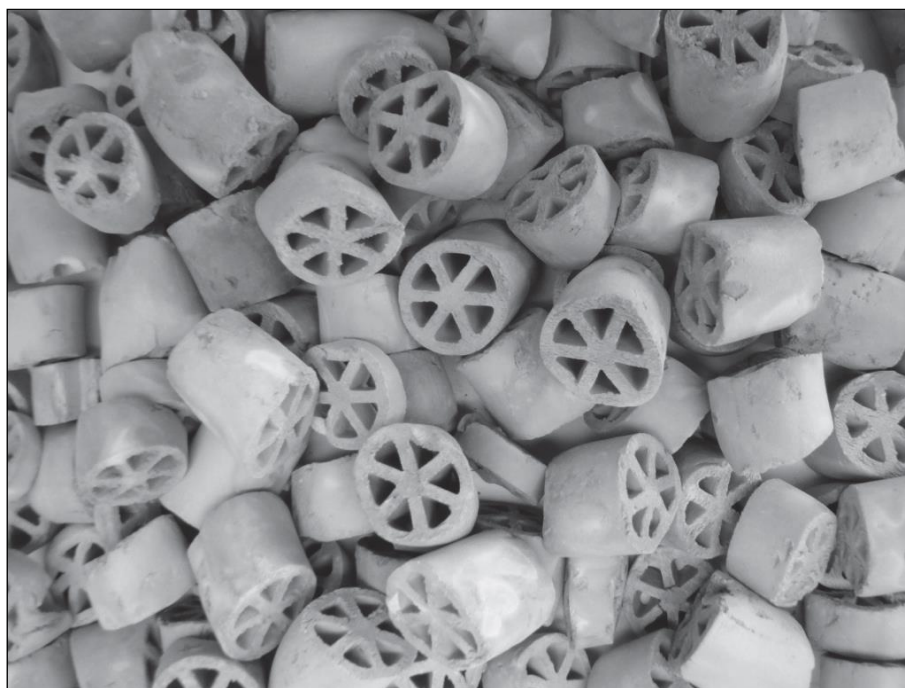
Насыпная плотность, г/см ³	1,5–1,6
Удельная поверхность, м ² /г	50–60
Пористость, %	50–60
Преобладающий радиус пор, нм	~200; ~2000
Прочность на раздавливание, МПа	35–40

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

КАТАЛИЗАТОРЫ СЕРИИ ИК-1-6М ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА В ПРОИЗВОДСТВЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

ИК-1-6М – модернизированный аналог катализатора ИК-1-6, выпускавшегося ранее Воскресенским ПО «Минудобрения».

Основным компонентом катализатора является диоксид кремния, содержание которого находится на уровне 70,0–80,0 мас. %. Промотирующей добавкой является K_2O , активным веществом – V_2O_5 . Константа скорости реакции при 420°C составляет не менее $0,7 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$, при 485°C равна или более $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1} \cdot \text{Па}^{-1}$.



Освоен выпуск марок: высокотемпературный ИК-1-6М (ВТ), низкотемпературные ИК-1-6М (НТ), ИК-1-6 (НТ), ИК-1-6М (Ц).

ПРИЛОЖЕНИЕ 6

КАТАЛИЗАТОРЫ МАРКИ СВД ОКИСЛЕНИЯ СЕРНИСТОГО АНГИДРИДА

СВД(КД) – УНИВЕРСАЛЬНЫЙ КАТАЛИЗАТОР

Работает в широком диапазоне температур 420–630°C и выдерживает кратковременное повышение температур до 650°C; оптимален для применения во всех слоях контактного аппарата (КА).

Наиболее устойчив при работе с переменными нагрузками; выдерживает продолжительные остановки КА, не требует повышенного внимания и осторожности при эксплуатации в жестких условиях.

Температура зажигания – 420°C, для специальной марки – 390°C, каталитическая активность при температуре 485°C составляет 83,0–87,0%.

СВНТ(КД) – НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЙ КАТАЛИЗАТОР, МОДИФИКАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА СВД(КД)

Наряду со свойствами марки СВД(КД) обеспечивает повышение активности при использовании в 3, 4 и 5-м слоях КА.

Предназначен специально для обеспечения высокой активности в тех случаях, когда преобладает сернистый ангидрид и температуры значительно ниже, чем в верхних слоях.

Улучшает полную конверсию при обычных загрузках, обеспечивая активность на 25% выше, чем катализатор СВД(КД), что также ведет к увеличению производительности.

Температура зажигания – 390–400°C (температура активации 370–380°C), при 420°C – 35,0–40,0%, при 485°C – 83,0–85,0%.

СВД(К-Д,К) – ПРОМОТИРОВАННЫЙ ЦЕЗИЕМ КАТАЛИЗАТОР, РАЗРАБОТАН СПЕЦИАЛЬНО ДЛЯ РАБОТЫ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Обеспечивает повышение степени конверсии при загрузке на всех слоях аппаратов, как следствие, повышение производительности систем, уменьшение выбросов диоксида серы.

Применение марки СВД(К-Д,К) гарантирует:

- более низкие температуры на входе в слой;
- уменьшение времени для запуска (начала реакции);
- улучшенные характеристики при высоких температурах;
- устойчивость к низкотемпературной дезактивации.

Температура зажигания СВД(К-Д,К) – 360°C (температура активации 330°C), каталитическая активность при 420°C не менее 50%, при 485°C не менее 85%.

Загружается во все слои контактных аппаратов, наиболее эффективно применение в 3, 4 и 5-м слоях КА при одинарном и двойном контактировании.

В верхней части 1-го слоя – при необходимости максимально низкой температуры газа на входе в аппарат, в верхней части 2-го слоя – при подаче «холодного» газа.

ПРИЛОЖЕНИЕ 7

Влияние типа гранул ванадиевого катализатора различных марок на их механическую прочность

Форма гранулы	Цилиндрическая гранула	Трубка	Ребристая гранула	Ребристая трубка	Сотовая гранула
Диаметр наружный, мм	5,0 ± 0,5	8,0 ± 1,0	5,0 ± 0,5	8,0 ± 1,0	15,0 ± 1,5
	6,5 ± 0,5	10,0 ± 1,0	8,0 ± 1,0	10,0 ± 1,0	20,0 ± 2,0
		20,0 ± 0	10,0 ± 1,0	13,0 ± 1,5	30,0 ± 3,0
		30,0 ± 3,0		20,0 ± 2,0 30,0 ± 3,0	
Толщина стенки соответственно наружному диаметру, мм	–	2,0 ± 0,5	–	–	2,5 ± 1,5
		2,5 ± 0,5			3,0 ± 1,0
		6,5 ± 1,0			4,0 ± 1,0
		8,0 ± 2,0			
Механическая прочность (разрушающее усилие при раздавливании по образующей), МПа	Не менее 1,2	0,8	Не менее 1,0	0,8	1,0
		0,8		0,8	0,8
		0,35		0,6	0,75
		0,3		0,4	
				0,3	

Цилиндрическая гранула – универсальная форма зерна катализатора, имеет увеличенное отношение поверхности к объему зерна.

Обеспечивает эффективное распределение газа на всех слоях контактного аппарата.

