

## 7. HETEROGENNÍ KATALÝZA

|            |   |    |
|------------|---|----|
| Úloha 7-1  | Sestavování rychlostních rovnic .....         | 2  |
| Úloha 7-2  | Sestavování rychlostních rovnic .....         | 2  |
| Úloha 7-3  | Sestavování rychlostních rovnic .....         | 3  |
| Úloha 7-4  | Sestavování rychlostních rovnic .....         | 3  |
| Úloha 7-5  | Sestavování rychlostních rovnic .....         | 4  |
| Úloha 7-6  | Sestavování rychlostních rovnic .....         | 5  |
| Úloha 7-7  | Sestavování rychlostních rovnic .....         | 6  |
| Úloha 7-8  | Sestavování rychlostních rovnic .....         | 7  |
| Úloha 7-10 | Sestavování rychlostních rovnic .....         | 9  |
| Úloha 7-11 | Vliv vnější difuze .....                      | 10 |
| Úloha 7-12 | Vliv vnější difuze .....                      | 10 |
| Úloha 7-13 | Kinetická analýza katalyzovaných reakcí ..... | 11 |
| Úloha 7-14 | Katalytické reaktory .....                    | 11 |
| Úloha 7-15 | Katalytický reaktor s pístovým tokem .....    | 12 |
| Úloha 7-16 | Ideálně promíchaný katalytický reaktor .....  | 12 |
| Úloha 7-17 | Ideálně promíchaný katalytický reaktor .....  | 13 |
| Úloha 7-18 | Katalytický reaktor s pístovým tokem .....    | 13 |
| Úloha 7-19 | Ideálně promíchaný katalytický reaktor .....  | 13 |
| Úloha 7-20 | Ideálně promíchaný katalytický reaktor .....  | 13 |
| Úloha 7-21 | Katalytický reaktor s pístovým tokem .....    | 14 |
| Úloha 7-22 | Ideálně promíchaný katalytický reaktor .....  | 14 |
| Úloha 7-23 | Ideálně promíchaný katalytický reaktor .....  | 14 |
| Úloha 7-24 | Katalytický reaktor s pístovým tokem .....    | 14 |
| Úloha 7-25 | Ideálně promíchaný katalytický reaktor .....  | 15 |
| Úloha 7-26 | Katalytický reaktor s pístovým tokem .....    | 15 |
| Úloha 7-27 | Ideálně promíchaný katalytický reaktor .....  | 15 |
| Úloha 7-28 | Ideálně promíchaný katalytický reaktor .....  | 15 |
| Úloha 7-29 | Ideálně promíchaný katalytický reaktor .....  | 16 |
| Úloha 7-30 | Ideálně promíchaný katalytický reaktor .....  | 16 |
| Úloha 7-31 | Ideálně promíchaný katalytický reaktor .....  | 16 |
| Úloha 7-32 | Katalytický reaktor s pístovým tokem .....    | 17 |
| Úloha 7-33 | Katalytický reaktor s pístovým tokem .....    | 17 |

## Úloha 7-1 Sestavování rychlostních rovnic

Pro vratnou reakci typu  $\mathbf{B}(\mathbf{g}) = \mathbf{S}(\mathbf{g})$ , která probíhá mechanismem jednoho centra

(a) sestavte rovnici pro výslednou rychlost reakce za předpokladu, že není ovlivňována vnitřní ani vnější difuzí. Uvažujte tyto případy:

- řídícím dějem je adsorpce B,
- řídícím dějem je povrchová reakce a
- řídícím dějem je desorpce S.

(b) Bylo-li zjištěno, že závislost počáteční rychlosti na počátečním tlaku látky B je v celém rozsahu tlaků přímka procházející počátkem. Na jaký řídicí děj je možno usuzovat?

**Výsledek:** (a) (i)  $r = r_B = \frac{k_{B+} \cdot L}{1 + a_S \cdot (K_B / K + K_S)} \cdot \left( a_B - \frac{a_S}{K} \right)$ ,

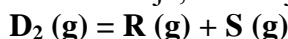
(ii)  $r = r' = \frac{k'_+ \cdot L \cdot K_B}{1 + K_B \cdot a_B + K_S \cdot a_S} \cdot \left( a_B - \frac{a_S}{K} \right)$ , (iii)  $r = r_S = \frac{k_{S+} \cdot L \cdot K}{1 + a_B \cdot (K_B + K \cdot K_S)} \cdot \left( a_B - \frac{a_S}{K} \right)$ ,

(b) Řídícím dějem je adsorpce B,  $r_0 = k_{B+} \cdot L \cdot a_{B0}$

**Řešení:** 🧮, 🧮 + Excel, 🧮 + Maple

## Úloha 7-2 Sestavování rychlostních rovnic

Látka  $D_2$  se na povrchu tuhého katalyzátoru adsorbuje, disociuje a rozkládá na produkty R a S:



Je-li vliv vnější i vnitřní difuze na rychlost reakce zanedbatelný, sestavte vztahy pro výslednou rychlost pro případ, že řídicím dějem je

(a) adsorpce  $D_2$  s disociací, (b) povrchová reakce, (c) desorpce R,

Pro všechny tyto možnosti odvoďte a graficky znázorněte závislost počáteční reakční rychlosti na počátečním tlaku. Jaké maximální hodnoty  $r_0$  můžeme dosáhnout zvýšením tlaku, je-li řídicím dějem povrchová reakce?

**Výsledek:**

(a)  $r = r_{D_2} = \frac{k_{D_2+} \cdot s \cdot L \cdot \left( a_{D_2} - \frac{a_R \cdot a_S}{K} \right)}{2 \cdot \left( 1 + \sqrt{\frac{K_{D_2}}{K} \cdot a_R \cdot a_S + K_R \cdot a_R + K_S \cdot a_S} \right)^2}$

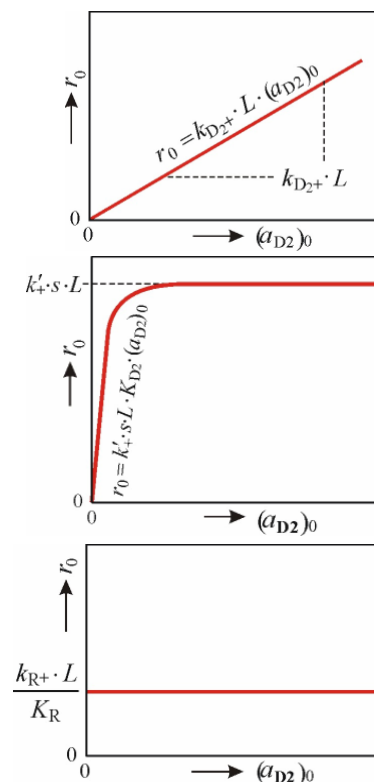
$r_0 = (k_{D_2+} \cdot s \cdot L / 2) \cdot (a_{D_2})_0$

(b)  $r = r' = \frac{k'_+ \cdot s \cdot L \cdot K_{D_2} \cdot \left( a_{D_2} - \frac{a_R \cdot a_S}{K} \right)}{\left( 1 + \sqrt{K_{D_2} \cdot a_{D_2} + K_R \cdot a_R + K_S \cdot a_S} \right)^2}$

$r_0 = \frac{k'_+ \cdot s \cdot L \cdot K_{D_2} \cdot (a_{D_2})_0}{\left( 1 + \sqrt{K_{D_2} \cdot (a_{D_2})_0} \right)^2}$

(c)  $r = r_R = \frac{k_{R+} \cdot K \cdot L \cdot \left( a_{D_2} - \frac{a_R \cdot a_S}{K} \right)}{a_S + a_S \cdot \sqrt{K_{D_2} \cdot a_{D_2} + K \cdot K_R \cdot a_{D_2} + K_S \cdot a_S^2}}$

$r_0 = \frac{k_{R+} \cdot L}{K_R}$






**Řešení:** 🧮, 🧮 + Excel, 🧮 + Maple

### Úloha 7-3 Sestavování rychlostních rovnic

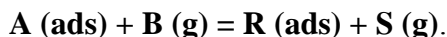
Uvažujte případ rozkladu látky  $D_2$  diskutovaný v úloze 7-2. Které pochody nepřipadají v úvahu jako řídicí děj, jestliže zjistíme, že počáteční rychlost je v celém rozsahu nezávislá na počátečním tlaku?

**Výsledek:** Řídicím dějem může být jen desorpce R

**Řešení:** ,  + Excel,  + Maple

### Úloha 7-4 Sestavování rychlostních rovnic

O reakci  $A(g) + B(g) = R(g) + S(g)$  se předpokládá, že probíhá nárazovým mechanismem: molekula B z plynné fáze reaguje s molekulou A adsorbovanou na povrchu katalyzátoru za vzniku adsorbované R a plynné S:



Jsou-li vnější i vnitřní difuze zanedbatelné, sestavte rovnice pro výslednou reakční rychlost, je-li řídicím dějem

(a) desorpce R, (b) adsorpce A, (c) povrchová reakce,

Pro všechny tyto případy vyjádřete graficky i analyticky závislost počáteční reakční rychlosti  $r_0$  na celkovém počátečním tlaku, vycházíme-li ze směsi, obsahující stejná látková množství A i B. Předpokládejte ideální chování plynné fáze.

