

## КАНДИДАТСКИЙ ЭКЗАМЕН

Весна 2016

**Задача 1.** Каталитическое метанирование  $\text{CO}$  ( $\text{CO}_{(г.)} + 3\text{H}_2_{(г.)} = \text{CH}_4_{(г.)} + \text{H}_2\text{O}_{(г.)}$ ) протекает в реакторе идеального вытеснения при  $T = 600 \text{ K}$ ,  $P = 2 \text{ атм}$ . В таблице приведены данные о составе газовой смеси на входе и выходе реактора. **Рассчитайте а)** конверсию  $\text{CO}$ , **б)** содержание  $\text{H}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  (мольн. %) на выходе из реактора и **в)** соотношение скоростей потоков газовой смеси на входе ( $U_{\text{in}}$ ) и выходе ( $U_{\text{out}}$ ) реактора.

	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O
на входе, мольн. %	20.0	50.0	15.0	15.0
на выходе, мольн. %	8.3	?	40.3	?

**Задача 2.** Катализатор Pt/C получают следующим образом: из водного раствора осаждают PtO на поверхность носителя (углерод, C), промывают, сушат и восстанавливают в токе водорода. Стадию осаждения осуществляют действием формиата натрия ( $\text{NaOOCH}$ ) на суспензию углерода в водном растворе  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_4\text{Cl}_2]$ . **Напишите** уравнение реакции, протекающей при взаимодействии  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_4\text{Cl}_2]$  с  $\text{NaOOCH}$  и **определите**, сколько граммов  $\text{NaOOCH}$ ,  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_4\text{Cl}_2]$  и углерода (носителя) следует взять для приготовления 5 г катализатора, содержащего 40% Pt по массе.

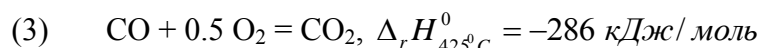
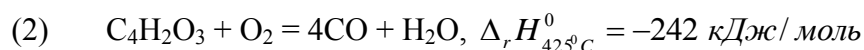
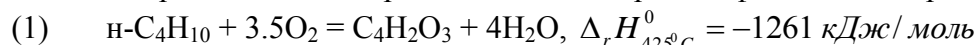
$M(\text{Pt}) = 195 \text{ г/моль}$ ,  $M(\text{Na}) = 23 \text{ г/моль}$ ,  $M(\text{Cl}) = 35.5 \text{ г/моль}$ ,  $M(\text{O}) = 16 \text{ г/моль}$ ,  $M(\text{C}) = 12 \text{ г/моль}$ .

**Задача 3.** В реакторе идеального смешения протекает фотокаталитическое газофазное превращение  $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl}$ . В реактор подаётся стехиометрическая смесь  $\text{H}_2$  и  $\text{Cl}_2$  под давлением 200 торр. Экспериментально установлено, что в зависимости от глубины протекания реакции конверсия хлора ( $\alpha$ ) **по-разному** зависит от времени контакта ( $\tau$ ):

в области <b>низких конверсий</b> ( $\alpha \ll 1$ ) $\alpha = \tau/\beta$ ; где $\beta = 0.1 \text{ с}$	в области <b>высоких конверсий</b> ( $\alpha \approx 1$ ) $\alpha = 1 - (\beta/\tau)^{2/3}$ ; где $\beta = 0.1 \text{ с}$
---	--

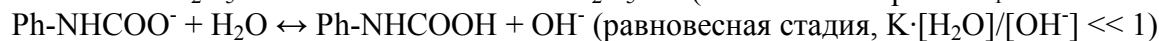
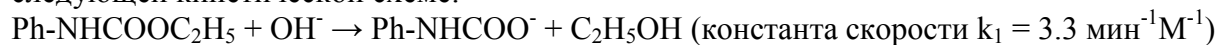
Полагая, что скорость указанной реакции описывается выражением  $W = k_{\text{eff}} \cdot P_{\text{H}_2}^{n_1} \cdot P_{\text{Cl}_2}^{n_2}$ , **оцените** наблюдаемый **суммарный порядок** ( $n_1 + n_2$ ) и эффективную **константу** скорости ( $k_{\text{eff}}$ ) реакции.

