



**Федеральное агентство научных организаций (ФАНО)**  
**Федеральное государственное бюджетное учреждение науки**  
**Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского**  
**Российской академии наук**  
**(ИОХ РАН)**



«УТВЕРЖДАЮ»  
Директор Института  
М.П. Егоров  
«3» июля 2017 г.

**Рабочая программа дисциплины**

**Кинетика и катализ**

по направлению подготовки - 04.06.01 Химические науки  
(уровень подготовки кадров высшей квалификации)

для аспирантов ИОХ РАН

Направленность (профиль)

**02.00.15 – Кинетика и катализ**

Москва

2017 год

Рабочая программа составлена на основании федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по направлению подготовки кадров высшей квалификации 04.06.01 Химические науки, утвержденного приказом Министерства образования и науки Российской Федерации от 30.07.2014 № 869.

**Разработчик:**

заведующий лабораторией катализа  
нанесенными металлами и их оксидами  
д.х.н., профессор

А.Ю. Стахеев

Программа принята на заседании Ученого совета ИОХ РАН  
Протокол № от «13» июля 2017 г.

Ученый секретарь:

Кандидат химических наук  И.К. Коршевец

## **1. Цели и задачи освоения дисциплины**

Цели дисциплины: Подготовить аспирантов – физико-химиков к научно-исследовательской деятельности, связанной с разработкой и применением методов современного органического катализа в различных областях современной физической химии, нанотехнологий и синтеза новых материалов.

Задачи дисциплины: Создание углубленного представления о современном органическом катализе и его месте среди других химических наук, в материаловедении, в химической и нефтехимической промышленности. Освоение теоретических основ современного катализа, базовых принципов дизайна функциональных каталитических комплексов и методов их исследования, принципов создания новых катализаторов, и, как следствие, новых практически важных материалов. Формирование глубокого понимания общих закономерностей, описывающих изменение термодинамических функций в каталитических элементарных актах и сопутствующих физикохимических процессах. Обучение навыкам молекулярного дизайна и теоретического анализа результатов экспериментальных исследований в области современного органического катализа, методам планирования экспериментов и обработки их результатов, систематизирования и обобщения как уже имеющейся в литературе, так и самостоятельно полученной в ходе исследований информации.

## **2. Место дисциплины в структуре ООП.**

Настоящая дисциплина «Кинетика и катализ» - модуль основной профессиональной образовательной программы высшего образования – программы подготовки научно-педагогических кадров в аспирантуре по направлению подготовки 04.06.01 – Химические науки по профилю 02.00.15 - Кинетика и катализ.

Курс “Кинетика и Катализ” для аспирантов знакомит с системой основных научных знаний и методов исследований в области гомогенного и гетерогенного катализа. В основу курса положены следующие дисциплины: катализ, кинетика химических реакций. Эти знания могут быть использованы специалистами в их деятельности в различных научных, народнохозяйственных и учебных организациях.

Обучающийся по данной дисциплине должен иметь фундаментальные представления по физической химии. Для изучения данной дисциплины необходимо высшее образование с освоением базового курса физической химии и базового или спецкурса «Катализ» для химических специальностей.

## **3. Требования к результатам освоения дисциплины.**

В рамках данной дисциплины углубляются и развиваются следующие компетенции:

### ***Универсальные компетенции:***

способность проектировать и осуществлять комплексные исследования, в том числе междисциплинарные, на основе целостного системного научного мировоззрения с использованием знаний в области истории и философии науки (УК-2);

### **Общепрофессиональные компетенции:**

способность самостоятельно осуществлять научно-исследовательскую деятельность в физической химии с использованием современных методов исследования и информационно-коммуникационных технологий (ОПК-1).

### **Профессиональные компетенции:**

способность организовывать проведение экспериментов и испытаний, проводить их обработку и анализировать их результаты, обобщать в виде научных статей для ведущих профильных журналов (ПК-3);

готовность к созданию новых экспериментальных установок для проведения лабораторных практикумов, к разработке учебно-методической документации для проведения учебного процесса (ПК-4).

## **4. Структура и содержание дисциплины.**

Общая трудоемкость дисциплины составляет 7 зачетных единиц (252 часа).

Дисциплина изучается на 1-м году аспирантуры. Дисциплина состоит из 5 разделов. 4.1.

### **Структура дисциплины.**

№ п/п	Наименование дисциплины	Объем учебной работы (в часах)						Вид итогового контроля	
		Всего	аудит.	Из аудиторных			КСР.		Сам. работа
				Лекц.	Лаб.	Прак.			
1	Кинетика и катализ	252	172	72	-	60	18	102	экзамен

### **4.2. Содержание дисциплины**

#### **4.2.1. Разделы дисциплины и виды занятий**

№ п/п	Раздел дисциплины	Виды учебной работы, и трудоемкость (в часах)				Самостоятельная работа
		Лек.	Лаб.	Пр.	КСР	
1	Кинетика и механизмы элементарных химических реакций	10	-	16	6	24
2	Общие представления о катализе	8	-	8		16
3	Гомогенный катализ	20	-	10		16
4	Гетерогенный катализ	20	-	10	6	24
5	Основные промышленные каталитические процессы	14	-	16	6	22

## 4.2.2 Содержание разделов дисциплины

### Содержание лекционного курса:

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела (темы)	Форма проведения занятий
1	<b>Кинетика и механизмы элементарных химических реакций</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Скорость химической реакции.</li> <li>2. Кинетические уравнения элементарных химических реакций, закон действующих масс.</li> <li>3. Элементарный акт реакции.</li> <li>4. Соотношение скоростей стадий в многостадийных процессах.</li> <li>5. Влияние растворителя на химическую реакцию.</li> </ol>	Лекции
2	<b>Общие представления о катализе</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Определения катализа.</li> <li>2. Основные этапы развития представлений о катализе.</li> <li>3. Механизм каталитических реакций, каталитический цикл.</li> <li>4. Субстратная селективность, региоселективность и энантиоселективность.</li> <li>5. Промоторы и каталитические яды (ингибиторы).</li> </ol>	Лекции
3	<b>Гомогенный катализ</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Классификация гомогенных катализаторов</li> <li>2. Нуклеофильный катализ.</li> <li>3. Кислотный, электрофильный и основной катализ. Жесткие и мягкие кислоты и основания.</li> <li>4. Металлокомплексный катализ.</li> <li>5. Ферментативный катализ.</li> <li>6. Автокатализ.</li> <li>7. Имобилизованные гомогенные катализаторы и ферменты.</li> <li>8. Катализ межфазного переноса.</li> </ol>	Лекции
4	<b>Гетерогенный катализ</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 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, физические, спектральные и химические методы. Адсорбция как стадия гетерогенно-каталитической реакции. Природа адсорбционного взаимодействия. Физическая адсорбция и хемосорбция.</li> <li>2. Типы гетерогенных катализаторов.</li> <li>3. Гетерогенные катализаторы кислотной природы. Квантово-химические расчеты взаимодействия простых молекул с каталитическими центрами.</li> <li>4. Кинетический изотопный эффект.</li> <li>5. Методы приготовления гетерогенных катализаторов: осаждение, пропитка, кристаллизация, золь – гель метод, механохимический метод.</li> </ol>	Лекции
5	<b>Основные промышленные</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Получение водорода и синтез-газа каталитической конверсией углеводородов. Синтез аммиака и метанола, синтез Фишера-Тропша. Гидрирование и</li> </ol>	Лекции

