

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ФГАОУ ВО "Новосибирский национальный  
исследовательский государственный университет"**

**Факультет естественных наук**

УТВЕРЖДАЮ



Декан ФЕН НГУ, профессор

Резников В.А.

«29» августа 2014 г.

**Научные основы приготовления  
катализаторов**

**Модульная программа лекционного курса, семинаров  
и самостоятельной работы студентов**

Курс 1-й, I семестр

Учебно-методический комплекс

Новосибирск 2014

Учебно-методический комплекс предназначен для студентов 1-го курса факультета естественных наук, направление подготовки 020100 «Химия (магистр)». В состав пособия включены: программа курса лекций "Научные основы приготовления катализаторов", структура курса и методические указания к подготовке реферата. Кроме того, приведен набор типовых задач для самостоятельной работы студентов с использованием учебной литературы.

Составители

Симонов П.А., ст. преп.

© Новосибирский государственный университет, 2014

## Содержание

Аннотация рабочей программы	4
<b>1. Цели освоения дисциплины</b>	6
<b>2. Место дисциплины в структуре ООП</b>	7
<b>3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины</b>	7
<b>4. Структура и содержание дисциплины</b>	10
Рабочий план (по неделям 7-го семестра)	11
<b>Программа курса лекций</b>	
I. Введение	13
II. Цели и задачи научных основ приготовления катализаторов	13
III. Основные характеристики катализаторов и их зависимость от условий приготовления	13
IV. Основные этапы и методы приготовления катализаторов	14
V. Носители	16
VI. Получение массивных катализаторов методом осаждения	18
VII. Получение многокомпонентных массивных катализаторов	20
VIII. Термическая обработка катализаторов	21
IX. Получение нанесенных катализаторов	22
<b>5. Образовательные технологии</b>	26
<b>6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины</b>	27
Рекомендованная литература к теоретическому курсу	29
Домашние задания	30
Выполнение курсовой работы	30
Примеры вариантов типовых задач, предлагаемых к решению на семинарах и в домашних заданиях	33
Перечень теоретических вопросов к экзамену по НОПК	43
<b>7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины</b>	47
<b>8. Материально-техническое обеспечение дисциплины</b>	49

## Аннотация рабочей программы

Дисциплина «Научные основы приготовления катализаторов» (НОПК) относится к вариативной части (профильные дисциплины) профессионального (специального) цикла ООП по направлению подготовки «020100 ХИМИЯ» (квалификация (степень) магистр). Дисциплина реализуется на Факультете естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Новосибирский национальный исследовательский государственный университет" (НГУ) кафедрой катализа и адсорбции.

Содержание дисциплины раскрывает физико-химические закономерности формирования получаемых различными методами массивных, нанесенных катализаторов и наиболее распространенных носителей, а также охватывает круг вопросов, связанных с основными подходами к их формированию, регулированию их структурных и текстурных свойств, повышению устойчивости к отравлению, спеканию и механическому разрушению.

Дисциплина нацелена на формирование у выпускника общекультурных компетенций: ОК-5, ОК-6; профессиональных компетенций: ПК-1, ПК-2, ПК-3, ПК-4, ПК-5, ПК-6.

Преподавание дисциплины предусматривает следующие формы организации учебного процесса: лекции, семинарские занятия, решение задач (на семинаре и дома), подготовка и защита реферата, консультации, сдача экзамена, самостоятельная работа студента.

Программой дисциплины предусмотрены следующие виды контроля:

Текущий контроль. В течение одного семестра обучения студенты проходят следующие контрольные точки: пишут две контрольные работы и сдают одну курсовую работу (реферат и устный доклад). Кроме того, готовят и сдают десять домашних заданий, по которым преподаватель оценивает уровень подготовки студента к каждому семинарскому занятию. Контрольные точки оцениваются в пятибалльной шкале, и к концу семестра каждый студент характеризуется средней оценкой, которая далее может привести к получению им итоговой оценки «автоматом» («хорошо» или «отлично»). Итоговую оценку студент может получить на устном экзамене в конце семестра, где он имеет возможность либо повысить оценку,

полученную им «автоматом», либо получить любую положительную (или неудовлетворительную) оценку в случае отсутствия у него «оценки-автомата».

Реферат по дисциплине НОПК с устным докладом является введением в научно-исследовательскую практику студента в Институте. Он имеет целью привить студенту навыки самостоятельного поиска и анализа литературных данных по методам синтеза катализаторов и закономерностям формирования и свойствам получаемого при этом активного компонента. Реферат предполагает ознакомление с оригинальной научно-технической литературой – книгами, монографиями, статьями в научных журналах, патентами, работу с реферативной литературой, а также представление материала в форме научного отчета в конце семестра.

Не прохождение обязательной контрольной точки студентом является причиной не допуска к экзамену, и как следствие, его не аттестации по всему курсу.

**Итоговый контроль.** Итоговую оценку за семестр студент может получить на устном экзамене в конце семестра, где студент имеет возможность либо повысить оценку, полученную им «автоматом», либо получить любую положительную (или неудовлетворительную) оценку в случае отсутствия у него «оценки-автомата».

Общая трудоемкость дисциплины составляет 5 зачетных единиц. Всего 180 академических часов. Программой дисциплины предусмотрены 40 часов лекционных, 36 часов семинарских занятий, 5 часов проведение контрольных работ и экзамена, а также 99 часов самостоятельной работы студентов.

## 1. Цели освоения дисциплины

Дисциплина «Научные основы приготовления катализаторов» предназначена для того, чтобы, в первую очередь, ознакомить студентов с теоретическими основами и накопленными к настоящему времени наиболее значимыми экспериментальными результатами в технологии приготовления носителей, массивных и нанесенных катализаторов.

На лекциях даются основные представления о физико-химических процессах, имеющих место на различных этапах синтеза носителей и катализаторов, раскрывается их влияние на субструктурные и текстурные свойства получаемых материалов, на состояние активного компонента в массивных и нанесенных катализаторах, рассматриваются причины отравления, спекания и механического разрушения катализаторов в ходе их синтеза или эксплуатации и способы повышения стабильности катализаторов к действию этих негативных факторов. Кроме того, приводятся наиболее распространенные технологические схемы получения предшественников и полупродуктов для синтеза носителей и катализаторов, а также принципы и схемы аппаратов для формирования последних.

На семинарских занятиях студенты учатся использовать методологию предмета для решения различных проблем, с которыми обычно сталкиваются специалисты в области приготовления катализаторов, а именно: расчёт, исходя из химической схемы синтеза катализаторов, количеств реагентов (с учётом их чистоты и влажности) и вспомогательных материалов для приготовления образцов определенного химического состава или требуемой пористой структуры, определение (на качественном или полуколичественном уровне) условий синтеза простых катализаторов в рамках того или иного метода для достижения заданного состояния активного компонента катализатора (химического и фазового состава, дисперсности, распределения по зерну носителя).

Основной целью освоения этой дисциплины, материаловедческой по своей сути, является развитие у студентов способности к теоретическому предсказанию наиболее значимых факторов и системному анализу протекания всей совокупности физико-химических процессов при формировании активного компонента и текстуры носителей и катализаторов в рамках различных подходов к их синтезу.

## **2. Место дисциплины в структуре ООП**

Дисциплина «Научные основы приготовления катализаторов» является частью профессионального (специального) цикла ООП, вариативная часть (профильные дисциплины), по направлению подготовки «020100 ХИМИЯ», уровень подготовки – «бакалавр».

Дисциплина «Научные основы приготовления катализаторов» опирается на следующие дисциплины данной ООП:

- Физическая химия;
- Неорганическая химия;
- Координационная химия;
- Аналитическая химия;
- Органическая химия;
- ВМС;
- Химия твердого тела;
- Основы компьютерной грамотности;
- ТВС;
- Химическая термодинамика;
- Химическая кинетика;
- Охрана окружающей среды;
- Экология.

Результаты освоения дисциплины «Научные основы приготовления катализаторов» используются в следующих дисциплинах данной ООП:

- Кинетика гетерогенных каталитических реакций;
- Адсорбция и пористая структура;
- Физические методы в катализе и адсорбции;
- Катализ, окружающая среда, устойчивое развитие цивилизации;
- Молекулярный дизайн катализаторов;
- Научно-исследовательская практика.

## **3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины «Научные основы приготовления катализаторов»:**

- **общекультурные компетенции:**

- *владением современными компьютерными технологиями, применяемыми при обработке результатов научных экспериментов и сборе, обработке, хранении и передаче информации при проведении самостоятельных научных исследований (ОК-5);*
- *пониманием принципов работы и умением работать на современных научных приборах и оборудовании при проведении научных исследований (ОК-6);*
- **профессиональные компетенции:**
  - *наличием представления об актуальных направлениях исследований в современной теоретической и экспериментальной химии (синтез и применение веществ в наноструктурных технологиях, исследования в критических условиях, химия жизненных процессов, химия и экология и другие) (ПК-1);*
  - *знанием основных этапов и закономерностей развития химической науки, пониманием объективной необходимости возникновения новых направлений, наличием представления о системе фундаментальных химических понятий и методологических аспектов химии, форм и методов научного познания, их роли в общеобразовательной профессиональной подготовке химиков (ПК-2);*
  - *владением теорией и навыками практической работы в избранной области химии (в соответствии с профильной направленностью магистерской диссертации) (ПК-3);*
  - *умением анализировать научную литературу с целью выбора направления исследования по предлагаемой научным руководителем теме и самостоятельно составлять план исследования (ПК-4);*
  - *способностью анализировать полученные результаты, делать необходимые выводы и формулировать предложения (ПК-5);*
  - *наличием опыта профессионального участия в научных дискуссиях (ПК-6).*

**В результате освоения дисциплины обучающийся должен:**

- иметь представление о роли научных основ приготовления катализаторов в комплексе задач и проблем катализа, свя-

занных с созданием новых и усовершенствованием существующих промышленных катализаторов; об основных подходах к приготовлению различных носителей, одно-и многокомпонентных массивных и нанесенных катализаторов, а также их предшественников и полупродуктов для отдельных этапов синтеза;

- знать, какие типы физико-химических процессов протекают на различных этапах синтеза носителей и катализаторов в рамках тех или иных методов приготовления, и какие из этих процессов в значительной степени определяют субструктурные и текстурные свойства получаемых материалов, состояние (дисперсность, химический и фазовый состав, распределение по зерну катализатора) активного компонента, а также какие существуют механизмы отравления, спекания и механического разрушения катализаторов в ходе их синтеза или эксплуатации и способы повышения стабильности катализаторов к действию этих негативных факторов;
- уметь формулировать требования к предполагаемой методике синтеза катализаторов или носителей при заданных их химических, субструктурных и текстурных свойствах состояние (дисперсность, химический и фазовый состав, распределение по зерну катализатора) активного компонента, определять (на качественном или полуколичественном уровне) условия синтеза простых катализаторов в рамках того или иного метода для достижения заданного состояния активного компонента катализатора, осуществлять расчёт количеств реагентов (с учётом их чистоты и влажности) и вспомогательных материалов для приготовления образцов катализаторов и носителей определенного химического состава или требуемой пористой структуры.

