

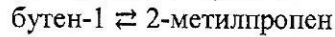
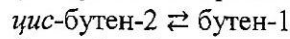
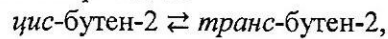
Точка минимума:

$$W'_{[H^+]} = k_2[E] \left(1 - \frac{10^{-10}}{[H^+]^2} \right) = 0 \Rightarrow [H^+] = 10^{-5} M \Rightarrow pH = 5$$

Задача 3. Газофазный процесс получения пропилена из этилена и бутена-2 проводят на катализаторе MoO_3/Al_2O_3 при давлении 30 бар, температуре 400 К и мольном соотношении реагентов в исходной смеси этилен:бутен-2 = 1:1.



Процесс сопровождается реакциями изомеризации:



- 1) Определите состав равновесной реакционной смеси.
- 2) Объясните, как изменится выход пропилена при увеличении температуры.
- 3) Зачем в исходную смесь (этилен + бутен-2) добавляют азот (до 25 об. %)?

	C_2H_4	бутен-1	цис-бутен-2	транс-бутен-2	2-метилпропен	C_3H_6
$\Delta_f H_{400}^\circ$, кДж/моль	49,12	-8,11	-15,52	-20,00	-22,68	15,49
$\Delta_f G_{400}^\circ$, кДж/моль	74,02	96,88	92,01	89,62	84,80	77,91

Решение (Пархомчук Е.В.):

- 1) $C_2H_4 + \text{цис-бутен-2} \rightleftharpoons 2 C_3H_6$ $\Delta_r H_{400}^\circ = -2,61$ кДж/моль, $\Delta_r G_{400}^\circ = -10,22$ кДж/моль, $K_p(1) = 21,61$
- 2) $\text{цис-бутен-2} \rightleftharpoons \text{транс-бутен-2}$ $\Delta_r H_{400}^\circ = -4,47$ кДж/моль, $\Delta_r G_{400}^\circ = -2,39$ кДж/моль, $K_p(2) = 2,05$
- 3) $\text{цис-бутен-2} \rightleftharpoons \text{бутен-1}$ $\Delta_r H_{400}^\circ = 7,41$ кДж/моль, $\Delta_r G_{400}^\circ = 4,87$ кДж/моль, $K_p(3) = 0,23$
- 4) $\text{бутен-1} \rightleftharpoons \text{2-метилпропен}$ $\Delta_r H_{400}^\circ = -14,57$ кДж/моль, $\Delta_r G_{400}^\circ = -12,08$ кДж/моль, $K_p(4) = 37,80$

$$\begin{cases} 21,61 = \frac{(2\alpha)^2}{(1-\alpha)(1-\alpha-\beta-\gamma)} \\ 2,05 = \frac{\beta}{1-\alpha-\beta-\gamma} \\ 0,23 = \frac{\gamma-\delta}{1-\alpha-\beta-\gamma} \\ 37,80 = \frac{\delta}{\gamma-\delta} \end{cases} \Rightarrow \alpha = 0,40, \beta = 0,102, \gamma = 0,446, \delta = 0,434$$

$$p_{C_3H_6} = 0,40 \cdot 30 = 12,1 \text{ бар},$$

$$p_{C_2H_4} = 0,30 \cdot 30 = 8,97 \text{ бар},$$

$$p_{\text{цис}} = 0,05 \cdot 30 = 0,75 \text{ бар},$$

$$p_{\text{транс}} = 0,50 \cdot 30 = 1,54 \text{ бар}, p_{\text{бутен-1}} = 0,005 \cdot 30 = 0,17 \text{ бар}, p_{\text{2-метилпропен}} = 0,217 \cdot 30 = 6,52 \text{ бар}.$$

Реакция 4 наиболее чувствительная к изменению температуры, вероятно, выход пропилена при увеличении T должен немного подрасти.

$$\frac{\partial K_{p1}}{\partial T} = K_{p1} \cdot \frac{\Delta_r H_T^\circ}{RT^2} = 21,61 \cdot \frac{-2613}{8,314 \cdot 400^2} = -0,04$$