<b>каталитические процессы</b>	<p>дегидрирование органических соединений</p> <p>2. Окисление органических и неорганических соединений. Каталитические процессы в нефтепереработке.</p> <p>3. Промышленное применение ферментов.</p> <p>4. Экологический катализ. Природоохранные каталитические технологии.</p>	
--------------------------------	--	--

**Содержание семинаров и практического курса:**

№ п/п	Наименование раздела дисциплины	Содержание раздела (темы)	Форма проведения занятий
1	<b>Кинетика и механизмы элементарных химических реакций</b>	<p>Скорость химической реакции. Кинетические уравнения элементарных химических реакций, закон действующих масс. Элементарный акт реакции. Механизм элементарной химической реакции, поверхность потенциальной энергии, теория активированного комплекса, свободная энергия активации, энтропия активации и объем активации. Молекулярность, порядок и константа скорости реакции, уравнение Аррениуса, энергия активации и предэкспоненциальный множитель. Теория абсолютных скоростей: реакции и области ее применения.</p> <p>Соотношение скоростей стадий в многостадийных процессах. Лимитирующая стадия. Протекание реакции без лимитирующей стадии. Стационарное и квазистационарное протекание реакций. Условие стационарности. Скорость реакции и изменение свободной энергии.</p> <p>Влияние растворителя на скорость элементарной химической реакции в растворе. Электростатическая и специфическая сольватация. Ионная сила и соленой эффект, их влияние на скорость реакции.</p>	Семинары, практические работы
2	<b>Общие представления о катализе</b>	<p>Определения катализа. Основные этапы развития представлений о катализе. Каталитические процессы в природе. Роль катализа в современной промышленности – химической, нефтехимической и нефтеперерабатывающей, биохимической и пищевой.</p> <p>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.</p>	Семинары, практические работы

3	<p><b>Гомогенный катализ</b></p>	<p>Классификация гомогенных катализаторов, их активность и селективность.</p> <p>Нуклеофильный катализ. Механизм и кинетика его в реакциях замещения, расщепления и присоединения. Факторы, определяющие эффективность нуклеофильного катализа.</p> <p>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-основный катализ. Особенности кинетики и механизм. Кислотность и каталитическая активность, уравнение Бренстеда.</p> <p>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.</p> <p>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.</p> <p>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.</p> <p>Иммобилизованные гомогенные катализаторы и ферменты. Ионообменные полимеры и другие способы иммобилизации.</p> <p>Особенности кинетики гомогенно-каталитических гетерофазных реакций газ - жидкость и жидкость – жидкость.</p>	<p>Семинары, практические работы</p>
---	----------------------------------	---	--------------------------------------

		<p>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.</p>	
4	<p><b>Гетерогенный катализ</b></p>	<p>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. 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.</p> <p>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.</p> <p>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 π-комплексов в катализе на металлах в сплавах. Скелетные катализаторы. Металлические катализаторы на носителях. Мембранные катализаторы. Зависимость каталитических свойств металлов от дисперсности частиц металла и от предварительной термообработки. Каталитические наноматериалы.</p> <p>Катализ оксидами переходных металлов. Электронная трактовка хемосорбции и катализа на полупроводниках. Связь каталитической активности с положением уровня Ферми.</p> <p>Гетерогенные катализаторы кислотной природы. Роль</p>	<p>Семинары, практические работы</p>

		<p>бренстедовских 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.</p> <p>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. Область протекания и селективность гетерогенно-каталитических реакций.</p> <p>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.</p> <p>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 <i>in-situ</i> 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.</p>	
5	<b>Основные промышленные катали-</b>	<p>Получение водорода и синтез-газа каталитической конверсией углеводородов. Синтез аммиака и метанола, синтез Фишера-Тропша. Гидрирование и дегидрирование органических соединений</p>	Семинары, практические работы

	<b>тические процессы</b>	<p>Окисление неорганических соединений. Получение серной и азотной кислот. Каталитические процессы окисления органических веществ, окислительный аммонолиз.</p> <p>Каталитические процессы в нефтепереработке. Каталитический крекинг, гидрокрекинг, риформинг, гидроочистка. Изомеризация и алкилирование.</p> <p>Гомогенно-каталитические промышленные процессы с использованием кислотных, электрофильных и металлокомплексных катализаторов.</p> <p>Промышленное применение ферментов.</p> <p>Экологический катализ. Природоохранные каталитические технологии.</p>	
--	--------------------------	---	--

## 5. Образовательные технологии

1. Активные образовательные технологии: лекции, семинары и практические работы.
2. Сопровождение лекций визуальным материалом в виде слайдов, подготовленных с использованием современных компьютерных технологий (программный пакет презентаций MsPowerpoint), проецируемых на экран с помощью видеопроектора, а также результатов компьютерного моделирования физикохимических процессов.
3. Проведение практических работ в научной лаборатории, участие обучаемых в научной работе и выполнении исследовательских проектов.
4. Использование специального программного обеспечения и интернет-ресурсов для обучения в ходе практических и самостоятельных работ.

## 6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы аспирантов. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины.

Виды самостоятельной работы: в домашних условиях, в читальном зале библиотеки, на компьютерах с доступом к базам данных и ресурсам Интернет, в лабораториях с доступом к лабораторному оборудованию и приборам.

Самостоятельная работа подкрепляется учебно-методическим и информационным обеспечением, включающим учебники, учебно-методические пособия, конспекты лекций, учебное и научное программное обеспечение, ресурсы Интернет.

Форма контроля знаний – три контрольных и экзамен в конце курса, включающий теоретические вопросы и задачу.

### 6.1. Примеры заданий для самостоятельных работ:

1. По адсорбции азота измеряются удельная поверхность и распределение пор по размерам у твердого тела, имеющего поры диаметром от 10 до 30 нм. Удельная поверхность рассчитывается как по стандартной процедуре БЭТ, так и путем

суммирования поверхности пор в соответствии с установленным распределением пор по размерам (разд. 5.2).