**Výsledek:**

$$(a) r = r_R = \frac{k_{R+} \cdot L \cdot K \cdot \left( a_A \cdot a_B - \frac{a_R \cdot a_S}{K} \right)}{a_S + K_A \cdot a_A \cdot a_S + K \cdot K_R \cdot a_A \cdot a_B}$$

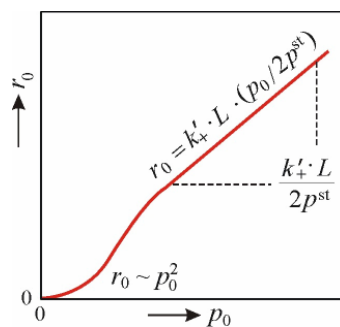
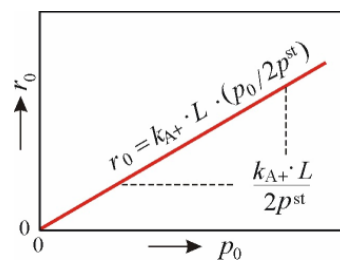
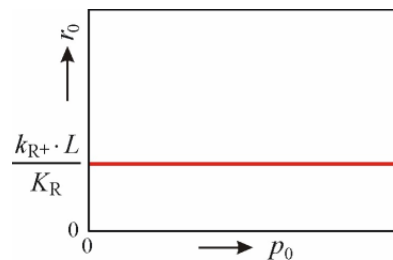
$$r_0 = \frac{k_{R+} \cdot L}{K_R}$$




$$(b) r = r_A = \frac{k_{A+} \cdot L \cdot \left( a_A \cdot a_B - \frac{a_R \cdot a_S}{K} \right)}{a_B + \frac{K_A \cdot a_R \cdot a_S}{K} + K_R \cdot a_R \cdot a_B}$$

$$r_0 = k_{A+} \cdot L \cdot a_{A0} = k_{A+} \cdot L \cdot \frac{p_0}{2p^{st}}$$

$$(c) r = r' = \frac{k'_+ \cdot L \cdot K_A \cdot \left( a_A \cdot a_B - \frac{a_R \cdot a_S}{K} \right)}{1 + K_A \cdot a_A + K_R \cdot a_R}$$

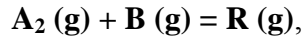
$$r_0 = \frac{k'_+ \cdot L \cdot K_A \cdot a_{A0} \cdot a_{B0}}{1 + K_A \cdot a_{A0}}, \quad a_{A0} = a_{B0} = \frac{p_0}{2p^{st}}$$



**Řešení:** ,  + Excel,  + Maple

## Úloha 7-5 Sestavování rychlostních rovnic

O reakci



katalyzované pevnou látkou, se předpokládá, že probíhá adsorpčním mechanismem s disociací  $A_2$ . Vliv vnitřní i vnější difuze možno zanedbat. Rovnovážná konstanta úhrnné reakce je  $K = 5$ , (standardní stav čistá složka ve stavu ideálního plynu při standardním tlaku  $p^{\text{st}} = 100 \text{ kPa}$ ), rovnovážné adsorpční konstanty mají hodnoty  $K_{A_2} = 15$ ,  $K_B = 10$ ,  $K_R = 12$  a pro efektivní rychlostní konstanty adsorpce a desorpce byly nalezeny hodnoty  $k_{A_2+} \cdot s \cdot L = 0,8 \text{ mol h}^{-1} (\text{g}_{\text{kat}})^{-1}$  a  $k_{R+} \cdot L = 0,6$ . Aktivní centra jsou na povrchu pevné látky rozmístěna v rozích rovnostranného trojúhelníka. Za předpokladu, že řídicím dějem je

(a) adsorpce  $A_2$  s disociací, (b) adsorpce B, (c) povrchová reakce, (d) desorpce R, sestavte vztahy popisující výslednou reakční rychlost. Odvoďte a graficky znázorněte závislost počáteční reakční rychlosti na celkovém počátečním tlaku, vycházíme-li z ekvimolární směsi  $A_2+B$ . Pro případ (a) vypočítejte, při jakém tlaku dosáhneme maximální hodnoty  $r_0$  a hodnotu  $(r_0)_{\text{max}}$ .

**Výsledek:**

$$(a) \quad r = r_{A_2} = \frac{k_{A_2+} \cdot s \cdot L \cdot \left( a_{A_2} - \frac{a_R}{K \cdot a_B} \right)}{2 \left( 1 + \sqrt{\frac{K_{A_2} \cdot a_R}{K \cdot a_B}} + K_B \cdot a_B + K_R \cdot a_R \right)^2}$$

$$r_0 = \frac{k_{A_2+} \cdot s \cdot L \cdot a_{A_2}}{2 (1 + K_B \cdot a_B)^2} = \frac{k_{A_2+} \cdot s \cdot L \cdot (p_0 / 2 p^{\text{st}})}{2 (1 + K_B \cdot (p_0 / 2 p^{\text{st}}))^2}$$

$$(p_0)_{\text{max}} = 200 \text{ kPa}, (r_0)_{\text{max}} = 0,01 \text{ mol h}^{-1} (\text{g}_{\text{kat}})^{-1}$$

$$(b) \quad r = r_B = \frac{k_{B+} \cdot L \cdot \left( a_B - \frac{a_R}{K \cdot a_{A_2}} \right)}{1 + \sqrt{K_{A_2} \cdot a_{A_2}} + \frac{K_B \cdot a_R}{K \cdot a_{A_2}} + K_R \cdot a_R}$$

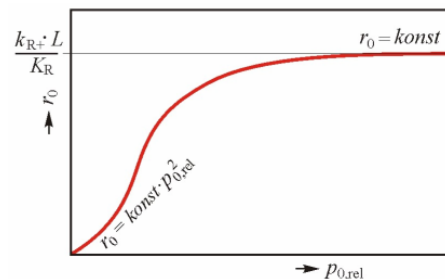
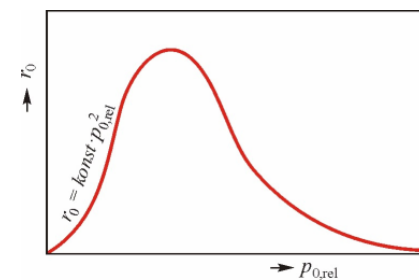
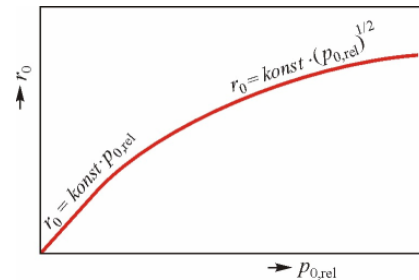
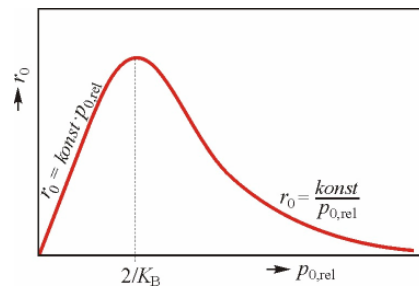
$$r_0 = \frac{k_{B+} \cdot L \cdot a_B}{1 + \sqrt{K_{A_2} \cdot a_{A_2}}} = \frac{k_{B+} \cdot L \cdot (p_0 / 2 p^{\text{st}})}{1 + \sqrt{K_{A_2} \cdot (p_0 / 2 p^{\text{st}})}}$$

$$(c) \quad r = r' = \frac{k'_+ \cdot s \cdot (s-1) \cdot K_{A_2} \cdot K_B \cdot L \cdot \left( a_{A_2} \cdot a_B - \frac{a_R}{K_a} \right)}{2 (1 + \sqrt{K_{A_2} \cdot a_{A_2}} + K_B \cdot a_B + K_R \cdot a_R)^3}$$

$$r_0 = \frac{(k'_+ \cdot s \cdot (s-1) \cdot K_{A_2} \cdot K_B \cdot L) \cdot (p_0 / 2 p^{\text{st}})^2}{2 \left[ 1 + \sqrt{K_{A_2} \cdot (p_0 / 2 p^{\text{st}})} + K_B \cdot (p_0 / 2 p^{\text{st}}) \right]^3}$$

$$(d) \quad r = r_R = \frac{k_{R+} \cdot L \cdot K_a \cdot \left( a_{A_2} \cdot a_B - \frac{a_R}{K_a} \right)}{1 + \sqrt{K_{A_2} \cdot a_{A_2}} + K_B \cdot a_B + K_a \cdot K_R \cdot a_{A_2} \cdot a_B}$$

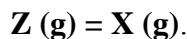
$$r_0 = \frac{k_{R+} \cdot L \cdot K \cdot (p_0 / 2 p^{\text{st}})^2}{1 + \sqrt{K_{A_2} \cdot \frac{p_0}{2 p^{\text{st}}}} + K_B \cdot \frac{p_0}{2 p^{\text{st}}} + K \cdot K_R \cdot \left( \frac{p_0}{2 p^{\text{st}}} \right)^2}$$



**Řešení:** 🍷, 🍷 + Excel, 🍷 + Maple

## Úloha 7-6 Sestavování rychlostních rovnic

Izomerací látky Z na povrchu pevného katalyzátoru vzniká jediný produkt, X:



Povrchová reakce probíhá mechanismem dvoucentra. Podmínky pokusu jsou takové, že vliv vnější ani vnitřní difuze není třeba uvažovat. Rovnovážné adsorpční konstanty mají hodnoty  $K_Z = 2,5$  a  $K_X = 5$ , standardní reakční Gibbsova energie při teplotě 249,5°C je  $\Delta_r G^\ominus = -2,28 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Sestavte rovnice vyjadřující závislost výsledné rychlosti izomerace na relativních parciálních tlacích X a Z za předpokladu, že systém na počátku obsahoval čistou Z a řídicím dějem je

(a) adsorpce Z, (b) povrchová reakce, (c) desorpce X

Pro tyto tři případy odvoďte a vyjádřete graficky závislost počáteční reakční rychlosti na počátečním tlaku pro tyto hodnoty efektivních rychlostních konstant adsorpce Z,  $k_{Z+} \cdot L = 0,3 \text{ mol h}^{-1} (\text{g}_{\text{kat}})^{-1}$ , povrchové reakce,  $k'_+ \cdot s \cdot L = 0,32 \text{ mol h}^{-1} (\text{g}_{\text{kat}})^{-1}$ , a adsorpce X,  $k_{X+} \cdot L = 0,4 \text{ mol h}^{-1} (\text{g}_{\text{kat}})^{-1}$ . Je-li řídicím dějem povrchová reakce, zjistěte hodnotu maximální  $r_0$  a tlak  $p_0$ , při němž bude této hodnoty dosaženo (standardní stav: ideální plyn při  $p^{\text{st}} = 100 \text{ kPa}$ ).

