

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
"Казанский (Приволжский) федеральный университет"  
Химический институт им. А.М. Бутлерова



**УТВЕРЖДАЮ**

Проректор по образовательной деятельности КФУ  
проф. Таюрский Д.А.

"\_\_\_" 20\_\_\_ г.

**Программа дисциплины**

Гомогенный и гетерогенный катализ

Направление подготовки: 04.04.01 - Химия

Профиль подготовки: Нефтехимия и катализ

Квалификация выпускника: магистр

Форма обучения: очное

Язык обучения: русский

Год начала обучения по образовательной программе: 2017

## **Содержание**

1. Перечень планируемых результатов обучения по дисциплине (модулю), соотнесенных с планируемыми результатами освоения ОПОП ВО
2. Место дисциплины (модуля) в структуре ОПОП ВО
3. Объем дисциплины (модуля) в зачетных единицах с указанием количества часов, выделенных на контактную работу обучающихся с преподавателем (по видам учебных занятий) и на самостоятельную работу обучающихся
4. Содержание дисциплины (модуля), структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и видов учебных занятий
  - 4.1. Структура и тематический план контактной и самостоятельной работы по дисциплине (модулю)
  - 4.2. Содержание дисциплины (модуля)
5. Перечень учебно-методического обеспечения для самостоятельной работы обучающихся по дисциплине (модулю)
6. Фонд оценочных средств по дисциплине (модулю)
7. Перечень литературы, необходимой для освоения дисциплины (модуля)
8. Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети "Интернет", необходимых для освоения дисциплины (модуля)
9. Методические указания для обучающихся по освоению дисциплины (модуля)
10. Перечень информационных технологий, используемых при осуществлении образовательного процесса по дисциплине (модулю), включая перечень программного обеспечения и информационных справочных систем (при необходимости)
11. Описание материально-технической базы, необходимой для осуществления образовательного процесса по дисциплине (модулю)
12. Средства адаптации преподавания дисциплины (модуля) к потребностям обучающихся инвалидов и лиц с ограниченными возможностями здоровья
13. Приложение №1. Фонд оценочных средств
14. Приложение №2. Перечень литературы, необходимой для освоения дисциплины (модуля)
15. Приложение №3. Перечень информационных технологий, используемых для освоения дисциплины (модуля), включая перечень программного обеспечения и информационных справочных систем

Программу дисциплины разработал(а)(и) ведущий научный сотрудник, д.н. (доцент) Егорова С.Р. (НИЛ Промышленный катализ, Химический институт им. А.М. Бутлерова), Svetlana.Egorova@kpfu.ru

**1. Перечень планируемых результатов обучения по дисциплине (модулю), соотнесенных с планируемыми результатами освоения ОПОП ВО**

Обучающийся, освоивший дисциплину (модуль), должен обладать следующими компетенциями:

Шифр компетенции	Расшифровка приобретаемой компетенции
ОК-1	способностью к абстрактному мышлению, анализу, синтезу (ОК-1);
ОК-3	готовностью к саморазвитию, самореализации, использованию творческого потенциала (ОК-3).
ОПК-1	способностью использовать и развивать теоретические основы традиционных и новых разделов химии при решении профессиональных задач (ОПК-1);
ОПК-2	владением современными компьютерными технологиями при планировании исследований, получении и обработке результатов научных экспериментов, сборе, обработке, хранении, представлении и передаче научной информации (ОПК-2);
ОПК-3	способностью реализовать нормы техники безопасности в лабораторных и технологических условиях (ОПК-3);
ПК-2	владением теорией и навыками практической работы в избранной области химии (ПК-2);

Обучающийся, освоивший дисциплину (модуль):

Должен знать:

- сущность явления катализа, причины ускорения и возбуждения химических реакций под влиянием катализаторов;
- принципы каталитического действия для основных классов каталитических реакций: кислотно-основный катализ, металлокомплексный катализ, катализ металлами, оксидами, сульфидами;
- основные направления развития теоретических представлений о предвидении каталитического действия;
- физико-химические характеристики промышленных гомогенных и гетерогенных катализаторов;
- основные типы промышленно важных катализаторов

Должен уметь:

- ориентироваться в вопросах гомогенного и гетерогенного катализа;
- разбираться в основных видах каталитических систем, имеющих промышленно-важное значение;
- рационально проводить поиск и использование научно-технической информации, связанной с технологией синтеза гетерогенных катализаторов;
- ориентироваться в учебной, монографической, справочной и журнальной литературе в области гетерогенного катализа

Должен владеть:

- анализом и организацией работы каталитических процессов, разработки и применения катализаторов на новых и действующих промышленных объектах

Должен демонстрировать способность и готовность:

экспериментального исследования физико-химических свойств различных каталитических систем, математической обработки результатов измерений и сопоставления их с теоретическими значениями

**2. Место дисциплины (модуля) в структуре ОПОП ВО**

Данная дисциплина (модуль) включена в раздел "Б1.В.ОД.8 Дисциплины (модули)" основной профессиональной образовательной программы 04.04.01 "Химия (Нефтехимия и катализ)" и относится к обязательным дисциплинам. Осваивается на 1 курсе в 2 семестре.

**3. Объем дисциплины (модуля) в зачетных единицах с указанием количества часов, выделенных на контактную работу обучающихся с преподавателем (по видам учебных занятий) и на самостоятельную работу обучающихся**

Общая трудоемкость дисциплины составляет 3 зачетных(ые) единиц(ы) на 108 часа(ов).

