

# КАНДИДАТСКИЙ ЭКЗАМЕН ПО СПЕЦИАЛЬНОСТЯМ

02.00.15, 02.00.04

Весна 2007

1. Катализаторы получают адсорбцией на поверхность носителя кластеров металла размером 2,2 нм, стабилизированных объёмными лигандами. Адсорбция очень прочная, и остатки неадсорбированного предшественника удаляют промывкой растворителем. В ходе дальнейшего нагревания проводят разложение лигандов. После этого катализатор окончательно прокаливают при температуре, когда кластеры достаточно подвижны и спекаются, образуя монодисперсные частицы, которые локализованы на устьях микропор. Использовали два носителя с одинаковой природой поверхности и следующими параметрами пористой структуры:

Носитель (1): Поверхность микропор – 150 м<sup>2</sup>/г, мезопор – 80 м<sup>2</sup>/г и макропор 20 м<sup>2</sup>/г.

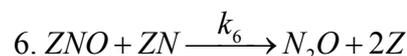
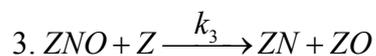
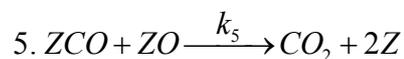
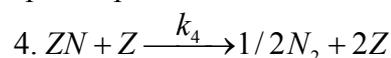
Носитель (2): Поверхность микропор – 100 м<sup>2</sup>/г, мезопор – 175 м<sup>2</sup>/г и 50 м<sup>2</sup>/г макропор

Во сколько раз может отличаться размер частиц металла в катализаторе (2) от такого для (1)?

2. Рассчитайте по экспериментальным данным наблюдаемый порядок по субстрату в реакции окисления глюкозы, катализируемой ферментом глюкозооксидазой.

Начальная концентрация глюкозы, М	0,019	0,035	0,056	0,075	0,11	0,15	0,19	0,37
Начальная скорость, М/с W*10 <sup>6</sup>	20	21	22	26	29	32	40	44

3. Каталитическое восстановление NO монооксидом углерода протекает по механизму:

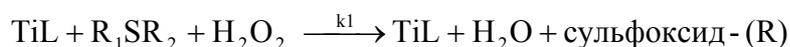


где Z – свободное место на поверхности.

Предполагая известными из эксперимента теплоту адсорбции NO в квазиравновесной стадии 2 и температурную зависимость скорости образования молекулярного азота W<sub>N<sub>2</sub></sub>(T), определите энергию активации диссоциации NO на поверхности катализатора (стадия 3).

Реакция протекает в стационарном режиме, степени заполнения поверхности промежуточными соединениями малы, k<sub>4</sub> ≈ k<sub>6</sub>. Стадию 4 можно рассматривать как элементарную.

4. Окисление органического сульфида R<sub>1</sub>SR<sub>2</sub> до сульфоксида может катализироваться комплексами титана Ti и TiL, где L – хиральный лиганд, причём TiL катализирует образование (R)-изомера сульфоксида, а Ti – образование рацемического сульфоксида (см. схему).

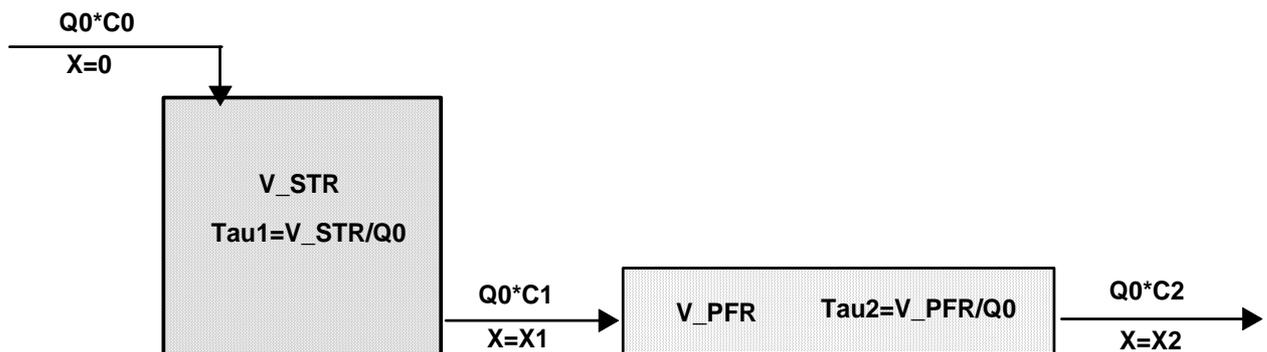


В колбу поместили Ti и лиганд в равных концентрациях Ti<sub>0</sub> = L<sub>0</sub>, добавили пероксид водорода и сульфид. Начальные концентрации комплекса и лиганда выбрали так, что K = 1/Ti<sub>0</sub> = 1/L<sub>0</sub>. Найдите оптическую чистоту\* образующегося сульфоксида, если k<sub>1</sub>/k<sub>2</sub> = 10.

\*Оптическая чистота =  $\frac{[R]-[S]}{[R]+[S]}$ , где  $[R]$  – концентрация правовращающего, а  $[S]$  – левовращающего изомеров.

5. Рассматривается простая необратимая реакция  $A \longrightarrow B$ , протекающая в жидкой фазе. Скорость реакции определена как  $R = kC$ , где  $C$  – концентрация реагента  $A$ , кмоль/м<sup>3</sup>. Константа скорости  $k$  (1/час) – задана.

На схеме изображена последовательность из двух реакторов: реактора идеального перемешивания объемом  $V_{STR}$ , и реактора идеального вытеснения объемом  $V_{PFR}$ . На первый реактор поступает поток расходом  $Q_0$  м<sup>3</sup>/час, содержащий реагент с концентрацией  $C_0$  кмоль/м<sup>3</sup>. Поток, выходящий из первого реактора поступает на второй реактор, и выходит из второго реактора с концентрацией  $C_2$ , конверсия на выходе равна  $X_2$ .



Получите аналитическое выражение для конверсии  $X_2$ , используя данные задачи. Режим в реакторах изотермический, температуры одинаковые.