

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



Программа дисциплины

Основы конструирования катализаторов Б1.В.ОД.6

Направление подготовки: 04.04.01 - Химия
Профиль подготовки: Нефтехимия и катализ
Квалификация выпускника: магистр
Форма обучения: очное
Язык обучения: русский

Автор(ы):

Ламберов А.А.

Рецензент(ы):

Соломонов Б.Н.

СОГЛАСОВАНО:

Заведующий(ая) кафедрой: Соломонов Б. Н.

Протокол заседания кафедры No ____ от " ____ " _____ 201__ г

Учебно-методическая комиссия Химического института им. А.М. Бутлерова:

Протокол заседания УМК No ____ от " ____ " _____ 201__ г

Регистрационный No 746715

Казань
2015

Содержание

1. Цели освоения дисциплины
2. Место дисциплины в структуре основной образовательной программы
3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины /модуля
4. Структура и содержание дисциплины/ модуля
5. Образовательные технологии, включая интерактивные формы обучения
6. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины и учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов
7. Литература
8. Интернет-ресурсы
9. Материально-техническое обеспечение дисциплины/модуля согласно утвержденному учебному плану

Программу дисциплины разработал(а)(и) заместитель директора по связям с промышленностью и коммерциализации Ламберов А.А. директорат химического института им. А.М. Бутлерова Химический институт им. А.М. Бутлерова , Alexander.Lamberov@kpfu.ru

1. Цели освоения дисциплины

- выработка положений, выдвинувших катализ в число важнейших направлений химии в науке и практике;
- получение теоретических знаний по процессам гомогенного и гетерогенного катализа, адсорбции, ознакомление с основными понятиями и характеристиками катализатора;
- рассмотрение характеристик, природы, свойств, структуры различных типов химических систем с точки зрения возможности их использования в качестве катализаторов;
- получение знаний о современных теоретических и экспериментальных подходах целенаправленного синтеза катализаторов с заданным набором свойств и характеристик, об основных традиционных методах приготовления катализаторов и подходах, положенных в основу каждого конкретного метода приготовления

2. Место дисциплины в структуре основной образовательной программы высшего профессионального образования

Данная учебная дисциплина включена в раздел " Б1.В.ОД.6 Дисциплины (модули)" основной образовательной программы 04.04.01 Химия и относится к обязательные дисциплины. Осваивается на 1 курсе, 1 семестр.

относится к циклу Б1 профессиональных дисциплин, его вариативной части Б1.В.ОД.4 и опирается на основные разделы общенаучных дисциплин: неорганическая химия, органическая химия, физическая химия, химическая технология, строение вещества, физические методы исследования, современные проблемы катализа, химия твердого тела, каталитические методы в органическом синтезе; естественнонаучных и специальных дисциплин: основы нанотехнологий, химическая термодинамика, физико-химические методы катализа, кинетика химических реакций

3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины /модуля

В результате освоения дисциплины формируются следующие компетенции:

Шифр компетенции	Расшифровка приобретаемой компетенции
ОК-1 (общекультурные компетенции)	способностью владеть культурой мышления, умение аргументировано и ясно строить устную и письменную речь
ОК-2 (общекультурные компетенции)	способностью уважительно и бережно относиться к историческому наследию и культурным традициям, толерантность в восприятии социальных и культурных различий
ОК-6 (общекультурные компетенции)	способностью использовать нормативные правовые документы в своей деятельности, проявлять настойчивость в достижении цели с учетом моральных и правовых норм и обязанностей
ПК-1 (профессиональные компетенции)	способностью демонстрации общенаучных базовых знаний естественных наук, математики и информатики, понимание основных фактов, концепций, принципов теорий, связанных с прикладной математикой и информатикой
ПК-3 (профессиональные компетенции)	способностью понимать и применять в исследовательской и прикладной деятельности современный математический аппарат

Шифр компетенции	Расшифровка приобретаемой компетенции
ПК-4 (профессиональные компетенции)	способностью в составе научно-исследовательского и производственного коллектива решать задачи профессиональной деятельности
ПК-5 (профессиональные компетенции)	способностью критически переосмысливать накопленный опыт, изменять при необходимости вид и характер своей профессиональной деятельности
ПК-7 (профессиональные компетенции)	способностью собирать, обрабатывать и интерпретировать данные современных научных исследований, необходимые для формирования выводов по соответствующим научным, профессиональным, социальным и этическим проблемам

В результате освоения дисциплины студент:

1. должен знать:

- основные проблемы, решаемые катализом в промышленности;
- сущность явлений гомогенного и гетерогенного катализа, а также физико-химических процессов, происходящих на поверхности и в пористом пространстве катализатора на основных стадиях каталитического процесса, механизмы гомогенных и гетерогенных каталитических процессов;
- основные типы гомогенных и гетерогенных катализаторов, используемых в промышленности;
- основные традиционные методы получения различных типов катализаторов с заданными характеристиками структуры и состава

2. должен уметь:

- применять полученные знания для оценки возможности использования того или иного типа катализатора в том или ином каталитическом процессе, а также при выборе способа его синтеза с требуемыми характеристиками структуры, состава и, как следствие, эксплуатационными характеристиками, для решения конкретных практических задач

3. должен владеть:

- навыками анализа и организации работы каталитических процессов, разработки и применения катализаторов на новых и действующих промышленных объектах,
- навыками экспериментального исследования физико-химических свойств различных каталитических систем, математической обработки результатов измерений и сопоставления их с теоретическими значениями.

