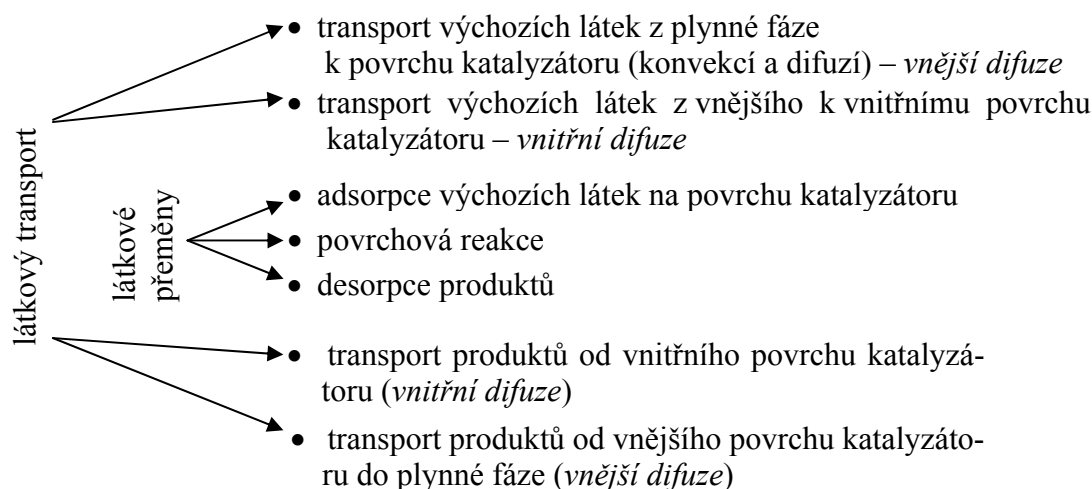


## 7. HETEROGENNĚ KATALYZOVANÉ REAKCE

7.1	Látkový transport .....	2
7.1.1	Popis difuze .....	3
7.2	Adsorpce a desorpce .....	3
7.2.1	Rychlost adsorpce .....	4
7.2.2	Adsorpční rovnováha .....	4
7.2.3	Popis adsorpce v termínech teorie absolutních reakčních rychlostí .....	5
7.2.4	Chemisorpce s disociací .....	6
7.3	Povrchová reakce .....	7
7.3.1	Jednosměrné reakce .....	8
7.3.2	Protisměrné reakce .....	10
7.4	Úplný popis heterogenně katalyzované reakce .....	12
	Příklad 7-1 Sestavování rychlostních rovnic .....	14
7.5	Kinetická analýza experimentálních dat .....	23
	Příklad 7-2 Kinetická analýza heterogenních reakcí .....	24
	Příklad 7-3 Kinetická analýza heterogenních reakcí .....	32
7.6	Integrace rychlostních rovnic .....	34
	Příklad 7-4 Průtočný katalytický reaktor .....	34
Obr. 7-1	Schéma adsorpce s disociací .....	6
Obr. 7-2	Uspořádání aktivních center na povrchu katalyzátoru .....	6
Obr. 7-3	Schéma monomolekulární povrchové reakce probíhající na jednom centru .....	8
Obr. 7-4	Schéma monomolekulární povrchové reakce probíhající na dvou centrech .....	8
Obr. 7-5	Schéma bimolekulární povrchové reakce probíhající na jednom centru .....	8
Obr. 7-6	Schéma bimolekulární povrchové reakce probíhající na dvou centrech .....	9
Obr. 7-7	Uspořádání adsorbovaných molekul na pevném povrchu při trimolekulární reakci .....	9
Obr. 7-8	Průběh počáteční rychlosti – mechanismus dvoucentra, řídící děj adsorpce A .....	15
Obr. 7-9	Průběh počáteční rychlosti mechanismus .....	16
Obr. 7-10	Průběh počáteční rychlosti - mechanismus dvoucentra, řídící děj desorpce R .....	16
Obr. 7-11	Průběh počáteční rychlosti - mechanismus jednoho centra, řídící děj povrchová reakce .....	18
Obr. 7-12	Zjišťování vlivu vnější difuze .....	23
Obr. 7-13	Závislost poměru $(a_{B0}/r_0)$ na $a_{D0}$ a poměru $(a_{D0}/r_0)$ na $a_{B0}$ .....	25
Obr. 7-14	Závislost $(a_{B0} \cdot a_{D0}/r_0)$ na $a_{D0}$ a na $a_{B0}$ .....	26
Obr. 7-15	Závislost $(a_{B0} \cdot a_{D0}/r_0)$ na $a_{D0}$ a na $a_{B0}$ .....	26
Obr. 7-16	Závislost $(a_{B0} \cdot a_{D0}/r_0)^{1/2}$ na $a_{D0}$ a na $a_{B0}$ .....	27
Obr. 7-17	Závislost $(a_{B0}/r_0)^{1/2}$ na $a_{D0}$ a $(a_{D0}/r_0)^{1/2}$ na $a_{B0}$ .....	28
Obr. 7-18	Závislost $(a_{B0} \cdot a_{D0}/r_0)^{1/3}$ na $a_{B0}$ za konstantní $a_{D0}$ a na $a_{D0}^{1/2}$ za konstantní $a_{B0}$ .....	29
Obr. 7-19	Závislost $(a_{B0} \cdot a_{D0}/r_0)^{1/3}$ na $a_{D0}$ za konstantní $a_{B0}$ a na $a_{B0}^{1/2}$ za konstantní $a_{D0}$ .....	30
Obr. 7-20	Stanovení kinetických parametrů .....	31

Při heterogenní katalýze vystupuje katalyzátor jako oddělená fáze. Význam heterogenních katalyzátorů nezáleží pouze v tom, že umožňují pracovat za výhodnějších podmínek, ale také v tom, že působí čistě a selektivně. Jejich použitím lze dosáhnout kvantitativních výtěžků při hydrogenacích, dehydrogenacích, oxidacích atd., neboť vhodný katalyzátor usměrňuje reakci výhradně k té funkční skupině, jejíž přeměny chceme dosáhnout.

V praxi je nejběžnější případ, kdy katalyzátor je pevná látka a reagující látky jsou plynné. K vlastní reakci dochází na rozhraní těchto dvou fází. Celkový průběh reakcí plynů, katalyzovaných tuhými látkami, si představujeme tak, že probíhá sledem dílčích dějů. Výsledná rychlost celého procesu závisí na rychlostech jednotlivých dílčích dějů. Ty lze rozdělit do dvou skupin, a to na *děje látkového transportu*, které jsou výrazně fyzikální povahy, a na *děje látkových přeměn*, které se svou povahou řadí mezi děje chemické.



Vedle těchto dějů dochází k uvolnění nebo zabavení tepla, zejména při dějích chemické povahy. Výsledný pochod je tedy ještě komplikován převodem tepla mezi katalyzátorem a hlavním proudem plynu.

## 7.1 LÁTKOVÝ TRANSPORT

Přívod výchozích látek ke katalyzátoru a odvod produktů může někdy značně ovlivňovat katalytický děj, takže jeho charakter pak není určován vlastní reakcí, ale je závislý na pokusném zařízení a na způsobu provádění reakce.

Rychlost transportu výchozích a konečných látek mezi plynnou fází a vnějším povrchem (tj. vnějšího transportu či vnější difuze) závisí obecně na hydrodynamických a difuzních vlastnostech systému (rychlost proudění plynu, velikost částic, difuzní koeficienty atd.)

Rychlost difuze výchozích a konečných látek porézní strukturou tuhé látky (tzv. vnitřního transportu nebo vnitřní difuze) je dána rozměru a strukturou pórů, velikostí částic, difuzními koeficienty a koncentračními gradienty složek.

Oba tyto pochody jsou fyzikální povahy. Vyznačují se slabší závislostí na teplotě. Při reakci, které se zúčastní pouze plynné molekuly, je obvykle snadné dosáhnout, aby tyto difuzní pochody neomezily její rychlost. Toho je možno dosáhnout tím, že katalyzátor rozptýlíme v reakčním prostoru tak, abychom dosáhli co nejlepšího styku s reakční směsí (krajním případem je použití fluidních katalyzátorů, což jsou částičky tak jemné, že se svým chováním blíží kapalinám). Pouze v případech mimořádně aktivních katalyzátorů s velmi úzkými póry se tyto pochody mohou stát řídicími ději.

Provádíme-li heterogenně katalyzované reakce v kapalinách, je třeba použít katalyzátor ve velmi jemné suspenzi a energickým mícháním reakční směsí zajistit obnovování výchozích látek na povrchu katalyzátoru.

### 7.1.1 POPIS DIFUZE

Difuze představuje u heterogenních reakcí velmi obecný způsob transportu výchozích látek do reakční oblasti i odvodu reakčních produktů a dochází k ní v důsledku gradientů chemického potenciálu složek systému. Proces difuze se spojuje obvykle s koncentračním gradientem, avšak v některých případech je nutné použít obecnější formulace pomocí chemických potenciálů, na příklad při transportu fázovým rozhraním. Tak mezi krystalem chloridu sodného a jeho nasyceným vodným roztokem nedochází k difuzi, třebaže mezi krystalem a roztokem existuje veliký koncentrační gradient. Obě fáze jsou však v rovnováze a gradient chemického potenciálu je nulový. Podobná situace bude existovat v systému, složeném z vodného a benzenového roztoku jodu za rovnováhy.

Kvantitativní popis difuze se zpravidla opírá o *Fickovy zákony*. Podle 1. Fickova zákona je difuzní tok  $J_d$  úměrný koncentračnímu gradientu ve směru difuze:

$$J_d = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (7.1)$$

(pro případ difuze ve směru  $x$ ) kde konstanta úměrnosti  $D$  [ $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ ] se označuje jako difuzní koeficient a difuzní tok  $J_d$  znamená rychlost transportu difundující látky napříč jednotkovým průřezem:

$$J_d = \frac{dn}{A \cdot d\tau} \quad (7.2)$$

Z 1. Fickova zákona a z látkové bilance můžeme dospět k výrazu pro časovou závislost koncentrace, tzv. 2. Fickův zákon, který má pro případ, že difuzní koeficient není závislý na koncentraci tvar

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = D \cdot \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (7.3)$$

(ve skutečnosti existuje ovšem jen jeden Fickův zákon a vztah mezi oběma jeho formami je dán pouze látkovou bilancí).

Obě formy Fickova zákona popisují dobře průběh difuze v plynné, kapalně i tuhé fázi.

### 7.2 ADSORPCE A DESORPCE

Z hlediska mezimolekulárního působení je každé rozhraní mezi dvěma fázemi nevyvážené, a proto v případech, kdy alespoň jedna ze sousedících fází je mobilní (plynná nebo kapalná), dochází na mezifázi ke koncentrační změně vzhledem ke koncentraci v objemové fázi, označované jako *adsorpce*.

V pevné látce jsou částice tvořící mřížku (ionty, atomy, molekuly) ve vrstvách vzdálenějších od povrchu vystaveny silám, jejichž vliv je vzájemně vyvážen. Na částice povrchových vrstev však tyto síly působí nesymetricky a jejich výslednice se (podobně jako u kapalin) projeví vznikem určitého povrchového napětí. Důsledkem snahy o nasycení těchto sil je tendence povrchových částic sdružovat se s molekulami okolního prostředí.

Podle druhu působících mezimolekulárních sil se obvykle rozlišují dva typy adsorpce, a to

- *Fyzikální adsorpce*, k níž dochází vlivem van der Waalových sil, tj. sil stejného druhu, které způsobují kondenzaci par; fyzikální adsorpce je málo specifická, adsorpční tepla bývají řádově stejná jako tepla kondenzační ( $-20$  až  $-40$  kJ/mol). Adsorpční rovnováha se ustavuje rychle i za nízkých teplot a adsorbované množství je pod kritickou teplotou adsorbátu značné, avšak s teplotou rychle klesá. Nad kritickou teplotou je adsorbované množství již velmi malé. Naadsorbovaný plyn se snadno odstraňuje (evakuací, mírným zahříváním).
- *Chemisorpce* (nebo také aktivovaná adsorpce), při níž dochází ke tvorbě elektronových vazeb - sdílení elektronů mezi adsorbovanou molekulou a povrchem, takže tento děj má charakter tvorby chemické sloučeniny. Entalpické změny při chemisorpci se proto řádově blíží energetickým změnám při vzniku chemických vazeb ( $-40$  až  $-400$  kJ/mol). K chemisorpci je třeba jisté aktivační energie, a proto je v porovnání s fyzikální ad-

sorpci poměrně pomalá, zvláště při nízkých teplotách a s teplotou rychle vzrůstá. Chemisorbované množství bývá ve srovnání s nízkoteplotní fyzikální adsorpcí malé (při chemisorpci se předpokládá adsorpce pouze v jedné vrstvě). Odstranění naadsorbovaného plynu je obtížnější (např. zahříváním ve vakuu na vyšší teploty).

Adsorpci a desorpci lze nejlépe studovat u plynů, neboť v tomto případě je možno množství látky vázané tuhou látkou snadno stanovit přímým vážením nebo sledováním úbytku objemu nebo tlaku reagujícího plynu. Pomocí vhodných kalorimetrických zařízení je také možno měřit množství tepla uvolněného při adsorpci.

### 7.2.1 RYCHLOST ADSORPCE

V mechanismu heterogenních reakcí bývá zpravidla uvažována jen chemisorpce, jelikož působení fyzikální adsorpce bývá příliš slabé, než aby výrazně ovlivnilo energetické poměry při tvorbě aktivovaného komplexu, a tudíž i reakční rychlost.

Při popisu adsorpce předpokládáme, že mohou nastat tyto možnosti:

- \* složka se neadsorbuje
- \* složka se adsorbuje na jediném aktivním centru
- \* složka se adsorbuje na dvou centrech a disociuje na dva stejné fragmenty
- \* složka se adsorbuje na dvou centrech a disociuje na dva nestejně fragmenty
- \* v řídkých případech se jedna složka adsorbuje na jednom typu center a druhá na jiném. V předchozích případech se předpokládalo, že všechna centra mají stejnou aktivitu a dochází na nich ke stejné chemisorpční reakci.