Контактная работа - 40 часа(ов), в том числе лекции - 22 часа(ов), практические занятия - 0 часа(ов), лабораторные работы - 18 часа(ов), контроль самостоятельной работы - 0 часа(ов).

Самостоятельная работа - 32 часа(ов).

Контроль (зачёт / экзамен) - 36 часа(ов).

Форма промежуточного контроля дисциплины: экзамен во 2 семестре.

**4. Содержание дисциплины (модуля), структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и видов учебных занятий****4.1 Структура и тематический план контактной и самостоятельной работы по дисциплине (модулю)**

N	Разделы дисциплины / модуля	Семестр	Виды и часы контактной работы, их трудоемкость (в часах)			Самостоятельная работа
			Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	
1.	Тема 1. Феноменология катализа	2	2	0	0	2
2.	Тема 2. Принципы каталитического действия кислот и оснований	2	6	0	4	8
3.	Тема 3. Гомогенный катализ в газовой и жидкой фазах	2	2	0	4	4
4.	Тема 4. Катализ металлами	2	4	0	4	4
5.	Тема 5. Катализ оксидами	2	4	0	4	6
6.	Тема 6. Катализ сульфидами	2	2	0	2	4
7.	Тема 7. Дезактивация катализаторов	2	2	0	0	4
Итого			22	0	18	32

**4.2 Содержание дисциплины (модуля)****Тема 1. Феноменология катализа**

Феноменология катализа. Определение катализа и катализатора. Термодинамический аспект действия катализаторов. Роль катализа в современной нефтехимической промышленности.

Катализ ? изменение скорости или возбуждение химической реакции при воздействии веществ ? катализаторов, которые участвуют в реакции, но не входят в состав конечных продуктов реакции.

Катализаторы ? вещества, участвующие в реакции, вступающие в промежуточные взаимодействия с реагентами, но восстанавливающие свой состав по окончании катализитического акта.

В присутствии катализаторов возможно ускорение химических реакций в миллионы раз.

Специфика катализа как явления:

- 1) химическая неизменность катализатора во время реакции;
- 2) химический характер промежуточного взаимодействия реагентов с катализатором;
- 3) многократность химического взаимодействия реагентов с катализатором

Катализаторы ? сложные системы, состоящие из нескольких компонентов, несущих собственную функциональную нагрузку.

1. Активные компоненты

2. Промотирующие добавки (модификаторы)

3. Носитель

Активные компоненты - индивидуальные вещества активные в данной реакции.

Промоторы - вещества, добавление которых (проценты, доли процента) к катализатору увеличивает его активность, селективность, устойчивость.

Носители ? вещества, неактивные или малоактивные в катализитической реакции, нанесение на которые катализатора значительно повышает его активность. Простейшее действие ? увеличение поверхности работающего катализатора и предохранение его от спекания.

Носитель выполняет несколько функций:

- обеспечивает высокую дисперсность и равномерность распределения активного компонента по поверхности;
- играет значительную роль в отводе от металлической частицы тепла, выделяемого в результате химической реакции;
- может изменять катализитические свойства металлических частиц за счет сильного химического взаимодействия с ним (так называемый эффект сильного взаимодействия металл-носитель);
- пористая структура носителя обеспечивает транспорт молекул реагентов к активному компоненту и отвод продуктов реакции;
- геометрическая форма носителя обеспечивает необходимые гидродинамические характеристики слоя катализатора для конкретного реактора.

Кинетическая ? скорость реакции определяется непосредственно скоростью химических превращений на поверхности.

Внешнедиффузационная ? обеспечивается когда реакцию лимитирует подвод реагентов от газа или жидкости к наружной поверхности катализатора.

Внутридиффузационная - скорость реакции лимитируется диффузией (переносом) реагентов в порах зерна катализатора и зависит от внутренней поверхности катализатора, размеров транспортных пор, объема пор.

## **Тема 2. Принципы катализитического действия кислот и оснований**

Принципы катализитического действия кислот и оснований. Кислотный, основной и общий катализ.

Молекулярно-сетевой катализ.

Кислотно-основной катализ, в первую очередь кислотный, является важным видом катализа в промышленной органической химии. Кислотный катализ лежит в основе таких важнейших процессов, как катализитический крекинг, целью которого является превращение крупных углеводородных молекул, содержащихся в нефти в более мелкие; алкилирование предельных углеводородов непредельными, в ходе которого получаются разветвленные углеводороды, обладающие высоким октановым числом; алкилирование ароматических соединений, которое лежит в основе получения стирола, фенола и ацетона, многих стабилизаторов; ароматизация предельных углеводородов и т.д. Значимость этих процессов столь велика, что можно утверждать, что именно их промышленное освоение и постоянное их совершенствование обеспечивает нормальное функционирование развитых стран мира. Основной катализ используется в процессах получения полимеров на основе окисей этилена и пропилена, окисления углеводородов до гидроперекисей, конденсации карбонильных групп с активными метиленовыми группами и т.д. По определению Аррениуса в рамках теории электролитической диссоциации кислотами называют соединения, которые в водном растворе диссоциируют с образованием протонов. А основаниями называют соединения, которые при диссоциации в воде образуют анионы гидроксила. В соответствии с определением Бренстеда кислотами являются соединения, стремящиеся отдать протоны, а основаниями - соединения, стремящиеся присоединить протон. Определения Бренстеда не связывают природу кислот и оснований с явлением электролитической диссоциации. Кислотность и основность проявляются как результат взаимодействия. Все соединения, которые по определению Аррениуса являются кислотами, таковыми являются и по определению Бренстеда. В принципе, это следует из самого характера электролитической диссоциации кислот в воде: при диссоциации кислот свободных протонов в воде не образуется, он всегда присоединен к молекуле воды. Фактически процесс электролитической диссоциации кислот протекает в соответствии с уравнением. В ходе реакции образуется ион гидроксония  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Молекула воды при этом выступает как основание Бренстеда. Определение Бренстеда существенно расширило класс кислот. Расширяется и круг оснований. К ним относятся различные анионы; соединения, содержащие атомы с неподеленными парами электронов, например, различные амины, сульфиды, фосфины. Льюис предложил относить к кислотам соединения, способные принять пару электронов для образования ковалентной связи, а к основаниям ? соединения, способные предоставить эту пару электронов. Основания Бренстеда остаются основаниями и в рамках теории Льюиса. Кислоты Бренстеда не являются кислотами при использовании представлений Льюиса: свойствами кислоты с позиций теории Льюиса обладает протон.

