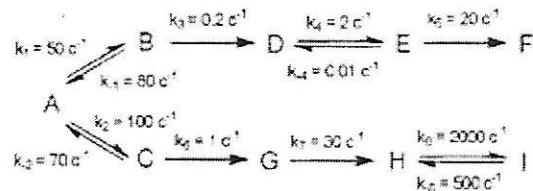


**КАНДИДАТСКИЙ ЭКЗАМЕН (2018 г.)**

**Задача 1.** В реакторе идеального вытеснения протекает газофазное превращение вещества A. Определите состав смеси на выходе из реактора (мольн. %) при бесконечно большом времени контакта.

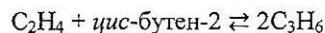


**Задача 2.** Гидролиз сложного эфира  $\text{RCOOR}'$  в разбавленном водном растворе протекает согласно следующей схеме:

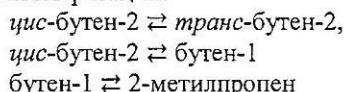
- 1)  $\text{RCOOR}' + \text{OH}^- \xrightarrow{k_1} \text{RCOOR}'\text{OH}^-$   
 $\text{RCOOR}'\text{OH}^- \xrightarrow{k_2} \text{RCOOH} + \text{R}'\text{OH} + \text{OH}^-$  (быстрая стадия)
- 2)  $\text{RCOOR}' + \text{H}^+ \xrightarrow{k_3} \text{RCOOR}'\text{H}^+$   
 $\text{RCOOR}'\text{H}^+ \xrightarrow{k_4} \text{RCOOH} + \text{R}'\text{OH} + \text{H}^+$  (быстрая стадия)

Экспериментально установлено, что при  $\text{pH} = 1$  и  $\text{pH} = 9$  скорости гидролиза сложного эфира совпадают. Определите значение  $\text{pH}$ , при котором скорость гидролиза сложного эфира будет минимальной.

**Задача 3.** Газофазный процесс получения пропилена из этилена и бутена-2 проводят на катализаторе  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  при давлении 30 бар, температуре 400 К и мольном соотношении реагентов в исходной смеси этилен:бутен-2 = 1:1.



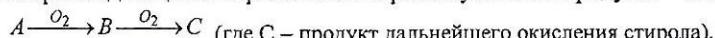
Процесс сопровождается реакциями изомеризации:



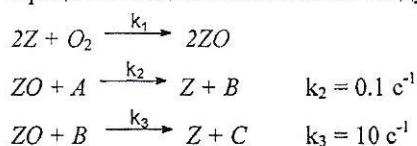
- 1) Определите состав равновесной реакционной смеси.
- 2) Объясните, как изменится выход пропилена при увеличении температуры.
- 3) Зачем в исходную смесь (этилен + бутен-2) добавляют азот (до 25 об. %)?

|                                     | $\text{C}_2\text{H}_4$ | бутен-1 | цис-бутен-2 | транс-бутен-2 | 2-метилпропен | $\text{C}_3\text{H}_6$ |
|-------------------------------------|------------------------|---------|-------------|---------------|---------------|------------------------|
| $\Delta_f H_{400}^\circ$ , 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                  |

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



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



Известно, что:

- 1) На вход в реактор подаётся воздух, содержащий небольшое количество паров этилбензола (A).
- 2)  $k_1\text{P}_\text{O}_2 \gg (k_2\text{P}_\text{A} + k_3\text{P}_\text{B})$
- 3) Реактор работает в стационарном режиме.

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

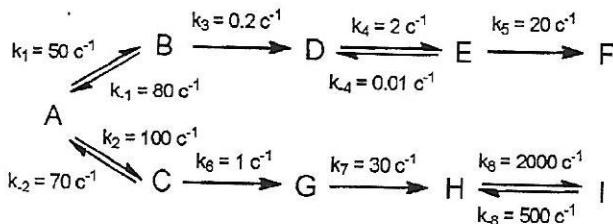
**Задача 5.** При нанесении металла на пористый носитель происходит образование и рост его частиц на некоторых центрах поверхности носителя. Количество этих центров постоянно, т.е. не изменяется с увеличением массы наносимого металла.

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, стericическими и диффузионными затруднениями для их роста пренебречь.

# КАНДИДАТСКИЙ ЭКЗАМЕН (2018 г.)

Задача 1. В реакторе идеального вытеснения протекает газофазное превращение вещества A. Определите состав смеси на выходе из реактора (мольн. %) при бесконечно большом времени контакта.