Kvantitativní popis chemisorpce obvykle vychází z Langmuirova modelu, který předpokládá, že

- k adsorpci nedochází rovnoměrně na celém povrchu tuhé látky, ale pouze na určitých energeticky zvýhodněných místech, které se označují jako *aktivní centra*
- všechna aktivní centra jsou stejná
- vytváří se jen jedna vrstva adsorbovaných molekul
- celková rychlost adsorpce je v duchu běžných kinetických představ považována za rovnou rozdílu rychlostí dvou dílčích dějů, vlastní adsorpce,  $r_{A+}$  (obdoba kondenzace) a zpětného procesu, tj. desorpce,  $r_{A-}$  (obdoba vypařování).

$$r_A = r_{A+} - r_{A-} \quad (7.4)$$

Pravděpodobnostní úvahy vedou k závěru, že rychlost prvního děje bude úměrná aktivitě adsorbující se složky A v plynné fázi (za předpokladu ideálního chování plynné fáze  $a_A = p_A / p^{\text{st}}$ ), která určuje počet nárazů molekul na povrch tuhé látky, a koncentraci neobsazených aktivních center  $c_n$ . Rychlost zpětného děje bude podle těchto představ úměrná koncentraci molekul A adsorbovaných na povrchu katalyzátoru,  $c_A$  (molekuly, které se v důsledku přerozdělování energie mohou odtrhnout od povrchu)

$$r_A = k_{A+} \cdot a_A \cdot c_n - k_{A-} \cdot c_A \quad (7.5)$$

kde  $k_{A+}$  a  $k_{A-}$  jsou rychlostní konstanty adsorpce a desorpce složky A na povrchu katalyzátoru. Rychlosti i koncentrace bývají vztaženy na jednotku hmotnosti tuhé látky.

### 7.2.2 ADSORPČNÍ ROVNOVÁHA

Ať adsorbujeme látku na povrch zpočátku nepokrytý, nebo ať ji desorbujeme z pokrytého povrchu, dospějí tyto pochody do rovnováhy, v níž se jejich rychlosti rovnají

$$k_{A+} \cdot a_A \cdot c_n = k_{A-} \cdot c_A \quad (7.6)$$

Poměr rychlostních konstant adsorpce a desorpce je veličina stejné povahy jako rovnovážná konstanta; označuje se jako rovnovážná adsorpční konstanta  $K_A$  (často se používá také symbolu  $b$ )

$$K_A = \frac{k_{A+}}{k_{A-}} = \left( \frac{c_A}{a_A \cdot c_n} \right)_{rovnn} \Rightarrow c_A = K_A \cdot a_A \cdot c_n \quad (7.7)$$

Koncentraci volných aktivních center je možno určit z bilance

$$L = c_n + c_A + c_B + \dots = c_n + K_A \cdot a_A \cdot c_n + K_B \cdot a_B \cdot c_n + \dots = c_n + \Sigma(K_i \cdot a_i \cdot c_n) \quad (7.8)$$

$$c_n = \frac{L}{1 + \Sigma(K_i \cdot a_i)} \quad (7.9)$$

Po dosazení  $c_n$  do vztahu pro  $c_A$  dostaneme obecný tvar *Langmuirovy adsorpční izotermy*

$$\frac{c_A}{L} = \frac{K_A \cdot a_A}{1 + \Sigma(K_i \cdot a_i)} \quad (7.10)$$

který platí pro vyjádření rovnovážného adsorbovaného množství při simultánní adsorpci více složek. Poměr  $c_A/L = \theta_A$  je podíl povrchu obsazeného složkou A (bývá vyjadřován jako poměr adsorbovaného množství na jednotce hmotnosti tuhé látky v mol/g, g/g nebo cm<sup>3</sup>/g ku maximálnímu adsorbovanému množství - tj. množství při němž jsou obsazena všechna aktivní centra na povrchu jednotky hmotnosti katalyzátoru - označováno také jako  $a/a_m$  nebo  $v/v_m$ ). Veličiny  $a_m$  popř.  $v_m$  je možno stanovit z experimentálních adsorpčních dat; slouží ke zjišťování velikosti měrného povrchu pórovitých tuhých látek.

### 7.2.3 POPIS ADSORPCE V TERMÍNECH TEORIE ABSOLUTNÍCH REAKČNÍCH RYCHLOSTÍ

Teorie absolutních reakčních rychlostí může být aplikována i na adsorpci – stejným způsobem jako u homogenních reakcí. Předpokládá se, že aktivovaný komplex  $(An)^\ddagger$  zde vzniká mezi molekulou výchozí látky a aktivním centrem:



kde  $n$  je označení pro aktivní centrum,  $An$  molekula A adsorbovaná na aktivním centru. Za předpokladu, že aktivity adsorbovaných složek jsou rovny jejich molárním koncentracím vztaženým na jednotku hmotnosti katalyzátoru platí

$$k_{A+} = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{A+}^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S_{A+}^\ddagger}{R}\right) \quad (7.12)$$

kde  $\Delta H_{A+}^\ddagger$  a  $\Delta S_{A+}^\ddagger$  jsou aktivační entalpie a entropie. Podobně pro desorpci,

$$k_{A-} = \frac{k_B T}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{A-}^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S_{A-}^\ddagger}{R}\right) \quad (7.13)$$

Kombinací (7.7), (7.12), a (7.13) dostaneme

$$K_A = \frac{k_{A+}}{k_{A-}} = \exp\left(-\frac{(\Delta H_{A+}^\ddagger - \Delta H_{A-}^\ddagger)}{RT} + \frac{(\Delta S_{A+}^\ddagger - \Delta S_{A-}^\ddagger)}{R}\right) \quad (7.14)$$

Současně podle van't Hoffovy izobary je

$$K_A = \exp\left(-\frac{\Delta H_A^\ominus}{RT} + \frac{\Delta S_A^\ominus}{R}\right) \quad (7.15)$$

a tedy

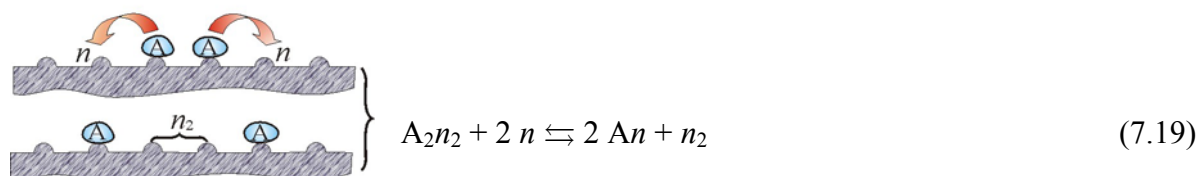
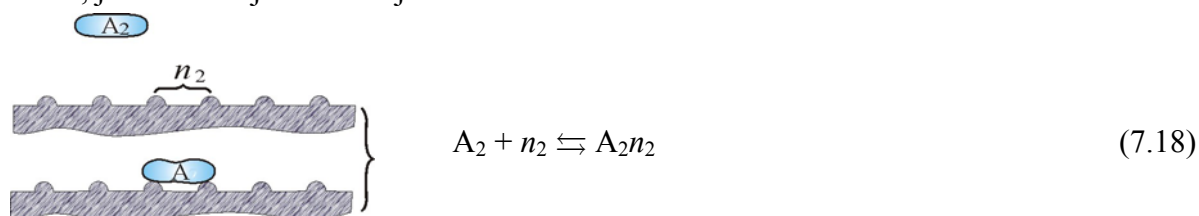
$$\Delta H_A^\ominus = \Delta H_{A+}^\ddagger - \Delta H_{A-}^\ddagger \quad (7.16)$$

$$\Delta S_A^\ominus = \Delta S_{A+}^\ddagger - \Delta S_{A-}^\ddagger \quad (7.17)$$

## 7.2.4 CHEMISORPCE S DISOCIACÍ

Některé typy molekul, jako např. molekuly vodíku nebo dusíku, při adsorpci na površích některých materiálů disociují.

Glasstone, Laidler, a Eyring předpokládali, že molekula se nejprve adsorbuje na tzv. dvoucentru – dvou sousedních volných aktivních centrech, pak se rozloží a vzniklé fragmenty (atomy) přeskóčí na sousední volá aktivní centra. Je-li  $A_2$  molekula která disociuje na dva atomy A a  $n_2$  je dvoucentrum, je možno děj znázornit jako



Obr. 7-1 Schéma adsorpce s disociací

Předpokládá se, že první krok je řídicím dějem a v druhém kroku se rychle ustaví rovnováha. Jestliže  $r_{A_2}$  vyjádříme v molech  $A_2$  za jednotku času na jednotce hmotnosti katalyzátoru,

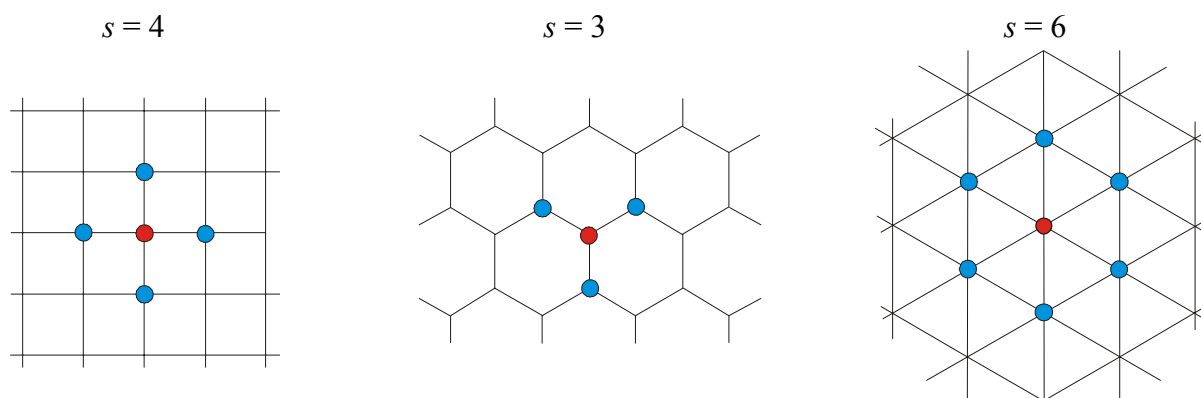
$$r_{A_2} = k_{A_2+} \cdot a_{A_2} \cdot c_{n_2} - k_{A_2-} \cdot c_{A_2n_2} \quad (7.20)$$

Protože druhý krok je rovnovážný, je

$$K_2 = \frac{c_{An}^2 \cdot c_{n_2}}{c_{A_2n_2} \cdot c_n^2} \Rightarrow c_{A_2n_2} = \frac{c_{An}^2 \cdot c_{n_2}}{K_2 \cdot c_n^2} \quad (7.21)$$

kde  $K_2$  je rovnovážná konstanta disociace  $A_2n_2$ .

V těchto rovnicích vystupují dvě veličiny, které se týkají volných aktivních center: koncentrace neobsazených center  $c_n$  a koncentrace volných dvoucenter  $c_{n_2}$ . Při hledání vztahu mezi nimi budeme předpokládat, že aktivní centra jsou na pevném povrchu uspořádána pravidelně, že každé centrum má  $s$  stejně vzdálených sousedních center. Např. Jsou-li centra umístěna v rozích rovnostranného trojúhelníka, je  $s = 4$  atd., jak ukazuje následující obrázek.



Obr. 7-2 Uspořádání aktivních center na povrchu katalyzátoru

Označíme-li podíl neobsazených center jako  $\theta (= c_n/L)$ , bude v bezprostředním okolí zvoleného aktivního centra průměrně  $\theta \cdot s$  volných center. Celková koncentrace volných dvoucenter je pak rovna polovině součinu koncentrace volných center a průměrného počtu sousedních volných center, tedy

$$c_{n2} = \frac{1}{2} \cdot s \cdot \underbrace{\theta}_{c_n/L} \cdot c_n = \frac{s}{2L} \cdot c_n^2 \quad (7.22)$$

Faktor  $\frac{1}{2}$  se zde objevuje proto, že počítáme každé centrum dvakrát – jednou jako ústřední centrum a jednou jako sousední. Kombinací vztahů (7.20), (7.21), and (7.22) dostaneme rychlost řídicího děje, a tudíž i celého procesu chemisorpce s disociací výraz

$$r_{A_2} = k_{A_2+} \cdot a_{A_2} \cdot \frac{s}{2L} \cdot c_n^2 - k_{A_2-} \cdot \frac{c_{A_n}^2}{K_2 \cdot c_n^2} \cdot \frac{s}{2L} \cdot c_n^2 \quad (7.23)$$

V rovnováze je výsledná rychlost pochodu nulová a tedy musí platit

$$k_{A_2+} \cdot a_{A_2} \cdot \frac{s}{2L} \cdot c_n^2 - k_{A_2-} \cdot \frac{c_{A_n}^2}{K_2 \cdot c_n^2} \cdot \frac{s}{2L} \cdot c_n^2 = 0 \quad (7.24)$$

$$K_2 \cdot \frac{k_{A_2+}}{k_{A_2-}} = K_{A_2} = \frac{c_{A_n}^2}{a_{A_2} \cdot c_n^2} \quad (7.25)$$

kde  $K_{A_2}$  je úhrnná rovnovážná konstanta chemisorpce s disociací. Dosazením (7.25) do (7.23) dostaneme rychlostní rovnici v přehlednějším tvaru,

$$r_{A_2} = k_{A_2+} \cdot \frac{s}{2L} \cdot \left( a_{A_2} \cdot c_n^2 - \frac{c_{A_n}^2}{K_{A_2}} \right) \quad (7.26)$$

Pro rovnovážnou koncentraci adsorbovaných atomů A pak platí

$$c_A = c_{A_n} = c_n \cdot \sqrt{K_{A_2} \cdot a_{A_2}} \quad (7.27)$$

Jestliže se kromě  $A_2$  adsorbují ještě další složky, např. B, R, S, a inert I, bude pro jejich rovnovážné koncentrace platit stejný vztah jako (7.7) a pro rovnovážnou koncentraci adsorbovaných atomů A dostaneme:

$$c_A = \frac{L \cdot \sqrt{a_{A_2} \cdot K_{A_2}}}{(1 + \sqrt{a_{A_2} \cdot K_{A_2}} + a_B \cdot K_B + a_R \cdot K_R + a_S \cdot K_S + a_I \cdot K_I)} \quad (7.28)$$

Jestliže tedy při chemisorpci dochází k disociaci některé složky, vystupuje ve výrazech pro rovnováhu druhá odmocnina ze součinu rovnovážné adsorpční konstanty a aktivity disociující složky místo první mocniny tohoto součinu.

### 7.3 POVRCHOVÁ REAKCE

V duchu klasické kinetiky opět předpokládáme, že reakční rychlost je aditivně složena z rychlosti reakce přímé a zpětné (s respektováním směru) a že rychlosti jednosměrných reakcí jsou úměrné povrchovým koncentracím útvarů, z nichž může vzniknout aktivovaný komplex (adsorbované molekuly, volná aktivní centra).

