

КАНДИДАТСКИЙ ЭКЗАМЕН

Весна 2011

1. Используя табличные данные, найдите порядки простой реакции по кислороду (n) и NO (m):



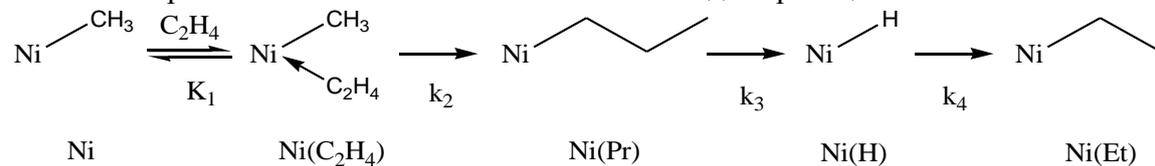
$\tau_{0,3}$, $\tau_{0,51}$ – времена, соответствующие степени превращения 0,3 и 0,51 по реагенту, находящемуся в недостатке.

	Эксп. 1	Эксп. 2
$P_{O_2}^0$, торр	7	500
P_{NO}^0 , торр	200	7
$\tau_{0,3}$, с	8,91	61,2
$\tau_{0,51}$, с	17,8	148,7

2. Автокаталитическую реакцию $A + B \rightarrow 2B$ проводят в цилиндрическом реакторе идеального вытеснения диаметром 21 мм и длиной 0.5 м. Начальные условия: $k = 2 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$, скорость подачи смеси $U = 90 \text{ л/ч}$, $[A]_0 + [B]_0 = 0.1 \text{ М}$.

При каком начальном соотношении $\gamma = ([A]_0/[B]_0)$ будет наблюдаться максимальная скорость образования B на выходе из реактора? Какова конверсия A в этих условиях?

3. Схема образования активного в каталитической димеризации этилена комплекса Ni(Et):



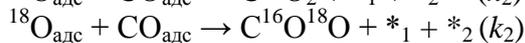
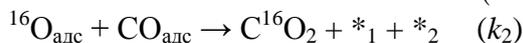
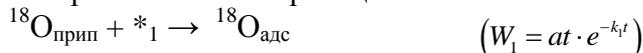
Учитывая что:

1. концентрации комплексов Ni(Pr) и Ni(H) ниже порога обнаружения,
2. концентрация этилена в системе поддерживается постоянной,
3. равновесие на стадии 1 устанавливается быстро,

получите выражение для зависимости концентрации Ni(Et) от времени.

4. При проведении экспериментов методом молекулярного пучка на поверхности катализатора создали предварительно адсорбированный слой, в котором $^{18}\text{O}_{\text{прип}}$ находится в «приповерхностной» области катализатора, а $^{16}\text{O}_{\text{адс}}$ – на поверхности. После этого на поверхность направляется пучок молекул $\text{CO}_{\text{газ}}$, которые адсорбируются и вступают в реакцию с атомами кислорода на поверхности катализатора (рис. 1).

Входе реакции происходит диффузия $^{18}\text{O}_{\text{прип}}$ из приповерхностной области на поверхность. Схема реакции:



Адсорбционные центры CO и кислорода проходит на различные активные центры:

$$*_1 + ^{16}\text{O}_{\text{адс}} + ^{18}\text{O}_{\text{адс}} = 1,$$

$$*_2 + \text{CO}_{\text{адс}} = 1,$$

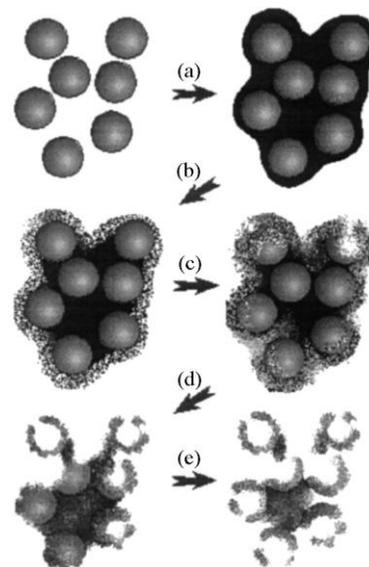
причем степень заполнения по CO близка к 1 на всем протяжении реакции.

Найдите зависимость доли $x_{18} = \frac{[^{16}\text{O}_{\text{адс}}]}{[^{16}\text{O}_{\text{адс}}] + [^{18}\text{O}_{\text{адс}}]}$ адсорбированного на поверхности ^{16}O от

времени.