а) На изотерме адсорбции азота имеется гистерезис. Какая из ветвей изотермы - адсорбционная или десорбционная - даст при расчете большее значение удельной поверхности?

б) Удельная поверхность, рассчитанная из распределения пор по размерам с использованием десорбционной ветви изотермы, больше, чем рассчитанная по методу БЭТ. Объясните, чем это обусловлено, если предположить, что все результаты измерения точны.

**Таблица 3**

Свободный объем таблетки	S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г
0,79	987
0,64	933
0,53	890
0,45	795
0,37	839

2. В таблице 3 приведены данные по измерению удельной поверхности таблеток мелкодисперсного углерода, приготовленных прессованием при различном давлении. Считая, что определение удельной поверхности по методу БЭТ в этом случае вполне приемлемо, объясните, почему с увеличением степени сжатия удельная поверхность сначала уменьшается, а затем вновь растет.

3. Распределение пор по размерам у некоего катализатора с большой удельной поверхностью определяется методом порометрии. Причем один раз катализатор берется в виде таблеток (5 мм), а другой - в виде мелких гранул, например, размером 0,8 мм, полученных осторожным дроблением таблеток. Средний размер пор у таблетированного катализатора оказался значительно меньше. Объясните, чем это вызвано.

4. Методом БЭТ по адсорбции криптона определяется удельная поверхность пленок оксида цинка, образующихся на поверхности металлической меди. Каждый исследуемый образец состоит из 25 медных дисков (диаметр 5 см, толщина 0,05 мм), помещенных внутрь специального контейнера так, чтобы они не касались друг друга. Пленки оксида меди получают многократным последовательным окислением и восстановлением медных дисков. Толщина пленок составляет от 100 до 300 нм. Площадь, занимаемая распорками между дисками, пренебрежимо мала.

В табл. Б.4 приведены данные, полученные для трех различных образцов оксида цинка.

**Таблица Б.4**

Объем адсорбированного газа (НТД), см <sup>3</sup>	Равновесное давление над образцом, Па
I	
0,0301	37,2
0,0349	51,2
0,0383	61,8
0,0426	76,4
0,0475	89,4

Поверхность, занимаемую одной молекулой аргона, можно принять равной 0,195 нм<sup>2</sup>.

а) Какова рассчитанная по методу БЭТ удельная поверхность каждого из образцов?

б) Обсудите полученные результаты.

5. Обнаружено, что при восстановлении водородом мелких частичек оксида никеля NiO скорость восстановления сначала возрастает, достигая максимума при 50%-ном восстановлении, а затем вновь падает. Для полного восстановления может потребоваться довольно значительное время. Объясните, что происходит в рассматриваемом случае.

6. Этилен получают термическим крекингом приблизительно при атмосферном давлении различного углеводородного сырья, начиная с газового конденсата, содержащего в основном этан и пропан, и кончая широкими бензиновыми фракциями нефти и тяжелыми углеводородами. Перед последующим фракционированием образовавшейся смеси продуктов давление поднимают приблизительно до 1,3 МПа. В ходе термического крекинга образуются также небольшие количества ацетиленовых и других ненасыщенных соединений. Перед использованием этилена в процессах химического синтеза эти примеси необходимо удалить. Обычно их содержание не должно превышать 5 млн. д. С этой целью чаще всего проводят селективное гидрирование, пропуская продукты крекинга над неподвижным слоем катализатора. При очистке углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> можно гидрировать как легкую фракцию первичного разделения продуктов крекинга, так и фракцию, образующуюся при окончательном разделении продуктов крекинга. Типичный состав этих двух фракций представлен в табл. Б.5.

Таблица Б.5

Газ	Легкая фракция, %	Конечная фракция, %
H <sub>2</sub>	19,0	
CH <sub>4</sub>	30,0	0,25
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	40,0	98,5
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	10,0	1,0
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,1	0,25
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	0,9	-

$P_o$  (давление насыщенных паров жидкого криптона) = 505 кПа

Ш

0,0197	30,8
0,0309	48,5
0,0369	73,0
0,0375	90,2
0,0424	106
$P_o = 421$ Па	

П

0,0133	37,8
0,0183	58,1
0,0198	75,8
0,0200	91,8
0,0205	108
$P_o = 384$ Па	

Во фракции первичного разделения обычно содержатся также небольшие количества соединений серы, CH<sub>3</sub>C≡CH и H<sub>2</sub>C=C=CH<sub>2</sub>. При гидрировании фракции, образующейся при окончательном разделении продуктов крекинга, в смесь необходимо добавлять дополнительное количество водорода, обычно в два раза больше стехиометрического по отношению к C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

а) Сравните оба способа гидрирования примесей ацетиленовых углеводородов и объясните преимущества каждого из них.

- 1) Предложите возможные катализаторы и носители.
- 2) Как выбор способа гидрирования может повлиять на выбор катализатора?
- 3) Какие кажущиеся энергии активации для используемых катализаторов более предпочтительны - большие или маленькие - или их выбор не важен?

7. Жидкое органическое соединение гидрируют в автоклаве с использованием мелкодисперсного катализатора 5 % палладия/углеродный носитель. Сам углеродный носитель неактивен в этой реакции, однако при его добавлении в автоклав в количестве, в 3-5 раз большем, чем количество катализатора, реакция заканчивается значительно быстрее. Объясните, чем это обусловлено.

8. Проводится поиск катализатора гидрирования специфического сырья на одном из заводов. Катализаторы исследуют в простом лабораторном автоклаве, в который их загружают в виде порошка или в мелкораздробленном виде. Стандартная процедура испытания катализатора заключается в следующем. К 50 см<sup>3</sup> сырья добавляют 0,1 г катализатора и измеряют скорости поглощения водорода в течение определенного промежутка времени. В ходе эксперимента содержимое автоклава перемешивают. Цель эксперимента - обнаружить наиболее активный катализатор. Для каждого катализатора результаты хорошо воспроизводимы, однако во многих случаях, когда количество катализатора удваивается, скорость реакции возрастает в 4 -6 раз. Объясните, чем это вызвано.

9. Реакция гидрирования типа  $A + H_2 \rightarrow B$  проводится в паровой фазе в реакторе с неподвижным слоем катализатора при 300°C и атмосферном давлении. Реагент А - очень чистое органическое вещество. Для того чтобы избежать больших затрат на очистку, желательно получить вещество В также как можно более чистым, поэтому реакция должна быть высокоселективна по отношению к веществу В. Катализатор, представляющий собой платину, нанесенную на оксид алюминия, проявляет в лабораторных условиях селективность, равную 99,5%. При этом образуются только следовые количества других веществ. Однако продолжительность работы этого катализатора по непонятным причинам невелика. Опытный специалист по производству катализаторов полагает, что используемый при приготовлении катализатора оксид алюминия медленно разрушается в ходе процесса, и предлагает применять *стабилизированный оксид алюминия*, содержащий 0,5-2 % оксида кремния. Такой материал высоко эффективен в качестве носителя при проведении других процессов гидрирования. Что вы думаете по этому поводу?