применять полученные знания для оценки возможности использования того или иного типа катализатора в том или ином каталитическом процессе, а также при выборе способа его синтеза с требуемыми характеристиками структуры, состава и, как следствие, эксплуатационными характеристиками, для решения конкретных практических задач

4. Структура и содержание дисциплины/ модуля

Общая трудоемкость дисциплины составляет 2 зачетных(ые) единиц(ы) 72 часа(ов).

Форма промежуточного контроля дисциплины зачет в 1 семестре.

Суммарно по дисциплине можно получить 100 баллов, из них текущая работа оценивается в 50 баллов, итоговая форма контроля - в 50 баллов. Минимальное количество для допуска к зачету 28 баллов.

86 баллов и более - "отлично" (отл.);

71-85 баллов - "хорошо" (хор.);

55-70 баллов - "удовлетворительно" (удов.);

54 балла и менее - "неудовлетворительно" (неуд.).

4.1 Структура и содержание аудиторной работы по дисциплине/ модулю Тематический план дисциплины/модуля

N	Раздел Дисциплины/ Модуля	Семестр	Неделя семестра	Виды и часы аудиторной работы, их трудоемкость (в часах)			Текущие формы контроля
				Лекции	Практические занятия	Лабораторные работы	
1.	Тема 1. Введение в конструирование катализаторов	1	1	2	0	0	устный опрос
2.	Тема 2. Явления физической и химической адсорбции в конструировании катализаторов	1	2	2	0	0	коллоквиум
3.	Тема 3. Кислотно-основные характеристики катализаторов и их регулирование при конструировании катализаторов	1	3	2	0	0	контрольная работа
4.	Тема 4. Конструирование оксидных катализаторов	1	4-8	10	0	0	коллоквиум
5.	Тема 5. Конструирование металлических катализаторов	1	9	2	0	0	контрольная работа
6.	Тема 6. Основы конструирования катализаторов	1	10-14	10	0	0	
	Тема . Итоговая форма контроля	1		0	0	0	зачет
	Итого			28	0	0	

4.2 Содержание дисциплины

Тема 1. Введение в конструирование катализаторов
лекционное занятие (2 часа(ов)):

Определение катализатора. Типы каталитических процессов. Достоинства, недостатки. Роль каталитических процессов в нефтепереработке и нефтехимии. Основные понятия гетерогенного катализатора. Носитель и выполняемые функции. Электронные и структурные факторы катализатора. Стадии каталитического акта. Катализатор ? это вещество (индивидуальное химическое соединение или смесь), присутствие которого в смеси реагентов приводит к возбуждению или ускорению термодинамической разрешенной химической реакции между реагентами, в ходе которой это вещество не расходуется. Если катализатор и реагирующие вещества находятся в одной и той же фазе (в большинстве случаев жидкой), катализ называют гомогенным. В этом случае катализатор равномерно распределен по реакционному объему в атомно- или молекулярно-дисперсионном состоянии. К процессам гомогенного катализа относят многочисленные реакции гидратации, гидролиза, сульфирования, галогенирования, этерификации, конденсации и другие, ускоряемые кислотами или основаниями в жидкой фазе, а также жидкофазное окисление углеводородов в присутствии солей Co, Mn, Fe, Cu и др. Если катализатор и реагирующие вещества находятся в разных фазах, между которыми имеется граница раздела, катализ называют гетерогенным. Наиболее распространен случай, когда твердый катализатор (контакт) ускоряет реакцию между газами или реакцию в растворе. Гетерогенно-каталитические процессы в промышленности используют шире, чем гомогенно-каталитические. К ним относят важнейшие промышленные реакции синтеза и окисления аммиака, окисления SO₂ в SO₃, глубокого и парциального окисления органических соединений, получения водорода конверсией смеси CO + H₂O или CH₄ + H₂O, дегидрирования алканов в олефины и олефинов в диены, гидрирования жиров, крекинга и риформинга нефти, а также многие другие. К достоинству гомогенного катализа можно отнести высокую эффективность использования поверхности катализатора так как взаимодействие ?катализатор-субстрат? протекает на межмолекулярном уровне. Равномерность распределения катализатора в объеме контактной массы. Основными параметрами управления процессом является температура и время контактирования. В качестве недостатка гомогенного катализа можно отметить трудность выделения катализатора из контактной массы, подвода или отвода тепла, сложность управления временем контактирования, протеканием вторичных процессов с участием образующихся реагентов. При кислотном катализе ? высокая коррозионная активность контактной массы. Достоинствами гетерогенного катализа являются более широкие возможности управления каталитическим актом (время контактирования, температура, давление реакции), легкость отделение катализатора и его многократное использование. Возможность поддержания теплового баланса.

