

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ДНІПРОВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»**

О.Ю. Светкіна, С.М. Лисицька

ТЕХНОЛОГІЯ КАТАЛІЗАТОРІВ, ІНГІБІТОРІВ ТА ІНІЦІАТОРІВ

Методичні рекомендації

до виконання практичних робіт з дисципліни студентами
спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія,
тема: «Технологія каталізаторів»

Дніпро
НТУ «ДП»
2020

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
«ДНІПРОВСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»**



ГЕОЛОГОРОЗВІДУВАЛЬНИЙ ФАКУЛЬТЕТ
Кафедра хімії

О.Ю. Светкіна, С.М. Лисицька

ТЕХНОЛОГІЯ КАТАЛІЗАТОРІВ, ІНГІБІТОРІВ ТА ІНІЦІАТОРІВ

Методичні рекомендації
до виконання практичних робіт з дисципліни студентами
спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія,
тема: «Технологія каталізаторів»

Дніпро
НТУ «ДП»
2020

Светкіна О.Ю.

Технологія каталізаторів, інгібіторів та ініціаторів. Методичні рекомендації до виконання практичних робіт з дисципліни студентами спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія, тема: «Технологія каталізаторів» / О.Ю. Светкіна, С.М. Лисицька; М-во освіти і науки України, Нац. техн. ун-т «Дніпровська політехніка». – Дніпро : НТУ «ДП», 2020. – 33 с.

Автори:

О.Ю. Светкіна, д-р техн. наук, проф.;

С.М. Лисицька, канд. с.-г. наук, доц.

Затверджено методичною комісією зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» (протокол № 2 від 10.02.2020) за поданням кафедри хімії (протокол № 7 від 03.02.2020).

У методичних рекомендаціях подано теоретичні відомості й практичні завдання з дисципліни «Технологія каталізаторів, інгібіторів та ініціаторів» як розділу хімічної науки. Видання має на меті допомогти студентам засвоїти особливості хімічної будови й властивості контактних мас речовин, зрозуміти загальні принципи технології синтезу каталізаторів для набуття професійної освіти на основі компетентнісного підходу та сформуванню здатність вмілого виконання технічних завдань у хімічній галузі.

Відповідальна за випуск завідувач кафедри хімії, проф., д-р техн. наук,
О.Ю. Светкіна.

ПЕРЕДМОВА

Пропоновані методичні рекомендації мають на меті допомогти студентам у вивченні спеціальної дисципліни “Технологія каталізаторів, інгібіторів та ініціаторів”, положення якої слугують теоретичною основою засвоєння інших дисциплін, зокрема хімії (загальної неорганічної, аналітичної, органічної, радіаційної), механохімії, фізики, хімії каталізаторів, кристалохімії, кристалографії, матеріалознавства, мінералогії. Вивчення матеріалу дисципліни передбачено освітньою програмою підготовки студентів 2-го курсу за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія.

Засвоєння особливостей технології каталізаторів, інгібіторів та ініціаторів дозволяє студентам набути уявлення про найважливіші типові процеси хімічної технології, зокрема каталіз й адсорбцію, які впливають на хімічні процеси, змінюючи їх швидкість і спрямованість синтезу цільових продуктів.

Опанування теоретичних основ і практичних навичок для визначення ефективності дії каталізаторів, зокрема їх активності, сорбційної місткості, термостабільності, механічної міцності, характеру пористої структури цих речовин та їхнього фазового складу, дозволить майбутньому інженеру-технологу хімічної промисловості встановлювати взаємозв'язок між кінетичними особливостями та механізмом перебігу хімічних реакцій, а також оцінювати здатність успішно здійснювати хімічний синтез матеріалів, необхідних для вдосконалення наявних і створення новітніх технологій.

Усі перелічені аспекти сприяють формуванню в здобувачів освіти усвідомлення процесів і чіткого уявлення про об'єкти інженерної діяльності, про будову та властивості речовин.

Методичні матеріали включають тематику й зміст практичних робіт, контрольні завдання, виконання яких допомагає засвоїти теоретичні основи дисципліни, а також доповнюють і пояснюють її матеріал, дають поради до вивчення спеціальної літератури.

Для виконання практичних робіт студентам необхідно опрацювати матеріал лекційного курсу й літературних джерел. Для контролю набутих знань вони мають виконувати тестові завдання, складати аналітичні таблиці, схеми, підготувати індивідуальний презентаційний матеріал про технологію каталізаторів, написати модульну контрольну роботу.

Завдання студенти виконують у робочих зошитах. До кожної практичної роботи додано перелік питань з теоретичного курсу, завдання у вигляді аналітичних таблиць, презентацій для перевірки набутих знань та самоконтролю.

1. ПРАВИЛА ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ДЛЯ РОБОТИ В ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ

1. Під час проведення дослідів хімічні реактиви, необхідні для роботи, розміщують на столах, а реактиви загального користування – у витяжній шафі.
2. Після цільового використання будь-якого розчину склянку з його залишком закривають і ставлять на місце.
3. Заборонено зливати невикористаний реактив у ту саму склянку.
4. Під час виконання дослідів необхідно стежити, щоб хімічні реактиви не потрапляли на обличчя, руки, одяг.
5. Належить обережно поводитись зі скляним хімічним посудом, у тому числі з предметними та покривними стеклами, якими можна легко порізатись.
6. Робоче місце слід підтримувати в чистоті, не захаращуючи його зайвими речами.
7. Кожний студент повинен працювати на закріпленому за ним робочому місці; не допускається перехід на інше місце без дозволу викладача.
8. Забороняється працювати в лабораторії без нагляду викладача або лаборанта, а також у невстановлений час без їхнього дозволу.
9. Виконання практичної роботи студенти можуть розпочати тільки після отримання інструктажу з техніки безпеки та дозволу викладача.
10. Перед початком роботи необхідно усвідомити методику її виконання та правила безпеки.
11. Виконувати роботу потрібно акуратно, уважно, чітко дотримуватись методичних рекомендацій, раціонально використовувати відведений для дослідів час.

2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ КАТАЛІЗАТОРІВ

2.1. Загальні відомості про каталізатори

Останнім часом близько 90 % хімічних виробництв включають до свого складу каталітичні процеси, а світове виробництво каталізаторів, нараховуючи понад 250 різних типів, перевищує 0,5 млн т/рік.

Каталізатори мають велике значення для розробки маловідхідних технологій. Їх застосування сприяє економії сировини та енергії й допомагає вирішенню багатьох екологічних проблем (очищення стічних вод, промислових та автомобільних викидів тощо).

Каталізатори – це речовини, що змінюють швидкість термодинамічно можливих хімічних реакцій. Вони можуть брати участь у перебігу реакції, входити до складу проміжних сполук, але їх немає в кінцевих продуктах, а після закінчення реакції каталізатори залишаються незмінними. Дія каталізатора не порушує термодинамічної рівноваги в системі.

Каталізаторами можуть бути речовини у вигляді трьох агрегатних станів – газу, рідини або твердого тіла.

Процес, що полягає в зміні швидкості хімічних реакцій під впливом речовин-каталізаторів називається **каталізом**.

Застосування каталізатора не змінює енергетичного рівня молекул речовин-реагентів. Дія каталізатора не зміщує рівноваги простої реакції, а тільки прискорює її досягнення за певної температури.

Каталіз називають позитивним, коли швидкість хімічної реакції збільшується. **Позитивний каталіз** має місце тоді, коли швидкість утворення проміжних продуктів (комплексу каталізатора з реагентами) та їх подальшого синтезу більша, ніж це відбувалося б некаталітичним шляхом.

Механізм **негативного каталізу** пов'язаний, як правило, з уповільненим або стриманим перетворенням проміжної хімічної сполуки на продукт.

Прикладом технології позитивного **каталізу** може бути виробництво сульфатної кислоти нітрозним методом, окиснення аміаку з утворенням нітратної кислоти за участю платинового каталізатора. Як антикаталіз (тобто негативний) можна розглянути зниження або інгібування швидкості реакції розкладання перекису водню за наявності невеликої кількості сульфатної кислоти.

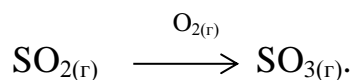
За типом реакцій каталіз поділяють на **окисно-відновний** та **кислотно-основний**. У реакціях, які проходять за окисно-відновним механізмом, проміжна взаємодія з каталізатором супроводжується розривом електронних зв'язків у речовинах, що реагують, а натомість утворенням інших зв'язків – з каталізатором у місці його неспарених електронів. Високоактивні каталізатори окисно-відновної дії – це речовини, які включають атоми перехідних металів, що можуть мати різні ступені окиснення. Це оксиди металів змінної валентності (V_2O_5 , MnO_2 , MoO_2 , Cr_2O_3 , $Fe_2O_{3(ТВ)}$), сульфіди (MoS_2 , WS_2) та ін. При цьому каталітична активність зумовлюється тим, що перенесення

електрона від реагента-відновника до каталізатора проходить легше, ніж тоді, коли його немає.