Решение (Сошников И.Е.):

Из анализа указанной схемы становится понятно, что:

- Смесь на выходе из реактора содержит только F, H и I.
- Компоненты H и I находятся в равновесии, так как по условию времени контакта бесконечно большое, и его должно быть достаточно для установления равновесия:

$$\frac{[I]}{[H]} = \frac{k_8}{k_7} = 4$$

- Вещество A распределяется по «верхнему» (продукт F) и по «нижнему» (продукты H и I) каналам пропорционально отношению скоростей третьей и шестой стадий (первых необратимых стадий):

$$\frac{[H]+[I]}{[F]} = \frac{W_6}{W_3} = \frac{k_6[C]}{k_3[B]}$$

- $k_1 + k_{-1} \gg k_3$ ;  $k_2 + k_{-2} \gg k_6$ , что указывает на возможность применения квазиравновесного приближения:

$$[B]/[A] = k_1/k_{-1} = 5/8$$

$$[C]/[A] = k_2/k_{-2} = 10/7$$

$$[B]/[C] = 35/80 = 7/16$$

Учитывая вышесказанное:

$$\frac{[H]+[I]}{[F]} = \frac{5[H]}{[F]} = \frac{W_6}{W_3} = \frac{k_6[C]}{k_3[B]} = \frac{16}{0.2 \cdot 7} = \frac{80}{7} \Rightarrow [H] = \frac{16}{7}[F]; [I] = \frac{64}{7}[F]$$

$$x_H = \frac{\frac{16}{7}}{\frac{16}{7} + \frac{64}{7} + \frac{7}{7}} = 0.18; \quad x_I = \frac{\frac{64}{7}}{\frac{16}{7} + \frac{64}{7} + \frac{7}{7}} = 0.74 \quad x_F = \frac{\frac{7}{7}}{\frac{16}{7} + \frac{64}{7} + \frac{7}{7}} = 0.08$$

Итого, смесь на выходе содержит 18% H, 74% I и 8% F.

Задача 2. Гидролиз сложного эфира RCOOR' в разбавленном водном растворе протекает согласно следующей схеме:

- $\text{RCOOR}' + \text{OH}^- \xrightarrow{k_1} \text{RCOOR}'\text{OH}^-$   
 $\text{RCOOR}'\text{OH}^- \xrightarrow{k'_1} \text{RCOOH} + \text{R}'\text{OH} + \text{OH}^-$  (быстрая стадия)
- $\text{RCOOR}' + \text{H}^+ \xrightarrow{k_2} \text{RCOOR}'\text{H}^+$   
 $\text{RCOOR}'\text{H}^+ \xrightarrow{k'_2} \text{RCOOH} + \text{R}'\text{OH} + \text{H}^+$  (быстрая стадия)

Экспериментально установлено, что при  $\text{pH} = 1$  и  $\text{pH} = 9$  скорости гидролиза сложного эфира совпадают. Определите значение  $\text{pH}$ , при котором скорость гидролиза сложного эфира будет минимальной.

Решение (Веселовская Ж.В.):

Скорость гидролиза эфира равна сумме скоростей гидролиза по каждому из каналов 1 и 2. Учитывая, что вторые стадии каждого из каналов гидролиза – быстрые, то:

$$W = k_1[E][\text{OH}^-] + k_2[E][\text{H}^+] = [E] \left( \frac{k_1 K_w}{[\text{H}^+]} + k_2 [\text{H}^+] \right)$$

Из условия равенства скоростей гидролиза при  $\text{pH} = 1$  и  $\text{pH} = 9$ :

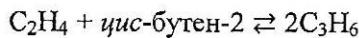
$$\frac{10^{-14} \cdot k_1}{10^{-1}} + k_2 \cdot 10^{-1} = \frac{10^{-14} \cdot k_1}{10^{-9}} + k_2 \cdot 10^{-9} \Rightarrow k_1 \cdot 10^{-13} + k_2 \cdot 10^{-1} = k_1 \cdot 10^{-5} + k_2 \cdot 10^{-9} \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = 10^4$$

$$W = k_2[E] \left( \frac{10^{-10}}{[\text{H}^+]} + [\text{H}^+] \right) \Rightarrow W_{[\text{H}^+]} = k_2[E] \left( 1 - \frac{10^{-10}}{[\text{H}^+]^2} \right) \Rightarrow W_{[\text{H}^+]} = k_2[E] \left( \frac{2 \cdot 10^{-10}}{[\text{H}^+]^3} \right) > 0$$