#### 4. Структура и содержание дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 5 зачетных единиц. Всего 180 академических часов.

№ п/п	Раздел дисциплины	Семестр	Недели семестра	Виды учебной работы, включая самостоятельную работу студентов и трудоемкость (в часах)								Формы текущего контроля успеваемости (по неделям семестра) Форма промежуточной аттестации (по семестрам)	
				Лекция	Семинарские занятия	Лабор. работа	Контр. работа	Коллоквиумы	Домашние задания	Самост. работа	Зачет		Экзамен
1	Введение, цели и задачи НОПК	7	1	3	1					1			
2	Основные характеристики катализаторов и их зависимость от условий приготовления	7	2-3	6	5				1	5			Домашнее задание
3	Основные этапы и методы приготовления катализаторов	7	4	3	3				1	3			Домашнее задание
4	Носители	7	5-6	6	5				1	5			Домашнее задание
5	Получение массивных катализаторов методом осаждения	7	7-9	6	5		1		1	5			Домашнее задание <b>Контрольная работа</b>
6	Получение многокомпонентных массивных катализаторов	7	10	3	3				1	3			Домашнее задание
7	Гермическая обработка катализаторов	7	11	3	3		1		1	3			Домашнее задание
8	Получение нанесенных катализаторов	7	12-15	10	8				2	12			Домашнее задание <b>Контрольная работа</b>
		7	16-18		3					27			<b>Реферат</b>
										27		3	<b>Экзамен</b>
<b>Всего:</b>				<b>40</b>	<b>36</b>		<b>2</b>		<b>8</b>	<b>91</b>		<b>3</b>	Всего 180 ч

## Рабочий план (по неделям 7-го семестра)

Неделя	Темы занятий
<b>СЕНТЯБРЬ</b> 1-я неделя	<b>Лекция 1.</b> Введение (история становления науки о катализе), цели и задачи НОПК. <b>Семинар 1.</b> <i>Классификация катализаторов.</i> Основные типы промышленных катализаторов.
2-я неделя	<b>Лекция 2.</b> Основные характеристики катализаторов и их зависимость от условий приготовления. <b>Семинар 2.</b> Механическая прочность катализаторов. Решение задач по расчёту текстурных и прочностных свойств пористых корпускулярных тел.
3-я неделя	<b>Лекция 3.</b> Деактивация катализаторов. <b>Семинар 3.</b> Оптимальные гидродинамические характеристики катализаторов. Решение задач по спеканию нанесенных катализаторов.
4-я неделя	<b>Лекция 4.</b> Основные этапы и методы приготовления катализаторов. <b>Семинар 4.</b> Формование и сушка катализаторов и носителей. Решение задач по изменению термодинамических свойств дисперсных тел ( $t^\circ$ плавления, растворимость) с их размером.
<b>ОКТАБРЬ</b> 1-я неделя	<b>Лекция 5.</b> Оксидные носители, структура, свойства, получение. <b>Семинар 5.</b> Роль носителей в катализаторах. Задачи по расчёту капиллярного давления растворителей в порах носителей.
2-я неделя	<b>Лекция 6.</b> Углеродные носители, структура, свойства, получение. <b>Семинар 6.</b> Химические группировки на поверхности пористых углеродных материалов, методы их идентификации.
3-я неделя	<b>Лекция 7.</b> Получение массивных катализаторов методом осаждения: технологические аспекты метода осаждения. <b>Семинар 7.</b> Закономерности образования и роста осадков. Решение задач по осаждению соединений металлов в рамках классической теории осаждения.
4-я неделя	<b>Лекция 8.</b> Старение труднокристаллизующихся гидроксидов. <b>Семинар 8.</b> Формирование легкокристаллизующихся гидроксидов. Решение задач по осаждению соединений металлов в рамках классической теории осаждения.

<b>НОЯБРЬ</b> 1-я неделя	<b>Лекция 9.</b> Получение носителей и катализаторов из алкоксидов металлов по золь-гель методу. <b>Семинар 9.</b> <i>Контрольная работа</i> по предыдущим темам (теоретический вопрос + задача)..
2-я неделя	<b>Лекция 10.</b> Получение многокомпонентных массивных катализаторов методом соосаждения. <b>Семинар 10.</b> Метод механического смешения. Задачи по расчёту различных свойств бикомпонентных катализаторов.
3-я неделя	<b>Лекция 11.</b> Термическая обработка катализаторов <b>Семинар 11.</b> Спекание пористых тел. Решение задач по формированию пористой структуры тел при термодеструкции их предшественников и спеканию пористых поликристаллических тел.
4-я неделя	<b>Лекция 12.</b> Получение нанесенных однокомпонентных катализаторов. Метод пропитки <b>Семинар 12.</b> Некоторые количественные корреляции в формировании нанесённых пропиточных катализаторов. Задачи по расчёту свойств активного компонента или условий приготовления пропиточных катализаторов в зависимости от режима сушки и области начала кристаллизации.
<b>ДЕКАБРЬ</b> 1-я неделя	<b>Лекция 13.</b> Адсорбционные катализаторы. <b>Семинар 13.</b> Регулирование распределения активного компонента по зерну носителя. Задачи по расчёту свойств активного компонента или условий приготовления адсорбционных катализаторов.
2-я неделя	<b>Лекция 14.</b> Множественность путей адсорбции предшественников металлов и свойства получаемых катализаторов. <b>Семинар 14.</b> Получение нанесенных однокомпонентных катализаторов методом осаждения. Задачи по расчёту свойств активного компонента или условий приготовления осаждённых катализаторов.
3-я неделя	<b>Лекция 15.</b> Приготовление нанесенных многокомпонентных катализаторов. <b>Семинар 15.</b> <i>Контрольная работа</i> по нанесенным катализаторам (теоретический вопрос + задача).
4-я неделя	<b>Семинар 16.</b> <i>Защита курсовых работ</i> по НОПК студентами (доклады, обсуждение).

## Программа курса лекций

### I. Введение

*История становления науки о катализе.* Первые химические процессы, впоследствии известные как каталитические. Становление химической науки в конце 18-начале 19 вв. и первые взгляды (Э. Митчерлих, Я. Берцелиус, А. Белани, М. Фарадей, Ю. Либих, А.И. Ходнев, Н.Н. Зинин) на механизмы этих реакций. Систематические исследования каталитических реакций в конце 19 в. Раскрытие сущности каталитических реакций с точки зрения их кинетики, термодинамики и механизма в конце 19 - начале 20 вв. Определение катализа по Г.К. Борескову и А.А. Баландину. Становление методологии исследования кинетики гетерогенных реакций с середины 20 в.

### II. Цели и задачи научных основ приготовления катализаторов

Положения Г.К. Борескова о химической природе катализа. Основные проблемы катализа.

История развития взглядов и подходов к приготовлению катализаторов. Приготовление катализаторов как искусство и наука.

*Классификация катализаторов.* Принципы классификации. Основные типы промышленных катализаторов.

Цели и задачи научных основ приготовления и технологии катализаторов (НОПК). Связь курса НОПК с другими дисциплинами.

### III. Основные характеристики катализаторов и их зависимость от условий приготовления

*Основные требования к промышленным и лабораторным катализаторам.* Удельная каталитическая активность однофазных и многофазных катализаторов. Деление каталитических процессов на структурно-чувствительные и структурно нечувствительные, их примеры. *Селективность*, её зависимость от состава катализатора и пористой структуры. *Текстурные характеристики катализаторов:* модели пористых тел, основные количественные характеристики текстуры, представление об оптимальной пористой структуре, влияние текстурных свойств катализаторов на кинетику каталитических реакций. Основные механизмы изменения удельной поверх-

ности при приготовлении катализаторов, задачи НОПК в области управления текстурными свойствами катализаторов. *Механическая прочность катализаторов*: прочность на истирание, раздавливание и разрыв. Типы связей между частицами в твёрдых телах и механизмы разрушения твёрдых тел. Хрупкое разрушение пористых тел: природа сил, вызывающих их разрушение, основные положения теории Ребиндера-Щукина, термодинамика механического разрушения твёрдых тел по Ребиндеру, способы повышения механической прочности. *Деактивация катализаторов*: основные факторы, вызывающие изменение активности и селективности катализаторов. Термическая стабильность. Тектурные и структурные промоторы. Основные механизмы (в зависимости от доминирующего процесса массопереноса) спекания массивных и нанесенных катализаторов. Способы повышения устойчивости катализаторов к спеканию. Отравление ядами и блокировка активного компонента катализатора отложениями, способы повышения устойчивости катализаторов к отравлению и закоксованию, проблемы реактивации катализатора. *Оптимальные гидродинамические характеристики катализаторов*: гидравлическое сопротивление слоя катализатора и его зависимость от морфологии частиц катализатора. Основные формы частиц катализаторов.

#### **IV. Основные этапы и методы приготовления катализаторов**

Требования к методам приготовления промышленных и лабораторных катализаторов. Приготовление катализатора как многостадийный процесс. *Этап 1. Выбор и подготовка исходных веществ*: виды и критерии выбора исходных веществ, основные требования к исходным веществам, подготовка исходных веществ: сушка до регламентированной влажности; измельчение и рассев; приготовление растворов и влияние состояния ионов в растворе на свойства получаемых катализаторов; методы получения различных золь как промежуточных веществ для синтеза катализаторов и носителей, факторы, определяющие стабильность золь согласно выводам теории ДЛФО; дополнительная очистка и кондиционирование исходных материалов). Механохимическая активация порошков, её влияние на их реакционную способность.

*Этап 2. Получение активного компонента*. Систематизация методов приготовления катализаторов через основные методы получе-

ния дисперсных систем: конденсацию, диспергирование, гетерофазный синтез. Методы конденсации в газовой и жидкой фазе. Методы механического, химического, термического и комбинированного диспергирования. Принципы и особенности гетерофазного синтеза. Классификация традиционных методов синтеза катализаторов и их краткое описание: осаждение (соосаждение) из жидких сред, нанесение, механическое смешение, термическое разложение, химическое осаждение из газовой фазы. Методы получения пористых тел из композиционных материалов путём удаления одного из компонентов. Новые (нетрадиционные) методы синтеза катализаторов благодаря использованию операций и стадий из традиционных методов в новом сочетании или техническом исполнении, адаптации методов из смежных областей материаловедения и использованию новых физических методов воздействия на вещество.

*Этап 3. Формование катализаторов и носителей.* Основные этапы переработки катализаторной массы в товарный продукт (изделие). Типы формовочных масс и соответствующие методы формования изделий, типы специальных добавок и технологических связок. Различные технологические приёмы и схемы оборудования для формования порошкообразных, концентрированных и жидких формовочных масс. Окатывание. Таблетирование: способы прессования порошков и закономерности формирования пористой структуры изделий. Получение керметов. Пластическое формование: экструзия, волочение, прокатка; требования к реологии пластических масс. Формование гелеобразных масс: разбрызгивание, электроспиннинговое, пневматическое и механическое вытягивание нитей, основные морфологические свойства получаемых изделий.