### Výsledek:

$$(a) \quad r = r_Z = \frac{k_{Z+} \cdot L}{1 + \frac{K_Z \cdot a_X}{K} + K_X \cdot a_X} \left( a_Z - \frac{a_X}{K} \right)$$

$$r_0 = k_{Z+} \cdot L \cdot a_{Z0} \text{ - přímka procházející počátkem se směrnici } k_{Z+} \cdot L$$

$$(b) \quad r = r' = \frac{k'_+ \cdot L \cdot s \cdot K_Z}{(1 + K_Z \cdot a_Z + K_X \cdot a_X)^2} \cdot \left( a_Z - \frac{a_X}{K} \right)$$

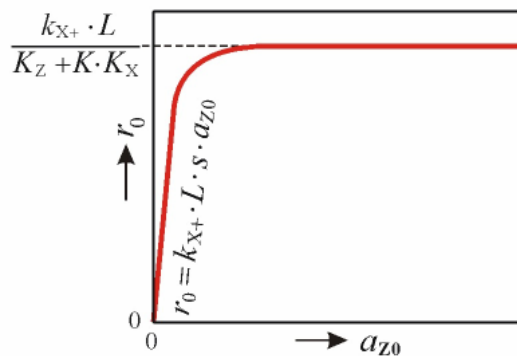
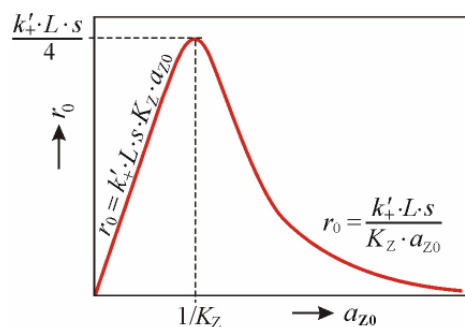
$$r_0 = \frac{k'_+ \cdot L \cdot s \cdot K_Z}{(1 + K_Z \cdot a_{Z0})^2} \cdot a_{Z0}$$

$$r_{0\text{max}} = 0,08 \text{ mol h}^{-1} (\text{g}_{\text{kat}})^{-1}$$

$$a_{0\text{max}} = 0,4$$

$$(c) \quad r = r_X = \frac{k_{X+} \cdot L}{1 + (K_Z + K \cdot K_X) \cdot a_Z} \cdot \left( a_Z - \frac{a_X}{K} \right)$$

$$r_0 = \frac{k_{X+} \cdot L \cdot a_{Z0}}{1 + (K_Z + K \cdot K_X) \cdot a_{Z0}}$$



Řešení: 🍷, 🍷 + Excel, 🍷 + Maple

## Úloha 7-7 Sestavování rychlostních rovnic

Bi-monomolekulární reakce typu  $\mathbf{A}(\mathbf{g}) + \mathbf{B}(\mathbf{g}) = \mathbf{R}(\mathbf{g})$  probíhá na povrchu tuhého katalyzátoru. Standardní reakční Gibbsova energie má při teplotě 421,5 K hodnotu  $\Delta_r G^\ominus = -8069,1 \text{ J mol}^{-1}$  (standardní stav: čistá složka ve stavu ideálního plynu při teplotě soustavy a tlaku  $p^{\text{st}} = 101,325 \text{ kPa}$ ). Povrchová reakce probíhá nárazovým mechanismem: molekula A adsorbovaná na povrchu katalyzátoru reaguje s molekulou B z plynné fáze za vzniku adsorbovaného produktu. O vnější a vnitřní difuzi lze předpokládat, že jsou zanedbatelné. Rovnovážné adsorpční konstanty mají hodnoty:  $K_A = 4$ ,  $K_R = 12$ . Sestavte rovnice pro výslednou reakční rychlost, je-li řídicím dějem

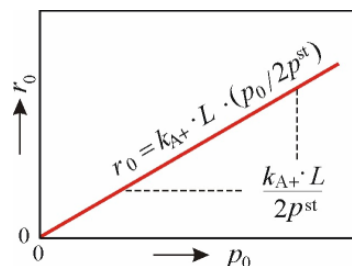
- (a) adsorpce A s efektivní rychlostní konstantou  $k_{A+} \cdot L = 0,38 \text{ mol h}^{-1} (\text{g}_{\text{kat}})^{-1}$ ,  
 (b) povrchová reakce s efektivní rychlostní konstantou  $k'_+ \cdot L = 0,12 \text{ mol h}^{-1} (\text{g}_{\text{kat}})^{-1}$ ,  
 (c) desorpce R s efektivní rychlostní konstantou  $k_{R+} \cdot L = 0,56 \text{ mol h}^{-1} (\text{g}_{\text{kat}})^{-1}$ .

Odvoďte a graficky znázorněte pro tyto případy řídicího děje závislost počáteční reakční rychlosti na celkovém počátečním tlaku při ekvimolárním poměru A/B v nástřiku. Jaké maximální hodnoty  $r_0$  je možno dosáhnout v případě, že řídicím dějem je desorpce R?

### Výsledek:

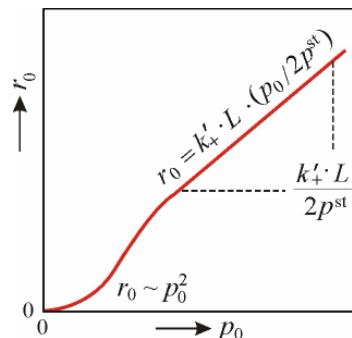
$$(a) \quad r = r_A = \frac{k_{A+} \cdot L}{a_B + \frac{K_A \cdot a_R}{K} + K_R \cdot a_R \cdot a_B} \cdot \left( a_A \cdot a_B - \frac{a_R}{K} \right)$$

$$r_0 = k_{A+} \cdot L \cdot \frac{p_0}{2p^{\text{st}}}$$



$$(b) \quad r = r' = \frac{k'_+ \cdot L \cdot K_A}{1 + K_A \cdot a_A + K_R \cdot a_R} \cdot \left( a_A \cdot a_B - \frac{a_R}{K} \right)$$

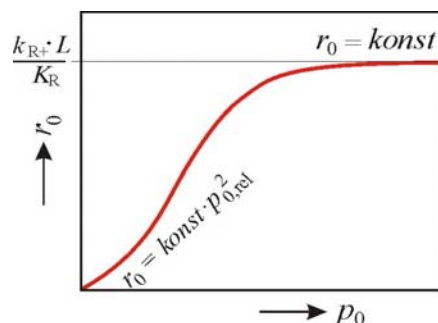
$$r_0 = \frac{k'_+ \cdot L \cdot K_A \cdot \left( \frac{p_0}{2p^{\text{st}}} \right)^2}{1 + K_A \cdot \frac{p_0}{2p^{\text{st}}}}$$



$$(c) \quad r = r_R = \frac{k_{R+} \cdot L \cdot K \cdot \left( a_A \cdot a_B - \frac{a_R}{K} \right)}{1 + K_A \cdot a_A + K \cdot K_R \cdot a_A \cdot a_B}$$

$$r_0 = \frac{k_{R+} \cdot L \cdot K \cdot p_{0,\text{rel}}^2}{4 + 2K_A \cdot p_{0,\text{rel}} + K \cdot K_R \cdot p_{0,\text{rel}}^2}$$

$$\lim r_0 = 0,047 \text{ mol h}^{-1} (\text{g}_{\text{kat}})^{-1}$$



**Řešení:** 🧠, 🧠 + Excel, 🧠 + Maple

## Úloha 7-8 Sestavování rychlostních rovnic

Látka A se rozkládá na pevném katalyzátoru za vzniku produktu B,  $A(g) = B(g) + S(g)$ . Povrchová reakce probíhá mechanismem dvoucentra, vnější ani vnitřní difuze se neuplatňují. Rovnovážné adsorpční konstanty mají hodnoty  $K_A = 4,665$ ;  $K_B = 2,5$  a  $K_S = 1,6$ . Sestavte rovnice pro výslednou reakční rychlost za předpokladu, že řídicím dějem je

(a) adsorpce A s efektivní rychlostní konstantou  $k_{A+} \cdot L = 0,4 \text{ mol h}^{-1} (\text{g}_{\text{kat}})^{-1}$ ,

(b) povrchová reakce s efektivní rychlostní konstantou  $k'_+ \cdot s \cdot L = 0,84 \text{ mol h}^{-1} (\text{g}_{\text{kat}})^{-1}$ ,

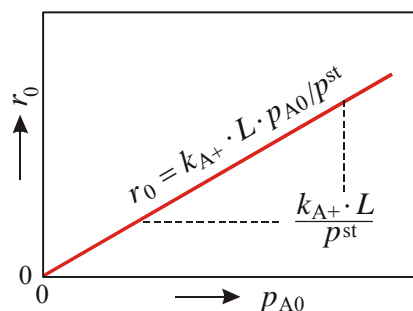
(c) desorpce B s efektivní rychlostní konstantou  $k_{B+} \cdot L = 0,66 \text{ mol h}^{-1} (\text{g}_{\text{kat}})^{-1}$ .

Vyjádřete analyticky i graficky závislost počáteční reakční rychlosti na celkovém počátečním tlaku složky A. Pro případ, že řídicím dějem je povrchová reakce stanovte hodnotu maximální  $r_0$  a tlak, při němž je této hodnoty možno dosáhnout.

