

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Емельянов Сергей Геннадьевич
Должность: ректор
Дата подписания: 26.09.2022 08:16:26
Уникальный программный ключ:
9ba7d3e34c012eba476ffd2d064cf2781953e

МИНОБРАЗОВАНИЯ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Юго-Западный государственный университет»
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе

О.Г. Доктионова

« 26 » 09 2022 г.

г. Юго-Западный государственный университет

(ЮЗГУ)



Избранные главы химической кинетики и катализа

Методические указания к лабораторным работам по курсам
«Избранные главы химической кинетики» и «Избранные главы хи-
мического катализа»

для студентов направления подготовки

18.04.01 - Химическая технология

Курск 2022

УДК 66(075.8)541.124/128 (071.8)

Составитель: С.Д. Пожидаева

Рецензент

Кандидат химических наук, доцент *Н.В. Кувардин*

Избранные главы химической кинетики и катализа: Методические указания лабораторным работам по курсам «Избранные главы химической кинетики» и «Избранные главы химического катализа» для студентов направления подготовки 18.04.01 - Химическая технология/ Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: С.Д. Пожидаева. Курск, 2022. 36 с. табл. 2. рис. 11.

Приведены методические указания по выполнению лабораторных работ. Приводятся рекомендации по обработке и оформлению результатов экспериментов, перечень контрольных вопросов, подготовка которых позволит приобрести теоретические знания в данной области химической практики.

Методические указания предназначены для магистров направления 18.04.01 - «Химическая технология».

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать . Формат 60x84 1/16.

Усл. печ. л. Уч.-изд.л. Тираж 35 экз. Заказ . Бесплатно

Юго-Западный государственный университет.

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94.

Содержание

	стр
Введение	3
Лабораторная работа №1. Исследование кинетики взаимодействия карбоновых соединений с сульфитом натрия в водных и водно-органических средах	4
Лабораторная работа №2. Окисление металлов молекулярным йодом	12
Лабораторная работа №3. Исследование кинетики растворения йодидов	15
Лабораторная работа № 4. Исследование кинетики глубокого кислотного гидролиза жиров и масел	16
Лабораторная работа №5. Трибохимическое взаимодействие оксидов, гидроксидов и карбонатов поливалентных металлов с продуктами глубокого кислотного гидролиза жиров и масел для получения карбоксилатов металлов	20
Лабораторная работа №6. Каталитическое окисление растительных масел с целью получения пленкообразующих основ для олиф	22
Лабораторная работа №7. Поиск катализатора воздушной сушки олиф	23
Вопросы для защиты лабораторных работ	25
Библиографический список	35

Введение

Методические указания предназначены для формирования у студентов представлений о протекании химических реакций во времени и математическом описании закономерностей такого протекания, о прямой, обратной и исследовательской задачах, решаемых на основе данных представлений; для формирования необходимой базы для постановки и решения вопросов рационального управления и оптимизации химических взаимодействий различного типа, а также для расширения границ теоретических основ химической технологии за счёт включения в них большого числа важных в практическом отношении сложных химических превращений..

Выполнение работ и обработка результатов помогут в приобретении знаний о математическом описании наиболее распространенных моделей химических реакций различной степени сложности для

выявления на основе таких описаний путей управления, оптимизации химических превращений. Их выполнение поможет освоить наиболее распространенные методы и приемы изучения сложных химических превращений; приобрести практические навыки работы на экспериментальных установках, учебном и научном лабораторном оборудовании, а также обрабатывать, полученные результаты, представлять их в информационном виде, давать рекомендации на основании проведенных исследований.

Каждая лабораторная работа содержит описание порядка выполнения эксперимента, используемого в работе оборудования и принцип его работы, методы обработки и анализа полученных результатов работы.

Лабораторная работа №1

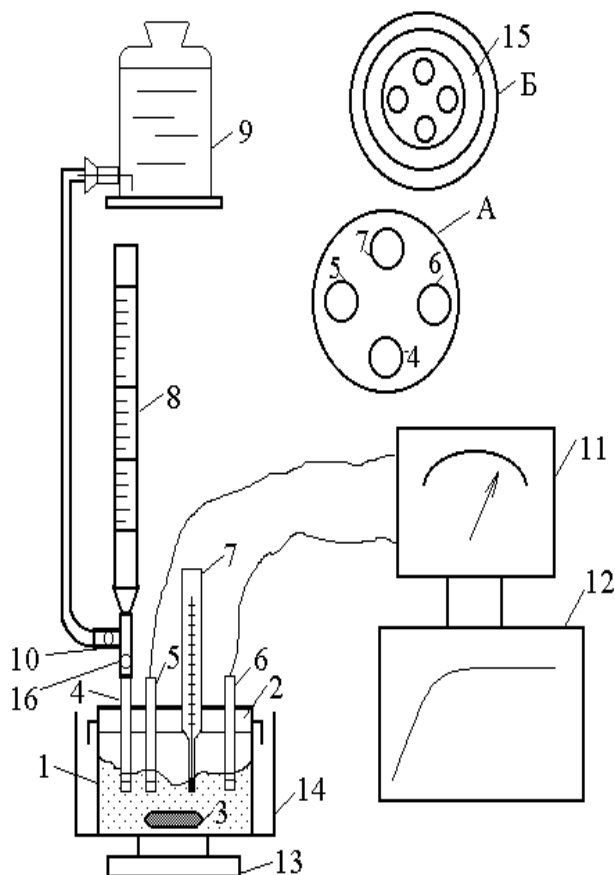
Исследование кинетики взаимодействия карбоновых соединений с сульфитом натрия в водных и водно-органических средах

Цель: получить кривую изменения рН во времени, обработать ее и интерпретировать. Найти пути рационального управления процессом.

При изучении процесса взаимодействия карбонильных соединений с сульфитом натрия использовалось несколько экспериментальных установок. Выбор той или иной установки определялся объектом исследования, необходимой интенсивностью перемешивания, видом дисперсионной среды, гетерофазностью системы, её природой и т.д.

Принципиальная схема установки приводится на рис.1. Основным элементом является реактор (1), выполненный из толстостенного стекла и имеющий форму цилиндра с плоским дном. Реактор при необходимости помещается в жидкостной термостат (типа рубашки с протоком теплоносителя) (14) и вместе с ним или без него располагается на рабочем столике магнитной мешалки (13). Реактор снабжён крышкой (2), в теле которой расположены 4-е отверстия под ввод (4) бюретки-дозатора (8) для добавляемой кислоты, сравнительного (5) и индикаторного (6) электродов, а также для термометра (7). Крышка с внутренней стороны имеет паз глубиной 2-3 мм, чтобы ложиться на верхнюю крышку корпуса реактора (1) (вариант Б). Можно использовать и вариант стандартной крышки с резьбой, укрепленной пластиком толщиной до 10 мм. Цель применения крышки в такой конструкции состоит прежде всего в фиксировании

геометрического расположения погружаемых в жидкость и влияющих на гидродинамическую обстановку элементов.



1 – корпус реактора; 2 – крышка реактора; 3 – тело вращения магнитной мешалки 13; 4 – ввод носика дозатора добавляемого раствора кислоты 8; 5,6 – индивидуальный и сравнительный электроды; 7 – термометр; 9 – ёмкость для раствора добавляемой кислоты; 10 – бусинки; 11 – рН-метр; 12 – прибор для автоматической записи показаний; 14 – жидкостная термостатирующая баня (термостатирующая рубашка); 15 – паз в теле крышки реактора; 16 – кран дозатора кислоты в реактор (А - расположение гнезд в крышке реактора; Б - крышка реактора снизу)

Рис.1 - Принципиальная схема установки для изучения гомогенного взаимодействия карбонильных соединений с сульфитом натрия в водных и гомофазных водно-органических средах

В реактор помещается цилиндр из железа в стеклянной оболочке (3), играющий роль тела вращения магнитной мешалки и во многом определяющий интенсивность механического перемешивания и гидродинамическую обстановку в реакторе.

Электроды (5) и (6) выведены на рН-метр (11), предназначенный для наблюдений за характеристиками изменения рН по ходу протекания процесса взаимодействия карбонильных соединений с

сульфитом натрия. Для автоматической записи показаний рН-метра (11) служит прибор с диаграммной лентой (12).

Для дозировки добавляемого раствора кислоты служит система типа полуавтоматической установки для титрования. Но можно использовать и простую бюретку с краном (16). Сам ввод проводится путём приоткрывания запорного крана (16). Количество попавшей при этом кислоты в реактор за определённое время фиксируется по убыли содержимого бюретки (8).

По мере расходования раствора кислоты в бюретке (8) на дозировку в реактор (1) производят её пополнение из ёмкости (9) стандартным образом. Кислоту в бюретку (8) можно заливать вручную и ёмкость (9) просто не ставить. Это в случаях смены концентрации добавляемой кислоты по ходу процесса оказывается более удобным.

Поддержание заданной температуры в зоне реактора производится с помощью термостатирующей жидкостной бани (14), выполненной из материала, не создающего сколь-либо заметных трудностей в работе магнитной мешалки (из стекла, алюминия и т.д.).

Контроль же за температурным режимом процесса ведут по предварительно откалиброванному термометру (7). Для соизмеримых с комнатными температур этот способ наиболее доступен, надёжен и точен.