*Этап 4. Сушка приготовленных катализаторов.* Виды сушки (естественная, искусственная, контактная, вакуумная, радиационная, в сверхкритических условиях, СВЧ токами) достоинства и недостатки. Факторы, затрагивающие кинетику сушки. Механические аспекты сушки: усадка (максимальная, недопущенная), трещиноватость и коробление, методы борьбы с ними.

*Этап 5. Пассивация или активация конечного катализатора:* предназначение, основные приёмы.

## V. Носители

Основные виды синтетических и природных материалов, используемых в качестве носителей для катализаторов. *Роль носителей в катализаторах*: эволюция взглядов на роль носителя в катализаторе (инертный или активный компонент катализатора), основные требования к физико-химическому состоянию носителей в зависимости от условий и типа катализируемого процесса. *Физико-химические свойства основных синтетических и природных носителей. Оксид кремния (силикагель)*: примеры катализаторов на его основе, структура оксидов кремния, фазовые переходы, методы получения (золь-гель метод, через коагель, пламенный метод). Закономерности формирования силиказоля, получаемого гидролизом силиката натрия: механизмы роста частиц золя, влияние pH на скорость роста и стабильность золь SiO<sub>2</sub>. Влияние лиофобных и многозарядных ионов в рассоле на коагуляцию золь SiO<sub>2</sub>. Закономерности изменения удельной поверхности силикагелей, получаемых из силиката натрия по золь-гель методу и осаждением коагеля, от pH осаждения, скорости введения осадителя, времени старения, температуры осаждения и промывки осадка. Эффекты примесных ионов рассола на текстурные свойства силикагелей. Химия поверхности силикагелей в зависимости от температуры прокаливания и примесей других элементов, основные физико-химические свойства силикагелей (вариация текстурных свойств, формуемость, механическая прочность, термическая и химическая стойкость, собственные каталитические свойства).

*Оксиды алюминия*: особенности структуры корунда ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и переходных фаз ( $\chi$  -,  $\theta$  -,  $\kappa$  -,  $\gamma$  -,  $\eta$  -,  $\delta$  -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Схема химических превращений гидроксидов и фазовых превращений оксидов алюминия в зависимости от размеров их частиц, скорости нагрева, температуры и давления паров воды. Использование различных форм оксидов алюминия в катализе, их основные физико-химические свойства (вариация текстурных свойств, формуемость, механическая прочность, термическая и химическая стойкость). Химические группировки на поверхности "активных" форм оксидов алюминия. *Получение носителей на основе оксидов алюминия*: структура и реакционная способность гидроксидов алюминия (гиббсит, байерит, бемит и псевдобемит, диаспор), способы их получения из природных минералов, методы очистки, технологические схемы получения окси-

дов из этих предшественников в рамках традиционных подходов и термохимической активацией; получение оксидов алюминия по золь-гель методу, в том числе через металлоорганические соединения. Приёмы формирования сферического оксида алюминия.

*Диоксид титана:* структура и фазовые переходы аллотропных форм (рутил, анатаз), их основные физико-химические свойства (вариация текстурных свойств, формуемость, механическая прочность, термическая и химическая стойкость, полупроводниковые свойства). Примеры использования  $\text{TiO}_2$  в катализе и для приготовления катализаторов. Методы получения  $\text{TiO}_2$  из природных минералов (сернокислотный и хлорный способы вскрытия титаносодержащего сырья), гидролиз и окисление хлоридов или алкоксидов титана, методы химического замещения и молекулярного наслаивания.

*Диоксид циркония:* структура и фазовые переходы аллотропных форм, физико-химические свойства моноклинного  $\text{ZrO}_2$  (вариация текстурных свойств, формуемость, механическая прочность, термическая и химическая стойкость). Примеры использования  $\text{ZrO}_2$  в катализе и для приготовления катализаторов. Гидролитические методы получения пористого  $\text{ZrO}_2$ .

*Оксид магния:* структура и физико-химические свойства (вариация текстурных свойств, формуемость, механическая прочность, термическая и химическая стойкость). Примеры использования  $\text{MgO}$  в катализе и для приготовления катализаторов. Сравнение свойств пористого  $\text{MgO}$ , полученного традиционными методами и через гидролиз алкоксидов с последующей сушкой в сверхкритических условиях.

*Углеродные носители:* классификация углеродных материалов исходя из типа гибридизации атомных орбиталей углерода и доли этих состояний углерода в материале (алмаз, графит, карбин, промежуточные (фуллерены и циркулены) и смешанные формы (активные угли, технический углерод, Сибунит, каталитический волокнистый углерод и углеродные нанотрубки). *Алмаз и графит:* структура основных политипов, термодинамика и механизм (по В.Л. Кузнецову) фазового перехода алмаза в графит, закономерности превращения наноалмазов в луковичный углерод. *Луковичный углерод* как "матрёшка" из вложенных фуллеренов, его физико-химические свойства и применение в катализе. Фуллерены: общая

формула, структура, методы получения, химические свойства, использование в катализе. *Карбины*: структура, методы получения, химические свойства. Современные квантовохимические расчёты термодинамической устойчивости наноразмерных аллотропных форм углерода и вывод о существовании и стабильности смешанных (переходных) форм углеродных материалов. *Квазиграфитовые углеродные материалы*: активные угли, технический углерод (сажи), Сибунит, каталитический волокнистый углерод и углеродные нанотрубки. Методы их приготовления (сырьё, условия карбонизации, активации, использование темплатов, различных добавок и катализаторов, основные закономерности формирования микроструктуры, текстуры и морфологии углеродных частиц) и их физико-химические свойства (вариация субструктурных и текстурных свойств, формуемость, механическая прочность, термическая и химическая стойкость), использование в катализе. Модели микроструктуры частиц различных квазиграфитовых углей и нанотекстуры их поверхности. Химические группировки на поверхности пористых углеродных материалов, их влияние на электрохимические свойства углей, методы их идентификации и термическая устойчивость.

## **VI. Получение массивных катализаторов методом осаждения**

Способы осаждения из растворов. Достоинства и недостатки метода. *Технологические аспекты метода осаждения*: основные этапы синтеза катализаторов методом осаждения, ключевые стадии метода, гомогенное и гетерогенное осаждение, периодический и непрерывный режимы осаждения и свойства получаемых при этом осадков. Начало образования осадка и критерий окончания осаждения, сравнение теоретических расчётов и экспериментальных результатов. Влияние способа осаждения и основных параметров его ключевых стадий на формирование и свойства осадков гидроксидов.

*Механизмы формирования гидроксидов металлов*: общая стадийная схема коллоидно-химического осаждения и классификация гидроксидов по их способности к кристаллизации при старении: аморфные (группа I), легкокристаллизующиеся (группа II) и труднокристаллизующиеся гидратированные оксиды (группа III-а) и гидроксиды (группа III-б). Объяснение причин различий катионов в скорости кристаллизации соответствующих гидроксидов исходя из

влияния их поляризующей способности (по Фаянсу) на устойчивость молекул воды в координационной сфере катиона, константу гидролиза его аквакомплексов, теплоту гидратации и произведение растворимости гидроокиси. Основные задачи НОПК в области приготовления оксидных систем методом осаждения.

*Закономерности образования и роста осадков:* диаграмма растворимости вещества, области устойчивости, метастабильности и абсолютной неустойчивости раствора. Линии бинодали, суперрастворимости и спинодали. Общие представления о классической теории конденсации и теории спиноподобного распада. Сравнение экспериментальных результатов по определению размеров частиц золь гидроксидов с различными катионами с выводами этих теорий, общие закономерности влияния свойств свежих гидрогелей на удельную поверхность получаемых из них ксерогелей. Причины неадекватности теорий конденсации для интерпретации закономерностей формирования золь гидроксидов катионов I-III групп.

*Старение осадков под маточным раствором.* Термодинамические причины старения осадков и основные процессы, протекающие при старении. Механизмы массопереноса в осадках через дисперсионную среду и внутри самих частиц осадков. Уравнение Гиббса-Томпсона-Оствальда.

*Старение труднокристаллизующихся гидроксидов.* Схемы фазовых превращений и изменения морфологии частиц осадков при старении гидроксидов  $Al^{III}$ ,  $Fe^{III}$ ,  $Cr^{III}$  и  $Cu^{II}$  в зависимости от pH маточного раствора и температуры. Общий взгляд на механизм старения гидроксидов по В.А. Дзисько, его недостатки. Теория кристаллизации гидроксидов по механизму ориентированного наращивания (авторы: Р.А. Буянов, О.П. Криворучко): основные положения теории, доказательства существования "тупиковых" форм полигидроксиокомплексов алюминия и их генетической связи со структурой образующихся осадков гидроксидов, существующие взгляды на причины ориентированного сращивания кристаллитов веществ: анизотропия свойств поверхности (Р.А. Буянов), образование гигантских диполей в результате адсорбции воды (Н.А. Толстой), "выживание" более прочных гомоэпитаксиальных контактов между кристаллитами в осадках при механическом воздействии в условиях их перемешивания (С. Viedma). Подходы к регулированию удельной поверхности осадков гидроксидов согласно теории кристалли-

зации гидроксидов по механизму ориентированного наращивания и сравнение с экспериментальными результатами различных авторов. *Закономерности формирования легкокристаллизующихся гидроксидов*: влияние растворителя, рН осаждения и температуры на удельную поверхность осадков.

*Получение носителей и катализаторов из алкоксидов металлов по золь-гель методу*. Исходные алкоксиды металлов, растворители и катализаторы гидролиза. Достоинства метода. Основные этапы метода. Механизм золь-гель процесса осаждения и соотношение скоростей гидролиза и конденсации в зависимости от рН как ключевой фактор, определяющий свойства алкогеля. Влияние природы алкокси-групп, соотношения алкоксид/вода и природы растворителя на скорость гидролиза алкоксидов. Зависимость текстурных свойств алкогелей от условий удаления растворителя (традиционная, последовательное замещение исходного растворителя на растворитель с более низким поверхностным натяжением и теплотой смачивания, сверхкритическая). Проблема получения смешанных оксидов гидролизом алкоксидов элементов и подходы к управлению кинетикой гидролиза смеси алкоксидов. Основные подходы к синтезу нанесенных металлических катализаторов гидролизом алкоксидов элементов, достоинства и недостатки таких методов.

