

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

Химический факультет

УТВЕРЖДЕНО:

И.о. декана химического факультета
А. С. Князев

Оценочные материалы по дисциплине

Методы приготовления и исследования катализаторов

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. Компетенции и индикаторы их достижения, проверяемые данными оценочными материалами

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

РООПК 3.2 Умеет решать расчетно-теоретические задачи химической направленности по разработанным методикам, использовать аппарат теоретической химии и физики для грамотной интерпретации полученных результатов

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. Оценочные материалы текущего контроля и критерии оценивания

Текущий контроль по модулю «Научные основы приготовления катализаторов» проводится путем контроля посещаемости занятий, проведения проверочных работ по лекционному материалу и материалу практических занятий, выполнения индивидуальных заданий, работы на практических занятиях и оценивается в баллах. Формы текущего контроля и их количество может изменяться при реализации курса, но их вес в итоговой оценке по модулю составляет не менее 80%.

Пример оценивания результатов обучения по модулю «Научные основы приготовления катализаторов»:

Форма контроля	Максимальное количество баллов
Посещение занятий	28
Работа на практических занятиях	80
Проверочные работы	100
Индивидуальные задания	180
Итого по всем видам текущего контроля	388

Текущий контроль по модулю «Хроматография» проводится путем проведения лекционных занятий, лабораторных работ, самостоятельной работы студентов при оформлении отчетов по лабораторным работам.

Элементы текущего контроля:

- тесты;
- устный опрос;
- отчёты по лабораторным работам;
- проверочные работа;
- индивидуальные задания.

Тест (РООПК 1.1., РОПК 1.1, РОПК 1.2)

Примеры вопросов к модулю 2 «Хроматография»

1. Что называется временем удерживания компонента в газовой хроматографии?
 - время нахождения компонента в испарителе хроматографа
 - время нахождения компонента в подвижной фазе колонки
 - время нахождения компонента в неподвижной фазе колонки
 - время от момента ввода пробы, до появления максимума на хроматограмме
2. С какой целью в газовой хроматографии используют время удерживания вещества?
 - для качественной идентификации
 - для характеристики газа-носителя
 - для количественного определения
 - для оценки параметров колонки
3. С помощью какой характеристики проводят качественную идентификацию веществ в газовой хроматографии?
 - по площади хроматографического пика
 - по времени удерживания анализируемого компонента
 - по времени нахождения компонента в испарителе хроматографа
 - по времени пребывания анализируемого компонента в подвижной фазе
4. От чего в первую очередь зависит высота хроматографического пика на хроматограмме при неизменном режиме работы хроматографа?
 - от наличия посторонних компонентов в пробе
 - от концентрации анализируемого вещества
 - от природы газа-носителя
 - от природы сорбента-поглотителя
5. Каким параметром характеризуется количественное содержание компонента в анализируемой смеси?
 - площадью пика на хроматограмме
 - шириной пика на хроматограмме
 - временем удержания компонента
 - изотермой адсорбции данного компонента
6. Что такое «мертвое» время в колоночной хроматографии?
 - время пребывания введенной пробы в испарителе хроматографа
 - фактическое время пребывания сорбирующегося компонента в подвижной фазе
 - инерционность системы хроматографа

