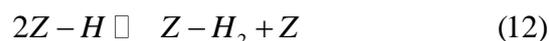
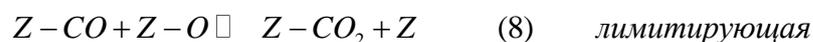
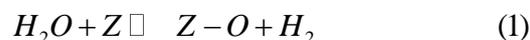


# КАНДИДАТСКИЙ ЭКЗАМЕН

Осень 2011

1. В работе (Xu, Froment, AIChE, 1989) предложен механизм каталитической реакции паровой конверсии CO (сохранена оригинальная нумерация стадий):



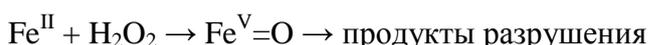
Все стадии, кроме лимитирующей, находятся в равновесии, адсорбция подчиняется изотерме Лэнгмюра, концентрация **атомов** водорода на поверхности незначительна. Выразите скорости реакции паровой конверсии CO через концентрации газообразных реагентов и продуктов.

2. Композиционный сорбент для CO<sub>2</sub> представляет собой CaO, равномерно покрывающий поверхность пор матрицы слоистого материала. Поры имеют бимодальное распределение по размерам: V<sub>1</sub>=0.5 г/см<sup>3</sup>, S<sub>1</sub>=150 м<sup>2</sup>/г; V<sub>2</sub>=0.1 г/см<sup>3</sup>, S<sub>2</sub>=80 м<sup>2</sup>/г.

Каково допустимо максимальное весовое содержание CaO в образце, при котором не происходит разрушения матрицы в случае полного перехода оксида в карбонат кальция? Плотность CaCO<sub>3</sub> – 2.71 г/см<sup>3</sup>, CaO – 3.4 г/см<sup>3</sup>.

3. В 2008 году впервые при помощи спектроскопии ЭПР была обнаружена частица, ответственная за селективное окисление циклогексена в эпоксид.

Механизм образования и разрушения этой крайне нестабильной частицы (для простоты обозначим её Fe<sup>V</sup>=O) можно представить следующим образом:



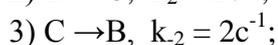
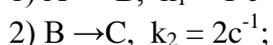
где Fe<sup>II</sup> – комплекс двухвалентного железа.

Согласно данным спектроскопии ЭПР при –70 °С концентрация Fe<sup>V</sup>=O постоянна в течение часа и составляет 2·10<sup>-3</sup> М, а константа скорости её гибели равна 5·10<sup>-4</sup> с<sup>-1</sup>. Добавление в систему циклогексена приводит к мгновенному исчезновению сигналов Fe<sup>V</sup>=O и появлению сигналов соединений железа(III):



Оцените начальную скорость образования эпоксида (C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O), если начальные концентрации Fe<sup>II</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> равны 0.027 М, 0.27 М и 0.81 М соответственно.

4. В реактор идеального смешения подают реагент А с начальной концентрацией [А]<sub>0</sub>, где осуществляется следующая схема превращений:



Найти выражение для зависимости S<sub>B</sub> (селективность по продукту В) от времени контакта τ в стационарных условиях. Чему равна S<sub>B</sub> при 50%-ной конверсии А?

5. Пожалуйста, выберите на Ваш взгляд правильные варианты ответов на приведенные ниже вопросы.

А) Жидкофазная реакция протекает в присутствии гетерогенного катализатора. По каким фактам (их совокупности) можно сделать вывод о том, что скорость реакции лимитируется внутренней диффузией:

- 1) скорость реакции зависит от скорости перемешивания реакционной смеси
- 2) скорость реакции зависит от размера частиц катализатора
- 3) скорость реакции зависит от размера молекул реагентов, несмотря на их близкую реакционную способность
- 4) наблюдаемая энергия активации имеет значение  $> 8-10$  ккал/моль

Б) Реакция окисления органического субстрата в присутствии гомогенного катализатора имеет порядок по катализатору равный 0,5. Выберите наиболее правдоподобное объяснение:

1. Активная форма катализатора - димер, образующийся из мономерного комплекса.
2. Активная форма катализатора - мономер, образующийся при диссоциации исходного димерного комплекса.
3. Изменения ядерности катализатора в лимитирующей стадии не происходит.

В) Реакция окисления органического субстрата (А) пероксидом водорода (В) в присутствии гомогенного катализатора (М) имеет 2-й порядок по катализатору. Выберите наиболее правдоподобный маршрут.