### Výsledek:

$$(a) r = r_A = \frac{k_{A+} \cdot L \cdot \left( a_A - \frac{a_B \cdot a_S}{K} \right)}{1 + \frac{K_A}{K} \cdot a_B \cdot a_S + K_B \cdot a_B + K_S \cdot a_S}$$

$$r_0 = k_{A+} \cdot L \cdot a_{A0}$$

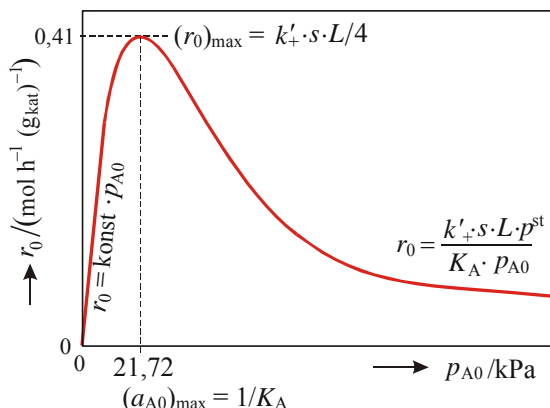


$$(b) r = r' = \frac{k'_+ \cdot s \cdot L \cdot K_A \cdot \left( a_A - \frac{a_B \cdot a_S}{K} \right)}{(1 + K_A \cdot a_A + K_B \cdot a_B + K_S \cdot a_S)^2}$$

$$r_0 = \frac{k'_+ \cdot s \cdot L \cdot K_A \cdot a_{A0}}{(1 + K_A \cdot a_{A0})^2}$$

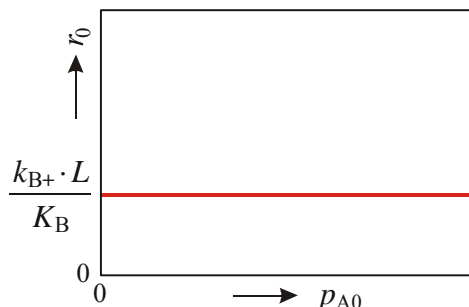
$$(p_{A0})_{\max} = 21,72 \text{ kPa}$$




$$(r_0)_{\max} = 0,41 \text{ mol h}^{-1} (\text{g}_{\text{kat}})^{-1}$$



$$(c) r = r_B = \frac{k_{B+} \cdot L \cdot K \cdot \left( a_A - \frac{a_B \cdot a_S}{K} \right)}{a_S \cdot \left( 1 + K_A \cdot a_A + K \cdot K_B \cdot \frac{a_A}{a_S} + K_S \cdot a_S \right)}$$

$$r_0 = \frac{k_{B+} \cdot L}{K_B} = 0,264 \text{ mol h}^{-1} (\text{g}_{\text{kat}})^{-1}$$



Řešení:  ,  + Excel ,  + Maple

## Úloha 7-9 Sestavování rychlostních rovnic

Reakce  $A(g) + B(g) = 2R(g)$  probíhá na povrchu tuhého katalyzátoru adsorpčním mechanismem s disociací složky B na dva stejné fragmenty. Rovnovážná konstanta úhrnného děje má hodnotu  $K = 2,7$ , (standardní stav: čistá složka ve stavu ideálního plynu při teplotě soustavy a tlaku  $p^{st} = 0,1$  MPa), rovnovážné adsorpční konstanty:  $K_A = 3,2$ ;  $K_B = 4$  a  $K_R = 15$ . Není-li třeba brát v úvahu vliv vnější ani vnitřní difuze, vyjádřete výslednou reakční rychlost pro tyto případy řídicího děje:

(a) adsorpce A (efektivní rychlostní konstanta  $k_{A+} \cdot L = 0,2 \text{ mol h}^{-1} (\text{g}_{\text{kat}})^{-1}$ ),

(b) adsorpce B s disociací (efektivní rychlostní  $k_{B+} \cdot s \cdot L = 0,6 \text{ mol h}^{-1} (\text{g}_{\text{kat}})^{-1}$ ),

(c) povrchová reakce (efektivní rychlostní konstanta  $k' = k'_+ \cdot s \cdot (s-1) \cdot L = 0,8 \text{ mol h}^{-1} (\text{g}_{\text{kat}})^{-1}$ ).

Pro všechny tyto případy vyjádřete analyticky i graficky závislost počáteční reakční rychlosti na celkovém počátečním tlaku pro ekvimolární počáteční směs A+B. Je-li řídicím dějem adsorpce B s disociací, zjistěte tlak, při němž bude počáteční rychlost maximální a stanovte tuto hodnotu  $(r_0)_{\text{max}}$ .

### Výsledek:

$$(a) r = r_A = \frac{k_{A+} \cdot L \cdot \left( a_A - \frac{a_R^2}{K \cdot a_B} \right)}{1 + \frac{K_A \cdot a_R^2}{K \cdot a_B} + \sqrt{K_B \cdot a_B} + K_R \cdot a_R}$$

$$r_0 = \frac{k_{A+} \cdot L \cdot a_A}{1 + \sqrt{K_B \cdot a_B}} = \frac{k_{A+} \cdot L \cdot \frac{p_{0,\text{rel}}}{2}}{1 + \sqrt{K_B \cdot \frac{p_{0,\text{rel}}}{2}}}$$

$$(b) r = r_B = \frac{k_{B+} \cdot s \cdot L \cdot \left( a_B - \frac{a_R^2}{K \cdot a_A} \right)}{2 \left( 1 + \sqrt{\frac{K_B \cdot a_R^2}{K \cdot a_A}} + K_A \cdot a_A + K_R \cdot a_R \right)^2}$$

$$r_0 = \frac{k_{B+} \cdot s \cdot L \cdot a_B}{2 (1 + K_A \cdot a_A)^2} = \frac{k_{B+} \cdot s \cdot L \cdot \frac{p_{0,\text{rel}}}{2}}{2 \left( 1 + K_A \cdot \frac{p_{0,\text{rel}}}{2} \right)^2}$$

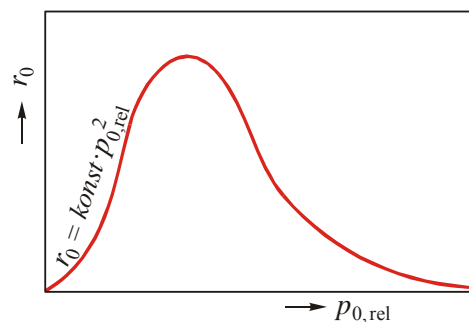
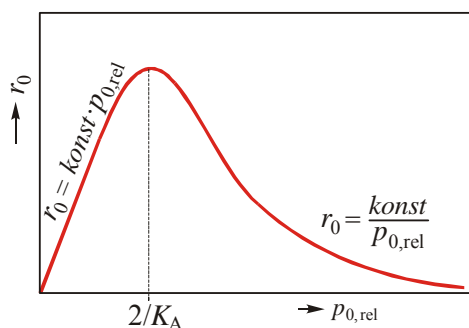
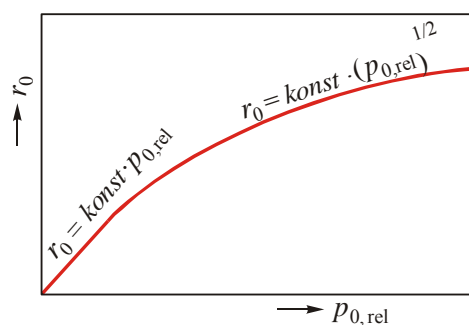
$$(p_0)_{\text{max}} = 0,0625 \text{ MPa}$$

$$(r_0)_{\text{max}} = 9,375 \cdot 10^{-2} \text{ mol h}^{-1} (\text{g}_{\text{kat}})^{-1}$$

$$(c) r = r' = \frac{k'_+ \cdot s \cdot (s-1) \cdot K_A \cdot K_B \cdot L \cdot \left( a_A \cdot a_B - \frac{a_R^2}{K} \right)}{2 (1 + \sqrt{K_B \cdot a_B} + K_A \cdot a_A + K_R \cdot a_R)^3}$$

$$r_0 = \frac{k'_+ \cdot s \cdot (s-1) \cdot K_A \cdot K_B \cdot L \cdot a_A \cdot a_B}{2 (1 + \sqrt{K_B \cdot a_B} + K_A \cdot a_A)^3} =$$

$$= \frac{(k'_+ \cdot s \cdot (s-1) \cdot K_A \cdot K_B \cdot L) \cdot (p_{0,\text{rel}}/2)^2}{2 \left[ 1 + \sqrt{K_B \cdot (p_{0,\text{rel}}/2)} + K_A \cdot (p_{0,\text{rel}}/2) \right]^3}$$

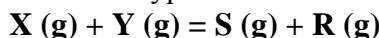


Řešení: 🧮, 🧮 + Excel, 🧮 + Maple



## Úloha 7-10 Sestavování rychlostních rovnic

Sestavte rovnice pro výslednou rychlost reakce typu



kteřá probíhá na povrchu pevného katalyzátoru adsorpčním mechanismem, je-li řídicím dějem

(a) povrchová reakce (efektivní rychlostní konstanta  $k' = k'_+ \cdot s \cdot L = 0,45 \text{ mol h}^{-1} (\text{g}_{\text{kat}})^{-1}$ ),

(b) desorpce R (efektivní adsorpční konstanta  $k_{R+} \cdot L = 0,35 \text{ mol h}^{-1} (\text{g}_{\text{kat}})^{-1}$ ),

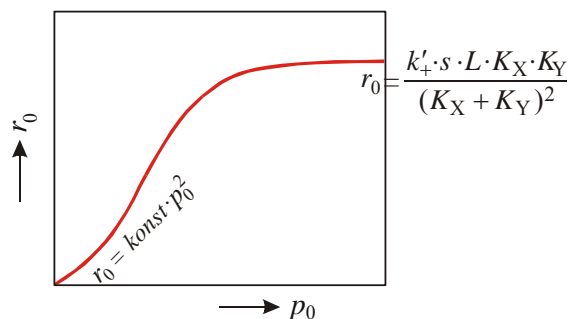
(c) adsorpce Y (efektivní adsorpční konstanta  $k_{Y+} \cdot L = 0,65 \text{ mol h}^{-1} (\text{g}_{\text{kat}})^{-1}$ ).