- время, в течение которого сорбируется элюент-носитель
 - время выхода компонента, не взаимодействующего с неподвижной фазой
7. Что характеризует коэффициент распределения $D = C_{\text{неподв}}/C_{\text{подв}}$?
- распределение веществ в хроматографируемой смеси
 - распределение веществ между неподвижной и подвижной фазами
 - распределение веществ в неподвижной фазе
 - распределение веществ в элюате
8. От чего не зависит время удерживания сорбирующегося компонента в газовой хроматографии?
- от скорости газа-носителя
 - от природы газа-носителя
 - от природы сорбента-поглотителя
 - от концентрации компонента
 - от режима работы хроматографа
9. Обязательно ли строго соблюдать одни и те же объемы, вводимые в испаритель хроматографа, стандартных веществ и пробы при определении относительного содержания компонентов в смеси?
- строго обязательно
 - желательно
 - необязательно
10. Какие задачи решают с помощью газовой хроматографии?
- только качественную идентификацию веществ
 - только количественный анализ веществ
 - выполняют как качественные, так и количественные определения веществ
 - используют только для выделения чистых веществ
11. Когда в газовой хроматографии используют метод нормировки?
- при качественной идентификации веществ
 - при выделении чистых веществ
 - при количественном определении относительного содержания веществ
 - при количественном определении абсолютного содержания веществ
12. Когда в газовой хроматографии применяют метод внешних стандартов?
- при качественной идентификации веществ
 - при выделении чистых веществ
 - при количественном определении абсолютного содержания веществ
 - при количественном определении относительного содержания веществ
13. Что понимают под теоретической тарелкой в хроматографии?
- виртуальную зону сорбента, где достигается квазиравновесие между сорбируемым компонентом и сорбентом
 - зону сорбента, где поглощается основное содержание сорбируемого вещества
 - зону сорбента, где поглощается только элюент
 - объем зоны сорбента, кратный всему объему сорбента в колонке
14. За счет чего происходит разделение смеси веществ на компоненты в газотвердотельной колоночной хроматографии?
- за счет сил адсорбции
 - за счет образования осадков с различающимися произведениями растворимости
 - за счет образования ионных связей компонентов с неподвижной фазой
 - за счет разных коэффициентов диффузии компонентов на поверхности неподвижной фазы
15. Как изменятся параметры хроматографического пика, если увеличить температуру колонки газового хроматографа (при прочих постоянных условиях)?
- время удержания уменьшится, площадь пика не изменится
 - время удержания не изменится, площадь пика уменьшится

- время удержания увеличится, высота пика уменьшится
- время удержания увеличится, высота пика не изменится
- никак не изменятся

16. Как изменятся параметры хроматографического пика, если уменьшить количество анализируемого вещества, вводимое в хроматограф (при прочих постоянных условиях)?

- время удержания уменьшится, площадь пика не изменится
- время удержания не изменится, площадь пика уменьшится
- время удержания увеличится, высота пика уменьшится
- время удержания увеличится, высота пика не изменится
- никак не изменятся

17. Как изменятся параметры хроматографического пика, если уменьшить скорость газа-носителя через колонку (при прочих постоянных условиях)?

- время удержания уменьшится, площадь пика не изменится
- время удержания не изменится, площадь пика уменьшится
- время удержания увеличится, высота пика уменьшится
- время удержания увеличится, высота пика не изменится
- никак не изменятся

18. Необходимо проанализировать методом газовой хроматографии смесь веществ, существенно различающихся по времени удержания. Что можно сделать, чтобы ускорить выход компонентов с большим временем удержания?

- постепенно увеличивать температуру хроматографирования
- постепенно уменьшать температуру хроматографирования
- уменьшить расход газа-носителя
- ввести пробу большего объема
- ввести пробу меньшего объема

19. Какова цель калибровки детектора хроматографа стандартами вещества известных концентраций?

- построение калибровочного графика для целей количественного анализа
- определение времен удерживания для целей качественного анализа
- оценка возможности проведения качественного анализа
- очистка колонки от присутствия посторонних компонентов
- калибровка не нужна. Можно воспользоваться справочными данными.

20. Как провести качественный анализ смеси спиртов на газовом хроматографе?

- получить хроматограмму смеси, по справочным данным определить качественный состав
- получить хроматограммы смеси и стандартов спиртов. Сравнив времена удержания определить качественный состав
- получить хроматограмму смеси, определить площадь каждого пика и методом нормировки определить состав
- эта задача невыполнима на газовом хроматографе.

Критерии оценивания: тест считается пройденным, если обучающий ответил правильно на 70% вопросов.

Устный опрос (РООПК 1.1, РООПК 2.2, РООПК 2.3, РОПК 1.1, РОПК 1.2)

Устный опрос модуля «Научные основы приготовления катализаторов» используется как средство промежуточного контроля остаточных знаний на лекционных и практических занятиях.

Примеры вопросов:

1. Какие свойства системы «носитель–наносимое вещество» необходимо знать, чтобы, не проводя специальных экспериментов, предсказать, будете ли данное вещество адсорбироваться на поверхности оксидного носителя из водного раствора или нет?

2. На чем основано принципиальное различие в проведении процесса формирования гидроксидов по золь-гель методу и традиционному осаждению через коагель.
3. В чем причина существенного уменьшения скорости кристаллизации гидроксида магния, получаемого по золь-гель методу?
4. На каких стадиях необходимо регулировать удельную поверхность оксидов алюминия, получаемых соответственно из байерита и псевдобемита?