Обладает высокой механической прочностью, менее подвержена истиранию и дроблению, что приводит к увеличению срока службы и снижению потерь при просеивании.

Размеры гранул позволяют регулировать перепад давления в слое катализатора.

Ребристая гранула предназначена для тех случаев, когда в первом слое требуется снизить гидравлическое сопротивление, но скорость газа слишком мала. Применение ребристой гранулы в такой ситуации становится предпочтительнее.

Ребристая гранула подобно цилиндрической позволяет равномерно распределять газ в слое, но гидравлическое сопротивление снижается на 30%.

Катализатор в форме ребристой гранулы разработан для 1-го и 2-го слоев, обеспечивает высокую активность и достаточную механическую прочность. Понижение гидравлического сопротивления слоя катализатора – это ключевой фактор ребристой гранулы, который позволяет производителям серной кислоты эффективно и выгодно увеличивать производительность.

Трубка – обеспечивает большую площадь прохода газа, снижает, по сравнению с гранулой, перепад давления в слое; равномерно распределяет газ по высоте слоя, что позволяет снизить гидравлическое сопротивление в слое, периодичность пересева катализатора. Применяется на всех слоях катализатора.

Ребристая трубка – разработана для 1-го и 2-го слоев, но может эффективно применяться во всех слоях катализатора, обеспечивает высокую активность и достаточную механическую прочность. Дает возможность максимально снизить гидравлическое сопротивление за счет увеличения порозности слоя.

ПРИЛОЖЕНИЕ 9

УГЛЕРОДНЫЙ СОРБЕНТ ТЕХНОСОРБ-1

Углеродный сорбент ТЕХНОСОРБ-1 является синтетическим высокопористым углеродным сорбентом. Процесс получения сорбента основан на технологии матричного синтеза, не имеющей зарубежных аналогов. Исходным сырьем для получения ТЕХНОСОРБ-1 служит наноразмерный углерод и углеводородные газы. ТЕХНОСОРБ-1 имеет специфичную мезопористую структуру, параметры которой могут варьироваться в широком диапазоне в зависимости от областей применения.

Физико-химические характеристики (материал представляет собой сферические гранулы черного цвета):

Сферический размер гранул, мм	0,5–3,0
Удельная поверхность, м ² /г	400–500
Суммарный объем пор по воде, см ³ /г	0,6–1,0
Насыпная плотность, г/см ³	400–600
Механическая прочность на раздавливание, кг/см ² , не менее	70
Зольность, %, не более	1,0

❖ Область применения

Особенности свойств углеродного сорбента ТЕХНОСОРБ-1 позволяют использовать его в процессах подготовки воды хозяйственно-питьевого и промышленного назначения, очистки сточных вод с целью удаления органических и минеральных примесей, а также в ряде отраслей промышленности для очистки промышленных растворов в процессах гидрометаллургии.

Широко применяется сорбент в системах финишной очистки питьевой воды для удаления хлора и органических соединений.

ТЕХНОСОРБ-1 может эффективно использоваться при очистке вод АЭС от гидразингидрата. Модифицированный ТЕХНОСОРБ-1 успешно применяется в процессе очистки промышленных газов от паров ртути.

❖ Преимущества

Углеродный сорбент ТЕХНОСОРБ-1 отличается высокой механической прочностью и химической чистотой. Материал не пирофорен и более устойчив к возгоранию по сравнению с активными углями.

Широкий спектр специфических свойств данного углеродного сорбента позволяет осуществлять его многократную парогазовую регенерацию непосредственно в сорбционных фильтрах, что, в свою очередь, существенно увеличивает срок его службы и сокращает эксплуатационные затраты в сравнении с традиционно используемыми активными углями.

Кроме всех достоинств, перечисленных выше, следует также отметить высокую механическую прочность сферических гранул на раздавливание, а также наличие развитой удельной поверхности, достигающей $500 \text{ м}^2/\text{г}$.

ПРИЛОЖЕНИЕ 10

СЕЛЕКТИВНЫЙ СОРБЕНТ-ОСУШИТЕЛЬ ШИРОКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Сорбент-осушитель относится к материалам типа «соль в пористой матрице» и представляет собой двухкомпонентную систему, состоящую из пористой матрицы и введенного в ее поры гигроскопического вещества.



Физико-химические характеристики:

Размер гранул:

диаметр, мм $2,8 \pm 0,5$
длина, мм $9,0 \pm 0,5$

Насыпная плотность, г/см³, не менее 0,6

Коэффициент прочности, кг/мм, не менее 1,2

Динамическая влагоемкость, г/г:

при осушке газов, не менее 0,25

при осушке жидких сред, не менее 0,15

❖ Область применения

Осушитель предназначен для глубокой осушки газовых и жидких сред в различных отраслях промышленности: газовой, металлургической, нефтеперерабатывающей, химической, пищевой. Способен селективно поглощать влагу из высокореакционноспособных и коррозионно-активных сред, содержащих Cl_2 , HCl , CO_2 , H_2S . Благодаря низкой каталитической активности может быть использован в процессах глубокой осушки мономеров и легкополимеризующихся углеводородов. Материал может использоваться на всех типах установок осушки с неподвижным слоем сорбента как с термической, так и с безнагревной регенерацией.

❖ Преимущества

Применение сорбента позволяет увеличить эффективность промышленных процессов осушки за счет:

- повышенной сорбционной емкости (в 1,5 и более раз);
- снижения энергозатрат на регенерацию сорбента (на 20–30%);
- каталитической инертности и химической стойкости, повышенных механических свойств;
- увеличения срока службы (не менее 5 лет).

ПРИЛОЖЕНИЕ 11

АЭРОГЕЛЬ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ

Нанопористый материал на основе аморфного диоксида кремния обладает большой удельной поверхностью, высокой прозрачностью и низкой плотностью.

Технические характеристики:

Размер блоков, мм	200×00×50
Диаметр сферических гранул, мм	3–5
Насыпная плотность, г/см ³	0,03–0,30
Пористость, %	80–99
Объем пор, см ² /г	4–14
Удельная поверхность, м ² /г	400–900

Оптические характеристики:

Показатели преломления	1,006–1,060
Длина рассеяния света (400 нм), мм	40–60
Длина поглощения света (400 нм), мм	более 4000

Аэрогель производят в виде блоков и сферических гранул. На основе блоков изготовлен ряд аэрогелевых черенковских детекторов.

❖ Область применения

Звукопоглощающие и теплоизоляционные материалы.

Детекторы для регистрации заряженных частиц высоких энергий.

Диэлектрики и изоляционные материалы.

В производстве катализаторов, адсорбентов, газовых фильтров и др.

Среди твердых тел аэрогели отличаются самыми низкими теплопроводностью (0,02 Вт/м · К), скоростью распространения звука (100 м/с) и диэлектрической проницаемостью.

В Институте катализа СО РАН разработана технология, позволяющая синтезировать как самые прозрачные моноблоки аэрогеля диоксида кремния больших размеров, так и многослойные блоки, состоящие из слоев различной толщины с заданными показателями преломления.