## **VII. Получение многокомпонентных массивных катализаторов**

Примеры многокомпонентных массивных катализаторов и основные подходы к их приготовлению: метод соосаждения гидроксидов и метод механического смешения. *Метод соосаждения гидроксидов*: цели, преследуемые при соосаждении, и типы катализаторов, получаемых в зависимости от глубины взаимодействия осаждаемых компонентов. Основные вопросы, решаемые при разработке НОПК в рамках метода соосаждения. Предвидение отсутствия или наличия взаимодействия гидроксидов в ходе осаждения на основании их химических свойств, диапазонов рН осаждения и особенностей кристаллической структуры. Классификация уровней взаимодействия гидроксидов при соосаждении по Р.А. Буянову. Экспериментальные признаки наличия взаимодействия между различными гидроксидами. *Некоторые примеры формирования фазового состава и текстуры смешанных оксидов, а также вариации поверхностных химических свойств в зависимости от состава осадков, при со-*

осаждении гидроксидов, обладающих разными уровнями взаимодействия друг с другом. Соосаждение гидроксидов  $Me_1^{III}-Me_2^{III}$ : случаи структурной несовместимости (системы  $Fe^{III}-Al^{III}$  и  $Fe^{III}-Cr^{III}$ ) и совместимости (система  $Al^{III}-Cr^{III}$ ) первичных частиц золь гидроксидов металлов. Соосаждение гидроксидов  $Me_1^{II}-Me_2^{III}$ : (взаимодействие III и IV типов – образование смешанных агрегатов из полиядерных гидроксокомплексов или гетероядерных ПГК). Гидроталькиты. Закономерности восстановления никельсодержащих смешанных оксидов водородом в зависимости от содержания никеля. Система  $Si^{IV}-Me^{n+}$  ( $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$ ): влияние природы катиона и его содержания на кислотность поверхности смешанного оксида. Корреляция между фазовой диаграммой состояния смешанных оксидов и их текстурными свойствами. Влияние окклюдируемых из рассола примесных ионов.

*Метод механического смешения (МС)*. Примеры катализаторов и носителей, получаемых методом механического смешения. Основные этапы метода, ключевые стадии, предопределяющие свойства получаемых катализаторов и носителей. Взаимозависимость всех стадий этого метода. Достоинства и недостатки метода. Примеры синтеза катализаторов и носителей методом МС, когда взаимодействие компонентов происходит на стадиях совместного размола (механохимический синтез), смешения (мокрое смешение) или прокаливания. *Прокаливание*: стадии механизма твердофазного взаимодействия, типы химических реакций между твердыми телами, теоретические модели твердофазных процессов (модели Яндера, анти-Яндера, Вагнера), факторы, определяющие глубину твердофазного взаимодействия, эффект Хедвалла.

### **VIII. Термическая обработка катализаторов**

Природа процессов, протекающих при термической обработке предшественников катализаторов (термическое разложение компонентов, твердофазные взаимодействия, окислительно-восстановительные и другие химические процессы в присутствии химически активных газов, полиморфные превращения, спекание пористых тел). Факторы, затрагивающие интенсивность и глубину этих процессов. Кинетика топохимических реакций.

*Закономерности формирования фазового состава и текстуры при термическом разложении (ТР) солей и гидроксидов*. Проблемы

управления процессом формирования фазового состава катализатора при ТР веществ. *Краткое описание методов термического анализа фазовых переходов и термохимических процессов:* дифференциальный термический анализ, термический гравиметрический анализ, термическое разложение с количественным анализом образующихся веществ, термопрограммированная десорбция, термопрограммированное восстановление. *Формирование фазового состава при термическом разложении:* разложение индивидуальных соединений (прямое, стадийное, с изменением валентности), разложение бинарных соединений переменного и стехиометрического состава. *Факторы, затрагивающие интенсивность процессов разложения веществ:* парциальное давление газообразных продуктов реакции, дисперсность и дефектность веществ, характер взаимодействия частиц компонентов в многокомпонентных системах. *Факторы, затрагивающие формирование поверхности твердых тел при термическом разложении их предшественников:* химическая природа исходных веществ, условия термообработки. Особенности терморазложения аморфных гидроксидов металлов, изменение текстурных свойств рыхлых и плотноупакованных агрегатов первичных частиц этих гидроксидов. Особенности протекания терморазложения кристаллических веществ, случаи близости и разобщённости промежуточных стадий разложения в температурном диапазоне; влияние природы исходных веществ на характер изменения величины поверхности при формировании оксидов. Термохимическая активация гиббсита, её достоинства и недостатки в приготовлении носителей и катализаторов. *Спекание пористых тел.* Классификация процессов спекания пористых тел: основные механизмы жидкофазного, твердофазного, реакционного спекания и спекания под давлением. Твердофазное спекание: изменение механизма спекания с ростом температуры, влияние полиморфных превращений и химических примесей или добавок (в зависимости от характера взаимодействия с матрицей) на интенсивность спекания.

## **IX. Получение нанесенных катализаторов**

Синтетические и природные материалы, используемые в качестве носителей для катализаторов. Типы нанесенного активного компонента: соли, комплексы, кислоты, основания, расплавы, оксиды, металлы, сплавы, твердые растворы. Выражение для активности нане-

сенных катализаторов. Основные характеристики нанесенных катализаторов: распределение частиц активного компонента по размерам и его моды, соотношения между удельной поверхностью, дисперсностью и средне-поверхностным размером частиц активного компонента, типы распределения активного компонента по зерну носителя. *Подходы к синтезу нанесенных катализаторов*: смешение (соосаждение или механическое), механическое диспергирование фазы активного компонента в результате роста частиц носителя, химическое или механическое диспергирование фазы активного компонента с одновременным или последующим закреплением его частиц на поверхности носителя, нанесение предшественников активного компонента на заранее приготовленный носитель с последующим их превращением в частицы активной фазы. *Катализаторы, получаемые нанесением их предшественников*: основные стратегии нанесения, классификация методов нанесения по Г.К. Борскову, недостатки терминологий, встречающихся в зарубежной литературе.

*Получение нанесенных однокомпонентных катализаторов методом пропитки*. Общая технологическая схема получения пропиточных катализаторов, режимы и способы пропитки, аппараты для пропитки носителей. Материальный баланс процесса пропитки (однократная, многократная пропитки, капиллярная или по влагоёмкости). *Закономерности формирования пропиточных катализаторов*. Сушка как ключевая стадия синтеза катализатора. Процессы массопереноса в ходе сушки и их влияние на свойства активного компонента. Режимы сушки: быстрая и медленная, соотношение скоростей массопереноса при этих режимах и особенности кристаллизации предшественников. Основные стадии медленной сушки, влияние пористой структуры носителя, растворимости предшественника и его кристаллизации на различных этапах сушки на состояние нанесённого активного компонента в катализаторе, соотношения для оценки массовой доли грубых частиц и характера распределения активного компонента по зерну носителя (по В.Б. Фенелонову). Зависимость дисперсности активного компонента от его содержания в пропиточном катализаторе, полученном кристаллизацией предшественников в тупиковых порах. Природа поверхностных центров кристаллизации. Влияние технологии сушки на распределение ак-

тивного компонента по зерну носителя. Особенности нанесённых катализаторов, получаемых методом пропитки (медленная сушка).

*Получение нанесенных одноконтонентных катализаторов методом адсорбции.* Общая технологическая схема получения адсорбционных катализаторов. Типы адсорбционных взаимодействий (физадсорбция, ионный обмен, комплексобразование, редокс-реакции). *Физическая адсорбция коллоидов:* условия сильного дисперсионного и электростатического взаимодействий, проблема удаления растворителя. Особенности распределения активного компонента в порах носителя для катализаторов, полученных адсорбцией стабилизированных и нестабилизированных коллоидов. *Ионообменная адсорбция:* ионный обмен и рН изоэлектрической точки носителя, способы определения  $pH_{ИЭТ}$ , типичные значения  $pH_{ИЭТ}$  для различных оксидных и углеродных носителей, общие закономерности вариации  $pH_{ИЭТ}$  у оксидных носителей (зависимость от заряда катиона и его координационного числа в оксиде, степени дефектности структуры оксида и степени гидратации его поверхности, наличия химических структурных или поверхностных примесей).  $pH_{ИЭТ}$  углеродных носителей и содержание хемосорбированного кислорода. Поверхностные функциональные группы кислотного-основного характера у оксидных и углеродных носителей, их термическая стабильность. Закономерности ионообменной сорбции соединений металлов (величина и скорость адсорбции как функция от рН раствора и  $pH_{ИЭТ}$  носителя, изотермы адсорбции) и осложнения (побочные процессы), возникающие при этом (гидролиз, полимеризация и деструкция комплексов металлов, растворение носителя). Закономерности формирования активного компонента из ионообменно сорбированных предшественников: дисперсность активного компонента и её зависимость от его содержания в катализаторе. *Комплексообразование:* типы реакций с функциональными группами углеродных и полимерных носителей и носителей с привитыми/закрепленными функциональными группами. Дисперсность активного компонента и её зависимость от его содержания в катализаторе, полученном методом комплексобразования. *Окислительно-восстановительная сорбция:* типы поверхностных реакций, особенности редокс-процессов на поверхности электропроводящих носителей и их влияние на дисперсность нанесенного металла и его распределение по зерну носителя. *Регулирование распределения активного компо-*

*нента по зерну носителя в адсорбционных катализаторах:* тактика выбора конкурентных соединений, условия получения различных типов распределения активного компонента по зерну при использовании различных конкурентов. Литературные примеры осуществления конкурентной сорбции с целью регулирования распределения активного компонента по зерну катализатора. Достоинства приготовления нанесённых катализаторов методом адсорбции.

*Закономерности формирования катализаторов в случае множественности путей адсорбции предшественников металлов:* электрохимический механизм восстановительной сорбции комплексов переходных металлов на углеродных материалах и свойства активного компонента в конечных катализаторах (примере систем  $\text{HAuCl}_4+\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{PdCl}_4+\text{C}$ ,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6+\text{C}$ ).

*Получение нанесенных однокомпонентных катализаторов методом осаждения.* Общая технологическая схема получения осаждённых катализаторов, способы осаждения промежуточных предшественников катализатора (гидролиз растворов солей, осаждение коллоидов и нерастворимых солей, химическая металлизация, электрохимическое осаждение). Технологические приёмы осуществления осаждения нерастворимых соединений на поверхность носителя, гомогенное и гетерогенное осаждение, основные требования к кинетике процесса осаждения. *Основные механизмы формирования частиц осаждённых предшественников:* образование и рост частиц осаждаемого соединения на поверхности носителя или в объёме раствора с последующей адсорбцией на носитель, свойства получаемых при этом катализаторов (характерная дисперсность активного компонента, характер распределения в порах, зависимость от содержания на носителе). *Гидролитическое осаждение,* экспериментальное определение механизма осаждения. Способы "гетерогенного" и "гомогенного" гидролитического осаждения. Примеры осаждения нерастворимых солей, стабилизированных и нестабилизированных коллоидов и полиядерных гидроксокомплексов. *Химическая металлизация.* Ключевые аспекты метода. Зависимость дисперсности активного компонента от его содержания в катализаторе и количества центров зародышеобразования. Принципы разработки систем для осаждения методом химической металлизации. Возможности метода. Достоинства приготовления нанесённых катализаторов методом осаждения.