## **Тема 3. Гомогенный катализ в газовой и жидкой фазах**

Гомогенный катализ в газовой фазе. Гомогенный катализ в жидкой фазе. Особенности протекания реакций в растворах.

1. Окисление этилена в ацетальдегид ? Вакер-процесс

Ацетальдегид ? применяют в производстве ацетатов целлюлозы, уксусной и пероксикусной кислот, уксусного ангидрида, этилацетата, как восстановитель в производстве зеркал. В 1959 г. впервые описан коммерческий вакер-процесс одностадийного окисления этилена в ацетальдегид. Последовательность вакер-реакций включает окисление этилена до ацетальдегида в водном растворе, сопровождаемое восстановлением растворенного  $PdCl_2$  до металлического  $Pd_0$ . Единственным металлом, активным в вакер-реакции, является палладий, в присутствии которого многие олефины вступают в реакцию с образованием как кетонов, так и альдегидов. В промышленном вакер-процессе этилен и кислород подаются в реактор, который содержит разбавленный водный раствор, содержащий помимо других ионы  $H_3O^+$ ,  $PdCl_4^{2-}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Cl^-$ . Реагенты поглощаются жидкой фазой, в которой протекают реакции окисления этилена, восстановления палладия, окисления хлорида меди. Механизм реакции. Технология процесса.

## 2. Синтез винилацетата из этилена

Винилацетат - используется в больших масштабах для получения поливинилацетата и продукта его реакции с водой и метанолом ? поливинилового спирта. Образование винилацетата из этилена и уксусной кислоты впервые описано академиком Моисеевым И.И. Механизм реакции. Реакция протекает путем образования олефином  $\rho$ -комплекса, включения нуклеофилла в комплекс (нуклеофильная атака ацетат-иона на комплекс с образованием продукта стадии (1), перегруппировка  $\rho$ -комплекса в  $\sigma$ -комплекс (цис-внедрение) (2) и разложение комплекса с образованием продуктов. Технология процесса.

## 3. Метатезис олефинов

В 1964 году была описана удивительная катализическая реакции обмена алкилиденовыми группами между олефинами ? реакция метатезиса (или диспропорционирования олефинов). В ходе реакции происходит разрыв двух двойных связей и образование двух новых двойных связей и в результате ? обмен алкилиденовыми ( $RCH=$ ) группами. Реакция протекает в растворах металлокомплексов ?  $WCi_6-Al(CH_2-CH_3)_3$ ;  $ReCl(CO)_5-AlCl_2(CH_2-CH_3)$ ;  $(PR_3)_2Cl_2Ru=CR_2$ , а также на гетерогенных катализаторах ?  $MoO_3/Al_2O_3$ ,  $Re_2O_7/Al_2O_3$ ,  $WO_3/Al_2O_3$ . Метатезис протекает с разрывом двух двойных связей.

Примеры процессов метатезиса. SHOP-процесс фирмы Shell ? синтез высших линейных а-олефинов из этилена. Процесс получения чистого пропилена фирмы Arco. ?Триолефин? процесс фирмы Phillips Petr. (этапен, пропилен, бутилены). Реакции метатезиса ацетиленовых углеводородов. Другие процессы.

## Тема 4. Катализ металлами

Катализ металлами. Основные реакции, катализируемые металлами. Промышленные процессы, проводимые на металлических катализаторах. Массивные и нанесенные металлические катализаторы. Структура металлов.

### КАТАЛИЗ МЕТАЛЛАМИ

Металлические катализаторы ? системы, имеющие в своем составе один или несколько металлов. Металлические катализаторы широко используются в реакциях, протекающих с участием водорода и кислорода. Примеры промышленных процессов на металлических катализаторах. Примеры нефтехимических процессов на металлических катализаторах. Факторы, определяющие активность катализатора. Химический состав активного компонента. Характер взаимодействия реагирующих молекул с поверхностью металла. Структура активных центров на поверхности металла. Причины различий катализитических свойств металлов. Влияние типа упаковки атомов металлов в кристаллической решетке на катализитические свойства металлов. Типичные кристаллические структуры металлов. Примеры строения различных плоскостей. Зависимость активности от типа граней металла. Модель поверхности металла в реальных катализаторах. В ходе катализитической реакции структурные дефекты могут непрерывно возникать и исчезать. В результате наблюдается усредненная структура поверхности и, соответственно, усредненная активность металла.