Крышка реактора может быть и завинчивающаяся. Тогда к ней следует сверху прикрепить текстолит или другой пластик, в теле которого можно сделать отверстия 4, 5, 6 и 7 соответствующих размеров. Утолщение крышки за счёт пластика необходимо, чтобы в гнездах-отверстиях надёжно крепить электроды, термометр и ввод из бюретки (8). Вместе с тем последний может быть и свободным.

Проведение процесса взаимодействия сульфита натрия с карбонильными соединениями осуществляют следующим образом.

1. Подготавливают установку к работе. Для этого должны быть готовы к работе электроды, в достаточной степени прогрет рН-метр (иономер), проверен самописец, кислота в бюретке (8) установлена на нулевой (заданной) отметке, косточка (10) и кран (16) не должны давать течи, а шланг, в котором находится косточка, не иметь трещин и порывов, реактор (1) хорошо вымыт, на рабочем месте должны быть все необходимые принадлежности, должны четко функционировать места общего пользования, стеклянная оболочка тела вращения магнитной мешалки не должна быть повреждена,

надежно проверены концентрации используемых растворов сульфита натрия и карбонильного соединения.

2. В реактор (1) загружают заданное количество раствора сульфита натрия (последний может вводиться и в твёрдом состоянии), вводят аккуратно тело вращения магнитной мешалки и быстро накрывают крышкой с электродами и термометром. Необходимо убедиться, чтобы электроды и термометр были должным образом погружены в жидкость. Последнее достигается подбором объёма загрузки жидкой фазы. В дальнейшем такой объём загрузки остается постоянным, а если и меняется, то незначительно (в пределах 10%). Определяют рН исходного раствора.

Вводят карбонильное соединение или его раствор, фиксируют изменения рН и скорость таких изменений. Дожидаются пока рН стабилизируется. Но последнее можно и не делать, если не стоит задача получить характеристики изменения рН до ввода раствора кислоты.

3. Спустя некоторое время (устанавливается в процессе исследований) начинают подачу кислоты из бюретки по предварительно разработанной программе. Синхронно фиксируют по времени изменение рН и количество поданной кислоты. Целесообразная концентрация добавляемой кислоты устанавливается экспериментально. Кислота не должна быть слишком разбавленной, чтобы её ввод не приводил к серьезному изменению объёма реакционной смеси и изменению концентрационных факторов по этой причине, в том числе и рН.

4. Фиксируют количество поданной кислоты во времени вплоть до прекращения процесса. Периодически отбирают пробы реакционной смеси и определяют в них содержание сульфита и гидросульфита натрия, а также карбонильного соединения.

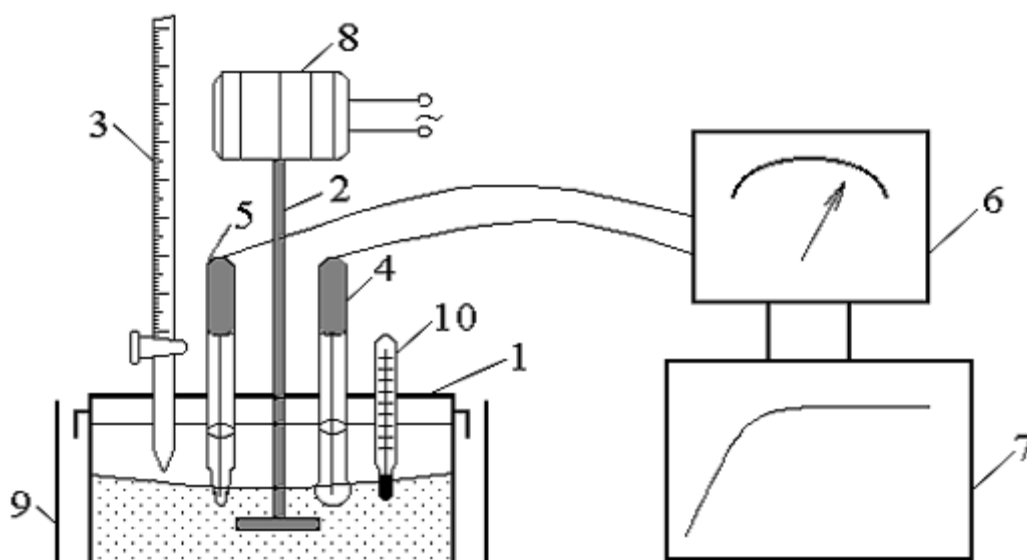
5. По ходу процесса фиксируют все изменения, которые имеют место в реакционной смеси (выпадение твёрдого осадка, затруднение в работе магнитной мешалки, изменение окраски и т.д.)

6. По завершении эксперимента отсоединяют реактор, снимают крышку, выливают содержимое в ёмкость для переработки или временного хранения, делают анализы на содержание карбонильных соединений, сульфита и гидросульфита натрия.

7. При использовании иного (не комнатного) температурного режима в подготовительной части вводятся операции по выходу на

заданную температуру растворов карбонильного соединения и сульфита (отдельно), и далее стабилизации температурного режима.

В случае проведения процесса взаимодействия карбонильных соединений с сульфитом натрия в гетерофазном варианте, т.е. в присутствия нерастворимой органической фазы перемешивание осуществляли высокооборотной механической мешалкой. Принципиальная схема установки представлена на рис. 2.



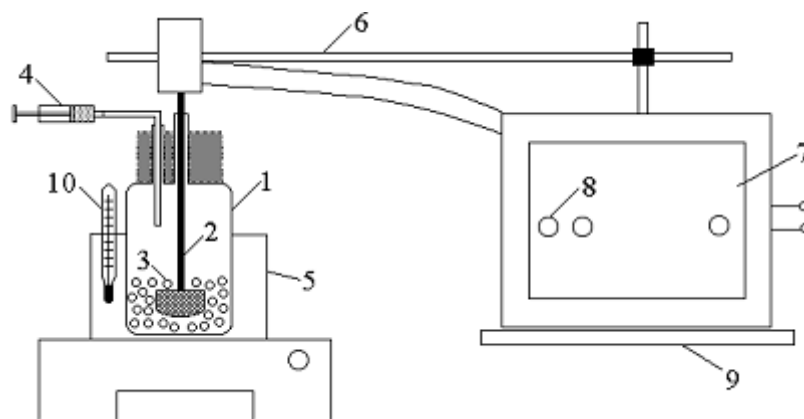
1 – реактор; 2 – лопастная мешалка; 3 – бюретка; 4,5 – индивидуальный и сравнительный электроды; 6 – рН-метр; 7 – прибор для автоматической записи показаний; 8 – электродвигатель; 9 – термостат; 10 – термометр

Рис. 2 - Принципиальная схема установки для изучения взаимодействия сульфита натрия с карбонильными соединениями в присутствии труднорастворимой органической фазы

Эксперимент выполняется следующим образом. В реактор с перемешиванием механической мешалкой и электродами для измерения рН загружают определённое количество предварительно приготовленного раствора сульфита натрия (обычно 100 мл с концентрацией 0,5–1,3 моль/л) и включают перемешивание. После этого вводят расчётное количество карбонильного соединения (чаще всего также в виде предварительно приготовленного раствора в углеводородах и других водонерастворимых органических растворителях) и наблюдают за изменением рН. В любой момент отмеченных наблюдений из расположенного над реактором дозатора начинают вводить по некоторой программе водный раствор кислоты НА, одновременно фиксируя автоматически, а иногда путём простого считывания со шкалы прибора изменение рН реакционной смеси. Паралл-

лельно отбирают пробы последней, в которых определяют содержание карбонильного соединения и суммы сульфита и гидросульфита натрия. Если интенсивность механического перемешивания не позволяет проводить непрерывный контроль за изменением рН по ходу процесса, то периодически останавливают мешалку на несколько секунд и проводят точечный контроль за указанным показателем.

При использовании твёрдого сульфита натрия, т.е. гетерогенный процесс проводят в бисерной мельнице, принципиальная схема которой приведена на рис. 3.



1 – реактор; 2 – лопастная мешалка; 3 – стеклянный бисер; 4 – пробоотборник и дозатор для ввода дополнительной кислоты; 5 – термостатирующая баня; 6 – штатив; 7 – перемешивающее устройство; 8 – ручка переключения скоростей; 9 – подставка; 10 – термометр.

Рис. 3 - Принципиальная схема установки для изучения гетерогенного взаимодействия сульфита натрия с карбонильными соединениями в водонерастворимых органических средах при использовании твёрдого Na_2SO_3

Установка состоит из корпуса реактора (1) со стеклянным бисером (3), лопастной мешалки (2), соединённой с валом электродвигателя, закреплённом на штативе (6), пульта управления (7), на передней панели которого имеется переключатель скоростей (8), а также пробоотборника (4), который в определённых случаях может выполнять роль дозатора добавляемой кислоты. Поддержание заданной температуры в зоне реактора производится с помощью термостатирующей бани (5). Контроль же за температурным режимом процесса ведут по термометру (10). Перемешивающее устройство и его пульт управления жёстко крепятся на подставке (9).

Методика проведения эксперимента заключается в следующем. В бисерную мельницу вводят определённое количество предвари-

тельно приготовленного раствора карбонильного соединения и кислоты. Затем при выключенной мешалке загружают расчётное количество твёрдого сульфита натрия и перетирающий агент (стеклянный бисер с диаметром 0,8-1,2 мм). Включают механическое перемешивание, и этот момент принимают за начало эксперимента.