Vyjádřete závislost počáteční rychlosti na celkovém počátečním tlaku v systému, který na počátku obsahuje stejná látková množství X a Y. Jaké maximální hodnoty počáteční rychlosti  $r_0$  lze dosáhnout, je-li řídicím dějem (a) adsorpce X, (b) povrchová reakce, (c) desorpce S. Předpokládejte ideální chování plynné fáze. Rovnovážná konstanta úhrnné reakce pro má hodnotu  $K = 3,7$ ; pro rovnovážné adsorpční konstanty použijte hodnoty  $K_X = 2,8$ ;  $K_Y = 4,4$ ;  $K_R = 7$  a  $K_S = 5,6$  (standardní stav ideální plyn při teplotě soustavy a  $p^{\text{st}} = 101,3 \text{ kPa}$ ).

**Výsledek:**

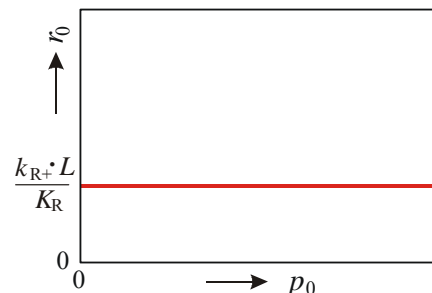
$$(a) \quad r = r' = \frac{k'_+ \cdot s \cdot L \cdot K_X \cdot K_Y \cdot \left( a_X \cdot a_Y - \frac{a_R \cdot a_S}{K} \right)}{(1 + K_X \cdot a_X + K_Y \cdot a_Y + K_R \cdot a_R + K_S \cdot a_S)^2}$$

$$r_0 = k'_+ \cdot s \cdot L \cdot K_X \cdot K_Y \cdot \frac{\left( \frac{p_0}{2 p^{\text{st}}} \right)^2}{\left[ 1 + \frac{p_0}{2 p^{\text{st}}} \cdot (K_X + K_Y) \right]^2}$$



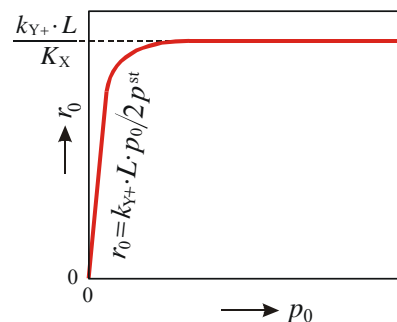
$$(b) \quad r = r_R = \frac{k_{R+} \cdot L \cdot K \cdot \left( a_X \cdot a_Y - \frac{a_R \cdot a_S}{K} \right)}{K \cdot K_R \cdot a_X \cdot a_Y + a_S \cdot (1 + K_X \cdot a_X + K_Y \cdot a_Y + K_S \cdot a_S)}$$

$$r_0 = \frac{k_{R+} \cdot L}{K_R}$$



$$(c) \quad r = r_Y = \frac{k_{Y+} \cdot L \cdot \left( a_X \cdot a_Y - \frac{a_R \cdot a_S}{K} \right)}{\frac{K_Y}{K} \cdot a_R \cdot a_S + a_X \cdot (1 + K_X \cdot a_X + K_R \cdot a_R + K_S \cdot a_S)}$$

$$r_0 = \frac{k_{Y+} \cdot L \cdot (p_0 / 2 p^{\text{st}})}{(1 + K_X \cdot (p_0 / 2 p^{\text{st}}))}$$



**Řešení:** , + Excel , + Maple

### Úloha 7-11 Vliv vnější difuze

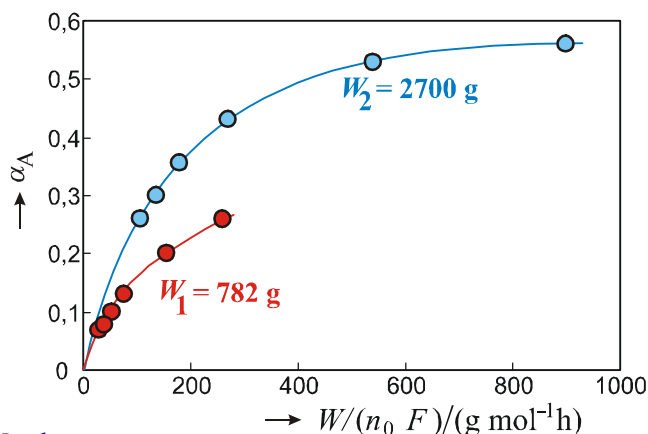
Reakce  $A(g) = R(g) + 1/2 S(g)$  probíhá v katalytickém reaktoru. Byly provedeny dvě řady pokusů s různým množstvím katalyzátoru. V následující tabulce je pro obě série uvedena rychlost nástřiku,  $n_0 F$  ( $\text{mol h}^{-1}$ ), který sestával z látky A a inertního plynu v molárním poměru  $n_A/n_I = 4$  a látkové množství složky S ( $\text{mol h}^{-1}$ ), zjištěné ve směsi opouštějící reaktor:

| $F/(\text{mol h}^{-1})$ | $n_S F /(\text{mol h}^{-1})$ |                        |
|-------------------------|------------------------------|------------------------|
|                         | $W_1 = 782 \text{ g}$        | $W_2 = 2,7 \text{ kg}$ |
| 3                       | 0,312                        | 0,672                  |
| 10                      | 0,520                        | 1,720                  |
| 25                      | 0,680                        | 2,600                  |
| 5                       | 0,400                        | 1,060                  |
| 15                      | 0,600                        | 2,130                  |
| 20                      | 0,608                        | 2,400                  |

Ověřte, zda je nutno uvažovat v tomto uspořádání vliv vnější difuze.

#### Výsledek:

Vliv vnější difuze není zanedbatelný:



Řešení: 🧮 + kalkulačka , 📊 + Excel , 🍷 + Maple

### Úloha 7-12 Vliv vnější difuze

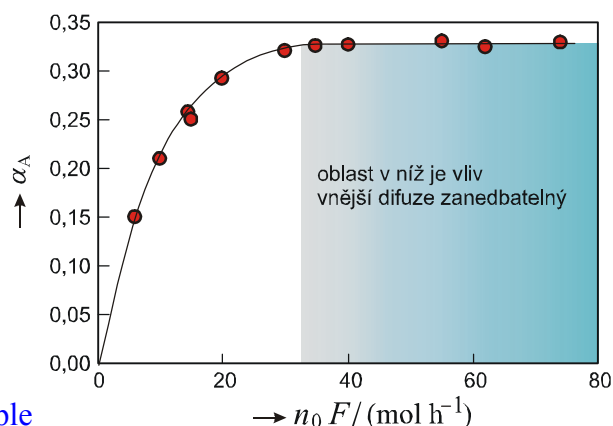
Při zjišťování vlivu vnější difuze na rychlost reakce  $A(g) + 1/2 B(g) = R(g)$ , katalyzované pevným sulfidem wolframičitým, byla naměřena tato data:

| $W$<br>kg | látkové množství A<br>vstupující do reaktoru<br>$\text{mol h}^{-1}$ | látkové množství B<br>vstupující do reaktoru<br>$\text{mol h}^{-1}$ | látkové množství R<br>opouštějící reaktor<br>$\text{mol h}^{-1}$ |
|-----------|---|---|--|
| 0,48      | 4   | 2   | 0,6  |
| 1,2       | 10  | 5   | 2,5  |
| 2,4       | 20  | 10  | 6,4  |
| 1,16      | 9,67  | 4,83  | 2,5  |
| 4,4       | 36,67   | 18,33   | 12,1   |
| 0,8       | 6,67  | 3,33  | 1,4  |
| 5,92      | 49,33   | 24,67   | 16,2   |
| 1,6       | 13,33   | 6,67  | 3,9  |
| 4,96      | 41,33   | 20,67   | 13,4   |
| 3,2       | 26,67   | 13,33   | 8,7  |
| 2,8       | 23,33   | 11,67   | 7,6  |

Při jakých rychlostech nástřiku je třeba provádět tuto reakci, aby rychlost reakce nebyla ovlivňována vnější difuzí?

### Výsledek:

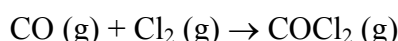
$$\frac{W}{n_0 F} = 0,08 \text{ kg mol}^{-1} \text{ h}$$



Řešení: 🧮 + kalkulačka , 📊 + Excel , 🍁 + Maple

### Úloha 7-13 Kinetická analýza katalyzovaných reakcí

Potter a Baron [Chem.Eng.Progr. **47**, 473 (1951)] studovali reakci



při teplotě 30,6°C a atmosférickém tlaku za použití aktivního uhlí jako katalyzátoru. Při předběžných studiích bylo zjištěno, že reakční rychlost nezávisí na rychlosti proudění plynů reaktorem. Analýza experimentálních dat ukázala, že řídicím dějem je povrchová reakce mezi molekulami CO a Cl<sub>2</sub> adsorbovanými na povrchu katalyzátoru za vzniku adsorbovaného COCl<sub>2</sub>. Předběžné adsorpční studie vedly k poznatku, že zatímco chlor a COCl<sub>2</sub> se adsorbují silně, oxid uhelnatý se adsorbuje velmi slabě, takže jeho adsorpční konstantu, ačkoliv nemá nulovou hodnotu, je možno považovat vzhledem k hodnotám adsorpčních konstant Cl<sub>2</sub> a COCl<sub>2</sub> za zanedbatelnou. Reakce je prakticky jednosměrná.