**Задача 4.** Малеиновый ангидрид ( $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$ ) получают из *n*-бутана ( $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ ) в проточном реакторе при постоянном давлении смеси реагентов с воздухом, равном 1 бар, и температуре  $425 \text{ }^\circ\text{C}$  на катализаторе  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{P}_2\text{O}_5$ . Процесс включает три газофазные экзотермические реакции:



В заводской лаборатории измеряют только содержание горючих газов, которое на выходе из реактора составляет 0.433, 0.871 и 0.917 мольн. % для  $\text{n-C}_4\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$  и  $\text{CO}$ , соответственно. Определите **тепловой эффект** процесса при получении 1 моля maleinového ангидрида, если начальное содержание *n*-бутана в смеси 1.77 мол. %.

**Задача 5.** Щелочной гидролиз этилового эфира *N*-фенилкарбаминовой кислоты протекает согласно следующей кинетической схеме:



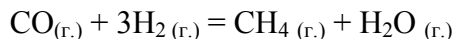
В начальный момент времени система содержит 0.05 М сложного эфира и 2 М щелочи.

**а)** Рассчитайте **время полупревращения** ( $\tau_{1/2}$ ) сложного эфира ( $\text{Ph-NHCOOC}_2\text{H}_5$ )

**б)** Получите **уравнение кинетической** кривой для  $\text{Ph-NHCOOC}_2\text{H}_5$ ,  $\text{Ph-NHCOO}^-$ , *N*-фенилкарбаминовой кислоты ( $\text{Ph-NHCOOH}$ ).

Решения.

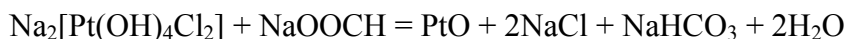
1.



	CO	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	Σ
на входе, об. %	20.0	50.0	15.0	15.0	100
на выходе, об. %	8.3	X <sub>1</sub> (11.1)	40.3	X <sub>2</sub> (40.3)	100
на входе, моль	0.2n	0.5n	0.15n	0.15n	n
на выходе, моль	0.2n-δ	0.5n-3δ	0.15n+δ	0.15n+δ	n-2δ
на выходе, доля	(0.2n-δ)/(n-2δ)	(0.5n-3δ)/(n-2δ)	(0.15n+δ)/(n-2δ)	(0.15n+δ)/(n-2δ)	1
на выходе, доля	(1-α)/(5-2α)	(2.5-3α)/(5-2α)	(0.75+α)/(5-2α)	(0.75+α)/(5-2α)	1
α = δ/0.2n	0.7	0.7	0.7	0.7	

$$U/U_0 = (n-2\delta)/n = 1-0.4\alpha = 0.72$$

2.



$$M(\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_4\text{Cl}_2]) = 379.99 \text{ г/моль}$$

$$M(\text{NaOOCH}) = 68.01 \text{ г/моль}$$

5 г катализатора содержит 2 г Pt (10.25 ммоль) и 3 г С.

Для получения такого количества платины нужно взять 3.90 г Na<sub>2</sub>[Pt(OH)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] и 0.70 г NaOOCH.

Итого: носитель (3 г), Na<sub>2</sub>[Pt(OH)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>] (3.90 г) и NaOOCH (0.70 г).

3.