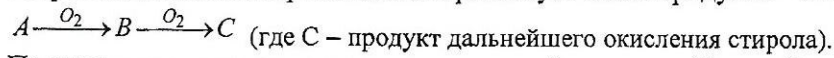
$$\frac{\partial K_{p2}}{\partial T} = -0,007$$

$$\frac{\partial K_{p3}}{\partial T} = 0,001$$

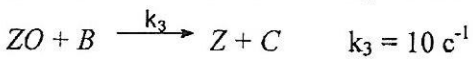
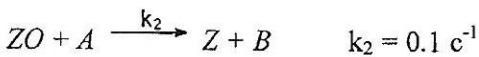
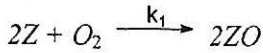
$$\frac{\partial K_{p4}}{\partial T} = -0,414$$

По словам тех, кто проводит реакцию (А.В. Гордеев, А.С. Князев, О.В. Водянкина), «разбавление азотом необходимо для снижения парциального давления углеводородов, что уменьшает вероятность протекания побочных реакций». На равновесие перечисленных в задаче реакций в заданных условиях азот влияние не оказывает и вводить его незачем (однако это неверно с практической точки зрения).

Задача 4. В реакторе идеального смешения протекает каталитическое окисление этилбензола (А), сопровождающееся образованием промежуточного продукта – стирола (В):



Процесс окисления описывается следующей моделью (Z – свободный адсорбционный центр):



Известно, что:

1) На вход в реактор подаётся воздух, содержащий небольшое количество паров этилбензола (А).

2) $k_1 P_{O_2} \gg (k_2 P_A + k_3 P_B)$

3) Реактор работает в стационарном режиме.

Определите зависимость концентрации стирола (В) в смеси на выходе из реактора от времени контакта.

Решение (Лысыков А.И.):

При выполнении условия (2) получим, что уравнение $\theta_0 + \theta = 1$ можно свести к $\theta_0 = 1$.

Тогда стационарные скорости для А и В будут:

$$\frac{dA}{dt} = -k_2 A \theta_0 = -k_2 A$$

$$\frac{dB}{dt} = k_2 A \theta_0 - k_3 B \theta_0 = k_2 A - k_3 B$$

Составим систему материального баланса для РИС с условием, что скорость потока меняется несущественно (условие (1)):

$$J^+ - J^- + W r = 0$$

$$\frac{A_0}{\tau_0} - \frac{A}{\tau_0} - k_2 A = 0$$

$$\frac{B}{\tau_0} + k_2 A - k_3 B = 0$$

Тогда получим следующие зависимости для концентраций участников:

$$A = \frac{A_0}{\tau_0 k_2 + 1}$$

$$B = \frac{k_2 \tau_0 A_0}{(\tau_0 k_2 + 1)(\tau_0 k_3 + 1)}$$

Задача 5. При нанесении металла на пористый носитель происходит образование и рост его частиц на некоторых центрах поверхности носителя. Количество этих центров постоянно, т.е. не изменяется с увеличением массы наносимого металла.

Известно, что целевой каталитический процесс протекает **на периферии металлических частиц вдоль границы металл-носитель**. При каком содержании (масс. %) металла будет получен катализатор с максимальной "активной" поверхностью на единицу массы катализатора?

Металлические частицы считать полусферическими, блокировкой их поверхности в порах, стерическими и диффузионными затруднениями для их роста пренебречь.

Решение (Симонов П.А.):

Пусть m – масса металла, которая сосредоточена на N центрах роста частиц, в 1 г катализатора. Тогда

$$m = \frac{2}{3} \pi R^3 \rho N = \frac{2}{3} \pi R^3 \rho N_0 (1 - m) \quad (1)$$

где ρ – плотность металла, а N_0 – количество таких центров на 1 г носителя.

~~Поскольку реакция протекает на границе частицы с носителем, то активная поверхность (A) металла в 1 г катализатора будет равна~~

$$A = 2\pi R a_0 N = 2\pi R a_0 N_0 (1 - m) \quad (2)$$

где a_0 – величина порядка размера атома металла.

Подставляя R из (1) в (2) получаем

$$A = 2\pi a_0 N_0 (1-m) \left(\frac{m}{1-m} \frac{3}{2\pi \rho N_0} \right)^{1/3} \quad (3)$$

Условие максимума A

$$\frac{dA}{dm} = 0 \quad (4)$$

Вынося константы за скобки и дифференцируя (3) в соответствии с (4), получаем

$$(1-m) - 2m = 0 \quad (5)$$

откуда $m=1/3$.

Ответ: Активная поверхность металла на грамм катализатора будет максимальна при его содержании около 33.3%.