ПРИЛОЖЕНИЕ 12

Характеристика силикагелевых адсорбентов

Серия адсорбентов	Наименование адсорбентов	Размер частиц, мм	Насыпная масса, г/см ³	Структура		
				Удельный объем пор v , см ³ /г	Удельная поверхность $S_{уд}$, м ² /г	Средний радиус пор A
1. Сферические силикагели для осушки газов и жидкостей, хроматографии и катализа	КСК № 1	1,5–6,0	0,37–0,42	Не менее 1,05	Не выше 300	75–120
	КСК № 2	1,5–6,0	0,38–0,45	1,050–1,25	300–350	60–75
	КСС № 3	1,5–6,0	0,5–0,55	0,76–0,85	500–600	26–35
	КСС № 4	1,5–6,0	0,56–0,65	0,61–0,75	550–850	14–26
	КСМ № 5	1,5–6,0	0,65–0,75	0,48–0,60	580–680	16–20
	КСМ № 6	1,5–6,0	0,80–0,90	0,25–0,38	580–700	8–12
2. Мелкосферические силикагели для хроматографии	С-3	0,1–1,0	0,45–0,52	0,9–1,05	350–500	35–60
	С-4	0,1–1,0	Ниже 0,75	0,28–0,45	450–600	10–18
3. Мелкосферические силихромовые адсорбенты для очистки и разделения газообразных смесей	СХ-1	0,1–1,0	0,25–0,35	Не менее 1,2	35	500–1000
	СХ-2	0,1–1,0	0,25–0,35	Не менее 1,4	60	400–800
	СХ-3	0,1–1,0	0,25–0,35	Не менее 1,5	90	250–400
	СХ-4	0,15–0,5	0,28–0,30	Не менее 1,8	102	364–370
	СХ-5	0,15–0,5	0,28–0,30	Не менее 1,6	76	426–450

Перечень основной и дополнительной литературы, необходимой для освоения дисциплины

Перечень основной литературы

Перечень основной литературы:

1. Пахомов, Н.А. Научные основы приготовления катализаторов. Введение в теорию и практику / Н.А. Пахомов; отв. ред. В.А. Садыков; Российская академия наук. Сибирское отделение. Институт катализа имени Г.К. Борескова. – Новосибирск: изд-во СО РАН, 2011. – 2011. – 262 с. – ISBN 978-5-7692-1185-0

2. Чоркендорф, И. Современный катализ и химическая кинетика / И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт; перевод с англ. В.И. Ролдугина. – Долгопрудный: Интеллект, 2010. – 501 с. – ISBN 978-5-91559-044-0

8.1.2. Перечень дополнительной литературы:

1. Мальцева, Н.В. Исследование влагопоглощительной способности катализаторов: методические указания / Н.В. Мальцева, Т.А. Вишневская, Ю.В. Александрова; Министерство образования и науки Российской Федерации, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет). Кафедра общей химической технологии и катализа. – Санкт-Петербург: СПбГТИ(ТУ), 2011. – 49 с.

2. Мальцева, Н.В. Получение блочных катализаторов конверсии углеводородов: методические указания / Н.В. Мальцева, С.А. Лаврищева; Министерство образования и науки Российской Федерации, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет). Кафедра общей химической технологии и катализа. – Санкт-Петербург: СПбГТИ(ТУ), 2012. – 36 с.

3. Мальцева, Н.В. Определение механической прочности наноструктурированных пористых тел: катализаторов, носителей и сорбентов: методические указания к лабораторным работам / Н.В. Мальцева, Ю.В. Александрова; Министерство образования и науки Российской Федерации, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет). Кафедра общей химической технологии и катализа. – Санкт-Петербург: СПбГТИ(ТУ), 2012. – 58 с.

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины (модуля)

1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам

2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».

3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО

4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.

5 <https://openedu.ru> – Открытое образование

6 <http://ecograde.bio.msu.ru> – Информационная система «Фундаментальные проблемы оценки состояния экосистем и экологического нормирования»

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 «Научные основы катализа и адсорбции»
для студентов очной формы обучения
направления подготовки
18.03.01 Химическая технология

Невинномысск 2023

Методические указания разработаны в соответствии с требованиями ФГОС ВО и рабочей программы дисциплины «Научные основы катализа и адсорбции». 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

Е.В. Вернигорова, ст. преподаватель

Отв. редактор

А.И. Свидченко, канд. техн. наук, доцент.

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-2

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 кислотнo-основное (гетеролитическое) взаимодействия катализатора.
6. Приведите примеры типичных катализаторов для окислительно-восстановительных реакций и кислотнo-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 одномаршрутные 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-2

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-2

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

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

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-2

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-2

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-2

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:

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

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 центра 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-2

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. Рентгенофлуоресцентный анализ 3. Электронофотометрический 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 с 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-2

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 воз-действие на превращение углеводородов бензиновых фракций в условиях риформинга.

В промышленных условиях применяют в основном следующие типы катализато-ров: Pt,Re/ γ -Al₂O₃, Pt,Ge/ γ -Al₂O₃, Pt,Ir/ γ -Al₂O₃, Pt, Sn/ γ - Al₂O₃. На поверхность катализа-тора 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 угле-водородов.

Для промотирования катализаторов, повышения их термостабильности и устойчи-вости 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 гидрирующедегид-рирующие 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-2

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, совмещенные 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 ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

Перечень основной и дополнительной литературы, необходимой для освоения дисциплины

Перечень основной литературы

Перечень основной литературы:

1. Пахомов, Н.А. Научные основы приготовления катализаторов. Введение в теорию и практику / Н.А. Пахомов; отв. ред. В.А. Садыков; Российская академия наук. Сибирское отделение. Институт катализа имени Г.К. Борескова. – Новосибирск: изд-во СО РАН, 2011. – 2011. – 262 с. – ISBN 978-5-7692-1185-0

2. Чоркендорф, И. Современный катализ и химическая кинетика / И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт; перевод с англ. В.И. Ролдугина. – Долгопрудный: Интеллект, 2010. – 501 с. – ISBN 978-5-91559-044-0

8.1.2. Перечень дополнительной литературы:

1. Мальцева, Н.В. Исследование влагопоглотительной способности катализаторов: методические указания / Н.В. Мальцева, Т.А. Вишневская, Ю.В. Александрова; Министерство образования и науки Российской Федерации, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет). Кафедра общей химической технологии и катализа. – Санкт-Петербург: СПбГТИ(ТУ), 2011. – 49 с.

2. Мальцева, Н.В. Получение блочных катализаторов конверсии углеводов: методические указания / Н.В. Мальцева, С.А. Лаврищева; Министерство образования и науки Российской Федерации, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет). Кафедра общей химической технологии и катализа. – Санкт-Петербург: СПбГТИ(ТУ), 2012. – 36 с.

3. Мальцева, Н.В. Определение механической прочности наноструктурированных пористых тел: катализаторов, носителей и сорбентов: методические указания к лабораторным работам / Н.В. Мальцева, Ю.В. Александрова; Министерство образования и науки Российской Федерации, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет). Кафедра общей химической технологии и катализа. – Санкт-Петербург: СПбГТИ(ТУ), 2012. – 58 с.

Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины (модуля)

1 <http://window.edu.ru/> – единое окно доступа к образовательным ресурсам

2 <http://biblioclub.ru/> — ЭБС «Университетская библиотека онлайн».

3 <http://catalog.ncstu.ru/> — электронный каталог ассоциации электронных библиотек учебных заведений и организаций СКФО

4 <http://www.iprbookshop.ru> — ЭБС.

