

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова  
Химический факультет

УТВЕРЖДАЮ

Декан химического факультета,



/С.Н.Калмыков/

«31» мая 2021 г.

**РАБОЧАЯ ПРОГРАММА ДИСЦИПЛИНЫ (МОДУЛЯ)**

**Экспериментальные методы в гетерогенном катализе: исследование  
свойств поверхности и кинетический анализ**

**Уровень высшего образования:**  
Специалитет

---

**Направление подготовки (специальность):**  
04.05.01 Фундаментальная и прикладная химия

**Направленность (профиль) ОПОП:**  
Физическая химия

**Форма обучения:**  
очная

---

Рабочая программа рассмотрена и одобрена  
Учебно-методической комиссией факультета  
(протокол №2 от 14.05.2021)

Москва 2021

Рабочая программа дисциплины разработана в соответствии с самостоятельно установленным МГУ образовательным стандартом (ОС МГУ) для реализуемых основных профессиональных образовательных программ высшего образования по направлению подготовки / специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия» (программа специалитета), утвержденного приказом МГУ от 29 декабря 2018 года № 1770.

Год (годы) приема на обучение 2020/2021

1. Место дисциплины (модуля) в структуре ООП: вариативная часть ООП, блок ПД.

2. Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю), соотнесенные с планируемыми результатами освоения образовательной программы (компетенциями выпускников)

Компетенция	Индикаторы достижения	Планируемые результаты обучения по дисциплине (модулю)
<p><b>СПК-1.С.</b> Способен использовать теоретические основы современных физико-химических методов исследования и анализа систем различной природы при решении практических задач</p>	<p><b>СПК-1.С.1.</b> При изучении систем различной природы выбирает физико-химические методы исследования, адекватные поставленной задаче</p>	<p><b>Знать:</b> теоретические основы экспериментальных методов исследования структуры и свойств поверхности гетерогенных катализаторов.  <b>Знать:</b> особенности и ограничения применения физико-химических методов для исследования катализаторов с малым содержанием металла  <b>Уметь:</b> оценить возможности физико-химических методов исследования для анализа свойств катализаторов.  <b>Уметь:</b> поставить задачу для использования физико-химических методов исследования для выявления возможного влияния реакционной среды.</p>
<p><b>СПК-2.С.</b> Способен проводить экспериментальные исследования в избранной области физической химии (кинетика и катализ, химическая термодинамика, молекулярная спектроскопия, химия поверхности)</p>	<p><b>СПК-2.С.2</b> Планирует эксперимент в избранной области физической химии и проводит необходимые измерения</p>	<p><b>Знать:</b> Типичную конструкцию приборов для исследования гетерогенных катализаторов и требования к образцам.  <b>Уметь:</b> грамотно планировать эксперимент по исследованию физико-химических свойств гетерогенных катализаторов  <b>Уметь:</b> анализировать и планировать выбор физико-химических методов  <b>Владеть:</b> методами обработки экспериментальных результатов  <b>Владеть:</b> навыками выбора методики анализа продуктов реакции</p>
<p><b>СПК-3.С.</b> Способен использовать серийные и оригинальные установки (приборы, комплексы) для определения физико-химических свойств веществ</p>	<p><b>СПК-3.С.1</b> Грамотно выбирает инструментальный метод изучения физико-химических свойств веществ</p>	<p><b>Знать:</b> основные подходы к выбору молекул-зондов для исследования кислотных центров поверхности и свойств нанесенных частиц металлов  <b>Знать:</b> типы химических реакторов и их особенности  <b>Владеть:</b> навыками планирования кинетического эксперимента, в том числе для гетерогенно-каталитических реакций  <b>Уметь:</b> применять знания для оценки экспериментальных возможностей современных экспериментальных методов</p>

	<b>СПК-3.С.2</b> Проводит экспериментальные исследования с использованием современных научных приборов	<b>Владеть:</b> навыками обработки экспериментальных результатов, полученных на современном научном оборудовании <b>Уметь:</b> рассчитывать кинетические параметры реакции и материальный баланс
<b>СПК-4.С.</b> Способен использовать физические и математические модели с учетом их возможностей и ограничений при обработке и интерпретации экспериментальных данных в избранной области физической химии	<b>СПК-4.С.1.</b> Выбирает адекватные физические и математические модели для описания физико-химических систем, проводит их параметризацию	<b>Знать:</b> возможности и ограничения математических моделей при обработке результатов <b>Владеть:</b> навыками использования программных средств для обработки массива экспериментальных данных
<b>СПК-5.С.</b> Способен проводить квантовохимические, термодинамические и кинетические расчеты с использованием современных программных комплексов и баз данных	<b>СПК-5.С.1.</b> Оценивает возможности и качество программных продуктов для выполнения квантовохимических, термодинамических и кинетических расчетов	<b>Уметь:</b> использовать программные продукты приборов для обработки данных и выполнения расчетов <b>Владеть:</b> навыками расчета кинетики гетерогенной каталитической реакции <b>Владеть:</b> навыками обработки массива экспериментальных данных