*Приготовление нанесенных многокомпонентных катализаторов.* Примеры би- или многокомпонентных нанесенных катализаторов и области их применения. Типы влияния модифицирующих добавок на свойства нанесенных катализаторов. Классификация модифицирующих добавок по каталитической активности, способности к восстановлению и взаимодействию с основным компонентом. *Сплавы.* Твердые растворы, интерметаллические соединения, методы получения сплавов. Примеры. *Способы приготовления нанесенных бикомпонентных катализаторов.* Совместное и раздельное нанесение. *Особенности формирования нанесенных катализаторов при совместном нанесении компонентов* в рамках различных методов приготовления (пропитка, адсорбция осаждение) при отсутствии или наличии взаимодействия между компонентами. Достоинства нанесения биметаллических соединений: гетероядерных комплексов, карбонильных кластеров, смешанных солей, золь, полиядерных гидроксокомплексов, двойных комплексных солей. Метод Пекини. *Особенности формирования нанесенных катализаторов при раздельном нанесении компонентов.* Синтезы катализаторов с использованием металлоорганических соединений, адсорбции неорганических соединений, метод Маргитфалви – поверхностно-контролируемых реакций. Основные факторы, определяющие формирование нанесенного сплава заданного состава и структуры.

Формы организации учебного процесса: лекция, семинар, домашние задания, контрольные работы, самостоятельная работа студента, консультации, реферат, экзамен.

## **5. Образовательные технологии**

Виды/формы образовательных технологий. Наличие обязательных для итоговой аттестации студента контрольных точек и домашних заданий принуждает студента к активной работе в течение всего семестра. Обратная связь обеспечивается тем, что лектор ведет семинарские занятия, и может оперативно скорректировать лекционный курс в зависимости от полученных на семинарском занятии и при прохождении контрольных точек результатов в усвоении материала.

Следует отметить, что занятия по курсу НОПК ведутся профессиональными исследователями в области катализа и приготовления катализаторов из ИК СО РАН. Кроме того, НОПК как сравнительно "молодая" ветвь науки о катализе (всего около 40-50 лет) в настоящее время бурно растёт вследствие развития и усовершенствования физических методов исследования. В этой связи, в теоретическом (лекционном) курсе зачастую используются "горячие", недавно опубликованные, научные результаты или полученные самим лектором и его коллегами по ИК СО РАН. Кроме того, обилие "сырого" научного материала заставляет лектора заниматься его систематизацией и поиском общих закономерностей формирования катализаторов, а также слабых и сильных сторон уже имеющихся теорий в этой области, привлекая знания из разных областей химии и материаловедения. Это приводит к выдвижению своих гипотез и объяснений наблюдаемых эффектов, которые в интерактивной форме обсуждаются со слушателями курса НОПК на лекциях и семинарах, что способствует выработке критического восприятия студентами экспериментальных данных и их интерпретаций.

Преподаватели, участвующие в проведении курса, регулярно готовят и издают учебно-методические пособия, посвященные различным разделам курса. Эти пособия размещаются и в электронном виде на сайте Факультета естественных наук. Там же можно найти мультимедийную презентацию лекционного курса.

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

В течение одного семестра обучения студенты проходят следующие контрольные точки: пишут две контрольные работы, сдают реферат и готовят устный доклад. Кроме того, готовят и сдают десять домашних заданий, по которым преподаватель оценивает уровень подготовки студента к каждому семинарскому занятию. Контрольные точки оцениваются в пятибалльной шкале, и к концу семестра каждый студент характеризуется средней оценкой, которая далее может привести к получению им итоговой оценки «автоматом» («хорошо» или «отлично»). Итоговую оценку студент может

получить на устном экзамене в конце семестра, где он имеет возможность либо повысить оценку, полученную им «автоматом», либо получить любую положительную (или неудовлетворительную) оценку в случае отсутствия у него «оценки-автомата».

Все контрольные точки являются обязательными. Их прохождение – необходимое условие для получения «оценки-автомата» и (или) допуска на экзамен.

Каждая обязательная контрольная точка проходит строго в установленный срок, который указан в Программе семинаров. При прохождении контрольной точки за пределами установленного срока (без уважительной причины) она принимается со «штрафом», т. е. оценка снижается на 1 балл.

Студент имеет право на апелляцию по каждой контрольной работе в течение 7 дней со дня ее проведения (при условии, что работа находится на кафедре). Все вопросы, связанные с изменением суммы баллов, решаются с лектором. По истечению срока апелляции по данной контрольной точке баллы за нее не могут быть изменены.

Контрольные точки, не пройденные в срок по уважительной причине (при наличии медицинской справки), принимаются в течение недели после окончания действия справки без штрафа, а далее (в течение одной следующей недели) – со штрафом (см. выше). Все контрольные точки, не пройденные в срок (без уважительной причины), в виде исключения могут быть сданы в течение двух недель за пределами установленного срока (со штрафом).

Непрохождение обязательной контрольной точки студентом является причиной не допуска к экзамену, и как следствие, его не аттестации по всему курсу.

Работа студента на семинарах оценивается преподавателем, ведущим семинары, по теме текущего семинара, и может повлиять на оценку-«автомат» перед экзаменом, поэтому студенту следует заранее прорабатывать материал к семинару. Студент может получить баллы за выполнение самостоятельных мини-работ и/или за быстрое и правильное решение задач на семинаре (по усмотрению преподавателя). Суммарное количество баллов за этот пункт выставляется преподавателем в конце семестра.

Итоговую оценку за семестр студент может получить на устном экзамене в конце семестра, где студент имеет возможность либо

повысить оценку, полученную им «автоматом», либо получить любую положительную (или неудовлетворительную) оценку в случае отсутствия у него «оценки-автомата».

### **Рекомендованная литература к теоретическому курсу**

1. Пахомов, Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику / Отв. ред. В.А. Садыков – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. – 262 с.
2. Боресков, Г.К. Гетерогенный катализ. – М.:Наука, 1986. – 250 с.
3. Дзисько, В.А. Основы методов приготовления катализаторов. – Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1983. – 262 с.
4. Технология катализаторов. / Мухленов, И.П., Добкина, Е.И., Дерюжкина, В.И., Сороко, В.Е.; Под ред. И.П. Мухленова. – Изд. 2-е, перераб. – Л.: Химия, 1979. – 328 с.
5. Дзисько, В.А., Карнаузов, А.П., Тарасова, Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. – Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1978. – 380 с.
6. Криворучко, О.П., Буянов, Р.А. Развитие теории кристаллизации малорастворимых гидроксидов и ее применение в научных основах приготовления катализаторов. // Всесоюзная школа по катализаторам. Сб. трудов конф., – Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1981. – ч. 3. – С.122-150.
7. Стайлз, Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика: пер с англ. / Под ред. А.А. Слинкина. – М.: Химия, 1991. – 240 с.
8. Ермаков, Ю.И., Захаров, В.А., Кузнецов, Б.Н. Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. – Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1980. – 242 с.
9. Шабанова, Н.А., Попов, В.В., Саркисов, П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. – М: ИКЦ "Академкнига", 2006. – 309 с.
10. Химическая технология керамики. Уч. пособие. / Под ред. И.Я. Гузмана, М.: Химия, 2003.
11. Романенко, А.В., Симонов, П.А. Углеродные материалы и их физико-химические свойства // Промышленный катализ в лекциях, вып. 7 / Под. ред. А.С. Носкова. – М.:Калвис, 2007. – с. 7-110.

## Домашние задания

Каждое домашнее задание представляет собой две-три задачи по теме заслушанной лекции, которые сдаются в день проведения следующей лекции и разбираются на семинаре.

## Подготовка реферата

Реферат по дисциплине НОПК с устным докладом является введением в научно-исследовательскую практику студента в Институте. Он имеет целью привить студенту навыки самостоятельного поиска и анализа литературных данных по методам синтеза катализаторов и закономерностям формирования и свойствам получаемого при этом активного компонента. Реферат предполагает ознакомление с оригинальной научно-технической литературой – книгами, монографиями, статьями в научных журналах, патентами, работу с реферативной литературой, а также представление материала в форме научного отчета в конце семестра.

В соответствии с этим, в первые 1.5 месяца семестра студент предоставляет преподавателю название темы реферата, суть которой должна максимально отражать задачи и объекты научно-исследовательской практики студента. Тема реферата формулируется после согласования с руководителем научной практики студента или после обсуждения непосредственно с преподавателем дисциплины.

Выполнение реферата складывается из двух этапов.

*Первый этап* – поиск в имеющейся в научно-технической литературе информации о природе (фазовом и химическом составе, морфологии частиц) катализаторов, использующихся в интересующем каталитическом процессе, методам их приготовления, физико-химическим закономерностям формирования активного компонента (или носителей – в случае, если научно-практическая работа студента связана с приготовлением и исследованием пористых материалов как носителей или адсорбентов), состоянии активного компонента (структура активных центров, её взаимосвязь с фазовым и химическим составом, кристаллохимией поверхности, с функциональными группами поверхности катализатора, распределение этих центров в порах или по зерну катализатора и др.) в конечном катализаторе, способам модификации свойств и активации катализаторов, причинам дезактивации в процессе эксплуатации и борьбе с

ней. В случае если информация о физико-химическом состоянии активного компонента скудна, то можно принимать во внимание изменение каталитических свойств в зависимости от метода приготовления или способов обработок конечных катализаторов). Особое внимание следует уделять выявленным авторами работ подходам к целенаправленному управлению этими свойствами катализаторов на стадии их синтеза и последующих обработок (термообработка, модификация, формование). Соответствующая литература может быть рекомендована преподавателем, найдена студентом самостоятельно или предложена руководителями научной практики студента.

*Второй этап* – написание реферата (литературного обзора) по найденным литературным данным в соответствии с темой, заранее согласованной с преподавателем (см. выше).

Важной, завершающей частью выполнения реферата является его оформление согласно ГОСТ 7.32-2001 "Отчёт о научно-исследовательской работе. Структура и правила оформления" (электронные сканы документа предоставляются преподавателем или заимствуются студентом из Интернет-ресурсов) и представление в общепринятой форме устного доклада (презентации). Использование российских государственных стандартов преследует цель приучить студентов к общепринятому оформлению научно-технической документации.

*Реферат* должен состоять из следующих частей: введение, литературный обзор, заключение (если требуется обобщение разрозненных информационных блоков), выводы, список использованной литературы (библиография).

1) *Введение*, в котором приводятся сведения о каком-либо каталитическом процессе, свойствах, промышленной и социальной значимости получаемых веществ, и сообщается о типах используемых промышленных и лабораторных катализаторов, общих представлениях о природе активных центров катализаторов и механизме каталитического процесса. Введение должно быть кратким, не более 1.5 страниц.

2) *Литературный обзор* посвящается методам синтеза катализаторов и закономерностям формирования катализаторов (или носителей – в случае, если научно-практическая работа студента связана с приготовлением и исследованием пористых материалов как носи-

телей или адсорбентов) и физико-химическим свойствам получаемого при этом активного компонента (структура активных центров, её взаимосвязь с фазовым и химическим составом, кристаллохимией поверхности, с функциональными группами поверхности катализатора, распределение этих центров в порах или по зерну катализатора и др.), а также способам модификации свойств и активации катализаторов, причинам дезактивации в процессе их эксплуатации и борьбе с ней. Основное внимание следует уделять выявленным авторами работ подходам к целенаправленному управлению этими свойствами катализаторов на стадии их синтеза и последующих обработок (термообработка, модификация, формование). Литературный обзор не должен быть формальной сводкой литературы. Он должен содержать критический анализ литературных сведений и на этой основе подводить к общим выводам, касающимся научных основ приготовления рассматриваемых катализаторов.