5. Мезопористый углеродный материал "Сибунит" готовят нанесением пироуглерода на непористые частицы аморфной сажи с последующей активацией обгаром на воздухе. Известно, что массовая скорость выгорания пироуглерода в 10 раз меньше массовой скорости выгорания аморфной сажи, поэтому в результате обгара сажа выгорает, а оболочка из пироуглерода частично остается, и поры образуются внутри таких оболочек.

Определите пористость получаемого "Сибунита" при суммарной степени обгара W , если известно, что истинная плотность пироуглерода равна 2 г/см^3 , аморфной сажи 1.8 г/см^3 . Содержание пироуглерода в композите до обгара равно 20% по массе. Материал до обгара можно считать непористым.



1. Решение

$$n_{O_2} = 1 + \frac{\ln\left(\frac{17.8}{8.9} - 1\right)}{\ln\left(\frac{1}{0.7}\right)} = 1, \quad n_{O_2} = 1 + \frac{\ln\left(\frac{148.2}{61.2} - 1\right)}{\ln\left(\frac{1}{0.7}\right)} = 1.99,$$

2. Решение

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b+x),$$

$$\int_0^x \frac{dx}{(a-x)(b+x)} = \frac{1}{a+b} \int_0^x \left[\frac{1}{(a-x)} + \frac{1}{(b+x)} \right] dx = \frac{1}{a+b} \ln\left(\frac{a}{b} \cdot \frac{b+x}{a-x}\right)$$

$$\frac{d^2x}{dt^2} = 0 = k(-b-x+a-x), \quad x_{\max} = \frac{a-b}{2}$$

$$\tau = \frac{\pi \cdot 0.021^2 \cdot 0.5 \cdot 3600}{4 \cdot 90} = 6.9$$

$$\ln\left(\frac{a}{b} \cdot \frac{b+x_{\max}}{a-x_{\max}}\right) = (a+b)k\tau, \quad \ln\left(\frac{a}{b}\right) = 0.1 \cdot 2 \cdot 6.9, \quad \frac{a}{b} \approx 4$$

$$a_{\max} = 0.05, \quad x_{a \max} = 1 - \frac{0.05}{0.08} = \frac{3}{8}$$

3. Решение

$$W = k_2 \frac{K_1 [=]}{1 + K_1 [=]} C_0$$

4.

$$\frac{d\theta_{Oads}}{dt} = ate^{-k_1t} - k_2\theta_{Oads}, \quad \theta_{Oads} = fe^{-k_2t},$$

$$f'e^{-k_2t} - k_2fe^{-k_2t} = ate^{-k_1t} - k_2fe^{-k_2t}, \quad f' = ate^{(k_2-k_1)t} = ate^{bt}$$

$$\int_1^f f = \int_0^t ate^{bt} dt = \frac{a}{b}te^{bt} - \frac{a}{b} \int_0^t e^{bt} dt = \frac{a}{b}te^{bt} - \frac{a}{b^2}e^{bt} + \frac{a}{b^2},$$

$$f = 1 + \frac{a}{b^2} + (bt-1)\frac{a}{b^2}e^{bt}, \quad \theta_{Oads} = \left(1 + \frac{a}{b^2}\right)e^{-k_2t} + (bt-1)\frac{a}{b^2}e^{-k_1t}$$

$$\frac{\theta_{16Oads}}{\theta_{Oads}} = \frac{e^{-k_2t}}{\left(1 + \frac{a}{b^2}\right)e^{-k_2t} + (bt-1)\frac{a}{b^2}e^{-k_1t}} =$$

$$= \frac{1}{1 + \frac{a}{(k_2-k_1)^2} + \frac{at}{(k_2-k_1)}e^{(k_2-k_1)t} - \frac{a}{(k_2-k_1)^2}e^{(k_2-k_1)t}}$$

5.

Предполагаем, что суммарный объем твердого тела постоянный

$$V_{S0} = \frac{0.2}{\rho_p} + \frac{0.8}{\rho_b}, \quad W = 0.2W_p + 0.8W_b = 8.2W_p$$

$$V_{pore} = \frac{0.2W_p}{\rho_p} + \frac{0.8W_b}{\rho_b} = \frac{0.2W_p}{\rho_p} + \frac{8W_p}{\rho_b} = \left(\frac{0.2}{\rho_p} + \frac{8}{\rho_b}\right)W$$

$$\varepsilon = \frac{V_{pore}}{V_{S0}} = \frac{\left(\frac{0.2}{\rho_p} + \frac{8}{\rho_b}\right)W}{\frac{0.2}{\rho_p} + \frac{0.8}{\rho_b}} \frac{1}{8.2} = 1.018W$$