

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ТОМСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (НИ ТГУ)

Химический факультет

УТВЕРЖДАЮ:

И.о. декана химического факультета

А. С. Князев

Рабочая программа дисциплины

Гетерогенный катализ

по направлению подготовки / специальности

04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

Направленность (профиль) подготовки / специализация:

Фундаментальная и прикладная химия

Форма обучения

Очная

Квалификация

химик-специалист, преподаватель

Год приема

2023

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ОП

В.В. Шелковников

Председатель УМК

Л.Н. Мишенина

1. Цель и планируемые результаты освоения дисциплины

Целью освоения дисциплины является формирование следующих компетенций:

ОПК-1. Способен анализировать и интерпретировать результаты химических экспериментов, наблюдений и измерений в различных областях химии;

ОПК-2. Способен проводить синтез, анализ, изучение структуры и свойств веществ и материалов, исследовать процессы с их участием;

ОПК-3. Способен применять расчетно-теоретические методы для изучения свойств веществ и процессов с их участием, используя современное программное обеспечение и базы данных профессионального назначения;

ПК-1. Способен планировать работу и выбирать адекватные методы решения научно-исследовательских задач в выбранной области химии, химической технологии или смежных с химией науках.

Результатами освоения дисциплины являются следующие индикаторы достижения компетенций:

РООПК 1.1 Знает теоретические основы неорганической, органической, физической и аналитической химии, применяет их при решении профессиональных задач в других областях химии.

РООПК 1.2 Умеет систематизировать и интерпретировать результаты экспериментов и расчетно-теоретических работ с использованием теоретических основ традиционных и новых разделов химии

РООПК 1.3 Умеет грамотно формулировать заключения и выводы по результатам работы

РООПК 2.1 Знает стандартные приемы и операции, используемые при получении веществ неорганической и органической природы

РООПК 2.2 Знает теоретические основы методов изучения состава, структуры и свойств для грамотного выбора метода исследования

РООПК 2.3 Умеет проводить стандартные синтезы по готовым методикам, выполнять стандартные операции для определения химического и фазового состава веществ и материалов, а также использовать серийное научное оборудование для изучения их свойств

РООПК 3.1 Знает основы теоретической физики, математического анализа и квантовой химии; основные теоретические и полуэмпирические модели, применяемые при решении задач химической направленности

РОПК 1.1 Умеет разрабатывать стратегию научных исследований, составляет общий план и детальные планы отдельных стадий.

РОПК 1.2 Умеет выбирать экспериментальные и расчетно-теоретические методы решения поставленной задачи, используя достижения современной химической науки, и исходя из имеющихся, материальных, информационных и временных ресурсов.

2. Задачи освоения дисциплины

– Освоить понятийный аппарат и понимать сущность, закономерности катализа и особенности гетерогенного катализа; знать принципы каталитического действия для основных классов каталитических реакций (кислотно-основный катализ, катализ металлами, оксидами), основы и особенности кинетики гетерогенных каталитических реакций; знать основные направления развития теоретических представлений о предвидении каталитического действия.

– Научиться разбираться в основных видах каталитических систем, имеющих промышленно-важное значение; выполнять кинетические расчеты для гетерогенных каталитических реакций; проводить системные исследования в области катализа по приоритетным направлениям, использовать приобретенные знания при решении профессиональных задач; проводить корректные исследования каталитических свойств гетерогенных катализаторов с использованием статических и проточных реакторов;

ориентироваться в возможностях современных физических методов исследования свойств катализаторов и изучения их каталитической активности; после дополнительного обучения проводить исследования гетерогенных катализаторов с использованием физических методов (РФА, ЭСДО, ИКС, КРС, ТПВ-Н₂).

3. Место дисциплины в структуре образовательной программы

Дисциплина относится к Блоку 1 «Дисциплина (модули)».

Дисциплина относится к части образовательной программы, формируемой участниками образовательных отношений, предлагается обучающимся на выбор. Дисциплина входит в модуль Модуль Физическая химия.

4. Семестр(ы) освоения и форма(ы) промежуточной аттестации по дисциплине

Седьмой семестр, экзамен

5. Входные требования для освоения дисциплины

Для успешного освоения дисциплины требуются результаты обучения по следующим дисциплинам: Математический анализ, Физика, Строение вещества, Линейная алгебра и аналитическая геометрия, Квантовая химия, Кристаллохимия, Неорганическая химия, Аналитическая химия, Органическая химия, Физическая химия.

