

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Пермский федеральный исследовательский центр  
Уральского отделения  
Российской академии наук

СОГЛАСОВАНО

директор «ИТХ УрО РАН»  
член-корреспондент РАН  
В.Н. Стрельников  
«21» марта 2022 г.

Утверждаю

Директор ПФИЦ УрО РАН  
академик РАН А.А. Барях

«21» марта 2022 г.



Программа кандидатского экзамена по специальности 1.4.14.  
«КИНЕТИКА И КАТАЛИЗ»

Пермь, 2022

### 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. Механизм элементарной химической реакции, поверхность потенциальной энергии. теория активированного комплекса, свободная энергия активации и объем активации.

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 уравнения 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. Закон зависимости селективности от конверсии в сложных реакциях при участии катализаторов на отдельных стадиях.

### 3. Гомогенный катализ

Классификация гомогенных 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. Жёсткие и мягкие кислоты и основания. Абсолютная шкала кислотности, функции кислотности. Сверхкислоты как катализаторы. Скорости реакций 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 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, её 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 учёта превращений в пограничной плёнке. Диффузионная область гетерофазных реакций при мгновенной химической реакции. Явление ускорения массопередачи. Влияние гетерофазности на селективность реакций.

#### **4. Гетерогенный катализ**

Строение поверхности твёрдых тел и его влияние на каталитическую активность. Современные методы исследования структуры и состава поверхностного слоя твёрдых тел. Методы определения элементного состава катализаторов, спектральные и химические методы. Термогравиметрия. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ. Электронная микроскопия. Зондовая микроскопия: туннельная и атомно-силовая микроскопия. Масс-спектрометрия вторичных ионов. ЯМР-ВМУ-спектроскопия твёрдых тел, кросс-поляризация. ЯМР-томография. EXAFS, XAFS, XANES, SAXS, фотоэлектронная и Оже-спектроскопия, ГР-спектроскопия. Магнитные методы исследования катализаторов. КР-спектроскопия. Электронная спектроскопия. Диффракция медленных электронов.

Адсорбция как стадия гетерогенно-каталитической реакции. Природа адсорбционного взаимодействия. Физическая адсорбция и хемосорбция. Изотермы адсорбции. Теплота адсорбции и её зависимость от степени заполнения поверхности. Простейшие типы адсорбционных слоёв (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 её 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 d-электронов в образовании металлических связей. Локальные и коллективные электронные взаимодействия при хемосорбции и катализе на металлах и сплавах. Роль  $\pi$ -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 брэнстедовских и люьюисовских 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 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. Внутридиффузионная и переходные с ней области гетерогенного катализа, кинетика, фактор эффективности, модуль Тиле. Области 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. Твёрдофазные реакции. Приготовление гидрогенизированных 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 *in-situ* в исследовании каталитических реакций. Изотопные методы в исследовании механизма катализа. Зонные и кластерные модели поверхности. Квантово-химические расчёты 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 в нефтепереработке. Каталитический крекинг, гидрокрекинг, риформинг, гидроочистка. Изамеризация и алкилирование.

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

Промышленное применение ферментов.

Экологический катализ. Природоохранные каталитические технологии.

Разработчик: д.х.н. Леснов А.Е. Леснов