3) *Заключение* обобщает информацию об особенностях приготовления отдельных групп катализаторов, устанавливая их общность и принципиальные отличия, по возможности кратко представляется весь набор и последовательность физико-химических явлений, приводящих, в конечном счёте, к формированию активного компонента, удовлетворяющему требованиям и условиям рассматриваемого каталитического процесса.

4) *Выводы* представляют в сжатой форме основные результаты анализа литературных данных с позиций НОПК.

5) *Библиография*. Список литературы, использованной при выполнении курсовой работы, приводится в конце документа, после выводов. Библиографические сведения в списке приводятся строго по правилам, которые определяются государственными стандартами (электронные сканы стандартов предоставляются преподавателем или заимствуются студентом из Интернет-ресурсов):

ГОСТ 7.1-84. "Библиографическое описание документа. Общие требования и правила составления" с изменениями от 1 июля 2000 г. (ИУС. - 1999. - N12);

ГОСТ 7.1-2003. "Библиографическая запись. Библиографическое описание. Общие требования и правила составления";

ГОСТ 7.80-2000 "Библиографическая запись. Заголовок. Общие требования и правила составления";

ГОСТ 7.11-78 "Сокращение слов и словосочетаний на иностранных европейских языках в библиографическом описании произведений печати";

ГОСТ 7.82-2001 "СИБИД. Библиографическая запись. Библиографическое описание электронных ресурсов. Общие требования и правила составления";

ГОСТ 7.83-2001 "СИ-БИД. Электронные издания. Основные виды и выходные сведения".

Библиографическое описание иностранных изданий приводится на языке подлинника.

Объем работы рекомендуется ограничивать 15-20 страницами машинописного текста (шрифт – 12 ppr, интервал – 1.5 ppr). Работа должна быть оформлена с использованием ПК в текстовом редакторе *Word* и набором химических формул в любом из графических редакторов – *ISIS Draw*, *ChemDraw*, *ChemSketch* и др. Реферат сдается преподавателю 8–12 декабря и защищается на кафедре 16-20 декабря.

Студент докладывает полученные результаты в течение 8-10 мин в виде презентации, подготовленной с помощью редактора *PowerPoint*, излагая существо работы четко и ясно, иллюстрируя сказанное графиками, рисунками, схемами и таблицами.

Оценка за реферат складывается из четырех параметров: первый – качество и объем выполненной работы; второй – качество оформления реферата; третий – доклад и ответы на поставленные на его защите вопросы, четвертый – активность в обсуждении докладов других студентов.

Студент, не предоставивший реферата и/или доклада, к экзамену не допускается.

### **Примеры вариантов типовых задач, предлагаемых к решению на семинарах и в домашних заданиях**

#### Задача 1.

Приготовление катализатора  $\text{CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  состоит в пропитке гранул  $\text{Al}_2\text{O}_3$  раствором соли по влагеёмкости методом окунания. Последующие сушка и прокаливание на воздухе приводят к конечному катализатору с 8%-ным содержанием меди. Предварительные

эксперименты показали, что на стадии пропитки протекает адсорбция предшественников активного компонента, подчиняясь закону Генри (константа  $K_Г = 10^{-3}$  л/г).

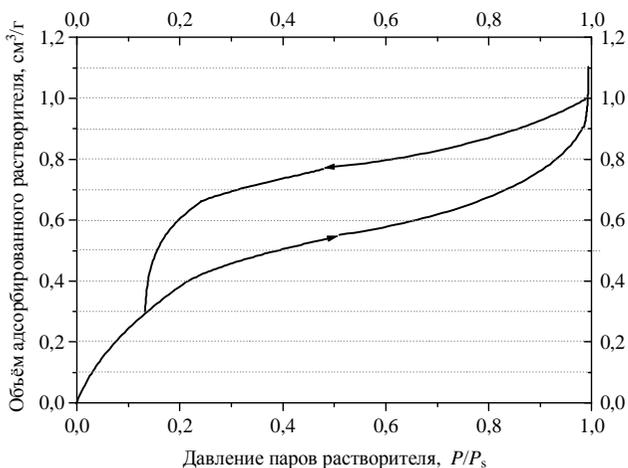
Какова должна быть концентрация соли в исходном растворе, если его объём 1 л, а для приготовления катализатора использовано 200 г  $Al_2O_3$  с объёмом пор  $0.5 \text{ см}^3/\text{г}$ ?

Время пропитки достаточно для установления равновесий.

## Задача 2.

Катализатор  $10\%Pd/Al_2O_3$  готовят пропиткой гранул носителя по влагоёмкости раствором соли Pd (с последующим медленным высушиванием при некоторой температуре и восстановлением до металла). При этом некоторое количество соли прочно сорбируется, и адсорбционная ёмкость носителя составляет  $0.4 \times 10^{-3}$  моль Pd/г  $Al_2O_3$ . Какова должна быть минимальная температура сушки, чтобы металл был равномерно распределён по грануле носителя?

Изотерма адсорбции паров растворителя на носителе приведена на рисунке. Зависимость растворимости соли палладия от температуры представлена в таблице.



T, °C	55	60	65	70	75
C <sub>Pd</sub> , моль/л	1.85	1.91	1.98	2.04	2.15
T, °C	80	85	90	95	100
C <sub>Pd</sub> , моль/л	2.26	2.38	2.51	2.66	2.85

### Задача 3.

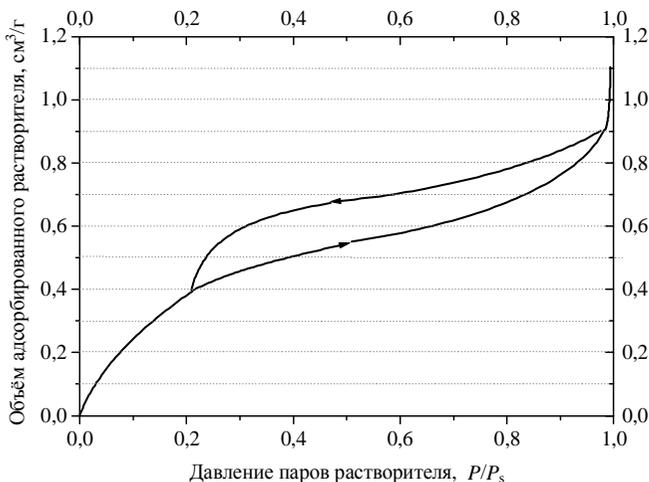
Превращение органического соединения протекает на нанесённом на поверхность носителя платиново-медном катализаторе корочкового типа, причём наибольшая селективность достигается на частицах сплава с мольным соотношением Pt:Cu=1:4, в то время как медные частицы неактивны.

Метод приготовления катализатора заключается в пропитке гранул носителя по влагоёмкости путём окунания в насыщенные растворы солей Pt и Cu при 20°C, медленном высушивании при некоторой температуре и восстановлении, в ходе которого достигается спекание металлов. Соль платины способна очень прочно адсорбироваться, поэтому она сосредотачивается в очень тонком слое снаружи гранул носителя. Напротив, соль меди практически не адсорбируется.

При какой температуре следует проводить испарение растворителя с тем, чтобы достигнуть оптимального состава активного компонента в конечном катализаторе, если содержание Pt в нем составляет 1%(вес.)?

Суммарный объём пор носителя  $V_{\Sigma}=1.1 \text{ см}^3/\text{г}$ , изотерма адсорбции паров растворителя на этом носителе приведена на рисунке. Зависимость растворимости соли меди от температуры представлена в таблице. Считать, что сушка протекает при отсутствии значительных градиентов температуры и концентрации. Точность поддержания температуры сушки –  $\pm 1^\circ$ .

T, °C	20	60	65	70	75
C <sub>Cu</sub> , моль/л	0.53	0.72	0.76	0.81	0.86
T, °C	80	85	90	95	100
C <sub>Cu</sub> , моль/л	0.92	0.99	1.07	1.16	1.26



#### Задача 4.

Серебряный катализатор окисления этилена в этиленоксид (структурно-чувствительная реакция) наиболее активен, если размер частиц серебра составляет 20 нм. Этот катализатор готовят методом циркуляционной пропитки. Химический процесс, протекающий при этом, аналогичен реакции “серебряного зеркала” и заключается в автокаталитическом осаждении металлического серебра на поверхность гранул  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при действии восстановителя на растворённые серебросодержащие комплексы. Первоначальные зародыши частиц металла образуются из адсорбированных комплексов серебра, однако количество центров адсорбции незначительно по сравнению с количеством металла в растворе. Поскольку процесс восстановления достаточно быстр, то серебро всегда осаждается на периферии зерна в корке, толщиной 100 микрон. По достижении осаждения требуемого количества металла, раствор сливают, а катализатор выгружают и промывают.

Первоначально этот катализатор готовили на гранулах  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , диаметром 5 мм, с содержанием металла 2% (вес.), но затем решили использовать такой же носитель с 2 мм гранулами. Каким следует установить содержание серебра в новом катализаторе, если требуется сохранить удельную активность металла?

### Задача 5.

Приготовление катализатора состоит в пропитке гранул носителя по влагоёмкости раствором соли с последующей “быстрой” сушкой и восстановлением до металла. Принцип “быстрой” сушки заключается в настолько быстром испарении растворителя, что перераспределение жидкости в порах носителя, вызываемое капиллярными силами, практически отсутствует (например, когда раствор достаточно вязкий). При этом кристаллизация соли происходит непосредственно во фронте испарения, и её диффузионным переносом внутрь пор, заполненных менее концентрированным раствором, можно пренебречь. В порах кристаллизация соли из пересыщенного раствора протекает преимущественно на её преадасорбированных молекулах, т.е. на поверхности носителя.

В рамках указанной методики готовили палладиевый катализатор гидрирования нитроароматических соединений. Эта реакция структурно-чувствительная, и наиболее активные катализаторы содержат частицы металла размером 3.5 нм. Экспериментатор приготовил катализатор с содержанием палладия 20% (вес.), но размер его частиц оказался 5 нм. Каково должно быть весовое содержание металла, чтобы получить оптимальный катализатор?

Носитель считать однородно-пористым, эффектом спекания активного компонента на стадии восстановления пренебречь.

### Задача 6.

При получении  $Al_2O_3$  осаждают гиббсит  $Al(OH)_3$  в присутствии низкоструктурной сажи, а полученный композиционный материал промывают и сушат, получая образец с объёмом мезопор  $0.2 \text{ см}^3/\text{г}$ . Затем его прокаливают на воздухе, постепенно доводя температуру до  $600^\circ\text{C}$ , в результате чего формируется мезопористый  $\gamma-Al_2O_3$ , а частицы сажи на заключительном этапе выгорают, образуя систему макропор в  $Al_2O_3$ .

