

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ФГАОУ ВО "Новосибирский национальный  
исследовательский государственный университет"**

**Факультет естественных наук**

УТВЕРЖДАЮ



Декан ФЕН НГУ, профессор  
Резников В.А.

«29» августа 2014 г.

**Кинетика гетерогенных каталитических реакций**

**Модульная программа лекционного курса,  
семинаров и самостоятельной работы студентов**

Курс 4-й, VII семестр

Учебно-методический комплекс

Новосибирск 2014

Учебно-методический комплекс предназначен для студентов 1-го курса факультета естественных наук, направление подготовки 020201 «Фундаментальная и прикладная химия (специалист)». В состав пособия включены: программа курса лекций "Кинетика гетерогенных каталитических реакций" и структура курса. Кроме того, приведен набор типовых задач для самостоятельной работы студентов с использованием учебной литературы.

Составитель

Елохин В.И., доцент

© Новосибирский государственный университет, 2014

## Содержание

Аннотация рабочей программы	4
1. Цели освоения дисциплины	6
2. Место дисциплины в структуре ООП	7
3. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины	7
4. Структура и содержание дисциплины	10
Рабочий план (по неделям 7-го семестра)	11
	13
	13
	13
	14
	16
	18
	20
	21
	22
5. Образовательные технологии	26
6. Учебно-методическое обеспечение самостоятельной работы студентов. Оценочные средства для текущего контроля успеваемости, промежуточной аттестации по итогам освоения дисциплины	27
Рекомендованная литература к теоретическому курсу	29
Домашние задания	30
Выполнение курсовой работы	30
Примеры вариантов типовых задач, предлагаемых к решению на семинарах и в домашних заданиях	33
Перечень теоретических вопросов к экзамену по НОПК	43
7. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины	47
8. Материально-техническое обеспечение дисциплины	49

## • 1. Аннотация рабочей программы

Дисциплина "Кинетика гетерогенных каталитических реакций" относится к вариативной части (профильные дисциплины) профессионального (специального) цикла ООП по направлению подготовки «020201 Фундаментальная и прикладная химия» (квалификация (степень) специалист). Дисциплина реализуется на Факультете естественных наук Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования "Новосибирский национальный исследовательский государственный университет" (НГУ) кафедрой катализа и адсорбции.

Содержание дисциплины раскрывает методы записи кинетических закономерностей физико-химических зависимостей для известных механизмов каталитических реакций.

Дисциплина нацелена на формирование у выпускника общекультурных компетенций: (ОК) - ОК-10, ОК-11, ОК-12 и профессиональных компетенций (ПК) - ПК-3, ПК-4, ПК-7, ПК-10, ПК-11, ПК-14.

Преподавание дисциплины предусматривает следующие формы организации учебного процесса: лекции, решение задач, консультации, сдача зачета, самостоятельная работа студента.

Программой дисциплины предусмотрены следующие виды контроля: Итоговый контроль. Итоговую оценку за семестр студент может получить на зачете в конце семестра - поскольку курс достаточно небольшой (30 часов лекционных занятий), студентам даётся возможность получить зачет после окончания лекционных занятий (обычно в начале ноября).

Общая трудоемкость дисциплины составляет 1 зачетную единицу. Программой дисциплины предусмотрены 30 часов лекционных, 4 часа – проведение зачета, а также 10 часов самостоятельной работы студентов.