1.  $A+M \rightarrow MA$   
 $B+MA \rightarrow MAV$   
 $MAV \rightarrow M + \text{Продукты}$
2.  $A+M \rightarrow MA$   
 $B+MA \rightarrow M + \text{Продукты}$
3.  $A+M \rightarrow MA$   
 $B+M \rightarrow MB$   
 $MA+MB \rightarrow 2M + \text{Продукты}$

1.

$$K_1 = \frac{\theta_o P_{H_2}}{\theta P_{H_2O}}, \quad K_{13} = \frac{\theta P_{H_2}}{\theta_{H_2}}, \quad K_{12} = \frac{\theta_{H_2} \theta}{(\theta_H)^2} = \frac{P_{H_2}}{K_{13}} \cdot \left( \frac{\theta}{\theta_H} \right)^2, \quad K_{11} = \frac{P_{CO_2} \theta}{\theta_{CO_2}}, \quad K_{10} = \frac{P_{CO} \theta}{\theta_{CO}}$$

$$\theta = \frac{1}{1 + \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} K_1 + \frac{P_{H_2}}{K_{13}} + \sqrt{\frac{P_{H_2}}{K_{12} K_{13}} + \frac{P_{CO_2}}{K_{11}} + \frac{P_{CO}}{K_{10}}}} = \frac{1}{DEN}$$

$$r_2 = k_8 \theta_{CO} \theta_o - k_{-8} \theta_{CO_2} \theta = \left( k_8 \frac{P_{CO}}{K_{10}} \cdot \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} K_1 - k_{-8} \frac{P_{CO_2}}{K_{11}} \right) \theta^2 = k_8 \frac{K_1}{K_{10}} \cdot \frac{1}{P_{H_2}} \left( P_{CO} P_{H_2O} - \frac{k_{-8}}{k_8} \frac{K_{10}}{K_1} P_{CO_2} P_{H_2} \right) \theta^2 =$$

$$= \frac{k_2}{P_{H_2}} \left( P_{CO} P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2} P_{H_2}}{K_2} \right) \cdot \frac{1}{DEN^2}$$

2. Суть задачи состоит в том, что слой CaO, превращаясь в CaCO<sub>3</sub>, увеличивается в объёме, что может привести к разрушению образца, если объём пор меньше объёма образующегося. Слоистые материалы обладают низкой прочностью, поэтому для их разрушения достаточно, чтобы это произошло лишь в самых мелких порах (т.е. в порах №2).

Поэтому слой CaCO<sub>3</sub>(l) на поверхности матрицы не должен превышать

$$l = \frac{d}{2} = \frac{V_2}{2S_2}$$

Общая масса CaCO<sub>3</sub> на грамм носителя составит

$$M = \rho_{CaCO_3} S_1 l + \rho_{CaCO_3} V_2 = \rho_{CaCO_3} V_2 \left( 1 + \frac{S_1}{2S_2} \right) = 0.5251 \text{ г}$$

Пересчитывая на CaO, получим 0.29446 г,  
далее – содержание CaO в образце – 22,75%.

3.

$$\frac{d[Fe^V = O]}{dt} = 0 = k_1 [Fe^{II}] \cdot [H_2O_2] - k_2 [Fe^V = O], \quad k_1 [Fe^{II}] \cdot [H_2O_2] = k_2 [Fe^V = O] = 10^{-6} \frac{M}{c}$$

Скорость расходования Fe<sup>V</sup> не изменится, поэтому

$$\frac{d[C_6H_{10}O]}{dt} = k_2 [Fe^V = O] = 10^{-6} \frac{M}{c}$$

4.

$$\frac{d[A]}{dt} = 0 = -k_1[A] + k'([A]_0 - [A]), \quad [A] = \frac{k'[A]_0}{k_1 + k'}$$

$$\frac{d[B]}{dt} = 0 = k_1[A] - k_2[B] + k_{-2}[C] - k'[B] =$$

$$k_1[A] - k_2[B] + k_{-2}([A]_0 - [A] - [B]) - k'[B], [B] = \frac{k_1[A] + k_{-2}([A]_0 - [A])}{k' + k_{-2} + k_2}$$

$$[B] = \frac{\frac{k_1 k'}{k_1 + k'} + \frac{k_1 k_{-2}}{k_1 + k'}}{k' + k_{-2} + k_2} [A]_0 = k_1 [A]_0 \frac{k' + k_{-2}}{(k_1 + k')(k' + k_{-2} + k_2)}, \quad [A]_0 - [A] = \frac{k_1}{k_1 + k'} [A]_0$$

$$S_B = \frac{k' + k_{-2}}{k' + k_{-2} + k_2}, \quad S_B = \frac{1 + 2}{1 + 2 + 2} = 0.6$$