Каково должно быть весовое соотношение взятых сажи и нитрата алюминия  $Al(NO_3)_3 \times 9H_2O$ , если требуется получить  $Al_2O_3$ , в котором объёмы крупных и мелких пор равны? Каков при этом суммарный объём пор на единицу массы  $Al_2O_3$ ?

Считать сажевые глобулы непористыми с истинной плотностью  $\rho_c=2.0 \text{ г/см}^3$ , а их удельная поверхность  $S=10 \text{ м}^2/\text{г}$ . Истинная плотность частиц гиббсита равна  $2.38 \text{ г/см}^3$ , а у частиц  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  равна  $3.33 \text{ г/см}^3$ .

Усадкой или набуханием композита при термообработке пренебречь.

### Задача 7.

Золь никеля готовят микроэмульсионным методом, суть которого заключается в создании эмульсии водного раствора  $\text{NiCl}_2$ , стабилизированной ПАВ в несмешивающейся жидкости. При последующем введении в эту систему раствора  $\text{NaNH}_4$  в каждой микрокапле эмульсии формируется по наночастице металла, а ПАВ предотвращает агрегацию этих наночастиц. Разрушение эмульсии и экстракция частиц в подходящий растворитель приводит к получению золя металла.

В предварительных исследованиях обнаружилось, что аппаратура для производства микроэмульсий в экспериментальных условиях выдаёт эмульсию со следующим статистическим распределением капель по размеру:

Размер капель, мкм	0.06	0.10	0.14	0.18	0.22
Численная доля	0.15	0.45	0.25	0.1	0.05

Какова должна быть концентрация ( $C$ ) раствора  $\text{NiCl}_2$ , чтобы средне-поверхностный размер ( $d_s$ ) частиц золя оказался равным  $10.5 \text{ нм}$ ?

Плотность никеля –  $8.91 \text{ г/см}^3$ , атомная масса  $M$  –  $58.7 \text{ у.е}$ .

### Задача 8.

Катализатор  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  готовят многократной пропиткой носителя раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  с последующим разложением соли при прокаливании, в результате чего оксид молибдена "растекается" по поверхности, образуя монослойное покрытие (ёмкость монослоя составляет  $0.12 \text{ г MoO}_3$  на  $100 \text{ м}^2$  носителя). При степенях покрытия поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  оксидом молибдена более монослоя каталитические свойства катализатора ухудшаются.

Каково будет содержание (в вес.%) молибдена в наиболее активном катализаторе, если носитель имеет следующие текстурные характеристики:

поверхность мезопор –  $200 \text{ м}^2/\text{г}$ ,

объём мезопор –  $0.30 \text{ см}^3/\text{г}$ ,

объём микропор –  $0.051 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Сколько граммов  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  требуется для приготовления 5 г этого катализатора?

Атомный вес Mo = 96 у.е.

Плотность  $\text{MoO}_3 = 4.7 \text{ г}/\text{см}^3$ .

Задача 9.

Образец  $\text{NiO}@\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (10 вес% избыточного NiO) получают соосаждением гидроокисей металлов при pH 7 из растворов их нитратов при действии щёлочи с последующим прокаливанием осадка.

Сколько граммов  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  необходимо взять, чтобы получить 10 г образца, если объём жидкости после отделения осадка составит 200 мл?

$\text{PP}_{\text{Al}(\text{OH})_3} = 10^{-32}$ , атомный вес Al = 27 уе

$\text{PP}_{\text{Ni}(\text{OH})_2} = 10^{-15}$ , атомный вес Ni = 58.7 уе

Влиянием ионной силы раствора пренебречь.

Задача 10.

Композиционный сорбент для  $\text{CO}_2$  представляет собой CaO, равномерно покрывающий поверхность пор матрицы слоистого материала. Поры имеют бимодальное распределение по размерам:  $V_1=0.5 \text{ г}/\text{см}^3$ ,  $S_1=150 \text{ м}^2/\text{г}$ ;  $V_2=0.1 \text{ г}/\text{см}^3$ ,  $S_2=80 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Каково допустимо максимальное весовое содержание CaO в образце, при котором не происходит разрушения матрицы в случае полного перехода оксида в карбонат кальция?

Плотность  $\text{CaCO}_3 = 2.71 \text{ г}/\text{см}^3$ , CaO –  $3.4 \text{ г}/\text{см}^3$ .

### Задача 11.

На поверхность частиц никеля в катализаторе 30%(вес)Ni/SiO<sub>2</sub> необходимо адсорбировать модификатор – Bi – исходя из атомного отношения Bi/Ni<sub>s</sub>=1/5 (Ni<sub>s</sub> – поверхностный атом никеля, доступный для хемосорбции).

Сколько граммов ацетата висмута Bi(OAc)<sub>3</sub> (содержание основного компонента – 94,9%) необходимо взять, чтобы модифицировать висмутом 5 г катализатора, при условии, что некоторая часть Bi(OAc)<sub>3</sub> необратимо сорбируется на носителе?

Поверхность SiO<sub>2</sub> составляет 100 м<sup>2</sup>/г, а её ёмкость по Bi(OAc)<sub>3</sub> – 0.44 мг/м<sup>2</sup>.

Нанесённый никель представляет собой полусферические частицы размером 6 нм, его дисперсность равна 0.18 (доля атомов, доступных для хемосорбции реагентов).

плотность никеля 8.91 г/см<sup>3</sup>,

атомный вес Ni – 58.7, Bi – 209.

### Задача 12.

Спекание нанесённых металлических катализаторов подчиняется закону:

$$d^n = d_0^n + kt / S$$

где  $d_0$  и – средние размеры металлических частиц в начале и через время  $t$ ,

$k$  – константа, а  $S$  – удельная поверхность носителя.

При спекании катализатора, представляющего собою металлические наночастицы с  $d_0=1.5$  нм, равномерно нанесённые на однородно-пористый носитель с  $S=400$  м<sup>2</sup>/г и  $V_{\text{пор}}=0.45$  см<sup>3</sup>/г, значения  $d$  составили 2.5 нм через 60 мин и 3 нм через 115 мин. Возможно ли путём спекания за «разумное» время достичь размеров частиц 5 нм?

### Задача 13.

При осаждении на поверхность инертной пористой матрицы каталитически *активного компонента* (сокращённо – АК) происходит рост его частиц на некоторых поверхностных центрах, причём их

количество не изменяется с увеличением массы наносимого  $AK$ . При каком процентном содержании  $AK$  будет получен катализатор с максимальной активной поверхностью на единицу веса катализатора?

Частицы  $AK$  считать кубическими, а блокировкой их поверхности в порах и стерическими затруднениями для их роста пренебречь.

Задача 14.

Катализатор готовят циркуляционной пропиткой гранул  $Al_2O_3$  (диаметр 4 мм, пористость 0.6, истинная плотность  $3.96 \text{ г/см}^3$  – в принципе, эти данные не нужны) раствором  $H_2PtCl_6$  (5 г носителя + 100 мл раствора), затем прокаливают на воздухе и восстанавливают. В результате получают корочковый катализатор  $0.1\%Pt/Al_2O_3$  с толщиной корочки  $1/10$  от радиуса гранулы.

Известно, что введение в раствор  $H_2PtCl_6$  органической двухосновной кислоты увеличивает толщину корочки из-за конкуренции этих кислот за места адсорбции. Какова должна быть концентрация этой добавки в растворе, чтобы толщина корки увеличилась в 2 раза? Сорбцию этих кислот считать необратимой.

Задача 15.

При синтезе нанесённого металлического катализатора активный компонент равномерно распределяется по зерну носителя, объёмно заполняя его малые поры.

Как будет изменяться общая поверхность металла, доступная для реагентов, в единице массы катализатора с ростом его содержания?

Поры считать тупиковыми цилиндрическими радиусом  $R$ . Длина каждой частицы при текущем значении массы  $m$  активного компонента в катализаторе составляет  $L$  и меньше длины самой поры.

#### Задача 16.

Оценить, как и во сколько раз может измениться прочность на раздавливание пористого тела курпускулярной структуры при уменьшении размеров составляющих его частиц в  $N$  раз (согласно теории Ребиндера-Щукина).

Считать, что упаковка этих частиц – плотная, а поверхность контакта между соседними частицами мало зависит от их размеров.

#### Задача 17.

Каков будет максимальный средний размер кристаллитов одного из компонентов композиционного материала при термообработке, если он содержит частицы тугоплавкого компонента в количестве 30 об.% с размером 5 нм. Какова будет удельная поверхность материала, полученного удалением тугоплавкого компонента, если плотность легкоплавкого компонента –  $7.1 \text{ г/см}^3$ .

Растворением одного компонента в другом пренебречь.

#### Задача 18.

Вычислить средний размер кристаллитов в оксиде магния, полученном по золь-гель методу, если его удельная поверхность составляет  $600 \text{ м}^2/\text{г}$ .

#### Задача 19.

Может ли средний размер кристаллитов составлять 6 нм в однородно-пористом материале, имеющем поры размером 3 нм, а пористость – 0.5?

#### Задача 20.

При каком соотношении размеров и объёмных долей частиц в порошке достигается его минимальная пористость при таблетировании, если порошок состоит из а) двух фракций, б) трёх фракций частиц? Частицы считать круглыми, их упаковку – плотной.

## **Перечень теоретических вопросов к экзамену по научным основам приготовления катализаторов**

1. Текстурные свойства носителей и массивных катализаторов, их зависимость от условий приготовления. Представления об оптимальной пористой структуре катализатора.
2. Примеры влияния физико-химического состояния ионов в растворах на свойства получаемых массивных и нанесенных катализаторов.
3. Роль носителей в катализаторах. Основные способы получения носителей.
4. Типы распределения активного компонента по зерну носителя. Подходы к регулированию характера распределения активного компонента по зерну носителя и в его порах (на примере Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др.).
5. Оксид алюминия в катализе. Физико-химические свойства. Получение различных оксидов алюминия дегидратацией гиббсита, байерита и псевдобемита. Способы регулирования текстурных свойств и химического состояния поверхности.
6. Основные способы получения нанесенных катализаторов. Характеристики нанесенного активного компонента.
7. Углеродные носители в катализе. Их физико-химические свойства, основные методы получения и регулирования химического состояния поверхности.
8. Соосаждение гидроксидов как метод приготовления многокомпонентных катализаторов. Классификация уровней взаимодействия гидроксидов на стадии соосаждения.
9. Основные этапы получения массивных катализаторов методом осаждения. Химические подходы и технологические приёмы осаждения.
10. Коллоидные соединения как предшественники нанесенных катализаторов. Достоинства и недостатки использования коллоидов.
11. Зависимость свойств осадков от способа осаждения и основных параметров стадии осаждения.
12. рН изоэлектрической точки носителей, способы её определения. Зависимость от заряда катиона и структуры оксидных носителей, роль примесей. рН<sub>изт</sub> носителя и регулирование интенсивности ионного обмена на его поверхности.