- (a) Navrhněte vztah vyjadřující závislost reakční rychlosti na parciálních tlacích složek v plynné fázi.  
(b) Stanovte hodnoty adsorpčních konstant Cl<sub>2</sub> a COCl<sub>2</sub> a hodnotu součinu ( $k'_+ \cdot L \cdot s \cdot K_{\text{CO}}$ ) ( $k'_+$  je rychlostní konstanta povrchové reakce).

Při teplotě 30,6°C jsou dána tato data:

| Rychlost reakce<br>mol h <sup>-1</sup> (g <sub>kat</sub> ) <sup>-1</sup> | Parciální tlak / kPa |                   |                     |
|--|----------------------|-------------------|---------------------|
|  | $p_{\text{CO}}$      | $p_{\text{Cl}_2}$ | $p_{\text{COCl}_2}$ |
| 0,00414  | 40,6                 | 35,2              | 22,6                |
| 0,00241  | 31,0                 | 32,0              | 35,6                |
| 0,00200  | 17,9                 | 60,8              | 20,6                |

Výsledek:  $K_{\text{Cl}_2} = 2,67$  a  $K_{\text{COCl}_2} = 2,42$ ,  $(k_{s+} \cdot L \cdot s \cdot K_{\text{CO}}) = 0,067$

Řešení: 🧮 + kalkulačka , 📊 + Excel , 🍁 + Maple

### Úloha 7-14 Katalytické reaktory

Reakce  $2 \text{ A (g)} \rightarrow \text{B (g)}$  byla studována v katalytickém reaktoru s dokonalým promícháváním za konstantního tlaku 200 kPa při teplotě 100°C. Bylo zjištěno, že reakční rychlost může být aproximována rychlostní rovnicí druhého řádu,

$$r_A = k \cdot p_A^2$$

kde efektivní rychlostní konstanta  $k = 3,896 \cdot 10^{-14} \text{ mol s}^{-1} \text{ Pa}^{-2} (\text{g}_{\text{kat}})^{-1}$ . Nástřík je tvořen čistou látkou A. Rychlost proudícího plynu v reaktoru je  $30 \text{ cm s}^{-1}$ , hustota fluidizovaného katalyzátoru je  $64 \text{ kg m}^{-3}$ .

Sestavte vztah pro závislost mezi výškou lože katalyzátoru a dosaženou konverzí. Jaké konverze je dosaženo, je-li výška vrstvy katalyzátoru 200 cm?

**Výsledek:**  $h = \frac{\alpha}{5,157} \cdot \left( \frac{1-0,5\alpha}{1-\alpha} \right)^2$ , pro  $h = 0,2$  m je  $\alpha = 0,482$

**Řešení:** 🖨️ + kalkulačka , 🖨️ + Excel , 🖨️ + Maple

### Úloha 7-15 Katalytický reaktor s pístovým tokem

Bimolekulární reakce  $\mathbf{B(g)} + \mathbf{S(g)} = \mathbf{R(g)}$  probíhá v katalytickém reaktoru s pevným ložem. Reagující plyny se pohybují reaktorem pístovým tokem. Kinetická analýza ukázala, že složka B adsorbovaná na povrchu katalyzátoru reaguje s molekulou S z plynné fáze. Řídícím dějem celého pochodu je desorpce produktu R. Nástřík do reaktoru tvoří 150 molů směsi B a S v poměru  $n_B : n_S = 2:1$  za hodinu. Trubkový reaktor o vnitřním průměru 6 cm má produkovat 1,8 kg R za hodinu ( $M_R = 90 \text{ g mol}^{-1}$ ). Rovnovážná konstanta úhrnného pochodu je  $K = 4$ , adsorpční konstanty mají hodnoty  $K_B = 2$ ,  $K_R = 5$ , rychlostní konstanta adsorpce  $k_{R+} \cdot L = 0,08 \text{ mol h}^{-1} (\text{g}_{\text{kat}})^{-1}$ . Hustota katalyzátoru nasyceného v reaktoru je  $1,46 \text{ g cm}^{-3}$ . Vypočítejte potřebnou výšku reaktoru. Tlak v reaktoru je konstantní, 80 kPa. Standardní stav je čistá složka ve stavu ideálního plynu při teplotě soustavy a tlaku 100 kPa.

**Výsledek:**  $h = 66 \text{ cm}$

**Řešení:** 🖨️ + kalkulačka , 🖨️ + Excel , 🖨️ + Maple

### Úloha 7-16 Ideálně promíchávaný katalytický reaktor

Oxidace  $\text{SO}_2$  na  $\text{SO}_3$  byla prováděna v reaktoru s ložem pevného Pt katalyzátoru, tvořeným válcovitými peletami  $3 \times 3 \text{ mm}$  o měrném povrchu  $10,8 \text{ cm}^2 (\text{g}_{\text{kat}})^{-1}$ . Náplň katalyzátoru v reaktoru má hmotnost 1,8 kg. Obsah reaktoru je dokonale promícháván. Reakce je prováděna při konstantním tlaku 100 kPa a teplotě  $480^\circ\text{C}$ . Plynná směs vstupující do reaktoru obsahuje 6,5 mol.%  $\text{SO}_2$  a 93,5 mol. % vzduchu (20 mol. %  $\text{O}_2$  a 80 mol. %  $\text{N}_2$ ). Plyny procházejí katalytickým ložem rychlostí  $715 \text{ kg h}^{-1} \text{ m}^{-2}$  (rychlost je vztažena na jednotku plochy katalyzátoru). Předpokládejte ideální chování reagující směsi.

Průběh reakce byl popsán tímto mechanismem:

- 1) adsorpce  $\text{O}_2$  s disociací
- 2) povrchová reakce mezi adsorbovaným atomem kyslíku a molekulou  $\text{SO}_2$  z plynné fáze, která je řídícím dějem,
- 3) desorpce  $\text{SO}_3$ .

Pro tento mechanismus byla analýzou experimentálních kinetických dat získána rychlostní rovnice

$$r_{\text{SO}_2} = \frac{\frac{p_{\text{SO}_2}}{p^{\text{st}}} \cdot \left( \frac{p_{\text{O}_2}}{p^{\text{st}}} \right)^{1/2} - \frac{1}{K} \cdot \frac{p_{\text{SO}_3}}{p^{\text{st}}}}{15,0 \cdot \frac{p_{\text{SO}_3}}{p^{\text{st}}} - 0,12}$$

kde  $r_{\text{SO}_3}$  je rychlost reakce vyjádřená látkovým množstvím oxidu siřičitého zreagovaným za jednu hodinu na jednom gramu katalyzátoru. Teplotní závislost rovnovážné konstanty oxidace  $\text{SO}_2$  na  $\text{SO}_3$  (standardní stav ideální plyn při  $p^{\text{st}} = 100 \text{ kPa}$ ) je dána rovnicí

$$\ln K = -9,10 + \frac{10\,085}{T}$$

Vypočítejte, kolik kg  $\text{SO}_3$  odvádíme za 1 hodinu z reaktoru ( $M_S = 32 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_O = 16 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $M_N = 14 \text{ g mol}^{-1}$ ).

**Výsledek:** 45,244 kg  $\text{SO}_3$  /h

**Řešení:** 🖨️ + kalkulačka , 🖨️ + Excel , 🖨️ + Maple

### Úloha 7-17 Ideálně promíchávaný katalytický reaktor

Kolik by muselo být katalyzátoru v reaktoru, v němž probíhá oxidace  $\text{SO}_2$  (viz předchozí úlohu), abychom za jinak stejných podmínek zvýšili výtěžek  $\text{SO}_3$  na 1,5 násobek?

**Výsledek:**  $W = 7,48 \text{ kg}$

**Řešení:** 🧮 + kalkulačka , 🧮 + Excel , 🧮 + Maple

### Úloha 7-18 Katalytický reaktor s pístovým tokem

Jakou hmotnost katalyzátoru v reaktoru vztaženou na jednotkové látkové množství nástřiku,  $W/n_0F$ , je nutno volit, abychom vratnou reakcí  $\mathbf{R}(\mathbf{g}) = \mathbf{S}(\mathbf{g})$  zvýšili ve směsi látek R a S molární poměr  $n_S/n_R$  z 0,25 na hodnotu 1? Reakci hodláme provádět při konstantní teplotě 470 K a tlaku 0,2 MPa v katalytickém reaktoru s pístovým tokem reagujících látek. Uvažovaná reakce probíhá na povrchu pevného katalyzátoru mechanismem jednoho centra, řídicím dějem je adsorpce látky R na povrchu katalyzátoru. Je známo, že vliv vnějšího i vnitřního transportu na rychlost reakce lze zanedbat. Rovnovážná konstanta úhrnného pochodu je  $K = a_S/a_R = 2$ , standardní stav je čistá složka ve stavu ideálního plynu při teplotě soustavy a tlaku  $p^{\text{st}} = 100 \text{ kPa}$ . Rovnovážné adsorpční konstanty jsou  $K_R = 3$ ;  $K_S = 1,5$  a efektivní rychlostní konstanta adsorpce  $(k_{R+} \cdot L) = 0,02 \text{ mol h}^{-1} (\text{g}_{\text{kat}})^{-1}$ .