Тема 2. Явления физической и химической адсорбции в конструировании катализаторов

лекционное занятие (2 часа(ов)):

Физическая адсорбция используется в катализе для определения текстурных характеристик катализатора (V_p , $S_{уд}$, максимум распределение пор), $R_{cp} = 4V/S$. Критерии и потенциальные кривые физической и химической адсорбции. Явление физической адсорбции широко используется для исследований и создания текстурных характеристик катализаторов. Основные граничные условия в теории адсорбции Ленгмюра. При очень малых заполнениях поверхности адсорбция пропорциональна давлению (концентрации) адсорбата и изотерма описывается уравнением Генри. Для больших заполнений поверхности уравнение Генри невыполнимо. Процесс адсорбции равновесен. Скорость адсорбции пропорциональна парциальному давлению или концентрации адсорбирующегося вещества и доле свободной поверхности, а скорость десорбции пропорциональна только доле заполнения поверхности. Общий вид изотерм адсорбции Ленгмюра при разных температурах $T_2 > T_1$. Для вычисления $S_{уд}$ из величины монослойной адсорбции: . На практике изотермы Ленгмюра наблюдаются редко, так как они осложнены полимолекулярной адсорбцией. Обычно изотермы имеют S-образную форму. Теорию полимолекулярной адсорбции создали С.Брунеуэр, П.Эмметт, и Э.Теллер (метод БЭТ). Согласно которой при температуре ниже критической, каждая молекула в первом слое с теплотой адсорбции является центром адсорбции для молекул образующих второй слой и т.д. Теплота адсорбции во всех слоях кроме первого равна теплоте конденсации. В равновесии скорость адсорбции (конденсации) на первом (свободном) слое равна скорости десорбции (испарения) с первого монослоя. Аналогично скорость адсорбции или конденсации на первом слое приравнивается к скорости испарения со второго и т.д. Уравнение БЭТ. Классификация IUPAC: поры с эффективным внутренним размером $Z < 2$ нм называют микропорами, с $Z = 2-50$ нм - мезопорами, и с $Z > 50$ нм - макропорами. В макропорах с $Z > 100$ нм обычно происходит лишь моно- и полимолекулярная адсорбция на поверхности. Для мезопор (и макропор с Z

Тема 3. Кислотно-основные характеристики катализаторов и их регулирование при конструировании катализаторов

лекционное занятие (2 часа(ов)):

Индикаторный метод. Функция кислотности. H_0 ? функция кислотности, характеризует протонодонорные свойства гомогенной среды. Появление цвета кислой формы индикатора при адсорбции на поверхности катализатора указывает на то, что значение функции кислотности H_0 на поверхности катализатора ниже pK применяемого индикатора. Кислотность ряда катализаторов, определенная визуальным методом. Разновидностью является спектрофотометрический метод, в котором индикаторы адсорбируют на оптически прозрачных пленках катализатора и снимают УФ спектры в видимой области. Если известен коэффициент экстинкции, то можно определить концентрацию центров. Основные индикаторы, используемые для определения силы кислотных центров, кислотные центры некоторых катализаторов. Преимущества: простота метода. Недостатки: трудно определить концентрацию центров, так как часто цвет (спектр) кислотной формы маскируется цветом основной формы. Индикаторы адсорбируются на брэнстедовских и льюисовских центрах. Индикаторное равновесие не всегда устанавливается. Метод адсорбции газообразных оснований. Основан на том, что молекулы газообразного основания, адсорбированные на сильных кислотных центрах, более стабильны и труднее удаляются. Термопрограммированная десорбция основания - частный случай метода ДТА, совмещенный с термогравиметрией. В этом случае по ТГА можно определить количество удерживаемого основания и по ДТА ? количество поглощенного тепла. Мерой силы кислотных центров поверхности катализаторов может служить и теплота адсорбции различных оснований. Так, для алюмосиликатного катализатора крекинга двух типов калориметрическим методом была измерена теплота адсорбции триметиламина ΔH , равная соответственной ? 138 и ? 159 кДж/моль. Чаще всего в качестве основания используют аммиак, пиридин, хинолин, н-бутиламин.