Při kinetickém popisu povrchové reakce je možno uvažovat různé mechanismy:

- \* složky reagují v adsorbovaném stavu – tzv. adsorpční mechanismus
- \* složka adsorbovaná na aktivním centru reaguje se složkou z plynné fáze – tzv. nárazový mechanismus,
- \* na povrchové reakci se podílí adsorbovaná molekula nebo fragment a volné aktivní centrum – mechanismus dvoucentra
- \* povrchová reakce probíhá mezi adsorbovanými molekulami na různých typech adsorpčních center.

### 7.3.1 JEDNOSMĚRNÉ REAKCE

#### 7.3.1.1 Reakce typu $A \rightarrow R$

##### *Mechanismus jednoho centra*

Adsorbovaná molekula získá dostatečnou energii (buď od tuhé látky, na níž je adsorbována, nebo nárazem jiné molekuly z plynné fáze, např. inertu) na to, aby se vytvořil aktivovaný komplex, který se přemění na molekulu produktu v adsorbovaném stavu. Vše probíhá na *jediném aktivním centru*, jak schematicky ukazuje obr. 7-3:



Obr. 7-3 Schéma monomolekulární povrchové reakce probíhající na jednom centru

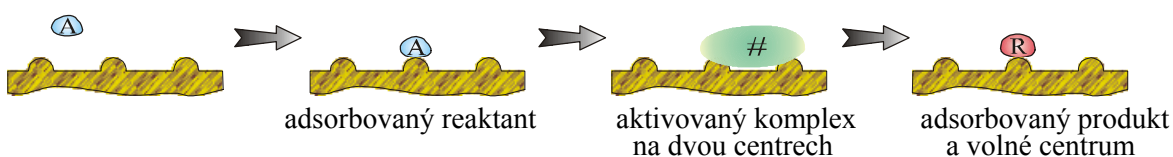
Rychlost této povrchové reakce  $r'_+$  je úměrná povrchové koncentraci center obsazených molekulami A:

$$r'_+ = k'_+ \cdot c_A \quad (7.29)$$

kde  $k'_+$  je rychlostní konstanta povrchové reakce.

##### *Mechanismus dvou center*

Adsorbovaná molekula po získání dostatečné energie vytvoří aktivovaný komplex se sousedním volným aktivním centrem a ten se pak rozpadá na produkty.



Obr. 7-4 Schéma monomolekulární povrchové reakce probíhající na dvou centrech

Rychlost této povrchové reakce  $r'_+$  je úměrná povrchové koncentraci dvojic center, z nichž jedno je obsazeno molekulou A, druhé je volné:

$$r'_+ = k'_+ \cdot c_{An} \quad (7.30)$$

Koncentraci  $c_{An}$  vyjádříme pomocí  $c_A$  and  $c_n$ . Předpokládáme, že každé aktivní centrum je obklopeno  $s$  stejně vzdálenými centry, má každá adsorbovaná molekula A v sousedství  $s\theta$  volných center, kde  $\theta = c_n/L$  je podíl volného povrchu. Pak

$$r'_+ = k'_+ \cdot \frac{s}{L} \cdot c_A \cdot c_n \quad (7.31)$$

#### 7.3.1.2 Reakce typu $A + B \rightarrow R + S$

##### *Mechanismus jednoho centra (nárazový, Ridealův mechanismus).*

Aktivovaný komplex se vytváří a adsorbované molekuly A, na kterou narazí molekula B z plynné fáze.



Obr. 7-5 Schéma bimolekulární povrchové reakce probíhající na jednom centru

Rychlost takové reakce je úměrná složené pravděpodobnosti výskytu obou jevů, tj. pravděpodobnosti, že molekula B z plynné fáze narazí na povrch pevné látky a pravděpodobnosti, že aktivní cen-



trum bude obsazeno molekulou A, tedy aktivitě složky B v plynné fázi a koncentraci adsorbovaných A, takže pro rychlost povrchové reakce platí

$$r'_+ = k'_+ \cdot a_B \cdot c_A \quad (7.32)$$

### Mechanismus dvoucentra (adsorpční)

Adsorbovaná molekula A reaguje s adsorbovanou molekulou B, které jsou adsorbovány na sousedních aktivních centrech. Vzniká aktivovaný komplex, jehož rozpadem vznikají dvě adsorbované molekuly produktů:



Obr. 7-6 Schéma bimolekulární povrchové reakce probíhající na dvou centrech

Rychlost reakce je úměrná koncentraci dvojic molekul A a B, adsorbovaných na sousedních aktivních centrech:

$$r'_+ = k'_+ \cdot c_{AB} \quad (7.33)$$

V této rovnici je třeba vyjádřit koncentraci  $c_{AB}$  v termínech jednoduchých koncentrací  $c_A$  a  $c_B$  použijeme-li i zde představy o pravidelném uspořádání aktivních center na povrchu tuhé látky, a označíme-li podíl center obsazených molekulami B jako  $\theta_B (= c_B/L)$ , bude s molekulou A sousedit průměrně  $s \cdot \theta_B$  molekul látky B, a koncentrace dvojic bude tudíž rovna  $c_A \cdot s \cdot \theta_B$ . Protože podle definice je  $\theta_B = c_B/L$ , dostáváme po dosazení do vztahu (7.33) výraz pro reakční rychlost ve tvaru

$$r'_+ = k'_+ \cdot \frac{s}{L} \cdot c_A \cdot c_B \quad (7.34)$$

### 7.3.1.3 Reakce mezi více než dvěma molekulami

Povrchové reakce více než dvou molekul nejsou u adsorpčního mechanismu tak nepravděpodobné jako u homogenních plynných reakcí, kde k uskutečnění reakce je třeba současné srážky více než dvou molekul. Podstata tohoto rozdílu tkví v tom, že u adsorpčního mechanismu je střední doba života molekul v adsorbovaném stavu daleko větší než doba, po kterou jsou molekuly v bezprostřední blízkosti během srážky v plynné fázi, takže se silně zvyšuje pravděpodobnost vytvoření konfigurace, příznivé pro uskutečnění reakce mezi větším počtem molekul. Rychlost povrchové reakce může být velmi vysoká ve srovnání s homogenním průběhem na příklad tehdy, když molekula A reaguje s několika molekulami B, které jsou silně adsorbovány, takže většina adsorbovaných molekul A je obklopena dostatečným počtem molekul B, adsorbovaných na sousedních centrech. Při sestavování rychlostních rovnic pro povrchové reakce s molekuláritou vyšší než dvě postupujeme v principu analogicky jako v předchozích jednodušších případech. Reakční rychlost bude v těchto případech úměrná koncentraci příslušných seskupení molekul adsorbovaných na sousedních aktivních centrech a odpovídající rychlostní rovnice odvodíme rozšířením postupu, užívaného pro reakce dvou molekul.

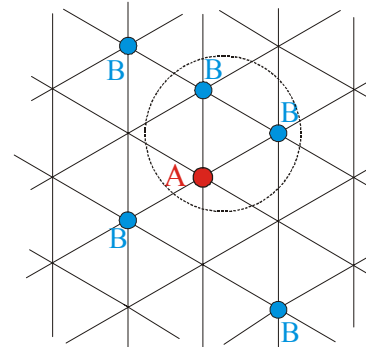
Tak na příklad pro trimolekulární reakci typu  $A + 2B \rightarrow$  produkty (obr. 7-7) dostaneme

$$r'_+ = k'_+ \cdot \left[ \begin{array}{c} \text{pravděpodobnost} \\ \text{vzniku aktivovaného} \\ \text{komplexu} \end{array} \right] = k'_+ \cdot c_{AB_2}$$

kde

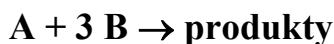
$$c_{AB_2} = c_A \cdot \theta_B^2 \cdot \binom{s}{2} = c_A \cdot \frac{c_B^2}{L^2} \cdot \frac{s \cdot (s-1)}{2 \cdot 1}$$

$$r'_+ = k'_+ \cdot \frac{s \cdot (s-1)}{2 L^2} \cdot c_A \cdot c_B^2 \quad (7.35)$$



Obr. 7-7 Uspořádání adsorbovaných molekul na pevném povrchu při trimolekulární reakci

Podobně pro kvadrímolekulární reakce typu



$$r'_+ = k'_+ \cdot \left[ \begin{array}{c} \text{pravděpodobnost} \\ \text{vzniku aktivovaného} \\ \text{komplexu} \end{array} \right] = k'_+ \cdot c_{AB_3}$$

kde

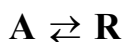
$$c_{AB_3} = c_A \cdot \theta_B^3 \cdot \binom{s}{3} = c_A \cdot \frac{c_B}{L^3} \cdot \frac{s \cdot (s-1) \cdot (s-2)}{3 \cdot 2 \cdot 1}$$

$$r'_+ = k'_+ \cdot \frac{s \cdot (s-1) \cdot (s-2)}{6 L^3} \cdot c_A \cdot c_B^3 \quad (7.36)$$

### 7.3.2 PROTISMĚRNÉ REAKCE

Z výrazů pro jednosměrné reakce můžeme dospět k rovnicím pro úhrnnou rychlost vratných reakcí, jestliže je vhodným způsobem spojíme. Pro posouzení vhodnosti takového spojení slouží jako vodítko teorie absolutních reakčních rychlostí. Podle této teorie totiž aktivovaný komplex pro reakci přímou má stejné vlastnosti, a tedy i strukturu, jako komplex pro reakci zpětnou, a oba se liší jen směrem, ve kterém se rozkládají. V případě povrchových reakcí to znamená, že výrazy pro oba dílčí děje protisměrné reakce musíme spojovat tak, aby počet aktivních center, která se podílejí na vytvoření aktivovaného komplexu, byl v obou směrech stejný.

Předpokládáme-li např. v případě vratné povrchové reakce, která probíhá monomolekulárně v obou směrech,



že přímá reakce probíhá mechanismem jednoho centra, je podle teorie tedy třeba předpokládat stejný mechanismus i u reakce zpětné, takže podle vztahu (7.29) dospějeme k rovnici pro úhrnnou rychlost povrchové reakce ve tvaru

$$r' = k'_+ \cdot c_A - k'_- \cdot c_R \quad (7.37)$$

kde  $k'_+$  a  $k'_-$  jsou rychlostní konstanty přímé a zpětné povrchové reakce,  $c_R$  rovnovážná koncentrace adsorbovaného produktu.

Podobně kdybychom předpokládali u jedné z dílčích reakcí mechanismus dvoucentra, museli bychom jej předpokládat i u reakce v opačném směru, a v tomto případě bychom dospěli k rovnici pro celkovou rychlost monomolekulární reakce na základě vztahu (7.31)

$$r' = c_n \cdot \frac{s}{L} \cdot (k'_+ \cdot c_A - k'_- \cdot c_R) \quad (7.38)$$

V rovnováze, kdy je výsledná rychlost nulová, dostaneme z obou rychlostních rovnic jedinou podmínku rovnováhy ve tvaru

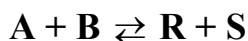
$$\left( \frac{c_R}{c_A} \right)_{\text{rov}} = \frac{k'_+}{k'_-} = K' \quad (7.39)$$

kde  $K'$  je rovnovážná konstanta povrchové reakce. Tento závěr je ve shodě s termodynamikou, podle níž poloha rovnováhy není závislá na cestě, tedy v tomto případě na mechanismu, jakým systémem do rovnováhy dospěl. Dosazením podmínky rovnováhy (7.39) do vztahů (7.37) a (7.38) dostaneme rychlostní rovnice ve tvaru

$$\text{pro mechanismus jednoho centra} \quad r' = k'_+ \cdot \left( c_A - \frac{c_R}{K'} \right) \quad (7.40)$$

$$\text{pro mechanismus dvoucentra} \quad r' = k'_+ \cdot c_n \cdot \frac{s}{L} \cdot \left( c_A - \frac{c_R}{K'} \right) \quad (7.41)$$

Pro bi-bimolekulární reakci dostaneme  $\rightleftharpoons$



pro adsorpční mechanismus  $r' = \frac{S}{L} \cdot (k'_+ \cdot c_A \cdot c_B - k'_- \cdot c_R \cdot c_S)$  (7.42)

pro nárazový mechanismus  $r' = k'_+ \cdot c_A \cdot a_B - k'_- \cdot c_R \cdot a_S$  (7.43)

V rovnováze dostaneme

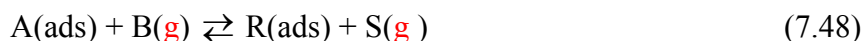
pro adsorpční mechanismus  $\left( \frac{c_R \cdot c_S}{c_A \cdot c_B} \right)_{\text{rov}} = K'_{\text{ads}}$  (7.44)

pro nárazový mechanismus  $\left( \frac{c_R \cdot a_S}{c_A \cdot a_B} \right)_{\text{rov}} = K'_{\text{náraz}}$  (7.45)

Tyto dvě rovnovážné podmínky však nejsou totožné, což by ukazovalo na rozpor s termodynamikou. Rozpor je však jen zdánlivý. Je totiž nutno uvážit, že obě podmínky (7.44) a (7.45) nejsou formulovány ve stejných termínech, a nejsou tudíž srovnatelné. Podmínka (7.44) se totiž vztahuje k reakci



kdežto podmínka (7.47) se týká pochodu

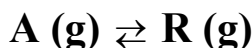


Protože počáteční i konečné podmínky se v obou dějích liší, je z termodynamického hlediska pochopitelné, že se liší i formulace rovnovážných podmínek.