Також існують речовини, які не мають каталітичних властивостей, але впливають на активність каталізатора. Їх поділяють на **протори** (активатори) й **каталітичні отрути**. Протор (англ. *promoter*) – речовина, яку в невеликих кількостях додають до каталізатора з метою поліпшення його властивостей, зокрема підвищення каталітичної активності, селективності та прояви стабільності. Каталітичні отрути – це речовини, які знижують або повністю інактивують дію каталізатора. Наприклад, навіть невеликі кількості сірки (0,1 %) повністю припиняють дію металевого каталізатора (губчастого заліза), який застосовують у синтезі аміаку, при цьому активність цієї сполуки значно підвищується після додавання 2%-ного калію метаалюмінату (KAlO_2), тобто протора.

Каталітичні процеси можна розділити на дві групи: гомогенні й гетерогенні.

Гомогенний **каталіз** являє собою однофазну молекулярно-дисперсну систему. До класичних прикладів гомогенного каталізу можна віднести реакцію окиснення сульфур (IV) оксиду $\text{SO}_{2(\text{r})}$ киснем $\text{O}_{2(\text{r})}$, яка описується таким рівнянням:



Ця реакція використовується у виробництві сульфатної кислоти.

Часто у здійсненні гомогенних реакцій беруть участь газоподібні каталізатори, зокрема атомарний хлор, пари йоду або води.

До гомогенних каталітичних процесів належать численні природні реакції, серед яких **ферментний каталіз**, що зумовлений дією **біологічних каталізаторів – ферментів**. Це сполуки високоспецифічних білків, що мають складну просторову структуру. Ферменти відрізняються від хімічних каталізаторів будовою, специфічністю дії, появою активності в умовах невисоких температур і показника рН середовища, близького до нейтрального, а також швидкістю реакцій (ферментативна реакція проходить у 10^6 – 10^{12} разів швидше, ніж некаталізована), участю води, видом інгібіторів, лабільністю (можливістю змінювати свою активність під впливом температури, показника кислотності середовища) тощо.

У гетерогенному каталізі каталітична система включає кілька фаз. Наприклад, у нафтопереробці, особливо за участю твердого каталізатора, гетерогенний каталіз поширений значно більше, ніж гомогенний.

Гетерогенні каталітичні процеси відбуваються на поверхні розділення фаз або на межі двох незмішуваних рідин (тобто в міжфазному просторі, коли каталізатор відіграє роль переносника реагентів між фазами). При цьому каталізатором виступає тверда фаза, а реагує з речовинами найчастіше рідка або газоподібна. Отже, на активність каталізатора істотно впливають властивості його поверхні (площа, хімічний склад поверхневого шару, структура). Каталізатор діє тільки в межах поверхневих активних центрів, а не

всієї маси. При цьому швидкість каталітичної реакції залежить від питомої площі поверхні каталізатора (вона не пропорційна масі каталізатора, як і в гомогенному каталізі).

Гетерогенний каталіз має місце в багатьох технологічних процесах, зокрема в реакціях інгібування корозії металів і сплавів, під час горіння твердого палива, випалювання сульфідних руд тощо.

Важлива особливість каталітичних процесів – їхня циклічність. Вступаючи в проміжну взаємодію з реагентами, каталізатор далі саморегенерується в хімічно незмінному вигляді. Це дозволяє йому брати участь у багатократних послідовних реакційних циклах. Тому кількість реагентів у процесах каталітичного перебігу не пов'язана тим чи іншим стехіометричним співвідношенням з кількістю каталізатора.

3. ВИКОНАННЯ ПРАКТИЧНИХ РОБІТ З ДИСЦИПЛІНИ

Практична робота № 1

Тема: Вивчення особливостей каталітичних процесів на прикладі гетерогенного каталізу.

Мета роботи: розглянути кінетичні закономірності каталітичних процесів, їх зв'язок з енергією активації хімічної реакції, визначити особливості гетерогенного каталізу. Здійснити й описати процес каталізу, який характеризує вплив площі контактних фаз і стану поверхні реагенту на швидкість гетерогенної реакції.

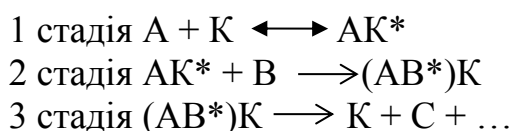
Матеріали та реактиви: зразки твердофазного $\text{CaCO}_{3(\text{ТВ})}$, 10%-ний розчин HCl , дистильована вода.

Обладнання: лабораторний посуд, пробірки, скляні палички, піпетка.

Теоретичні положення

Сутність гомогенного й гетерогенного *каталізу* однакова, але при цьому кожний з них має свої відмінні ознаки.

Каталітична реакція між умовними реагентами (A і B) проходить через ряд елементарних проміжних стадій з меншим енергетичним ефектом і може бути надана такою схемою:



Принцип цього типу каталізу полягає у більш швидкому досягненні рівноваги хімічної реакції між A і B шляхом введення проміжних стадій за участю каталізатора K , а саме утворення проміжного активованого комплексу AK^* . Таким чином, каталізатор бере участь у хімічній реакції утворення кінцевого продукту C чи інших сполук, але при цьому регенерується (залишається без змін).

Механізм дії каталізаторів дуже складний і не до кінця вивчений. Однак точно відомо, що їх наявність сприяє зменшенню енергії активації процесу, який у цьому випадку йде іншим шляхом, через інші проміжні стани. Хімічна система без каталізатора характеризується певною величиною енергії активації (рис. 1, *а*). Активованій комплекс, утворений унаслідок каталітичної реакції за участю каталізатора, має меншу енергію активації E_{A_1} ніж E_A (рис. 1, *б*). У зв'язку з цим молекулам реагентів для взаємодії необхідно подолати значно нижчий енергетичний бар'єр E_{A_2} .

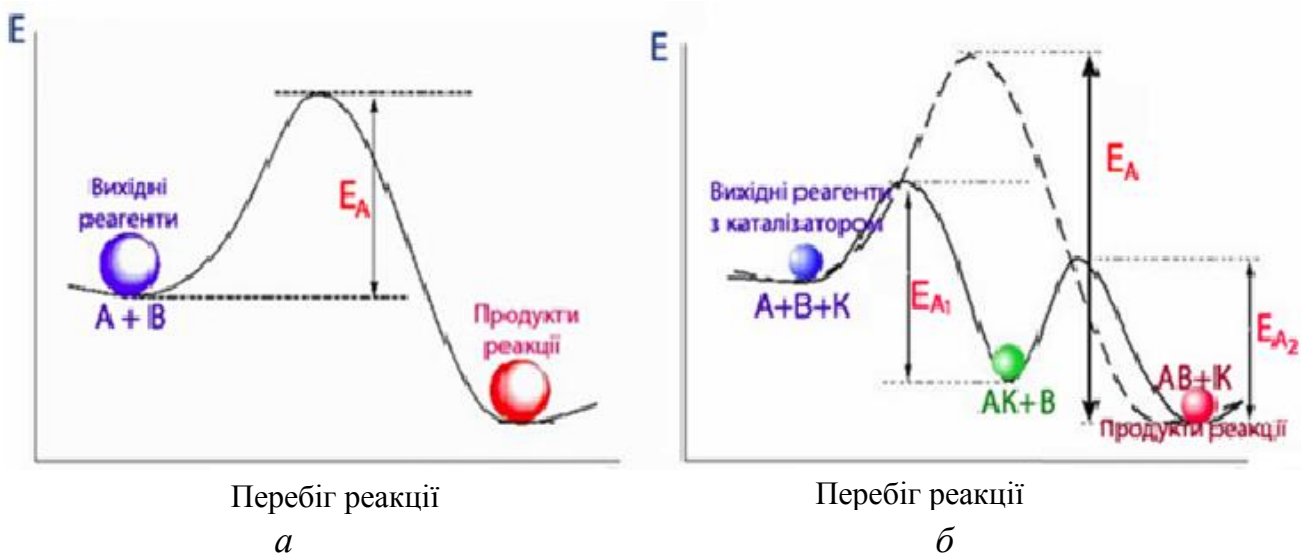


Рис.1. Енергетична діаграма під час реакції хімічної системи:
a – без каталізатора; *б* – за наявності каталізатора

Числове значення параметра E_A залежить від природи обох складових реагентів системи і каталізатора. Константа швидкості реакції та енергія активації пов'язані залежністю у вигляді рівняння Ареніуса, а саме:

$$k = A \cdot \exp^{-E_A/RT}$$

де k – константа швидкості; A – стала величина для реакції, яка характеризує загальне число ефективних зіткнень між молекулами, вона практично не залежить від температури; \exp – експоненціальний множник; E_A – енергія активації, кДж/моль; R – універсальна газова стала, Дж/К · моль; T – абсолютна температура, К.