- **2. Компетенции обучающегося, формируемые в результате освоения дисциплины «Кинетика гетерогенных каталитических реакций»**
- **общекультурные компетенции:**
- *владением основными методами, способами и средствами получения, хранения, переработки информации, наличием навыков работы с компьютером, как средством управления информацией (ОК-10);*
- *способностью использовать в профессиональной деятельности базовые знания в области информатики и современных информационных технологий, наличием навыков использования программных средств и работы в компьютерных сетях, умением создавать базы специальных данных и использовать ресурсы сети Интернет (ОК-11);*
- *способностью ориентироваться в создающихся условиях производственной деятельности и к адаптации в новых условиях (ОК-12);*
- **профессиональные компетенции:**
- *способностью использовать в познавательной и профессиональной деятельности базовые знания в области математики и естественных наук (ПК-3);*
- *использованием основных законов естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применением методов математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования (ПК-4);*
- *пониманием необходимости и способностью приобретать новые знания с использованием современных научных методов и владением ими на уровне, необходимом для решения задач, имеющих естественнонаучное содержание и возникающих при выполнении профессиональных функций (ПК-7);*
- *владением современными компьютерными технологиями, применяемыми при обработке результатов научных экспериментов и сборе, обработке, хранении и передаче информации при проведении самостоятельных научных исследований, свободным владением ими при проведении самостоятельных научных исследований (ПК-10);*

- *знанием основ теории фундаментальных разделов химии (прежде всего неорганической, аналитической, органической, физической, химии высокомолекулярных соединений, химии биологических объектов, химической технологии) (ПК-11);*
- *пониманием основных химических, физических и технических аспектов химического промышленного производства с учетом сырьевых и энергетических затрат (ПК-14).*

### **В результате освоения дисциплины обучающийся должен:**

- **иметь представление** о кинетических закономерностях элементарных стадий детального механизма конкретных каталитических реакций, а также о возможных причинах появления отклонения от идеальных кинетических законов (закона действующих поверхностей);
- **понимать**, чем отличается наблюдаемая скорость реакции, измеряемой в эксперименте (для нее необходимо знать модель лабораторного реактора, в котором проводится эксперимент) от скорости конкретной реакции, для чего необходимо иметь сведения о детальном механизме реакции;
- **понимать** причины появления различных областей протекания гетерогенных каталитических реакций на зерне катализатора, и уметь выявить экспериментально их признаки.

## **3. Организационно-методический раздел**

**3.1** Название курса - **Кинетика гетерогенных каталитических реакций**, данный курс реализуется в рамках специальности "Катализ и адсорбция", относится к естественнонаучным специальным дисциплинам, вузовская компонента.

### **3.2** Цели и задачи курса.

Дисциплина "**Кинетика гетерогенных каталитических реакций**" предназначена для ознакомления студентов, обучающихся на кафедре "Катализ и адсорбция", с основами формальной кинетики гетерогенных каталитических реакций.

Кинетика каталитических реакций и теория процессов переноса являются основой математического моделирования каталитических процессов и базой для курса "Теоретические основы химической технологии". Основной целью освоения дисциплины является повышение общеобразовательного и узкоспециального уровня знаний студентов, обучающихся на кафедре "Катализ и адсорбция".

Для достижения поставленной цели выделяются задачи курса, сформулированные в разделах программы.

### **3.3.** Требования к уровню освоения содержания курса.

По окончании изучения указанной дисциплины студент должен:

**иметь представление** о кинетике гетерогенных каталитических реакций

**знать** основные законы и понятия формальной кинетики каталитических реакций

**уметь** применить полученные знания на практике

### **3.4.** Формы контроля

**Итоговый контроль.** Для контроля усвоения дисциплины учебным планом предусмотрен зачет.

**Текущий контроль.** В течение семестра выполняются самостоятельные задания, без выставления оценок в ведомость контрольной недели на факультете.

#### **4. Содержание дисциплины**

**4.1.** Новизна курса (научная, содержательная; сравнительный анализ с подобными курсами в России и за рубежом), его актуальность - для дисциплин специальной подготовки.

Хороших, с моей точки зрения, учебников, которые можно рекомендовать студентам по данному курсу не имеется, сделать сопоставительный анализ не представляется возможным. Данный курс составлен с использованием многих источников (минимум, восьми).