3. Объем дисциплины в зачетных единицах с указанием количества академических или астрономических часов, выделенных на контактную работу обучающихся с преподавателем (по видам учебных занятий) и на самостоятельную работу обучающихся:

*Объем дисциплины (модуля) составляет 3 зачетных единицы, всего 108 часа, из которых 58 часов составляет контактная работа студента с преподавателем (28 часов занятия лекционного типа, 28 часа – занятия семинарского типа, 2 часа – промежуточный контроль успеваемости), 50 часов составляет самостоятельная работа студента.*

4. Входные требования для освоения дисциплины (модуля), предварительные условия.

Обучающийся должен

**Знать:** основные законы в области неорганической, аналитической и физической химии

**Знать:** основные теоретические представления о катализе

**Уметь:** применять основные законы химии для обсуждения результатов научного исследования;

**Владеть:** основными химическими теориями, концепциями, законами, описывающими физико-химические явления

5. Содержание дисциплины (модуля), структурированное по темам.

Наименование и краткое содержание разделов и тем дисциплины (модуля), форма промежуточной аттестации по дисциплине (модулю)	Всего (часы)	В том числе								
		Контактная работа (работа во взаимодействии с преподавателем), часы из них						Самостоятельная работа обучающегося, часы из них		
		Занятия лекционного типа	Занятия семинарского типа	Групповые консультации	Индивидуальные консультации	Учебные занятия, направленные на проведение текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации	Всего	Выполнение домашних заданий	Подготовка рефератов и т.п..	Всего
Тема 1.		14	12				26	4		
Тема 2.		10	8			2	20	4		
Тема 3.		2	6				8	3		
Тема 4.		2	2				4	3		
Промежуточная аттестация <u>экзамен</u>	36									36
<b>Итого</b>	<b>108</b>	<b>28</b>	<b>28</b>			<b>2</b>	<b>58</b>	<b>14</b>		<b>50</b>

Содержание тем:

Тема 1.

Введение в методы исследования поверхности. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия для исследования гетерогенных катализаторов. Концентрации элементов в объеме и на поверхности. Физиче-

ские основы метода РФЭС. Количественный элементный анализ и анализ химического состояния в методе РФЭС. Химический сдвиг и сателлитная структура спектров. Примеры практического использования метода РФЭС для исследования катализаторов.

ИК-Фурье спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния в исследовании гетерогенных катализаторов. Центры адсорбции и катализа, определение понятия силы центров. Гидроксильный покров поверхности. Бренстедовские и льюисовские кислотные центры. Метод спектрального зонда, критерии выбора для кислотных и основных центров. Метод диффузного отражения. Преимущества и ограничения метода. Фотоакустический метод регистрации спектров, эмиссионная спектроскопия. Спектрокинетический метод *In situ*. Колебания кристаллической решетки, связь структуры цеолита и спектра в области колебаний решетки. Особенности гидроксильного покрова и типов центров разных цеолитов, центры на поверхности и в порах. Исследования кластеров металлов, катионов, сульфидов металлов с помощью ИК спектроскопии адсорбированного СО.

Физические основы метода спектроскопии комбинационного рассеяния. Применение метода для исследования структуры катализатора.

ЭПР- и ЯМР-спектроскопия в гетерогенном катализе. Идентификация структуры активных центров и определение кислотности поверхности, использование адсорбированных молекул-зондов. Методики *in situ* исследований.

Методы XAFS спектроскопии (XANES, EXAFS) для исследования активных центров гетерогенных катализаторов. Применение wavelet преобразования для выделения информации об окружении атома. Интерпретация результатов исследования и сопоставление данных, полученных различными методами исследования. Использование результатов физико-химических исследований для объяснения изменения каталитических свойств под действием реакционной среды.

Тема 2.

Кинетические методы для проведения и исследования параметров химических реакций, статические и проточные химические реакторы. Особенности экспериментального проведения гетерогенно-каталитических реакций и расчет кинетических параметров в реакторах различных типов. Комбинированные реакторы. Подходы к оптимизации реакторной схемы и повышению селективности образования целевого продукта. Реакторы с импульсной подачей реагентов.

Основы кинетики топохимических реакций. Кинетика дезактивации гетерогенных катализаторов. Исследование каталитической активности методами «отклика». Основы метода TAP (Temporal Analysis of Products). Неизотермические методы исследования гетерогенных катализаторов (ТПВ, ТПД, ТПО, ТПР). Магнитометрические методы исследования катализаторов, содержащих ферромагнетик.

Тема 3.