6. Язык реализации

Русский

7. Объем дисциплины

Общая трудоемкость дисциплины составляет 5 з.е., 180 часов, из которых:

- лекции: 32 ч.

- практические занятия: 32 ч.

в том числе практическая подготовка: 32 ч.

Объем самостоятельной работы студента определен учебным планом.

8. Содержание дисциплины, структурированное по темам

Тема 1. Введение

Основные особенности катализа. Значение явления катализа. История развития науки.

Тема 2. Природа каталитического действия. Гетерогенный катализ твердыми катализаторами

Энтальпийный и энтропийный факторы. Снижение энергии активации как основная причина ускорения каталитических реакций. Стадийный и ассоциативный (слитный) механизмы катализа. Влияние отклонения от равновесного состояния на скорость реакции.

Механизм действия и специфика гетерогенного катализа. Активный центр. Правило Борескова. Поверхностное взаимодействие реагирующих веществ с катализатором. Химическая адсорбция. Потенциальная кривая для гетерогенной каталитической реакции. Сравнение скоростей реакций гомогенного и гетерогенного катализа.

Тема 3. Основные понятия катализа: активность, селективность. Методы исследования каталитических свойств гетерогенных катализаторов.

Каталитическая активность, конверсия. Удельная каталитическая активность, число оборотов. Селективность. Исследования каталитических свойств. Влияние процессов переноса. Проточные и статические методы. Реактор идеального вытеснения. Реактор идеального смешения. Дифференциальный и интегральный реактора.

Тема 4. Кинетика каталитических реакций.

Стадии гетерогенно-каталитической реакции (диффузия, адсорбция, химическая реакция, десорбция). Влияние процессов переноса на скорость гетерогенно-каталитической реакции. Собственная химическая кинетика. Ленгмюровская кинетика каталитических реакций. Механизм Ленгмюра-Хиншельвуда. Механизм Или-Ридиела.

Кинетика сложных каталитических реакций. Лимитирующая стадия. Стационарный и квазистационарный режимы. Принцип стационарности Боденштейна.

Кинетика каталитических реакций на неоднородной поверхности.

Тема 5. Кислотно-основной катализ.

Определение кислот и оснований в рамках различных теорий (Бренстеда, Льюиса, Усановича, Танабе). Определение силы кислотных центров (рН, функция Гаммета H_0). Кислотные и основные центры в гетерогенном катализе. Методы определения кислотных и основных центров на поверхности.

Корреляционные соотношения в кислотно-основном катализе. Уравнение Бренстеда. Корреляции активности с кислотностью в гетерогенном катализе.

Природа и структура кислотных центров на поверхности оксидов. Модель Моделунга. Оксид алюминия. Алюмосиликаты. Цеолиты.

Механизмы кислотно-основного катализа. Дегидратация спиртов. Каталитический крекинг углеводородов.

Тема 6. Катализ оксидами.

Каталитическое окисление. Формы кислорода на поверхности. Классификация процессов окисления (глубокое и селективное окисление). Теория кристаллического поля. Энергия стабилизации кристаллическим полем. Теория поля лигандов. Энергия стабилизации полем лиганда. Применение теории кристаллического поля и теории поля лигандов к явлениям адсорбции и катализа. Двухпиковая картина изменения каталитических свойств оксидов.

Классификация механизмов каталитического окисления. Стадийный и слитный механизмы. Механизм Марса-Ван Кревелена.

Связь каталитической активности с энергией связи кислорода. Соотношение Бренстеда-Поляни-Семенова.

Реакции селективного окисления. Связь селективности с энергией связи кислорода с поверхностью оксида.

Тема 7. Катализ металлами.

Основные реакции, катализируемые металлами. Промышленные процессы, проводимые на металлических катализаторах (гидрирование жиров, селективное гидрирование ацетилена, гидрирование бензола в циклогексан, синтез аммиака, паровая конверсия метана).

Структура объема и поверхности металлов. Кристаллография поверхности металлов. Реакционная способность поверхности. Плотность атомов на поверхности. Адсорбционные центры.

Зонная теория строения твердого тела. Зонная структура переходных металлов. Модели s-d-обмена. Подходы к трактовке взаимодействия реагирующих веществ с металлическими катализаторами (локальное и коллективное взаимодействие). Коллективные свойства металлов в катализе. Валентная теория Полинга. d-характер металлической связи.