#### **4.2. Тематический план курса - Структура и содержание дисциплины**

- Введение в проблему, начиная с исторических этапов развития химической кинетики и определения основных понятий.
- Сложность механизма химической реакции и закон действующих поверхностей для элементарной реакции.
- Физико-химические требования к кинетической модели, как основе расчета химических реакторов.
- Основные положения идеального и реального адсорбированного слоя.
- Виды неоднородности и их влияние на кинетические закономерности (биографическая и индуцированная неоднородность).
- Теория стационарных реакций.
- Гипотеза квазистационарности для каталитической реакции.
- Наблюдаемые реагенты и промежуточные вещества, стехиометрические числа и маршруты реакции. Скорость по маршруту.
- Уравнение стационарности стадий.
- Уравнение стационарных реакций.
- Применение теории графов для стационарных реакций с линейным механизмом.
- Структурированная форма стационарного кинетического уравнения для реакции с многомаршрутным линейным механизмом.
- Наблюдаемый порядок и наблюдаемая энергия активации реакций с линейным механизмом.
- Нестационарные кинетические модели.
- Релаксация скорости каталитических реакций. Типы релаксаций, времена релаксации, классификация релаксаций.
- Элементы качественной теории дифференциальных уравнений (применительно к химической кинетике), устойчивость стационарных состояний.
- Критические явления в химической кинетике, интерпретация этих явлений.
- Учет воздействия реакционной среды в кинетических моделях. Экспериментальные методы изучения кинетики.
- Статические и проточные (динамические) методы, интегральные и дифференциальные реакторы.
- Модели идеальных реакторов - идеального смешения и идеального вытеснения.
- Методы исследования нестационарных процессов.
- Использование физических методов в кинетических исследованиях.

- Массо - и теплоперенос в химической кинетике. Основные законы массо - и теплопереноса, теория подобия, критериальные зависимости.
- Области протекания процесса в единице реакционного объема - кинетическая, внутри - и внешнедиффузионная.
- Внутренняя диффузия.
- Модель массо - и теплопереноса на зерне катализатора.
- Влияние пористой структуры на скорость реакции.
- Наблюдаемая скорость реакции, критерий Тиле-Зельдовича и степень использования.
- Внешняя диффузия.
- Ламинарный и турбулентный режимы.
- Методы обработки кинетического эксперимента.
- Первичная интерпретация кинетических измерений.
- Определение параметров моделей, корректная постановка обратной кинетической задачи. Независимые и зависимые параметры, критерии и алгоритмы определения параметров, доверительные интервалы.

Наименование разделов и тем	Количество часов				
	Лекции	Семинары	Лаборат. раб.	Самост. работа	Всего часов
1. ВВЕДЕНИЕ	4				
2. ТЕОРИЯ СТАЦИОНАРНЫХ РЕАКЦИЙ.	8			2	
3. НЕСТАЦИОНАРНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ	4			2	
4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ В СТАЦИОНАРНОМ СОСТОЯНИИ	4			2	
5. РЕЛАКСАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ	4			2	
6. МАССО - И ТЕПЛОПЕРЕНОС В ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ	4			2	
7. ПРАКТИКУМ			4		
Итого по курсу	26		4	10	40

#### 4.3. Содержание отдельных разделов и тем.

##### 1. ВВЕДЕНИЕ.

Исторические этапы развития химической кинетики. Сложность механизма химической реакции. Закон действия масс как закон простой реакции. Закон действующих поверхностей. Физико-химические требования к кинетической модели. Этапы построения кинетических моделей, прямая и обратная задачи химической кинетики. Кинетическая модель как основа расчета химических

реакторов. Макрокинетика и кинетика. Основные понятия и определения химической кинетики. Стехиометрическое правило Гиббса. Базис реакции.

Основные положения идеального и реального адсорбированного слоя. Виды неоднородности и их влияние на кинетические закономерности (биографическая и индуцированная неоднородность). Применение моделей решеточного газа для имитации процессов в адсорбированном слое. Факторы, воздействующие на структуру поверхности катализатора в ходе реакции.

## 2. ТЕОРИЯ СТАЦИОНАРНЫХ РЕАКЦИЙ.

Квазистационарность каталитической реакции. Наблюдаемые реагенты и промежуточные вещества, стехиометрические числа и маршруты реакции. Базис маршрутов, стехиометрическое правило Хориути. Скорость по маршруту. Уравнение стационарности стадий. Уравнение стационарных реакций.