**Výsledek:**  $W/(n_0F) = 55,802 \text{ g}_{\text{catalyst}} (\text{mol h}^{-1})^{-1}$

**Řešení:** 🧮 + kalkulačka , 🧮 + Excel , 🧮 + Maple

### Úloha 7-19 Ideálně promíchávaný katalytický reaktor

Standardní reakční Gibbsova energie reakce  $\mathbf{A}(\mathbf{g}) + \mathbf{B}(\mathbf{g}) = \mathbf{R}(\mathbf{g})$  má při teplotě 421,5 K hodnotu  $\Delta_r G^\ominus = -8205,5 \text{ J mol}^{-1}$ . Reakce probíhá na povrchu tuhého katalyzátoru nárazovým mechanismem: molekula A adsorbovaná na povrchu katalyzátoru reaguje s molekulou B z plynné fáze. Bylo zjištěno, že rychlost reakce není ovlivňována vnitřní ani vnější difuzí. Řídicím dějem je povrchová reakce. Vypočítejte, kolikrát je třeba zvýšit množství katalyzátoru v ideálně promíchávaném reaktoru, jestliže při ekvimolárním poměru A a B v nástřiku chceme zvýšit tlak ze 110 na 220 kPa a stupeň přeměny z hodnoty  $\alpha_A = 0,3$  na dvojnásobek. Rovnovážné adsorpční konstanty mají hodnoty  $K_A = 4$ ,  $K_R = 12$ , jako standardní stav volte čistou složku ve stavu ideálního plynu při teplotě soustavy a tlaku 100 kPa.

**Výsledek:**  $W_2/W_1 = 3,534$

**Řešení:** 🧮 + kalkulačka , 🧮 + Excel , 🧮 + Maple

### Úloha 7-20 Ideálně promíchávaný katalytický reaktor

Rozklad jistého uhlovodíku, který je možno schematicky zapsat jako  $\mathbf{R}(\mathbf{g}) = 2 \mathbf{S}(\mathbf{g})$ , je prováděn v průtočném ideálně promíchávaném reaktoru. Zjistěte, jaký nástřik (v molech za hodinu), sestávající z látky R a inerty I v molárním poměru 5:1, je nutno uvádět do reaktoru, který obsahuje 10 kg katalyzátoru, aby za teploty 556 K a tlaku 380 kPa obsahovala plynná reakční směs, vycházející z reaktoru, 25 mol.% R. Řídicím dějem celého pochodu je adsorpce R na povrchu katalyzátoru. Povrchová reakce probíhá mechanismem dvoucentra. V použitém uspořádání se neuplatňuje vnitřní ani vnější difuze. Standardní reakční Gibbsova energie pro úhrnnou reakci má při teplotě 556 K hodnotu  $\Delta_r G^\ominus = -13,848 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Standardní stav je čistá složka ve stavu ideálního plynu při tlaku  $p^{\text{st}} = 100 \text{ kPa}$ . Rovnovážné adsorpční konstanty mají hodnoty  $K_R = 10$ ,  $K_S = 5$ ,  $K_I = 7$ , efektivní rychlostní konstanta adsorpce je  $k_{R+} \cdot L = 0,027 \text{ mol h}^{-1} (\text{g}_{\text{kat}})^{-1}$ .

**Výsledek:**  $n_0F = 21,648 \text{ mol h}^{-1}$

**Řešení:** 🧮 + kalkulačka , 🧮 + Excel , 🧮 + Maple

### Úloha 7-21 Katalytický reaktor s pístovým tokem

---

Předchozí úlohu řešte pro případ, že v reaktoru dochází k pístovému toku.

**Výsledek:**  $n_0 F = 62,377 \text{ mol h}^{-1}$

**Řešení:** 🧮 + kalkulačka , 📊 + Excel , 🍁 + Maple

### Úloha 7-22 Ideálně promíchávaný katalytický reaktor

---

Na povrchu tuhého katalyzátoru probíhá při teplotě 579,8 K reakce, kterou je možno schematicky zapísat jako  $\mathbf{R (g) + Q (g) = S (g)}$ . Bylo zjištěno, že reakce probíhá nárazovým mechanismem: molekula R se adsorbuje na aktivním centru a reaguje s molekulou Q z plynné fáze za vzniku adsorbovaného produktu S. Řídícím dějem je adsorpce R. Při teplotě 579,8 K má standardní reakční Gibbsova energie uvažované reakce hodnotu  $\Delta_r G^\ominus = -11,1 \text{ kJ mol}^{-1}$ , rovnovážná adsorpční konstanta výchozí látky R má hodnotu 4, pro produkt je  $K_S = 12$ . Do ideálně promíchávaného reaktoru je uváděn ekvimolární nástřik složek R a Q. Zjistěte, na jakou hodnotu se sníží stupeň přeměny z původní hodnoty  $\alpha_1 = 0,6$ , dosažené při tlaku 220 kPa, jestliže snížíme tlak na poloviční hodnotu a použijeme šestkrát menší množství katalyzátoru. Standardní stav: čistá složka ve stavu ideálního plynu při teplotě soustavy a tlaku 100 kPa.

**Výsledek:**  $\alpha_2 = 0,307$

**Řešení:** 🧮 + kalkulačka , 📊 + Excel , 🍁 + Maple

### Úloha 7-23 Ideálně promíchávaný katalytický reaktor

---

Vypočítejte hmotnost katalyzátoru v dokonale promíchávaném reaktoru, do něhož uvádíme 180 molů ekvimolární plynné směsi  $\mathbf{R_2 + B}$  za hodinu a reakci



má být za teploty 620 K a tlaku 170 kPa produkováno 36 molů S za hodinu. O uvažované reakci bylo zjištěno, že probíhá adsorpčním mechanismem s disociací  $\mathbf{R_2}$  (viz úlohu 7-5); řídicím dějem je adsorpce s disociací, vliv vnější i vnitřní difuze je zanedbatelný. Efektivní rychlostní konstanta adsorpce má hodnotu

$$k_{R_2} \cdot L = 0,7 \text{ mol h}^{-1} (\text{g}_{\text{kat}})^{-1}$$

Aktivní centra jsou na povrchu katalyzátoru rozmístěna pravidelně, v rozích rovnostranného trojúhelníka. Rovnovážné adsorpční konstanty mají hodnoty  $K_{R_2} = 5$ ,  $K_B = K_S = 2$ , a rovnovážná konstanta úhrnného pochodu pro standardní stav ideální plyn za standardního tlaku 100 kPa je

$$K = \frac{a_S}{a_{R_2} \cdot a_B} = 5$$

**Výsledek:**  $W = 528,25 \text{ g}$

**Řešení:** 🧮 + kalkulačka , 📊 + Excel , 🍁 + Maple

### Úloha 7-24 Katalytický reaktor s pístovým tokem

---

Kolik molů ekvimolární směsi  $\mathbf{R_2 + B}$  zpracuje za hodinu reaktor popsany v předcházející úloze, bude-li jeho uspořádání takové, že tok reagující směsi lze pokládat za pístový.

**Výsledek:**  $n_0 F = 318,35 \text{ mol h}^{-1}$

**Řešení:** 🧮 + kalkulačka , 📊 + Excel , 🍁 + Maple

### Úloha 7-25 Ideálně promíchávaný katalytický reaktor

Vypočítejte hmotnost katalyzátoru v reaktoru, jehož obsah je ideálně promícháván a probíhá v něm reakce  $\mathbf{D}_2(\mathbf{g}) = \mathbf{R}(\mathbf{g}) + \mathbf{S}(\mathbf{g})$ , za teploty 550 K a tlaku 300 kPa mechanismem dvoucentra s disociací  $\mathbf{D}_2$  řídicím dějem je povrchová reakce (efektivní rychlostní konstanta  $k'_+ \cdot s \cdot L = 0,25 \text{ mol h}^{-1} (\text{g}_{\text{kat}})^{-1}$ ). Vliv vnější ani vnitřní difuze není třeba uvažovat. Při nástřiku 150 molů  $\mathbf{D}_2$  za hodinu má reaktor produkovat 60 molů  $\mathbf{R}$  za hodinu. Rovnovážná konstanta reakce je  $K = 20$ , rovnovážné adsorpční konstanty  $K_{\mathbf{D}_2} = 4$ ,  $K_{\mathbf{R}} = 10$ ,  $K_{\mathbf{S}} = 30$ . Standardní stav: čistá složka ve stavu ideálního plynu při teplotě soustavy a tlaku 100 kPa.

**Výsledek:**  $W = 135,91 \text{ kg}$

**Řešení:** 🧮 + kalkulačka , 🧮 + Excel , 🧮 + Maple

### Úloha 7-26 Katalytický reaktor s pístovým tokem

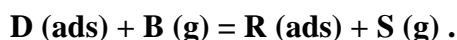
Kolik kg katalyzátoru by bylo zapotřebí, kdybychom reakci  $\mathbf{D}_2(\mathbf{g}) = \mathbf{R}(\mathbf{g}) + \mathbf{S}(\mathbf{g})$ , (viz úlohu 7-25) realizovali za jinak stejných podmínek, avšak v reaktoru s pístovým tokem plynné směsi? Vliv vnější i vnitřní difuze je možno zanedbat.

**Výsledek:**  $W = 45,391 \text{ kg}$

**Řešení:** 🧮 + kalkulačka , 🧮 + Excel , 🧮 + Maple

### Úloha 7-27 Ideálně promíchávaný katalytický reaktor

O reakci  $\mathbf{D}(\mathbf{g}) + \mathbf{B}(\mathbf{g}) = \mathbf{R}(\mathbf{g}) + \mathbf{S}(\mathbf{g})$  je známo, že probíhá nárazovým mechanismem: molekula  $\mathbf{B}$  z plynné fáze reaguje s molekulou  $\mathbf{D}$  adsorbovanou na povrchu katalyzátoru za vzniku adsorbované  $\mathbf{R}$  a plynné  $\mathbf{S}$ :



Standardní reakční Gibbsova energie reakce má hodnotu  $\Delta_r G^\ominus(662,7 \text{ K}) = -6,053 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Analýzou experimentálních dat bylo zjištěno, že rychlost reakce není ovlivňována vnitřní ani vnější difuzí. Reakci realizujeme v katalytickém dokonale promíchávaném reaktoru při teplotě 662,7 K a tlaku 0,4 MPa. Řídicím krokem je desorpce  $\mathbf{R}$ . Stupeň přeměny je za těchto podmínek 0,2. Nástřik sestává ze stejných molárních dílů  $\mathbf{D}$  a  $\mathbf{B}$ . Rovnovážné adsorpční konstanty mají hodnoty  $K_{\mathbf{D}} = 1,2$ ;  $K_{\mathbf{B}} = 1/3$ . Vypočítejte, jak je třeba upravit poměr  $W/F$ , abychom mohli snížit tlak na polovinu a stupeň přeměny se třikrát zvětšil. Standardní stav: čistá složka ve stavu ideálního plynu při teplotě soustavy a tlaku 100 kPa.

