

Программа кандидатского экзамена по научной специальности

1.4.14 «Кинетика и катализ»

1. Вопросы кандидатского экзамена

1.1 Кинетика элементарных химических реакций

Скорость химической реакции. Кинетические уравнения элементарных химических реакций, закон действующих масс. Молекулярность, порядок и константа скорости реакции, уравнение Аррениуса, энергия активации и предэкспоненциальный множитель. Поверхность потенциальной энергии, теория активированного комплекса, свободная энергия активации, энтропия активации и объем активации.

Влияние растворителя на скорость элементарной химической реакции в растворе. Электростатическая и специфическая сольватация. Ионная сила и солевого эффект, их влияние на скорость реакции.

1.2 Общие представления о катализе

Определения катализа. Основные этапы развития представлений о катализе. Каталитические процессы в природе. Роль катализа в современной промышленности – химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей, биохимической и пищевой. Классификация катализаторов и каталитических процессов.

Основные причины каталитического действия. Промежуточные соединения в катализе, катализатор, как астехиометрический реагент Каталитический цикл. Новый реакционный путь, открываемый катализатором. Факторы, определяющие скорость каталитической реакции. Роль энергетического и структурного факторов при взаимодействии реагирующих веществ с катализатором. Эффекты компенсации и дополнительного связывания.

Методы и примеры построения кинетических уравнений каталитических реакций, их связь с механизмом реакции. Стационарное состояние различных форм каталитического комплекса. Стационарное кинетическое уравнение и способы его получения, квазистационарность, маршруты реакции, нестационарная кинетическая модель. Активность и стабильность катализаторов. Промоторы и каталитические яды (ингибиторы). Субстратная селективность, региоселективность и энантиоселективность. Влияние катализаторов на селективность параллельных, последовательных, последовательно-параллельных и других сложных реакций. Зависимость селективности от конверсии в сложных реакциях при участии катализаторов на отдельных стадиях.

1.3 Гомогенный катализ

Классификация гомогенных катализаторов, их активность и селективность. Нуклеофильный катализ (катализ основаниями Льюиса). Механизм и кинетика его в реакциях замещения, расщепления и присоединения. Факторы, определяющие эффективность нуклеофильного катализа.

Кислотный, электрофильный (катализ кислотами Льюиса) и основной катализ. Механизм кислотного и электрофильного катализа нуклеофильных и электрофильных реакций замещения, отщепления и присоединения. Механизм основного катализа. Количественная характеристика кислотно-основного взаимодействия. Жесткие и мягкие кислоты и основания. Абсолютная шкала кислотности, функции кислотности. Сверхкислоты как катализаторы. Скорости реакции кислот с основаниями. Специфический и общий кислотно-основной катализ. Особенности кинетики и механизм. Кислотность и каталитическая активность, уравнение Бренстеда.

Металлокомплексный катализ. Каталитически-активные комплексы металлов. Правила Хиггинса и Толмена. Модель Басоло-Пирсона. Правило Чатта. Элементарные стадии металлокомплексного катализа: диссоциация, присоединение и замещение лигандов, перенос электрона, внедрение по связи металл-лиганд, элиминирование, диссоциативное присоединение. Примеры механизмов реакций, катализируемых комплексами металлов: гидрирование, гидрокарбонилирование, карбонилирование; окисление и метатезис олефинов, изомеризация, олигомеризация и полимеризация олефинов. Катализаторы Циглера-Натта. Многоэлектронные процессы и катализ кластерами. Асимметрический каталитический синтез. Ферментативный катализ. Основные типы и функции ферментов. Основные характеристики ферментов (энзимов) как белковых макромолекул, а также рибозимов на основе РНК. Понятие активного центра, субстрата, кофактора, ингибитора. Локализация ферментов в органеллах, клетках и мембранах. Основные положения теории ферментативного катализа; энергетические и энтропийные параметры ферментативных процессов. Биомиметика и моделирование активных центров ферментов.

Кинетический анализ различных схем гомогенных каталитических реакций. Обработка кинетических данных по уравнениям с двумя неизвестными параметрами. Автокатализ. Кинетические закономерности металлокомплексного катализа и ферментативных реакций. Уравнение Михаэлиса-Ментен. Функция закомплексованности. Особенности обработки экспериментальных данных по кинетике ферментативных реакций.

Иммобилизованные гомогенные катализаторы и ферменты. Ионообменные полимеры и другие способы иммобилизации.

Особенности кинетики гомогенных каталитических гетерофазных реакций газ – жидкость и жидкость – жидкость. Кинетическая область гетерофазных реакций, ее признаки и экспериментальное подтверждение. Катализ межфазного переноса. Основные кинетические закономерности, методика эксперимента и обработки

кинетических данных. Кинетика гетерофазных реакций в переходной области при сравнительно медленной химической реакции без учета превращений в пограничной пленке. Диффузионная область гетерофазных реакций при мгновенной химической реакции. Явление ускорения массопередачи. Влияние гетерофазности на селективность реакций.