По ходу процесса в фиксируемые моменты времени без остановки перемешивания производят отбор проб, которые сразу же анализируют на содержание суммы сульфита и гидросульфита натрия, карбонильного соединения и кислоты.

Эксперимент прекращают в том случае, когда определённое в очередной пробе содержание сульфита и гидросульфита натрия или кислоты станет близким к нулю или перестанет меняться в течение длительного времени. После принятия решения на остановку перемешивание выключают, разбирают установку, проводят полный анализ конечной реакционной смеси. На основе полученных данных составляют материальный баланс опыта.

Методика проведения работы

1. Подготовить установку к работе. Для этого должны быть готовы к работе электроды, в достаточной степени прогрет рН-метр (иономер), кислота в бюретке (8) установлена на нулевой (заданной) отметке, косточка (10) и кран (16) не должны давать течи, а шланг, в котором находится косточка, не иметь трещин и порывов, реактор (1) хорошо вымыт, на рабочем месте должны быть все не-обходимые принадлежности, должны четко функционировать места общего пользования, стеклянная оболочка тела вращения магнитной мешалки не должна быть повреждена, надёжно проверены концентрации используемых растворов сульфита натрия и карбонильного соединения.

2. В реактор (1) загрузить заданное количество раствора сульфита натрия (последний может по заданию вводиться и в твердом состоянии), ввести аккуратно тело вращения магнитной мешалки и быстро накрыть крышкой с электродами и термометром. Убедиться, чтобы электроды и термометр были должным образом погружены в жидкость. Последнее достигается подбором объема загрузки жидкой фазы на воде в качестве последней. В дальнейшем такой объем загрузки остается постоянным, а если и меняется, то незначительно (в пределах 10%). Определить рН данного раствора. Ввести карбонильное соединение или его раствор, зафиксировать изменения рН и ско-

рость таких изменений. Дождаться пока рН стабилизируется и выждать еще некоторое время.

3. Спустя некоторое время после стабилизации рН начать подачу кислоты из бюретки желательнее с постоянной скоростью. Синхронно фиксировать по времени изменение рН и количество поданной кислоты. Целесообразная концентрация нейтрализующей кислоты устанавливается экспериментально. Кислота не должна быть слишком разбавленной, чтобы ее ввод не приводил к серьезному изменению объема реакционной смеси.

4. Продолжать подачу и фиксировать количество поданной кислоты во времени до тех пор, пока процесс не прекратится или не будет какое-либо иное указание. Периодически отбирать пробы реакционной смеси и определять в них количество сульфит-иона и карбонильного соединения по предложенным методикам.

5. По ходу процесса наблюдать и фиксировать все изменения, которые будут протекать в реакционной смеси (выпадение твердого осадка, затруднение в работе магнитной мешалки и т.д.)

6. По завершении эксперимента отсоединить реактор, снять крышку, вылить содержимое в емкость для хранения, сделать анализы на содержание карбонильных соединений, сульфита натрия и бисульфитного производного.

7. Описанное выше пригодно для комнатной температуры. При использовании иного температурного режима в подготовительной части вводится выход на заданную температуру растворов карбонильного соединения и сульфита (отдельно), и далее стабилизация температурного режима.

8. Результаты выполнения перечисленных выше заданий занести в журнал наблюдений по форме, представленной в таблицах 1, 2.

9. Обработка результатов эксперимента и переработка полученных реакционных смесей проводится в соответствии с полученными указаниями или дополнительной инструкцией.

10. Концентрация и степень превращения сульфита натрия рассчитывается по формулам:

$$[\text{Na}_2\text{SO}_3] = \frac{V_1 N_1 - V_2 N_2}{2 \cdot V_{\text{пр}}},$$

где V_1 – объем избытка йода, мл; N_1 – нормальность раствора йода, моль/л; V_2 – объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование избытка йода, мл; N_2 – нормальность тиосульфата натрия, моль/л; $V_{\text{пр}}$ – объем пробы, мл.

$$\alpha = \frac{[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0 - [\text{Na}_2\text{SO}_3]_i}{[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0},$$

где $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0$, $[\text{Na}_2\text{SO}_3]_i$ начальная и i -ая концентрации сульфита натрия, моль/л

Таблица 1 – Форма записи результатов

Дата выполнения		Температура опыта
Данные о загрузке		
кислота НА	природа	
	Концентрация, моль/л	
карбонильное соединение	природа	
	Концентрация, моль/л	
концентрация сульфита натрия, моль/л		
реактор №		
электроды		
тело вращения с размерами		
Загрузка:		
сульфит натрия, г		
карбонильное соединение, г		
органическая добавка, г(или мл)		
вода, г(мл)		
Расчетные:		
$[\text{RC}(\text{O})\text{H}]_0$ (или $\text{RC}(\text{O})\text{R}'$) _____ моль/л (моль/кг)		
$[\text{Na}_2\text{SO}_3]_0$, моль/л (моль/кг)		
pH ₀		
Начало эксперимента, час		

Таблица 2 – Форма записи результатов наблюдений

Время		рН	V _{НА} , мл	Объем J ₂ , мл	Объем Na ₂ SO ₃ , мл	Остаточное содержание Na ₂ SO ₃ , моль/л	α Na ₂ SO ₃ , %
по ча- сам	от начала экс- перимента, мин						

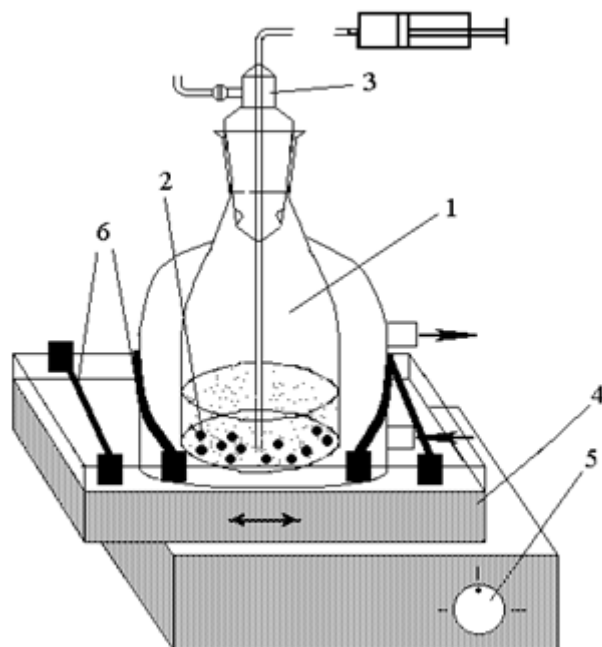
Лабораторная работа № 2

Окисление металлов молекулярным йодом

Цель: получить кривые расходования реагентов во времени, обработать ее и интерпретировать. Найти пути рационального управления процессом.

Описание использованных установок и методики проведения эксперимента на них

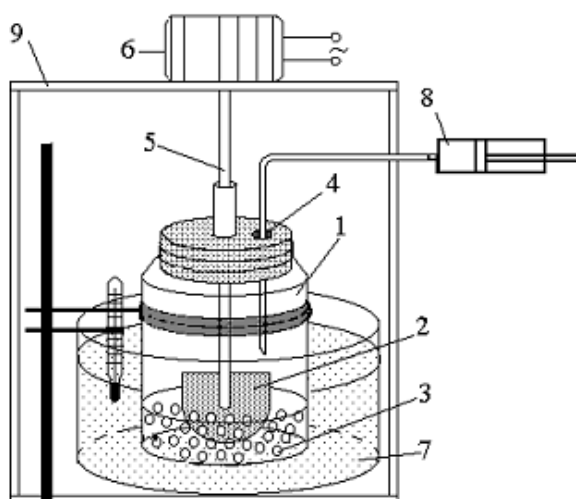
Процесс окисления металлов молекулярным йодом и изучение влияния на их кинетику типа и интенсивности механического перемешивания проводят с использованием установок, принципиальные схемы которых приводятся ниже (рис.4 – 5).



1 – реактор с термостатирующей рубашкой, 2 – частицы окисляемого металла, 3 – пробка с гнездом для ввода пробоотборника и отводом на волюмометрические измерения, 4 – рабочий столик, 5 – регулятор частоты встряхивания, 6 – крепление реактора

Рис. 4 - Принципиальная схема установки с перемешиванием с помощью аппарата для встряхивания с возвратно-поступательным движением рабочего столика

Основным элементом всех установок является относительно толстостенный стеклянный реактор емкостью ~ 100 мл. Он снабжен термостатирующей рубашкой либо помещен в термостатирующую жидкостную баню, в него помещается раствор йода, необходимая добавка и металл. При использовании аппарата для встряхивания металл берется в виде гранул или порошка; в случае бисерной мельницы – лопасти мешалки выполнялись из алюминия, титана, сплава или инертного материала. А если предусмотрено перемешивание магнитной мешалкой – предварительно готовилось покрытие тела вращения из окисляемого металла.