5 <https://openedu.ru> – Открытое образование

6 <http://ecograde.bio.msu.ru> – Информационная система «Фундаментальные проблемы

оценки состояния экосистем и экологического нормирования»

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«СЕВЕРО-КАВКАЗСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Методические указания
по выполнению самостоятельной работы
по дисциплине «Научные основы катализа и адсорбции»
18.03.01 Химическая технология
направленность (профиль) Технология неорганических веществ
(ЭЛЕКТРОННЫЙ ДОКУМЕНТ)

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
1 Общая характеристика самостоятельной работы студента при изучении дисциплины.....	5
2 План-график выполнения самостоятельной работы.....	6
3 Контрольные точки и виды отчетности по ним.....	7
4 Описание показателей и критериев оценивания компетенций на различных этапах их формирования, описание шкал оценивания.....	7
5 Тематический план дисциплины.....	8
6 Вопросы для собеседования.....	9
7 Методические рекомендации по изучению теоретического материала.....	11
8 Методические рекомендации по организации самостоятельной работы студентов	12
9 Методические рекомендации при работе над конспектом во время проведения лекции.....	12
10 Методические рекомендации по подготовке к практическим занятиям.....	13

Введение

Настоящее пособие разработано на основе:

- Федерального закона от 29 декабря 2012 г. № 273-ФЗ «Об образовании в Российской Федерации»;
- Федеральных государственных образовательных стандартов высшего образования (далее ФГОС ВО);
- нормативно-методических документов Минобрнауки России;
- Устава ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет»;
- Приказом Минобрнауки России от 06.04.2021 N 245 «Об утверждении Порядка организации и осуществления образовательной деятельности по образовательным программам высшего образования - программам бакалавриата, программам специалитета, программам магистратуры» (Зарегистрировано в Минюсте России 13.08.2021 N 64644);
- локальных нормативных актов ФГАОУ ВО «Северо-Кавказский федеральный университет».

На современном рынке труда конкурентоспособным может стать только квалифицированный работник соответствующего уровня и профиля, компетентный, свободно владеющей своей профессией и ориентированный в смежных областях деятельности, способный к эффективной работе по специальности на уровне мировых стандартов и готовый к постоянному профессиональному росту.

Самостоятельная работа студента направлена на достижение целей подготовки специалистов-профессионалов, активное включение обучаемых в сознательное освоение содержания образования, обеспечение мотивации, творческое овладение основными способами будущей профессиональной деятельности. Чтобы подготовить и обучить такого профессионала, высшим учебным заведениям необходимо скорректировать свой подход к планированию и организации учебно-воспитательной работы. Это в равной степени относится к изменению содержания и характера учебного процесса. В современных реалиях задача преподавателя высшей школы заключается в организации и направлении познавательной деятельности студентов, эффективность которой во многом зависит от их самостоятельной работы. В свою очередь, самостоятельная работа студентов должна представлять собой не просто самоцель, а средство достижения прочных и глубоких знаний, инструмент формирования активности и самостоятельности студентов.

В связи с введением в образовательный процесс новых образовательных стандартов, с уменьшением количества аудиторных занятий по дисциплинам возрастает роль самостоятельной работы студентов. Возникает необходимость оптимизации самостоятельной работы студентов (далее - СРС). Появляется необходимость модернизации технологий обучения, что существенно меняет подходы к учебно-методическому и организационно-техническому обеспечению учебного процесса.

Данная методическая разработка содержит рекомендации по организации, управлению и обеспечению эффективности самостоятельной работы студентов в процессе обучения в целях формирования необходимых компетенций.

Самостоятельная работа студентов является обязательным компонентом учебного процесса для каждого студента и определяется учебным планом. Виды самостоятельной работы студентов определяются при разработке рабочих программ и учебных методических комплексов дисциплин содержанием учебной дисциплины. При определении содержания самостоятельной работы студентов следует учитывать их уровень самостоятельности и требования к уровню самостоятельности выпускников для того, чтобы за период обучения искомый уровень был достигнут. Так, удельный вес самостоятельной работы при обучении в очной форме составляет до 50% от количества аудиторных часов, отведённых на изучение дисциплины, в заочной форме - количество часов, отведенных на освоение дисциплины, увеличивается до 90%.

Самостоятельная работа определяется как индивидуальная или коллективная учебная деятельность, осуществляемая без непосредственного руководства педагога, но по его заданиям и под его контролем.

Самостоятельная работа – это познавательная учебная деятельность, когда последовательность мышления студента, его умственных и практических операций и действий зависит и определяется самим студентом. Самостоятельная работа студентов способствует развитию самостоятельности, ответственности и организованности, творческого подхода к решению проблем учебного и профессионального уровня, что в итоге приводит к развитию навыка самостоятельного планирования и реализации деятельности.

Целью самостоятельной работы студентов является овладение необходимыми компетенциями по своему направлению подготовки, опытом творческой и исследовательской деятельности.

На основании компетентного подхода к реализации профессиональных образовательных программ, видами заданий для самостоятельной работы являются:

- *для овладения знаниями*: чтение текста (учебника, первоисточника, дополнительной литературы), составление плана текста, графическое изображение структуры текста, конспектирование текста, выписки из текста, работа со словарями и справочниками, ознакомление с нормативными документами, учебно-исследовательская работа, использование аудио- и видеозаписей, компьютерной техники и информационно- телекоммуникационной сети Интернет и др.

- *для закрепления и систематизации знаний*: работа с конспектом лекции, обработка текста (учебника, первоисточника, дополнительной литературы, аудио и видеозаписей), повторная работа над учебным материалом, составление плана, составление таблиц для систематизации учебного материала, ответ на контрольные вопросы, заполнение рабочей тетради, аналитическая обработка текста (аннотирование, рецензирование, реферирование, конспект-анализ и др.), завершение аудиторных практических работ и оформление отчётов по ним, подготовка мультимедиа сообщений/докладов к выступлению на семинаре (конференции), материалов-презентаций, подготовка реферата, составление библиографии, тематических кроссвордов, тестирование и др.

- *для формирования умений*: решение задач и упражнений по образцу, решение вариативных задач, выполнение чертежей, схем, выполнение расчетов (графических работ), решение ситуационных (профессиональных) задач, подготовка к деловым играм, проектирование и моделирование разных видов и компонентов профессиональной деятельности, рефлексивный анализ профессиональных умений с использованием аудио- и видеотехники и др.

Самостоятельная работа может осуществляться индивидуально или группами студентов в зависимости от цели, объема, конкретной тематики самостоятельной работы, уровня сложности, уровня умений студентов.

Контроль результатов самостоятельной работы студентов может осуществляться в пределах времени, отведенного на обязательные учебные занятия по дисциплине и внеаудиторную самостоятельную работу студентов по дисциплине, может проходить в письменной, устной или смешанной форме.

Самостоятельная работа проводится в виде упражнений при изучении нового материала, упражнений в процессе закрепления и повторения, упражнений проверочных и контрольных работ, а также для самоконтроля.

Для организации самостоятельной работы необходимы следующие условия:

1. готовность студентов к самостоятельному труду;
2. наличие и доступность необходимого учебно-методического и справочного материала;
3. консультационная помощь.