Отже, енергія активації реакції каталітичного процесу E_{Ak} буде на величину ΔE менша від енергії активації процесу без наявності каталізатора E_A . За умови, що значення порядку предекспоненціальних множників обох процесів близькі, коефіцієнт прискорення β реакції за наявності каталізатора має такий вигляд:

$$\beta = \frac{V_k}{V_{нк}} = \exp \frac{E_A - E_{Ak}}{RT} = \frac{\Delta E}{RT},$$

де V_k – швидкість каталітичної реакції, моль/л за хв; $V_{нк}$ – швидкість некаталітичної реакції, моль/л за хв.

З огляду на експоненціальний характер рівняння Ареніуса, навіть невелике зниження енергії активації приводить до різкого її прискорення, при цьому воно буде тим більшим, чим нижча температура системи (див. дані в дод. 2).

Декілька типових прикладів показують наскільки широкими є межі змін швидкості реакції внаслідок зниження енергії активації (див. дані в дод. 3).

Існують різні теорії гетерогенного каталізу. Згідно з теорією російського ученого-хіміка О.О. Баландіна для здійснення каталізу необхідна структурна (геометрична) і енергетична відповідність між параметрами кристалічної ґратки катализатора та довжиною хімічного зв'язку в молекулах реагентів та в продуктах реакції. У більшості теорій висловлено припущення, що реакція проходить не на всій поверхні катализатора, а тільки в активних центрах – ділянках, де забезпечуються оптимальні умови процесу. Кількість активних центрів залежить від складу поверхневого шару, способу приготування катализатора та обробки його поверхні.

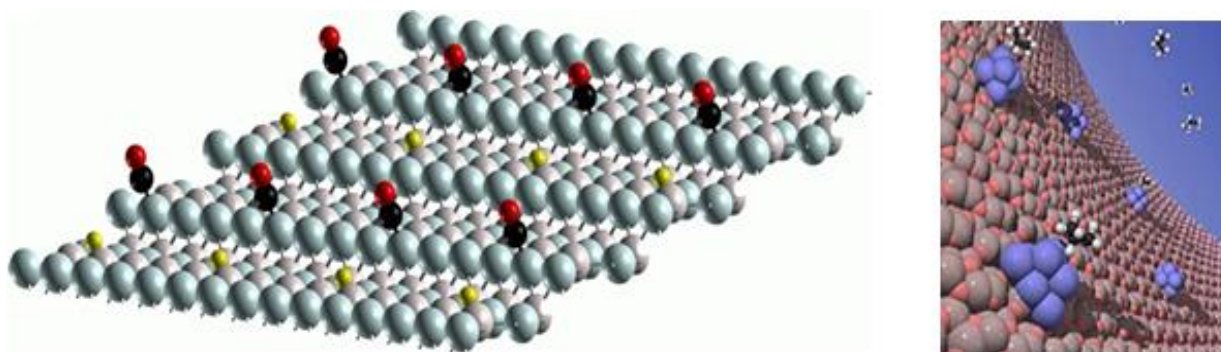
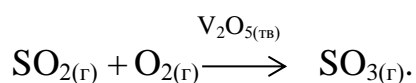


Рис. 2. Моделі поверхонь гетерогенних катализаторів

За наявності гетерогенного катализатора реакція відбувається поетапно: спочатку в місцях активних центрів поверхні послідовно адсорбуються реагенти, після чого між ними відбувається хімічна взаємодія й утворюється цільовий продукт. Наступним етапом виступає десорбція продукту з поверхні катализатора та виведення його з реакційного середовища. Типовим прикладом гетерогенного каталізу є процес окиснення сульфур (IV) оксиду $\text{SO}_{2(\text{г})}$ киснем $\text{O}_{2(\text{г})}$ на поверхні твердого катализатора $\text{V}_2\text{O}_{5(\text{ТВ})}$, Pt або $\text{Fe}_2\text{O}_{3(\text{ТВ})}$, описана таким рівнянням:



Каталітична активність багатьох катализаторів зростає при додаванні невеликих кількостей *проторів* (каталітично неактивних речовин), унаслідок чого дія катализатора посилюється. Так, швидкість окиснення SO_2 за участю мультидисперсного катализатора V_2O_5 зростає в сотні разів при додаванні сульфатів лужних металів.

Більшість гетерогенних реакцій складається з трьох основних стадій:

- підведення однієї речовини-реагента до поверхні іншої;
- хімічна взаємодія на поверхні;
- відведення продукту з поверхні.

Найбільш тривала стадія, від якої залежить загальна швидкість реакції, називається *лімітувальною*.

Якщо енергія активації хімічної реакції мала, то лімітувальною виступає стадія перенесення речовини. Для підвищення швидкості таких реакцій посилюють конвекцію середовища (найчастіше за допомогою перемішування). Так, реакція горіння вугілля, яка потребує невеликої енергії активації, відбувається тим швидше, чим інтенсивніше до нього подається кисень.

Однак для реакцій з високою енергією активації лімітувальною є друга стадія, у цьому випадку ефект конвенції не буде прискорювати взаємодію речовин. Наприклад, ржавіння заліза на вологому повітрі не буде посилюватись при збільшенні подачі кисню, оскільки енергія активації такої реакції досить значна.

Друга особливість швидкості гетерогенної реакції – це її залежність від швидкості подачі реагенту в зону взаємодії.

Найбільша зміна концентрації спостерігається в дифузійному шарі системи, тобто в тонкій плівці реагенту поблизу реакційної поверхні. Перенесення речовини тут здійснюється за рахунок дифузії. При перемішуванні товщина дифузійного шару зменшується і відповідно зростає швидкість надходження реагентів у систему. Якщо швидкість дифузії нижча від швидкості хімічної взаємодії, то перша являє собою лімітувальну стадію, тобто має місце дифузійний контроль. Коли ж швидкість дифузії достатньо висока, то спостерігається кінетичний контроль, при якому процес лімітується власне хімічною реакцією. А при змішаному контролі швидкість процесу дифузії та хімічної реакції однакова.

Дифузійні властивості каталізаторів суттєво залежать від характеру їх пористої структури. Як правило, тверді каталізатори (сорбенти) пронизані порами різної форми, розміри та щільність упаковки яких впливає на питому поверхню матеріалу. Так, мультидисперсний каталізатор V_2O_5 складається із глобул, що мають різні розміри (рис. 3).

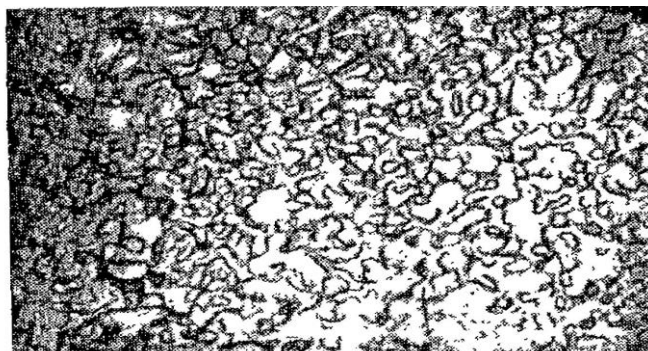


Рис. 3. Електронна мікрофотографія сколу зразка каталізатора V_2O_5 (збільшення в 15000 разів)

У каталізаторі мультидисперсної моделі структури має місце розподіл об'єму пор за величиною радіуса глобул r_g , що перебуває в інтервалі від $r_{g,\text{мін}}$ до $r_{g,\text{макс}}$. (рис. 4).