Тема 4. Конструирование оксидных катализаторов

лекционное занятие (10 часа(ов)):

Основной катализ. Природа основных центров Представлены протонодонорные свойства оксидов, для которых найдены значения РА. Природа основных центров наиболее подробно исследовалась для оксидов кальция и магния. Показано существование нескольких типов основных центров на поверхности оксида магния и частично дегидратированного гидроксида: сильно основные O²⁻- центры, превращающиеся в процессе адсорбции в ионы CO₃²⁻; сильно основные центры, образованные ионами O²⁻, прилегающими к поверхностным OH-группам; поверхностные OH-группы, представляющие собой слабые основные центры. Столбчатые глины являются природными алюмосиликатами и в течение длительного времени их используют в качестве катализаторов или их компонентов. Природные глины: монтмориллонит $Mx/nx + \left[\text{Al}_4 - x\text{Mg}_x \right] \text{oct}(\text{Si}8)\text{tetO}20(\text{OH})4$ и галлузит $(\text{H}_2\text{O})_4[\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_5)(\text{OH})_4]$ применяли в качестве катализаторов крекинга с 1936г. до тех пор, пока в 1950г. они не были заменены синтетическими алюмосиликатами. Все природные глины содержат примеси оксидов: TiO₂, Fe₂O₃, FeO, CaO, MgO, K₂O, Na₂O. Дегидратация спиртов Одним из наиболее многотоннажных каталитических процессов, протекающих по кислотному механизму, является дегидратация спиртов. Он катализируется оксидами Al₂O₃, WO₃, ThO₂, TiO₂ и т.д., которые малочувствительны к действию ядов и легко регенерируются. В зависимости от типа катализатора продукты реакции могут быть различны. На сегодняшний день нет единого мнения по механизму протекания процесса. В каждом конкретном случае процесс описывается механизмом, дающим наиболее адекватную картину полученных результатов. Так, считается, что дегидратация является двухстадийным процессом и протекает через образование эфира. При снижении температуры выход эфира возрастает. На Al₂O₃ разложение этанола протекает при 250-350°C почти со 100%-ной селективностью в этилен и воду. Превращение метанола Другим процессом, протекающим по кислотному механизму, является превращение углеводов (метанол, олефины, парафины) на цеолитах. В 1976 году фирма ?Мобил? в США сообщила о разработке процесса превращения метанола в углеводороды на цеолите HZSM-5. Процесс получил название MTG (methanol-to-gasoline), или ?Мобил-процесс?. Образование углеводородов проходит в несколько стадий. Вначале протекает обратимая дегидратация метанола в диметиловый эфир, который в дальнейшем дегидратируется с получением олефинов. Последние вступают в реакции полимеризации и циклизации, приводящие к образованию алканов, циклоалканов и ароматических углеводородов.

Тема 5. Конструирование металлических катализаторов

лекционное занятие (2 часа(ов)):

Металлические нанесенные катализаторы широко используются в реакциях, протекающих с участием водорода. Кроме того, нанесенные металлические катализаторы используются в процессах с участием кислорода, например, селективного и глубокого окисления (Pt, Pd, Rh, Ag). На моноядерных центрах активация водорода приводит к образованию поверхностных гидридных форм. Для таких металлов как Ti, Pd и Pt более глубокое взаимодействие с водородом может приводить к образованию фазы гидрида металла. Глубокое и парциальное гидрирование. В первом случае все ненасыщенные связи гидрируются до превращения в C[?]O-, C[?]C-, C[?]N-связи (например, гидрирование бензола в циклогексан). Предельным случаем глубокого гидрирования является гидрогенолиз с образованием связей C[?]H, O[?]H, N[?]H. Во втором случае парциальное гидрирование протекает до некоторого предела. Fe, Cu и Pt, хуже поглощают водород и соответственно имеют более низкую каталитическую активность, чем Ni и Pd. В качестве катализаторов гидрирования применяют также оксиды (хромит меди CuCrO₂), сульфиды (NiS, CoS, MoS₂, WS₂), карбиды (Mo₂C).

Тема 6. Основы конструирования катализаторов

лекционное занятие (10 часа(ов)):