10. В одном из процессов превращения бутилена в бутадиен смесь бутилена и водяного пара пропускают над никелькальцийфосфатным катализатором при температуре около 600°C и давлении несколько выше атмосферного. Этот катализатор готовят в хорошо перемешиваемом проточном реакторе путем слияния потока водного раствора аммиака и потока, содержащего соли кальция и никеля и ортофосфат. Скорости потоков и концентрации веществ в них выбирают такими, чтобы рН образующейся смеси равнялся приблизительно 8. Образующийся при этом гелеподобный осадок фильтруется, промывается, высушивается, размельчается и прессуется в таблетки необходимого размера и требуемой формы.

Различные партии катализатора могут отличаться по своим свойствам из-за изменения условий их приготовления, высушивания и таблетирования. Установлено, что плотность наилучших катализаторов, спрессованных в таблетки одинаковой формы, равняется от 0,95 до 1,1 г/см<sup>3</sup>. Более плотные катализаторы менее активны, а менее плотные, хотя и

проявляют большую активность, менее селективны, т. е. на них образуется больше побочных продуктов в расчете на 1 моль прореагировавшего бутилена. Объясните, чем это вызывается.

11. Для проведения некой реакции, идущей в восстановительных условиях, пригодны два серебряных катализатора. Катализатор А получают разложением оксалата серебра  $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$  в печи в потоке сухого азота. Катализатор В получают аналогичным образом, но из нитрата серебра  $\text{AgNO}_3$ . В обоих случаях исходные порошки нагревают в печи в тиглях. Катализатор А в исходном состоянии менее активен (на единицу массы), чем катализатор В, однако в ходе процесса активность последнего падает быстрее. Поэтому, например, после 20 ч работы активность катализатора В составляет только одну пятую активности катализатора А.

Определение активности обоих катализатором проведется одинаково, кинетические выражения и кажущиеся энергии активации для скорости исследуемой реакции в обоих случаях одинаковы. Катализатор А имеет черный цвет, в то время как катализатор В - серебристо-белый.

Объясните, чем обусловлено различие.

## 6.2. Примеры вопросов и задач контрольных работ и экзамена:

### Вопросы рубежного контроля № 1

1. Скорость химической реакции. Кинетические уравнения элементарных химических реакций, закон действующих масс.
2. Молекулярность, порядок и константа скорости реакции, уравнение Аррениуса, энергия активации и предэкспоненциальный множитель. Влияние температуры на скорость химических реакций.
3. Связь термодинамики и кинетики. Границы применения уравнения Аррениуса.
4. Опытная энергия активации и ее определение на основе экспериментальных данных.
5. Теория активных столкновений в газе. Число активных столкновений.
6. Теория активированного комплекса. Поверхность потенциальной энергии. Свойства активного комплекса.
7. Сравнение теорий активных столкновений и активированного комплекса для бимолекулярных реакций.
8. Определение катализа. Виды катализа. Основные этапы развития представлений о катализе. Каталитические процессы в природе. Механизм каталитической реакции, каталитический цикл.
9. Активность и стабильность катализаторов. Промоторы и каталитические яды (ингибиторы). Влияние катализаторов на селективность параллельных, последовательных, последовательно-параллельных и других сложных реакций.
10. Адсорбция как стадия гетерогенно-каталитической реакции. Природа адсорбционного взаимодействия. Физическая адсорбция и хемосорбция.
11. Изотермы адсорбции. Теплота адсорбции и ее зависимость от степени заполнения поверхности. Адсорбция простых молекул на поверхности переходных металлов. Адсорбция  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{H}_2$ .
12. Неоднородность поверхности. Адсорбционные методы измерения поверхности катализатора и концентрации каталитически-активных центров. ИК- и УФ-спектроскопия в адсорбции и катализе.

13. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций. Механизм Ленгмюра-Хиншельвуда
14. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций. Механизм Ридила-Или
15. Простейшие типы адсорбционных слоев (Лэнгмюра, Брунауэра -Эммета -Теллера, Фрейндлиха).
16. Мультиплетная теория гетерогенного катализа. Понятие о структурной чувствительности реакций. Реакции гидрирования и гидрогенолиза на сплавах и нанесенных катализаторах. Влияние дисперсности на каталитическую активность.

### **Вопросы рубежного контроля № 2**

1. Кислотный и основной катализ. Механизм кислотного и основного катализа. Количественная характеристика кислотно-основного взаимодействия. Жесткие и мягкие кислоты и основания. Сверхкислоты. Специфический и общий кислотно-основный катализ. Особенности кинетики и механизм.
2. Металлокомплексный катализ. Каталитически-активные комплексы металлов. Примеры механизмов реакций, катализируемых комплексами металлов: гидрирование, окисление, изомеризация.
3. Типы гетерогенных катализаторов. Металлы и сплавы как катализаторы. Корреляция между каталитической активностью металлов и степенью участия d-электронов в образовании металлических связей.
4. Методы приготовления гетерогенных катализаторов: осаждение, пропитка, кристаллизация, золь-гель метод, механохимический метод. Термическая обработка катализаторов. Факторы, определяющие дисперсность активного компонента.
5. Пористая структура катализаторов, способы ее формирования и методы исследования. Ртутная порометрия. Степень использования поверхности пор катализатора. Оптимальная структура пор катализатора.
6. Катализ оксидами переходных металлов. Электронная трактовка хемосорбции и катализа на полупроводниках. Связь каталитической активности с положением уровня Ферми.
7. Гетерогенные катализаторы кислотной природы. Роль брэнстедовских и льюисовских кислотных центров в хемосорбции и катализе на оксидах алюминия, кремния и алюмосиликатах.
8. 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.
9. Области протекания гетерогенно-каталитических реакций, их признаки и методы экспериментального подтверждения.
10. Исследование кинетики гетерогенно-каталитических реакций в периодических, проточных и проточно-циркуляционных реакторах, обработка экспериментальных данных.
11. 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.
12. Спектральные и дифракционные методы in-situ в исследовании каталитических реакций.

13. Изотопные методы в исследовании механизма катализа. Кинетический изотопный эффект. Изотопно-меченные соединения. Квантово-химические методы в катализе.