1.4 Гетерогенный катализ

Строение поверхности твердых тел и его влияние на каталитическую активность. Современные методы исследования структуры и состава поверхностного слоя твердых тел. Методы определения элементного состава катализаторов, спектральные и химические методы. Термогравиметрия (термография). Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ. Электронная микроскопия. Зондовая микроскопия: туннельная и атомно-силовая микроскопия. Масс-спектрометрия вторичных ионов. ЯМР-ВМУ-спектроскопия твердого тела, кросс-поляризация. ЯМР-томография. EXAFS, XAFS, XANES, SAXS, фотоэлектронная и оже-спектроскопия, ГР-спектроскопия. Магнитные методы исследования катализаторов. КР-спектроскопия. Электронная спектроскопия. Дифракция медленных электронов. Адсорбция как стадия гетерогенно-каталитической реакции. Природа адсорбционного взаимодействия. Физическая адсорбция и хемосорбция. Изотермы адсорбции. Теплота адсорбции и ее зависимость от степени заполнения поверхности. Простейшие типы адсорбционных слоев (Лэнгмюра, Брунауэра-Эммета-Теллера, Фрейндлиха). Неоднородность поверхности. Адсорбционные методы измерения поверхности катализатора и концентрации каталитически-активных центров. ИК-и УФ-спектроскопия в адсорбции и катализе. Пористая структура катализаторов, способы ее формирования и методы исследования. Ртутная порометрия. Степень использования поверхности пор катализатора. Оптимальная структура пор катализатора.

Типы гетерогенных катализаторов. Металлы и сплавы как катализаторы. Модели активных центров. Корреляция между каталитической активностью металлов и степенью участия d-электронов в образовании металлических связей. Локальные и коллективные электронные взаимодействия при хемосорбции и катализе на металлах и сплавах. Роль π -комплексов в катализе на металлах и сплавах. Структурно-чувствительные и структурно-нечувствительные каталитические реакции. Металлические катализаторы на носителях. Размерные эффекты, сильное взаимодействие металл-носитель. Скелетные катализаторы. Мембранные катализаторы. Зависимость каталитических свойств металлов от дисперсности частиц металла и от предварительной термообработки. Каталитические наноматериалы.

Катализ оксидами переходных металлов. Активные формы кислорода как окислителя, участие структурного кислорода, парциальное и полное окисление. Электронная трактовка хемосорбции и катализа на полупроводниках. Связь каталитической активности с положением уровня Ферми.

Гетерогенные катализаторы кислотной природы. Роль бренстедовских и

лююисовских кислотных центров в хемосорбции и катализе на оксидах алюминия, кремния и алюмосиликатах. Модифицированные и смешанные оксидные катализаторы. Цеолитные катализаторы, связь их активности с типом цеолита, наличием гидроксильных групп, природой и концентрацией введенных в цеолит ионов. Молекулярно-ситовые свойства цеолитных катализаторов.

Области протекания гетерогенно-каталитических реакций, их признаки и методы экспериментального подтверждения. Кинетическая область протекания гетерогенных каталитических реакций. Уравнение Лэнгмюра – Хиншельвуда. Кинетика реакций при сравнимых скоростях адсорбции и химической реакции на поверхности. Адсорбционная область катализа на однородной и неоднородной поверхности. Кинетика реакции при сравнимой скорости адсорбции и химической реакции на поверхности. Внешнедиффузионная и переходные с ней области катализа, кинетика реакций. Устойчивость внешнедиффузионной и переходной областей экзотермической гетерогенно-каталитической реакции. Внутريدиффузионная и переходные с ней области гетерогенного катализа, кинетика, фактор эффективности, модуль Тиле. Область протекания и селективность гетерогенных каталитических реакций.

Основные этапы, методы и стадии приготовления твердых катализаторов. Методы осаждения. Механизмы формирования и старения (кристаллизации) гидроксидов при коллоидно-химическом осаждении. Физико-химические аспекты золь-гель метода. Носители катализаторов. Методы нанесения. Капиллярный и диффузионный режимы пропитки. Материальный баланс адсорбционной пропитки. Однократная и многократная пропитка. Механизмы закрепления предшественников активного компонента на поверхности носителей. Электростатическая теория адсорбции ионов из водных растворов на поверхности оксидных носителей. Факторы, определяющие дисперсное состояние и распределение по зерну носителя активного компонента. Особенности приготовления нанесенных многокомпонентных катализаторов. Получение катализаторов методом механического смешения. Механохимический метод. Термическая обработка катализаторов. Закономерности формирования фазового состава и текстуры при термическом разложении солей и гидроксидов. Спекание пористых тел. Полиморфные превращения. Твердофазные реакции. Приготовление гетерогенизированных систем.