Подходы к анализу продуктов реакции. Применение хроматографических методов (ГХ, ВЭЖХ) для анализа продуктов реакции. Расчет материального баланса.

Тема 4.

Учет диффузии при изучении кинетики гетерогенно-каталитических реакций. Внешняя и внутренняя диффузии. Эффективность использования гранул гетерогенного катализатора. Промышленные реакторы. Экспериментальные особенности каталитических установок.

#### **6. Образовательные технологии:**

- применение компьютерных симуляторов, обработка данных на компьютерах, использование компьютерных программ, управляющих приборами;
- использование средств дистанционного сопровождения учебного процесса;
- преподавание дисциплин в форме авторских курсов по программам, составленным на основе результатов исследований научных школ МГУ.

Преподавание курса проводится в форме лекционных и семинарских занятий с использованием мультимедийных презентаций. Часть материала подается в форме задач и примеров. Занятия проводятся с привлечением результатов исследований, полученных непосредственно авторами программы. Примеры, демонстрации и задания составлены на основе реальных экспериментальных данных, способствующих глубокому пониманию и усвоению материала курса.

#### **7. Учебно-методические материалы для самостоятельной работы по дисциплине (модулю):**

программа курса, план занятий и перечень заданий для самостоятельной работы. По теме каждой лекции указывается материал в источниках из списков основной и вспомогательной литературы, а также из интернет-ресурсов.

#### **8. Ресурсное обеспечение:**

- Перечень основной и вспомогательной учебной литературы ко всему курсу

Со всех компьютеров МГУ организован доступ к полным текстам научных журналов и книг на русском и иностранных языках. Доступ открыт по IP-адресам, логин и пароль не требуются: <http://nbgmu.ru/>

#### **Основная литература**

Нефёдов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. Справочник. М: Химия, 1984. 256 с.

А.А Давыдов ИК-спектроскопия в химии поверхности окислов, Новосибирск, Наука, 1984, 245 с.

Дж. Стенсел. Спектроскопия комбинационного рассеяния в катализе, М., Мир, 1994.

Е.А. Паукштис. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном катализе, Новосибирск, Наука, 1992. 255 с.

Чокендорф И., Наймантсведрайт Х. «Современный катализ и химическая кинетика», ISBN: 978-5-91559-044-0. Издательство: Интеллект, 2010 г., 501 стр.

### **Дополнительная литература**

Франк-Каменецкий Д.А. Основы макрокинетики. Диффузия и теплопередача в химической кинетике, Учебник-монография. - 4-е изд. - Долгопрудный, Издательский Дом «Интеллект», 2008. — 408 с.

Handbook of Heterogeneous Catalysis, (G.Ertl, H.Knozinger and J.Weitkamp, Eds.), VCH Publ., 1997.

Thomas J.M., Thomas W. J. Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis» Wiley-VCH, 1996

Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy. Chigasaki: ULVAC-PHI, Inc., 1995. 261 p.

Материально-техническое обеспечение: для проведения занятий необходима аудитория, оснащенная техникой для показа презентаций.

9. Язык преподавания – русский

10. Преподаватели:

чл.-корр. РАН, д.х.н., Буряк Алексей Константинович  
доцент, к.х.н. Голубина Елена Владимировна  
доцент, к.х.н. Касьянов Иван Алексеевич  
в.н.с., к.х.н. Колягин Юрий Геннадьевич  
с.н.с., к.ф.-м.н. Маслаков Константин Игоревич  
в.н.с., д.х.н. Нестеренко Павел Николаевич  
м.н.с. Никифоров Александр Игоревич  
в.н.с., к.х.н. Попов Андрей Геннадиевич  
с.н.с., к.х.н. Смирнов Андрей Валентинович  
доцент, к.х.н. Фионов Александр Викторович  
с.н.с., к.х.н. Харланов Андрей Николаевич  
в.н.с., д.х.н. Чернавский Петр Александрович



### Фонды оценочных средств, необходимые для оценки результатов обучения

Текущий контроль знаний студента осуществляется в виде контрольных работ, небольших заданий и собеседований в ходе занятий.

Промежуточная аттестация по курсу проходит в виде устного экзамена, на котором проверяется достижение промежуточных индикаторов компетенций, перечисленных в п.2.

### Образцы оценочных средств для текущего контроля усвоения материала и промежуточной аттестации.

#### Примеры домашнего задания:

##### Пример №1.

Какими свойствами должна обладать молекула-зонд. Как оценить льюисовскую и бренстедовскую кислотность поверхности по ИК-спектрам молекул-зондов.

##### Пример №2.

Дайте качественную оценку льюисовским кислотным центрам поверхности по спектру адсорбированного монооксида углерода.

##### Пример №3.

Какие требования предъявляются к экспериментальным данным для определения кинетических параметров реакции? Предложите способы перевода реакции в кинетическую область.