Самостоятельная работа может проходить в лекционном кабинете, компьютерном зале, библиотеке, дома. Самостоятельная работа способствует формированию компетенций, тренирует волю, воспитывает работоспособность, внимание, дисциплину и ответственность.

1 Общая характеристика самостоятельной работы студента при изучении дисциплины

Дисциплина «Научные основы катализа и адсорбции» относится к дисциплине обязательной части. Она направлена на формирование общепрофессиональных компетенций обучающихся в процессе выполнения работ, определенных ФГОС ВО.

Наименование компетенций:

Код, формулировка компетенции	Код, формулировка индикатора	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю), характеризующие этапы формирования компетенций, индикаторов
ПК-2 Способен организовать проведение научно-исследовательских и опытно-конструкторских разработок по отдельным разделам темы	ИД-1 ПК-2 осуществляет проведение работ по обработке и анализу научно-технической информации и результатов исследований	<p>Пороговый уровень понимает: основные научные теории катализа и адсорбции; функциональные характеристики пористых тел адсорбентов и катализаторов, методы определения;</p> <p>Повышенный уровень понимает: классификацию химической науки и научных исследований; новейшие достижения химической технологии в области адсорбции и катализа;</p>
	ИД-2 ПК-2 осуществляет выполнение экспериментов и оформление результатов исследований и разработок	<p>Пороговый уровень умеет: определять области протекания адсорбционного и каталитического процессов; определять функциональные характеристики адсорбентов и катализаторов с использованием различного исследовательского оборудования</p> <p>Повышенный уровень умеет: самостоятельно находить необходимую информацию, аргументировано защищать свою позицию применительно к адсорбции и катализу.</p>
	ИД-3 ПК-2 осуществляет подготовку элементов документации, проектов планов и программ проведения отдельных этапов работ	<p>Пороговый уровень овладел: навыками сопоставления экспериментальных и расчетных данных адсорбционного и каталитического процессов; навыками определения достоверности функциональных характеристик адсорбентов и катализаторов;</p> <p>Повышенный уровень овладел: методами литературного, патентного поиска научно-технической информации в области</p>

		адсорбции и катализа, для изучения отечественного и зарубежного опыта по тематике исследования.
--	--	---

В рамках курса дисциплины «Научные основы катализа и адсорбции» самостоятельная работа студентов находит активное применение и включает в себя различные виды деятельности:

- подготовка к практическим занятиям, в том числе работа с методическими указаниями, средствами массовой информации;
- подготовка к лабораторным, в том числе работа с методическими указаниями;
- подготовка к лекциям, в том числе самостоятельное углубленное изучение теоретического курса по рекомендованной литературе;
- подготовка к промежуточной аттестации.

Цель самостоятельной работы студента при подготовке к лекциям заключается в получении новых знаний, приобретенных при более глубоком изучении литературы по дисциплине.

Задачи:

- доработка и повторение конспектов лекции;
- осмысление содержания лекции, логической структуры, выводов.

Цель самостоятельной работы студента при подготовке к практическим занятиям заключается в углублении, расширении, детализировании знаний, полученных на лекциях в обобщенной форме.

Задачи:

- развить способность применять полученные знания на практике при решении конкретных задач;
- проверить знания студентов, полученные на лекциях и при самостоятельном изучении литературы.

Цель самостоятельной работы студента при подготовке к лабораторным занятиям заключается в активизации познавательной деятельности и приобретение, развитие умений работы с учебными пособиями, методическими материалами, информационными ресурсами разного рода при подготовке к защите отчета по лабораторной работе.

Задачи:

- экспериментальная проверка формул, расчётов по материалам основных разделов дисциплины;
- ознакомление с методикой и техникой проведения экспериментов, исследований;
- подготовка письменного отчета и устного, выступления по их защите.

Цель самостоятельной работы студента при подготовке к экзамену заключается в повторении и закреплении всего изученного материала.

Задачи:

- научиться анализировать и систематизировать все знания, накопленные при изучении программного материала: данные учебника, записи лекций, заметки, сделанные во время консультаций и практических занятий.

2 План-график выполнения самостоятельной работы

Таблица 1 – Виды самостоятельной работы для очной формы обучения

Коды реализуемых компетенци	Вид деятельности студентов	Средства и технологии оценки	Объем часов, в том числе		
			СРС	Контактная работа	Всего

й,				преподава телем	
индикатора					
Очная форма обучения					
6 семестр					
ИД-1 ПК-2 ИД-2 ПК-2 ИД-3 ПК-2	Подготовка к лабораторной работе	Конспект, собеседовани е	7,70	0,41	8,10
	Самостоятельное изучение литературы	Конспект, собеседовани е	75,67	3,98	79,65
	Подготовка к экзамену	Вопросы к экзамену	18,75	1,5	20,25
Итого за 6 семестр			102,11	5,89	87,75
Очная форма обучения					
7 семестр					
	Подготовка к практическому занятию	Конспект, собеседовани е	2,57	0,14	2,70
	Самостоятельное изучение литературы	Конспект, собеседовани е	61,56	3,24	64,80
Итого за 7 семестр			64,13	3,38	67,50

3 Контрольные точки и виды отчетности по ним

В рамках рейтинговой системы успеваемость студентов по каждой дисциплине оценивается в ходе текущего контроля и промежуточной аттестации.

4 Описание показателей и критериев оценивания компетенций на различных этапах их формирования, описание шкал оценивания

Уровни сформированности компетенци(ий), индикатора (ов)	Дескрипторы			
	Минимальный уровень не достигнут (Неудовлетворительно) 2 балла	Минимальный уровень (удовлетворительно) 3 балла	Средний уровень (хорошо) 4 балла	Высокий уровень (отлично) 5 баллов
<i>Компетенция: ПК-2 Способен организовать проведение научно-исследовательских и опытно-конструкторских разработок по отдельным разделам темы</i>				
<i>Результаты обучения по дисциплине (модулю):</i> Индикатор: ИД-1 ПК-2 осуществляет проведение работ по обработке и анализу научно-технической	не понимает основные научные теории катализа и адсорбции; функциональные характеристики пористых тел адсорбентов и катализаторов, методы определения;	не в достаточном объеме понимает основные научные теории катализа и адсорбции; функциональные характеристики пористых тел адсорбентов и катализаторов, методы	понимает основные научные теории катализа и адсорбции; функциональные характеристики пористых тел адсорбентов и катализаторов, методы	понимает классификацию химической науки и научных исследований; новейшие достижения химической технологии в области

информации и результатов исследований		определения;	определения;	адсорбции и катализа;
ИД-2 ПК-2 осуществляет выполнение экспериментов и оформление результатов исследований и разработок	не умеет определять области протекания адсорбционного и каталитического процессов; определять функциональные характеристики адсорбентов и катализаторов с использованием различного исследовательского оборудования	не в достаточном объеме умеет определять области протекания адсорбционного и каталитического процессов; определять функциональные характеристики адсорбентов и катализаторов с использованием различного исследовательского оборудования	умеет определять области протекания адсорбционного и каталитического процессов; определять функциональные характеристики адсорбентов и катализаторов с использованием различного исследовательского оборудования	умеет самостоятельно находить необходимую информацию, аргументировано защищать свою позицию применительно к адсорбции и катализу.
ИД-3 ПК-2 осуществляет подготовку элементов документации, проектов планов и программ проведения отдельных этапов работ	не овладел навыками сопоставления экспериментальных и расчетных данных адсорбционного и каталитического процессов; навыками определения достоверности функциональных характеристик адсорбентов и катализаторов;	не в достаточном объеме овладел навыками сопоставления экспериментальных и расчетных данных адсорбционного и каталитического процессов; навыками определения достоверности функциональных характеристик адсорбентов и катализаторов;	овладел навыками сопоставления экспериментальных и расчетных данных адсорбционного и каталитического процессов; навыками определения достоверности функциональных характеристик адсорбентов и катализаторов;	овладел методами литературного, патентного поиска научно-технической информации в области адсорбции и катализа, для изучения отечественного и зарубежного опыта по тематике исследования.