Находящиеся на поверхности атомы металла валентно ненасыщены и способны образовывать химические связи с молекулами реагентов. Очевидно, что характер взаимодействия реагирующих молекул с поверхностными атомами металла зависит от того, где расположены эти атомы: на плоском участке определенной грани, на ступенях, изломах, вакансиях и других дефектах. Структуры частиц, хемосорбированных на поверхности металла на моноядерных и на полиядерных центрах. Катализитический цикл гидрирования этилена на металлах. Механизм изомеризации олефинов на металлах. Катализитический цикл гидродехлорирования хлорбензола. Дисперсность металлов. Правило Борескова Г.К. Отличие мелких частиц от макрокристаллов. Классификация Будара. Влияние размера частиц на удельную катализическую активность. Биметаллические катализаторы. Геометрический и электронный фактор. Мультиплетная теория катализа. Геометрическое соответствие структуры реагента и поверхности. Взаимодействие металла с носителем. Морфология частиц металла на носителе. Сильное взаимодействие металлов ? носитель. Бифункциональные катализаторы. Бифункциональные катализаторы это катализаторы, содержащие активные компоненты, которые выполняют две различные функции. Примером таких катализаторов может быть катализатор риформинга  $Pt/Al_2O_3$ , выполняющий одновременно две функции. Одна функция связана с реакциями гидрирования-дегидрирования её выполняет платина, другая с кислотно-основными превращениями ? её выполняют кислотные центры поверхности носителя.

## Тема 5. Катализ оксидами

Катализ оксидами. Оксидные катализаторы. Основные процессы, протекающие на оксидных катализаторах. Массивные и нанесенные оксидные катализаторы. Активный оксид алюминия.

Катализ оксидами. Цеолиты

Первичные элементы структуры цеолитов  $\text{SiO}_4$ - и  $\text{AlO}_4$  ? тетраэдры. При их сочленении образуются вторичные элементы кристаллической решетки: 4-, 5-, 6-, 8-, 10-, 12 - членные кольца, которые образуют объемные структуры - гексагональные призмы, кубооктаэдры, соединяющиеся в элементарные ячейки. Молекулярно-сетевой эффект - способность цеолитов избирательно адсорбировать и молекулы, размеры которых соизмеримы с размерами пор и каналов. Путем подбора цеолитов готовят катализаторы для превращения строго определенных веществ в смесях различных соединений. Способность к обратимому ионному обмену. Свойство обусловлено особенностями строения кристаллического каркаса, в котором катионы, компенсирующие отрицательный заряд решетки, способны обмениваться на другие катионы. Наличие на поверхности цеолитов активных протонных и апротонных центров, обуславливающих кислотно-основные свойства. Схема образования апротонных центров при дегидроксилировании поверхности цеолита. Бинарные оксиды. Гетерополикислоты - соединения протона с комплексным анионом неорганических полиоксометаллатов ? молибденовых, вольфрамовых, реже ванадиевых и др. Гетерополианионы содержат мостиковые связи  $\text{M}_? \text{O}_? \text{M}$ , которые образуют октаэдры  $\text{MO}_6$ , соединенные между собой вершинами, ребрами или (реже) гранями (M ? атом металла). В гетерополиструктурах кислотно-основные, окислительно-восстановительные и катализитические свойства могут изменяться в широких пределах. Кислотно-катализитические жидкофазные процессы, основанные на ГПК-катализаторах, были осуществлены в промышленном масштабе. Это гидратация пропилена, изобутилена, бутенов, полимеризация тетрагидрофурана.

Гетерогенные сверхкислоты. Сверхкислотность обусловлена исключительной слабостью взаимодействия с протоном соответствующих анионов ( $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{SbF}_6^-$  и др.). Причиной более высокой протонной активности сверхкислот является меньшая экранированность сольватированного протона. ??Как правило, сверхкислоты даже при обычных условиях проявляют каталитическую активность в процессах с участием насыщенных углеводородов: изомеризация, крекинг, алкилирование, галогенирование, нитрование, полимеризация, окисление.

Сверхоснованы. - вещества с функцией основности  $\text{H}0\geq 26$ .

Процессы, протекающие по кислотному механизму на твердых катализаторах. Дегидратация спиртов. Превращение метанола в углеводороды. Олигомеризация и ароматизация низших олефинов.

## Тема 6. Катализ сульфидами

Катализ сульфидами. Важнейшие сульфидные катализаторы и процессы, протекающие на них. Современные представления о структуре активного компонента и активных центров сульфидных катализаторов.

### Катализ сульфидами

Катализаторы процессов гидрообессеривания топлив

Процесс гидрообессеривания топлив проводят на сульфидированных  $\text{Co}(\text{Ni})\text{-Mo(W)}$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторах. Степень обессеривания, активность, селективность зависят от свойств катализатора, условий реакции, природы и концентрации серосодержащих компонентов. Ряд реакционной способности сероорганических компонентов. Со-Мо-катализаторы, применение в обессеривании топлив путем гидрогенолиза. Ni-Mo- катализаторы, применение для обессеривания нефтепродуктов, требующих продолжительного гидрирования. Способ получения катализатора пропиткой носителя растворами солей. Носители катализаторов гидрообессеривания. Оксид алюминия. Смешанные оксиды с повышенной кислотностью и основностью. Природа активных центров катализаторов гидрообессеривания. Со-Мо-S-структуры первого и второго типов. Влияние  $\text{MoS}_2$ -кластеров на активность катализаторов. Морфология и модели  $\text{MoS}_2$ -кластеров.