##### Пример №4.

Перечислите основные факторы, которые необходимо учитывать при использовании хроматографического анализа продуктов. В каком случае для анализа эффективно использовать метод ВЭЖХ?

##### Пример №5.

Для проведения каталитического превращения чистый реагент А при давлении 3 атм и 30°C (120 ммоль/л) подают в реактор идеального смешения с различными скоростями потока. На выходе из реактора определяли концентрация не превратившегося исходного вещества ( $V=1$ л).

$v_0$ , л/мин	0,25	0,9	2	8
$C_A$ , ммоль/л	30	60	80	105

Из полученных экспериментальных данных определите порядок реакции и значение константы скорости. Какую информацию о катализаторе необходимо знать, чтобы из полученных данных рассчитать TOF?

**Пример экзаменационного задания:**

В работе сравнивали каталитические системы:

NiO/CeO<sub>2</sub>: никель наносили на оксид церия методом пропитки из нитрата никеля с последующим кальцинированием на воздухе при 600°C

NiO-CeO<sub>2</sub>: совместным осаждением Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>×6H<sub>2</sub>O и Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O с последующим кальцинированием на воздухе при 600 °С.

NiO-CeO<sub>2</sub>/C: совместным осаждением Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>×6H<sub>2</sub>O и Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>×6H<sub>2</sub>O на активированный уголь с последующим кальцинированием на воздухе при 600 °С.

Окисление СО проводили, пропуская смесь стехиометрического состава (СО+О<sub>2</sub> в He) через слой катализатора. Реакцию проводили при каждой температуре до достижения стационарного значения конверсии.

Сравните каталитическое поведение катализаторов. Предположите, с чем могут быть связаны различия в каталитической активности?

Какие еще физико-химические исследования необходимо провести для подтверждения выдвинутых предположений? Какие результаты Вы ожидаете получить в результате этих исследований?

(К заданию прилагаются кинетические кривые, зависимость конверсии от температуры и результаты физико-химических исследований: ТПВ, РФА, ПЭМ)

**Методические материалы для проведения процедур оценивания результатов обучения**

Шкала оценивания знаний, умений и навыков является единой для всех дисциплин (приведена в таблице ниже)

<b>ШКАЛА И КРИТЕРИИ ОЦЕНИВАНИЯ РЕЗУЛЬТАТА ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю)</b>				
Оценка \ Результат	2	3	4	5
Знания	Отсутствие знаний	Фрагментарные знания	Общие, но не структурированные знания	Сформированные систематические знания
Умения	Отсутствие умений	В целом успешное, но не систематическое умение	В целом успешное, но содержащее отдельные пробелы умение (допускает неточности не принципиального характера)	Успешное и систематическое умение
Навыки (владения)	Отсутствие навыков	Наличие отдельных навыков	В целом, сформированные навыки, но не в активной форме	Сформированные навыки, применяемые при решении задач

РЕЗУЛЬТАТ ОБУЧЕНИЯ по дисциплине (модулю)	ФОРМА ОЦЕНИВАНИЯ
<p><b>Знать:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Теоретические основы методов исследования поверхности катализаторов и способов анализа продуктов реакций.</li> <li>- Типы химических реакторов и их особенностей и проведения кинетических исследований.</li> <li>- Типичную конструкцию приборов для исследования поверхности катализаторов и требования к образцам.</li> <li>- возможности и ограничения математических моделей при обработке результатов</li> </ul>	<p>мероприятия текущего контроля успеваемости, устный опрос на экзамене</p>
<p><b>Уметь:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- самостоятельно составлять план приготовления и исследования гетерогенных катализаторов</li> <li>- оценить возможности методов РФЭС, ИК-, КР- спектроскопии, ЭПР, ЯМР, XAFS для анализа катализаторов.</li> <li>- сравнить возможности методов исследования применительно к катализаторам.</li> <li>- поставить задачу для исследования катализаторов методами анализа поверхности</li> <li>- грамотно планировать эксперимент по исследованию активных центров гетерогенных катализаторов</li> <li>- планировать эксперимент по исследованию каталитических свойств: получение кинетических данных и составу продуктов</li> <li>- применять знания для оценки экспериментальных возможностей современных экспериментальных методов</li> <li>- использовать программные продукты приборов для обработки данных и выполнения расчетов</li> </ul>	<p>мероприятия текущего контроля успеваемости, устный опрос на экзамене</p>
<p><b>Владеть:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- навыками поиска, критического анализа, обобщения и систематизации научной информации, постановки целей исследования и выбора оптимальных путей и методов их достижения</li> <li>- методами обработки экспериментальных результатов</li> <li>- навыками обработки экспериментальных результатов, полученных на современном научном оборудовании</li> <li>- навыками использования программных средств для обработки массива экспериментальных данных</li> </ul>	<p>мероприятия текущего контроля успеваемости, устный опрос на экзамене</p>