### **Вопросы рубежного контроля № 3**

1. Реакции окисления. Полное и частичное окисление. Механизм каталитического окисления Марса - ван Кревелена.
2. Получение водорода и синтез-газа каталитической конверсией углеводородов.
3. Синтез аммиака. Термодинамика и механизм процесса. Катализаторы процесса. Структурная чувствительность реакции
4. Синтез Фишера-Тропша. Механизмы процесса (диссоциативный и ассоциативный). Распределение продуктов синтеза по молекулярной массе. Распределение Шульца-Флори Гидрирование и дегидрирование органических соединений.
5. Окисление неорганических соединений. Получение серной и азотной кислот.
6. Окисление этилена в этиленоксид. Катализатор и механизм процесса по Килти-Захтлеру и Ван Сантену
7. Каталитические процессы в нефтепереработке. Реакция каталитического крекинга: катализаторы, технологическое оформление и механизм процесса.
8. Каталитические процессы в нефтепереработке. Реакция изомеризации линейных алканов: катализаторы, технологическое оформление и механизм процесса.
9. Экологический катализ. Каталитическая нейтрализация выхлопных газов автотранспорта. Реакции и катализаторы. Окисление СО и механизм реакции на Pt и оксидном катализаторах. Окисление углеводородов.
10. Окисление пропилена в акролеин. Катализаторы и механизм процесса. Функции различных компонентов катализатора на примере.

### **Вопросы выходного контроля (экзамен)**

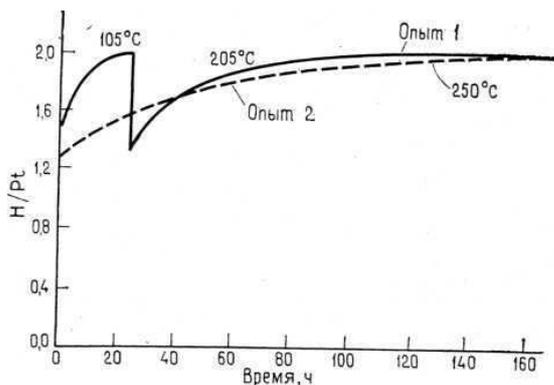
1. Скорость химической реакции. Кинетические уравнения элементарных химических реакций, закон действующих масс.
2. Молекулярность, порядок и константа скорости реакции, уравнение Аррениуса, энергия активации и предэкспоненциальный множитель. Влияние температуры на скорость химических реакций.
3. Связь термодинамики и кинетики. Границы применения уравнения Аррениуса.
4. Опытная энергия активации и ее определение на основе экспериментальных данных.
5. Теория активных столкновений в газе. Число активных столкновений.
6. Теория активированного комплекса. Поверхность потенциальной энергии. Свойства активного комплекса.
7. Сравнение теорий активных столкновений и активированного комплекса для бимолекулярных реакций.
8. Определение катализа. Виды катализа. Основные этапы развития представлений о катализе. Каталитические процессы в природе. Механизм каталитической реакции, каталитический цикл.
9. Активность и стабильность катализаторов. Промоторы и каталитические яды (ингибиторы). Влияние катализаторов на селективность параллельных, последовательных, последовательно-параллельных и других сложных реакций.

10. Адсорбция как стадия гетерогенно-каталитической реакции. Природа адсорбционного взаимодействия. Физическая адсорбция и хемосорбция.
11. Изотермы адсорбции. Теплота адсорбции и ее зависимость от степени заполнения поверхности. Адсорбция простых молекул на поверхности переходных металлов. Адсорбция CO, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>.
12. Неоднородность поверхности. Адсорбционные методы измерения поверхности катализатора и концентрации каталитически-активных центров. ИК- и УФ-спектроскопия в адсорбции и катализе.
13. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций. Механизм Ленгмюра-Хиншельвуда
14. Кинетика гетерогенно-каталитических реакций. Механизм Ридила-Или
15. Простейшие типы адсорбционных слоев (Лэнгмюра, Брунауэра-Эммета-Теллера, Фрейндлиха).
16. Мультиплетная теория гетерогенного катализа. Понятие о структурной чувствительности реакций. Реакции гидрирования и гидрогенолиза на сплавах и нанесенных катализаторах. Влияние дисперсности на каталитическую активность.
17. Кислотный и основной катализ. Механизм кислотного и основного катализа. Количественная характеристика кислотно-основного взаимодействия. Жесткие и мягкие кислоты и основания. Сверхкислоты. Специфический и общий кислотно-основный катализ. Особенности кинетики и механизм.
18. Металлокомплексный катализ. Каталитически-активные комплексы металлов. Примеры механизмов реакций, катализируемых комплексами металлов: гидрирование, окисление, изомеризация.
19. Типы гетерогенных катализаторов. Металлы и сплавы как катализаторы. Корреляция между каталитической активностью металлов и степенью участия d-электронов в образовании металлических связей.
20. Методы приготовления гетерогенных катализаторов: осаждение, пропитка, кристаллизация, золь-гель метод, механохимический метод. Термическая обработка катализаторов. Факторы, определяющие дисперсность активного компонента.
21. Пористая структура катализаторов, способы ее формирования и методы исследования. Ртутная порометрия. Степень использования поверхности пор катализатора. Оптимальная структура пор катализатора.
22. Катализ оксидами переходных металлов. Электронная трактовка хемосорбции и катализа на полупроводниках. Связь каталитической активности с положением уровня Ферми.
23. Гетерогенные катализаторы кислотной природы. Роль брэнстедовских и льюисовских кислотных центров в хемосорбции и катализе на оксидах алюминия, кремния и алюмосиликатах.
24. 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.
25. Области протекания гетерогенно-каталитических реакций, их признаки и методы экспериментального подтверждения.

26. Исследование кинетики гетерогенно-каталитических реакций в периодических, проточных и проточно-циркуляционных реакторах, обработка экспериментальных данных.
27. 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.
28. Спектральные и дифракционные методы *in-situ* в исследовании каталитических реакций.
29. Изотопные методы в исследовании механизма катализа. Кинетический изотопный эффект. Изотопно-меченные соединения. Квантово-химические методы в катализе.
30. Реакции окисления. Полное и парциальное окисление. Механизм каталитического окисления Марса - ван Кревелена.
31. Получение водорода и синтез-газа каталитической конверсией углеводородов.
32. Синтез аммиака. Термодинамика и механизм процесса. Катализаторы процесса. Структурная чувствительность реакции
33. Синтез Фишера-Тропша. Механизмы процесса (диссоциативный и ассоциативный). Распределение продуктов синтеза по молекулярной массе. Распределение Шульца-Флори Гидрирование и дегидрирование органических соединений.
34. Окисление неорганических соединений. Получение серной и азотной кислот.
35. Окисление этилена в этиленоксид. Катализатор и механизм процесса по Килти-Захтлеру и Ван Сантену
36. Каталитические процессы в нефтепереработке. Реакция каталитического крекинга: катализаторы, технологическое оформление и механизм процесса.
37. Каталитические процессы в нефтепереработке. Реакция изомеризации линейных алканов: катализаторы, технологическое оформление и механизм процесса.
38. Экологический катализ. Каталитическая нейтрализация выхлопных газов автотранспорта. Реакции и катализаторы. Окисление CO и механизм реакции на Pt и оксидном катализаторах. Окисление углеводородов.
39. Окисление пропилена в акролеин. Катализаторы и механизм процесса. Функции различных компонентов катализатора на примере.