**Výsledek:**  $(W/F)_2 = 52,85 (W/F)_1$

**Řešení:** 🧮 + kalkulačka , 🧮 + Excel , 🧮 + Maple

### Úloha 7-28 Ideálně promíchávaný katalytický reaktor

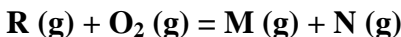
Na povrchu tuhého katalyzátoru probíhá mechanismem dvoucentra reakce  $\mathbf{R}(\mathbf{g}) = \mathbf{S}(\mathbf{g})$ . Řídicím dějem je povrchová reakce, vliv vnější i vnitřní difuze je zanedbatelný. Standardní změna Gibbsovy energie pro úhrnnou reakci má při teplotě 603 K hodnotu  $\Delta_r G^\ominus = -3,475 \text{ kJ mol}^{-1}$ , rovnovážné adsorpční konstanty mají stejné hodnoty,  $K_{\mathbf{R}} = K_{\mathbf{S}} = 1,2$ . Vypočítejte poměr  $n_{\mathbf{S}}/n_{\mathbf{R}}$  v reakční směsi, která opouští dokonale promíchávaný katalytický reaktor, v němž při teplotě 603 K a tlaku 200 kPa probíhá uvažovaná reakce. Reaktor obsahuje 50 kg katalyzátoru, nástřik je 100 molů  $\mathbf{R}$  za hodinu. Pro efektivní rychlostní konstantu povrchové reakce byla nalezena hodnota  $k'_+ \cdot s \cdot L = 0,269 \text{ mol h}^{-1} (\text{g}_{\text{kat}})^{-1}$ . Předpokládejte ideální chování plynné fáze, a standardní stav volte čistou složku ve stavu ideálního plynu při teplotě soustavy a tlaku 100 kPa.

**Výsledek:**  $n_{\mathbf{S}}/n_{\mathbf{R}} = 1,87$

**Řešení:** 🧮 + kalkulačka , 🧮 + Excel , 🧮 + Maple

### Úloha 7-29 Ideálně promíchávaný katalytický reaktor

Stanovte, jakou rychlostí ( $\text{mol h}^{-1}$ ) je třeba uvádět směs látky R s trojnásobným množstvím kyslíku do katalytického reaktoru, v němž probíhá oxidace látky R za vzniku produktů M a N:



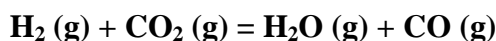
Při průchodu reaktorem má být za konstantní teploty 450 K a tlaku 230 kPa dosaženo 40 %ní konverze klíčové složky. Reaktor obsahuje 40 kg katalyzátoru, který je ve vznosu a turbulence jsou takové, že obsah reaktoru je dokonale promíchávaný a rychlost reakce není ovlivňována vnitřní ani vnější difuzí. Reakce probíhá na povrchu tuhého katalyzátoru adsorpčním mechanismem s disociací  $\text{O}_2$  s povrchovou reakcí jako řídicím dějem. Rovnovážná konstanta úhrnného pochodu má při teplotě 450 K hodnotu  $K = 2,7$ , rovnovážné adsorpční konstanty  $K_R = K_M = 2$ ,  $K_{\text{O}_2} = 4$ , a  $K_N = 15$ , efektivní rychlostní konstanta povrchové reakce  $k'_+ \cdot L = 0,03 \text{ mol h}^{-1} (\text{g}_{\text{kat}})^{-1}$ . O aktivních centrech je možno předpokládat, že jsou na povrchu katalyzátoru uspořádána pravidelně a leží ve vrcholech pravidelného šestiúhelníku. Jako standardní stav volte čistou složku ve stavu ideálního plynu při tlaku 100 kPa.

**Výsledek:**  $1372 \text{ mol h}^{-1}$

**Řešení:** 🧮 + kalkulačka , 📊 + Excel , 🍁 + Maple

### Úloha 7-30 Ideálně promíchávaný katalytický reaktor

Vypočítejte molární poměr  $n_{\text{H}_2}/n_{\text{CO}}$  který se ustaví v původně ekvimolární směsi vodíku a oxidu uhličitého po průchodu katalytickým reaktorem, kde dochází k reakci



při teplotě 540°C a celkovém tlaku 100 kPa. V reaktoru, jehož obsah je dokonale promíchávaný, je obsaženo 500 kg katalyzátoru a nástřík činí 100 kmolů uvedené směsi za hodinu. Rychlost reakce, vyjádřená počtem molů vodíku, které zreagují za hodinu na 1 g katalyzátoru je dána vztahem

$$r = \frac{k \cdot \left( p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2} - \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}}{K} \right)}{1 + K_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CO}_2} + K_{\text{CO}} \cdot p_{\text{CO}}}$$

$p_i$  představuje relativní parciální tlak složky  $i$ ,  $p_i = x_i (p/p^{\text{st}})$ ,  $x_i$  je molární zlomek složky  $i$ ,  $p$  celkový tlak a  $p^{\text{st}}$  standardní tlak 100 kPa. Rovnovážné adsorpční konstanty mají hodnoty:  $K_{\text{CO}_2} = 4,46$ ,  $K_{\text{CO}} = 41,65$ ; efektivní rychlostní konstanta  $k = 0,595 \text{ mol h}^{-1} (\text{g}_{\text{kat}})^{-1}$  a rovnovážná konstanta úhrnné reakce je  $K = 0,267$ . Předpokládejte ideální chování plynné fáze.

**Výsledek:**  $n_{\text{H}_2}/n_{\text{CO}} = 5,51$

**Řešení:** 🧮 + kalkulačka , 📊 + Excel , 🍁 + Maple

### Úloha 7-31 Ideálně promíchávaný katalytický reaktor

Z původně ekvimolární směsi vodíku a oxidu uhličitého se má průchodem katalytickým reaktorem vyrobit tolik oxidu uhelnatého, aby molární poměr  $n_{\text{H}_2}/n_{\text{CO}}$  byl roven 4. Vypočítejte potřebné množství katalyzátoru, uvádíme-li do dokonale promíchávaného reaktoru 100 kmolů uvedené směsi za hodinu. Použijte dat uvedených v úloze 7-30.

**Výsledek:**  $W = 953 \text{ kg katalyzátoru}$

**Řešení:** 🧮 + kalkulačka , 📊 + Excel , 🍁 + Maple



### Úloha 7-32 Katalytický reaktor s pístovým tokem

Na základě dat uvedených v úloze 7-30 vypočtete množství katalyzátoru, jehož je zapotřebí do průtočného reaktoru s pístovým tokem ke snížení molárního poměru vodíku k oxidu uhelnatému na hodnotu 4 ve směsi, jejíž původní složení bylo 55 obj.% vodíku, 5 obj.% oxidu uhelnatého a 40 obj.% oxidu uhlíčitého. Výpočet proveďte pro případ, že má být produkováno 1000 kg uvedené směsi  $H_2 + CO$  za hodinu.

**Výsledek:**  $W = 1373$  kg katalyzátoru

**Řešení:**  + kalkulačka,  + Excel,  + Maple

### Úloha 7-33 Katalytický reaktor s pístovým tokem

Hydrogenace propylenu na propan na směsném katalyzátoru Cu-Mg probíhá podle kinetické rovnice

$$r = \frac{k \cdot K_Y \cdot p_H \cdot p_Y}{(1 + K_Y \cdot p_Y + K_A \cdot p_A)^3}$$

kde  $k$  je efektivní rychlostní konstanta [ $\text{mol h}^{-1} (\text{g}_{\text{katalyzátor}})^{-1}$ ],  $p_i = x_i (p/p^{\text{st}})$  jsou relativní parciální tlaky propylenu ( $i = Y$ ), propanu ( $i = A$ ) a vodíku ( $i = H$ ),  $x_i$  je molární zlomek složky  $i$ ,  $p$  celkový tlak a  $p^{\text{st}}$  standardní tlak 100 kPa.  $K_Y$  a  $K_A$  jsou rovnovážné adsorpční konstanty propylenu a propanu, standardní stav: čistá složka ve stavu ideálního plynu při teplotě soustavy a tlaku  $p^{\text{st}} = 100$  kPa. Pro teplotní závislosti jednotlivých konstant platí následující vztahy:

$$\ln k = 14,3 - \frac{5230}{T}$$

$$\ln K_Y = 4,68 - \frac{1250}{T}$$

$$\ln K_A = -2,28 - \frac{939}{T}$$

- (a) Na základě uvedených dat určete podmínky (celkový tlak) pro dosažení maximální počáteční rychlosti hydrogenace pro případ, že do reaktoru přivádíme ekvimolární směs vodíku a propylenu při teplotě 350 K.
- (b) V plynné směsi obsahující 40 mol.% propylenu, 20 mol.% propanu a 40 mol.% vodíku je třeba zvýšit obsah propanu v reaktoru s pístovým tokem při 350 K a tlaku 100 kPa tak, aby konečná směs obsahovala 30 mol.% propanu. Vypočtete potřebné množství katalyzátoru pro případ, že do reaktoru je nastříkován 1 kmol uvedené směsi za hodinu.

**Výsledek:**  $p = 132$  kPa,  $W = 5,436$  kg

**Řešení:**  + kalkulačka,  + Excel,  + Maple