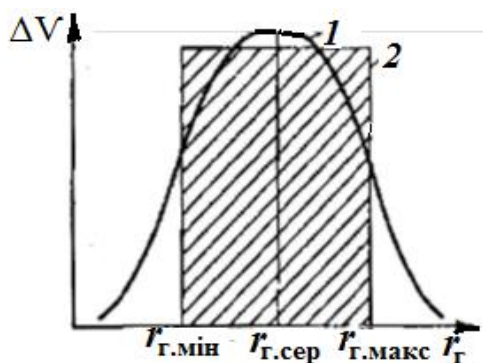


Рис. 4. Графік розподілу об'єму пор (ΔV) за радіусами глобул, що їх утворюють:

- 1 – мультидисперсна модель структури;
- 2 – еквівалентний рівномірний розподіл

Особливістю кінетики гетерогенних реакцій є вплив площі реакційної поверхні на швидкість хімічної взаємодії.

Залежність швидкості реакції від площі поверхні контакту фаз має дуже складний характер, проте її легше оцінюванювати, бо очевидно, що збільшення площі взаємодії реагентів веде до зростання швидкості гетерогенної реакції (рис. 5).

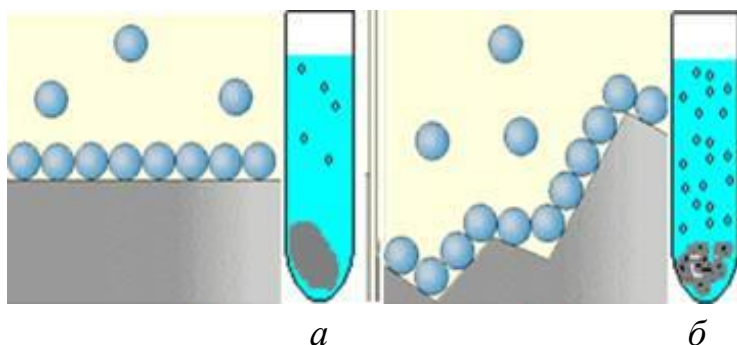


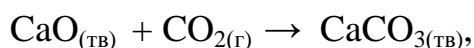
Рис. 5. Схема впливу площі взаємодії фаз і стану твердої поверхні на швидкість гетерогенної реакції

Як бачимо на схемі, на ділянці, що має плоску поверхню твердої фази (рис. 5, а), може одночасно контактувати менша кількість молекул розчину кислоти. Унаслідок цього виділяється менше продуктів, тобто бульбашок газу.

Якщо площа поверхні твердої фази велика (рис. 3, б), то з'являється більше можливостей для контакту реагентів та для утворення продуктів реакції.

Однак, слід пам'ятати важливе правило: якщо в гетерогенній реакції безпосередньо бере участь тверда речовина, то в кінетичному рівнянні не враховують її концентрацію, котру вважають сталою протягом цієї взаємодії.

Наприклад, у такій гетерогенній реакції



згідно з законом дії мас швидкість процесу відповідає такому кінетичному рівнянню: $V = k \cdot C(\text{CO}_2)$.

Порядок виконання практичної роботи

1. Провести гетерогенну реакцію взаємодії кальцію карбонату з 10 %-ним розчином хлоридної кислоти, використовуючи 2 пробірки.

Для цього в кожному з пробірок помістити по 2 г кальцію карбонату $[\text{CaCO}_{3(\text{тв})}]$, причому в першу – одним шматком, а в другу – подрібнений на кілька шматочків.

2. Візуально оцінити швидкість хімічної реакції за інтенсивністю виділення бульбашок газу.

3. Описати процес у вигляді рівняння хімічної реакції та кінетичного рівняння, якому відповідає швидкість процесу.

4. Зробити висновки.

Контрольні питання

1. Дайте визначення поняття каталізатора.
2. У чому полягає сутність каталітичних процесів?
3. Які існують види каталізу і яка між ними існує різниця?
4. Поясніть зв'язок між енергією активації і швидкістю хімічної реакції.
5. Яким чином впливає площа поверхні контакту фаз на швидкість хімічної реакції?

Практична робота № 2

Тема: Методи визначення активності каталізаторів.

Мета роботи: розглянути основні методи визначення активності каталізаторів; описати їхні принципи, переваги й недоліки в оцінюванні вибору для дослідження каталізу.

Матеріали: схеми, презентаційна демонстрація сучасних приладів

Обладнання: лабораторні прилади, хроматограф.

Теоретичні положення

Найбільш суттєвою характеристикою будь-якого каталізатора є активність його поверхні. Мірою каталітичної активності слугує швидкість реакції за участю каталізатора відносно одиниці об'єму контактної маси. Кінетичну залежність між швидкістю й часом перебігу реакції співвідносять як зміну концентрації в одиницю часу за умови незмінного об'єму речовин, які контактують у реакційній системі. При цьому швидкість реакції визначають як похідну від зміни концентрації речовин у часі, а саме:

$$V = dC_n / v \cdot dt = -dC_p / v \cdot dt = k \cdot \Delta C,$$

де C_n – концентрація цільового продукту; C_p – концентрація реагенту за часом t ; v – об'єм контактних речовин (реагенту й каталізатора).

Для визначення питомої каталітичної активності каталізатора, тобто активності одиниці поверхні, необхідно заміряти його внутрішню поверхню й повністю враховувати її як кінетичну ділянку перебігу реакції. Тоді рівняння швидкості реакції буде визначатися такою формулою:

$$V = dC_n / S_{уд} \cdot dt = -dC_p / S_{уд} \cdot dt = C_n \cdot d\chi / S_{уд} dt = k \cdot \Delta C,$$

де C_n – початкова концентрація реагенту; $S_{уд}$ – площа питомої поверхні контакту речовин, χ – ступінь перетворення реагенту в цільовий продукт.

Методи визначення кінетичних характеристик, зокрема активності каталізаторів, поділяють на такі основні групи:

- статичні (ті, що відбуваються в закритих системах);
- динамічні (з перебігом у відкритих системах);
- хроматографічні;
- імпульсні;
- адсорбційні.

Статичний метод найчастіше застосовують у дослідженні процесів, де має місце зміна молярної концентрації речовин, тобто числа молів, що дозволяє контролювати хід реакції за показником зміни тиску. Реакцію проводять у замкненому просторі до моменту встановлення термодинамічної рівноваги або до повного перетворення реагенту. При цьому фіксуються зміни вихідної концентрації до настання рівноважної та визначають швидкість реакції за законом дії мас. Прикладом такого процесу є реакція взаємодії водню з киснем. На початку досліду в приладі встановлюють вакуум (1,33 мПа). Далі протягом реакції вимірюють тиск у динаміці, за результатами вимірів розраховують швидкість реакції.

Перевагами статичного методу є можливість роботи з невеликою кількістю вихідних речовин та використання каталізатора будь-якого типу; отримання шуканого значення кінетичної залежності в одному досліді.

Основним недоліком цього методу вважається те, що перебіг реакції та зміна складу реагентів відбувається в обмеженій системі дуже швидко і за цей час неможливо з належною точністю зафіксувати зміни активності поверхні каталізатора.

До *динамічних методів* визначення активності каталізаторів відносять такі:

- проточний;
- безградієнтний проточно-циркуляційний.

Проточний – це інтегральний безперервний метод, який реалізується в установках, де потік реагенту пропускають крізь середовище, яке містить каталізатор, з певною швидкістю. При цьому вимірюють параметри процесу, аналізують склад контактної маси на вході в реактор, на виході та в різних її точках. Проточні реактори дозволяють проводити кінетичні дослідження в умовах стабільних параметрів (концентрації, температури, тиску, ступеню перемішування).

Перевагою цього методу є більш просте апаратне оформлення, ніж в установках статичного режиму; можливість визначення каталітичної активності при стаціонарному стані каталізатора, але недоліком є менша чутливість і неможливість прямого вимірювання швидкості хімічної реакції.

Проточний метод застосовується при вивченні каталітичної активності каталізатора в реакціях окиснення оксидів вуглецю, сірки (IV), амоніаку, спиртів тощо.

Безградієнтний проточно-циркуляційний метод застосовують, коли в реакційній системі немає температурних коливань, а перемішування речовин досягається завдяки інтенсивній циркуляції (за допомогою насосів) та шляхом проходження реакційної суміші крізь каталізатор у замкненому просторі берервного відведення газового потоку (причому циркуляційного газу має бути значно більше, ніж введеної в систему сировини). Приклад циркуляційного контуру, який включає реактор 1, поміщений у піч, клапану пробку 2, електромагнітний поршневий насос 3, подано на рис. 6.

