



**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**Федеральное государственное бюджетное научное учреждение**

**Уфимский федеральный исследовательский центр Российской академии наук**

Институт нефтехимии и катализа – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного научного учреждения Уфимского федерального исследовательского центра Российской академии наук

**УТВЕРЖДАЮ**



И.о. заместителя руководителя УФИЦ  
РАН по научно-организационной работе

И.Ф. Шаяхметов

2023 г.

## **ПРОГРАММА**

вступительных испытаний по специальной дисциплине при приеме на обучение по программам аспирантуры – программам подготовки научных кадров в аспирантуре по научной специальности

### **1.4.14 Кинетика и катализ**

Программа вступительных испытаний  
одобрена на заседании Ученого совета ИНК УФИЦ РАН  
от «31» марта 2023 г. Протокол № 3

Уфа 2023

### **Общие указания**

Программа вступительного экзамена в аспирантуру по специальности 1.4.14 Кинетика и катализ предназначена для лиц, желающих проходить обучение в Федеральном государственном бюджетном научном учреждении Уфимском федеральном исследовательском центре Российской академии наук.

В программе описываются порядок проведения вступительного испытания, критерии оценивания, приведен список вопросов программы.

### **Порядок проведения вступительных испытаний**

Вступительное испытание проводится в форме экзамена на основе билетов. В каждом экзаменационном билете по 2 вопроса. Экзамен проходит в письменной форме. Подготовка к ответу составляет 1 академический час (60 минут) без перерыва с момента раздачи билетов. Задания оцениваются от 0 до 100 баллов в зависимости от полноты и правильности ответов.

### **Критерии оценивания**

Оценка поступающему выставляется в соответствии со следующими критериями.

#### **Отлично (80-100 баллов)**

Поступающий в аспирантуру уверенно владеет материалом, приводит точные формулировки теорем и других утверждений, сопровождает их строгими и полными доказательствами, уверенно отвечает на дополнительные вопросы программы вступительного испытания.

#### **Хорошо (60-79 баллов)**

Поступающий в аспирантуру владеет материалом, приводит точные формулировки теорем и других утверждений, сопровождает их доказательствами, в которых допускает отдельные неточности. Отвечает на большинство дополнительных вопросов по программе вступительного испытания.

#### **Удовлетворительно (20-59 баллов)**

Поступающий в аспирантуру знаком с основным материалом программы, приводит формулировки теорем и других утверждений, но допускает некоторые неточности, сопровождает их доказательствами, в которых допускает погрешности, или описывает основную схему доказательств без указания деталей. Отвечает на дополнительные вопросы по программе вступительного испытания, допуская отдельные неточности.

## **Неудовлетворительно (менее 20 баллов)**

Поступающий в аспирантуру не владеет основным материалом программы, не знаком с основными понятиями, не способен приводить формулировки теорем и других утверждений, не умеет доказывать теоремы и другие утверждения, не знает даже схемы доказательств. Не отвечает на большинство дополнительных вопросов по программе вступительного испытания.

### **Список примерных экзаменационных вопросов**

1. Скорость химической реакции. Кинетические уравнения элементарных химических реакций, закон действующих масс. Молекулярность, порядок и константа скорости реакции, уравнение Аррениуса, энергия активации и предэкспоненциальный множитель.

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

3. Определения катализа. Основные этапы развития представлений о катализе. Каталитические процессы в природе. Роль катализа в современной промышленности.

4. Механизм каталитических реакций, каталитический цикл. Методы и примеры построения кинетических уравнений каталитических реакций, их связь с механизмом реакции.

5. Промоторы и каталитические яды (ингибиторы). Субстратная селективность, региоселективность и энантиоселективность. Влияние катализаторов на селективность реакций.

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

7. 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.

8. Сверхкислоты как катализаторы. Скорости реакции кислот с основаниями. Специфический и общий кислотно-основной катализ. Особенности кинетики и механизм. Кислотность и каталитическая активность, уравнение Бренстеда.

9. Металлокомплексный катализ. Элементарные стадии металлокомплексного катализа: диссоциация, присоединение и замещение

лигандов, перенос электрона, внедрение по связи металл-лиганд, элиминирование, диссоциативное присоединение.

10. Примеры механизмов реакций, катализируемых комплексами металлов: гидрирование, (гидро)карбонилирование, окисление и метатезис олефинов, изомеризация, олигомеризация и полимеризация олефинов. Катализаторы Циглера-Натта.

11. 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.

12. Кинетический анализ различных схем гомогенно-каталитических реакций. Обработка кинетических данных по уравнениям с двумя неизвестными параметрами. Автокатализ. Кинетические закономерности металлокомплексного катализа и ферментативных реакций.

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

14. Катализ межфазного переноса. Основные кинетические закономерности, методика эксперимента и обработки кинетических данных.

