

Название дисциплины:

Основы гетерогенного катализа и приготовления катализаторов

Краткая аннотация:

Спецкурс предлагается для обучения студентов 5 курса специалитета химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, выбравших специализацию «Физическая химия». Целью курса является предоставление фундаментальной теоретической подготовки и углубленных знаний в области современных подходов к гетерогенно-каталитическим химическим процессам и способам синтеза каталитических систем. Курс обеспечивает умение выполнять расчет каталитической активности и кинетических параметров в реакционных системах различных типов, определять основные характеристики катализаторов по результатам физико-химических исследований. Данный курс способствует устойчивому усвоению знаний, характерных для этой области химии и не освещенных в общих образовательных курсах, глубокому пониманию механизмов гетерогенно-каталитических реакций и особенностей синтеза и исследования гетерогенно-каталитических систем.

Уровень высшего образования – специалитет

Содержание разделов дисциплины:Темы разделов:

№	Наименование раздела	Содержание раздела
1	Общие принципы катализа	Определение катализа и катализатора. Термодинамический и кинетический аспекты действия катализаторов. Классификация катализаторов и каталитических процессов. Основные характеристики катализаторов: активность, селективность, стабильность. Каталитический цикл.
2	Типы гетерогенных катализаторов	Основные типы гетерогенных катализаторов. Катализ и теория активированного комплекса. Особенности механизмов каталитических реакций в присутствии катализаторов каждого типа. Катализ металлами и оксидами. Размерные эффекты в катализе.
3	Реакционная способность поверхности	Физическая и химическая адсорбция. Основные принципы хемосорбции. Диссоциативная адсорбция. Реакционная способность поверхности, активация молекул. Перестройка поверхности под действием реакционной среды. Механизм Марса ван Кревелена.

4	Адсорбционные методы для определения характеристик пористых тел	Применение адсорбционных моделей для описания экспериментальных изотерм адсорбции, учет возможного сильного взаимодействия адсорбат-адсорбент (изотермы Ленгмюра, БЭТ, Фрейндлиха, Дубинина-Радушкевича). Анализ изотерм адсорбции, определение площади удельной поверхности и пористости твердых тел. Капиллярная конденсация. Взаимосвязь пористой структуры с видом изотермы адсорбции. Сложности при определении распределения пор по размерам, эффект кавитации. Точность определения площади поверхности по адсорбционным данным.
5	Адсорбционные методы для изучения механизмов гетерогенно-каталитических реакций	Описание кинетики гетерогенно-каталитических реакций с использованием адсорбционных моделей. Механизмы Ленгмюра-Хиншельвуда, Ридила-Или. Кинетическое уравнение для скорости реакции для каждого механизма. Кинетика реакций, осложненных сильной адсорбцией продукта. Экспериментальные подходы к установлению механизмов. Определение кинетических и адсорбционных параметров из экспериментальных данных.
6	Методы приготовления массивных катализаторов	Общие принципы приготовления катализаторов. Методы синтеза массивных катализаторов (сплавление, осаждение, соосаждение, золь-гель, выщелачивание и др.). Особенности экспериментального проведения методик синтеза. Влияние условий приготовления на физико-химические свойства получаемых катализаторов. Скелетные катализаторы.
7	Методы приготовления нанесенных катализаторов	Особенности приготовления нанесенных катализаторов. Способы синтеза дисперсных частиц на поверхности носителя (методы пропитки, осаждения, ионный обмен и др.). Влияние условий приготовления на форму, размер и распределение частиц. Способы варьирования степени взаимодействия металл-носитель. Закрепленные катализаторы. Способы осаждения наноразмерных частиц металла на носитель (химическое паровое осаждение, лазерная абляция, осаждение из коллоидной дисперсии)
8	Физико-химические методы для контроля свойств гетерогенных катализаторов	Применение физико-химических методов исследования для оптимизации методик приготовления гетерогенных катализаторов и определения параметров получаемых систем. Методы электронной микроскопии, РФА, РФЭС, атомной абсорбции, температурно-программированные методы. Экспериментальные особенности подготовки образцов для исследования и