5 Тематический план ДИСЦИПЛИНЫ

№	Раздел (тема) дисциплины	Реализуемые компетенции, индикаторы	Контактная работа обучающихся с преподавателем, часов				Самостоятельная работа, часов
			Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	Групповые консультации	
Очная форма обучения							
6 семестр							

1.	Физико-химические основы катализа и его значение	ИД-1 ПК-2 ИД-2 ПК-2 ИД-3 ПК-2	3,0				87,75
2.	Сущность каталитического действия	ИД-1 ПК-2 ИД-2 ПК-2 ИД-3 ПК-2	6,0				
3.	Роль физической адсорбции и хемосорбции в гетерогенно-каталитических процессах	ИД-1 ПК-2 ИД-2 ПК-2 ИД-3 ПК-2	6,0		15,0		
4.	Функциональные характеристики пористых тел – адсорбентов и катализаторов	ИД-1 ПК-2 ИД-2 ПК-2 ИД-3 ПК-2	4,5		12,0		
5.	Основы кинетики гетерогенных каталитических реакций	ИД-1 ПК-2 ИД-2 ПК-2 ИД-3 ПК-2	4,5				
6.	Кислотно-основный катализ	ИД-1 ПК-2 ИД-2 ПК-2 ИД-3 ПК-2	3,0				
7.	Металлокомплексный катализ	ИД-1 ПК-2 ИД-2 ПК-2 ИД-3 ПК-2					
8.	Гетерогенный катализ металлами и сплавами	ИД-1 ПК-2 ИД-2 ПК-2 ИД-3 ПК-2					
9.	Гетерогенный катализ оксидами и сульфидами металлов	ИД-1 ПК-2 ИД-2 ПК-2 ИД-3 ПК-2					
10.	Гетерогенные металлоорганические катализаторы	ИД-1 ПК-2 ИД-2 ПК-2 ИД-3 ПК-2					
11.	Основные каталитические процессы в промышленности	ИД-1 ПК-2 ИД-2 ПК-2 ИД-3 ПК-2					
	Экзамен					20,25	
	ИТОГО за 6 семестр		27,0		27,0	20,25	87,75
Очная форма обучения							
7 семестр							
1.	Физико-	ИД-1 ПК-2 ИД-2 ПК-2					

	химические основы катализа и его значение	ИД-3 ПК-2					67,5
2.	Сущность каталитического действия	ИД-1 ПК-2 ИД-2 ПК-2 ИД-3 ПК-2		7,5			
3.	Роль физической адсорбции и хемосорбции в гетерогенно-каталитических процессах	ИД-1 ПК-2 ИД-2 ПК-2 ИД-3 ПК-2					
4.	Функциональные характеристики пористых тел – адсорбентов и катализаторов	ИД-1 ПК-2 ИД-2 ПК-2 ИД-3 ПК-2		3,0			
5.	Основы кинетики гетерогенных каталитических реакций	ИД-1 ПК-2 ИД-2 ПК-2 ИД-3 ПК-2					
6.	Кислотно-основный катализ	ИД-1 ПК-2 ИД-2 ПК-2 ИД-3 ПК-2					
7.	Металлокомплексный катализ	ИД-1 ПК-2 ИД-2 ПК-2 ИД-3 ПК-2	3,0				
8.	Гетерогенный катализ металлами и сплавами	ИД-1 ПК-2 ИД-2 ПК-2 ИД-3 ПК-2	6,0				
9.	Гетерогенный катализ оксидами и сульфидами металлов	ИД-1 ПК-2 ИД-2 ПК-2 ИД-3 ПК-2	3,0				
10.	Гетерогенные металлоорганические катализаторы	ИД-1 ПК-2 ИД-2 ПК-2 ИД-3 ПК-2	4,5				
11.	Основные каталитические процессы в промышленности	ИД-1 ПК-2 ИД-2 ПК-2 ИД-3 ПК-2	10,5	3,0			
	ИТОГО за 7 семестр		27				67,5
	ИТОГО		54	13,5		20,25	155,25

Приступая к работе, каждый студент должен принимать во внимание следующие положения. Дисциплина (модуль) построена по тематическому принципу, каждая тема представляет

собой логически завершенный раздел.

Лекционный материал посвящен рассмотрению ключевых, базовых положений дисциплины (модуля) и разъяснению учебных заданий, выносимых на самостоятельную работу студентов.

Практические занятия проводятся с целью закрепления усвоенной информации, приобретения навыков ее применения при решении практических задач в соответствующей предметной области.

Лабораторные работы направлены на приобретение опыта практической работы в соответствующей предметной области.

Самостоятельная работа студентов направлена на самостоятельное изучение дополнительного материала, подготовку к практическим занятиям, а также выполнения всех видов самостоятельной работы.

Для успешного освоения дисциплины, необходимо выполнить все виды самостоятельной работы, используя рекомендуемые источники информации.

6. Вопросы к экзамену

1. Исторические аспекты развития катализа.
2. Современное определение катализа.
3. Роль катализа в становлении и развитии современной промышленности.
4. Катализ и живая природа.
5. Факторы каталитического ускорения реакций.
6. Катализ и равновесие.
7. Понятие об активном компоненте катализатора, активном центре, окружении активного центра и носителя.
8. Каталитическая активность и способы ее выражения.
9. Понятие об активном центре катализатора.
10. Классификация катализаторов. Важнейшие промышленные катализаторы.
11. Классификация каталитических процессов. Важнейшие каталитические процессы в промышленности.
12. Общая схема механизма каталитических реакций. Каталитический цикл.
13. Принципы активации в катализе. Эффекты компенсации. Стадийный и слитный механизмы катализа.
14. Формы промежуточного взаимодействия реагентов с катализатором. Роль энергетического и структурного факторов.
15. Гомогенный катализ в газовой фазе. Катализаторы в цепных процессах.
16. Гомогенный катализ в жидкой фазе. Особенности протекания химических реакций в растворах.
17. Основные стадии гетерогенного каталитического процесса. Энергетический профиль гетерогенно-каталитической реакции.
18. Катализ, его особенности и роль в развитии промышленности.
19. Каталитические процессы в природе и промышленности.
20. Современное состояние теории катализа и задачи каталитической химии.
21. Основы мультиплетной теории катализа Баландина.
22. Теория активных ансамблей Кобозева. Расчет каталитической активности ансамблей.
23. Роль поверхности, пористой структуры и адсорбционных явлений в каталитической химии.
24. Роль физической адсорбции и хемосорбции в гетерогенно-каталитическом процессе. Зависимость энергии хемосорбции от степени заполнения поверхности.
25. Связь селективности с энергией связи кислорода с поверхностью катализатора.
26. Адсорбция (особенности физической и химической адсорбции). Адсорбент, адсорбат и адсорбтив. Основные отличия физической и химической адсорбции.
27. Силы межмолекулярного взаимодействия при физической адсорбции. Прямые измерения поверхностных сил.
28. Динамический характер адсорбции.