Analogickým postupem bychom mohli odvodit rychlostní rovnice pro vratné povrchové reakce i za předpokladu jiných molekularit a jiných mechanismů. Platnost těchto jednoduchých rovnic je samozřejmě omezena předpoklady, obsaženými v jejich odvození. Tak především jsme předpokládali, že všechna aktivní centra se chovají stejně. Tento předpoklad jsme sice při odvození výslovně neformulovali, je však implicitně obsažen ve skutečnosti, že jsme uvažovali jedinou hodnotu rychlostní konstanty a její teplotní závislosti, to jest jedinou hodnotu aktivační entalpie a aktivační entropie. Znamená to tedy, že reakce na všech centrech má stejné hodnoty aktivačních parametrů, a že se tudíž všechna centra chovají z kinetického hlediska stejně. Dále jsme předpokládali, že uspořádání aktivních center na povrchu je pravidelné, a že adsorbované molekuly nejsou ovlivňovány přítomností ostatních adsorbovaných molekul, ať už stejného či jiného druhu. Předpoklad o vzájemném neovlivňování jsme sice nezavedli explicitně, je však implicitně obsažen v okolnosti, že v rychlostních rovnicích považujeme rychlostní konstantu při dané teplotě za konstantní veličinu, jejíž hodnota se nemění s postupem reakce, to jest se vzrůstajícím množstvím produktů. To znamená, že se nemění ani hodnoty aktivačních parametrů, které jsou tedy nezávislé na obsazení sousedních center, a nejsou ovlivňovány molekulami, které jsou na nich adsorbovány. Pokusy odvodit rigoróznější rovnice vedou ke složitějším výrazům, jejichž zabudování do celého mechanismu heterogenních reakcí naráží někdy na značné potíže. Kromě toho je pravděpodobné, že z případného celého spektra hodnot aktivačních parametrů se u dané reakce uplatní jen centra s poměrně úzkým oborem těchto hodnot. Proto se obvykle používají k interpretaci jednoduché rovnice, a konstanty vyhodnocené pomocí těchto vztahů z experimentálních údajů se považují za průměrné či efektivní hodnoty v daném oboru proměnných.

## 7.4 ÚPLNÝ POPIS HETEROGENNĚ KATALYZOVANÉ REAKCE

Ke kvantitativnímu popisu tohoto složitějšího procesu je třeba vycházet z výrazů pro rychlosti jednotlivých dílčích dějů a jejich vhodným spojením pak dostat vztahy pro úhrnnou rychlost. Postup si ukážeme např. pro reakci typu



Za předpokladu, že je eliminován vliv transportních dějů, bude reakční schéma tohoto nejjednoduššího reakčního typu složeno ze tří dějů:

➤ *adsorpce výchozí látky*  $\mathbf{A (g) = A (ads)}$   
 probíhající rychlostí  $r_A = k_{A+} (a_A \cdot c_n - \frac{c_A}{K_A})$  (7.49)

➤ *vlastní povrchové reakce*  $\mathbf{A (ads) = R (ads)}$   
 probíhající rychlostí  $r' = k'_+ (c_A - \frac{c_R}{K'})$  (7.50)

➤ *desorpce produktu*  $\mathbf{R (ads) = R (g)}$   
 probíhající rychlostí  $r_R = k_{R+} (\frac{c_R}{K_R} - a_R \cdot c_n)$  (7.51)

Pozn.: ( $K_R = k_{R+}/k_{R-}$  je adsorpční rovnovážná konstanta, ale je zvykem ji používat i pro popis desorpce produktu)

Simultánní řešení diferenciálních rovnic (7.49) až (7.51) je poměrně náročné i v tomto nejjednodušším případě. Obecné řešení se značně zjednoduší, jestliže se omezíme na zpracování ustáleného stavu, kdy musí platit rovnost všech rychlostí

$$r_A = r' = r_R = r \quad (7.52)$$

Platnost této rovnosti lze prokázat metodou negace. Kdyby totiž rychlost desorpce složky A byla větší než rychlost povrchové reakce, docházelo by v daném místě ke zvyšování koncentrace adsorbované složky A, jejíž množství by adsorpcí vzrůstalo rychleji, než by bylo odčerpáváno povrchovou reakcí. Změna koncentrace s časem by byla v rozporu s podmínkou ustáleného stavu, a proto tato alternativa nepřichází v úvahu. V opačném případě, kdy  $r_A < r'$  by analogicky docházelo ke snižování povrchové koncentrace  $c_A$  v rozporu s definicí ustáleného stavu. Jelikož tedy v ustáleném stavu nemůže platit žádná z nerovností, to jest ani  $r_A > r'$  ani  $r_A < r'$ , musí platit poslední možná alternativa, to jest rovnost  $r_A = r'$ . Analogicky lze ukázat i platnost druhé rovnice,  $r' = r_R$ .

Po dosažení podmínek ustáleného stavu (7.52) budou v soustavě rovnic (7.49) až (7.51) vystupovat vedle jediné měřitelné reakční rychlosti  $r$  ještě tři neměřitelné povrchové koncentrace  $c_A$ ,  $c_R$  a  $c_n$ , k jejichž eliminaci potřebujeme ještě jednu rovnici navíc. Tu představuje bilance aktivních center

$$L = c_A + c_R + c_n \quad (7.53)$$

Celková koncentrace aktivních center  $L$  je konstantní. Z rovnice (7.49) dostaneme

$$c_A = \frac{K_A}{k_{A+}} (k_{A+} \cdot a_A \cdot c_n - r) \quad (7.54)$$

a z (7.51)

$$c_R = \frac{K_R}{k_{R+}} (k_{R+} \cdot a_R \cdot c_n + r) \quad (7.55)$$

Dosažením  $c_A$  and  $c_R$  do (7.53) dostaneme

$$L = c_n + \left[ K_A \cdot a_A \cdot c_n - \frac{K_A}{k_{A+}} \cdot r \right] + \left[ K_R \cdot a_R \cdot c_n + \frac{K_R}{k_{R+}} \cdot r \right] \quad (7.56)$$

odkud

$$c_n = \frac{L + r \cdot \left( \frac{K_A}{k_{A+}} - \frac{K_R}{k_{R+}} \right)}{1 + K_A \cdot a_A + K_R \cdot a_R} \quad (7.57)$$

Rovnice (7.54) a (7.55) dosadíme do vztahu (7.50)

$$r = k'_+ \cdot \left[ K_A \cdot a_A \cdot \frac{L + r \cdot \left( \frac{K_A}{k_{A+}} - \frac{K_R}{k_{R+}} \right)}{1 + K_A \cdot a_A + K_R \cdot a_R} - \frac{K_A}{k_{A+}} \cdot r \right] - \frac{k'_+}{K'} \cdot \left[ K_R \cdot a_R \cdot \frac{L + r \cdot \left( \frac{K_A}{k_{A+}} - \frac{K_R}{k_{R+}} \right)}{1 + K_A \cdot a_A + K_R \cdot a_R} + \frac{K_R}{k_{R+}} \cdot r \right] \quad (7.58)$$

$$r = \frac{k'_+ \cdot L \cdot K_A \cdot \left( a_A - \frac{a_R}{K} \right)}{(1 + K_A a_A + K_R a_R) \left[ 1 + k'_+ K_A \left( \frac{1}{k_{A+}} + \frac{1}{K \cdot k_{R+}} \right) \right] + k'_+ K_A \cdot \left( a_A - \frac{a_R}{K} \right) \cdot \left( \frac{K_R}{k_{R+}} + \frac{K_A}{k_{A+}} \right)} \quad (7.59)$$

kde  $K$  je rovnovážná konstanta úhrnné reakce  $A(g) \rightleftharpoons R(g)$ , pro kterou platí

$$K = \frac{K' \cdot K_A}{K_R} \quad (7.60)$$

Simultánní řešení těchto rychlostních rovnic je i v uvedeném jednoduchém případě dosti náročné. Lze jej však v řadě případů učinit schůdnějším některými aproximacemi, neboť rychlosti chemických dějů se pohybují ve velmi širokých mezích mnoha řádů, a není tudíž pravděpodobné, že rychlosti adsorpce, povrchové reakce a desorpce budou řádově stejné. Protože všechny děje jsou následné, stačí uvažovat nejpomalejší z nich jako děj řídicí a o zbývajících dějích chemické povahy předpokládat, že probíhají prakticky rovnovážně. Budeme uvažovat různé možnosti:

1. Řídicím - nejpomalejším - dějem je adsorpce výchozí složky. Rychlost celého děje je pak rovna rychlosti adsorpce A. Do vztahu pro  $r_A$  dosadíme za povrchové koncentrace ze vztahů pro druhé dva děje, o nichž předpokládáme, že probíhají rovnovážně,  $r' = 0$ ,  $r_R = 0$  a z bilance aktivních center

$$c_A = \frac{c_R}{K'} \quad , \quad c_R = K_R \cdot a_R \cdot c_n \quad , \quad L = c_n + c_A + c_R \quad (7.61)$$

$$r(=r_A) = \frac{k_{A+} \cdot L \cdot \left( a_A - \frac{a_R}{K} \right)}{1 + \frac{K_A}{K} \cdot a_R + K_R \cdot a_R} \quad (7.62)$$

(mezi rovnovážnou konstantou celkového děje a rovnovážnými konstantami dílčích dějů platí

$$K = \frac{K_A \cdot K'}{K_R} \quad (\text{nezapomeneme, že } K_{\text{desorpce R}} = 1/K_R) \quad (7.63)$$

2. Je-li řídicím dějem povrchová reakce, dostaneme obdobným způsobem

$$r(=r') = \frac{k'_+ \cdot L \cdot K_A \cdot \left( a_A - \frac{a_R}{K} \right)}{1 + K_A \cdot a_A + K_R \cdot a_R} \quad (7.64)$$

3. Pro případ, že řídicím dějem je desorpce produktu:

$$r(=r_R) = \frac{k_{R+} \cdot L \cdot K \cdot \left( a_A - \frac{a_R}{K} \right)}{1 + K_A \cdot a_A + K \cdot K_R \cdot a_A} \quad (7.65)$$

[Příklad 7-1](#) ukazuje postup při sestavování rychlostních rovnic pro mono-bimolekulární reakci.

## Příklad 7-1 Sestavování rychlostních rovnic

Pro mono-bimolekulární reakci  $A(g) = R(g) + S(g)$ , probíhající na pevném katalyzátoru, uvažujte různé mechanismy a různé řídicí děje. Pro každý případ odvoďte rychlostní rovnici a průběh počáteční reakční rychlosti v závislosti na tlaku. Předpokládejte, že nástřík je tvořen čistou látkou A.

Řešení:

### 1. Výchozí látka se adsorbuje na jediném aktivním centru, povrchová reakce probíhá za účasti sousedního volného aktivního centra (mechanismus dvoucentra)

Těmto předpokladům odpovídá reakční schema ( $n$  značí aktivní centrum):



Pro rychlosti jednotlivých dějů platí

$$\text{adsorpce A:} \quad r_A = k_{A+} \cdot a_A \cdot c_n - k_{A-} \cdot c_A = k_{A+} \left( a_A \cdot c_n - \frac{c_A}{K_A} \right) \quad [5]$$

povrchová reakce\*:

$$r' = k'_+ \cdot c_A \cdot c_n \cdot \frac{s}{L} - k'_- \cdot c_R \cdot c_S \cdot \frac{s}{L} = k'_+ \cdot \frac{s}{L} \left( c_A \cdot c_n - \frac{c_R \cdot c_S}{K'} \right) \quad [6]$$

$$\text{desorpce R:} \quad r_R = k_{R-} \cdot c_R - k_{R+} \cdot a_R \cdot c_n = k_{R+} \left( \frac{c_R}{K_R} - a_R \cdot c_n \right) \quad [7]$$

$$\text{desorpce S:} \quad r_S = k_{S-} \cdot c_S - k_{S+} \cdot a_S \cdot c_n = k_{S+} \left( \frac{c_S}{K_S} - a_S \cdot c_n \right) \quad [8]$$

Rovnovážná konstanta celkové reakce,  $K = a_R \cdot a_S / a_A$  je rovna součinu rovnovážných konstant dílčích kroků [1] až [4]:

$$K = K_{[1]} \cdot K_{[2]} \cdot K_{[3]} \cdot K_{[4]} = K_A \cdot K' \cdot \frac{1}{K_R} \cdot \frac{1}{K_S} \quad [9]$$

#### (a) **Řídicí děj: adsorpce A**

Je-li řídicím dějem adsorpce A, předpokládáme o ostatních dějích, že probíhají rovnovážně a že tedy platí

$$K_{[2]} = K' = \frac{c_R \cdot c_S}{c_A \cdot c_n} \quad \Rightarrow \quad c_A = \frac{c_R \cdot c_S}{K' \cdot c_n} \quad [10],[11]$$

$$K_{[3]} = \frac{1}{K_R} = \frac{a_R \cdot c_n}{c_R} \quad \Rightarrow \quad c_R = K_R \cdot a_R \cdot c_n \quad [12],[13]$$

$$K_{[4]} = \frac{1}{K_S} = \frac{a_S \cdot c_n}{c_S} \quad \Rightarrow \quad c_S = K_S \cdot a_S \cdot c_n \quad [14],[15]$$

\* Rychlost povrchové reakce v přímém směru je úměrná koncentraci dvoucenter, z nichž jedno je obsazeno molekulou A a druhé je volné. Za předpokladu pravidelného uspořádání aktivních center má každé centrum  $s$  sousedních, stejně vzdálených center. Je-li podíl volných center  $\theta = c_n/L$ , nachází se v sousedství každé adsorbované molekuly průměrně  $s \cdot \theta$  volných center. Koncentrace dvojic {adsorbovaná A-volné centrum} je tedy  $c_A \cdot c_n/L$ . Podobně rychlost zpětné reakce je úměrná koncentraci dvojic molekul R a S, adsorbovaných na sousedních centrech,  $c_{RS} = c_R \cdot s \cdot \theta_S = c_R \cdot c_S \cdot s/L$ .

a pak

$$c_A = \frac{K_R \cdot a_R \cdot c_n \cdot K_S \cdot a_S \cdot c_n}{K' \cdot c_n} = \frac{K_A \cdot a_R \cdot a_S}{K} \cdot c_n \quad [16]$$

Z bilance aktivních center

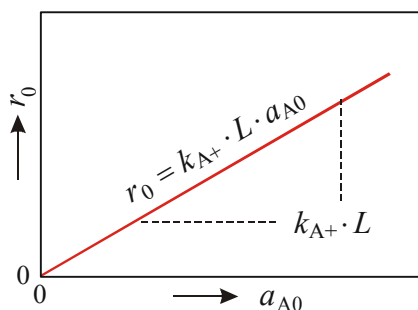
$$L = c_n + c_A + c_R + c_S = c_n \cdot \left( 1 + \frac{K_A}{K} \cdot a_R \cdot a_S + K_R \cdot a_R + K_S \cdot a_S \right) \quad [17]$$

vyjádříme  $c_n$  a spolu s výrazy pro  $c_A$ ,  $c_R$  a  $c_S$  dosadíme do rovnice [5], která představuje vztah pro úhrnnou rychlost děje:

$$r = r_A = \frac{k_{A+} \cdot L \cdot \left( a_A - \frac{a_R \cdot a_S}{K} \right)}{1 + \frac{K_A}{K} \cdot a_R \cdot a_S + K_R \cdot a_R + K_S \cdot a_S} \quad [18]$$

Počáteční reakční rychlost ( $a_R = a_S = 0$ ):

$$r_0 = k_{A+} \cdot L \cdot a_{A0} \quad [19]$$



Probíhá-li uvažovaná reakce mechanismem dvoucentra s adsorpcí výchozí látky A jako řídicím dějem, je závislost počáteční reakční rychlosti na počáteční aktivitě složky A dána v celém rozsahu tlaků přímkou procházející počátkem, jejíž směrnice je rovna součinu  $k_{A+} \cdot L$ .