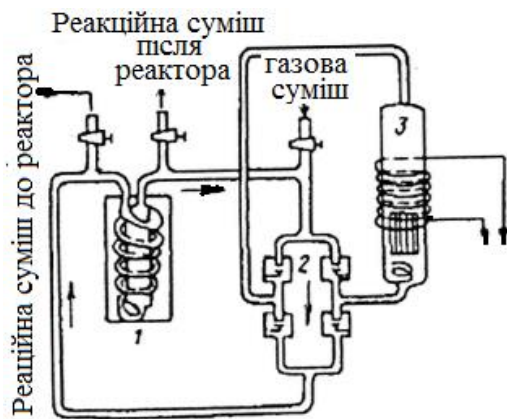


Рис. 6. Схема проточно-циркуляційної системи дослідження каталізатора з електромагнітним насосом

Завдяки великій лінійній швидкості переміщення в системі реакційної суміші та незначному ступеню її перетворення мають місце мінімальні перепади значень концентрації речовин і температури середовища. Зберігаючи склад каталізатора, але варіюючи розміри його гранул, можна виявити вплив його структури на активність контактної маси.

Основні переваги цього методу такі:

- пряме вимірювання швидкості реакції;
- стабільність температурного режиму в реакторі, зумовлена інтенсивною циркуляцією та незначними змінами процесів у шарі каталізатора;
- уникнення зовнішньодифузійного гальмування;
- можливість дослідження будь-якої кількості каталізатора.

До недоліків слід віднести складність апаратурного оформлення та необхідність проведення каталітичної реакції між речовинами в завислому стані, що потребує ретельного вибору гідродинамічних умов кінетичного процесу.

Хроматографічні методи порівняно із статичними мають такі переваги:

- не потребують вакуумної апаратури;
- використання простого в монтажі обладнання;
- застосована установка більш чутлива до зміни середовища, дозволяє проводити дослідження поверхневої активності каталізатора, яка становить $0,01 \text{ м}^2/\text{г}$;
- менш тривалий час аналізу.

Газохроматографічним методом можна дослідити тільки активність сполук, що не розкладаються та не змінюють свого хімічного складу в процесі переходу в газоподібний стан. З метою визначення складу суміші речовин (найчастіше близьких за природою, структурою, властивостями), яка утворюється в результаті перебігу каталітичних реакцій, використовуються хроматографи, що мають детектор – чутливий прилад, який реагує на зміни теплопроводності газоподібних речовин (рис. 7).

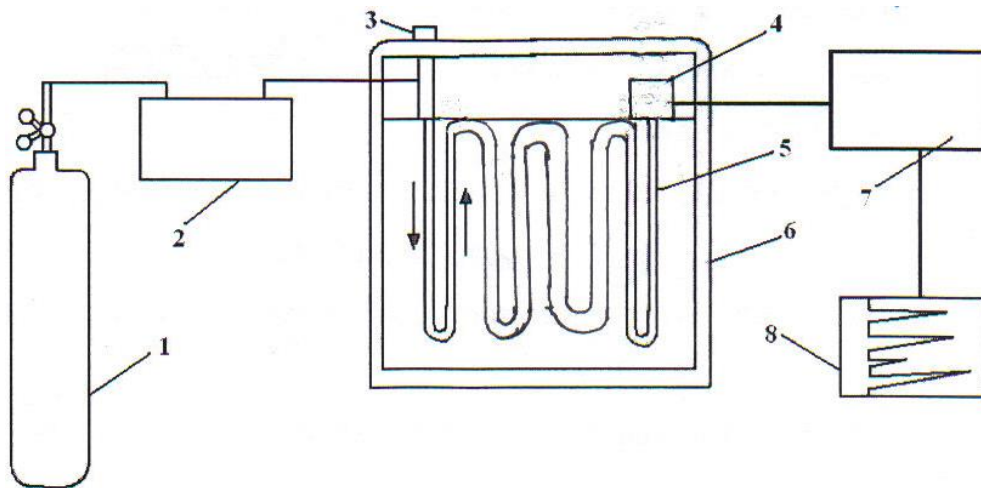


Рис. 7. Схема газового хроматографа:

1 – балон з газом, 2 – регулювальний пристрій, 3 – випаровувальний пристрій, 4 – детектор, 5 – колонка, 6 – термостат, 7 – підсилювач сигналу, 8 – пристрій, що реєструє результат аналізу

Газ-носіє у цій системі є інертним, він не змінює показник теплопровідності в блоці детектора. При виборі газу-носія необхідно враховувати, що його адсорбція в умовах підвищеної температури має бути настільки низькою, аби її величиною можна було знехтувати. Для забезпечення високої чутливості детектора коефіцієнти теплопровідності газу-носія та сорбенту в колонці повинні мати різні значення.

У розглянутому хроматографі застосовуються 2 типи колонок: насадкові, заповнені інертним носієм, на який нанесена плівка нерухомої фази, та капілярні, у яких нерухома фаза (сорбент) перебуває у вигляді тонкої плівки безпосередньо на їхній внутрішній поверхні.

Для розділення речовин реакційної суміші досліджувану пробу за допомогою шприца вводять у випаровувальний пристрій хроматографа 3, де вона при нагріванні випаровується і разом із потоком інертного газу-носія (гелію, аргону або азоту), який надходить з балона 1 через спеціальний регулювальний пристрій 2, подається в колонку 5, поміщену в термостат 6.

Речовини, які випаровуються, постійно розділяються в колонці між рухомою газовою та нерухомою фазами завдяки різній тривалості перебування на поверхні сорбенту, унаслідок чого виникає розкладання сполук. Кожний компонент газової суміші, який виходить з колонки, потрапляє в детектор 4, де перетворюється на електричний сигнал, величина якого пропорційна кількості такого компонента. Детектор за допомогою підсилювача 7 передає всі сигнали на реєструвальний пристрій 8, який графічно показує нелінійну залежність сигналу від концентрації компонентів у вигляді піків, що зветься *хроматограмою*. Ця крива дає якісну характеристику речовин у суміші, а площа її піків – кількісну, тобто концентрацію компонентів.

Наприклад, у випарувальний пристрій хроматографа шприцом уводять пробу досліджуваної суміші об'ємом 1 мкл. Як бачимо на хроматограмі (рис. 8) спочатку проводиться горизонтальна лінія на нульовій відмітці.

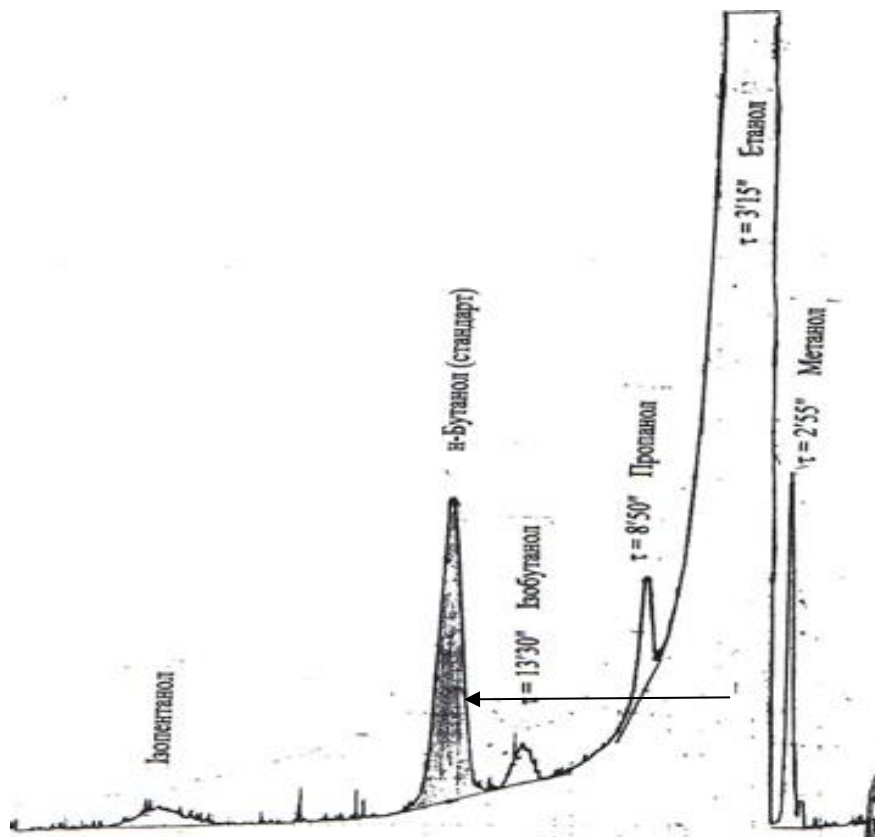


Рис. 8. Приклад хроматограми аналізу водно-спиртової суміші, утвореної внаслідок біокаталітичних перетворень вуглеводного субстрату

Потім, скориставшись внутрішнім еталоном (його підбирають в літературних джерелах із значень індексів утримання на поверхні сорбенту нерухомої фази), визначають час утримання кожного компонента суміші, а також площу піків як добуток висоти піка (h_i) і його ширини (b_i), виміряну на половині висоти піка.