1 – реактор, 2 – лопасть механической мешалки, 3 – стеклянный бисер, 4 – тефлоновая или текстолитовая крышка с гнездом для пробоотборника совмещенным с загрузочным люком для ввода добавок по ходу протекания процесса, 5 – вал из инертного материала, 6 – электродвигатель с регулируемым числом оборотов, 7 – жидкостная термостатирующая баня, 8 – пробоотборник, 9 – защитный металлический каркас

Рис. 5 - Принципиальная схема установки для проведения процесса в условиях перемешивания лопастной механической мешалкой в отсутствие и в присутствии стеклянного бисера

Интенсивность перемешивания устанавливается с помощью регулятора числа циклов движений рабочего столика механического встряхивателя (чаще всего 280 циклов/мин) или числа оборотов механической мешалки (чаще всего 1560 об/мин). Отбор проб производится с помощью пробоотборника, вводимого через специальное отверстие в пробке реактора. Оптимальная длина и гибкость всасывающей части пробоотборника позволяет проводить операции по отбору проб без остановки перемешивания реакционной массы. Это очень важно, поскольку многие системы многофазные и равномерность распределения их компонентов по объему при прекращении перемешивания быстро нарушается. Последнее, как подтверждено на опыте негативно влияет на проводимый процесс и вносит серьезные ошибки в результате контроля методом отбора и анализа проб.

Используемые методики проведения эксперимента включает в себя следующие общие операции:

1. В реактор загружается определенное количество раствора йода и все необходимые добавки, после чего реакционная смесь термостатируется. По заданию добавки могут вводиться и по ходу окислительно-восстановительного процесса как едино разово, так и дроб-

ным путем. Поскольку их масса невелика, а используемые температуры не сильно отличаются от температур окружающей среды, нарушение температурного режима от таких вводов не наблюдалось.

2. По достижении и стабилизации заданной температуры металл аккуратно вводится в систему. В случае механического перемешивания лопастной мешалкой меняется лопасть из инертного пластика на лопасть из окисляемого металла или сплава. Иногда последние выполнены в виде накладок на обе (или одну) стороны лопасти из инертного пластика. При использовании перемешивания магнитной мешалкой остеклованное тело вращения заменялось на тело вращения с покрытием окисляемым металлом.

3. После ввода в систему металла включается встряхиватель, механическая или магнитная мешалка. Этот момент принимается за начало эксперимента.

4. По ходу процесса в фиксируемые моменты времени без остановки перемешивания производится отбор проб, которые сразу же анализируются на содержание J_2 и йодидов. Интервалы между отборами проб коррелируются со скоростью протекания реакции.

5. Опыт считался завершенным, когда концентрация окислителя становилась практически равной нулю, либо, в некоторых случаях, когда ее величина достигала определенного значения и не изменялась в течение промежутка времени, соизмеримого с длительностью проведенного до этого момента опыта. После этого перемешивание выключалось, разбиралась вся установка, проводился полный анализ конечной жидкой реакционной смеси и оценивалась величина поверхностных отложений соли. На основе полученных данных составлялся материальный баланс опыта.

6. Оставшаяся реакционная смесь переносится в специальную емкость для накапливания и последующего разделения с регенерацией (утилизацией) отдельных компонентов.

Лабораторная работа № 3

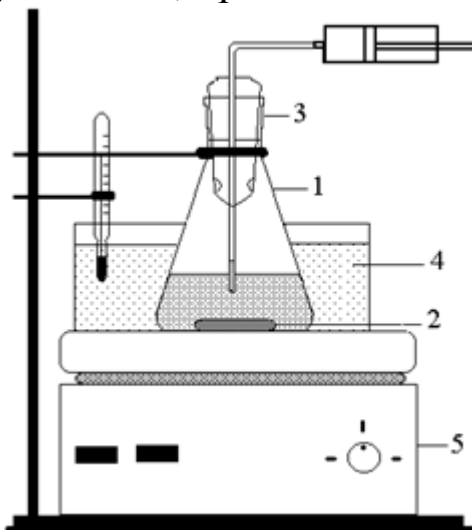
Исследование кинетики растворения йодидов

Цель: получить кривые растворения во времени, обработать её и интерпретировать. Найти пути рационального управления процессом.

Знание растворимости продуктов в дисперсионной среде позволяет быстро понять многие особенности протекания окислительно-восстановительного процесса, а также как рационально управлять им. В литературе также сведения очень малочисленны.

Поэтому приходится получить их самостоятельно. При этом важно знать не только саму растворимость, но и характеристики процесса растворения в конкретных условиях.

Кинетику растворения йодидов в различных органических средах проводят на установке, представленной на рисунке 6.



1 – реактор, 2 – тело вращения, 3 – крышка с отверстием для ввода пробоотборника, 4 – жидкостная баня, 5 – магнитная мешалка с регулируемым числом оборотов и подогревом

Рис. 6 - Принципиальная схема установки перемешивания с помощью магнитной мешалки

Растворимый йодид вводился после достижения заданной температуры. По ходу растворения отбираются пробы смеси, которые освещаются путем центрифугирования в течение 5 минут (4000 об/мин). После этого из осветленной фазы отбирают повторную пробу, которую анализируют на содержание в ней йодида соответствующим методом.

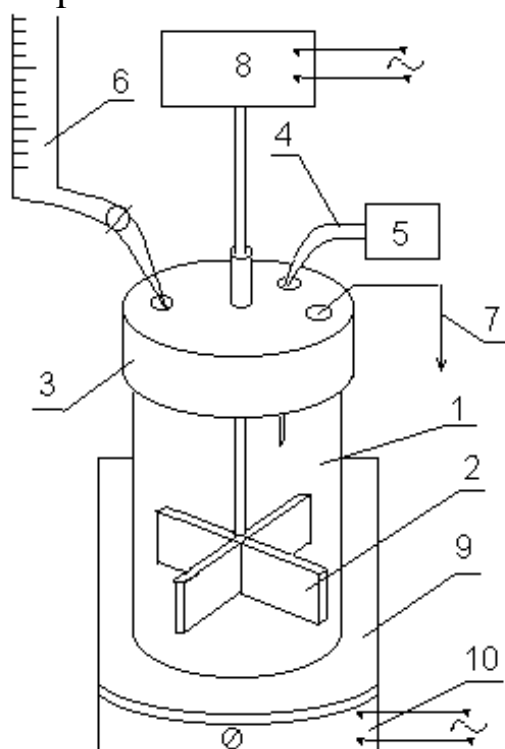
Лабораторная работа № 4

Исследование кинетики глубокого кислотного гидролиза жиров и масел

Цель: изучить методику глубокого кислотного гидролиза жиров и масел, получить соответствующие кинетические кривые, обработать их и интерпретировать. Найти пути рационального управления процессом.

Для проведения гидролиза сложных эфиров используется экспериментальная установка, представленную на рис. 7. Основным элементом установки является стеклянный реактор цилиндрической

формы диаметром 50-60 мм и высотой 120-150 мм, снабженный хорошо закрывающейся крышкой.



1 – реактор цилиндрической формы; 2 – турбинная мешалка; 3- крышка реактора; 4 – термопара; 5 – регистратор температуры; 6 – бюретка для ввода воды, раствора катализатора и других добавок; 7 – пробоотборник; 8 – электродвигатель мешалки; 9 – жидкостная баня; 10 – электроплитка с регулируемой мощностью

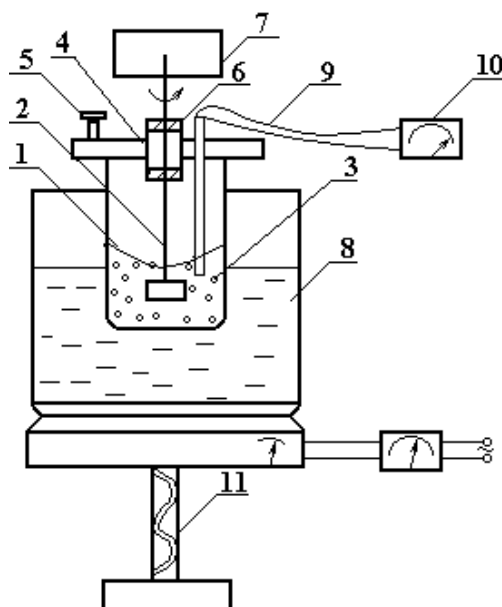
Рис. 7 -Принципиальная схема установки для гидролиза жиров и масел

На крышке реактора смонтированы: сальниковая коробка для ввода турбинной мешалки (2), карман для ввода термопары, карман для пробоотборника, а также карман для ввода носика бюретки. Мешалка (2) приводится во вращение электродвигателем (8), вал которого соединен с валом мешалки куском полувакуумного шланга. Реактор помещается в жидкостную баню (9) с раствором CaCl_2 в качестве теплоносителя. Баня нагревается электроплиткой (10) с регулируемой мощностью.

Эксперимент проводится по следующей методике. В реактор загружают расчетное количество (чаще всего 100 г.) растительного масла или животного жира, включают механическое перемешивание и проводят нагрев до заданной температуры. Затем, при работающей в выбранном режиме мешалке, через гнездо пробоотборника вводят раствор катализатора и этот момент принимают за начало эксперимента.

По ходу процесса с помощью бюретки (6) в реакционную смесь вводят воду и другие добавки по разным, заранее разработанным программам. Одновременно с помощью пробоотборника с эластичным всасывающим элементом соответствующей длины, исключая его наматывание на вал мешалки, отбирают пробы реакционной смеси без прекращения механического перемешивания. Эти пробы сразу же анализируют на содержание сильной минеральной кислоты-катализатора, жирных кислот – продуктов гидролиза и, при необходимости, и других компонентов. Работа в таком режиме позволяет вовремя ввести запланированную добавку, не допустить осмоления системы, либо ее выход на режим самоторможения, а также изменить ход протекания процесса в зависимости от целей, поставленных перед экспериментом.

