

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

Химический факультет



Рабочая программа дисциплины

**Гетерогенный катализ**

по направлению подготовки

**04.03.01 Химия**

Направленность (профиль) подготовки:  
**«Химия»**

Форма обучения  
**Очная**

Квалификация  
**Бакалавр**

Год приема  
**2022**

Код дисциплины в учебном плане: Б1.В.ДВ.02.05.02

СОГЛАСОВАНО:

Руководитель ОП

 В.В. Шелковников

Председатель УМК

 В.В. Хасанов

Томск – 2022

## 1. Цель и планируемые результаты освоения дисциплины

Целью освоения дисциплины является получение студентами теоретических знаний по катализу на современном уровне и во взаимосвязи с другими науками, развитие у студентов способности к проведению систематических исследований в области катализа, а также формирование следующих компетенций:

– ОПК-1. Способен анализировать и интерпретировать результаты химических экспериментов, наблюдений и измерений.

– ОПК-2. Способен проводить с соблюдением норм техники безопасности химический эксперимент, включая синтез, анализ, изучение структуры и свойств веществ и материалов, исследование процессов с их участием.

– ПК-1. Способен выбирать и использовать технические средства и методы испытаний для решения исследовательских задач химической направленности, поставленных специалистом более высокой квалификации.

Результатами освоения дисциплины являются следующие индикаторы достижения компетенций:

ИОПК-1.1. Систематизирует и анализирует результаты химических экспериментов, наблюдений, измерений, а также результаты расчетов свойств веществ и материалов.

ИОПК-1.2. Предлагает интерпретацию результатов собственных экспериментов и расчетно-теоретических работ с использованием теоретических основ традиционных и новых разделов химии.

ИОПК-1.3. Формулирует заключения и выводы по результатам анализа литературных данных, собственных экспериментальных и расчетно-теоретических работ химической направленности.

ИОПК-2.2. Проводит синтез веществ и материалов разной природы с использованием имеющихся методик.

ИОПК-2.3. Проводит стандартные операции для определения химического и фазового состава веществ и материалов на их основе.

ИОПК-2.4. Проводит исследования свойств веществ и материалов с использованием серийного научного оборудования.

ИПК-1.1. Планирует отдельные стадии исследования при наличии общего плана НИР.

ИПК-1.3. Выбирает технические средства и методы испытаний (из набора имеющихся) для решения поставленных задач НИР.

## 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-Н<sub>2</sub>).

### **3. Место дисциплины в структуре образовательной программы**

Дисциплина относится к части образовательной программы, формируемой участниками образовательных отношений, предлагается обучающимся на выбор. Дисциплина является обязательной для изучения по профилю подготовки. Полученные студентами знания необходимы им в научно-исследовательской работе при выполнении курсовых, бакалаврских, дипломных работ и магистерских диссертаций.

### **4. Семестр освоения и форма промежуточной аттестации по дисциплине**

Семестр 7, экзамен.

### **5. Входные требования для освоения дисциплины**

Для успешного освоения дисциплины требуются результаты обучения по следующим дисциплинам: обязательной части общепрофессионального цикла Б1.О.07 Математический анализ, Б1.О.08 Физика, Б1.О.12 Строение вещества и Б1.В.06 Линейная алгебра и аналитическая геометрия, Б1.В.08 Квантовая химия, Б1.В.11 Кристаллохимия и профессионального цикла Б1.О.14 Неорганическая химия Б1.О.15 Аналитическая химия, Б1.О.16 Органическая химия, Б1.О.17 Физическая химия учебного плана по программе бакалавриата 04.03.01 – Химия.

### **6. Язык реализации**

Русский

### **7. Объем дисциплины**

Общая трудоемкость дисциплины составляет 4 з.е., 144 часа, из которых:

- лекции: 32 ч.;
- семинарские занятия: 0 ч.
- практические занятия: 32 ч.;
- лабораторные работы: 0 ч.

в том числе практическая подготовка: 32 ч.

Объем самостоятельной работы студента определен учебным планом.

Занятия по дисциплине «Гетерогенный катализ» могут быть реализованы в смешанном формате с элементами электронного обучения и дистанционных образовательных технологий.

### **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

Учебный процесс основан на рейтинговой системе как одной из эффективных форм реализации механизмов обеспечения объективности в оценке результатов обучения. Итоговая оценка по дисциплине «Гетерогенный катализ» определяется с учетом промежуточной аттестации и текущего контроля.

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

Программой дисциплины предусмотрен письменный экзамен в форме теста. 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:

**Вопрос 4.** 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.

**Вопрос 10.** 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.

**Вопрос 20.** 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:

$$w = k \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \quad \text{уравнение Ленгмюра-Хиншельвуда}$$

$$w = k \frac{p_A}{1 + \frac{p_B}{K} + b_B p_B} \quad \text{уравнение, выведенное для неленгмюровской кинетики}$$

А) Предположение о квазистационарном/стационарном состоянии.

Б) Предположение о лимитирующей стадии.

В) Предположение о наличии 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 / Л. М. Плясова [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 / Х. М. Миначев [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 смешенном формате («Актру»).

#### **15. Информация о разработчиках**

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