Obr. 7-8 Průběh počáteční rychlosti – mechanismus dvoucentra, řídicí děj adsorpce A

### (b) Řídicí děj: povrchová reakce

mezi adsorbovanou A a sousedním volným aktivním centrem (děj [2]). O dějích [1], [3] a [4] předpokládáme, že probíhají rovnovážně:

$$K_{[1]} = K_A = \frac{c_A}{a_A \cdot c_n} \quad \Rightarrow \quad c_A = K_A \cdot a_A \cdot c_n \quad [20],[21]$$

$$K_{[3]} = \frac{1}{K_R} = \frac{a_R \cdot c_n}{c_R} \quad \Rightarrow \quad c_R = K_R \cdot a_R \cdot c_n \quad [22],[23]$$

$$K_{[4]} = \frac{1}{K_S} = \frac{a_S \cdot c_n}{c_S} \quad \Rightarrow \quad c_S = K_S \cdot a_S \cdot c_n \quad [24],[25]$$

Pro rovnovážnou konstantu úhrnného pochodu platí vztah [9].

Celková rychlost reakce je v tomto případě rovna rychlosti povrchové reakce (vztah [6]), do něhož za  $c_A$ ,  $c_R$  a  $c_S$  dosadíme ze vztahů [21], [23] a [25] a za  $c_n$  z bilance aktivních center:

$$L = c_n + c_A + c_R + c_S = c_n \cdot (1 + K_A \cdot a_A + K_R \cdot a_R + K_S \cdot a_S) \quad [26]$$

Pak

$$r = r' = \frac{k'_+ \cdot s \cdot L \cdot K_A \cdot \left( a_A - \frac{a_R \cdot a_S}{K} \right)}{(1 + K_A \cdot a_A + K_R \cdot a_R + K_S \cdot a_S)^2} \quad [27]$$

Počáteční rychlost je dána vztahem

$$r_0 = \frac{k'_+ \cdot s \cdot L \cdot K_A \cdot a_{A0}}{(1 + K_A \cdot a_{A0})^2} \quad [28]$$

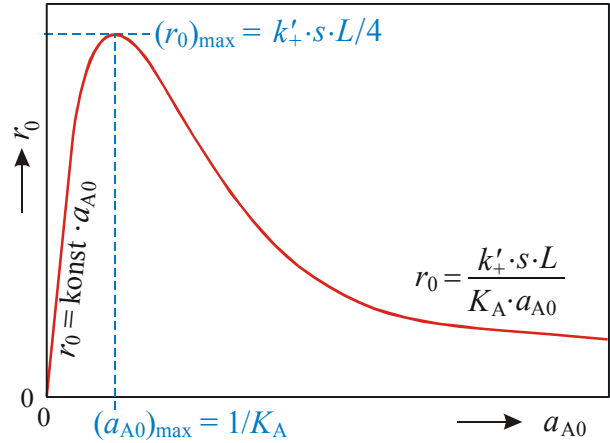
Při nízkých tlacích ( $K_A \cdot a_{A0} \ll 1$ ) je závislost přímková,  $r_0 = k'_+ \cdot s \cdot L \cdot K_A \cdot a_{A0} = \text{konst} \cdot a_{A0}$ . Při vysokých tlacích, kdy  $K_A \cdot a_{A0} \gg 1$ , má hyperbolický průběh

$$r_0 = \frac{k'_+ \cdot s \cdot L \cdot K_A \cdot a_{A0}}{(K_A \cdot a_{A0})^2} = \frac{k'_+ \cdot s \cdot L}{K_A \cdot a_{A0}} \quad [29]$$

Polohu maxima určíme z podmínky

$$\frac{dr_0}{da_{A0}} = \frac{k'_+ \cdot s \cdot L \cdot K_A \cdot (1 + K_A \cdot a_{A0})^2 - k'_+ \cdot s \cdot L \cdot K_A \cdot a_{A0} \cdot 2 \cdot (1 + K_A \cdot a_{A0}) \cdot K_A}{(1 + K_A \cdot a_{A0})^4} = 0 \quad [30]$$

kteřá je splněna pro  $(a_{A0})_{\max} = 1/K_A$ .  
Pak  $(r_0)_{\max} = k'_+ \cdot s \cdot L / 4$ .



Obr. 7-9 Průběh počáteční rychlosti mechanismus dvoucentra, řídicí děj povrchová reakce

### (c) Řídicí děj: desorpce R

Pro rovnovážné děje platí

$$K_{[1]} = K_A = \frac{c_A}{a_A \cdot c_n} \Rightarrow c_A = K_A \cdot a_A \cdot c_n \quad [31],[32]$$

$$K_{[2]} = K' = \frac{c_R \cdot c_S}{c_A \cdot c_n} \Rightarrow c_R = \frac{K' \cdot c_A \cdot c_n}{c_S} = \frac{K' \cdot K_A \cdot a_A \cdot c_n}{K_S \cdot a_S} = K \cdot K_R \cdot \frac{a_A \cdot c_n}{a_S} \quad [33],[34]$$

$$K_{[4]} = \frac{1}{K_S} = \frac{a_S \cdot c_n}{c_S} \Rightarrow c_S = K_S \cdot a_S \cdot c_n \quad [35],[36]$$

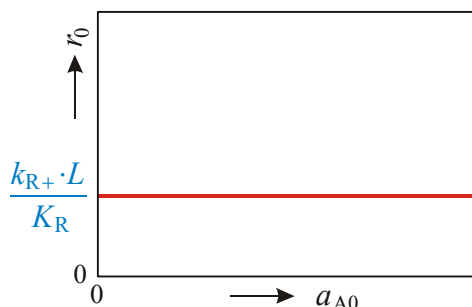
Bilance aktivních center:

$$L = c_n + c_A + c_R + c_S = c_n \cdot \left( 1 + K_A \cdot a_A + K \cdot K_R \cdot \frac{a_A}{a_S} + K_S \cdot a_S \right) \quad [37]$$

Vztah pro rychlost úhrnného pochodu, rovnou rychlosti desorpce R, dostaneme dosazením rovnic [31] až [37] do rychlostní rovnice [7]:

$$r = r_R = k_{R+} \left( \frac{c_R}{K_R} - a_R \cdot c_n \right) = k_{R+} \left( \frac{K \cdot K_R \cdot \frac{a_A \cdot c_n}{a_S}}{K_R} - a_R \cdot c_n \right) = k_{R+} \cdot c_n \cdot \frac{K}{a_S} \left( a_A - \frac{a_R \cdot a_S}{K} \right)$$

$$r = r_R = \frac{k_{R+} \cdot L \cdot K \cdot \left( a_A - \frac{a_R \cdot a_S}{K} \right)}{a_S \cdot \left( 1 + K_A \cdot a_A + K \cdot K_R \cdot \frac{a_A}{a_S} + K_S \cdot a_S \right)} \quad [38]$$



Počáteční reakční rychlost je nezávislá na tlaku:

$$r_0 = \frac{k_{R+} \cdot L \cdot K \cdot a_{A0}}{K \cdot K_R \cdot a_{A0}} = \frac{k_{R+} \cdot L}{K_R} \quad [39]$$

Obr. 7-10 Průběh počáteční rychlosti - mechanismus dvoucentra, řídicí děj desorpce R



## 2. Výchozí látka se adsorbuje na jediném aktivním centru, povrchová reakce probíhá na jediném aktivním centru za vzniku adsorbovaného produktu R a produktu S v plynném stavu



Pro rychlosti jednotlivých dějů platí

$$\text{adsorpce A – děj [40]: } r_A = k_{A+} \cdot a_A \cdot c_n - k_{A-} \cdot c_A = k_{A+} \cdot \left( a_A \cdot c_n - \frac{c_A}{K_A} \right) \quad [43]$$

$$\text{povrchová reakce: } r' = k'_+ \cdot c_A - k'_- \cdot c_R \cdot a_S = k'_+ \cdot \left( c_A - \frac{c_R \cdot a_S}{K'} \right) \quad [44]$$

$$\text{desorpce R: } r_R = k_{R-} \cdot c_R - k_{R+} \cdot a_R \cdot c_n = k_{R+} \cdot \left( \frac{c_R}{K_R} - a_R \cdot c_n \right) \quad [45]$$

Rovnovážná konstanta celkové reakce,  $K = a_R \cdot a_S / a_A$  je rovna součinu rovnovážných konstant dílčích kroků [40] až [42]:

$$K = K_{[40]} \cdot K_{[41]} \cdot K_{[42]} = K_A \cdot K' \cdot \frac{1}{K_R} \quad [46]$$

(a) **Řídící děj: adsorpce A**, o ostatních dějích se předpokládá, že probíhají rovnovážně:

$$K_{[41]} = K' = \frac{c_R \cdot a_S}{c_A} \Rightarrow c_A = \frac{c_R \cdot a_S}{K'} = \frac{K_R \cdot a_R \cdot c_n \cdot a_S}{K'} = \frac{K_A}{K} \cdot a_R \cdot a_S \cdot c_n \quad [47],[48]$$

( $K_R/K' = K_A/K$ )

$$K_{[42]} = \frac{1}{K_R} = \frac{a_R \cdot c_n}{c_R} \Rightarrow c_R = K_R \cdot a_R \cdot c_n \quad [49],[50]$$

Bilance aktivních center

$$L = c_n + c_A + c_R = c_n \cdot \left( 1 + \frac{K_A}{K} \cdot a_R \cdot a_S + K_R \cdot a_R \right) \quad [51]$$

Rychlost úhrnného pochodu je rovna rychlosti adsorpce A:

$$r = r_A = k_{A+} \cdot \left( a_A \cdot c_n - \frac{c_A}{K_A} \right) = \frac{k_{A+} \cdot L \cdot \left( a_A - \frac{a_R \cdot a_S}{K} \right)}{1 + \frac{K_A}{K} \cdot a_R \cdot a_S + K_R \cdot a_R} \quad [52]$$

Počáteční reakční rychlost je lineární funkcí počátečního tlaku (aktivity  $a_{A0}$ ) v celém rozsahu tlaků (viz obr. 7-8):

$$r_0 = k_{A+} \cdot L \cdot a_{A0} \quad [53]$$

(b) **Řídící děj: povrchová reakce**, za vzniku adsorbované R a plynné S:

Pro rovnovážné děje [40] a [42] platí

$$K_{[40]} = K_A = \frac{c_A}{a_A \cdot c_n} \Rightarrow c_A = K_A \cdot a_A \cdot c_n \quad [54],[55]$$

$$K_{[42]} = \frac{1}{K_R} = \frac{a_R \cdot c_n}{c_R} \Rightarrow c_R = K_R \cdot a_R \cdot c_n \quad [56],[57]$$

Bilance aktivních center

$$L = c_n + c_A + c_R = c_n \cdot (1 + K_A \cdot a_A + K_R \cdot a_R) \quad [58]$$

Vztah pro úhrnnou rychlost celého pochodu, danou rychlostí povrchové reakce, získáme dosazením vztahů [54] až [58] do rovnice [44]:

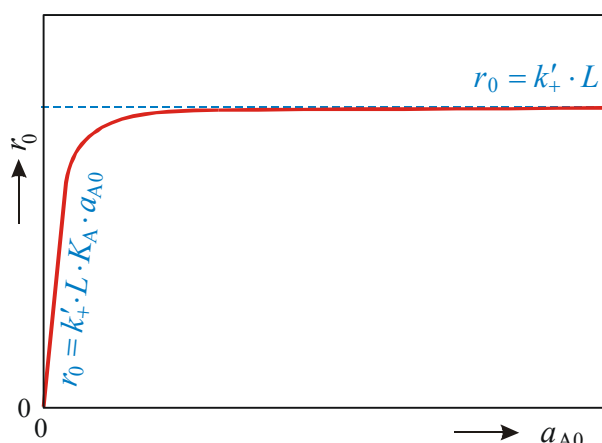
$$r = r' = k'_+ \cdot \left( K_A \cdot a_A \cdot c_n - \frac{K_R \cdot a_R \cdot c_n \cdot a_S}{K'} \right) = k'_+ \cdot c_n \cdot K_A \cdot \left( a_A - \frac{K_R \cdot a_R \cdot a_S}{K_A \cdot K'} \right)$$

$$(K_R / (K_A \cdot K') = 1/K)$$

$$r = \frac{k'_+ \cdot L \cdot K_A \cdot \left( a_A - \frac{a_R \cdot a_S}{K} \right)}{1 + K_A \cdot a_A + K_R \cdot a_R} \quad [59]$$

Počáteční rychlost reakce je dána vztahem

$$r_0 = \frac{k'_+ \cdot L \cdot K_A \cdot a_{A0}}{1 + K_A \cdot a_{A0}} \quad [60]$$



Při nízkých tlacích ( $K_A \cdot a_{A0} \ll 1$ ) je

$$r_0 = k'_+ \cdot L \cdot K_A \cdot a_{A0}$$

- přímka procházející počátkem se směrnici rovnou součinu konstant  $k'_+ \cdot L \cdot K_A$ . Při vysokých tlacích, kdy  $K_A \cdot a_{A0} \gg 1$ , je  $r_0$  konstantní,

$$r_0 = k'_+ \cdot L$$

Obr. 7-11 Průběh počáteční rychlosti - mechanismus jednoho centra, řídicí děj povrchová reakce

### (c) Řídicí děj: desorpce R

Rovnovážné relace:

$$K_{[40]} = K_A = \frac{c_A}{a_A \cdot c_n} \quad \text{odtud} \quad c_A = K_A \cdot a_A \cdot c_n \quad [61],[62]$$

$$K_{[41]} = K' = \frac{c_R \cdot a_S}{c_A} \quad \text{odtud} \quad c_R = \frac{K' \cdot c_A}{a_S} = \frac{K' \cdot K_A \cdot a_A \cdot c_n}{a_S} = K \cdot K_R \cdot \frac{a_A \cdot c_n}{a_S}$$

$$((K' \cdot K_A / K_S) = 1/K)$$

Bilance aktivních center:

$$L = c_n + c_A + c_R = c_n \cdot \left( 1 + K_A \cdot a_A + K \cdot K_R \cdot \frac{a_A}{a_S} \right) \quad [65]$$