Катализ сплавами. Структуры сплавов. Значение локальных и коллективных свойств сплавов в катализе. Структурно-чувствительные и структурно-нечувствительные реакции.

Нанесенные металлы. Размеры и форма малых металлических частиц. Электронная структура нанесенных кластеров металлов. Структурно-чувствительные и структурно-нечувствительные реакции на нанесенных металлах. Влияние взаимодействия металл-носитель. Спилловер водорода.

Тема 8. Основы предвидения каталитического действия.

Исторические этапы развития теоретических представлений о катализе. Физические и химические теории. Объединение химических и физических теорий катализа. Работы Тейлора, Баландина, Кобозева, Рогинского, Волькенштейна, Борескова в области теорий активированной адсорбции и активных центров. Главные положения и предсказательная способность некоторых основных физико-химических теорий катализа.

Современные тенденции в развитии методов поиска катализаторов с заданными свойствами. Подходы и роль ЭВМ в реализации этих подходов.

9. Текущий контроль по дисциплине

Текущий контроль по дисциплине проводится путем контроля посещаемости занятий, проведения проверочных работ по лекционному материалу и материалу практических занятий, выполнения индивидуальных заданий в форме рефератов, доклада и решения задач, работы на практических занятиях и фиксируется в форме контрольной точки не менее одного раза в семестр.

По всем показателям текущего контроля осуществляется оценивание в баллах. Формы текущего контроля и их количество может изменяться при реализации курса, но их вес в итоговой оценке составляет не менее 80%.

Пример оценивания результатов обучения:

Форма контроля	Максимальное количество баллов
Посещение занятий	32
Работа на практических занятиях (4 занятия)	80
Проверочные работы (5 работ)	75
Индивидуальные задания (2 реферата, 1 доклад, решение задач)	83
Экзамен	50
Суммарный рейтинг курса	320

Проверочная работа используется как средство промежуточного контроля остаточных знаний и умений студентов после завершения изучения материала тематического раздела на лекционных и практических занятиях, состоящее из нескольких вопросов или заданий, в том числе в форме теста. Всего в программе дисциплины «Гетерогенный катализ» предусмотрено 5 проверочных работ (после изучения тем 2, 4, 5, 6 и 7).

Для промежуточного контроля студентов по теме 4 «Кинетика каталитических реакций» программой дисциплины предусмотрено выполнение индивидуального задания в виде решения задач на анализ кинетических уравнений.

Индивидуальные задания в форме реферата и доклада используются как средства привить студентам начальные навыки исследовательской работы, а в случае доклада – и навыков публичного выступления. Реферат и доклад являются продуктами самостоятельной работы студента (СРС), представляющими собой краткое изложение в письменном (реферат) или устном (доклад) виде полученных результатов теоретического анализа определенной научной (учебно-исследовательской) темы, где автор раскрывает суть исследуемого вопроса, приводит различные точки зрения, а также при необходимости собственное понимание проблемы. В рамках СРС программой дисциплины предусмотрено написание 2 рефератов и подготовку 1 доклада.

В рамках практических занятий программой предусмотрено использование методик проблемно-ориентированного обучения, в частности, групповых кейс-задач – проблемных заданий, в которых обучающимся предлагают осмыслить реальную профессионально-ориентированную ситуацию, необходимую для решения данной проблемы. Студенты самостоятельно формулируют цель, находят и собирают информацию, в том числе с использованием баз данных Scopus, Web of Science и E-library, анализируют ее, выдвигают гипотезы, ищут варианты решения проблемы, формулируют выводы, обосновывают оптимальное решение ситуации.

10. Порядок проведения и критерии оценивания промежуточной аттестации

Экзамен в седьмом семестре проводится в письменной форме в виде теста (РООПК 1.1-1.3, РООПК 2.1, РООПК 2.2, РООПК 3.1). Продолжительность экзамена 2 часа. Вопросы в экзаменационном тесте аналогичны вопросам в контрольных работах при промежуточном контроле после завершения изучения материала тематического раздела на лекциях и практических занятиях.

Примеры вопросов:

1. На основе анализа представленных в таблице данных укажите, по какому механизму протекает окисление водорода на оксиде ванадия V_2O_5 .

Таблица – Сопоставление скорости каталитической реакции окисления водорода на оксидах металлов со скоростями стадий взаимодействия с катализатором водорода и кислорода.