15. Диффузионная область гетерофазных реакций при мгновенной химической реакции. Явление ускорения массопередачи. Влияние гетерофазности на селективность реакций.

16. Строение поверхности твердых тел и его влияние на каталитическую активность. Современные методы исследования структуры и состава поверхностного слоя твердых тел.

17. Методы определения элементного состава катализаторов. Термогравиметрия. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ. Электронная микроскопия. Зондовая микроскопия: туннельная и атомно-силовая микроскопия.

18. Адсорбция как стадия гетерогенно-каталитической реакции. Природа адсорбционного взаимодействия. Физическая адсорбция и хемосорбция.

19. Теплота адсорбции и ее зависимость от степени заполнения поверхности. Простейшие типы адсорбционных слоев (Лэнгмюра, Брунауэра-Эммета-Теллера, Фрейндлиха). Неоднородность поверхности.

20. Пористая структура катализаторов, способы ее формирования и методы исследования. Ртутная порометрия. Степень использования поверхности пор катализатора. Оптимальная структура пор катализатора.

21. Типы гетерогенных катализаторов. Металлы и сплавы как катализаторы. Корреляция между каталитической активностью металлов и степенью участия 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.

22. Скелетные катализаторы. Металлические катализаторы на носителях. Мембранные катализаторы. Зависимость каталитических свойств металлов от дисперсности частиц металла и от предварительной термообработки. Каталитические наноматериалы.

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

24. Роль брэнстедовских и льюисовских кислотных центров в хемосорбции и катализе на оксидах алюминия, кремния и алюмосиликатах. Модифицированные и смешанные оксидные катализаторы.

25. Цеолитные катализаторы, связь их активности с типом цеолита, наличием гидроксильных групп, природой и концентрацией введенных в цеолит ионов. Молекулярно-ситовые свойства цеолитных катализаторов.

26. Кинетическая область гетерогенного катализа. Уравнение Лэнгмюра-Хиншельвуда. Кинетика реакций при сравнимых скоростях адсорбции к химической реакции на поверхности.

27. Методы приготовления гетерогенных катализаторов: осаждение, пропитка, кристаллизация, золь-гель-метод, механохимический метод.

28. Термическая обработка катализаторов. Закономерности формирования фазового состава и текстуры при термическом разложении солей и гидроксидов. Спекание пористых тел.

29. Твердофазные реакции. Приготовление гетерогенизированных систем. Факторы, определяющие дисперсность активного компонента. Молекулярный дизайн в катализе.

30. Спектральные и дифракционные методы в исследовании каталитических реакций. Изотопные методы в исследовании механизма катализа.

31. Квантово-химические методы в катализе. Квантово-химические расчеты взаимодействия простых молекул с каталитическими центрами.

32. Получение водорода и синтез-газа каталитической конверсией углеводородов. Синтез аммиака и метанола, синтез Фишера-Тропша.

33. Каталитические процессы в нефтепереработке. Каталитический крекинг, гидрокрекинг, риформинг, гидроочистка. Изомеризация и алкилирование.

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

### *Литература для подготовки*

1. Эмануэль Н.М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1984.
2. Денисов Е.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. М.: Химия, 2000.
3. Панченков Г.М., Лебедев В.П. Химическая кинетика и катализ. М.: Химия, 1985.
4. Розовский АЛ. Катализ и реакционная среда. М.; Наука, 1988.
5. Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. Издательский дом «Интеллект», 2010.
6. Березин И.В., Мартинек К. Основы физической химии ферментативного катализа. М.: Высш. шк., 1977.
7. Романовский Б.В. Основы химической кинетики. М.: Экзамен, 2006.
8. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986.
9. Крылов О.В. Гетерогенный катализ. Ч. I—4. Новосибирск: Изд-во НГУ, 2002.
10. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. М.: Химия, 1979.
11. Накамура А. Цуцуи М. Принципы и применение гомогенного катализа. М.: Мир, 1983.
12. Коллмен Дж., Хигедас Л., Нортон Дж., Финке Р. Металлоорганическая химия переходных металлов. В 2 ч. М.: Мир, 1989.
13. Хартри Ф. Закрепленные металлокомплексы. М.: Мир, 1989.
14. Мастерс К. Гомогенный катализ переходными металлами. М.: Мир, 1983.
15. Уго Р. Аспекты гомогенного катализа. М.: Мир, 1973.

Программа вступительных испытаний в аспирантуру составлена в соответствии с федеральными государственными требованиями и паспортом научной специальности 1.4.14 Кинетика и катализ.

Программу вступительных испытаний по специальной дисциплине научной специальности 1.4.14 Кинетика и катализ разработали:

Д-р хим. наук, профессор Кутепов Б.И.

Д-р хим. наук, доцент Парфенова Л.В.