Rychlost úhrnného pochodu je rovna rychlosti desorpce R. Ze vztahů [61] až [65] dosadíme do rovnice [45]:

$$r = r_R = k_{R+} \left( \frac{c_R}{K_R} - a_R \cdot c_n \right) = k_{R+} \left( \frac{K \cdot K_R \cdot \frac{a_A \cdot c_n}{a_S}}{K_R} - a_R \cdot c_n \right) = k_{R+} \cdot c_n \cdot \frac{K}{a_S} \left( a_A - \frac{a_R \cdot a_S}{K} \right)$$

$$r = r_R = \frac{k_{R+} \cdot L \cdot K \cdot \left( a_A - \frac{a_R \cdot a_S}{K} \right)}{a_S \cdot \left( 1 + K_A \cdot a_A + K \cdot K_R \cdot \frac{a_A}{a_S} + K_S \cdot a_S \right)} \quad [66]$$

Počáteční reakční rychlost má v celém rozmezí tlaků konstantní hodnotu (obr. 7-10):

$$r_0 = \frac{k_{R+} \cdot L \cdot K \cdot a_{A0}}{K \cdot K_R \cdot a_{A0}} = \frac{k_{R+} \cdot L}{K_R} \quad [67]$$

**3. Výchozí látka A se adsorbuje na dvou sousedních aktivních centrech, disociuje na dva stejné fragmenty ( $A/2 \equiv X$ ), které reagují za vzniku adsorbovaných produktů**



Symbolem  $n_2$  je označeno dvoucentrum. Pro rychlosti jednotlivých dějů platí

adsorpce s disociací – následné děje [68] a [69] (viz rov. (7.26))

$$r_A = k_{A+} \cdot \frac{s}{2L} \cdot \left( a_A \cdot c_n^2 - \frac{c_X^2}{K_A} \right) \quad \text{kde} \quad K_A = K_{[68]} \cdot K_{[69]} \quad [73]$$

povrchová reakce [70]: 
$$r' = k'_+ \cdot c_X^2 \cdot \frac{s}{L} - k'_- \cdot c_R \cdot c_S \cdot \frac{s}{L} = k'_+ \cdot \frac{s}{L} \left( c_X^2 - \frac{c_R \cdot c_S}{K'} \right) \quad [74]$$

desorpce R [71]: 
$$r_R = k_{R-} \cdot c_R - k_{R+} \cdot a_R \cdot c_n = k_{R+} \left( \frac{c_R}{K_R} - a_R \cdot c_n \right) \quad [75]$$

desorpce S [72]: 
$$r_S = k_{S-} \cdot c_S - k_{S+} \cdot a_S \cdot c_n = k_{S+} \left( \frac{c_S}{K_S} - a_S \cdot c_n \right) \quad [76]$$

Pro rovnovážnou konstantu úhrnného pochodu platí

$$K = \frac{K_A \cdot K'}{K_R \cdot K_S} \quad [77]$$

**(a) Řídící děj : adsorpce s disociací**

Rovnovážné relace:

$$K_{[70]} = K' = \frac{c_R \cdot c_S}{c_X^2} \quad \text{odtud} \quad c_X^2 = \frac{K_R \cdot K_S}{K'} \cdot a_R \cdot a_S \cdot c_n^2 = \frac{K_A}{K} \cdot a_R \cdot a_S \cdot c_n^2 \quad [78],[79]$$

$$\left( (K_R \cdot K_S) / K' = K_A / K \right)$$

$$K_{[71]} = \frac{1}{K_R} = \frac{a_R \cdot c_n}{c_R} \quad \text{odtud} \quad c_R = K_R \cdot a_R \cdot c_n \quad [80],[81]$$

$$K_{[72]} = \frac{1}{K_S} = \frac{a_S \cdot c_n}{c_S} \quad \text{odtud} \quad c_S = K_S \cdot a_S \cdot c_n \quad [82],[83]$$

Bilance aktivních center:

$$L = c_n + c_X + c_R + c_S = c_n \cdot \left[ 1 + \left( \frac{K_A}{K} \cdot a_R \cdot a_S \right)^{1/2} + K_R \cdot a_R + K_S \cdot a_S \right] \quad [84]$$

Ze vztahů [78] až [84] dosadíme do rovnice [73] pro rychlost řídicího děje, která je rovna celkové rychlosti:

$$r = r_A = k_{A+} \cdot \frac{s}{2L} \cdot \left( a_A \cdot c_n^2 - \frac{K_A \cdot a_R \cdot a_S \cdot c_n^2}{K} \right) = k_{A+} \cdot \frac{s}{2L} \cdot c_n^2 \cdot \left( a_A - \frac{a_R \cdot a_S}{K} \right)$$

$$r = r_A = \frac{k_{A+} \cdot s \cdot L \cdot \left( a_A - \frac{a_R \cdot a_S}{K} \right)}{2 \left[ 1 + \left( \frac{K_A}{K} \cdot a_R \cdot a_S \right)^{1/2} + K_R \cdot a_R + K_S \cdot a_S \right]^2} \quad [85]$$

Průběh počáteční reakční rychlosti je v celém rozsahu tlaků dán přímkou procházející počátkem

$$r_0 = \frac{1}{2} k_{A+} \cdot s \cdot L \cdot a_{A0} \quad [86]$$

se směrnici  $k_{A+} \cdot s \cdot L / 2$ .

### (b) Řídicí děj : povrchová reakce

$$K_A = K_{[68]} \cdot K_{[69]} = \frac{c_X^2}{a_A \cdot c_n^2} \quad \text{odtud} \quad c_X = c_n \cdot \sqrt{K_A \cdot a_A} \quad [87],[88]$$

$$K_{[71]} = \frac{1}{K_R} = \frac{a_R \cdot c_n}{c_R} \quad \text{odtud} \quad c_R = K_R \cdot a_R \cdot c_n \quad [89],[90]$$

$$K_{[72]} = \frac{1}{K_S} = \frac{a_S \cdot c_n}{c_S} \quad \text{odtud} \quad c_S = K_S \cdot a_S \cdot c_n \quad [91],[92]$$

Bilance aktivních center:

$$L = c_n + c_X + c_R + c_S = c_n \cdot \left[ 1 + \sqrt{K_A \cdot a_A} + K_R \cdot a_R + K_S \cdot a_S \right] \quad [93]$$

Rychlost úhrnného pochodu je rovna rychlosti povrchové reakce (rovnice [74]), do níž dosadíme ze vztahů [87] až [93]:

$$\begin{aligned} r = r' &= k'_+ \cdot \frac{s}{L} \left( c_X^2 - \frac{c_R \cdot c_S}{K'} \right) = k'_+ \cdot \frac{s}{L} \left( K_A \cdot a_A \cdot c_n^2 - \frac{K_R \cdot a_R \cdot c_n \cdot K_S \cdot a_S \cdot c_n}{K'} \right) \\ &= k'_+ \cdot \frac{s}{L} \cdot K_A \cdot c_n^2 \left( a_A - \frac{K_R \cdot K_S \cdot a_R \cdot a_S}{K_A \cdot K'} \right) = k'_+ \cdot \frac{s}{L} \cdot K_A \cdot c_n^2 \left( a_A - \frac{a_R \cdot a_S}{K} \right) \\ &\quad \left( K_R \cdot K_S / (K_A \cdot K') = 1/K \right) \\ r = r' &= \frac{k'_+ \cdot s \cdot K_A \cdot \left( a_A - \frac{a_R \cdot a_S}{K} \right)}{\left[ 1 + \sqrt{K_A \cdot a_A} + K_R \cdot a_R + K_S \cdot a_S \right]^2} \quad [94] \end{aligned}$$

Počáteční reakční rychlost:

$$r_0 = \frac{k'_+ \cdot s \cdot L \cdot K_A \cdot a_{A0}}{(1 + \sqrt{K_A \cdot a_{A0}})^2} \quad [95]$$

má při nízkých tlacích ( $K_A \cdot a_{A0} \ll 1$ ) lineární průběh,  $r_0 = k'_+ \cdot s \cdot L \cdot K_A \cdot a_{A0}$  (přímka procházející počátkem se směrnici rovnou součinu konstant  $k'_+ \cdot s \cdot L \cdot K_A$ , při vysokých tlacích, kdy  $K_A \cdot a_{A0} \gg 1$ , nabývá konstantní hodnoty,  $r_0 = k'_+ \cdot s \cdot L$ . Závislost má obdobný tvar jako obr. 7-11.

### (c) Řídicí děj: desorpce R

Rovnovážné relace:

$$K_A = K_{[68]} \cdot K_{[69]} = \frac{c_X^2}{a_A \cdot c_n^2} \Rightarrow c_X = c_n \cdot \sqrt{K_A \cdot a_A} \quad [96],[97]$$

$$K_{[70]} = K' = \frac{c_R \cdot c_S}{c_X^2} \Rightarrow c_R = \frac{c_X^2 \cdot K'}{c_S} = \frac{K_A \cdot a_A \cdot c_n^2 \cdot K'}{K_S \cdot a_S \cdot c_n} = K \cdot K_R \cdot \frac{a_A}{a_S} \cdot c_n \quad [98],[99]$$
$$\left( (K_A \cdot K') / K_S = K_R \cdot K \right)$$

$$K_{[72]} = \frac{1}{K_S} = \frac{a_S \cdot c_n}{c_S} \Rightarrow c_S = K_S \cdot a_S \cdot c_n \quad [100],[101]$$

Bilance aktivních center:

$$L = c_n + c_X + c_R + c_S = c_n \cdot \left( 1 + \sqrt{K_A \cdot a_A} + K \cdot K_R \cdot \frac{a_A}{a_S} + K_S \cdot a_S \right) \quad [102]$$

Rychlost úhrnného pochodu je rovna rychlosti desorpce R. Ze vztahů [96] až [102] dosadíme do rovnice [75]:

$$r = r_R = k_{R+} \left( \frac{c_R}{K_R} - a_R \cdot c_n \right) = \left( k_{R+} \frac{K \cdot K_R \cdot \frac{a_A}{a_S} \cdot c_n}{K_R} - a_R \cdot c_n \right) = k_{R+} \cdot c_n \cdot \frac{K}{a_S} \left( a_A - \frac{a_R \cdot a_S}{K} \right)$$
$$r = r_R = \frac{k_{R+} \cdot L \cdot K \cdot \left( a_A - \frac{a_R \cdot a_S}{K} \right)}{a_S \cdot \left( 1 + \sqrt{K_A \cdot a_A} + K_S \cdot a_S \right) + K \cdot K_R \cdot a_A} \quad [103]$$

Počáteční reakční rychlost má v celém rozmezí tlaků konstantní hodnotu:

$$r_0 = \frac{k_{R+} \cdot L \cdot K \cdot a_{A0}}{K \cdot K_R \cdot a_{A0}} = \frac{k_{R+} \cdot L}{K_R} \quad [104]$$

Její průběh je znázorněn přímkou rovnoběžnou s vodorovnou osou ve vzdálenosti  $(k_{R+} \cdot L) / K_R$  od počátku (obr. 7-10).

Z předchozích příkladů je patrné, že rychlostní rovnice heterogenní katalýzy, získané za předpokladu jediného řídicího děje jsou si podobné. Rovnice lze upravit do tvaru

$$r = \frac{(\text{kinetický člen}) \times (\text{potenciální člen})}{(\text{adsorpční člen})^n} \quad (7.66)$$

Kinetický člen obsahuje vždy rychlostní konstantu řídicího kroku a celkovou koncentraci aktivních center a mohou zde vystupovat i rovnovážné konstanty nebo počet sousedních center.

Potenciální člen charakterizuje vzdálenost reagujícího systému od rovnováhy (může být kladný nebo záporný; jeho znaménko určuje směr reakce), představuje tedy hnací sílu reakce. Obsahuje aktivity výchozích látek a produktů v objemové fázi a rovnovážnou konstantu úhrnné reakce.

Adsorpční člen vyjadřuje obsazení aktivních center jednotlivými druhy molekul (i inerty, které se sice neúčastní reakce, ale mohou blokovat aktivní centra). Vystupují v něm rovnovážné adsorpční konstanty. Exponent  $n$  značí počet center, které se podílejí na tvorbě aktivovaného komplexu.

Z odvozených rovnic je také zřejmé, že u heterogenních reakcí se zcela vytratil pojem reakčního řádu a to i v případech, kdy řídicím krokem je jediný děj.

V literatuře (Hougen O.: Z. Elektrochem. 57(7), 479 (1953)) jsou uváděny tabulky, které pro reakční typy a běžné mechanismy dovolují rychlé sestavení rychlostních rovnic.