За розрахунковою формулою обчислюють концентрацію кожного компонента, який входить до складу водно-спиртової суміші, а саме:

$$C_i = \frac{S_i}{S_{ст}} \cdot C_{ст} = \frac{S_i}{S_{ст}} \cdot \frac{m_{ст}}{m_{пр}} \cdot 100 \%,$$

де C_i – концентрація компонента в суміші; $C_{ст.}$ – концентрація стандартного компонента в суміші; S_i – площа піка вмісту компонента; $S_{ст}$ – площа піка стандартного компонента; $m_{пр}$ – маса компонента в суміші; $m_{ст}$ – маса стандартного компонента.

Імпульсні методи передбачають використання в хроматографічному аналізі речовину-сорбент як каталізатор з періодичним додаванням до нього речовин-реактивів. У колонці відбувається розділення продуктів і компонентів суміші, які не прореагували.

У застосованому для цього методу імпульсному каталітичному мікрореакторі через систему із сталою швидкістю пропускають газ-носії або один з реактивів (іноді реактив вводять у газ-носії). З реактора він потрапляє в термостатну колонку газового хроматографа, а потім у детектор. Імпульсні методи дозволяють за короткий час оцінити відносну активність й селективність значної кількості каталізаторів за різної температури середовища під час нестационарних процесів, коли каталітична поверхня ще не врівноважена.

Адсорбційні методи застосовуються для вивчення активності поверхні каталізатора за допомогою капілярних явищ; для повного оцінювання макроструктури контактних мас, зокрема визначення об'єму пор, середнього радіуса кривизни поверхні розділення фаз, відповідного відносному тиску пари P/P_0 та розподілу пор за величиною їхнього об'єму та за радіусом. Такі параметри дають інформацію про ступінь внутрішньодифузійних ускладнень середовища та уявлення про фізико-хімічну ефективність поверхні каталізатора.

Більшості газів (парів) відповідає ізотерма адсорбції Ленгмюра (рис. 9), за зміною якої можна визначити питому поверхню адсорбувального твердого тіла.

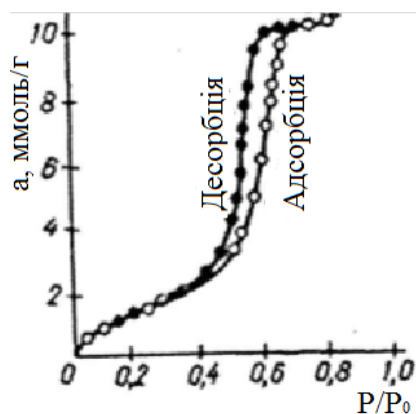


Рис. Ізотерми адсорбції та десорбції пари бензолу в середовищі великопористого силікагелю за температури 20 °C

Адсорбційний метод базується на тому, що капілярна конденсація у вузьких порах речовини (каталізатора) відбувається за досить високого відносного тиску ($P/P_0 > 0,25$) і, спостерігаючи ефект відхилення форми ізотерми від стандартної, можна визначити тип пористості адсорбенту (каталізатора). Капілярна конденсація буде проходити тоді, коли меніск у капілярах, утворений унаслідок адсорбції та формування полімолекулярних шарів на першій стадії процесу, буде увігнутий.

Для розрахунку радіуса пор, які є заповненими речовиною в умовах рівноважного тиску, використовують рівняння Кельвіна, тобто

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{2 \cdot \nu \cdot \sigma}{r \cdot R \cdot T},$$

де P – тиск над меніском у капілярі, Н/м²; P_0 – тиск насичення над плоскою поверхнею каталізатора (коли $P = P_0$), Н/м²; σ – міжфазний поверхневий натяг рідкої фази, Н/м; ν – мольний об'єм, л/моль; r – середнє значення радіуса кривизни меніска в капілярах; R – універсальна газова стала, що дорівнює 8,134 Дж/моль·К; T – температура, К.

Оцінити особливості структури поверхні каталізатора можна шляхом дослідження фізичної адсорбції нею газів за величинами температури, близькими до точок їхнього кипіння. При цьому кількість адсорбованого газу залежить тільки від рівноважних значень тиску й температури середовища. Залежність кількості адсорбованого газу від його тиску може свідчити про мономолекулярну й полімолекулярну адсорбцію. Якщо адсорбція обмежується утворенням моношару речовини, то адсорбуються ті молекули, котрі контактують тільки з чистою поверхнею.

Як приклад можна розглянути ізотерми адсорбції та десорбції пари бензолу в середовищі великопористого силікагелю (рис. 9).

Під час досліду проводять адсорбцію, до моменту, коли відносний тиск P/P_0 буде дорівнювати одиниці, а потім десорбцію. Далі в розрахунку використовують десорбційну гілку петлю гістерезису ізотерми. Значення показника капілярної конденсації δ відповідає початку гістерезису.

Кожна точка ізотерми показує адсорбовану кількість бензолу a і величину відносного тиску пари. Враховуючи, що капілярна конденсація, як правило, супроводжується полімолекулярною адсорбцією в порах твердої речовини каталізатора, то шляхом множення числа a на мольний об'єм ν , знаходять загальний об'єм пор. При цьому рівняння для визначення капілярної конденсації δ має такий вираз:

$$\delta = \frac{a \cdot \nu}{S_n},$$

де S_n – питома поверхня сорбента (каталізатора), м²/г.

Порядок виконання практичної роботи

1. Розглянути схему газового хроматографа, з'ясувавши призначення її складових елементів.
2. Охарактеризувати принципи та засоби застосування хроматографічного методу аналізу активності каталізаторів.

Контрольні питання

1. Які параметри відносять до кінетичних характеристик каталізаторів?

2. На які основні групи поділяють методи визначення активності каталізаторів?
3. Яким чином залежить швидкість хімічної реакції від її тривалості?
4. На якому принципі базуються статичні методи визначення активності каталізаторів?
5. Назвати переваги та недоліки статичних методів визначення активності каталізаторів.
6. Які існують види динамічних методів і чому їх застосовують для визначення активності каталізаторів?
7. Які особливості й переваги має проточний метод визначення активності каталізаторів?
8. Який принцип покладено в основу безградієнтного проточно-циркуляційного методу визначення активності каталізаторів?
9. З'ясуйте переваги й недоліки хроматографічного методу визначення активності каталізаторів.
10. Який принцип використання імпульсних методів у каталітичній системі?
11. З якою метою застосовують адсорбційні методи вивчення активності каталізатора?
12. За якими теоретичними положеннями (рівняннями) оцінюють особливості структурної поверхні каталізатора?

Практична робота № 3

Тема: Дослідження біокаталітичної активності контактних мас родючих ґрунтів.

Мета роботи: провести й описати процес, який характеризує активність окисно-відновлювальної дії біокаталізаторів оксидоредуктаз мікроорганізмів ґрунту (груп Actinomycetes: Streptomyces, Micromonospora та ін.) за здатністю розкладати перекис водню.

Матеріали та реактиви: ґрунт з горщика кімнатної рослини, 3%-ний розчин перекису водню, дистильована вода.

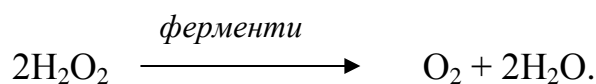
Обладнання: лабораторний посуд, лопатка для сипких речовин, предметні стекла, піпетка, пінцет, скальпель, скляна паличка.

Теоретичні положення

Ґрунти – це екологічна ніша перебування сукупності багатьох видів мікроорганізмів. Біологічні та фізичні параметри ґрунтів суттєво впливають на умови існування мікробіоти. Маючи міцну біокаталітичну здатність, мікроорганізми беруть активну участь в утворенні багатьох компонентів ґрунтів та відіграють важливу роль у формуванні й перебігу складного гетерогенного ґрунтоутворювального процесу. Так, представники групи нерухомих грампозитивних бактерій *Актиноміцетів* – *Стрептоміцети* (їх понад 500 видів) є продуцентами антибіотиків (хлороміцетину, тетрацикліну, стрептоміцину, тощо), що пригнічують ріст патогенних організмів. Крім того, вони засвоюють залишки органічних речовин, зокрема целюлози, хітину або інших біополімерів, що важко розкладаються. В усіх вищеназваних процесах формування біоценозу велике значення мають саме окисно-відновні ферментні системи мікроорганізмів, котрі населяють ґрунти.