Для проточно-циркуляционного реактора в стационарном режиме:

$$J_{Cl_2}^0 - J_{Cl_2} - W_r(Cl_2) = 0$$

$$\frac{[Cl_2]_0}{\tau_0} - \frac{[Cl_2]}{\tau} - k_{эфф} \cdot [Cl_2]^n = 0$$

Очевидно, что скорость потока на входе и на выходе совпадают для данного брутто-процесса, поэтому

$$\frac{[Cl_2]_0}{\tau_0} - (1-\alpha) \frac{[Cl_2]_0}{\tau_0} - k_{эфф} \cdot [Cl_2]_0^n (1-\alpha)^n = 0$$

$$\alpha \frac{[Cl_2]_0}{\tau_0} = k_{эфф} \cdot [Cl_2]_0^n (1-\alpha)^n$$

$$\frac{\alpha}{(1-\alpha)^n} = k_{эфф} \cdot \tau_0 [Cl_2]_0^{n-1}$$

Тогда при α << 1 получим:

$$\alpha = k_{эфф} [Cl_2]_0^{n-1} \cdot \tau_0, \text{ следовательно, } \beta = \frac{1}{(k_{эфф} \cdot [Cl_2]_0^{n-1})}$$

Остается найти порядок, после чего оценить наблюдаемую константу скорости не составит труда.

Для этого рассмотрим другой предельный случай α ~ 1:

$$\frac{1}{(1-\alpha)^n} = k_{эфф} [Cl_2]_0^{n-1} \cdot \tau_0$$

$$(1-\alpha)^n = \frac{1}{k_{эфф} [Cl_2]_0^{n-1} \cdot \tau_0}$$

$$1-\alpha = \left( \frac{1}{k_{эфф} [Cl_2]_0^{n-1} \cdot \tau_0} \right)^{1/n}$$

$$\alpha = 1 - \left( \frac{1}{k_{эфф} [Cl_2]_0^{n-1} \cdot \tau_0} \right)^{1/n}$$

$$\alpha = 1 - \left( \frac{1}{\beta \cdot \tau_0} \right)^{1/n}$$

Таким образом, получаем, что  $\frac{1}{n} = \frac{2}{3}$ , следовательно,  $n=1.5$

$$\beta = \frac{1}{(k_{эфф} \cdot [Cl_2]_0^{0.5})}$$

Тогда  $k_{эфф} = \frac{1}{\beta \cdot [Cl_2]_0^{0.5}} \stackrel{\text{переход к давлению}}{=} \frac{1}{\beta \cdot (p_{Cl_2})_0^{0.5}} = \frac{1}{0.1 \cdot 10} = 1 \text{ мопп}^{-0.5} \cdot \text{с}^{-1}$

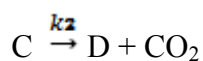
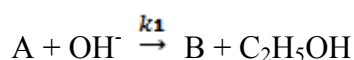
Задача 4.

Процесс идет при постоянном давлении, поэтому глубину реакции можно искать из мольных долей так:

$$\begin{cases} 1.77 - \xi_1 = 0.433 \\ \xi_1 - \xi_2 = 0.871 \\ 4\xi_2 - \xi_3 = 0.917 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \xi_1 = 1.337 \\ \xi_2 = 0.466 \\ \xi_3 = 0.947 \end{cases}$$

$$\Delta H_{425^\circ C}^o = \Delta_r H_1^o + \frac{0.466}{1.337} \cdot \Delta_r H_2^o + \frac{0.947}{1.337} \cdot \Delta_r H_3^o = -1547 \text{ кДж.}$$

Задача 5.



$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1 [OH^-][A] = -k_1' [A]$$

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

Используем квазиравновесное приближение:

$$[C] = \frac{K[H_2O]}{[OH^-]} \cdot [B] = K' [B]$$

$$(1 + K') \frac{d[B]}{dt} = k_1'[A] - k_2 K'[B]$$

По условию  $K' \ll 1$ , следовательно, имеем следующую систему однородных дифференциальных уравнений:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1'[A]$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_1'[A] - k_2'[B]$$

Решение этой системы (мне) известно:

$$[A] = [A]_0 e^{-k_1' t}$$

$$[B] = \frac{k_1'[A]_0}{k_2' - k_1'} (e^{-k_1' t} - e^{-k_2' t})$$

$$k_1' = 6.6 \text{ мин}^{-1} \quad \tau_{1/2} = 6.3 \text{ ч}$$