Оксид	Т, К	Процесс	P_{H_2} , кПа	P_{O_2} , кПа	Скорость процесса $w \cdot 10^3$, $см^3/м^2 \cdot мин$	Е, кДж/моль	Порядок по	
							H_2	O_2
Fe_2O_3	498	Катализ	0,83	26,66	1,36	80	0,7	0
		Восст-ние	0,83		1,50	88	0,7	-
		Окисление	-	0,83	1,50	15	-	0
Co_3O_4	335	Катализ	0,83	26,66	1,27	54	0,7	0
		Восст-ние	0,83		1,30	67	0,8	-
		Окисление	-	0,83	1,30	21-25	-	0
ZnO	573	Катализ	0,83	26,66	0,25	92	0,7	0
		Восст-ние	0,83		0,26	84	0,8	-
		Окисление	-	0,83	0,26	-	-	0
V_2O_5	713	Катализ	0,83	26,66	1,24	88	1	0
		Восст-ние	0,83		0,7	96	1	-
		Окисление	-	0,83	0,7	50	-	0

А) Реакция протекает по слитному механизму.

Б) Реакция протекает по стадийному механизму Марса- Ван Кревелена.

В) Реакция протекает по механизму Ленгмюра-Хиншельвуда.

Г) Реакция протекает параллельно по стадийному и слитному механизмам.

2. Как связаны селективность реакций парциального окисления на оксидах и энергия связи кислорода в катализаторе?

А) Селективность увеличивается с ростом энергии связи кислорода в катализаторе.

Б) Селективность увеличивается с уменьшением энергии связи кислорода в катализаторе.

В) Энергии связи кислорода в катализаторе не влияет на селективность.

Г) Наличие слабосвязанного кислорода в катализаторе существенно снижает селективность реакции, однако в его отсутствие решающее значение имеет характер взаимодействия окисляемого вещества с катализатором.

3. В чем заключается основное различие механизмов мономолекулярной каталитической реакции $A \rightarrow B$, протекающей по стадийному механизму с образованием одного стабильного промежуточного продукта, в случае ленгмюровской и неленгмюровской кинетики? Выведенные на их основе кинетические уравнения имеют следующий вид:

$$w = k \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B}$$

уравнение Ленгмюра-Хиншельвуда

$$w = k \frac{p_A}{1 + \frac{p_B}{K} + b_B p_B}$$

уравнение, выведенное для неленгмюровской кинетики

- А) Предположение о квазистационарном/стационарном состоянии.
- Б) Предположение о лимитирующей стадии.
- В) Предположение о наличие компонентов, реагирующих непосредственно из газовой фазы.
- Г) Предположение о слабой адсорбции продукта.

Для допуска к экзамену необходимо получить оценку текущего контроля знаний и набрать не менее 50% баллов от текущего контроля при обязательном выполнении основных заданий. Вес экзамена в итоговой оценке составляет не более 20%.

Итоговая оценка по дисциплине определяется по сумме баллов текущего контроля знаний и экзамена. Соответствие баллов экзаменационной оценке:

- >80% от суммарного рейтинга курса – «отлично»;
- 66–80% от суммарного рейтинга курса – «хорошо»;
- 57–65% от суммарного рейтинга курса – «удовлетворительно»;
- <57% от суммарного рейтинга курса – «неудовлетворительно».

11. Учебно-методическое обеспечение

- а) Электронный учебный курс по дисциплине в электронном университете «Moodle» - <https://moodle.tsu.ru/course/view.php?id=21486>
- б) Оценочные материалы текущего контроля и промежуточной аттестации по дисциплине.
- в) План практических занятий по дисциплине.
- г) Методические указания по организации самостоятельной работы студентов.

