

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

УТВЕРЖДАЮ  
Проректор по научной и  
инновационной работе

И.Г. Ибрагимов  
2024  
«



\* ПРОГРАММА  
кандидатского экзамена по научной специальности 1.4.14.  
Кинетика и катализ  
(химические науки)

Утверждена на заседании кафедры  
«Газохимия и моделирование химико-  
технологических процессов»  
Протокол заседания № 7 от 19.02.2024

Заведующий кафедрой \_\_\_\_\_ Э.Г. Теляшев

Уфа-2024

ПРОГРАММА  
кандидатского экзамена по научной специальности 1.4.14  
Кинетика и катализ  
(химические науки)

Раздел 1. Кинетика элементарных химических реакций

- 1.1 Скорость химической реакции.
- 1.2 Кинетические уравнения элементарных химических реакций, закон действующих масс.
- 1.3 Молекулярность, порядок и константа скорости реакции, уравнение Аррениуса, энергия активации и предэкспоненциальный множитель.
- 1.4 Поверхность потенциальной энергии, теория активированного комплекса, свободная энергия активации, энтропия активации и объем активации.
- 1.5 Влияние растворителя на скорость элементарной химической реакции в растворе.
- 1.6 Электростатическая и специфическая сольватация.
- 1.7 Ионная сила и солевой эффект, их влияние на скорость реакции.

Раздел 2. Общие представления о катализе

- 2.1 Определения катализа.
- 2.2 Основные этапы развития представлений о катализе.
- 2.3 Каталитические процессы в природе.
- 2.4 Роль катализа в современной промышленности - химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей, биохимической и пищевой.
- 2.5 Классификация катализаторов и каталитических процессов.
- 2.6 Основные причины каталитического действия. Промежуточные соединения в катализе, катализатор, как астехиометрический реагент

- 2.7 Каталитический цикл. Новый реакционный путь, открываемый катализатором.
- 2.8 Факторы, определяющие скорость каталитической реакции.
- 2.9 Роль энергетического и структурного факторов при взаимодействии реагирующих веществ с катализатором. Эффекты компенсации и дополнительного связывания.
- 2.10 Методы и примеры построения кинетических уравнений каталитических реакций, их связь с механизмом реакции.
- 2.11 Стационарное состояние различных форм каталитического комплекса.
- 2.12 Стационарное кинетическое уравнение и способы его получения, квазистационарность, маршруты реакции, нестационарная кинетическая модель.
- 2.13 Активность и стабильность катализаторов. Промоторы и каталитические яды (ингибиторы).
- 2.14 Субстратная селективность, региоселективность и энантиоселективность.
- 2.15 Влияние катализаторов на селективность параллельных, последовательных, последовательно-параллельных и других сложных реакций.
- 2.16 Зависимость селективности от конверсии в сложных реакциях при участии катализаторов на отдельных стадиях

### Раздел 3. Гомогенный катализ

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



3.5 Кислотный, электрофильный (катализ кислотами Льюиса) и основной катализ.

3.6 Механизм кислотного и электрофильного катализа нуклеофильных и электрофильных реакций замещения, отщепления и присоединения.

3.7 Механизм основного катализа. Количественная характеристика кислотно-основного взаимодействия.

3.8 Жесткие и мягкие кислоты и основания. Абсолютная шкала кислотности, функции кислотности.

3.9 Сверхкислоты как катализаторы. Скорости реакции кислот с основаниями.

3.10 Специфический и общий кислотно-основный катализ. Особенности кинетики и механизм.

3.11 Кислотность и каталитическая активность, уравнение Бренстеда.

3.12 Металлокомплексный катализ. Каталитически-активные комплексы металлов.

3.13 Правила Хиггинса и Толмена. Модель Басоло-Пирсона. Правило Чатга.

3.14 Элементарные стадии металлокомплексного катализа: диссоциация, присоединение и замещение лигандов, перенос электрона, внедрение по связи металл-лиганд, элиминирование, диссоциативное присоединение.

3.15 Примеры механизмов реакций, катализируемых комплексами металлов: гидрирование, гидрокарбонилирование, карбонилирование; окисление и метатезис олефинов, изомеризация, олигомеризация и полимеризация олефинов.

3.16 Катализаторы Циглера-Натта. Многоэлектронные процессы и катализ кластерами.

3.17 Асимметрический каталитический синтез.

3.18 Ферментативный катализ. Основные типы и функции ферментов. Основные характеристики ферментов (энзимов) как белковых макромолекул, а также рибозимов на основе РНК.