Основы конструирования катализаторов Научные основы приготовления катализаторов ? установление общих физико-химических закономерностей, действующих на каждом из этапов выбранного метода получения отдельных классов однотипных по своей природе промежуточных и синтезируемых из них целевых продуктов. Эмпирический подход к приготовлению катализатора сопряжен с проведением огромного числа экспериментов, так как требуется учесть влияние различных операций и факторов приготовления на показатели катализатора. Селективность (избирательность) катализаторов, характеризуемая отношением скорости образования требуемого продукта к общей скорости превращения исходного вещества, более чувствительна к условиям приготовления, поскольку она определяется не только химическим и фазовым составами активного компонента, но и пористой структурой. Методы получения катализаторов 1. Методы осаждения из растворов (или соосаждения для многокомпонентных систем). 2. Методы нанесения. 3. Методы, основанные на механическом смешении компонентов. 4. Методы, базирующиеся на термическом разложении исходных веществ. 5. В отдельную группу относят методы приготовления пористых тел губчатой структуры, используя химическое воздействие реагентов на грубо пористое или непористое твердое тело: выщелачивание сплавов при синтезе скелетного катализатора типа никель Ренея. В качестве исходных веществ для золь-гель метода применяют неорганические соединения (силикат натрия, SiCl_4 , TiCl_4 , ZrCl_4 и др.) алкоксиды (Si, Al, Ti и др.): тетраметоксисилан (ТМОС), тетраэтоксисилан (ТЕОС), тетрапропоксисилан (ТПОС), тетрабутоксисилан (ТБОС), тетраизопропоксититан, изопропилат циркония и др. По золь-гель способу с использованием алкоксидов получают широкий набор дисперсных материалов различного химического состава: индивидуальные оксиды: SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , Fe_2O_3 , MgO ; бинарные и многокомпонентные оксиды: SiO_2 / Al_2O_3 , SiO_2 / TiO_2 , SiO_2 / ZrO_2 , SiO_2 / Fe_2O_3 , Al_2O_3 / TiO_2 , Al_2O_3 / ZrO_2 , Al_2O_3 / MgO ; нанесенные металлические катализаторы: Pt/ Al_2O_3 , Pt/ SiO_2 , Pd/ SiO_2 , Pt-Sn/ Al_2O_3 . Механизмы закрепления предшественника активного компонента на поверхности носителя 1. Адсорбция в молекулярно-дисперсном состоянии Закрепление молекул хлорида палладия происходит за счет образования поверхностных π -комплексов с C=C группами углеродного носителя; 2. Ионный (катионный или анионный) обмен с поверхностными функциональными группами) 3. Катионный обмен с поверхностными катионами, входящими в структуру носителя 4. Химическое взаимодействие 5. Электрохимическое восстановление металла на поверхности углеродного носителя при нанесении в анаэробных (т.е. в отсутствии воздуха) условиях

4.3 Структура и содержание самостоятельной работы дисциплины (модуля)

N	Раздел Дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды самостоятельной работы студентов	Трудоемкость (в часах)	Формы контроля самостоятельной работы
1.	Тема 1. Введение в конструирование катализаторов	1	1	подготовка к устному опросу	4	устный опрос
2.	Тема 2. Явления физической и химической адсорбции в конструировании катализаторов	1	2	подготовка к коллоквиуму	10	коллоквиум
3.	Тема 3. Кислотно-основные характеристики катализаторов и их регулирование при конструировании катализаторов	1	3	подготовка к контрольной работе	10	контрольная работа

N	Раздел Дисциплины	Семестр	Неделя семестра	Виды самостоятельной работы студентов	Трудоемкость (в часах)	Формы контроля самостоятельной работы
4.	Тема 4. Конструирование оксидных катализаторов	1	4-8	подготовка к коллоквиуму	10	коллоквиум
5.	Тема 5. Конструирование металлических катализаторов	1	9	подготовка к контрольной работе	10	контрольная работа
	Итого				44	

5. Образовательные технологии, включая интерактивные формы обучения

- демонстрацией слайдов с применением мультимедийной техники,
- использованием раздаточного материала использованием раздаточного материала с изображением структуры катализаторов, их фотографиями, схемами производств катали-заторов и их эксплуатации, конструкции химического оборудования, приборов для синтеза и анализа катализаторов.
- использованием интернет-ресурсов различных поисковых систем, таких как www.rambler.ru, www.yandex.ru, www.wail.ru, www.yahoo.ru; www.rushim.ru, www.chem.msu.ru, www.Scirus.com, а также сайтов государственных ВУЗов: МГУ, СПбГУ, НГУ, ИК СО РАН, Scientopica, ChemWeb, ResearchIndex, ScientificWorld

6. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины и учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов

Тема 1. Введение в конструирование катализаторов

устный опрос , примерные вопросы:

Сущность явлений катализа, типы каталитических процессов. Основные стадии каталитического процесса. Формы промежуточного химического взаимодействия при катализе. Роль геометрического и энергетического факторов при взаимодействии реагентов с катализатором. Факторы, определяющие скорость каталитической реакции. Определение катализатора, классификация катализаторов на основе химического и фазового составов. Основные компоненты катализатора, выполняемые функции. Основные характеристики катализаторов: активность, удельная активность, селек-тивность, стабильность, механические свойства. Основные этапы и методы приготовления катализаторов. Влияние способа приго-товления на основные характеристики катализатора.