### Задачи к экзамену

1. Исследовалась хемосорбция водорода кальциевой формой цеолита, содержащей 0,5 % платины, введенной катионным обменом вместо части ионов кальция. Такой способ приготовления позволяет получать платину в атомарно дисперсном состоянии.



На рис. 1 показана полученная в одном из типичных экспериментов кривая изменения количества адсорбированного водорода (в атомах Н на атом Pt) во времени при постоянном давлении 80 кПа. Адсорбция водорода на самом цеолите пренебрежимо мала, эффекты диффузии в цеолит и из него также не существенны. В одном опыте сначала в течение 25 ч поддерживали температуру 105°C, затем поднимали ее до 205°C; в другом - температуру в течение всего эксперимента поддерживали равной 250°C. В обоих опытах использовали свежие катализаторы.

а) Объясните наблюдаемые эффекты.

б) Что можно сказать о форме (формах) водорода, адсорбированного в указанных (различных) условиях?

2. При гидрировании смеси *n*-ксилола и тетралина на никеле Ренея наблюдали возрастание скорости реакции (в молях тетралина и ксилола, прореагировавших за единицу времени) с увеличением степени превращения (см. разд. 3.5). Типичные данные опытов представлены в таблице:

Состав смеси ксилол [A <sub>1</sub> ]-тетралин [A <sub>2</sub> ]		Суммарная скорость гидрирования смеси, произвольные единицы
620	280	8,5
566	235	8,8
462	139	9,4
334	57	10,4
159	10	11,3

Давление водорода в ходе гидрирования поддерживалось постоянным. Предположим, что количество адсорбированного водорода в ходе реакции не меняется и, поскольку реакция проводится в жидкой фазе, что все активные центры катализатора заняты. Поэтому доля центров, занятых частицами 1, равна

$$q = \frac{K_1[A_1]}{K_1[A_1] + K_2[A_2]}$$

где  $K_1$  и  $K_2$  - константы адсорбции,  $[A_1]$  и  $[A_2]$  - концентрации реагентов в жидкой фазе.

а) Покажите, что если молекулы реагентов адсорбируются на одном том же типе центров, то скорость реакции должна подчиняться следующему выражению:

$$-r = \frac{k_1 K_1[A_1] + k_2 K_2[A_2]}{K_1[A_1] + K_2[A_2]}$$

б) Как будет меняться скорость реакции в том случае, если гидрирование будет проводиться дольше, чем указано в таблице, при выполнении приведенного выше выражения для скорости? Следует ли ожидать, что сделанные выше предположения и выведенное для скорости выражение будут справедливы до полного израсходования водорода?

в) Какова будет скорость гидрирования чистого тетралина при его концентрации, равной 100 произвольным единицам?

*Примечание.* Скорость гидрирования чистого *n*-ксилола имеет нулевой порядок и равна 12,9 произвольной единицы.

3. Проводится каталитическое гидрирование смеси ацетона (А) и изо-гексена (С) в присутствии различных растворителей. Скорость гидрирования, выраженную через селективность  $S$ , которая представляет собой отношение эффективных констант скоростей двух реакций (то же, что и отношение скоростей в одинаковых условиях), при использовании тех же предположений, что и в задаче 2, можно записать в виде

$$k_c K_c / k_A K_A$$

где  $k_i$  - константа скорости реакции, идущей на поверхности, а  $K_A$  - константа адсорбции (коэффициент адсорбционного распределения).

Объясните, почему в ряду следующих *нераагирующих* растворителей, возрастает: циклогексан < бензол < октанол-1 < изопропанол? Предполагают, что А и С конкурируют за адсорбционные центры одного и того же атома.

вых катализаторах. Наилучшее согласие с экспериментальными данными наблюдается при предположении, что лимитирующей стадией реакции является взаимодействие между адсорбированной молекулой этилена и молекулой водорода, налетающей из газовой фазы.

Наилучшим образом экспериментальные данные описываются следующим выражением:

$$\text{Скорость} = \frac{Ae^{+6050/T} (P_{H_2} P_{C_2H_4})}{1 + Be^{+11100/T} (P_{C_2H_4})}$$

а) Согласуется ли форма приведенного выражения с предложенным выше механизмом? Дайте вывод выражения для скорости.

б) Возможно ли, чтобы показатели обеих экспонент были положительными?

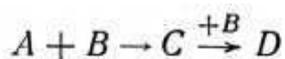
в) В одной из работ сообщалось, что кажущаяся энергия активации (определенная из наклона прямой в аррениусовских координатах) реакции гидрирования этилена на никелевом катализаторе равна при 100°C 41,9 кДж/моль, а при 150°C 26,8 кДж/моль. Согласуется ли этот факт с приведенным выше выражением для скорости реакции?

г) Рассматриваемая реакция широко исследовалась на различных металлических катализаторах. Надежно установлено, что при постоянном составе реакционной смеси в достаточно большом интервале температур на одних катализаторах скорость реакции проходит через максимум, а на других постоянно возрастает с увеличением температуры.

1. Может ли наблюдаться максимум, если приведенное выше выражение для скорости справедливо?

2. Согласуется ли различное поведение разных типов катализаторов с постулированным выше механизмом?

4. Изучается следующая реакция:



А - газ; В, С и D - жидкости. Все реагенты представляют собой органические соединения.

Реагент А пробулькивают через сосуд, содержащий реагент В и мелкодисперсный катализатор. Реагент В всегда берется в избытке. Реагент С представляет собой ненасыщенное соединение. Вещество D стабильно.

С увеличением давления реагента А продолжительность работы катализатора значительно уменьшается. Объясните причины этого.

5. Может ли кажущаяся энергия активации (определенная по наклону кривой для скорости в аррениусовских координатах) каталитической реакции *возрастать* с

увеличением температуры, если гомогенная реакция отсутствует?