У клітинах мікроорганізмів виявлено ферменти шести класів. До класу оксидоредуктаз, які каталізують окисно-відновні реакції, відносяться дегідрогенази (анаеробні, що переносять H_2 коферментами НАД (нікотинамінаденіндинуклеотиду) або НАДФ (нікотинамінаденіндинуклеотидфосфату) та аеробні – переносники H_2 за допомогою коферментів ФМН (флавінмононуклеотидів) або ФАД (флавінаденіндинуклеотидів). Бактерії та гриби включають термостабільні залізовмісні ферменти, зокрема цитохром-с-пероксидаза та НАД-пероксидаза, до складу яких входить небілкова група гематину.

Фермент пероксидаза входить до складу багатьох рослин і родючих ґрунтів. Вона каталізує окиснення органічних субстратів з активацією перекису водню, який виступає як акцептор H_2 , та ініціює розкладання H_2O_2 (при цьому йде окиснення токсичних речовин, зокрема фенолів і деяких ароматичних амінів). За участю пероксидази прискорюється розщеплення перекису водню з утворенням кисню. Спрощена реакція детоксикації перекису водню відбувається за таким рівнянням:



Дія ферменту пероксидази в клітинах мікроорганізмів відбувається подібно “кипінню”, тобто бурхливому виділенню бульбашок газу, що і є наслідком реакції знешкодження токсиканту перекису водню.

Порядок виконання практичної роботи

1. Розглянути принцип процесу розкладання перекису водню, який відбувається за участю пероксидази мікроорганізмів групи *Actinomyces*, що населяють ґрунт.

2. Провести дослідження реакції за такою схемою: на два предметних скла лопаткою для сипких речовин паралельно відібрати невелику кількість ґрунту з горщика, у якому зростає герань. За допомогою піпетки на першу відібрану пробу нанести краплю дистильованої води, а на другу – краплю розчину H_2O_2 . Спостерігати процеси, які відбуваються на кожному склі, за нормальних умов, визначивши їхні параметри.

3. Дати пояснення та оцінити каталітичну активність дії біологічного каталізатора. Написати рівняння реакції, наслідком якої є виділення бульбашок газу. Зробити рисунок досліду.

Контрольні питання

1. Які групи біологічних каталізаторів (ферментів) беруть участь у процесах детоксикації ґрунтів?

2. Який хімічний процес каталізується за участю фермента пероксидази?

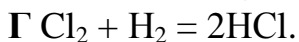
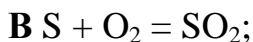
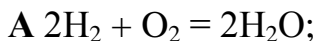
3. Охарактеризувати швидкість біохімічної реакції розкладання перекису водню.

4. Назвіть групи найбільш поширених мікроорганізмів, котрі населяють ґрунти, ферменти яких сприяють перебігу біохімічних реакцій.

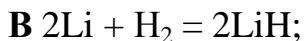
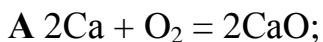
5. У чому полягає біохімічна роль життєдіяльності мікроорганізмів у ґрунтах?

4. ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ

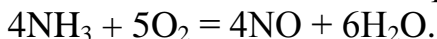
1. Які з наведених хімічних реакцій відносяться до гетерогенних?



2. Які з поданих нижче хімічних реакцій відносяться до гомогенних?



3. Визначити тип хімічної реакції, відповідної такому рівнянню:



А Каталітична гетерогенна;

Б каталітична реакція, яка проходить без зміни ступенів окиснення;

В некаталітична гомогенна;

Г каталітична окисно-відновна.

4. Оцініть істинність таких формулювань:

а) енергія активації – це та, яку повинні мати молекули реагентів для здійснення між ними реакції; б) каталізатор підвищує енергію активації прямої реакції.

А Правильне тільки судження *a*;

Б правильне тільки формулювання *б*;

В правильні обидва формулювання;

Г обидва судження неправильні.

5. Оцініть правильність таких визначень:

а) каталізатор – це речовина, яка змінює швидкість термодинамічної хімічної реакції, а після її закінчення залишається незмінною; б) інгібітор – це речовина, яка зменшує енергію активації прямої реакції.

А Правильне тільки визначення *a*;

Б правильне тільки *б*;

В правильні обидва визначення;

Г обидва визначення неправильні.

6. Які речовини, що застосовуються в каталізі, називають промоторами?

А Каталітично активні, за участю яких посилюється дія каталізаторів;

Б каталітично неактивні, наявність яких посилює дію каталізаторів;

В ті, що знижують або повністю інактивують дію каталізатора;

Г ті, що не впливають на активність каталізатора.

7. Яке з наведених формулювань відповідає дійсності:

а) каталізатор – це речовина, яка зміщує рівновагу хімічної взаємодії у бік прямої реакції; б) введення каталізатора змінює механізм хімічної реакції.

- А Правильне тільки визначення а;
- Б правильне тільки формулювання б;
- В правильні обидва визначення;
- Г обидва формулювання неправильні.

8. Швидкість якого типу реакції підвищує каталізатор?

- А Тільки зворотної;
- Б тільки прямої;
- В прямої та зворотної реакції однаковою мірою;
- Г прямої реакції більше, ніж зворотної.

9. Яким чином зміниться теплота екзотермічної реакції Q внаслідок введення в хімічну систему каталізатора?

- А Теплота Q збільшиться;
- Б параметр Q зменшиться;
- В Q буде дорівнювати нулю;
- Г значення теплоти не зміниться.

10. Оцініть правильність таких суджень:

а) під час гомогенного каталізу за участю рідких або газоподібних реагентів каталізатор утворює окрему фазу – тверду; б) селективний каталізатор підвищує швидкість і сприяє перебігу тільки однієї з можливих реакцій.

- А Правильне тільки судження а;
- Б дійсне тільки формулювання б;
- В правильні обидва формулювання;
- Г обидва судження недійсні.

11. Оцініть істинність таких суджень:

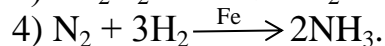
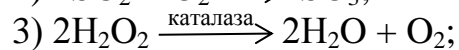
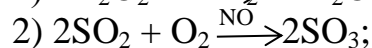
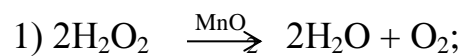
а) ферменти – це біологічні каталізатори білкової природи; б) ферменти не застосовуються в біоенергетичній галузі.

- А Правильне тільки визначення а;
- Б дійсне тільки судження б;
- В правильні обидва формулювання;
- Г обидва формулювання неправильні.

12. Встановити відповідність між рівнянням хімічної реакції і типом каталізу.

Рівняння реакції

Тип каталізу



А Гомогенний;

Б гетерогенний;

В селективний;

Г ферментативний.

13. Встановити відповідність між хімічним процесом і ферментами, які його каталізують.

Назва ферменту

Вид процесу

1) Оксидоредуктаза;

2) синтетаза;

3) трансфераза;

4) ізомераза;

5) гідролаза;

6) ліаза.

А Гідроліз;

Б окисно-відновний;

В перенесення функціональних груп з однієї молекули на іншу;

Г розщеплення молекулярних зв'язків органічних сполук за участю води.

14. Які з присадок містить каталізатор, що використовується в автомобілях для перетворення вихлопних газів?

А Mg та Al;

Б Pt та Rh;

В Fe та Co;

Г Ag і Cu.

15. Яка з перелічених ознак буде істинною для продовження такої закономірності?

Навіть незначне зниження енергії активації хімічної взаємодії зумовлює її різке прискорення...

А Тим більше, чим вища температура середовища;

Б тим більше, чим нижча температура середовища;

В за незмінної температури середовища;

Г не те, щось про температури.

5. КРИТЕРІЇ ОЦІНЮВАННЯ ПРАКТИЧНИХ І ТЕСТОВИХ ЗАВДАНЬ

Робота оцінюється на **відмінно** (90–100/A), якщо студент використав відповідні джерела інформації, виявивши достатній обсяг знань і вмінь у якісному й повному висвітленні змісту індивідуальних контрольних і тестових завдань, до того ж було підтверджено засвоєння ним навчального матеріалу на рівні творчого використання; причому завдання виконано ретельно й самостійно, матеріал викладено в логічній послідовності, продемонстровано точність і чіткість мови, відсутні мовні помилки різного роду, а власні висновки студента відповідають темі завдання.

Робота заслуговує на оцінку **добре** (82–89/B), якщо студент залучив відповідні джерела інформації, показав достатній обсяг знань і вмінь у повному висвітленні змісту індивідуальних контрольних і тестових завдань; продемонстрував якість оформлення роботи, самостійність її виконання, точність і чіткість мови, при цьому в тексті роботи не було зафіксовано помилок, а власні висновки студента відповідають темі завдання.