Применение теории графов для стационарных реакций с линейным механизмом. Циклическая характеристика, параметр сопряжения и вес графа химической реакции. Структурированная форма стационарного кинетического уравнения для реакции с многомаршрутным линейным механизмом. Проблема Хориути-Борескова. Наблюдаемый порядок и наблюдаемая энергия активации реакций с линейным механизмом.

## 3. НЕСТАЦИОНАРНЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ

Релаксация скорости каталитических реакций. Типы релаксаций, времена релаксации, связь времени релаксации и стационарной скорости реакции, классификация релаксаций.

Элементы качественной теории дифференциальных уравнений (применительно к химической кинетике). Устойчивость стационарных состояний. Критические явления в химической кинетике. Гистерезисы скорости, периодические и непериодические колебания скорости реакции, интерпретация этих явлений. Учет воздействия реакционной среды в кинетических моделях (примеры).

## 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ

Статические и проточные (динамические) методы, интегральные и дифференциальные реакторы. Модели идеальных реакторов - идеального смешения и идеального вытеснения. Методы исследования нестационарных процессов – релаксационные методы, в том числе изотопные динамические методы. Использование физических методов в кинетических исследованиях.

## 5. МАССО- И ТЕПЛОПЕРЕНОС В ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

Основные законы массо- и теплопереноса, теория подобия, критериальные зависимости. Области протекания процесса в единице реакционного объема - кинетическая, внутри- и внешнедиффузионная. Внутренняя диффузия. Модель массо- и теплопереноса на зерне катализатора. Влияние пористой структуры на скорость реакции. Наблюдаемая скорость реакции, критерий Тиле-Зельдовича и степень использования. Внешняя диффузия. Ламинарный и турбулентный режимы.



## 6. ПРАКТИКУМ

- 1) Моделирование на ПЭВМ автоколебаний и концентрационных волн на поверхности катализатора на примере реакции окисления СО на монокристаллах Pt(100) и Pd(110), механизм которой на этих монокристаллах существенно различен – проведение численных экспериментов на готовых программах в объяснении применяемых алгоритмов.
- 2) Моделирование методом Монте-Карло физико-химических процессов на каталитических поверхностях наночастиц металлов с динамически изменяющейся формой и морфологией поверхности - проведение численных экспериментов на готовых программах в объяснении применяемых алгоритмов.

**4.4. Перечень примерных контрольных вопросов и заданий для самостоятельной работы (в объеме часов, предусмотренных образовательным стандартом и рабочим учебным планом данной дисциплины) - согласно содержанию отдельных разделов и тем курса (см. пункт 2.3.), например:**

1. Записать кинетические модели реакций с известным детальным механизмом для случаев стационарного и нестационарного протекания реакции, пользуясь законом действующих поверхностей и гипотезой о квазистационарном протекании реакции.
2. Записать стационарное кинетическое уравнение для реакции с известным детальным механизмом, пользуясь уравнением стационарности стадий.
3. Получить стационарное кинетическое уравнение для реакции с известным детальным механизмом, пользуясь методами теории графов.
4. Провести исследование устойчивости в малом для стационарных состояний реакции с известным детальным механизмом.

**4.5. Темы рефератов (курсовых работ), если это предусмотрено учебным планом при освоении дисциплины - не предусмотрено.**

**4.6. Образцы вопросов для подготовки к зачету - согласно содержанию отдельных разделов и тем курса (см. пункт 4.3.)**

1. Наблюдаемый порядок реакции, наблюдаемая энергия активации - для каталитических реакций с линейным механизмом.
2. Применение теории графов для вывода стационарного кинетического уравнения. Формула Мэсона.
3. Исследование устойчивости нестационарных кинетических уравнений.
4. Степень использования пористой структуры зерна катализатора. Модуль Тиле-Зельдовича.
5. Внутренне-диффузионная область. Влияние процессов внутреннего переноса на скорость реакции.
6. Модели идеального и реального адсорбированного слоя.
7. Общая форма стационарного кинетического уравнения для линейных механизмов каталитических реакций.
8. Маршруты реакции. Уравнение стационарных реакций.
9. Кинетическая модель реакции. Требования к кинетической модели. Прямая и обратная кинетическая задача.
10. Статические методы изучения кинетики гетерогенных каталитических реакций. Статический реактор.
11. Режим идеального смешения. Преимущества и недостатки реактора идеального смешения.

