

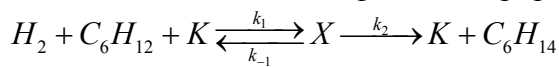
# КАНДИДАТСКИЙ ЭКЗАМЕН ПО СПЕЦИАЛЬНОСТИ

Весна 2005

1. Катализатор  $\text{CuO/SiO}_2$  готовят пропиткой гранул  $\text{SiO}_2$  раствором соли по влагеёмкости методом окунания. Последующие сушка и прокаливание на воздухе приводят к конечному катализатору. Эксперименты показали, что на стадии пропитки протекает адсорбция предшественников активного компонента, подчиняясь закону Генри (константа  $K_r = 10^{-3}$  л/г<sub>кат</sub>).

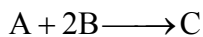
Определите концентрацию соли (моль/л) в исходном растворе, если его объём 1 л, а для приготовления катализатора  $\text{CuO/SiO}_2$  с содержанием меди 8 вес.% использовано 200 г  $\text{SiO}_2$  с объёмом пор 0.5 см<sup>3</sup>/г. Время пропитки достаточно для установления равновесий.  $M_{\text{Cu}} = 64$  г/моль.

2. Каталитическое жидкофазное гидрирование 1-гексена описывается механизмом:



Используя квазистационарное приближение, найдите выражение для скорости образования гексана.  $[\text{K}]_0 \ll [\text{C}_6\text{H}_{12}]_0$ , давление водорода  $P_{\text{H}_2}$  в системе можно считать постоянным.

3. В реакторе полного смешения в изотермических и изобарических условиях (температура  $T$  и давление  $P$  в реакторе фиксированы) протекает газофазная каталитическая реакция:



В этот реактор, содержащий  $m$  грамм катализатора, поступает  $N^0$  моль/с исходной смеси с парциальными давлениями компонентов  $P_A^0, P_B^0, P_C^0$  атм. Скорость реакции  $R$ , отнесенная к 1 г катализатора, подчиняется уравнению:

$$R = kP_A P_B^2 = kP^3 y_A y_B^2 \quad \text{моль} \cdot \text{г}_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, \quad (2)$$

где  $y_i$  – мольная доля соответствующего компонента.

Составьте систему уравнений, решение которой позволяет определить состав продуктов на выходе из реактора в стационарном режиме.

4. При изучении каталитического окисления 1,1-диметилгидразина ( $[\text{НДМГ}]_0 = 15$  мМ) пероксидом водорода ( $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1.86$  М) в водном растворе на железосодержащем катализаторе FeZSM-5 ( $m_{\text{кат}} = 0.04$  г) была получена следующая зависимость начальной скорости реакции от температуры:

T, °C	Скорость окисления, $10^{-3}$ М/мин
25	0,2
40	0,59
60	1,83
80	4,06

Оцените по этим данным наблюдаемую энергию активации реакции.

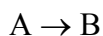
5. В реакционной системе присутствуют компоненты  $\text{CH}_4, \text{H}_2\text{O}, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2$ . В определенных условиях между компонентами возможны следующие реакции:



Ответьте на следующие вопросы:

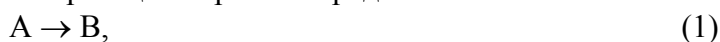
- ) Являются ли данные реакции независимыми? Какое число реакций ( $N_R$ ) образует независимую систему реакций? Выпишите все возможные независимые наборы, содержащие  $N_R$  реакций.
- ) Покажите, что константа равновесия 3-ей реакции  $K_3$  является отношением констант равновесия реакций 1 и 2, т.е.  $K_3 = K_1/K_2$ .
- ) В каких случаях важно выделить число независимых реакций из числа всех возможных?

6. В реакторе идеального вытеснения в изотермическом режиме протекает необратимая реакция первого порядка



При расходе газа  $Q_1$  см<sup>3</sup>/с степень конверсии равна  $X_1$ . Определите расход газа, при котором конверсия снизится в 2 раза при той же загрузке катализатора.

7. В каскад из двух последовательно соединенных реакторов идеального смешения поступает поток реакционной смеси  $Q^0 = 10$  л/с с концентрацией реагента  $[A]_0 = 1$  М. В системе протекает необратимая реакция первого порядка:



с константой скорости  $k = 1$  с<sup>-1</sup>.

Определите объемы  $V_1$  и  $V_2$  первого и второго реакторов в каскаде, при условии, что их сумма  $V = V_1 + V_2$  минимальна, а степень превращения реагента А на выходе из второго реактора равна 0.9.

Для справок:  $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$  Дж·с,  $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$ ,  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К,  $R = 8.31$  Дж/(моль·К),  
1 атм = 101325 Па.