Процесс гидролиза, катализируемый твердой п-толуолсульфокислотой, для ее лучшего диспергирования, реализовывается на установке типа бисерной мельницы изображенной на рис. 8.



- 1 - реактор – стакан из нержавеющей стали; 2 – лопастная мешалка;
 3 – бисер; 4 – крышка реактора; 5 – загрузочный штуцер с крышкой;
 6 – сальниковая коробка; 7 – электродвигатель; 8 – жидкостная нагревательная баня; 9 – термопара; 10 – регистратор показаний термопары;
 11 - приспособление для регулирования перемещения обогревающей бани вдоль продольной оси реактора

Рис. 8 - Принципиальная схема установки для трибохимического варианта гидролиза жиров и масел с п-толуолсульфокислотой в качестве катализатора

Установка состоит из толстостенного цилиндрического сосуда,

выполненного из нержавеющей стали, со сферическим днищем. Крышка реактора снабжена рядом штуцеров определенного назначения и сальниковой коробкой для ввода механической мешалки рамного, листового или лопастного типа. Вал мешалки соединяется с валом электродвигателя, параметры которого определяют число оборотов мешалки.

Рамная или листовая мешалка при своем вращении приводит в движение стеклянный бисер, что обеспечивает тонкий перетир твердой фазы. Предусмотрен подвод тепла с помощью жидкостной бани с регулируемым напряжением на ее нагревательном элементе. Все элементы данной установки смонтированы на каркасной раме. Съёмными являются реактор с крышкой, а также обогревающая баня. Последняя установлена таким образом, что перемещается вдоль вертикальной оси реактора. Температура в реакторе измеряется с помощью откалиброванной термопары, а в обогревающей бане – термометром.

Проведение процесса гидролиза заключается в следующем. В бисерную мельницу с соответствующим количеством перетирающего агента вводят загрузку растительного масла или жира, которую нагревают до заданной температуры. По достижении последней вводят катализатор гидролиза и начальную добавку воды. Этот момент принимают за начало гидролиза. По ходу процесса отбирают пробы и определяют кислотное число их содержимого. На основе прироста КЧ рассчитывают количество необходимой для ввода воды и реализуют программу такого ввода. Так продолжается до тех пор, пока КЧ не достигает величины ~ 190 мг КОН/г, соответствующее практически полному гидролизу растительного масла или жира. По достижении указанного момента процесс гидролиза прекращают, отделяют реакционную смесь от перетирающего агента и дают ей отстояться. Нижний слой отделяют, из него выделяют катализатор гидролиза, который возвращают в процесс.

По достижении степени превращения гидролиза триглицеридов растительных масел и животных жиров 98% и более в систему без остановки механического перемешивания вводят воду в количестве 30% от массы реакционной смеси. Добавление воды осуществлялось в несколько приемов для интенсификации экстракционных процессов порциями через 3-5 минут. Экстракция глицерина и кислоты-катализатора полностью завершается через 30 минут. Полу-

ченная эмульсия выливается в делительную воронку, где отстаивается от 2-х до 24-х часов (в зависимости от состава конечной реакционной смеси). Через указанное время жирные кислоты отделяются от водного раствора глицерина и кислоты-катализатора и направляются на дальнейшую переработку.

Экстракт глицерина и катализатора для регенерации последнего пропускают со скоростью 8 мл/мин через колонку, заполненную анионитом в ОН-форме марки АВ-16ГС. В результате кислота адсорбируется на гидроксильных группах анионита, а из колонки выходит очищенный раствор глицерина в воде. Затем через ту же колонку пропускают раствор соляной кислоты, которая замещает катализатор на активных центрах ионообменника. Регенерированная таким образом кислота-катализатор снова используется в процессе гидролиза.

Лабораторная работа № 5

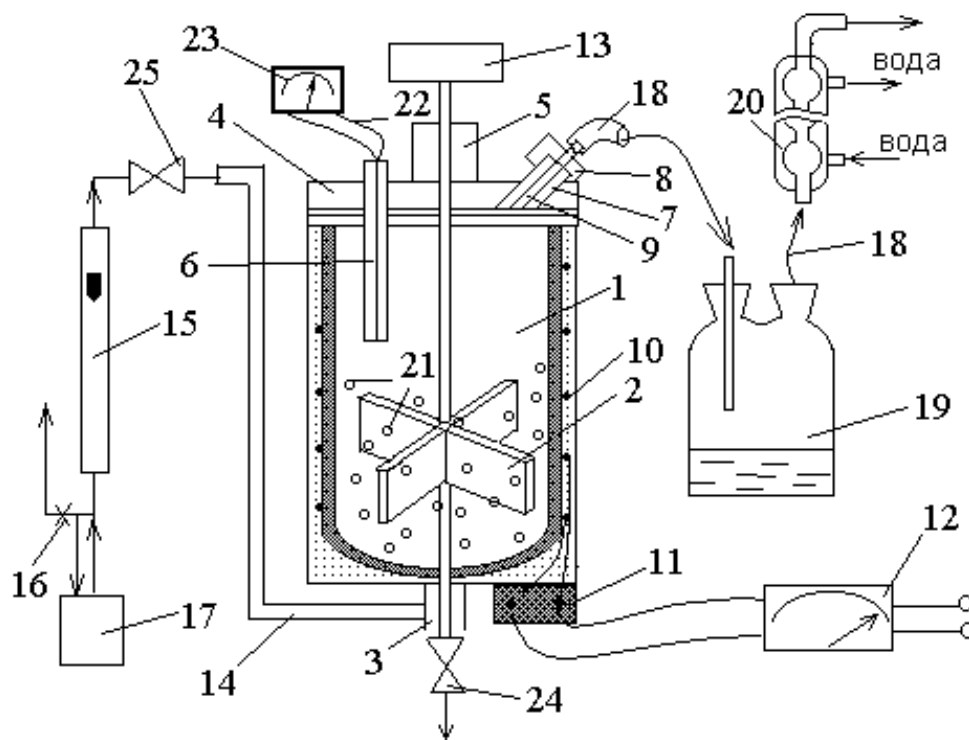
Трибохимическое взаимодействие оксидов, гидроксидов и карбонатов поливалентных металлов с продуктами глубокого кислотного гидролиза жиров и масел для получения карбоксилатов металлов

Цель: изучить методику синтеза карбоксилатов в присутствии катализатора, получить соответствующие кинетические кривые, обработать их и интерпретировать. Найти пути рационального управления процессом.

Полученные в результате гидролиза жиров и растительных масел жирные кислоты, можно превратить в соли путем трибохимического взаимодействия последних с оксидами, гидроксидами и карбонатами поливалентных металлов. Так как интенсивное механическое перемешивание является необходимым условием такого процесса, в качестве базового реактора для осуществления требуемого превращения используется бисерная мельница, схема которой представлена на рис. 9.

Методика проведения эксперимента: в реактор загружают бисер и расчетные количества кислот гидролиза, растительного масла или жира, растворителя и воды. Закручивают крышку загрузочного люка и включают перемешивание. Через 20 минут перемешивание отключают. В систему вводят строго рассчитанные количества трибохимического катализатора и металлсодержащего реагента. Вновь включают перемешивание, а через 30-40 минут, т.е. по завершении

превращения карбоновых кислот в соли металлов, – обогрев. Температурный режим процесса строго регламентирован и не допускает никаких отклонений.



1 – реактор; 2 – механическая мешалка; 3 – сливной патрубок; 4 - крышка реактора; 5 – сальниковая коробка; 6 – карман для термопары; 7 – загрузочный люк; 8 – крышка люка; 9 – газовый штуцер; 10 – нагревательный элемент; 11 – внешний кожух; 12 – ЛАТР; 13 – электродвигатель; 14 – подвод газа; 15 – ротаметр; 16 – запорный вентиль; 17 – воздуходувка; 18 – силиконовый шланг; 19 – сборник конденсата; 20 – обратный холодильник; 21 – стеклянный бисер; 22 – термопара; 23 – регистратор термопары; 24 – запорный кран; 25 – игольчатый вентиль

Рис. 9 - Принципиальная схема установки для трибохимического превращения жирных кислот в соли поливалентных металлов

Одновременно с температурой в реактор начинают подавать воздух, для отгонки летучих. Постепенно температуру в зоне реакции доводят до 120-155 °С и в таком режиме процесс ведут в течение ~2-х часов. За это время происходит восстановление ионов некоторых металлов, в частности Co^{3+} в Co^{2+} , а также Mn^{4+} в Mn^{2+} и параллельно завершается отгонка летучих.