Устный опрос модуля «Хроматография» используется как средства промежуточного контроля знаний при подготовке к лабораторным занятиям.

Примеры вопросов:

1. Твердые носители. Влияние дисперсности носителя на разделение. Полярность носителя.
2. Твердые носители, применение в хроматографии. Неподвижная фаза (НФ). Селективность НФ. Требования к НФ.
3. Классификация НФ. Полярность колонки. Некоторые указания к выбору НФ. Особо селективные фазы. Количество НФ.
4. Эффективность колонки. Адсорбенты. Молекулярные сита. Силикагель. Углеродные адсорбенты. Пористые полимеры.
5. Выбор оптимальных условий для хроматографического разделения. Температура колонки и испарителя. Скорость газов.
6. Хроматограф. Принципиальная схема современного хроматографа.
7. Колонки. Детекторы. Катарометр. Пламенно-ионизационный детектор. Селективные детекторы.
8. Качественный анализ. Хроматографическая идентификация. Величина удерживания. Индексы удерживания.
9. Количественный анализ. Возможные источники ошибок. Методика ввода пробы.
10. Методы количественного расчета. Нормировка площадей.
11. Абсолютная калибровка. Метод внутреннего стандарта. Поправочные коэффициенты. Интегрирование.
12. Определение изотермы адсорбции и изостерической теплоты адсорбции с использованием газовой хроматографии.
13. Определение удельной поверхности с использованием газовой хроматографии.
14. Определение каталитической активности с помощью газохроматографического метода.
15. Изучение неизотермической кинетики с помощью термодесорбции.

Отчёты по лабораторным работам (РООПК 1.2, РООПК 1.3, РООПК 2.3, РООПК 3.2, РОПК 1.1, РОПК 1.2)

Перечень лабораторных работ приведён в пособии Сидорова О. И. Лабораторный практикум по газовой хроматографии: учебно-методическое пособие / О. И. Сидорова. – Томск: Издательский Дом Томского государственного университета, 2016. – 87 с. По результатам выполненных лабораторных работ каждый студент составляет отчет. Отчет включает в себя цель и задачи работы, краткое изложение теоретических основ (в том числе основные понятия, законы, уравнения и др.), порядок и методику выполнения работы, результаты эксперимента в виде таблиц и графиков, выводы по работе, содержащие качественные и количественные результаты исследований.

Критерии оценивания:

Оценка «Зачтено» ставится при выполнении следующих условий:

– лабораторная работа выполнена в полном объеме; структура отчёта соответствует вышеописанным пунктам, в отчете правильно и аккуратно оформлены все необходимые

записи, таблицы, рисунки, графики, вычисления, сделанные выводы соответствуют задачам работы и содержат итоговые качественные и количественные результаты исследований;

– лабораторная работа выполнена в полном объеме; структура отчёта соответствует вышеописанным пунктам, в отчете оформлены все таблицы, рисунки, графики, вычисления, но допущено два-три недочета, или не более двух негрубых ошибок (не влияющих на качество выводов), сделанные выводы соответствуют задачам работы и содержат итоговые качественные и количественные результаты исследований;

Оценка «Не зачтено» ставится при выполнении следующих условий:

– обучающийся не выполнил работу;

– качество проведенных измерений не позволяет сделать верных и обоснованных выводов (допущены принципиальные ошибки в измерениях, вычислениях, в выполнении работы);

– лабораторная работа выполнена не полностью, так что объем выполненных наблюдений/измерений не достаточен для достижения поставленной в работе цели и не позволяет сделать верных и обоснованных выводов.

Проверочные работы

Проверочные работы в форме тестирования или решения задач используется как средства промежуточного контроля остаточных знаний и умений студентов после завершения изучения материала тематического раздела (или разделов) на лекциях и семинарах модуля «Научные основы приготовления катализаторов». Программой курса предусмотрено 1 тестирование (после изучения разделов 1.1–1.4) и 2 проверочные работы на решение задач (после изучения разделов 1.5–1.6 и 1.7–1.8).