Современные катализаторы гидрообессеривания. STARS, NEBULA, CENTINEL. Отечественные катализаторы.

### 1. Окисление этилена в ацетальдегид ? Вакер-процесс

Ацетальдегид ? применяют в производстве ацетатов целлюлозы, уксусной и пероксикусной кислот, уксусного ангидрида, этилацетата, как восстановитель в производстве зеркал. В 1959 г. впервые описан коммерческий вакер-процесс одностадийного окисления этилена в ацетальдегид. Последовательность вакер-реакций включает окисление этилена до ацетальдегида в водном растворе, сопровождаемое восстановлением растворенного  $\text{PdCl}_2$  до металлического  $\text{Pd}0$ . Единственным металлом, активным в вакер-реакции, является палладий, в присутствии которого многие олефины вступают в реакцию с образованием как кетонов, так и альдегидов. В промышленном вакер-процессе этилен и кислород подаются в реактор, который содержит разбавленный водный раствор, содержащий помимо других ионы  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{PdCl}_4^{2-}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ . Реагенты поглощаются жидкой фазой, в которой протекают реакции окисления этилена, восстановления палладия, окисления хлорида меди. Механизм реакции. Технология процесса.

### 2. Синтез винилацетата из этилена

Винилацетат - используется в больших масштабах для получения поливинилацетата и продукта его реакции с водой и метанолом ? поливинилового спирта. Образование винилацетата из этилена и уксусной кислоты впервые описано академиком Моисеевым И.И. Механизм реакции. Реакция протекает путем образования олефином р-комплекса, включения нуклеофилла в комплекс (нуклеофильная атака ацетат-иона на комплекс с образованием продукта стадии (1), перегруппировка р-комплекса в s-комплекс (цис-внедрение) (2) и разложение комплекса с образованием продуктов. Технология процесса.

### 3. Метатезис олефинов

В 1964 году была описана удивительная катализитическая реакция обмена алкилиденовыми группами между олефинами ? реакция метатезиса (или диспропорционирования олефинов). В ходе реакции происходит разрыв двух двойных связей и образование двух новых двойных связей и в результате ? обмен алкилиденовыми ( $RCH_2$ ) группами. Реакция протекает в растворах металлокомплексов ?  $WCi_6-Al(CH_2-CH_3)_3$ ;  $ReCl(CO)_5-AlCl_2(CH_2-CH_3)$ ;  $(Pr_3)_2Cl_2Ru=CR_2$ , а также на гетерогенных катализаторах ?  $MoO_3/Al_2O_3$ ,  $Re_2O_7/Al_2O_3$ ,  $WO_3/Al_2O_3$ . Метатезис протекает с разрывом двух двойных связей.

Примеры процессов метатезиса. SHOP-процесс фирмы Shell ? синтез высших линейных а-олефинов из этилена. Процесс получения чистого пропилена фирмы Arco. ?Триолефин? процесс фирмы Phillips Petr. (этан, пропилен, бутилены). Реакции метатезиса ацетиленовых углеводородов. Другие процессы.

### **Тема 7. Дезактивация катализаторов**

Время жизни катализаторов. Отравление катализаторов. Зауглероживание катализаторов.

#### **Дезактивация катализаторов**

Дезактивация определяется временем, в течение которого активность катализатора снижается до столь низкого уровня, что требуется его замена или регенерация. ?Время жизни? катализатора зависит от типа проводимого процесса и условий реакции. Дезактивация ? явление комплексное, может протекать на различных поверхностных уровнях катализатора: нанометров (изменения происходят с кластерами или микропорами); микрометров (изменения происходят с частицами или макропорами); микро-миллиметров (изменения происходят с гранулами катализатора); метров (изменения происходят с реактором).

Отравление катализаторов обуславливается образом сильной хемосорбцией на активных центрах малых количеств веществ, называемых каталитическими ядами, к которым относят следовые количества примесей, поступающих с сырьевым потоком ( $CO$ ,  $H_2S$ ), в ряде случаев исходные реагенты, продукты реакции или интермедиаты. Адсорбированные катализитические яды могут влиять, как на электронную, так и на геометрическую структуру поверхности катализатора. Процесс отравления металлических катализаторов.

Процесс отравления неметаллических катализаторов. Дезактивация катализаторов загрязняющими агентами обуславливается экранированием активных центров или блокировкой их пористой системы путем закупорки пор отложениями органического или неорганического характера. Спекание - процесс уменьшения величины активной поверхности катализатора, который может быть обусловлен увеличением размеров кристаллитов активной фазы нанесенного металла, потерей площади поверхности носителем вследствие ?агрегации? его кристаллов или ?слипания? пор при использовании материалов с высокоразвитой внутренней поверхностью. Закоксовывание поверхности ? одна из причин снижения активности си селективности гетерогенным катализатором в процессе эксплуатации. Типы углеродистых коксовых отложений. Виды дезактивации катализаторов при закоксовывании. Механизмы каталитического образования кокса. Консективный механизм закоксовывания. Превращение углеводородов под действием высоких температур всегда сопровождается сопряженными, связанными между собой процессами: образованием легких, обогащенных водородом углеводородов; конденсацией (полимеризацией) и уплотнением другой части углеводородов. Механизм карбидного цикла. Образование углерода на ряде металлов происходит через образование и последующий распад карбидов или поверхностных промежуточных карбидоподобных соединений. Механизм реализуется на металлах или восстанавливающихся оксидах металлов, способных образовывать карбиды в виде отдельной фазы или поверхностных промежуточных соединений:  $Fe$ ,  $Co$ ,  $Ni$ ,  $Cr$  и др.