13. Общая схема формирования осадков индивидуальных гидроксидов при коллоидно-химическом осаждении. Причины старения осадков под маточным раствором и основные процессы, протекающие при старении.
14. Принципы классификации катализаторов.
15. Основы классической теории конденсации (кристаллизации).
16. Механическая прочность массивных тел. Механизмы разрушения и природа сил, вызывающих разрушение. Адгезионная прочность и работа адгезии. Теория Ребиндера-Щукина. Способы повышения прочности пористых твердых тел.
17. Физико-химические аспекты золь-гель метода осаждения однокомпонентных систем (на примере алкоксидов как предшественников).
18. Механизмы дезактивации катализаторов. Основные подходы к увеличению срока службы катализаторов.
19. Силикагель и его физико-химические свойства. Особенности формирования текстуры силикагелей при получении по золь-гель методу и через коагель.
20. Основные проблемы катализа. Цели и задачи научных основ приготовления катализаторов. Связь НОПК с другими дисциплинами.
21. Особенности кристаллизации труднокристаллизующихся гидроксидов. Теория кристаллизации по механизму ориентированного наращивания.
22. Типы распределения активного компонента по зерну носителя в нанесенных катализаторах. Причины возникновения его неравномерного распределения при получении адсорбционно-пропиточных катализаторов.
23. Получение многокомпонентных катализаторов методом механического смешения. Способы интенсификации процесса смешения. Механохимический синтез.
24. Основные характеристики нанесенных катализаторов, их зависимость от условий приготовления.
25. Современные тенденции в области развития методов синтеза нанесенных катализаторов.
26. Классификация гидроксидов металлов по физико-химическим свойствам и кинетике старения в зависимости от заряда катиона в гидроксиде.

27. Термообработка катализаторов. Закономерности формирования фазового состава и текстуры при термическом разложении солей и гидроксидов.
28. Механизмы адсорбции соединений металлов на поверхности оксидных и углеродных носителей. Прогнозирование адсорбционных свойств носителей в отношении растворённых предшественников катализаторов.
29. Спекание пористых тел. Факторы, влияющие на кинетику спекания массивных катализаторов.
30. Основные проблемы приготовления нанесенных многокомпонентных систем в рамках различных методов синтеза катализаторов. Подходы к достижению однородности состава частиц активного компонента.
31. Твердофазные реакции. Взгляды на механизмы твердофазного взаимодействия оксидов. Факторы, определяющие глубину твердофазного взаимодействия.
32. Формование массивных катализаторов и носителей методом таблетирования: основные способы и их особенности.
33. Основные достоинства и проблемы приготовления двухкомпонентных оксидных систем золь-гель методом (через алкоксиды).
34. Физико-химические основы метода термохимической активации кристаллических соединений. Термохимическая активация гиб-бсита, свойства получаемого продукта.
35. Термическая стабильность нанесенных катализаторов и общие подходы к её повышению. Редиспергирование катализаторов.
36. Общие представления о процессах, протекающих при формировании нанесённых катализаторов. Пропиточные и сорбционные катализаторы. Уравнение материального баланса пропитки.
37. Основные синтетические пористые оксидные материалы. Сравнение их физико-химических свойств. Сферы их применения в катализе.
38. Закономерности формирования активного компонента в катализаторах, получаемых методом пропитки. Однократная и многократная пропитки.
39. Основные механизмы изменения удельной поверхности при приготовлении катализаторов (по В.Б. Фенелонову).

40. Особенности формирования нанесенных монометаллических катализаторов при их получении методом соосаждения гидроксидов.
41. Оксид магния в катализе. Методы получения и физико-химические свойства.
42. Функциональные группировки на поверхности традиционных носителей и их роль в формировании нанесенных катализаторов.
43. Оксид титана в катализе. Методы получения и физико-химические свойства.
44. Нанесенные биметаллические катализаторы. Классификация модифицирующих добавок. Факторы, определяющие формирование нанесённых сплавов.
45. Спинодальный распад. Условия возникновения и закономерности протекания в сравнении с классической кристаллизацией.
46. Исходные вещества для синтеза катализаторов: виды, выбор, подготовка.
47. Термическая стабильность массивных катализаторов и носителей. Процессы, вызываемые повышением температуры. Факторы, затрагивающие спекаемость пористых поликристаллических тел. Подходы к повышению их термической стабильности.
48. Золи в катализе. Характеристики, стабильность, методы получения.
49. Активированные угли как носители для катализаторов, их получение и регулирование текстурных свойств.
50. Пластическое формование (метод экструзии). Требования к исходному сырью и реологии формовочной массы. Проблемы сушки изделий, полученных пластическим формованием.
51. Нетрадиционные методы приготовления носителей и катализаторов.
52. Формование катализаторов и носителей. Технологические приёмы формования. Типы аппаратов для формования.
53. Основные этапы и методы приготовления катализаторов.
54. Методы получения дисперсных систем.
55. Технологии получения носителей на основе  $Al_2O_3$ .
56. Приготовление нанесенных однокомпонентных катализаторов методом осаждения из растворов. Основные закономерности формирования активного компонента.

## **7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины**

### **а) основная литература:**

1. Пахомов, Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику / Отв. ред. В.А. Садыков – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. – 262 с.
2. Боресков, Г.К. Гетерогенный катализ. – М.:Наука, 1986. – 250 с.
3. Дзисько, В.А. Основы методов приготовления катализаторов. – Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1983. – 262 с.
4. Технология катализаторов. / Мухленов, И.П., Добкина, Е.И., Дерюжкина, В.И., Сороко, В.Е.; Под ред. И.П. Мухленова. – Изд. 2-е, перераб. – Л.: Химия, 1979. – 328 с.
5. Дзисько, В.А., Карнаухов, А.П., Тарасова, Д.В. Физико-химические основы синтеза окисных катализаторов. – Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1978. – 380 с.
6. Криворучко, О.П., Буянов, Р.А. Развитие теории кристаллизации малорастворимых гидроксидов и ее применение в научных основах приготовления катализаторов. // Всесоюзная школа по катализаторам. Сб. трудов конф., – Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР, 1981. – ч. 3. – С.122-150.
7. Стайлз, Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика: пер с англ. / Под ред. А.А. Слинкина. – М.: Химия, 1991. – 240 с.
8. Ермаков, Ю.И., Захаров, В.А., Кузнецов, Б.Н. Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. – Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1980. – 242 с.
9. Шабанова, Н.А., Попов, В.В., Саркисов, П.Д. Химия и технология нанодисперсных оксидов. – М: ИКЦ "Академкнига", 2006. – 309 с.
10. Химическая технология керамики. Уч. пособие. / Под ред. И.Я. Гузмана, М.: Химия, 2003.
11. Романенко, А.В., Симонов, П.А. Углеродные материалы и их физико-химические свойства // Промышленный катализ в лекциях, вып. 7 / Под. ред. А.С. Носкова. – М.:Калвис, 2007. – с. 7-110.
12. Буянов, Р.А., Пахомов, Н.А. Современные тенденции в области развития традиционных и создания новых методов приготовления катализаторов. // Кинетика и катализ. – 2005. – Т. 46. – № 5. – С. 711-727.

#### **б) дополнительная литература:**

1. Научные основы приготовления катализаторов: Материалы Все-союзных совещаний. – Новосибирск: Ин-т катализа СО АН СССР. а) 1990; б) 1996, в) 2000.
2. Научные основы производства катализаторов. / Под ред. Р.А. Буянова – Новосибирск: Наука, Сиб. отделение, 1982. – 214 С.
3. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Под ред. Б.Г. Линсена. – М.: Мир, 1973.
4. Андерсон, Дж. Структура металлических катализаторов. – М.: Мир, 1978. – 482 С.
5. Неймарк, И.Е., Шейнфайн, Р.Ю. Силикагель, его получение, свойства и применение. – Киев: Наук. думка, 1973.
6. Вассерман, И.М.. Химическое осаждение их растворов. – Л.: Химия, 1980. – 208 с.
7. Иванова, А.С.. Оксид алюминия: применение, способы получения, структура и кислотно-основные свойства // Промышленный катализ в лекциях, вып. 8. – М.: "Калвис", 2009. – с. 5-61.
8. Preparation of Catalysts I – VIII: Proceedings of International Symposiums. // Studies in Surface Science and Catalysis. – Elsevier. V. 1, 1975; V.3, 1978, V.16, 1982, V.31, 1986, V.63, 1990; V.91, 1994; V. 118, 1998; V. 143, 2002.
9. Р. Айлер. Химия кремнезема. – М: Мир, 1982. – Т.1-2.
10. Handbook of Heterogeneous Catalysis. / Ed. G.Ertl, H.Knozinger, J.Weitkamp. – VCH A Wiley company, 1997. – V.1.
11. Synthesis of Solid Catalysts. / Ed. K.P. de Jong. – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.
12. Simonov P.A., Likholobov V.A. Physicochemical aspects of preparation of carbon supported noble metal catalysts // Catal. and Electrocatal. at Nanoparticle Surfaces / A. Wieckowski, E.R. Savinova, C.G. Vayenas, eds. – Marcel Dekker, New York, 2003. – p. 409-454.

#### **в) информационно-поисковые системы:**

1. - [Google ScholarSFX](#) - полнотекстовый поиск в научных источниках – журналах, тезисах, книгах, online-доступ со всех компьютеров ИК СО РАН;

- SCIRUS -бесплатная поисковая система издательства Elsevier, ориентированная на поиск только научной информации, online-доступ со всех компьютеров ИК СО РАН;
  - SciTopics - новый бесплатный интернет-ресурс для ученых и исследователей при; представлены самая свежая и самая точная вэб-информация и информация из периодики; online-доступ со всех компьютеров ИК СО РАН;
2. Библиографические базы данных, к которым существует прямой доступ из внутренней сети Института: "ВИНИТИ", "Current Contents", "Chemical Abstracts", и т.д.;
  3. Электронный доступ к периодическим и продолжающимся изданиям (более 100 наименований, включая Applied Catalysis, Catalysis Letters, Catalysis Today, Surface Science, и др.) – <http://www.sciencedirect.com>, <http://www.e-library.ru>

## **8. Материально-техническое обеспечение дисциплины**

Аудиторный фонд (с мультимедийными проекторами, ноутбуками и экранами), компьютерный класс (компьютеры с необходимым ПО), рабочие места с выходом в Интернет, библиотека, информационно-аналитический центр – в ИК СО РАН.

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВПО и с ОС ВПО, принятым в ФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, с учетом рекомендаций ООП ВПО по направлению «020100 ХИМИЯ».

Авторы: Симонов Павел Анатольевич, к.х.н., старший преподаватель кафедры катализа и адсорбции ФЕН, с.н.с. ИК СО РАН

  
\_\_\_\_\_

подпись

Программа одобрена на заседании кафедры катализа и адсорбции ФЕН "21" апреля 2014 г.

Секретарь кафедры к.х.н., ассистент  И.В. Делий