Примеры тестовых вопросов и задач из проверочных работ:

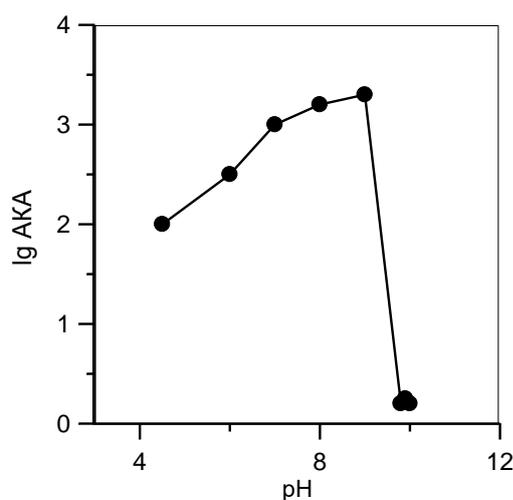
Вопрос 1.

Оптимальная пористая структура катализатора определяется...

- А) его удельной каталитической активностью;
- Б) кинетическими параметрами реакции;
- В) особенностями массопереноса реагирующих веществ.

Вопрос 2.

Чем обусловлена наблюдаемая зависимость атомной каталитической активности Cu/цеолит-У катализатора в реакции окисления СО от рН раствора, используемого для приготовления катализатора?



Зависимость атомной каталитической активности Cu/цеолит-У катализатора в реакции окисления СО от рН раствора

- А) с полимеризацией продуктов гидролиза ионов меди в пропиточном растворе;
- Б) с изменением заряда иона меди в пропиточном растворе.

Задача 1. Гранулы носителя сформированы из 70 вес.% γ - Al_2O_3 с плотностью $\rho_1 = 3,3$ г/см³ и удельным объемом пор в частицах $V_{\Sigma} = 0,5$ см³/г Al_2O_3 и 30 вес.% гидраргиллита $\text{Al}(\text{OH})_3$ с плотностью $\rho_2 = 1,43$ г/см³ и $V_{\Sigma} = 0$. Суммарная пористость гранул после сушки $\epsilon_0 = 0,5$, удельная поверхность $S = 140$ м²/г. Термообработка гранул сопровождается топомхимической реакцией $2\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ с удалением воды и полным псевдоморфным превращением $\text{Al}(\text{OH})_3$ без изменения внешнего размера гранулы. Средний размер новообразующихся первичных частиц $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 4$ нм.

Рассчитать удельную поверхность, удельный объем пор V_p , кажущуюся плотность δ и пористость гранул, полученных после термообработки, допуская, что исходный гидраргиллит был непористым, а его удельная поверхность была пренебрежимо мала.

Задача 2. Нанесенные платиновые катализаторы готовят методом адсорбции H_2PtCl_6 на поверхности пористого оксида алюминия из избытка (по отношению к влагеёмкости) пропиточного раствора. Продолжительность пропитки достаточна для установления сорбционного равновесия. Процесс адсорбции проводят в условиях, описываемых уравнением Генри. После отделения катализатора от пропиточного раствора его сушат и прокалывают на воздухе. Определите содержание платины в катализаторе при использовании диффузионного режима пропитки при следующих условиях: $C_0 = 13,2$ г/л – начальная концентрация платины в пропиточном растворе; $m = 1$ г – масса носителя; $V_{\Sigma} = 0,3$ см³/г – объем пор носителя; $V_0 = 5 V_{\Sigma}$ – объем пропиточного раствора; $K = 6$ см³/г – константа адсорбционного равновесия.

Оцените значение параметра сорбции P_{max} , определяемого как отношение количества адсорбированной платины к ее неадсорбированной части. Каков физический смысл полученного выражения?

Критерии оценивания

>80 баллов из 100 баллов за задания – «отлично»;

66–80 баллов из 100 баллов за задания – «хорошо»;

57–65 баллов из 100 баллов за задания – «удовлетворительно»;

<57 баллов из 100 баллов за задания – «неудовлетворительно».

Индивидуальные задания (РООПК 1.1, РООПК 1.2, РООПК 2.1, РООПК 2.3, РООПК 3.1, РООПК 3.2, РОПК 1.2)

По темам 1.2, 1.4–1.8 программой модуля «Научные основы приготовления катализаторов» предусмотрено выполнение индивидуальных заданий в виде решение задач по темам, рассматриваемым на практических занятиях.

Примеры задач из индивидуальных заданий представлены ниже.

Задача 1. Гранула носителя сформирована из псевдобемита состава $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с плотностью $\rho_1 = 2,43$ г/см³. После сушки частицы псевдобемита остаются непористыми, определение суммарной пористости гранулы после сушки дало $\epsilon_0 = 0,5$ и величину удельной поверхности $A_1 = 61,7$ м²/г. Затем гранула подвергалась термообработке с псевдоморфным превращением псевдобемита в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с плотностью $\rho_2 = 3,3$ г/см³ и снижением объема твердой фазы в частицах без изменения суммарного объема гранулы.

