

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт нефтехимии и катализа
Российской академии наук

УТВЕРЖДАЮ:
Директор Института нефтехимии
и катализа РАН член-корр. РАН
_____ У.М. Джемилев
(протокол заседания Ученого совета Института
нефтехимии и катализа РАН
№ _____ от _____ 20 ____ г.)

ПРОГРАММА
вступительного экзамена в аспирантуру
по специальности 02.00.15-Кинетика и катализ

Программу составили:
д.х.н., проф. Кутепов Б.И.
к.х.н. доц. Григорьева Н.Г.

Уфа-2011

ПРОГРАММА
вступительного экзамена в аспирантуру
по специальности 02.00.15-Кинетика и катализ

1. Кинетика и механизм 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.

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

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.

Механизм каталитических реакций, каталитический цикл. Методы и примеры построения кинетических уравнений каталитических реакций, их связь с механизмом реакции. Стационарное состояние различных форм каталитического комплекса. 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.

3. Гомогенный катализ

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

Кислотный, электрофильный 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 метал-л-о-комплексного катализа: диссоциация, присоединение и замещение лигандов, перенос электрона, внедрение по связи металл-л-иганд, 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.

Кинетический анализ различных схем гомогенно-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 гомогенно-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 масс о пере дач и. Влияние гетерофазности на селективность реакций.

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. Терм о гравиметрия. 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. Корреляция между каталитической активностью металлов и степенью участия π -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. Скелетные катализаторы. Металлические катализаторы на носителях. Мембранные катализаторы. Зависимость каталитических свойств металлов от дисперсности частиц металла и от предварительной термообработки. Каталитические наноматериалы.

Катализ оксидами переходных металлов. Электронная трактовка хемосорбции и катализа на полупроводниках. Связь каталитической активности с положением уровня Ферми.

Гетерогенные катализаторы кислотной природы. Роль бренstedовских и льюисовских 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 гетерогенного катализа. Уравнение Лэнгмюра—Хиншельвуда. Кинетика реакций при сравнимых скоростях адсорбции к 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. Внутридиффузионная и переходные с ней области гетерогенного катализа, кинетика, фактор эффективности, модуль Тиле. Область протекания и селективность гетерогенно-каталитических реакций.

Методы приготовления гетерогенных катализаторов: осаждение, пропитка, кристаллизация, золь—гель-метод, 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. Факторы, определяющие дисперсность активного компонента. Молекулярный дизайн в катализе.

Поиск каталитических систем и методы исследования кинетики и селективности каталитических реакций, стабильности катализаторов и механизма катализа. Исследование кинетики гетерогенно-каталитических реакций в периодических, проточных и проточно-циркуляционных реакторах, обработка экспериментальных данных.

Микрокаталитические реакторы. Комбинаторные методы в катализе, компьютерный поиск и банки данных. Спектральные и дифракционные методы *m-эпи* 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.

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.

Окисление неорганических соединений. Получение серной и азотной кислот. Каталитические процессы окисления органических веществ, окислительный аммонолиз. Каталитические процессы в нефтепереработке. Каталитический крекинг, гидрокрекинг, риформинг, гидроочистка. Изомеризация и алкилирование.

Гомогенно-каталитические промышленные процессы с использованием кислотных, электрофильных и металл оком плексных катализаторов. Промышленное применение ферментов. Экологический катализ. Природоохранные каталитические технологии.

Основная литература

1. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986.

2. Березин И.В., Мартинек К. Основы физической химии ферментативного катализа. М.: Высш. шк., 1977.
3. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. М.: Химия, 2000.
4. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1985.
5. Эмануэль Н.М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1984.
6. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. Ч. I—4. Новосибирск: Изд-во НГУ, 2002.
7. Розовский АЛ. Катализ и реакционная среда. М.; Наука, 1988.

Дополнительная

1. Металлоорганическая химия переходных металлов / Дж. Коллмен, Л. Хигедас, Дж. Нортон, Р. Финке. В 2 ч. М.: Мир, 1989.
2. Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами. М.: Мир, 1983.
3. Хартри Ф. Закрепленные металлокомплексы. М.: Мир, 1989.
4. Шилов А.Е., Шутьпин Г.Б. Активация и каталитические реакции углеводородов. М.: Наука, 1995-
5. Уго Р. Аспекты гомогенного катализа. М.: Мир, 1973.