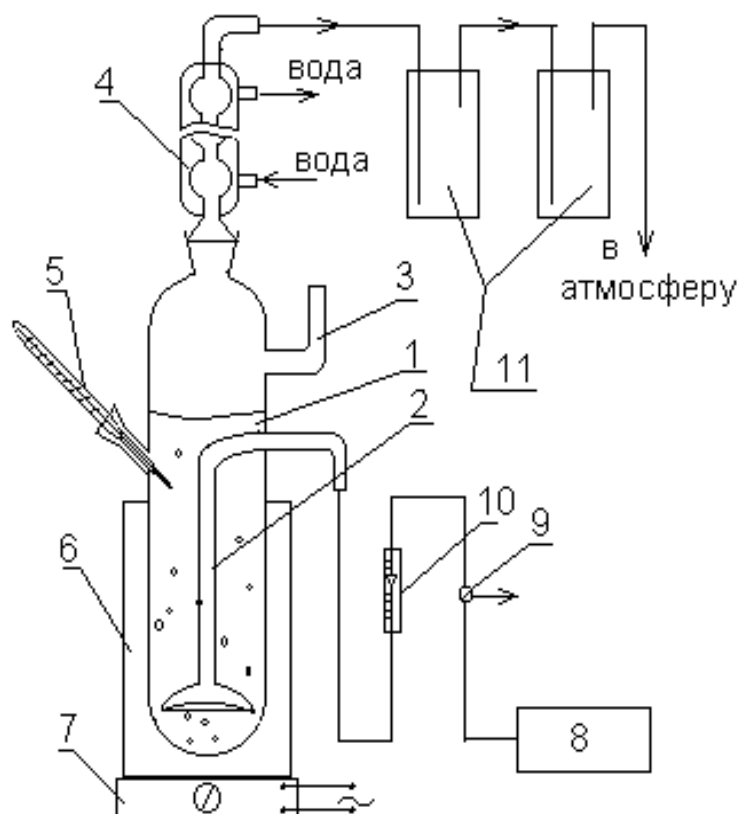
Степень превращения исходных реагентов контролируется посредством отбора и анализа проб реакционной смеси через определенные промежутки времени.

Лабораторная работа № 6

Каталитическое окисление растительных масел с целью получения пленкообразующих основ для олиф

Цель: изучить методику синтеза пленкообразующих в присутствии катализатора, получить соответствующие кинетические кривые, обработать их и интерпретировать. Найти пути рационального управления процессом.

Получение оксидатов растительных масел различной вязкости, используемых в качестве пленкообразующих при получении олиф, проводится на установке, принципиальная схема которой представлена на рис. 10.



1 – стеклянный реактор; 2 – барботер; 3 – патрубок для загрузки масла и отбора проб; 4 – обратный холодильник; 5 – термометр; 6 – жидкостная баня; 7 – нагреватель бани с регулятором; 8 – воздуходувка; 9 – кран сброса избытка воздуха в атмосферу; 10 – ротаметр; 11 – система экологических ловушек

Рис.10 - Принципиальная схема установки для окисления растительных масел

Основным элементом установки является стеклянный реактор (1) с вмонтированным в него барботером (2), патрубком для загрузки

(выгрузки) и отбора проб реакционной смеси (3) и карманом для термометра (5). Воздух, расход которого регулируется краном (9) и определяется ротаметром (10), подается в систему с помощью воздуходувки (8). Температура в реакторе поддерживается с помощью жидкостной бани (6), обогреваемой электронагревателем (7). Представленная установка позволяет окислять масла до требуемой вязкости как с использованием катализатора, так и без него. В реактор загружают рассчитанное количество растительного масла, предварительно определив его йодное и кислотное числа. Постепенно, при включенном барботаже воздуха, выводят температуру на заданный режим. Расход воздуха по ходу проведения процесса может меняться от 0,3-х до 2-х м³/мин. По достижении температурой 100⁰С в систему вводят строго определенное количество катализатора, в качестве которого служат сиккативы, и этот момент принимают за начало эксперимента. В случае проведения окисления без солевого катализатора, за начало эксперимента принимают время достижения температуры 100⁰С и начало барботажа воздуха.

Через определенное время по ходу процесса отбирают пробы реакционной смеси, которые анализируют на вязкость (по ВЗ-4), йодное и кислотное числа. При достижении маслом необходимой вязкости процесс прекращают. Полученный оксидат сливают и затем используют для приготовления олиф.

Лабораторная работа № 7

Поиск катализатора воздушной сушки олиф

Цель: изучить методику получения олиф, получить кинетическую кривую сушки олифы, обработать их и интерпретировать. Найти пути рационального управления процессом.

Методика приготовления олиф, содержащих сиккативы на основе солей одного металла, предполагает, что в предварительно взвешенные на аналитических весах емкости для приготовления олиф вносятся расчетные количества пленкообразующего, после чего взвешивание повторяется. После определения массы пленкообразующего в емкость вводится строго рассчитанное в соответствии с заданием количество сиккатива и определяется его содержание. Параллельно готовятся все входящие в серию образцы олифы.

Последняя термостатируется в течение одного часа на водяной бане при температуре 95⁰С, а затем ставится на естественное охлаждение и отстой на время не менее 12 часов. Далее, уже готовая

олифа подвергается предусмотренным планом исследований испытаниям.

Для изучения влияния соотношения солей двух, трех и более металлов на скорость воздушной сушки и качество исследуемого покрытия, образцы готовятся путем смешения в определенных пропорциях олиф с растворенными солями одного металла. Так проводится получение олиф, с различными составами сиккативов при одинаковом общем содержании последних. Все операции проводятся на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой.

Работа над проверкой зависимости технологических характеристик лакокрасочных материалов от общей концентрации в них двойных и тройных сиккативов начинается с приготовления каталитической системы необходимого состава. Для этого после проведения необходимых расчетов в емкости на аналитических весах смешиваются базовый и модифицирующий сиккативы. После завершения взвешивания, для гомогенизации получаемого катализатора, емкость со смесью сиккативов термостатируется при температуре 100-120⁰С. Далее все операции по приготовлению олиф осуществляются как и для сиккатива на основе одного металла.

Методика изучения изменения массы пленки олифы в процессе ее воздушной сушки предполагает, что на предварительно подготовленные, замаркированные механическим способом и взвешенные на аналитических весах подложки из очень тонкого и легкого материала (фольга, полимерная пленка и др.) равномерно наносятся пленки исследуемых образцов олиф, масса которых сразу же определяется путем начального взвешивания. Через определенные промежутки времени подложки с пленками взвешиваются на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой. Масса пленки находится как разница масс подложки с пленкой и собственно подложки.

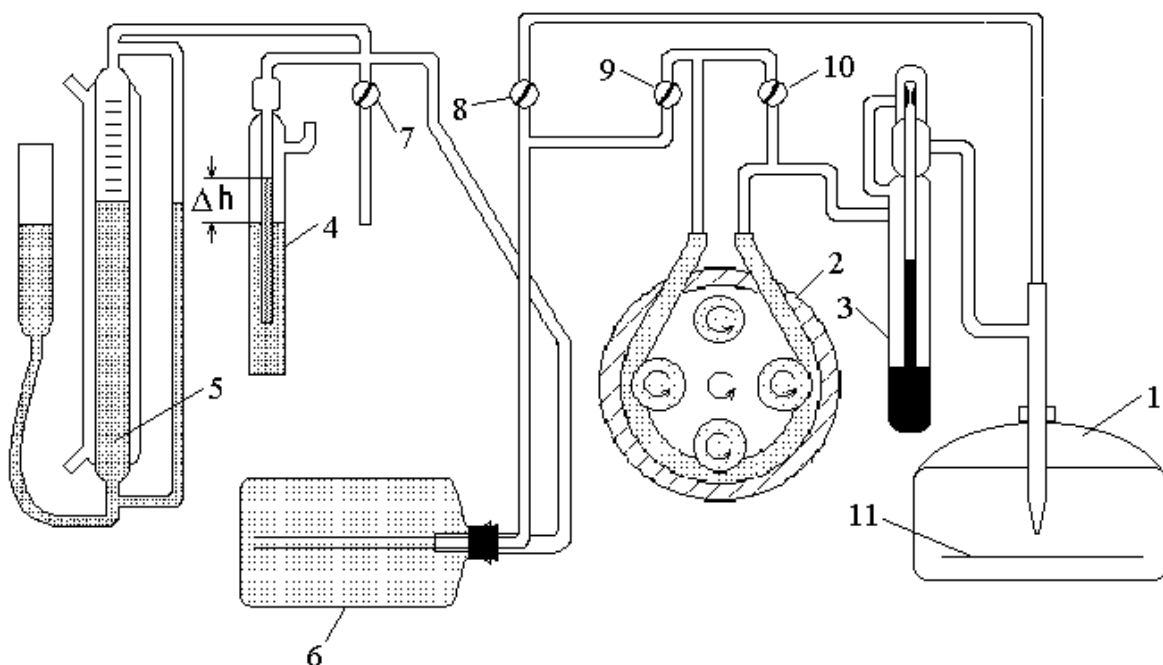
Учет возможных погрешностей в работе весов осуществлялся с помощью эталонной подложки (без нанесенной на нее пленки олифы), которая взвешивалась каждый раз перед определением текущей массы покрытия. Незначительные расхождения показаний весов начального и текущего измерений массы эталонной подложки, учитывается в виде корректирующей поправки значений массы пленки. Если же разница была велика, то проводится поиск и устранение причины неправильной работы весов. В период между взвешиваниями пленки висят на крючках, закрепленных на натянутой

струне.

Частота взвешиваний подложки с пленкой такая, чтобы каждый период воздушной сушки был надежно охарактеризован достаточным числом точек. Обычно, первые несколько суток масса пленки определяется не менее 3-х – 4-х раз ежедневно. Затем – один раз в день, далее – раз в неделю и наконец – раз в месяц.

Для исследования кинетики поглощения кислорода воздуха пленкой покрытия в процессе ее воздушной сушки используется установка, схема которой приведена на рис. 11.