		интерпретации результатов исследования. Возможные ошибки при определении параметров гетерогенных катализаторов при исследовании физико-химическими методами.
9	Особенности применения физико-химических методов для исследования нанесенных гетерогенных катализаторов	Особенности физико-химического исследования свойств гетерогенных катализаторов при малом содержании активного металла. ИК спектроскопия адсорбированных молекул, методы электронной микроскопии, температурно программированное восстановление и температурно-программированная десорбция как способы анализа нанесенных наночастиц металлов и оксидов. Способы определения содержания активного металла в нанесенных гетерогенных катализаторах. Пробоподготовка образцов для исследования и интерпретации результатов исследования.
10	Кинетика каталитических химических реакций в закрытых системах.	Типы реакционных систем. Определение кинетических параметров и каталитической активности в закрытой системе. Особенности экспериментального проведения каталитических реакций в закрытых системах. Расчет кинетических параметров для реакций с переменным объемом.
11	Кинетика каталитических химических реакций в открытых системах.	Кинетика реакций в открытых системах. Реакторы идеального смешения и идеального вытеснения. Стационарный и нестационарные режимы проведения реакции. Взаимосвязь кинетических параметров реакции и характеристик реактора. Реакторы с импульсной подачей реагентов.
12	Комбинирование химических реакторов	Экспериментальные особенности проведения каталитических реакций в открытых реакционных системах. Комбинированные реакторы. Диаграмма Левеншпиля и оптимизация параметров каталитической установки.
13	Роль диффузии в гетерогенно-каталитических реакциях.	Учет диффузии при изучении кинетики гетерогенно-каталитических реакций. Внешняя и внутренняя диффузия. Степень использования внутренней поверхности гранулы катализатора. Способы перевода реакции в кинетический режим. Определение энергии активации из экспериментальных данных.

14	Промышленный катализ	Учет диффузионных затруднений и термических эффектов при конструировании промышленных каталитических реакторов. Особенности проведения основных промышленно-важных гетерогенно-каталитических реакций.
----	----------------------	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Рекомендуемая литература:

Основная литература (базовый учебник выделен курсивом):

1. Чокендорф И., Наймантсведрайт Х. *«Современный катализ и химическая кинетика»*, ISBN: 978-5-91559-044-0. Издательство: Интеллект, 2010 г., 501 стр.
2. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.. Наука, 1986.
3. Вудраф Д., Делчар Т.. Современные методы исследования поверхности, М., Мир, 1989
4. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов", Новосибирск, Изд-во УрО РАН, 2004.
5. Крылов О.В. Гетерогенный катализ, М., Академкнига, 2004.
6. Сетерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. М.: Мир, 1984.

Дополнительная литература:

1. Octave Levenspiel Chemical Reaction Engineering, John Wiley & Sons, 1999, 688 p.
2. Handbook of Heterogeneous Catalysis, (G.Ertl, H.Knozinger and J.Weitkamp, Eds.), VCH Publ., 1997.
3. Экспериментальные методы исследования катализа (ред. Р.Андерсон), М., Мир, 1972
Thomas J.M., Thomas W. J. Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis» Wiley-VCH, 1996
4. Экспериментальные методы исследования катализа (ред. Р.Андерсон), М., Мир, 1972.
5. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе, М., Химия, 1979.
6. Farrauto R.J., Bartholomew C.H. Fundamentals of Industrial Catalytic Processes, Blackie Acad.&Profes., 1997.

Интернет-ресурсы:

База данных NIST <http://www.nist.gov>

Преподаватели:

Доцент, к.х.н. Голубина Елена Владимировна

Текущий контроль успеваемости

Вопросы нулевого уровня (для контроля ранее приобретенных знаний и навыков):

- 1) Дайте определения следующим понятиям: термодинамическая система, внутренняя энергия, энергия Гиббса, химический потенциал, скорость химической реакции, порядок реакции, молекулярность, энергия активации
- 2) Условие химического равновесия. Уравнение изотермы химической реакции. Способы выражения константы равновесия.
- 3) Равновесный выход продукта. Как изменение условий проведения реакции (изменение соотношения реагентов, изменение давления, добавление инертного газа) влияет на равновесный выход?
- 4) Сформулируйте основные положения теории активированного комплекса. Какие приближения используются при выводе уравнения для константы скорости?
- 5) Энергия активации. Уравнение Аррениуса. Истинная и опытная энергия активации.
- 6) Дайте определение понятиям «катализ» и «катализатор».
- 7) В чем заключается явление адсорбции?
- 8) Перечислите приближения, которые используются при выводе уравнений изотермы адсорбции Ленгмюра и БЭТ?

Вопросы и задачи первого уровня (для контроля усвоения лекционного материала).

1. Дайте определение понятию «Катализ». Какие существуют основные характеристики катализатора и каталитического процесса?
2. Объясните причины действия катализатора с точки зрения теории активированного комплекса.
3. какие типы катализаторов существуют и в чем заключаются их особенности?
4. С чем связано явление зависимости каталитической активности от размера частиц?
5. Как связана каталитическая активность металлов с их электронным строением?
6. В чем заключается явление хемосорбции и чем оно отличается от физической адсорбции?
7. Перечислите известные Вам уравнения изотермы адсорбции. Какие виды взаимодействий учитываются в каждом из уравнений?