Поиск каталитических систем и методы исследования кинетики и селективности каталитических реакций, стабильности катализаторов и механизма катализа. Исследование кинетики гетерогенных каталитических реакций в периодических, проточных и проточно-циркуляционных реакторах, обработка экспериментальных данных. Методы определения состава исходных веществ и продуктов реакции. Хроматография. Хромато-масс-спектрометрия. Микрокаталитические реакторы. Комбинаторные методы в катализе, компьютерный поиск и банки данных. Спектральные и дифракционные методы *in-situ* в исследовании каталитических реакций. Изотопные методы в исследовании механизма катализа. Кинетический изотопный эффект. Изотопно-меченные соединения. Квантово-химические методы в катализе. Зонные и кластерные модели поверхности. Квантово-химические расчеты взаимодействия простых молекул с каталитическими центрами.

1.5 Основные промышленные каталитические процессы

Получение водорода и синтез-газа каталитической конверсией углеводородов. Синтез аммиака и метанола, синтез Фишера-Тропша. Гидрирование и дегидрирование органических соединений.

Полимеризация олефинов. Типы катализаторов и процессов.

Окисление неорганических соединений. Получение серной и азотной кислот.

Каталитические процессы окисления органических веществ, окислительный аммонолиз.

Каталитические процессы в нефтепереработке чистка. Изомеризация и алкилирование.

Гомогенно-каталитические промышленные процессы с использованием кислотных, электрофильных и металлокомплексных катализаторов.

Промышленное применение ферментов.

Экологический катализ. Природоохранные каталитические технологии.

2. Учебно - методическое и информационное обеспечение

2.1. Литература

а) основная литература:

1. Березин И.В., Мартинек К. Основы физической химии ферментативного катализа. М.: Высш. шк., 1977.
2. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1985.
3. Эмануэль Н.М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1984.
4. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986
5. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. Ч. 1-4. Новосибирск: Изд-во НГУ, 2002. Розовский А.Я. Катализ и реакционная среда. М.: Наука, 1988.
6. Панченков Г.М. Химическая кинетика и катализ: учебное пособие / Г.М. Панченков, В.П. Лебедев. - 3-е изд., испр. и доп. - М.: Химия, 1985. - 590 с.
7. Бендер М., Бергерон Р., Комияма М. Биоорганическая химия ферментативного катализа. М.: Мир, 1987.
8. Денисов Е.Т. Химическая кинетика: учебник / Е. Т. Денисов, О. М. Саркисов, Г. И. Лихтенштейн. - М.: Химия, 2000. - 566 с.
9. Бухаркина, Т.В. Химическая кинетика гомогенных реакций: учеб. пособие / Т.В. Бухаркина, Н.Г. Дигуров, А.Б. Юмашев. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2003. - 76 с: ил. - Библиогр.: с. 76.

10. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа: Учеб. пособие для студ. хим. фак. / В.М. Байрамов. Под ред. В.В.Лунина. - М.: Academia, 2003. - 252с.
11. Бухаркина Т. В. Химическая кинетика гетерогенных и гетерофазных процессов: учебное пособие / Т.В. Бухаркина, Н.Г. Дигуров, А.Б. Юмашев. - М.: РХТУ. Издат. центр, 2006. - 79 с.
12. Антонова Т.Л. Химическая кинетика: учебное пособие / Т.Л. Антонова. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. - 46 с.
13. Батыршин Н.Н., Харлампики Х.Э., Нуруллина Н.М. Химическая кинетика. Решение обратных задач: учебное пособие для вузов. 2-е изд., испр. и доп. – СПб.: Лань, 2020. – 176 с.

б) дополнительная литература:

1. Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами. М.: Мир, 1983.
2. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике, М.: 1987.
3. Хартри Ф. Закрепленные металлокомплексы. М.: Мир, 1989.
4. Шилов А.Е., Шульпин Г.Б. Активация и каталитические реакции углеводородов. М.: Наука, 1995.

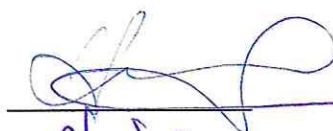
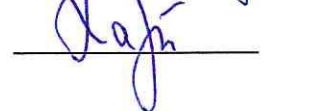
2.2. Программное обеспечение и Интернет-ресурсы

1. Электронный каталог УНИЦ КНИТУ: Режим доступа: <http://ruslan.kstu.ru/>
2. ЭБС «Лань»: Режим доступа: <https://e.lanbook.com>
3. Образовательная платформа «Юрайт»: Режим доступа: <https://urait.ru/>
4. ЭБС «Znanium.com»: Режим доступа: <http://znanium.com/>
5. ЭБС Университетская библиотека онлайн: Режим доступа: <http://biblioclub.ru/>
6. ЭБС IPRbooks: Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/>
7. ЭБС BOOK.RU: Режим доступа: <https://www.book.ru/>
8. Научная электронная библиотека <https://elibrary.ru/>

Разработчики программы:

Зав. кафедрой ОХТ, профессор

Профессор кафедры ОХТ

Улитин Н.В.

Харлампики Х.Э.