Тема 2. Явления физической и химической адсорбции в конструировании катализаторов

коллоквиум , примерные вопросы:

Типы изотерм адсорбции. Сравнительный метод анализа изотерм адсорбции. Стандартные изотермы адсорбции. Явление капиллярной конденсации. Обратимая и необратимая капиллярная конденсация. Причины гистерезиса. Уравнение Кельвина. Использование хемосорбции для исследования катализаторов. Классификация пор по размерам. Формы пор.

Тема 3. Кислотно-основные характеристики катализаторов и их регулирование при конструировании катализаторов

контрольная работа , примерные вопросы:

Современный катализ сверхкислотами и сверхоснованиями. Понятие сверхкислоты. Структура. Природа каталитической активности. Катализируемые реакции. Понятие сверхоснования. Структура. Природа каталитической активности. Катализируемые реакции.

Тема 4. Конструирование оксидных катализаторов

коллоквиум , примерные вопросы:

Алюмосиликаты. Бренстедовские и Льюисовские кислотные центры. Основные центры. Формирование. Природа каталитической активности алюмосиликатов и аморфных силикатов. Сульфатные катализаторы. Природа и сила кислотных центров. Способы получения. Катализируемые реакции. Дегидратация α -фенилэтанола. Механизм реакции. Разработка и применение катализатора на примере ОАО "Нижнекамскнефтехим". Цеолиты как адсорбенты. Применение в промышленных каталитических технологиях.

Тема 5. Конструирование металлических катализаторов

контрольная работа , примерные вопросы:

Конструирование металлических катализаторов селективного гидрирования ацетилена в этилен. Конструирование металлических катализаторов гидрирования бензола в циклогексан.

Тема 6. Основы конструирования катализаторов

Тема . Итоговая форма контроля

Примерные вопросы к зачету:

Примерные вопросы к зачету:

1. Сущность явлений катализа, типы каталитических процессов.
2. Основные стадии каталитического процесса. Формы промежуточного химического взаимодействия при катализе. Роль геометрического и энергетического факторов при взаимодействии реагентов с катализатором.
3. Факторы, определяющие скорость каталитической реакции.
4. Определение катализатора, классификация катализаторов на основе химического и фазового составов. Основные компоненты катализатора, выполняемые функции.
5. Основные характеристики катализаторов: активность, удельная активность, селективность, стабильность, механические свойства.
6. Основные этапы и методы приготовления катализаторов. Влияние способа приготовления на основные характеристики катализатора.
7. Основные различия физической и химической адсорбции. Критерии, потенциальные кривые.
8. Изотермы мономолекулярной адсорбции Ленгмюра, Генри. Типы изотерм.
9. Методы определения величины монослойной адсорбции.
10. Модель Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), расчет удельной поверхности по БЭТ. Сравнительный метод анализа изотерм адсорбции, основанный на использовании стандартных изотерм адсорбции.
11. t-графики, отклонения от идеальности. Применение метода для определения объема микро- и мезопор.
12. Особенности обратимой и необратимой капиллярной конденсации в различных пористых телах. Классические уравнения теории капиллярности: уравнение Лапласа-Юнга, Кельвина и т.д.
13. Явление гистерезиса, причины. Типы гистерезисных петель.
14. Хемосорбция. Использование явления хемосорбции для исследования состояния (дисперсность, степень окисления) активного компонента катализатора.
15. Механизмы гомогенных каталитических реакций.
16. Механизмы гетерогенных каталитических реакций. Модель Ленгмюра-Хиншелвуда, Ридила-Эли, их применение и ограничения.
17. Гомогенный кислотно-основной катализ. Определение кислоты и основания по Бренстеду и Льюису.
18. Уравнение Гамета, функция кислотности Гамета. "Жесткие" и "мягкие" кислоты и основания.