Робота заслуговує на оцінку **добре** (74–81/C), якщо студент показав достатній обсяг знань і вмінь у самостійному виконанні контрольних і тестових завдань відповідно до навчальної програми, але при цьому в тексті роботи було зафіксовано лексичні огріхи, нечіткість мови.

Робота оцінюється на **задовільно** (64–73/D), коли в поданому студентом матеріалі, тобто у відповідях на контрольні й тестові завдання виявлено змістові й лексичні огріхи, зміст роботи викладено не завжди чітко й логічно, відсутні посилання на інформаційні джерела, але студент виконав розрахунки та виявив знання й уміння в межах навчальної програми.

Робота оцінюється на **задовільно** (60–63/E) тоді, коли в поданому студентом матеріалі відповідей на контрольні й тестові завдання виявлено суттєві змістові й лексичні огріхи, а в тексті зафіксовано помилки різного роду, але студент виконав розрахунки і виявив знання й уміння в межах навчальної програми без достатнього їхнього логіко-аналітичного осмислення.

Робота заслуговує на оцінку **незадовільно** (35–59/FX) з можливістю її повторного виконання, якщо в поданому студентом матеріалі відповідей на контрольні й тестові завдання виявлено принципові змістові й лексичні помилки, суттєві відхилення від теми, при цьому потрібні розрахунки не проведено, тобто студент не виявив певних знань і вмінь у межах навчальної програми.

ПЕРЕЛІК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ещенко, Л.С. Технология катализаторов и адсорбентов : тексты лекций для студ. спец. «Химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий» / Л. С. Ещенко; М-во обр. Беларуси, Беларус. гос. техн. ун-т. – Минск : БГТУ, 2015. – 167 с.
2. Волошин Н.Д. Катализатори та сорбенти / М.Д. Волошин, Л.О. Зеленська – Дніпропетровськ : Системні технології, 2001. – 114 с.
3. Мухленов И.П. Технология катализаторов / под ред. И.П. Мухленова. – Ленинград : Химия, 1989. – 272 с.
4. Пінчук С.І. Хімія твердого тіла (короткий курс) : підручник / С.І. Пінчук, О.Е. Чигиринець. – Київ : АртЕк, 2018. – 124 с.
5. Пахолюк А.П. Основы матеріалознавства і конструкційні матеріали : посібник / А.П. Пахолюк, О.А. Пахолюк. – Львів : Світ, 2005. – 172 с.
6. Черненко Я.М. Методичні вказівки до лабораторних робіт з дисципліни «Катализатори та сорбенти» для студентів спеціальності 8.05130101 Хімічна технологія неорганічних речовин / Я.М. Черненко; М-во осв. і науки України, Дніпродз. держ. техн. ун-т. – Дніпродзержинськ : ДДТУ. 2012. – 29 с.
7. Семенишин Д.І. Аналітична хімія та інструментальні методи аналізу: навч. посіб. / Д.І. Семенишин, М.М. Ларук; М-во освіти і науки України, Нац. ун-т «Львів. політех.». – Львів : Львівська політехніка, 2015. – 148 с.
8. Фізична хімія : навч. посіб. / В.В. Кочубей, Н.О. Бутиліна, П.І. Топільницький, Ю.А. Раєвський; М-во освіти і науки України, Нац. ун-т «Львівська політехніка». – Львів : Львівська політехніка, 2008. – 112 с.
9. Загальна хімічна технологія : підручник / В.Т. Яворський, Т.В. Перекупко, З.О. Знак, Л.В. Савчук; М-во освіти і науки України, Нац. ун-т «Львів. політех.». – 3-тє вид., доп. та доопр. – Львів : Львівська політехніка, 2015. – 148 с.
10. Воробьева Т.Н. Химия твердого тела : учебник / Т.Н. Воробьева, А.И. Кулак, Т.В. Свиридова; М-во обр. Беларуси, Беларус. гос. техн. ун-т. – Минск : БГТУ, 2011. – 320 с.
11. Колесников И.М. Катализ и производство катализаторов / И.М. Колесников – Москва : Техника, 2004. – 399 с.

ДОДАТКИ

Додаток 1

Стандартні термохімічні параметри речовин

Формула речовини (її стан)	ΔH°_{298} , кДж/моль·К	ΔS°_{298} , кДж/моль·К	ΔG°_{298} , кДж/моль
H ₂ O (р*)	-285,84	69,96	-237
Na ₂ O (к*)	-416,00	75,50	-328
NaOH (к)	-427,80	64,16	-381,1
BaO (к)	-548,0	72,0	-520,0
CaO (к)	-635,10	39,7	-603,5
Ca(OH) ₂	-985,0	83,4	-897,1
CaC ₂ (к)	-60,0	70,0	-65,0
CaCl ₂ (к)	-795,9	108,4	-749,4
Fe (к)	0	27,15	0
Fe ₂ O ₃ (к)	-822,0	86,96	-740,0
MgO (к)	-601,24	26,94	-569,3
MnCO ₃ (к)	-881,66	109,54	-811,4
C, алмаз (к)	1,83	2,37	2,83
C, графіт (к)	0	5,74	0

Примітка: р – рідкий; к – кристалічний (твердий)

Додаток 2

Залежність коефіцієнта прискорення від температури середовища

Енергія активації, ΔE , кДж/моль	Коефіцієнт прискорення β за температури T , К		
	300	500	1000
1	$1,5 \cdot 10^0$	$1,3 \cdot 10^0$	$1,1 \cdot 10^0$
10	$5,5 \cdot 10^1$	$1,1 \cdot 10^1$	$3,3 \cdot 10^0$
50	$9,6 \cdot 10^8$	$1,7 \cdot 10^5$	$4,3 \cdot 10^2$
250	$8,0 \cdot 10^{34}$	$8,0 \cdot 10^{20}$	$2,5 \cdot 10^{10}$

Величини коефіцієнта прискорення різних типів реакцій

Реакція	Каталізатор	Температура, К	Енергія активації, кДж/моль			Коефіцієнт прискорення, β
			E_A	$E_{Ак}$	ΔE	
$2\text{NH}_3 \leftrightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$	Fe	800	327	167,0	180,0	$3,0 \cdot 10^{10}$
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$	Pt	750	251	63,0	188,0	$1,3 \cdot 10^{13}$
$2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{SO}_3$	V_2O_5	850	251	96,0	155,0	$3,3 \cdot 10^9$
$2\text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	Pt	300	73	48,0	25,0	$2,2 \cdot 10^4$
$2\text{NO} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{NO}_2$	Цеоліт Н- модерніт	350	0	-4,5	4,5	$4,0 \cdot 10^2$

ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА.....	3
1. ПРАВИЛА ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ДЛЯ РОБОТИ В ХІМІЧНІЙ ЛАБОРАТОРІЇ.....	4
2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ТЕХНОЛОГІЇ КАТАЛІЗАТОРІВ.....	5
2.1. Загальні відомості про каталізatori.....	5
3. ВИКОНАННЯ ПРАКТИЧНИХ РОБІТ З ДИСЦИПЛІНИ.....	8
Практична робота № 1. Тема: Вивчення особливостей каталітичних процесів на прикладі гетерогенного каталізу.....	8
Практична робота № 2. Тема: Методи визначення активності каталізаторів.....	14
Практична робота № 3. Тема: Дослідження біокаталітичної активності контактних мас родючих ґрунтів.....	22
4. ТЕСТОВІ ЗАВДАННЯ.....	24
5. КРИТЕРІЇ ОЦІНЮВАННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ВИВЧЕННЯ ДИСЦИПЛІНИ.....	27
ПЕРЕЛІК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	28
ДОДАТКИ.....	29

Светкіна Олена Юріївна
Лисицька Світлана Майорівна

ТЕХНОЛОГІЯ КАТАЛІЗАТОРІВ, ІНГІБІТОРІВ ТА ІНІЦІАТОРІВ

Методичні рекомендації
до виконання практичних робіт з дисципліни студентами
спеціальності 161 Хімічні технології та інженерія,
тема: «Технологія каталізаторів»

Редактор О.Н. Ільченко

Підп. до друку 16.06.2020. Формат 31 x 42/4.
Папір офсет. Ризографія. Ум. друк. арк. 1,7.
Обл.-вид. арк. 2,2. Тираж 20 пр. Зам.

НТУ «Дніпровська політехніка»
49005, м. Дніпро, просп. Д. Яворницького, 19.