8. Как по данным адсорбционных измерений определить площадь поверхности твердого тела. Адсорбцию каких молекул можно использовать для этих целей и почему?
9. Как проявляется различная пористая структура на виде изотермы адсорбции/десорбции?
10. Как по экспериментальным данным можно разделить механизмы Ленгмюра-Хиншельвуда, Ридила-Или?
11. Перечислите общие принципы приготовления гетерогенных катализаторов.
12. В чем особенность методов приготовления нанесенных гетерогенных катализаторов?
13. Возможные ошибки при определении параметров гетерогенных катализаторов при исследовании физико-химическими методами. Приведите примеры.
14. Какие физико-химические методы эффективны при исследовании нанесённых наноразмерных частиц металлов?
15. Перечислите основные способы определения порядка реакции и константы скорости из экспериментальных данных.
16. Как определить кинетические параметры химической реакции в реакторе проточного типа?
17. Связь конверсии и параметров реактора в реакционных системах проточного типа.
18. В чем заключаются подходы к оптимизации объема реакционной установки на основании диаграммы Левеншпиля?
19. Роль диффузии при проведении гетерогенно-каталитических реакций. Как определить доступность пор для реагентов?
20. Особенности промышленных каталитических реакторов. Полочные, трубчатые реакторы. Реактор с кипящим слоем.

Вопросы и задачи второго уровня (для решения на лекционных занятиях):

1. Какое максимальное количество йодистого водорода можно получить при каталитическом йодировании водорода 718 К и общем давлении 1 атм из смеси, содержащей по 1 моль водорода и йода? Известно, что значение константы равновесия $K_p(T=718 \text{ К, атм}) = 45.7$. Как Вы думаете, в чем различия протекания этой реакции в присутствии катализатора и без него.
2. Во сколько раз увеличится скорость реакции в присутствии катализатора, если E_a некаталитической реакции 100 кДж/моль, а в присутствии катализатора энергия активации составляет 80 кДж/моль?
3. В чем физический смысл стехиометрического фактора адсорбции?
4. Для реакции первого порядка $A \rightarrow \text{продукты}$ начальная концентрация A была 1.56 М, а через 48 мин она стала равной 0.869 М. Рассчитайте значение константы скорости (в мин^{-1}).

5. Реакция второго порядка $A + B \rightarrow P$ проводится в растворе с начальными концентрациями $[A]_0 = 0.050$ моль/л и $[B]_0 = 0.050$ моль/л. Через 1 мин концентрация вещества А уменьшилась до 0.020 моль/л. Рассчитайте, сколько времени необходимо для достижения того же значения конверсии, если начальные концентрации равны 0,12 моль/л?

6. Чистый реагент А при давлении 3 атм и 30 С (120 ммоль/л) подают в реактор идеального смешения с различными скоростями потока. На выходе из реактора определяли концентрация не превратившегося исходного вещества ($V=1$ л).

v_0 , л/мин	0,25	0,9	2	8
C_A , ммоль/л	30	60	80	105

Из полученных экспериментальных данных определите порядок реакции и значение константы скорости.

7. Для реакции $A+B \rightarrow C+D$ определите концентрацию реагента А на выходе из серии трех последовательно соединенных реакторов идеального смешения. Объемная скорость подачи реагентов 6 л/мин; начальная концентрация каждого из реагентов 2 моль/л; константа скорости 0,5 л/(моль*мин); объем каждого реактора 200 л.

8. Определите зависимость от объема реактора для реактора идеального вытеснения, в котором скорость подачи 2 л/мин исходного вещества с концентрацией 2,5 моль/л. Реакция имеет второй порядок с константой скорости 0,05 л/(моль*с). Какой объем реактора необходим для достижения 90% конверсии?

9. Какой объем аммиака (л) при 298 К и 1 атм может максимально адсорбироваться на поверхности 45 г древесного активированного угля с поверхностью 1000 м²/г? Диаметр молекулы аммиака 3×10^{-8} см, а адсорбированные молекулы плотно прилегают друг к другу.

10. Предложите механизм каталитической реакции, если известны значения начальной скорости при различных начальных составах реакционной смеси.

11. Рассчитайте удельную поверхность активированного угля, если известны параметры изотермы адсорбции бензола при 298 К. Одна молекула занимает площадь $30,3 \times 10^{-20}$ см². Плотность бензола 0,878 г/л.

Вопросы и задачи третьего уровня (для решения в качестве домашнего задания):

* приведены общие формулировки типовых заданий. Каждому студенту для решения выдается свой набор исходных данных.