19. Сверхкислоты и сверхоснования как катализаторы. Механизмы возникновения кислотности у сверхкислот.
 20. Гетерогенный кислотно-основной катализ. Катализ оксидами. Оксиды алюминия, классификация, структура. Способы получения, регулирование структурных и текстурных характеристик.
 21. Кислотно-основные свойства оксидов алюминия, способы модифицирования кислотно-основных свойств.
 22. Кислотно-основные свойства других индивидуальных оксидов. Кислотно-основные свойства смешанных оксидов.
 23. Катализ цеолитами. Цеолиты, типы, классификация, структура, молекулярно-ситовые свойства. Основные способы получения цеолитов.
 24. Кислотно-основные свойства цеолитов, модифицирование кислотно-основных свойств. Ионный обмен.
 25. Мезоструктурные материалы (MCM), строение, состав, способы получения, кислотно-основные свойства.
 26. Гетерополикислоты, строение, состав, способы получения, кислотно-основные свойства.
 27. Методы определения кислотности: индикаторный, титриметрический, метод ад-сорбции газообразных оснований, метод зондовой ИК-спектроскопии.
 28. Окислительно-восстановительный катализ. Активные формы кислорода как окислителя, участие структурного кислорода.
 29. Парциальное и полное окисление.
 30. Катализ металлами. Модели активных центров. Структурно-чувствительные и структурно-нечувствительные каталитические реакции.
 31. Основные факторы, определяющие каталитическую активность металлов.
 32. Каталитическое действие металлокомплексных катализаторов. Основные стадии каталитического процесса.
 33. Комплексообразование как основная стадия процесса активации молекул реагирующих веществ.
 34. Основные стадии перегруппировок металлоорганических соединений.
 35. Катализ кластерами. Закрепленные металлокомплексы как катализаторы.
1. Проблемы в конструировании катализаторов. Определение катализатора.
 2. Типы каталитических процессов. Достоинства, недостатки. Роль каталитических процессов в нефтепереработке и нефтехимии.
 3. Состав современного катализатора. Активная фаза. Промоторы. Носитель и выполняемые функции.
 4. Электронные и структурные факторы катализатора. Стадии каталитического акта.
 5. Физическая и химическая адсорбции в конструировании катализаторов. Критерии физической и химической адсорбции. Потенциальные кривые.
 6. Изотермы адсорбции-десорбции. Графическое определение величины монослойной адсорбции. Уравнение БЭТ.
 7. Определение величины удельной поверхности. Определение порометрического объема.
 8. Типы изотерм адсорбции. Сравнительный метод анализа изотерм адсорбции. Стандартные изотермы адсорбции.
 9. Явление капиллярной конденсации. Обратимая и необратимая капиллярная конденсация. Причины гистерезиса.
 10. Уравнение Кельвина. Использование хемосорбции для исследования катализаторов. Классификация пор по размерам. Формы пор.
 11. Определение кислотности катализаторов. Индикаторный метод. Метод адсорбции газообразных оснований. Селективная адсорбция оснований Льюиса.

12. ИК спектроскопия валентных колебаний Π он поверхностных ОН-групп для определения силы кислотных центров Бренстеда. Метод ИК-спектроскопии адсорбированных оснований для определения Льюисовской кислотности.
13. Понятие сверхкислоты. Структура. Природа каталитической активности. Катализируемые реакции.
14. Понятие сверхоснования. Структура. Природа каталитической активности. Катализируемые реакции.
15. Конструирование оксидных катализаторов. Типы оксидных катализаторов. Важнейшие промышленные оксидные катализаторы.
16. Оксид алюминия. Природа Бренстедовской кислотности оксида алюминия. Природа Льюисовской кислотности оксида алюминия. Влияние кислотных и щелочных добавок на Льюисовскую и Бренстедовскую кислотность поверхности оксида алюминия.
17. Основной катализ. Природа основных центров. Сила основных центров на поверхности оксидов.
18. Важнейшие промышленные основные катализаторы. Оксид кальция. Смешанные оксиды.
19. Алюмосиликаты. Бренстедовские и Льюисовские кислотные центры. Основные центры. Формирование. Природа каталитической активности алюмосиликатов и аморфных силикатов.
20. Мезоструктурные материалы. Структура. Синтез. Кислотность поверхности. Каталитическая активность мезоструктур.
21. Столбчатые глины. Природа и сила кислотных центров. Способы получения. Катализируемые реакции.
22. Фосфатные катализаторы. Природа и сила кислотных центров. Способы получения. Катализируемые реакции.
23. Сульфатные катализаторы. Природа и сила кислотных центров. Способы получения. Катализируемые реакции.
24. Дегидратация спиртов. Двухстадийный процесс через образование эфира. Активные центры дегидратации на Π - Al_2O_3 . Дегидратация спиртов с участием бренстедовских, льюисовских и основных центров по синхронному механизму.
25. Дегидратация α -фенилэтанола. Механизм реакции. Разработка и применение катализатора на примере ОАО "Нижнекамскнефтехим".
26. Применение кислотных форм цеолитов для превращения метанола в линейные и циклические углеводороды
27. Механизм реакции превращения метанола в линейные и циклические углеводороды на кислых формах цеолитов.
28. Конструирование металлических катализаторов Важнейшие промышленные металлические катализаторы.
29. Каталитические процессы гидрирования. Хемосорбированные молекулы на металлах. Конструирование металлических катализаторов гидрирования жиров. Условия реакции гидрирования жиров.
30. Конструирование металлических катализаторов селективного гидрирования ацетилена в этилен. Конструирование металлических катализаторов гидрирования бензола в циклогексан.
31. Важнейшие показатели катализаторов. Активность катализаторов. Селективность катализаторов. Механическая прочность катализаторов. Оптимальные гидродинамические характеристики катализаторов.
32. Конструирование катализаторов с использованием различных методов: осаждения из растворов, нанесения активной фазы на носитель, механического смешения компонентов, термического разложения исходных веществ, мехнохимической активацией.
33. Приготовление катализаторов по золь-гель технологии. Процесс формирования пористого материала по золь-гель способу. Получение силикагеля.
34. Гидролиз алкоксидов в кислой и щелочной средах. Поликонденсация. Гелеобразование. Возможные варианты получения ксерогелей.