29. Процессы на поверхности адсорбента. Среднее время «жизни» молекулы в адсорбированном состоянии.
30. Изотерма адсорбции Генри.
31. Изотерма адсорбции Лэнгмюра.
32. Уравнения мономолекулярной локализованной адсорбции (уравнение изотермы Фаулера – Гуттенгейма, уравнение Киселева).
33. Полимолекулярная адсорбция. Уравнение Френкеля – Хелси – Холла.
34. Полимолекулярная адсорбция. Уравнение изотермы адсорбции Брунауэра – Эммета – Теллера (БЭТ).
35. Изотермы адсорбции в мезопористых твердых телах. Капиллярная конденсация. Форма экспериментальных изотерм адсорбции.
36. Современное состояние теории адсорбции. Моделирование адсорбции на неоднородной поверхности. Адсорбционный численный и физический эксперименты.
37. Электронный механизм хемосорбции на полупроводниках.
38. Кислотно-основной гомогенный катализ. Общий и специфический катализ.
39. Кинетика кислотно-основных каталитических реакций. Соотношение Бренстеда.
40. Кислотный катализ. Кислоты и основания по Бренстеду и Льюису. Функция кислотности Гаммета.
41. Гетерогенные катализаторы кислотно-основного типа. Корреляция между кислотностью и активностью гетерогенных катализаторов.
42. Гетерогенный кислотный катализ. Бренстедовские и льюисовские кислотные центры. Молекулярно-ситовой катализ.
43. Гомогенный катализ металлокомплексами. Общие сведения.
44. Металлокомплексный катализ и его место в современной промышленности.
45. Основные типы комплексов металлов. Роль лигандов и растворителя.
46. Комплексообразование как основная стадия активации реагирующих молекул. Типы комплексов металлов с различными органическими молекулами.
47. Ключевые стадии перегруппировок металлорганических соединений: внедрение, окислительное присоединение, восстановительное элиминирование, реакции сдвига.
48. Окисление органических веществ на металлокомплексных катализаторах.
49. Гетерогенный катализ. Общие сведения. Энергетический профиль гетерогенной каталитической реакции.
50. Важнейшие промышленные процессы, катализируемые металлами и сплавами. Механизмы реакций.
51. Особенности катализа дисперсными металлами. Нанесенные металлические катализаторы. Взаимодействие металл-носитель.
52. Связь каталитической активности и дисперсности. Структурно-чувствительные и структурно-нечувствительные реакции.
53. Типы гетерогенных катализаторов: Катализ металлами, оксидами и сульфидами переходных металлов.
54. Гетерогенный катализ металлами. Основные факторы, определяющие активность металлов.
55. Окислительно-восстановительный катализ. Катализ на металлах и полупроводниках. Общие факторы, определяющие активность металлического катализатора. Активность и дисперсность металлов.
56. Электронные представления в гетерогенном катализе. Электронная теория и каталитические свойства переходных металлов.
57. Теория валентных связей. Магнитные и каталитические свойства переходных металлов.
58. Работа выхода электрона и каталитические свойства переходных металлов и полупроводников.
59. Гетерогенный катализ оксидами металлов. Активация кислорода твердыми оксидами металлов. Полное и парциальное окисление.
60. Классификация механизмов каталитического окисления. Примеры стадийного и слитного механизмов.

61. Гетерогенные катализаторы полного и селективного окисления. Примеры реакций.
62. Катализаторы Циглера – Натта. Образование активных центров, механизм роста и обрыва полимерной цепи, стереорегулирование.
63. Стереорегулирование в каталитических процессах.
64. Гидрирование. Природа стадий активации водорода и гидрируемого субстрата.
65. Полимеризация олефинов, основные интермедиаты.
66. Механизм формирования и природа активных комплексов на примере реакций изомеризации, карбонилирования и окисления.
67. Механизм каталитической реакции метатезиса олефинов.
68. Бифункциональный гетерогенный катализ. Катализаторы риформинга.
69. Окислительный аммонолиз пропилена. Механизм Грасселли.
70. Окисление сернистого газа.
71. Оксидные катализаторы в синтезе метанола. Окисление метанола в формальдегид и муравьиную кислоту.
72. Окисление бензола в фенол закисью азота.
73. Основные каталитические процессы органического синтеза.
74. Катализ сульфидами. Принцип действия катализаторов гидрообессеривания.
75. Важнейшие каталитические процессы в промышленности. Катализаторы и условия реализации процессов.
76. Каталитическая конверсия природного газа. Синтез водорода.
77. Синтез аммиака и азотной кислоты.
78. Каталитические процессы в нефтепереработке и нефтехимии: крекинг, риформинг, изомеризация, алкилирование и дегидрирование алканов.
79. Современные каталитические технологии в энергетике. Каталитическое сжигание топлива.
80. Каталитические процессы защиты окружающей среды. Устройство и функционирование автомобильных каталитических конвертеров.
81. Состав промышленных катализаторов. Модифицированные катализаторы. Смешанные катализаторы. Катализаторы на носителях.
82. Отравление катализаторов. Каталитические «яды» и механизм «отравления».
83. Способы количественной оценки «отравляемости» катализаторов. Коэффициент отравления (коэффициент токсичности «яда»).
84. Применение катализа в химической и нефтеперерабатывающей промышленности.
85. Применение метода БЭТ для расчетов удельной поверхности катализаторов и адсорбентов.
86. Определение супрамолекулярной структуры (текстуры) пористых и дисперсных материалов.
87. Пористая структура твердых тел. Корпускулярные и губчатые пористые тела. Форма частиц и пор в пористых твердых телах. Терминология и классификация пор по размерам.
88. Параметры пористой структуры адсорбентов и катализаторов. Методы исследования пористых структур (ртутно-вакуумная порометрия).
89. Состав катализаторов. Роль носителя. Примеры носителей и требования к ним.
90. Использование пористых углеродных материалов в качестве носителей для катализаторов.
91. Силикагель, оксид алюминия, цеолиты – адсорбенты и носителя для катализаторов.
92. Кинетика каталитических реакций. Определение активности и селективности катализатора. Элементарный акт (стадия) химического превращения.
93. Лэнгмюровская кинетика каталитических реакций. Закон действующих масс в химической кинетике. Закон действующих поверхностей.
94. Адсорбционный механизм (механизм Лэнгмюра – Хиншеллуда).
95. Ударный механизм каталитической реакции (механизм Или-Ридила).
96. Кинетика сложных каталитических реакций по Темкину. Маршруты реакции. Стехиометрические числа реакции. Лимитирующая стадия. Уравнение Темкина-Пыжева.