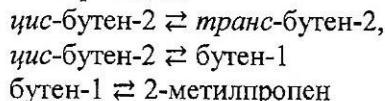
Точка минимума:

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

**Задача 3.** Газофазный процесс получения пропилена из этилена и бутена-2 проводят на катализаторе  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  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 (этilen + бутен-2) добавляют азот (до 25 об. %)?

|                                 | $\text{C}_2\text{H}_4$ | бутен-1 | цис-бутен-2 | транс-бутен-2 | 2-метилпропен | $\text{C}_3\text{H}_6$ |
|---------------------------------|------------------------|---------|-------------|---------------|---------------|------------------------|
| $\Delta_f H_{400}^0$ , кДж/моль | 49,12                  | -8,11   | -15,52      | -20,00        | -22,68        | 15,49                  |
| $\Delta_f G_{400}^0$ , кДж/моль | 74,02                  | 96,88   | 92,01       | 89,62         | 84,80         | 77,91                  |

Решение (Пархомчук Е.В.):

- 1)  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{цис-бутен-2} \rightleftharpoons 2 \text{C}_3\text{H}_6 \quad \Delta_r H_{400}^0 = -2,61 \text{ кДж/моль}, \Delta_r G_{400}^0 = -10.22 \text{ кДж/моль}, K_p(1) = 21.61$
- 2) цис-бутен-2  $\rightleftharpoons$  транс-бутен-2  $\Delta_r H_{400}^0 = -4,47 \text{ кДж/моль}, \Delta_r G_{400}^0 = -2.39 \text{ кДж/моль}, K_p(2) = 2.05$
- 3) цис-бутен-2  $\rightleftharpoons$  бутен-1  $\Delta_r H_{400}^0 = 7,41 \text{ кДж/моль}, \Delta_r G_{400}^0 = 4.87 \text{ кДж/моль}, K_p(3) = 0.23$
- 4) бутен-1  $\rightleftharpoons$  2-метилпропен  $\Delta_r H_{400}^0 = -14,57 \text{ кДж/моль}, \Delta_r G_{400}^0 = -12.08 \text{ кДж/моль}, K_p(3) = 37.80$

$$\left\{ \begin{array}{l} 21.61 = \frac{(2\alpha)^2}{(1-\alpha)(1-\alpha-\beta-\gamma)} \\ 2.05 = \frac{\beta}{1-\alpha-\beta-\gamma} \\ 0.23 = \frac{\gamma-\delta}{1-\alpha-\beta-\gamma} \\ 37.80 = \frac{\delta}{\gamma-\delta} \end{array} \Rightarrow \alpha = 0.40, \beta = 0.102, \gamma = 0.446, \delta = 0.434 \right.$$

$$p_{\text{C}_3\text{H}_6} = 0.40 \cdot 30 = 12.1 \text{ бар}, \quad p_{\text{C}_2\text{H}_4} = 0.30 \cdot 30 = 8.97 \text{ бар}, \quad p_{\text{цис}} = 0.05 \cdot 30 = 0.75 \text{ бар},$$

$$p_{\text{транс}} = 0.50 \cdot 30 = 1.54 \text{ бар}, \quad p_{\text{бутен-1}} = 0.005 \cdot 30 = 0.17 \text{ бар}, \quad p_{\text{2-метилпропен}} = 0.217 \cdot 30 = 6.52 \text{ бар}.$$

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

$$\frac{\partial Kp_1}{\partial T} = Kp_1 \cdot \frac{\Delta_r H_T^0}{RT^2} = 21.61 \cdot \frac{-2613}{8.314 \cdot 400^2} = -0.04$$

$$\frac{\partial Kp_2}{\partial T} = -0.007$$

$$\frac{\partial Kp_3}{\partial T} = 0.001$$

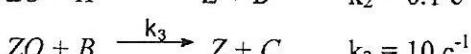
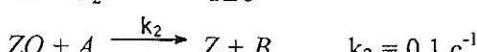
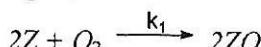
$$\frac{\partial Kp_4}{\partial T} = -0.414$$

По словам тех, кто проводит реакцию (А.В. Гордеев, А.С. Князев, О.В. Водянико), «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 (A), сопровождающееся образованием промежуточного продукта – стирола (B):



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



Известно, что:

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

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 (B) в смеси на выходе из реактора от времени контакта.

Решение (Лысиков А.И.):

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

Тогда стационарные скорости для A и B будут:

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

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

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  $\rho$  – 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%.