### **5. Перечень учебно-методического обеспечения для самостоятельной работы обучающихся по дисциплине (модулю)**

Самостоятельная работа обучающихся выполняется по заданию и при методическом руководстве преподавателя, но без его непосредственного участия. Самостоятельная работа подразделяется на самостоятельную работу на аудиторных занятиях и на внеаудиторную самостоятельную работу. Самостоятельная работа обучающихся включает как полностью самостоятельное освоение отдельных тем (разделов) дисциплины, так и проработку тем (разделов), осваиваемых во время аудиторной работы. Во время самостоятельной работы обучающиеся читают и конспектируют учебную, научную и справочную литературу, выполняют задания, направленные на закрепление знаний и отработку умений и навыков, готовятся к текущему и промежуточному контролю по дисциплине.

Организация самостоятельной работы обучающихся регламентируется нормативными документами, учебно-методической литературой и электронными образовательными ресурсами, включая:

Порядок организации и осуществления образовательной деятельности по образовательным программам высшего образования - программам бакалавриата, программам специалитета, программам магистратуры (утвержден приказом Министерства образования и науки Российской Федерации от 5 апреля 2017 года №301)

Письмо Министерства образования Российской Федерации №14-55-996нин/15 от 27 ноября 2002 г. "Об активизации самостоятельной работы студентов высших учебных заведений"

Устав федерального государственного автономного образовательного учреждения "Казанский (Приволжский) федеральный университет"

Правила внутреннего распорядка федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего профессионального образования "Казанский (Приволжский) федеральный университет"

Локальные нормативные акты Казанского (Приволжского) федерального университета

### **6. Фонд оценочных средств по дисциплине (модулю)**

Фонд оценочных средств по дисциплине (модулю) включает оценочные материалы, направленные на проверку освоения компетенций, в том числе знаний, умений и навыков. Фонд оценочных средств включает оценочные средства текущего контроля и оценочные средства промежуточной аттестации.

В фонде оценочных средств содержится следующая информация:

- соответствие компетенций планируемым результатам обучения по дисциплине (модулю);
- критерии оценивания сформированности компетенций;
- механизм формирования оценки по дисциплине (модулю);
- описание порядка применения и процедуры оценивания для каждого оценочного средства;
- критерии оценивания для каждого оценочного средства;
- содержание оценочных средств, включая требования, предъявляемые к действиям обучающихся, демонстрируемым результатам, задания различных типов.

Фонд оценочных средств по дисциплине находится в Приложении 1 к программе дисциплины (модулю).

## **7. Перечень литературы, необходимой для освоения дисциплины (модуля)**

Освоение дисциплины (модуля) предполагает изучение основной и дополнительной учебной литературы. Литература может быть доступна обучающимся в одном из двух вариантов (либо в обоих из них):

- в электронном виде - через электронные библиотечные системы на основании заключенных КФУ договоров с правообладателями;
  - в печатном виде - в Научной библиотеке им. Н.И. Лобачевского. Обучающиеся получают учебную литературу на абонементе по читательским билетам в соответствии с правилами пользования Научной библиотекой.
- Электронные издания доступны дистанционно из любой точки при введении обучающимся своего логина и пароля от личного кабинета в системе "Электронный университет". При использовании печатных изданий библиотечный фонд должен быть укомплектован ими из расчета не менее 0,5 экземпляра (для обучающихся по ФГОС З++ - не менее 0,25 экземпляра) каждого из изданий основной литературы и не менее 0,25 экземпляра дополнительной литературы на каждого обучающегося из числа лиц, одновременно осваивающих данную дисциплину.

Перечень основной и дополнительной учебной литературы, необходимой для освоения дисциплины (модуля), находится в Приложении 2 к рабочей программе дисциплины. Он подлежит обновлению при изменении условий договоров КФУ с правообладателями электронных изданий и при изменении комплектования фондов Научной библиотеки КФУ.

## **8. Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети "Интернет", необходимых для освоения дисциплины (модуля)**

Катализ в промышленности, периодический журнал - <http://elibrary.ru/contents.asp?issueid=1140752>

Кинетика и катализ, периодический журнал - <http://elibrary.ru/contents.asp?issueid=712147>

Неорганические материалы, периодический журнал - <http://elibrary.ru/issues.asp?id=7918>

Нефтехимия, периодический журнал - <http://elibrary.ru/issues.asp?id=7920>

Основы катализа - <http://e.lanbook.com/view/book/4312/page431/>

## **9. Методические указания для обучающихся по освоению дисциплины (модуля)**

Вид работ	Методические рекомендации
лекции	Изучение теоретической части дисциплин призвано не только углубить и закрепить знания, полученные на аудиторных занятиях, но и способствовать развитию у студентов творческих навыков, инициативы и организовать свое время. На лекции необходимо по каждой теме составить конспект основных положений, терминов, сведений, требующих запоминания и являющихся основополагающими в этой теме для освоения, запоминания и дальнейшей проработки.