Допуская, что при псевдоморфном превращении каждая частица исходного вещества преобразуется в пористый агрегат из высокодисперсных частиц продукта с сохранением внешних размеров исходных частиц, и принимая, что эффективный размер D_p образующихся частиц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \sim 4$ нм, определить, во сколько раз повысилась пористость, удельная поверхность, как изменилась кажущаяся плотность δ при условии 50% (задается индивидуально) превращения псевдобемита в $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, допуская, что степень разложения $\alpha = 0,5$ (задается индивидуально) одинакова для всех исходных частиц псевдобемита.

Задача 2. Известно, что монодисперсные золи SiO_2 , стабилизированные введением 1...3 ионов $\text{Na}/10$ нм² поверхности, могут не коагулировать вплоть до концентраций,

соответствующих плотной случайной упаковке их глобул с гидратными оболочками.

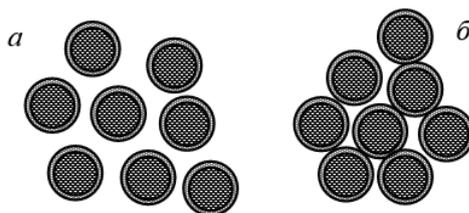


Схема упаковки глобул SiO_2 : *a* – в стабилизированном золе SiO_2 с гидратными оболочками; *b* – при предельной концентрации, соответствующей плотной случайной упаковке глобул, при которой золь принудительно коагулирует в гель (концентрационная коагуляция)

Рассчитать предельную концентрацию SiO_2 в геле (г/см^3 геля), который получен концентрационной коагуляцией золя с размером частиц D_0 (размер без оболочки). Определить удельную поверхность A , удельный объем пор V_p и средний размер пор D для ксерогеля, полученного из такого геля, отмытого от щелочных примесей и высушенного в условиях, исключающих снижение поверхности и объемную усадку.

Расчеты провести при $D_0 = 100$ нм (задается индивидуально), толщине ионно-сольватной оболочки t при $80\text{...}100^\circ\text{C}$ $\sim 1,7$ нм, плотность фазы SiO_2 $\rho(\text{SiO}_2) = 2,2$ г/см^3 . Допустить, что в плотной случайной упаковке глобул с оболочками объемная доля промежутков между глобулами равна $\epsilon_2 = 0,4$.

Критерии оценивания

- >144 баллов из 180 баллов за задания – «отлично»;
- 118–144 баллов из 180 баллов за задания – «хорошо»;
- 103–117 баллов из 180 баллов за задания – «удовлетворительно»;
- <103 баллов из 180 баллов за задания – «неудовлетворительно».

3. Оценочные материалы итогового контроля (промежуточной аттестации) и критерии оценивания

Для промежуточной аттестации программой дисциплины предусмотрен зачет с оценкой (РООПК 1.1, РООПК 1.3, РООПК 2.1, РООПК 2.2, РОПК 1.1, РОПК 1.2). Для допуска к промежуточной аттестации студенту необходимо набрать не менее 50% баллов от текущего контроля по модулю «Научные основы приготовления катализаторов» (при обязательном выполнении основных заданий) и успешно выполнить тест по модулю «Хроматография». Аттестация проходит в форме защиты научного доклада (реферата) по физико-химическим основам приготовления конкретного объекта (катализатора или носителя). Защита проходит в форме конференции.

Примеры тем научного доклада

1. Физико-химические закономерности синтеза катализаторов на основе палладия, нанесенного на оксид церия.
2. Физико-химические закономерности формирования нанесенных ванадиевых катализаторов.
3. Основные подходы к синтезу мезопористых мезофазных материалов и катализаторов на их основе.

Результаты дисциплины определяются оценками «отлично», «хорошо», «удовлетворительно», «неудовлетворительно».

Соответствие баллов 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».

Форма контроля	Максимальное количество баллов
Посещение занятий	28
Работа на практических занятиях	80
Проверочные работы	100
Индивидуальные задания	180
Научный доклад	50
Суммарный рейтинг курса	438

Информация о разработчиках

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

Сидорова Ольга Ивановна, канд. хим. наук, кафедра физической и коллоидной химии Национального исследовательского Томского государственного университета, доцент.