6. Рассмотрите гидрирование олефина в соответствующий парафин. Полагая, что реакция идет через одновременное взаимодействие адсорбированной молекулы олефина с двумя адсорбированными атомами водорода (диссоциативная адсорбция), выведите выражение для скорости реакции в модели Ленгмюра -Хиншельвуда (один тип активных центров). Продукт реакции слабо адсорбируется на катализаторе.

7. В дифференциальном реакторе в интервале температур от 0 до 200°C исследовалось гидрирование этилена в этан на медном катализаторе. При 200°C скорость реакции описывается уравнением  $-r = kP_{H_2}/P_{C_2H_4}$ , а при 0°C - уравнением  $-r = k'P_{H_2}/P_{C_2H_4}$ ,

Объясните полученные результаты, предполагая, что диссоциация водорода не происходит и что в указанных условиях выполняется модель Ленгмюра -Хиншельвуда с одним типом активных центров. Можно ли объяснить в рамках рассматриваемой модели наблюдаемое изменение выражения для скорости реакции?

8. В результате изучения дегидрирования циклогексана в бензол на катализаторе, представляющем собой благородный металл, при повышенных температурах в присутствии дейтеро-водородной смеси, выяснилось следующее. При температуре ниже 250 °C образуются только дейтерированные молекулы циклогексана

$C_6H_{12-x}D_x$ . В интервале от 250 до 300°C образуется как бензол, так и дейтерированный циклогексан, а при температуре выше 300°C дейтерированный циклогексан не образуется.

а) Как меняется механизм дегидрирования с повышением температуры?

б) Рассмотрите условия, отвечающие 50%-ной степени превращения в дифференциальном реакторе. Как будет меняться *форма* кинетического выражения для скорости в изученном температурном интервале? Во всех случаях мольное отношение водорода (или дейтерия) к углеводороду в газовой фазе значительно больше стехиометрического.

9. Рассмотрим данные Ридила по разложению различных спиртов на оксиде алюминия. В результате этой реакции образуются соответствующий олефин и вода; например,



Во всех случаях вода адсорбируется значительно прочнее, чем олефин или спирт.

Как видно из данных табл. Б.2, кажущаяся энергия активации реакции (определенная по наклону кривой в аррениусовских координатах) при высоких и низких давлениях существенно различна. Предположим, что степень превращения при определенной комбинации давления и температуры не слишком велика, например от 20 до 40 %, и что обратной реакцией можно пренебречь. Предположим также, что кинетика реакции соответствует механизму Ленгмюра-Хиншельвуда с одним типом активных центров.

Таблица Б.2

Спирт	E, кДж/моль		
	высокое давление	низкое давление	разность
н-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	172	119	53
изо-С <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH	163	109	54
н-С <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	184	117	67

а) Покажите с помощью соответствующих расчетов, чему соответствует для каждого

из спиртов разность в значениях энергии активации  $E_y$  равная в среднем 58 кДж/моль.

б) Возможно ли, чтобы для всех трех исследованных спиртов разность между значениями  $E$  при высоком и низком давлениях была практически одинаковой (в пределах погрешности эксперимента)?

10. При изучении реакции гидрирования  $A + H_2 \rightarrow C + O$  в паровой фазе с целью разработки новых катализаторов выявлены два наиболее активных катализатора - М и Р. Все исследование проводили в реакторе с неподвижным слоем при одном и том же количестве катализатора и постоянных температуре и давлении. При больших скоростях потока реакционной смеси катализатор М проявлял большую активность (см. ниже определение активности), чем катализатор Р. При небольших скоростях потока, наоборот, Р был более активен. Состав реакционной смеси во всех случаях был одинаков.

а) Объясните полученные результаты.

б) Следует ли ожидать, что катализатор М будет «более активным» и при более высокой температуре?

11. При изучении реакции гидрирования  $A + H_2 \rightarrow C + O$  в паровой фазе с целью разработки новых катализаторов выявлены два наиболее активных катализатора - М и Р. Все исследование проводили в реакторе с неподвижным слоем при одном и том же количестве катализатора и постоянных температуре и давлении. При больших скоростях потока реакционной смеси катализатор М проявлял большую активность (см. ниже определение активности), чем катализатор Р. При небольших скоростях потока, наоборот, Р был более активен. Состав реакционной смеси во всех случаях был одинаков.

а) Объясните полученные результаты.

б) Следует ли ожидать, что катализатор М будет «более активным» и при более высокой температуре?

*Примечание.* Процессы массо- и теплопереноса не влияют на скорость реакции. Побочные реакции отсутствуют. Реакция необратима, и во всех случаях степень превращения существенно меньше 100%.

Активность определяется как:

$$\frac{\text{Число прореагировавших молей}}{(\text{Время}) \cdot (\text{граммы катализатора})}$$

12 В лабораторных условиях изучается необратимая каталитическая реакция типа  $A \rightarrow B$ . Исходный реагент А адсорбируется очень слабо, В адсорбируется значительно сильнее. Предположим, что определение скорости реакции в зависимости от температуры в реакторе проводится таким образом, что степень превращения поддерживается постоянной и равной 20%. Полученные данные по скорости реакции [(число молей прореагировавшего вещества)/(мин) • (грамм катализатора)] представлены в виде кривой в аррениусовских координатах.

а) Объясните (на качественном уровне), какая будет форма у кривой.

б) Приведите такое же объяснение для случая, когда вещество В не адсорбируется,

1) вещество А адсорбируется относительно сильно;

2) вещество А адсорбируется относительно слабо.

Предполагается, что в описанных примерах применима модель Ленгмюра -Хиншельвуда с одним типом активных центров.

12. Для синтеза метанола по реакции  $CO + H_2 \rightarrow CH_3OH$  приготовлены два цинковых катализатора. Катализатор А получен разложением ацетата цинка  $Zn(CH_3COO)_2$  при высокой температуре в потоке сухого азота, катализатор В - разложением карбоната цинка  $ZnCO_3$  в аналогичных условиях. В обоих случаях исходные материалы представ-

ляли собой мелкодисперсные порошки, которые распределяли тонким слоем в специальных контейнерах, помещаемых в печь. Вещества, образующиеся после разложения, загружали в реактор и проводили реакцию в одинаковых условиях. Катализатор А проявлял в два раза большую (в расчете на единицу массы) исходную активность по сравнению с катализатором В. Более того, катализатор А терял активность медленнее, чем катализатор В.

Объясните, чем обусловлена различная скорость потери активности этими двумя катализаторами.

13. Рассмотрим оксид никеля, помещенный в реактор, в котором он попеременно окисляется и восстанавливается в ходе циклического процесса. Оксид никеля получают следующим образом. Из раствора карбоната никеля под воздействием аммиака осаждают гидроксид никеля. Его отфильтровывают, просушивают, прокаливают и полученный в результате оксид никеля таблетуют.