Пленка покрытия (11) помещается в эксикатор (1), куда во время работы циркуляционного насоса Патрикеева (2) подается воздух. Заданный расход газа контролируется по показаниям реометра (3) и регулируется степенью открытия запорного крана (10).



1 – герметичная емкость (эксикатор); 2 – циркуляционный насос Патрикеева; 3 – реометр; 4 – дифференциальный манометр; 5 – измерительная газовая бюретка; 6 – газовая емкость системы; 7 – запорный кран на выходе к источнику газа; 8 – 10 – регулировочные запорные краны; 11 – пленка исследуемого покрытия

Рис. 11 - Принципиальная схема установки для изучения кинетики поглощения кислорода в процессе воздушной сушки пленок покрытий

Давление в газовом пространстве системы измеряется с помощью дифференциального манометра (4), имеющего свободный выход в

атмосферу. Компенсация этого давления производится путем уменьшения газового объема бюретки (5) в результате соответствующего перемещения уравнительной склянки бюретки до совмещения уровней жидкости в подвижной и неподвижной частях, при этом добиваются $\Delta h \rightarrow 0$ и в этот момент производят измерение ΔV_i . При заполнении всего объема измерительной бюретки жидкостью выключить насос Патрикеева (2), открыть запорный кран (7) на источник газа и опустить уровень жидкости в бюретке (5) до нижней отметки, после чего запустить работу установки вновь. Тем не менее, частого выполнения последней операции нужно избегать, выполняя предварительно соответствующие расчеты, а при невозможности последних путем постановки пробного эксперимента.

Основной запас газа в системе сосредоточен в емкости (6), одновременно выполняющей и роль буферной емкости.

Перед началом каждого эксперимента необходимо проверить герметичность системы, а также надежность работы насоса Патрикеева. Для получения кинетических кривых поглощения кислорода пленкой олифы в эксикатор помещают подложку с нанесенным на нее тонким слоем покрытия известной массы. Плотнo закрывают эксикатор, включают насос Патрикеева и этот момент принимают за начало воздушной сушки. Через определенные моменты времени снимают показания газовой бюретки (5), следя при этом за тем, чтобы уровень жидкостей в дифференциальном манометре был одинаковым.

Вопросы для защиты лабораторных работ

1. Размерность константы скорости в зависимости от порядков реакции.
2. Размерность константы скорости в зависимости от порядков реакции. Зависимость физического смысла от этого фактора.
3. Понятие истинной и эффективной константы скорости.
4. Молекулярность и порядки реакции. Общность и различия указанных понятий. Физический смысл.
5. Частные и общий порядки реакции. Порядок истинный (концентрационный) и временной.
6. Причины изменения временных порядков и их классификация.
7. Молекулярность и порядки реакции. В чем общность и различия указанных понятий.

8. Кинетическое уравнение реакции простого типа с глубиной превращения в качестве базовой переменной.
9. Учет стехиометрических коэффициентов и порядков реакций в таком уравнении.
10. Глубина протекания химической реакции и степень превращения реагента. Общность и различие понятий.
11. Кинетическое описание сложного химического превращения с частично известным механизмом и принципы его получения.
12. Кинетическое описание сложной химической реакции с известным детальным механизмом и принципы его составления.
13. Кинетическое уравнение для конкретного компонента системы сложной химической реакции с известным детальным механизмом и принципы его получения.
14. Скорость и кинетическое уравнение любой стадии сложной химической реакции. Учет обратимости стадий.
15. Унифицированная математическая запись химической реакции любой сложности.
16. Матрица стехиометрических коэффициентов в унифицированной математической записи химической реакции, принципы ее составления и использования.
17. Запись кинетического уравнения для реакций простого типа через глубину превращения в качестве базовой переменной.
18. Глубина превращения и ее связь с концентрациями исходных реагентов и продуктов реакции. Отличие этого понятия от степени превращения исходного реагента.
19. Кинетические уравнения для реакций простых типов и их происхождение.
20. Стехиометрические коэффициенты и частные порядки реакций в кинетических уравнениях.
21. Запись кинетического уравнения химической реакции, протекающей в одну элементарную стадию.
22. Учет стехиометрического уравнения элементарной реакции в такой записи.
23. Исходные вещества, продукты, промежуточные вещества.
24. Кинетические кривые для каждого вида веществ, запись кинетических уравнений.
25. Константа скорости химической реакции и ее смысл.
26. Истинная и эффективная константы скорости.

27. Химическая реакция и ее механизм. Промежуточные продукты и промежуточные стадии.
28. Маршрут, химизм и схемы механизма химической реакции.
29. Скорость химической реакции и способы ее выражения.
30. Учет стехиометрических коэффициентов в выражении для скоростей накопления отдельных компонентов системы.
31. Классификация химических реакций по месту протекания и по фазовому составу компонентов реакционных смесей.
32. Отражение этих аспектов в записях скорости накопления отдельных компонентов системы.
33. Понятие о замкнутых и открытых системах с химической реакцией. Роль материального обмена системы с окружающей средой.
34. Основной закон химической кинетики и его современная интерпретация.
35. Скорость химических реакций, протекающих в системах с постоянным объемом.
36. Скорость образования, расходования и накопления промежуточного продукта и связь между ними.
37. Кинетические уравнения, системы кинетических уравнений и уравнения кинетических кривых. Записать общий вид уравнения, указать их число.
38. Связь между кинетическими уравнениями и уравнениями кинетических кривых
39. Молекулярность химических реакций. Укажите причины ограничений численной величины.
40. Классификация порядков реакции.
41. Причины существования реакций с неопределенным порядком.
42. Порядки реакции при автокатализе и автоингибировании.
43. Сущность, достоинства недостатки и границы применимости дифференциального и интегрального способа обработки экспериментальных данных.
44. Кинетическое описание и уравнения кинетических кривых для реакций нулевого порядка с одним исходным реагентом.
45. Кинетическое описание и уравнения кинетических кривых для необратимой реакции первого порядка с одним исходным реагентом.
46. Кинетика необратимой реакции первого порядка с одним исходным реагентом в безразмерных переменных. Основные принципы

выбора последних для подобных систем.

47. Кинетическое описание необратимой реакции второго порядка с одним исходным реагентом.

48. Кинетическое описание необратимой реакции второго порядка (частные порядки первые) при одинаковой концентрации исходных реагентов и стехиометрических коэффициентах при реагентах равных единице.

49. Кинетическое описание необратимой реакции второго порядка (частные порядки первые) при различных значениях начальных концентрации исходных реагентов и стехиометрических коэффициентах при реагентах равных единице.

50. Кинетика реакции "п"-порядка при равенстве исходных концентрации реагентов и стехиометрических коэффициентах при реагентах равных единице.

51. Перевод кинетического описания в безразмерные переменные.

52. Интегральный способ обработки экспериментальных данных для реакций с одним исходным реагентом.

53. Достоинства и недостатки интегрального метода. Границы применимости.

54. Дифференциальный способ обработки экспериментальных данных для реакций с одним исходным реагентом.

55. Достоинства и недостатки дифференциального метода. Границы применимости.

56. Дифференциальный способ обработки экспериментальных данных с использованием начальных скоростей. Какой порядок реакции определяется таким путем.

57. Определение порядка реакций, исходя из сравнения времени достижения определенных, наперед заданных степеней превращения при различных начальных концентрациях реагента. Границы применимости метода.

58. Определение частных порядков реакции с несколькими исходными реагентами путем сведения их к реакциям с одним исходным реагентом. Варианты сведения. Границы применимости метода.

59. Определение частных порядков реакции дифференциальным способом при наличии кинетических кривых накопления продукта, полученные при переменной величине $[A_1]_0$ и одной и той же величине $[A_2]_0$ и наоборот. Границы применимости метода.

60. Определение общего порядка реакции, исходя из связи времени достижения определенной степени превращения и начальной концентрации исходных веществ.
61. Преимущества, недостатки, границы применимости метода.
62. Определение общего порядка реакции методом трансформационных коэффициентов.
63. Достоинства, недостатки, границы применимости метода.
63. Обратимые реакции первого порядка.
64. Кинетические закономерности, характеристика конечного состояния, методы определения константы равновесия и констант скоростей
65. Системы кинетических уравнений и уравнений кинетических кривых для двух последовательных реакций первого порядка.
66. Положение и величина максимума на кинетической кривой двух последовательных реакций первого порядка.
67. Методы раздельного определения скоростей образования и расходования промежуточного продукта последовательных реакций.
68. Кинетический изотопный и другие методы.
69. Сопоставление скоростей накопления отдельных продуктов и изотопный кинетический метод в определении последовательных и параллельных стадий в сложных химических реакциях.
70. Кинетика параллельных реакций: вещество А само по себе устойчиво и реагирует с двумя другими исходными веществами С₁ и С₂.
71. Использование уравнений материального баланса в решении поставленного вопроса.
72. Кинетика параллельных реакций: вещество А неустойчиво и, реагируя с другим исходным веществом, одновременно расходуется само по себе.
73. Использование уравнений материального баланса в решении поставленного вопроса.
74. Кинетика параллельных реакций с тремя и более направлениями расходования стабильного по своей природе исходного реагента А.
75. Общий вид математического описания кинетических кривых для такого случая.
76. Общие и специфические подходы в определении констант скоростей параллельных реакций и их соотношений.