12. Перечень учебной литературы и ресурсов сети Интернет

- а) основная литература:
 - Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. – Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2010. – 504 с.
 - Боресков Г. К. Гетерогенный катализ. – М. : Наука, 1986. – 304 с.
 - Крылов О. В. Гетерогенный катализ. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2004. – 679 с.
 - Киперман С. Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. – М. : Наука, 1964. – 608 с.
 - Киперман С. Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. – М. : Химия, 1979. – 352 с.
 - Ролдугин В. И. Физикохимия поверхности. – Долгопрудный: ИД "Интеллект", 2011. – 564 с.
 - Паукштис Е. А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. – Новосибирск: Наука. Сиб. отд-ние, 1992. – 255 с.
 - Пентин Ю. А., Вилков Л. В. Физические методы исследования в химии. – М. : Мир, ООО "Издательство АСТ", 2003. – 683 с.
 - Мухленов И. П. Технология катализаторов. – Л. : Химия, 1979. – 324 с.
- б) дополнительная литература:
 - Murzin D., Salmi T., Catalytic Kinetics: Chemistry and Engineering / Second Edition, Elsevier Science, 2016. – 752 p.
 - Hanefeld U., Lefferts L., Catalysis: An Integrated Textbook for Students. – Wiley-VCH, 2018. – 370 p.
 - Сетерфилд Ч. Практический курс гетерогенного катализа. – М.: Мир, 1984. – 520 с.
 - Бобров, Н.Н. Экспериментальные методы изучения свойств катализаторов и сорбентов / Промышленный катализ в лекциях. Вып. 3. М.: Калвис, 2006. – 128 с.
 - Боресков Г.К. Катализ / Ч.1, 2. Новосибирск, 1971. – 267 с.

- Рогинский С.З. Гетерогенный катализ. Некоторые вопросы теории. – М.: Наука, 1979. – 416 с.
- Плясова, Л.М. Введение в рентгенографию катализаторов. – Новосибирск: Изд-во ИК СО РАН, 2010 – 59 с.
- Плясова Л.М. Рентгенография катализаторов в контролируемых условиях температуры и среды / Плясова Л.М. [и др.]. – Новосибирск: Институт катализа, 2011. – 184 с.
- Методы исследования катализаторов / Ред. Дж.Томас, – М.: Мир, 1983. – 302 с.
- Миначев Х.М. Фотоэлектронная спектроскопия и ее применение в катализе / Миначев Х.М. [и др.]. – М.: Наука, 1981. – 213 с.
- Оптическая спектроскопия в адсорбции и катализе / Часть 2 Спектроскопия в УФ и Видимом диапазонах. Новые методики колебательной спектроскопии для изучения поверхности. Под редакцией Е.А. Паукштиса. – Новосибирск, 2012. – 99 с.

в) ресурсы сети Интернет:

- База данных цитирования издательства Elsevier. Библиографическая информация, информация о цитировании, ссылки на полные тексты. – <https://www.scopus.com>
- Информационно-аналитическая платформа компании Clarivate Analytics – <https://www.webofscience.com>
- Научная электронная библиотека eLIBRARY.RU – <https://elibrary.ru>.

13. Перечень информационных технологий

а) лицензионное и свободно распространяемое программное обеспечение:

- Microsoft Office Standart 2013 Russian: пакет программ. Включает приложения: MS Office Word, MS Office Excel, MS Office PowerPoint, MS Office On-eNote, MS Office Publisher, MS Outlook, MS Office Web Apps (Word Excel MS PowerPoint Outlook);
- публично доступные облачные технологии (Google Docs, Яндекс диск и т.п.).

б) информационные справочные системы:

- Электронный каталог Научной библиотеки ТГУ – <http://chamo.lib.tsu.ru/search/query?locale=ru&theme=system>
- Электронная библиотека (репозиторий) ТГУ – <http://vital.lib.tsu.ru/vital/access/manager/Index>
- ЭБС Лань – <http://e.lanbook.com/>
- ЭБС Консультант студента – <http://www.studentlibrary.ru/>
- Образовательная платформа Юрайт – <https://urait.ru/>
- ЭБС ZNANIUM.com – <https://znanium.com/>
- ЭБС IPRbooks – <http://www.iprbookshop.ru/>

14. Материально-техническое обеспечение

Аудитории для проведения занятий лекционного типа.

Аудитории для проведения занятий семинарского типа, индивидуальных и групповых консультаций, текущего контроля и промежуточной аттестации.

Помещения для самостоятельной работы, оснащенные компьютерной техникой и доступом к сети Интернет, в электронную информационно-образовательную среду и к информационным справочным системам.

Аудитории для проведения занятий лекционного и семинарского типа индивидуальных и групповых консультаций, текущего контроля и промежуточной аттестации в смешанном формате («Актру»).

15. Информация о разработчиках

Харламова Тамара Сергеевна, канд. хим. наук, кафедра физической и коллоидной химии Национального исследовательского Томского государственного университета, доцент.