а) Как можно изменить методику приготовления катализатора, чтобы увеличить продолжительность его работы в рассматриваемом процессе?

б) Желательно увеличить скорость восстановления оксида никеля, особенно на начальном этапе процесса. Как это можно сделать?

14. Никелевый катализатор получают соосаждением под действием  $\text{NH}_4\text{OH}$  из раствора  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  и второго вещества, из которого в готовом катализаторе образуется текстурный промотор. Оксиды алюминия и кремния не удовлетворяют предъявляемым к промотору требованиям. Какое вещество можно предложить в этих целях?

## 7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

### Рекомендуемая литература

#### *а) основная литература:*

1. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х., Современный катализ и химическая кинетика. Долгопрудный: «Интеллект», 2010.
2. Таран О.П., Яшник С.А., Тарабанько В.Е., Кузнецов Б.Н., Пармон В.Н., Гетерогенно-каталитическое окисление воды и органических веществ в водной среде, Новосибирск, СО РАН 2017, 380 с.
3. Краснов В.П., Груздев Д.А., Левит Г.Л., Кинетическое разделение рацемических аминов в результате ацилирования, Екатеринбург, Урал, 2017 223 с.
4. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. Ч. 1-4. Новосибирск Изд-во НГУ, 2004.
5. Эткинс П., де Паула Дж. Физическая химия. т. 1., М.: «Мир», 2007.
6. Е.Т.Денисов, О.М.Саркисов, Г.И.Лихтенштейн. Химическая кинетика. Химия, М., 2000.
7. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986.
8. Накамура А., Цуцуи М. Принципы и применение гомогенного катализа. М.: Химия, 1979.
9. Березин И.В., Мартинек К. Основы физической химии ферментативного катализа. М.: Высш. Шк., 1977.
10. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1985.
11. Эмануэль Н.М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1984.
12. Розовский А.Я. Катализ и реакционная среда. М.: Наука, 1988.
13. Бендер М., Бергерон Р., Комяма М. Биоорганическая химия ферментативного катализа. М.: Мир, 1987.
14. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979.
15. Сетерфильд Ч. Практический курс гетерогенного катализа М.: Мир, 1984.
16. Экспериментальные методы исследования катализа / Под ред. Р. Андерсона. М.: Мир, 1972.
17. Mielenz, Jonathan R.; Klasson, K. Thomas; Adney, William S.; and McMillan, James D. Biotechnology for Fuels and Chemicals - The Twenty-Eighth Symposium. Springer - Verlag 2007, No. Pages: 1008
18. Nishimura, Shigeo. Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis. John Wiley & Sons 2001, No. Pages: 737
19. Vayenas, Costas G.; Bebelis, Symeon; Pliangos, Costas; Brosda, Susanne; Tsiplakides, Demetrios. Electrochemical Activation of Catalysis - Promotion, Electrochemical Promotion, and Metal-Support Interactions. Springer – Verlag 2001, No. Pages 582
20. Van Leeuwen, Piet W.N.M.; Claver, Carman. Rhodium Catalyzed Hydroformylation. Springer – Verlag 2000, No. Pages 289

#### *б) дополнительная литература*

1. Байрамов В.М. Основы химической кинетики и катализа. – М. : Академия, 2003. – 256 с.
2. Хартри Ф. Закрепленные металлокомплексы. М.: Мир, 1989.
3. Шилов А.Е., Шульпин Г.Б. Активация и каталитические реакции углеводородов. М.: Наука, 1995.
4. Parshall G.U., Ittel S.D. Homogeneous catalysis/ 2-nd ed. N.Y.: Wiley, 1992.
5. Уго Р. Аспекты гомогенного катализа. М.: Мир, 1973.
6. Лебедев Н.Н., Манаков М.Н., Швец В.Ф. Теория химических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1984.
7. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. М.: Мир, 1973.
8. Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М. Основы химической кинетики. М.: Мир, 1983.
9. Диксон М., Уэбб Э. Ферменты. В 3 т. М.: Мир, 1982.
10. Катализ в С1-химии / Под ред. В. Кайма. М.: Химия, 1987.
11. Joo, Ferenc. Aqueous Organometallic Catalysis. Springer – Verlag 2001, No. Pages: 305
12. Колесников И. М. Катализ и производство катализаторов. – М.: Техника, 2004. – 399 с
13. Грибов Л. А., Баранов В. И. Теория и методы расчета молекулярных процессов: Спектры, химические превращения и молекулярная логика. – М.: URSS, 2006. – 476 с.

#### в) программное обеспечение и Интернет-ресурсы:

Базы данных и информационно-справочные порталы:

- Российский информационный портал в области науки, медицины, технологии и образования – [e-library.ru](http://e-library.ru)
- Полнотекстовая база данных иностранных журналов – [sciencedirect.com](http://sciencedirect.com)
- База данных – [scifinder.cas.org](http://scifinder.cas.org)
- Единое окно доступа к образовательным ресурсам Федерального портала Российское образование <http://www.window.edu.ru>
- Портал фундаментального химического образования России - [www.chem.msu.ru](http://www.chem.msu.ru)
- Программные средства: MS Windows 10 Pro x64; MS Office Professional Plus 2013

## **8. Материально-техническое обеспечение дисциплины**

ИОХ РАН располагает материально-технической базой, обеспечивающей проведение всех видов теоретической и практической подготовки, предусмотренных учебным планом, а также эффективное выполнение диссертационной работы:

Аудитория для проведения лекций, оснащенная компьютером и проектором для показа слайдов компьютерных презентаций. Компьютеры, объединенные в локальную сеть с выходом в Интернет и подключенные к международным и российским научным базам данных и электронной библиотеке с основными международными научными журналами.

Инструментальная база ИОХ РАН основана на центре коллективного пользования физическими методами исследования ИОХ РАН. В составе имеющегося оборудования ЯМР-спектрометр фирмы «Брукер»: AVANCE II DRX-600, масс-спектрометр Bruker ultraflex III, масс-спектрометр Bruker, спектрофотометр УФ и видимой области Specord M400, ИК-спектрометр Perkin-Elmer, спектрофотометр Agilent, сканирующий микроскоп, атомно-силовой микроскоп – спектрометр, и многие другие приборы. Лаборатории оснащены современными приборами для физико-химического анализа.

Программа составлена в соответствии с требованиями следующих нормативных Приказа Минобрнауки России от 30 июля 2014 г. N 869 «Об утверждении федерального государственного образовательного стандарта высшего образования по направлению подготовки 04.06.01 химические науки (уровень подготовки кадров высшей квалификации)».