12. Режим идеального вытеснения. Преимущества и недостатки реактора идеального вытеснения.
13. Скорость химической реакции. Механизм химической реакции. Закон действия масс и закон действующих поверхностей.
14. Теория стационарных реакций. Квазистационарность.
15. Внешне-диффузионная область. Влияние процессов переноса массы и тепла из потока на скорость каталитической реакции.

#### 4.7. Список основной и дополнительной литературы

##### Литература

1. Г.К. Боресков. Гетерогенный катализ - М., Наука, 1986
2. Д.А. Франк-Каменецкий. Диффузия и теплопередача в химической кинетике М., Наука, 1987
3. Г.С. Яблонский, В.И. Быков, А.Н. Горбань. Кинетические модели гетерогенно-каталитических реакций - Новосибирск, Наука, 1983.
4. О.В. Крылов, Б.Р. Шуб. Неравновесные процессы в катализе - М., Химия, 1990
5. А.Ю. Закгейм. Введение в моделирование химико-технологических процессов - М., Химия, 1973
6. Ю.И. Пятницкий, Н.В. Павленко, Н.И. Ильченко. Введение в нелинейную кинетику гетерогенного катализа - Киев, 1998.
7. G.S. Yablonskii, V.I. Elokhin. Kinetic Models of Heterogeneous Catalysis - in: Perspectives in Catalysis, J.M. Thomas & K.I. Zamaraev, eds., IUPAC-Blackwell Scientific Publications, 1991, p.191-249
8. R.A. van Santen. Catalysis, Quo vadis? CATTECH, 1998, v. 2, # 2, pp. 161-168.
9. О.В. Крылов. Гетерогенный катализ. Учебное пособие в 4-х частях. Под ред. В.Н. Пармона. НГУ, ИК СО РАН, 2002.
10. М.Г. Слинко. Основы и принципы математического моделирования каталитических процессов. Новосибирск, ИК СО РАН, 2004.
11. D. Murzin, T. Salmi. Catalytic Kinetics. Elsevier, 2005, 482 pp.
12. Yablonskii G.S., Bykov V.I., Gorban' A.N., Elokhin V.I. Kinetic Models of Catalytic Reactions. Comprehensive Chemical Kinetics, vol. 32, R.G. Compton, Ed.; Elsevier, 1991, 392 pp.
13. Чоркендорф И., Наймантведрайт Х. Современный катализ и химическая кинетика. Изд. дом «Интеллект», Долгопрудный, 2010, 501 стр.
14. Julian R.H. Ross. Heterogeneous Catalysis. Fundamentals and Applications. Elsevier, 2012, 222 pp.
15. G.B. Marin, G.S. Yablonskii. Kinetics of chemical reactions: Decoding complexity. Wiley, VCH, 2011

**4.8.** Для изучения дисциплин, которые предусматривают использование нормативно-правовых актов, указывать источник опубликования. **Таковые отсутствуют.**

## 5. Материально-техническое обеспечение дисциплины

Аудиторный фонд (с мультимедийными проекторами, ноутбуками и экранами), компьютерный класс (компьютеры с необходимым ПО), рабочие места с выходом в Интернет, библиотека, информационно-аналитический центр – в ИК СО РАН.

Программа составлена в соответствии с требованиями ФГОС ВПО и с ОС ВПО, принятым в ФГАОУ ВО Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, с учетом рекомендаций ООП ВПО по направлению «020201 Фундаментальная и прикладная химия».

Автор: Елохин Владимир Иванович, к.х.н., доцент кафедры катализа и адсорбции ФЕН НГУ

  
\_\_\_\_\_ подпись

Программа одобрена на заседании кафедры катализа и адсорбции ФЕН "21" апреля 2014 г.

Секретарь кафедры к.х.н., ассистент  И.В. Делий