97. Теория активных центров в гетерогенном катализе. Теория активных центров Тейлора. Роль дефектов кристаллов в катализе.

7 Методические рекомендации по изучению теоретического материала

Самостоятельная работа студента в ходе **лекционных занятий** включает изучение вопросов теории, вынесенных на самостоятельное изучение в соответствии с рабочей программой дисциплины, проработку лекционных материалов для подготовки к контролю знаний на лекционных занятиях (опрос) и подготовку вопросов для обсуждения при консультации с преподавателем.

Работа с лекционным материалом не завершается по окончании лекции. На 2 часа лекции необходимо затратить около часа на работу с конспектом. За это время необходимо перечитать записи, пополнить их данными, которые удалось запомнить из речи преподавателя, но не удалось записать. Работая с конспектом, нужно отметить непонятные вопросы для выяснения которые у преподавателя на консультации. Отдельно следует выделить связанные с темой лекции вопросы, которые преподаватель поручил проработать самостоятельно.

Активно проработанный в течение семестра конспект лекций в дальнейшем служит основой для подготовки к экзамену.

Вопросы для самостоятельного изучения представлены в п. 5.

Самостоятельная работа в ходе **практических работ** включает выполнение заданий к практическим занятиям, в частности решение задач различного уровня сложности. Задачи приведены в методических указаниях к практическим занятиям и фондах оценочных средств.

Зная тему практического занятия, необходимо готовиться к нему заблаговременно. Для эффективной подготовки к практическому занятию необходимо иметь методическое руководство к практическим работам.

Критерии оценивания практических занятий представлены в фонде оценочных средств.

При проверке практического задания, оцениваются: последовательность и рациональность изложения материала; полнота и достаточный объем ответа; научность в оперировании основными понятиями; использование и изучение дополнительных литературных источников.

Самостоятельная работа студентов в ходе выполнения **лабораторного практикума** включает несколько видов работы:

- подготовку к выполнению работы в составе группы;
- оформление отчета о лабораторной работе;
- подготовку к защите отчета о лабораторной работе.

При подготовке к выполнению лабораторной работы студенты должны изучить методические указания к лабораторной работе, обратив внимание на последовательность действий при её выполнении и технику безопасного её проведения. На этом этапе студенты должны четко представлять сущность изучаемых процессов, а также факторы, обеспечивающие получение достоверных данных и организовать работу в группе, распределив между собой обязанности при выполнении работы. Эта подготовка должна быть проведена до начала занятий в лаборатории. Выполнение опыта по мере чтения методички на самом занятии, как правило, провоцирует ошибки в последовательности выполнения эксперимента. Требования к оформлению отчетов о лабораторных работах приведены в методических указаниях к лабораторным работам по дисциплине.

Подготовка к защите отчета о лабораторной работе обеспечивает приобретение и развитие умений работы с учебными пособиями, методическими материалами, информационными ресурсами разного рода. Контрольные вопросы и рекомендуемая литература для подготовки приведены в методических указаниях к лабораторным работам по дисциплине. Критерии оценки при сдаче отчета о лабораторной работе включают:

– наличие отчета о лабораторной работе и соответствие его требованиям по содержанию и оформлению;

- владение основными теоретическими положениями по теме лабораторной работы в соответствии с контрольными вопросами;
- умение анализировать полученные результаты и делать практические выводы.

8 Методические рекомендации по организации самостоятельной работы студентов

Самостоятельная работа является одним из видов учебной деятельности обучающихся, способствует развитию самостоятельности, ответственности и организованности, творческого подхода к решению проблем учебного и профессионального уровня.

Аудиторная самостоятельная работа по учебной дисциплине осуществляется на учебных занятиях под непосредственным руководством преподавателя и по его заданию.

Внеаудиторная самостоятельная работа выполняется по заданию преподавателя без его непосредственного участия.

Виды заданий для внеаудиторной самостоятельной работы, их содержание и характер могут иметь вариативный и дифференцированный характер, учитывать специфику изучаемой учебной дисциплины, индивидуальные особенности обучающегося.

Контроль самостоятельной работы и оценка ее результатов организуется как единство двух форм:

1. самоконтроль и самооценка обучающегося;
2. контроль и оценка со стороны преподавателя.

9 Методические рекомендации при работе над конспектом во время проведения лекции

В ходе лекционных занятий вести конспектирование учебного материала. Обращать внимание на категории, формулировки, раскрывающие содержание тех или иных явлений и процессов, научные выводы и практические рекомендации, положительный опыт в ораторском искусстве. Желательно оставить в рабочих конспектах поля, на которых делать пометки из рекомендованной литературы, дополняющие материал прослушанной лекции, а также подчеркивающие особую важность тех или иных теоретических положений. Задавать преподавателю уточняющие вопросы с целью уяснения теоретических положений, разрешения спорных ситуаций.

В ходе подготовки к семинарам изучить основную литературу, ознакомиться с дополнительной литературой, новыми публикациями в периодических изданиях: журналах, газетах и т.д. При этом учесть рекомендации преподавателя и требования учебной программы. Дорабатывать свой конспект лекции, делая в нем соответствующие записи из литературы, рекомендованной преподавателем и предусмотренной учебной программой. Подготовить тезисы для выступлений по всем учебным вопросам, выносимым на семинар. Готовясь к докладу или реферативному сообщению, обращаться за методической помощью к преподавателю. Составить план-конспект своего выступления. Продумать примеры с целью обеспечения тесной связи изучаемой теории с реальной жизнью. Своевременное и качественное выполнение самостоятельной работы базируется на соблюдении настоящих рекомендаций и изучении рекомендованной литературы. Студент может дополнить список использованной литературы современными источниками, не представленными в списке рекомендованной литературы, и в дальнейшем использовать собственные подготовленные учебные материалы при написании работ.

10 Методические рекомендации по подготовке к практическим занятиям

Практическое занятие – один из самых эффективных видов учебных занятий, на которых студенты учатся творчески работать, аргументировать и отстаивать свою позицию, правильно и доходчиво излагать свои мысли перед аудиторией. Основное в подготовке и

проведении практических занятий – это самостоятельная работа студента над изучением темы. Студент обязан точно знать план занятия либо конкретное задание к нему. На занятии обсуждаются узловые вопросы темы, однако там могут быть и такие, которые не были предметом рассмотрения на лекции. Могут быть и специальные задания к той или иной теме.

Готовиться к практической работе следует заранее. Необходимо внимательно ознакомиться с планом и другими материалами, уяснить вопросы, выносимые на обсуждение. Затем нужно подобрать литературу и другой необходимый, в т.ч. рекомендованный, материал (через библиотеку, учебно-методический кабинет кафедры и др.). Но прежде всего, следует обратиться к своим конспектам лекций и соответствующему разделу учебника. Изучение всех источников должно идти под углом зрения поиска ответов на выносимые на практико-ориентированные занятия вопросы.

Завершающий этап подготовки к занятиям состоит в выполнении индивидуальных заданий.

В случае пропуска занятия студент обязан подготовить материал и отчитаться по нему перед преподавателем в обусловленное время. Может быть предложено отдельным бакалаврам, ввиду их слабой подготовки, более глубоко освоить материал и прийти на индивидуальное собеседование.

Студент не допускается к промежуточной аттестации, если у него есть задолженность по практическим работам.