Tabulka 7-1 Potenciální člen

reakce řídící děj	$A \rightleftharpoons R$	$A \rightleftharpoons R + S$	$A + B \rightleftharpoons R$	$A + B \rightleftharpoons R + S$
adsorpce A	$a_A - \frac{a_R}{K}$	$a_A - \frac{a_R \cdot a_S}{K}$	$a_A - \frac{a_R}{K \cdot a_B}$	$a_A - \frac{a_R \cdot a_S}{K \cdot a_B}$
adsorpce B	–	–	$a_B - \frac{a_R}{K \cdot a_A}$	$a_B - \frac{a_R \cdot a_S}{K \cdot a_A}$
desorpce R	$a_A - \frac{a_R}{K}$	$\frac{a_A}{a_S} - \frac{a_R}{K}$	$a_A \cdot a_B - \frac{a_R}{K}$	$\frac{a_A \cdot a_B}{a_S} - \frac{a_R}{K}$
povrchová reakce	$a_A - \frac{a_R}{K}$	$a_A - \frac{a_R \cdot a_S}{K}$	$a_A \cdot a_B - \frac{a_R}{K}$	$a_A \cdot a_B - \frac{a_R \cdot a_S}{K}$

Tabulka 7-2 Kinetický člen

Řídící děj	adsorpce A	adsorpce B	desorpce R	adsorpce A s disociací
Kinetický člen	$k_{A+} \cdot L$	$k_{B+} \cdot L$	$k_{R+} \cdot L \cdot K$	$\frac{1}{2} k_{A+} \cdot s \cdot L$
Řídící děj	Povrchová reakce			
Kinetický člen	$A \rightleftharpoons R$	$A \rightleftharpoons R + S$	$A + B \rightleftharpoons R$	$A + B \rightleftharpoons R + S$
bez disociace	$k'_+ \cdot L \cdot K_A$	$k'_+ \cdot s \cdot L \cdot K_A$	$k'_+ \cdot s \cdot L \cdot K_A \cdot K_B$	$k'_+ \cdot s \cdot L \cdot K_A \cdot K_B$
s disociací	$k'_+ \cdot s \cdot L \cdot K_A$	$k'_+ \cdot s \cdot L \cdot K_A$	$(k'_+ \cdot s \cdot (s-1) \cdot L \cdot K_A \cdot K_B) / 2$	$(k'_+ \cdot s \cdot (s-1) \cdot L \cdot K_A \cdot K_B) / 2$

Tabulka 7-3 Náhrada v obecném adsorpčním členu ( $1 + K_A a_A + K_B a_B + K_R a_R + K_S a_S + K_I a_I$ )  
( $a_I$  značí aktivitu případně přítomné inertní látky,  $K_I$  její adsorpční konstantu)

reakce řídící děj	$A \rightleftharpoons R$	$A \rightleftharpoons R + S$	$A + B \rightleftharpoons R$	$A + B \rightleftharpoons R + S$
adsorpce A místo $K_A a_A$ :	$\frac{K_A \cdot a_R}{K}$	$\frac{K_A \cdot a_R \cdot a_S}{K}$	$\frac{K_A \cdot a_R}{K \cdot a_B}$	$\frac{K_A \cdot a_R \cdot a_S}{K \cdot a_B}$
adsorpce B místo $K_B a_B$ :	–	–	$\frac{K_B \cdot a_R}{K \cdot a_A}$	$\frac{K_B \cdot a_R \cdot a_S}{K \cdot a_A}$
desorpce R místo $K_R a_R$ :	$K \cdot K_R \cdot a_A$	$K \cdot K_R \cdot \frac{a_A}{a_S}$	$K \cdot K_R \cdot a_A \cdot a_B$	$K \cdot K_R \cdot \frac{a_A \cdot a_B}{a_S}$
adsorpce A s disociací místo $K_A a_A$ :	$\sqrt{\frac{K_A \cdot a_R}{K}}$	$\sqrt{\frac{K_A \cdot a_R \cdot a_S}{K}}$	$\sqrt{\frac{K_A \cdot a_R}{K \cdot a_B}}$	$\sqrt{\frac{K_A \cdot a_R \cdot a_S}{K \cdot a_B}}$
Jestliže adsorpce A s disociací probíhá rovnovážně, výraz $K_A a_A$ se nahrazuje $\sqrt{K_A \cdot a_A}$				

Tabulka 7-4 Exponenty adsorpčního členu

Řídící děj	adsorpce A	adsorpce B	desorpce R	adsorpce A s disociací
Exponent $n$	1	1	1	2
Řídící děj	Povrchová reakce			
Exponent $n$	$A \rightleftharpoons R$	$A \rightleftharpoons R + S$	$A + B \rightleftharpoons R$	$A + B \rightleftharpoons R + S$
bez disociace	1	2	2	2
s disociací	2	2	3	3

## 7.5 KINETICKÁ ANALÝZA EXPERIMENTÁLNÍCH DAT

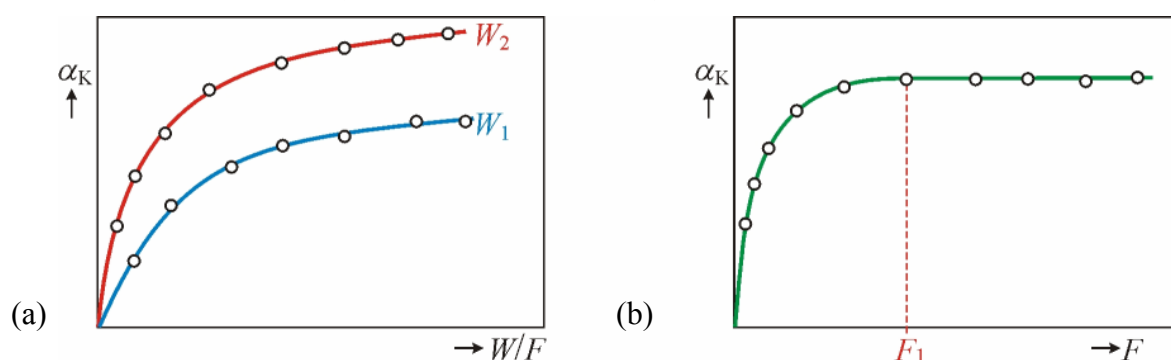
Pokusná data o katalyzovaných reakcích se získávají zpravidla na laboratorních izotermních průtočných reaktorech s malou vrstvou katalyzátoru, takže tlakový spád reaktorem je malý a reakce tak probíhá prakticky za konstantního tlaku, což usnadňuje analýzu experimentálních dat.

Pokusná data bývají dvojího druhu: diferenciální a integrální. V diferenciálním reaktoru se vhodnou volbou množství katalyzátoru a nástřikové rychlosti dosáhne toho, že změny koncentrace při průchodu katalyzátorem jsou tak malé, že lze počítat se středními aktivitami složek v reaktoru (aritmetický průměr aktivit na vstupu a na výstupu z reaktoru). Z dat získaných v integrálním reaktoru lze získat pravé reakční rychlosti derivováním závislosti přeměny na poměru  $W/F$ :

$$r_K = \frac{n_{K0} \cdot d\alpha_K}{d(W/F)} \quad (7.67)$$

Při kinetické analýze plyných reakcí katalyzovaných tuhými látkami nejprve zjistíme, zda získaná rychlostní data nejsou ovlivněna vnější nebo vnitřní difúzí. Vliv vnější difuze vyšetříme

- buď vynesením závislosti přeměny  $\alpha_K$  proti poměru  $W/F$ , získaných při dvou různých množstvích katalyzátoru; dostaneme-li jedinou křivku, je vliv vnější difuze zanedbatelný. Uplatňuje-li se při měření transport vnější difuze, dostaneme dvě různé křivky (obr. 7-12 a)
- nebo vynášíme hodnoty přeměny klíčové složky, naměřené s různým množstvím katalyzátoru, proti rychlosti nástřiku, přičemž rychlost nástřiku je při jednotlivých pokusech volena tak, aby poměr  $W/F$  zůstal konstantní. V oblasti, kde je přeměna nezávislá na průtokové rychlosti (od  $F_1$  obr. 7-12 b), není reakční rychlost ovlivňována vnější difúzí.



Obr. 7-12 Zjišťování vlivu vnější difuze

Vliv vnitřní difuze se zjišťuje v řadě pokusů s různou velikostí částic katalyzátoru. V oblasti, kde naměřená reakční rychlost nezávisí na velikosti částic, je vliv vnitřní difuze zanedbatelný.

Po eliminování vlivu vnější i vnitřní difuze vypíšeme všechny pravděpodobné mechanismy a jim odpovídající rychlostní rovnice. Při tom činíme zpravidla předpoklad, že jeden z dějů je dějem řídicím. Jak je patrné ze vztahů pro počáteční reakční rychlost, odvozených v příkladě 7-1, je její průběh pro jednotlivé mechanismy kvalitativně odlišný, takže již pouhé porovnání s experimentálně zjištěným průběhem dovoluje vyloučit mechanismy, které nepřicházejí v úvahu.

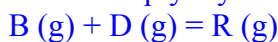
Rychlostní rovnice, získané za předpokladu jediného řídicího děje transformujeme do lineárního tvaru:

$$\left[ \frac{1}{r} \cdot (\text{potenciální člen}) \right]^{1/n} = \left[ \frac{1}{(\text{kinetický člen})} \right]^{1/n} \cdot (\text{adsorpční člen}) \quad (7.68)$$

Linearizovaný tvar dovoluje určit u každého ze zbývajících mechanismů nejpravděpodobnější hodnoty konstant metodou nejmenších čtverců. Aby bylo možno stanovit za dané teploty hodnoty všech konstant v rychlostní rovnici, je třeba mít k dispozici taková experimentální data, v nichž každá proměnná má alespoň dvě různé hodnoty. Vyhodnocení teplotní závislosti všech konstant z izotermních dat při dvou nebo více teplotách se provádí způsobem běžným u homogenních reakcí. Vezmeme-li v úvahu fyzikální význam takto zjištěných hodnot rychlostních a adsorpčních konstant, můžeme vyloučit další nepřipustné mechanismy (rychlostní nebo rovnovážná konstanta nemůže mít zápornou hodnotu). Zbývajícím mechanismy, vyhovujícím těmto kritériím, hodnotíme podle přesnosti, s jakou reprodukují experimentální hodnoty reakční rychlosti.

## Příklad 7-2 Kinetická analýza heterogenních reakcí

V diferenciálním průtokovém reaktoru byla metodou počátečních reakčních rychlostí sledována kinetika reakce bi-monomolekulární reakce dvou plynných složek za vzniku produktu R,



probíhající na pevném katalyzátoru. Měření byla provedena na čtyřech hladinách celkového tlaku, 50, 100, 200 a 400 kPa při různém poměru parciálních tlaků složek B a D v nástřiku, jak ukazuje následující tabulka:

$r_0 / (\text{mol h}^{-1} \text{kg}^{-1})$	$p_{B0} / \text{kPa}$	$p_{D0} / \text{kPa}$	$r_0 / (\text{mol h}^{-1} \text{kg}^{-1})$	$p_{B0} / \text{kPa}$	$p_{D0} / \text{kPa}$
4,89	10	40	3,02	40	10
5,47	10	90	3,25	90	10
4,35	10	190	3,43	190	10
2,49	10	390	2,98	390	10
5,93	25	25	5,93	25	25
9,01	25	75	7,17	75	25
8,47	25	175	7,39	175	25
4,88	25	375	6,90	375	25
3,02	40	10	4,89	10	40
9,80	40	60	9,51	60	40
11,00	40	160	10,51	160	40
7,22	40	360	10,36	360	40
3,12	90	10	5,47	10	90
15,04	90	110	15,39	110	90
12,60	90	310	16,98	310	90

Určete nejpravděpodobnější mechanismus a vypočítejte hodnoty konstant rychlostní rovnice. Standardní stav: ideální plyn při teplotě soustavy a  $p^{\text{st}} = 100 \text{ kPa}$ .

### Řešení:

Budeme uvažovat následující mechanismy:

#### 1. Nárazový mechanismus

- 1a) B adsorbovaná, D z plynné fáze, řídicí děj **adsorpce B**
- 1b) D adsorbovaná, B z plynné fáze, řídicí děj **adsorpce D**
- 1c) B adsorbovaná, D z plynné fáze, řídicí děj **povrchová reakce**
- 1d) D adsorbovaná, B z plynné fáze, řídicí děj **povrchová reakce**
- 1e) B adsorbovaná, D z plynné fáze, řídicí děj **desorpce R**
- 1f) D adsorbovaná, B z plynné fáze, řídicí děj **desorpce R**

#### 2. Adsorpční mechanismus bez disociace

- 2a) Řídicí děj **adsorpce B**
- 2b) Řídicí děj **adsorpce D**
- 2c) Řídicí děj **povrchová reakce**
- 2d) Řídicí děj **desorpce R**

#### 3. Adsorpční mechanismus s disociací jedné z výchozích složek

- 3a) Řídicí děj **adsorpce B s disociací**
- 3b) Řídicí děj **adsorpce D s disociací**
- 3c) Řídicí děj **povrchová reakce** mezi molekulou B adsorbovanou na jednom centru a dvěma fragmenty disociované D, adsorbovanými na dvou sousedních centrech
- 3d) Řídicí děj **povrchová reakce** mezi molekulou D adsorbovanou na jednom centru a dvěma fragmenty disociované B, adsorbovanými na dvou sousedních centrech
- 3e) Řídicí děj **desorpce R**



## 1. Nárazový mechanismus

**Ia) B adsorbovaná, D z plynné fáze**  
Řídící děj **adsorpce B**

$$r = \frac{k_{B+} \cdot L \cdot \left( a_B - \frac{a_R}{K \cdot a_D} \right)}{1 + \frac{K_B \cdot a_R}{K \cdot a_D} + K_R \cdot a_R}$$

$$r_0 = k_{B+} \cdot L \cdot a_{B0}$$

$$\frac{a_{B0}}{r_0} = \frac{1}{k_{B+} \cdot L} \quad [1]$$

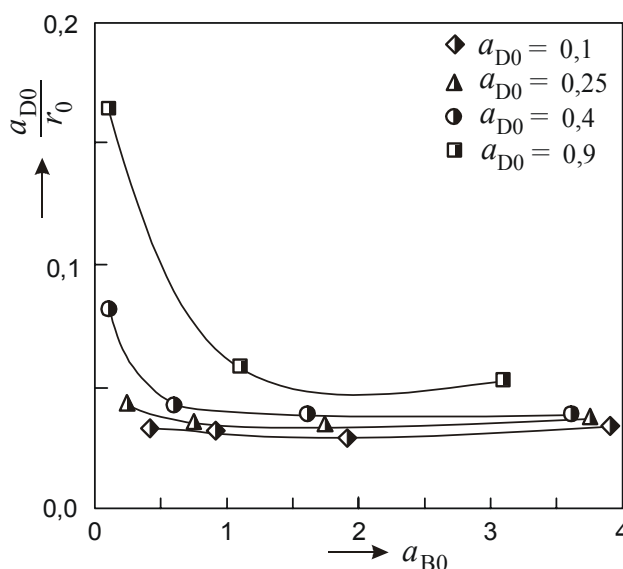
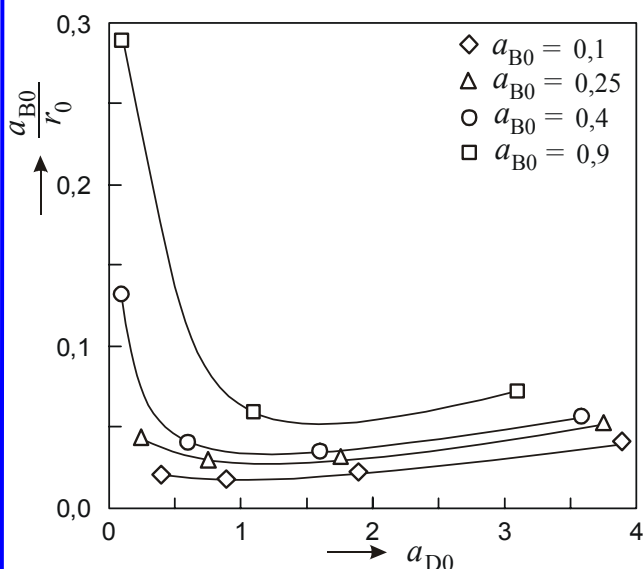
**Ib) D adsorbovaná, B z plynné fáze**  
Řídící děj **adsorpce D**

$$r = \frac{k_{D+} \cdot L \cdot \left( a_D - \frac{a_R}{K \cdot a_B} \right)}{1 + \frac{K_B \cdot a_R}{K \cdot a_B} + K_R \cdot a_R}$$

$$r_0 = k_{D+} \cdot L \cdot a_{D0}$$

$$\frac{a_{D0}}{r_0} = \frac{1}{k_{D+} \cdot L} \quad [2]$$

Poměr ( $a_{i0}/r_0$ ) ( $i = B, D$ ) by neměl být funkcí tlaku, což jak je vidět z obr. 7-13, není splněno. Tento mechanismus tedy nevyhovuje.