35. Основы получения катализаторов методами нанесения. Требования к носителям катализаторов. Способы нанесения из газовой и жидкой фаз. Капиллярная пропитка. Диффузионная пропитка.

36. Механизмы закрепления предшественника активного компонента на поверхности носителя: адсорбция в молекулярно-дисперсном состоянии, ионный (катионный или анионный) обмен с поверхностными функциональными группами), химическое взаимодействие, электрохимическое восстановление металла на поверхности.

37. Цеолиты как адсорбенты. Применение в промышленных каталитических технологиях.

7.1. Основная литература:

1. Миначев, Хабиб Минаевич. Избранные труды: гетерогенный катализ. Нефтехимия. Каталитический органический синтез / Х. М. Миначев; Рос. акад. наук, Ин-т орган. химии им. Н. Д. Зелинского; ред.-сост. д.х.н., проф. Н. Я. Усачев; предисл. чл.-кор. РАН А. Л. Лapidуса и д.х.н., проф. Н. Я. Усачева. Москва: URSS: [ЛИБРОКОМ, 2011]. 844 с.,

2. Боруцкий, Павел Николаевич. Каталитические процессы получения углеводородов разветвленного строения, Изомерия и катализ синтеза углеводородов разветвленного строения / П. Н. Боруцкий. Санкт-Петербург: Профессионал, 2010. 745 с.:

3. Чоркендорф, Иб (1955-) . Современный катализ и химическая кинетика / И. Чоркендорф, Х. Наймантсведрайт ; пер. с англ. В. И. Ролдугина. 2-е изд. Долгопрудный : Интеллект, 2013. 500, [1] с.

4. Буданов В.В., Ломова Т.Н. Химическая кинетика: учебное пособие. - Санкт-Петербург: Лань, 2014. - 288 с. http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=42196

7.2. Дополнительная литература:

1. Гетерогенные каталитические реакции в проточных реакторах: руководство к лабораторному практикуму для студентов Химического института им. А.М. Бутлерова КФУ / А.А. Ламберов и др. - Казань: Казан. Ун-т, 213. -77 с.

2. Физико-химические методы исследования гетерогенных катализаторов: руководство к лабораторному практикуму / авт.-сост. А.А. Ламберов, С.Р. Егорова, А.Н. Катаев и др. - Казань: Казан. Ун-т, 2013. - 80с.

3. Модернизация катализаторов и технологии синтеза изопрена на ОАО "Нижнекамскнефтехим" / А.А. Ламберов, Х.Х. Гильманов. - Казань: Казан. Ун-т, 2012. - 404 с.

4. Бокштейн Б.С., Менделев М.И. Физическая химия: термодинамика и кинетика. - М.: МИСИС, 2012.- 258 с. http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_id=47443

7.3. Интернет-ресурсы:

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>

рекомендации по разработке катализатора - <http://e.lanbook.com/view/book/32826/page249/>

8. Материально-техническое обеспечение дисциплины(модуля)

Освоение дисциплины "Основы конструирования катализаторов" предполагает использование следующего материально-технического обеспечения:

Учебно-методическая литература для данной дисциплины имеется в наличии в электронно-библиотечной системе "БиблиоРоссика", доступ к которой предоставлен студентам. В ЭБС "БиблиоРоссика" представлены коллекции актуальной научной и учебной литературы по гуманитарным наукам, включающие в себя публикации ведущих российских издательств гуманитарной литературы, издания на английском языке ведущих американских и европейских издательств, а также редкие и малотиражные издания российских региональных вузов. ЭБС "БиблиоРоссика" обеспечивает широкий законный доступ к необходимым для образовательного процесса изданиям с использованием инновационных технологий и соответствует всем требованиям федеральных государственных образовательных стандартов высшего профессионального образования (ФГОС ВПО) нового поколения.

Учебно-методическая литература для данной дисциплины имеется в наличии в электронно-библиотечной системе "ZNANIUM.COM", доступ к которой предоставлен студентам. 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, УМК, 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 профессионального образования (ФГОС ВПО) нового поколения.

Учебно-методическая литература для данной дисциплины имеется в наличии в электронно-библиотечной системе Издательства "Лань", доступ к которой предоставлен студентам. 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.

- слайды с применением мультимедийной техники;
- раздаточный материал с изображением структуры катализаторов, их фотографиями, схемами производств катализаторов и их эксплуатации, конструкции химического оборудования, приборов для синтеза и анализа катализаторов

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

Автор(ы):

Ламберов А.А. _____

"__" _____ 201__ г.

Рецензент(ы):

Соломонов Б.Н. _____

"__" _____ 201__ г.