<b>Вид работ</b>	<b>Методические рекомендации</b>
лабораторные работы	<p>Лабораторная работа - это проведение студентами по заданию преподавателя или по инструкции опытов с использованием приборов, применением инструментов и других технических приспособлений, т.е. это изучение каких-либо объектов, явлений с помощью специального оборудования.</p> <p>В ходе лабораторных работ студенты воспринимают и осмысливают новый учебный материал. Практические занятия носят систематический характер, регулярно следя за каждой лекцией или двумя-тремя лекциями. Лабораторные работы выполняются согласно графику учебного процесса и самостоятельной работы студентов по дисциплинам. При этом соблюдается принцип индивидуального выполнения работ. Каждый студент ведет рабочую тетрадь, оформление которой должно отвечать требованиям, основные из которых следующие:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- на титульном листе указывают предмет, курс, группу, подгруппу, фамилию, имя, отчество студента; каждую работу нумеруют в соответствии с методическими указаниями, указывают дату выполнения работы;</li> <li>- полностью записывают название работы, цель и принцип метода, кратко характеризуют ход эксперимента и объект исследования;</li> <li>- при необходимости приводят рисунок установки; результаты опытов фиксируют в виде рисунков с обязательными подписями к ним, а также таблицы или описывают словесно (характер оформления работы обычно указан в методических указаниях к самостоятельным работам);</li> <li>- в конце каждой работы делают вывод или заключение, которые обсуждаются при подведении итогов занятия.</li> </ul> <p>Все первичные записи необходимо делать в тетради по ходу эксперимента.</p> <p>Проведение лабораторных работ включает в себя следующие этапы:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- постановку темы занятий и определение задач лабораторной работы;</li> <li>- определение порядка лабораторно-практической работы или отдельных ее этапов;</li> <li>- непосредственное выполнение лабораторной работы студентами и контроль за ходом занятий и соблюдением техники безопасности;</li> <li>- подведение итогов лабораторной работы и формулирование основных выводов.</li> </ul> <p>При подготовке к лабораторным занятиям необходимо заранее изучить методические рекомендации по его проведению. Обратить внимание на цель занятия, на основные вопросы для подготовки к занятию, на содержание темы занятия.</p> <p>К лабораторным работам студент допускается только после инструктажа по технике безопасности. Положения техники безопасности изложены в инструкциях, которые должны находиться на видном месте в лаборатории.</p>
самостоятельная работа	<ul style="list-style-type: none"> <li>- чтение студентами рекомендованной литературы и усвоение теоретического материала дисциплины;</li> <li>- знакомство с Интернет-источниками;</li> <li>- подготовку к различным формам контроля (тесты, контрольные работы, коллоквиумы);</li> <li>- выполнение контрольных работ;</li> <li>- подготовку ответов на вопросы по различным темам дисциплины в той последовательности, в какой они представлены.</li> </ul> <p>Планирование времени, необходимого на изучение дисциплин, студентам лучше всего осуществлять весь семестр, предусматривая при этом регулярное повторение материала. Материал, законспектированный на лекциях, необходимо регулярно прорабатывать и дополнять сведениями из других источников литературы, представленных не только в программе дисциплины, но и в периодических изданиях.</p> <p>При изучении дисциплины сначала необходимо по каждой теме прочитать рекомендованную литературу и составить краткий конспект основных положений, терминов, сведений, требующих запоминания и являющихся основополагающими в этой теме для освоения последующих тем курса. Для расширения знания по дисциплине рекомендуется использовать Интернет-ресурсы; проводить поиски в различных системах и использовать материалы сайтов, рекомендованных преподавателем.</p>
экзамен	<p>При ответе на экзамене необходимо:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- продумать и четко изложить материал;</li> <li>- дать определение основных понятий;</li> <li>- дать краткое описание явлений;</li> <li>- привести примеры.</li> </ul> <p>Ответ следует иллюстрировать схемами, рисунками и графиками.</p> <p>При устном повествовании излагать материал четко и обдуманно. Для успешной сдачи экзамена необходимо разумное сочетание запоминания и понимания, простого воспроизведения учебной информации и работы мысли.</p>

**10. Перечень информационных технологий, используемых при осуществлении образовательного процесса по дисциплине (модулю), включая перечень программного обеспечения и информационных справочных систем (при необходимости)**

Перечень информационных технологий, используемых при осуществлении образовательного процесса по дисциплине (модулю), включая перечень программного обеспечения и информационных справочных систем, представлен в Приложении 3 к рабочей программе дисциплины (модуля).

**11. Описание материально-технической базы, необходимой для осуществления образовательного процесса по дисциплине (модулю)**

Материально-техническое обеспечение образовательного процесса по дисциплине (модулю) включает в себя следующие компоненты:

Помещения для самостоятельной работы обучающихся, укомплектованные специализированной мебелью (столы и стулья) и оснащенные компьютерной техникой с возможностью подключения к сети "Интернет" и обеспечением доступа в электронную информационно-образовательную среду КФУ.

Учебные аудитории для контактной работы с преподавателем, укомплектованные специализированной мебелью (столы и стулья).

Компьютер и принтер для распечатки раздаточных материалов.

Мультимедийная аудитория.

Специализированная лаборатория.