3.19 Понятие активного центра, субстрата, кофактора, ингибитора. Локализация ферментов в органеллах, клетках и мембранах. Основные положения теории ферментативного катализа; энергетические и энтропийные параметры ферментативных процессов.

3.20 Биомиметика и моделирование активных центров ферментов.

3.21 Кинетический анализ различных схем гомогенных каталитических реакций.

3.22 Обработка кинетических данных по уравнениям с двумя неизвестными параметрами.

3.23 Автокатализ.

3.24 Кинетические закономерности металлокомплексного катализа и ферментативных реакций.

3.25 Уравнение Михаэлиса-Ментен. Функция закомплексованности.

3.26 Особенности обработки экспериментальных данных по кинетике ферментативных реакций.

3.27 Имобилизованные гомогенные катализаторы и ферменты. Ионообменные полимеры и другие способы иммобилизации.

3.28 Особенности кинетики гомогенных каталитических гетерофазных реакций газ-жидкость и жидкость-жидкость.

3.29 Кинетическая область гетерофазных реакций, ее признаки и экспериментальное подтверждение.

3.30 Катализ межфазного переноса.

3.31 Основные кинетические закономерности, методика эксперимента и обработки кинетических данных.

3.32 Кинетика гетерофазных реакций в переходной области при сравнительно медленной химической реакции без учета превращений в пограничной пленке.



3.33 Диффузионная область гетерофазных реакций при мгновенной химической реакции.

#### Раздел 4. Гетерогенный катализ

4.1 Явление ускорения массопередачи. Влияние гетерофазности на селективность реакций.

4.2 Строение поверхности твердых тел и его влияние на каталитическую активность.

4.3 Современные методы исследования структуры и состава поверхностного слоя твердых тел.

4.4 Методы определения элементного состава катализаторов, спектральные и химические методы.

4.5 Термогравиметрия (термография).

4.6 Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ.

4.7 Электронная микроскопия. Зондовая микроскопия: туннельная и атомно-силовая микроскопия.

4.8 Масс-спектрометрия вторичных ионов. ЯМР-спектроскопия твердого тела, кроссполяризация. ЯМР-томография.

4.9 Фотоэлектронная и оже-спектроскопия.

4.10 Магнитные методы исследования катализаторов.

4.11 Электронная спектроскопия. Дифракция медленных электронов.

4.12 Адсорбция как стадия гетерогенно-каталитической реакции.

Природа адсорбционного взаимодействия.

4.13 Физическая адсорбция и хемосорбция.

4.14 Изотермы адсорбции. Теплота адсорбции и ее зависимость от степени заполнения поверхности.

4.15 Простейшие типы адсорбционных слоев (Лэнгмюра, Брунауэра-Эммета-Теллера, Фрейндлиха).

4.16 Неоднородность поверхности. Адсорбционные методы измерения поверхности катализатора и концентрации каталитически-активных центров.

- 4.17 ИК- и УФ-спектроскопия в адсорбции и катализе.
- 4.18 Пористая структура катализаторов, способы ее формирования и методы исследования. Ртутная порометрия.
- 4.19 Степень использования поверхности пор катализатора. Оптимальная структура пор катализатора.
- 4.20 Типы гетерогенных катализаторов. Металлы и сплавы как катализаторы.
- 4.21 Модели активных центров. Корреляция между каталитической активностью металлов и степенью участия d-электронов в образовании металлических связей.
- 4.22 Локальные и коллективные электронные взаимодействия при хемосорбции и катализе на металлах и сплавах. Роль p-комплексов в катализе на металлах и сплавах.
- 4.23 Структурно-чувствительные и структурно-нечувствительные каталитические реакции.
- 4.24 Металлические катализаторы на носителях. Размерные эффекты, сильное взаимодействие металл-носитель.
- 4.25 Скелетные катализаторы. Мембранные катализаторы.
- 4.26 Зависимость каталитических свойств металлов от дисперсности частиц металла и от предварительной термообработки.
- 4.27 Каталитические наноматериалы.
- 4.28 Катализ оксидами переходных металлов. Активные формы кислорода как окислителя, участие структурного кислорода, парциальное и полное окисление.
- 4.29 Электронная трактовка хемосорбции и катализа на полупроводниках.
- 4.30 Связь каталитической активности с положением уровня Ферми.
- 4.31 Гетерогенные катализаторы кислотной природы. Роль бренstedовских и льюисовских кислотных центров в хемосорбции и катализе на оксидах алюминия, кремния и алюмосиликатах.