77. Реакции, протекающие с участием активных промежуточных продуктов.

78. Обоснование (вывод) и применение метода стационарных концентраций для подобных систем.

79. Время установления стационарного состояния и его смысл.

80. Сопряженные реакции как специфический класс химических превращений.

81. Химическая индукция и ее происхождение. Кинетическое описание, фактор индукции, специфические особенности.

82. Фотохимические реакции и их специфические особенности. Квантовый выход и его величина.

83. Кинетическое описание и решение с использованием метода стационарных концентраций

84. Цепные реакции как специфический класс. Основные стадии и их характеристика.

85. Длина цепи и ее математическое выражение.

86. Кинетическое описание цепных неразветвленных реакций и его решение с использованием метода стационарных концентраций.

87. Специфические особенности реакций данного типа.

88. Цепные разветвленные реакции.

89. Метод квазистационарных концентраций.

90. Режим и кинетика процесса при превышении фактора обрыва цепей над фактором разветвления.

91. Цепные разветвленные реакции. Кинетика процесса в режиме цепного воспламенения.

92. Метод квазистационарных концентраций и его сущность.

93. Кинетика цепных разветвленных реакций при переходе разности факторов обрыва и разветвления цепей через нуль.

94. Критические явления и их сущность.

95. Специфика кинетики цепных вырожденно-разветвленных реакций.

96. Кинетика накопления обеспечивающего вырожденное разветвление продукта при линейном обрыве цепей.

97. Кинетика накопления обеспечивающего вырожденное разветвление цепей промежуточного продукта при квадратичном обрыве цепей.

98. Предельные явления в вырожденно-разветвленных цепных реакциях.

99. Учет расходования промежуточного продукта, обеспечивающего вырожденное разветвление цепей.
100. Стехиометрическое уравнение и скорость цепных реакций.
101. Катализ и каталитические реакции. Понятия и определения.
102. Классификация каталитических реакций.
103. Основные схемы механизмов гомогенного катализа.
104. Катализатор и индуктор. Понятия и определения.
105. Основные причины повышения скорости каталитических реакций.
106. Кислотно-основной катализ и его разновидности.
107. Эффективная константа скорости и ее структура для специфического и общего кислотно-основного катализа.
108. Зависимость эффективной константы скорости от pH и их интерпретация.
109. Кинетика реакций с кислотным катализом в рамках схемы протолитического механизма.
110. Варианты катализа и их характеристика.
111. Кинетика реакций с кислотным катализом в рамках схемы прототропного механизма.
112. Кислотно-основной катализ как функция силы кислоты или основания.
113. Уравнения Бренстеда и их смысл.
114. Кислотно-основной катализ в концентрированных растворах.
115. Кислотные функции как фактор корреляции кислотно-основного катализа.
116. Ферментативный катализ.
117. Константа Михаэлиса и ее смысл.
118. Простейшая схема механизма ферментативного катализа и ее кинетическое описание.
119. Смысл и структура кислотных функций.
120. Смысл и структура кислотных функций.
121. Уравнения Бренстеда как частный случай корреляционных уравнений Гаммета.
122. Нахождение кинетических параметров реакций с ферментативным катализом.
123. Автокаталитические реакции. Определение и кинетическое описание.

- 124 Нахождение кинетических параметров автокаталитических реакций и характеристик точки перегиба на кинетической кривой.
- 125 Корреляционные уравнения Гаммета и Тафта и их смысл.
- 126 Методы и приемы нахождения параметров заместителя и реакции.
- 127 Роль адсорбции в кинетике гетерогенных каталитических реакций
- 128 Неоднородность поверхности катализаторов, нанесенные катализаторы.
- 129 Энергия активации гетерогенных каталитических реакций
- 130 Адсорбционная и промежуточная области гетерогенного катализа
- 131 Внешнедиффузионная и промежуточная области гетерогенного катализа
- 132 Внутридиффузионная и внутрикинетическая области гетерогенного катализа
- 133 Современные теории функционирования гетерогенных катализаторов.
- 134 Мультиплетная теория гетерогенного катализа.
- 135 Электронная теория катализа.
136. Основные промышленные каталитические процессы.
137. Понятие о лимитирующей стадии сложной химической реакции.
138. Кинетическое обоснование лимитирующей стадии сложной химической реакции.
- 139 Механизмы каталитических реакций, стадийный и слитный механизмы.
140. Катализ комплексами переходных металлов. Модель Басоло-Пирсона. Правило Чатта.
141. Ионные, радикальные и молекулярные механизмы.
- 142 Гетерогенный катализ.
143. Классификация и структура пористых тел.
144. Адсорбционные методы исследования структуры пористых тел.
145. Требования, предъявляемые к промышленным катализаторам и к пористой структуре катализаторов.
- 146 Типы гетерогенных катализаторов и основные методы их получения.

- 147 Получение гетерогенных катализаторов методом соосаждения.
- 148 Получение гетерогенных катализаторов механическим смешиванием
- 149 Получение плавленных гетерогенных катализаторов
- 150 Получение гетерогенных катализаторов методом выщелачивания
- 151 Получение гетерогенных катализаторов методом нанесения активного компонента на носитель.
- 152 Основные стадии гетерогенно-каталитических реакций
- 153 Физическая адсорбция и хемосорбция как стадии гетерогенно-каталитических процессов.
- 154 Ленгмюровская кинетика каталитических реакций: модели Ленгмюра –Хиншельвуда и Ридила-Или.
- 155 Вид кинетических уравнений в зависимости от природы лимитирующей стадии.
156. Кинетическая и диффузионная области катализа.
- 157 Современное состояние теории предвидения каталитического действия.
158. Теория активных центров Тейлора и теория промежуточных соединений и состояний. Их достоинства и недостатки
- 159 Мультиплетная теория катализа Баландина.
- 160 Принципы геометрического и энергетического соответствия реагентов и активных центров.
- 161 Теория активных ансамблей Кобозева.
- 162 Принципы приготовления адсорбционных катализаторов.
- 163 Основные типы распределения активных центров на носителе
- 164 Активность регулярных ансамблей активных центров.
- 165 Ингибиторы и активаторы ферментативных реакций.
- 166 Классификация ингибиторов.
- 167 Обратимые ингибиторы.
- 168 Конкурентный тип торможения ферментативных реакций.
- 169 Неконкурентное ингибирование.
- 170 Смешанное ингибирование.
- 171 Бесконкурентное ингибирование
- 172 Графическое представление результатов ингибирования. Метод Диксона.
- 173 Определение констант ингибирования.

- 174 Субстратное ингибирование ферментов
- 175 Необратимые ингибиторы.
- 176 Способы анализа необратимого торможения.
- 177 Необратимые ингибиторы-аналоги субстрата.
- 178 Защита фермента субстратом и конкурентным ингибитором.
- 179 Каталитические процессы в первичной переработке нефти, гидроочистке, каталитическом крекинге, гидрокрекинге, реформинге
 - 180 Каталитические процессы при получении бензинов
 - 181 Каталитические процессы в биотехнологии.
 - 182 Экологический катализ.
 - 183 Природоохранные каталитические циклы.
 - 184 Металлокомплексный катализ.
 - 185 Элементарные стадии металлокомплексного катализа.
 - 186 Механизмы гомогенного катализа под действием комплексов переходных металлов.
 - 187 Требования к промышленным катализаторам.
 - 188 Нанесенные металлические катализаторы.
 - 189 Характеристика методов пропитки и осаждения – соосаждения. Их достоинства и недостатки.
 - 190 Распределение активного компонента по грануле.
 - 191. Специальные методы приготовления катализаторов.
 - 192 Характеристика пористой структуры и методы ее создания.
 - 193 Микро-, мезо- и макропоры.
 - 194 Определение удельной поверхности катализатора.
 - 195 Анализ изотермы адсорбции пористого тела.
 - 196 Адсорбционные методы определения удельной поверхности катализатора
 - 197 Ртутная порометрия
 - 198 Газохроматографические методы и рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ при определении удельной поверхности катализатора

Библиографический список

1. Заиков Г. Е. , Стоянов О. В. , Кочнев А. М. , Ахтямова С. С. Химическая кинетика : Теория и практика: учебное пособие/ Казань: Издательство КНИТУ, 2013. - 80 с.
2. Ахмедьянова Р.А., Рахматуллина А. П., Романова Н. В.

Техно-логия нефтехимического синтеза: учебное пособие /Издательство КНИТУ, 2013. - 100 с.

3. Харитонов, Ю. Я. Физическая химия: учебник / Ю. Я. Харитонов. - Москва: ГЭОТАР-Медиа, 2013. - 608 с.

4. Физическая химия . - Казань : Издательство КНИТУ, 2012. - 396 с.

5. Зуев, А. Ю. Физическая химия. Практикум Екатеринбург : Издательство Уральского университета, 2012. - 124 с.

6. Глаголева М. А. , Звончевская М. Ф. , Петров В. И. Физическая химия: лабораторный практикум МИФИ, 2008.: - 208 с

7. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия.- М.: Высшая школа, 2006. - 496 с.

8. Еремин, В.В. Основы физической химии. Теория и задачи/ Учебное пособие/ В.В. Еремин и [др]. М.: Экзамен. 2005. – 480 с.

9. Новый справочник химика и технолога. в 2 томах. Том I. Химическое равновесие. Свойства растворов. СПб.: Профессионал. 2004. -998 с