**12. Средства адаптации преподавания дисциплины к потребностям обучающихся инвалидов и лиц с ограниченными возможностями здоровья**

При необходимости в образовательном процессе применяются следующие методы и технологии, облегчающие восприятие информации обучающимися инвалидами и лицами с ограниченными возможностями здоровья:

- создание текстовой версии любого нетекстового контента для его возможного преобразования в альтернативные формы, удобные для различных пользователей;
- создание контента, который можно представить в различных видах без потери данных или структуры, предусмотреть возможность масштабирования текста и изображений без потери качества, предусмотреть доступность управления контентом с клавиатуры;
- создание возможностей для обучающихся воспринимать одну и ту же информацию из разных источников - например, так, чтобы лица с нарушениями слуха получали информацию визуально, с нарушениями зрения - аудиально;
- применение программных средств, обеспечивающих возможность освоения навыков и умений, формируемых дисциплиной, за счёт альтернативных способов, в том числе виртуальных лабораторий и симуляционных технологий;
- применение дистанционных образовательных технологий для передачи информации, организации различных форм интерактивной контактной работы обучающегося с преподавателем, в том числе вебинаров, которые могут быть использованы для проведения виртуальных лекций с возможностью взаимодействия всех участников дистанционного обучения, проведения семинаров, выступления с докладами и защиты выполненных работ, проведения тренингов, организации коллективной работы;
- применение дистанционных образовательных технологий для организации форм текущего и промежуточного контроля;
- увеличение продолжительности сдачи обучающимся инвалидом или лицом с ограниченными возможностями здоровья форм промежуточной аттестации по отношению к установленной продолжительности их сдачи:
- продолжительности сдачи зачёта или экзамена, проводимого в письменной форме, - не более чем на 90 минут;
- продолжительности подготовки обучающегося к ответу на зачёте или экзамене, проводимом в устной форме, - не более чем на 20 минут;
- продолжительности выступления обучающегося при защите курсовой работы - не более чем на 15 минут.

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВО и учебным планом по направлению 04.04.01 "Химия" и магистерской программе "Нефтехимия и катализ".

**Приложение 2**  
к рабочей программе дисциплины (модуля)  
**Б1.В.ОД.8 Гомогенный и гетерогенный катализ**

**Перечень литературы, необходимой для освоения дисциплины (модуля)**

Направление подготовки: 04.04.01 - Химия

Профиль подготовки: Нефтехимия и катализ

Квалификация выпускника: магистр

Форма обучения: очное

Язык обучения: русский

Год начала обучения по образовательной программе: 2017

**Основная литература:**

1. Чоркендорф, Иб. Современный катализ и химическая кинетика / И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт ; пер. с англ. В. И. Ролдугина . - 2-е изд. - Долгопрудный : Интеллект, 2013. - 500 с.

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

3. Буданов, В.В. Химическая кинетика [Электронный ресурс] : учебное пособие / В.В. Буданов, Т.Н. Ломова, В.В. Рыбкин. ? Электрон. дан. ? Санкт-Петербург : Лань, 2014. ? 288 с. ? Режим доступа:  
<https://e.lanbook.com/book/42196>

**Дополнительная литература:**

1. Харлампиди, Х.Э. Общая химическая технология. Методология проектирования химико-технологических процессов [Электронный ресурс] : учебник. - Электрон. дан. - СПб. : Лань, 2013. - 448 с. - Режим доступа:  
[http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1\\_id=37357](http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=37357)

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

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

Приложение 3  
к рабочей программе дисциплины (модуля)  
Б1.В.ОД.8 Гомогенный и гетерогенный катализ

**Перечень информационных технологий, используемых для освоения дисциплины (модуля), включая перечень программного обеспечения и информационных справочных систем**

Направление подготовки: 04.04.01 - Химия

Профиль подготовки: Нефтехимия и катализ

Квалификация выпускника: магистр

Форма обучения: очное

Язык обучения: русский

Год начала обучения по образовательной программе: 2017

Освоение дисциплины (модуля) предполагает использование следующего программного обеспечения и информационно-справочных систем:

Операционная система Microsoft Windows 7 Профессиональная или Windows XP (Volume License)

Пакет офисного программного обеспечения Microsoft Office 365 или Microsoft Office Professional plus 2010

Браузер Mozilla Firefox

Браузер Google Chrome

Adobe Reader XI или Adobe Acrobat Reader DC

Kaspersky Endpoint Security для Windows

Учебно-методическая литература для данной дисциплины имеется в наличии в электронно-библиотечной системе "ZNANIUM.COM", доступ к которой предоставлен обучающимся. ЭБС "ZNANIUM.COM" содержит произведения крупнейших российских учёных, руководителей государственных органов, преподавателей ведущих вузов страны, высококвалифицированных специалистов в различных сферах бизнеса. Фонд библиотеки сформирован с учетом всех изменений образовательных стандартов и включает учебники, учебные пособия, учебно-методические комплексы, монографии, авторефераты, диссертации, энциклопедии, словари и справочники, законодательно-нормативные документы, специальные периодические издания и издания, выпускаемые издательствами вузов. В настоящее время ЭБС ZNANIUM.COM соответствует всем требованиям федеральных государственных образовательных стандартов высшего образования (ФГОС ВО) нового поколения.

Учебно-методическая литература для данной дисциплины имеется в наличии в электронно-библиотечной системе Издательства "Лань", доступ к которой предоставлен обучающимся. ЭБС Издательства "Лань" включает в себя электронные версии книг издательства "Лань" и других ведущих издательств учебной литературы, а также электронные версии периодических изданий по естественным, техническим и гуманитарным наукам. ЭБС Издательства "Лань" обеспечивает доступ к научной, учебной литературе и научным периодическим изданиям по максимальному количеству профильных направлений с соблюдением всех авторских и смежных прав.