- 4.32 Модифицированные и смешанные оксидные катализаторы.
- 4.33 Цеолитные катализаторы, связь их активности с типом цеолита, наличием гидроксильных групп, природой и концентрацией введенных в цеолит ионов. Молекулярно-ситовые свойства цеолитных катализаторов.
- 4.34 Области протекания гетерогенно-каталитических реакций, их признаки и методы экспериментального подтверждения.
- 4.35 Кинетическая область протекания гетерогенных каталитических реакций. Уравнение Лэнгмюра—Хиншельвуда.
- 4.36 Кинетика реакций при сравнимых скоростях адсорбции и химической реакции на поверхности.
- 4.37 Адсорбционная область катализа на однородной и неоднородной поверхности. Кинетика реакции при сравнимой скорости адсорбции и химической реакции на поверхности.
- 4.38 Внешнедиффузионная и переходные с ней области катализа, кинетика реакций.
- 4.39 Устойчивость внешнедиффузионной и переходной областей экзотермической гетерогенно-каталитической реакции.
- 4.40 Внутридиффузионная и переходные с ней области гетерогенного катализа, кинетика, фактор эффективности, модуль Тиле.
- 4.41 Область протекания и селективность гетерогенных каталитических реакций.
- 4.42 Основные этапы, методы и стадии приготовления твердых катализаторов. Методы осаждения.
- 4.43 Механизмы формирования и старения (кристаллизации) гидроксидов при коллоидно-химическом осаждении.
- 4.44 Физико-химические аспекты золь-гель метода.
- 4.45 Носители катализаторов. Методы нанесения. Капиллярный и диффузионный режимы пропитки.
- 4.46 Материальный баланс адсорбционной пропитки. Однократная и многократная пропитка.



4.47 Механизмы закрепления предшественников активного компонента на поверхности носителей.

4.48 Электростатическая теория адсорбции ионов из водных растворов на поверхности оксидных носителей.

4.49 Факторы, определяющие дисперсное состояние и распределение по зерну носителя активного компонента.

4.50 Особенности приготовления нанесенных многокомпонентных катализаторов.

4.51 Получение катализаторов методом механического смешения. Механохимический метод.

4.52 Термическая обработка катализаторов.

4.53 Закономерности формирования фазового состава и текстуры при термическом разложении солей и гидроксидов.

4.54 Спекание пористых тел.

4.55 Полиморфные превращения. Твердофазные реакции.

4.56 Приготовление гетерогенизированных систем.

4.57 Молекулярный дизайн в катализе.

4.58 Поиск каталитических систем и методы исследования кинетики и селективности каталитических реакций, стабильности катализаторов и механизма катализа.

4.59 Исследование кинетики гетерогенных каталитических реакций в периодических, проточных и проточноциркуляционных реакторах, обработка экспериментальных данных.

4.60 Методы определения состава исходных веществ и продуктов реакции.

4.61 Хроматография. Хромато-масс-спектрометрия  
Микрокаталитические реакторы.

4.62 Комбинаторные методы в катализе, компьютерный поиск и банки данных.

4.63 Спектральные и дифракционные методы *in-situ* в исследовании каталитических реакций.

4.64 Изотопные методы в исследовании механизма катализа.

4.65 Кинетический изотопный эффект.

4.66 Изотопно-меченные соединения.

4.67 Квантовохимические методы в катализе. Зонные и кластерные модели поверхности.

4.68 Квантовохимические расчеты взаимодействия простых молекул с каталитическими.

Раздел 5. Основные промышленные каталитические процессы

5.1 Получение водорода и синтез-газа каталитической конверсией углеводородов.

5.2 Синтез аммиака и метанола, синтез Фишера-Тропша.

5.3 Гидрирование и дегидрирование органических соединений.

5.4 Полимеризация олефинов. Типы катализаторов и процессов.

5.5 Окисление неорганических соединений. Получение серной и азотной кислот.

5.6 Каталитические процессы окисления органических веществ, окислительный аммонолиз.

5.7 Каталитические процессы в нефтепереработке чистка. Изомеризация и алкилирование.

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

5.9 Промышленное применение ферментов.

5.10 Экологический катализ. Природоохранные каталитические технологии.

Рекомендуемая литература.  
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 ГОГУ, 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., Комяма 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.

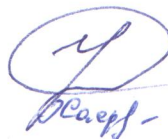


13. Батыршин Н.Н., Харлампили Х.Э., Нуруллина Н.М. Химическая кинетика. Решение обратных задач: учебное пособие для вузов. 2-е изд., испр. и доп. - СПб.: Лань, 2020.- 176 с. '

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., Шутьпин Г.Б. Активация и каталитические реакции углеводородов. М.: Наука, 1995.

Составители: доцент кафедры ГМХТП  
доцент кафедры ГМХТП



З.Р. Файзуллина  
С.Р. Хафизова