1. Определите порядок реакции и константу скорости для каталитической реакции, если известна зависимость убыли концентрации исходного вещества от времени при различных температурах реакции. Что можно сказать о значении энергии активации этой реакции?

2. Рассчитайте ошибку в определении значений константы скорости в случае, если не учитывать изменение объема реакционной смеси за счет добавления твердого гранулированного катализатора. При каких значениях загрузки катализатора ошибка становится значимой?
3. Определите порядок реакции и константу скорости для каталитической реакции, проводимой в реакторе проточного типа, если известны значения концентрации исходного вещества на выходе из реактора при различных скоростях потока.
4. Предложите оптимальную по объему каталитическую установку для химической реакции, если известна зависимость (F/r) от конверсии.
5. Проанализируйте вид приведенных изотерм адсорбции/десорбции. Что можно сказать о пористой структуре образцов?
6. Примените различные для приведенной экспериментальной изотермы адсорбции. Какое уравнение наиболее хорошо описывает экспериментальные данные? Проанализируйте ответ.
7. На основании известных Вам методов синтеза катализаторов предложите алгоритм синтеза нанесенного Ni/Al₂O₃ катализатора. Какие физико-химические методы можно использовать для контроля процесса приготовления и свойств конечного образца?

Вопросы для подготовки к экзамену:

1. Дайте определение понятию «Катализ». Термодинамический и кинетический аспекты действия катализаторов. Как катализатор влияет на равновесный выход, тепловой эффект и скорость реакции.
2. Каталитический цикл, каталитическая активность. Особенности расчета каталитической активности в ферментативном, гомогенном и гетерогенном катализе.
3. Катализ с точки зрения теории активированного комплекса. Энтальпия и энтропия образования активированного комплекса для каталитического и некаталитического процессов.
4. Размерные эффекты в катализе. Роль краевых атомов в формировании активных центров.
5. Влияние электронного строения металлов на их каталитическую активность.
6. Изменение и перестройка поверхности под действием реакционной смеси. Механизм Марса ван Кревелена.
7. В чем заключается явление хемосорбции и чем оно отличается от физической адсорбции? Диссоциативная адсорбция как стадия каталитической реакции.
8. Изотерма адсорбции Ленгмюра. Применение адсорбционных моделей для описания экспериментальных изотерм адсорбции.
9. Изотерма адсорбции БЭТ. Определение площади поверхности твердых тел.
10. Изотерма адсорбции для твердых материалов различной пористости. Капиллярная конденсация.

11. Как проявляется различная пористая структура на виде изотермы адсорбции/десорбции? Сложности при определении распределения пор по размерам.
12. Описание кинетики гетерогенно-каталитических реакций с использованием адсорбционных моделей. Механизмы Ленгмюра-Хиншельвуда, Ридила-Или.
13. Экспериментальные подходы к установлению механизмов каталитических реакций. Кинетика реакций, осложненных сильной адсорбцией продукта.
14. Общие принципы приготовления гетерогенных катализаторов. Основные стадии и этапы приготовления и их особенности.
15. В чем особенность методов приготовления нанесенных гетерогенных катализаторов?
16. Методы синтеза массивных катализаторов (сплавление, осаждение, соосаждение, золь-гель, выщелачивание и др.).
17. Способы синтеза дисперсных частиц на поверхности носителя (методы пропитки, осаждения, ионный обмен и др.). Влияние носителя на форму нанесенных частиц.
18. Возможные ошибки при определении параметров гетерогенных катализаторов при исследовании физико-химическими методами. Приведите примеры.
19. Какие физико-химические методы эффективны при исследовании нанесённых наноразмерных частиц металлов?
20. Применение физико-химических методов исследования для оптимизации методик приготовления гетерогенных катализаторов и определения параметров получаемых систем.
21. Способы определения содержания активного металла в нанесенных гетерогенных катализаторах. Пробоподготовка образцов для исследования и интерпретации результатов исследования.
22. Скорость каталитической реакции. Способы определения порядка реакции и константы скорости из экспериментальных данных.
23. Расчет кинетических параметров химической реакции в реакторах проточного типа?
24. Связь конверсии и параметров реактора в реакционных системах проточного типа.
25. Комбинирование химических реакторов. Оптимизация объема реакционной установки на основании диаграммы Левеншпиля.
26. Роль диффузии при проведении гетерогенно-каталитических реакций. Степень использования внутренней поверхности гранулы катализатора. Определение энергии активации из экспериментальных данных.
27. Особенности промышленных каталитических реакторов. Полочные, трубчатые реакторы. Реактор с кипящим слоем.