Obr. 7-13 Závislost poměru ( $a_{B0}/r_0$ ) na  $a_{D0}$  a poměru ( $a_{D0}/r_0$ ) na  $a_{B0}$ .

**Ic) B adsorbovaná, D z plynné fáze**  
Řídící děj **povrchová reakce**

$$r = \frac{k'_+ \cdot L \cdot K_B \left( a_B \cdot a_D - \frac{a_R}{K} \right)}{1 + K_B \cdot a_B + K_R \cdot a_R}$$

$$r_0 = \frac{k'_+ \cdot L \cdot K_B \cdot a_{B0} \cdot a_{D0}}{1 + K_B \cdot a_{B0}}$$

$$\frac{a_{B0} \cdot a_{D0}}{r_0} = \frac{1}{k'_+ \cdot L \cdot K_B} + \frac{1}{k'_+ \cdot L} \cdot a_{B0} \quad [3]$$

**Id) D adsorbovaná, B z plynné fáze**  
Řídící děj **povrchová reakce**

$$r = \frac{k'_+ \cdot L \cdot K_D \left( a_B \cdot a_D - \frac{a_R}{K} \right)}{1 + K_D \cdot a_D + K_R \cdot a_R}$$

$$r_0 = \frac{k'_+ \cdot L \cdot K_D \cdot a_{B0} \cdot a_{D0}}{1 + K_D \cdot a_{D0}}$$

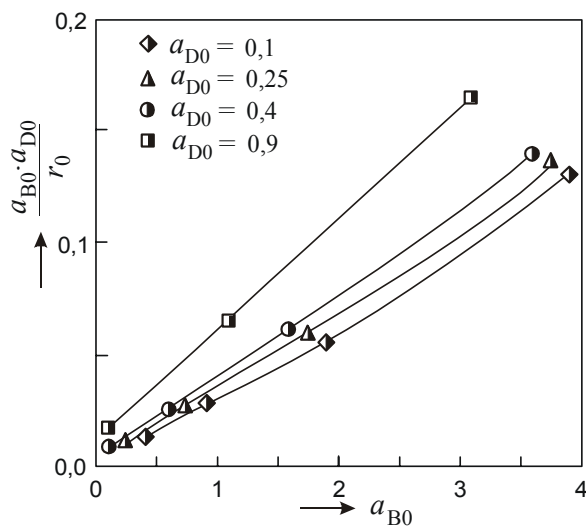
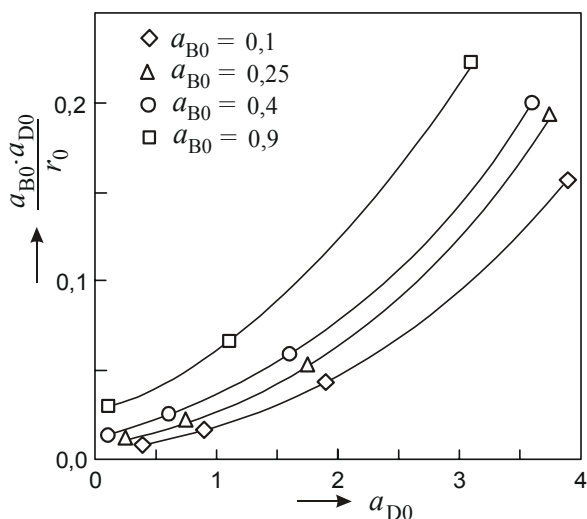
$$\frac{a_{B0} \cdot a_{D0}}{r_0} = \frac{1}{k'_+ \cdot L \cdot K_D} + \frac{1}{k'_+ \cdot L} \cdot a_{D0} \quad [4]$$

Poměr ( $a_{B0} \cdot a_{D0}/r_0$ ) by měl být lineární funkcí  $a_{B0}$  (všechny body by měly ležet na jedné přímce, nezávisle na hodnotě  $a_{D0}$ ),

Poměr ( $a_{B0} \cdot a_{D0}/r_0$ ) by měl být lineární funkcí  $a_{D0}$  (opět jediná přímka, nezávisle na hodnotě  $a_{B0}$ ),

což není splněno (viz obr. 7-14),

**nárazový mechanismus s povrchovou reakcí jako řídicím dějem tedy nevyhovuje.**



Obr. 7-14 Závislost  $(a_{B0} \cdot a_{D0}/r_0)$  na  $a_{D0}$  a na  $a_{B0}$ .

**Ie) B adsorbovaná, D z plynné fáze**  
**Řídící děj desorpce R**

$$r = \frac{k_{R+} \cdot L \cdot K \cdot \left( a_B \cdot a_D - \frac{a_R}{K} \right)}{1 + K_B \cdot a_B + K \cdot K_R \cdot a_B \cdot a_D}$$

$$r_0 = \frac{k_{R+} \cdot L \cdot K \cdot a_{B0} \cdot a_{D0}}{1 + K_B \cdot a_{B0} + K \cdot K_R \cdot a_{B0} \cdot a_{D0}}$$

$$\frac{a_{D0} \cdot a_{B0}}{r_0} = \frac{1 + K_B \cdot a_{B0}}{k_{R+} \cdot L \cdot K} + \frac{K_R \cdot a_{B0}}{k_{R+} \cdot L} \cdot a_{D0}$$

Při  $a_{B0} = \text{konst}$

[5]

$$\frac{a_{B0} \cdot a_{D0}}{r_0} = \frac{1}{k_{R+} \cdot L \cdot K} + \frac{K_B + K \cdot K_R \cdot a_{D0}}{k_{R+} \cdot L \cdot K} \cdot a_{B0}$$

[7]

**If) D adsorbovaná, B z plynné fáze**  
**Řídící děj desorpce R**

$$r = \frac{k_{R+} \cdot L \cdot K \cdot \left( a_B \cdot a_D - \frac{a_R}{K} \right)}{1 + K_D \cdot a_D + K \cdot K_R \cdot a_B \cdot a_D}$$

$$r_0 = \frac{k_{R+} \cdot L \cdot K \cdot a_{B0} \cdot a_{D0}}{1 + K_D \cdot a_{D0} + K \cdot K_R \cdot a_{B0} \cdot a_{D0}}$$

$$\frac{a_{D0} \cdot a_{B0}}{r_0} = \frac{1}{k_{R+} \cdot L \cdot K} + \frac{K_D + K \cdot K_R \cdot a_{B0}}{k_{R+} \cdot L \cdot K} \cdot a_{D0}$$

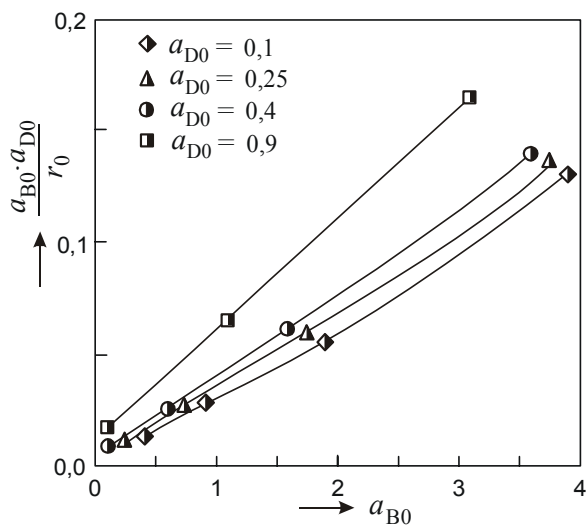
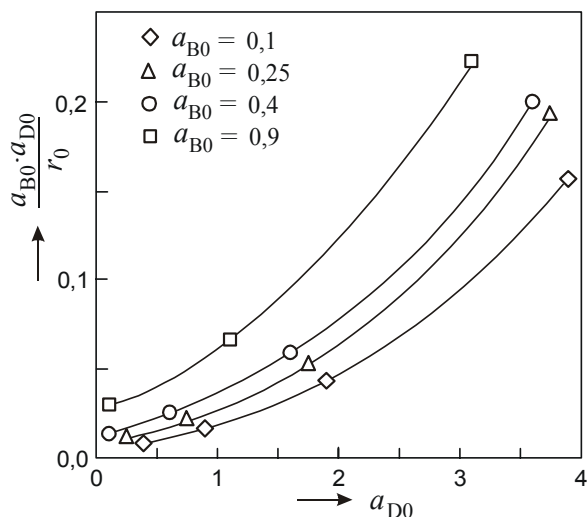
[6]

Při  $a_{D0} = \text{konst}$

$$\frac{a_{B0} \cdot a_{D0}}{r_0} = \frac{1 + K_D \cdot a_{D0}}{k_{R+} \cdot L \cdot K} + \frac{K_R \cdot a_{D0}}{k_{R+} \cdot L} \cdot a_{B0}$$

[8]

Závislost poměru  $(a_{D0}/r_0)$  na  $a_{D0}$  při konstantní  $a_{B0}$  i závislost poměru  $(a_{B0}/r_0)$  na  $a_{B0}$  při konstantní  $a_{D0}$  by měly být lineární. Z obr. 7-15 plyne, že experimentální data těmto předpokladům nevyhovují, navržený mechanismus není vhodný.



Obr. 7-15 Závislost  $(a_{B0} \cdot a_{D0}/r_0)$  na  $a_{D0}$  a na  $a_{B0}$ .

## 2. Adsorpční mechanismus bez disociace

molekuly B a D se adsorbují na dvou sousedních centrech, povrchová reakce probíhá mezi adsorbovanými molekulami za vzniku adsorbovaného produktu a pak následuje desorpce produktu.

### 2a) Řídící děj adsorpce B

$$r = \frac{k_{B+} \cdot L \cdot \left( a_B - \frac{a_R}{K \cdot a_D} \right)}{1 + \frac{K_B \cdot a_R}{K \cdot a_D} + K_D \cdot a_D + K_R \cdot a_R}$$

$$r_0 = \frac{k_{B+} \cdot L \cdot a_{B0}}{1 + K_D \cdot a_{D0}}$$

$$\frac{a_{B0}}{r_0} = \frac{1}{k_{B+} \cdot L} + \frac{K_D}{k_{B+} \cdot L} \cdot a_{D0} \quad [9]$$

Kdyby byla řídicím dějem adsorpce B, ležely by všechny body závislosti  $(a_{B0}/r_0)$  na  $a_{D0}$  na jediné přímce, nezávisle na hodnotě  $a_{B0}$ .

### 2b) Řídící děj adsorpce D

$$r = \frac{k_{D+} \cdot L \cdot \left( a_D - \frac{a_R}{K \cdot a_B} \right)}{1 + \frac{K_D \cdot a_R}{K \cdot a_B} + K_B \cdot a_B + K_R \cdot a_R}$$

$$r_0 = \frac{k_{D+} \cdot L \cdot a_{D0}}{1 + K_B \cdot a_{B0}}$$

$$\frac{a_{D0}}{r_0} = \frac{1}{k_{D+} \cdot L} + \frac{K_B}{k_{D+} \cdot L} \cdot a_{B0} \quad [10]$$

Kdyby byla řídicím dějem adsorpce D, ležely by všechny body závislosti  $(a_{D0}/r_0)$  na  $a_{B0}$  na jediné přímce pro jakoukoliv hodnotu  $a_{D0}$ .

Vzhledem k tomu, že experimentální data tyto požadavky nesplňují (obr. 7-13), **není adsorpce B ani D řídicím dějem.**

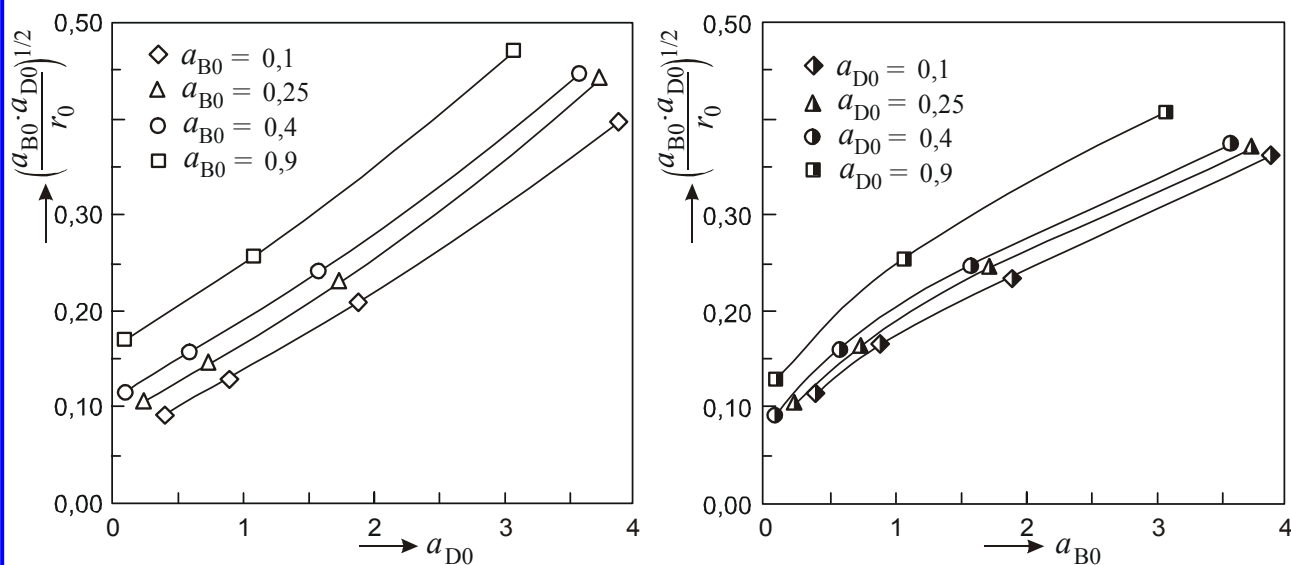
### 2c) Řídící děj povrchová reakce

$$r = \frac{k'_+ \cdot s \cdot L \cdot K_B \cdot K_D \cdot \left( a_B \cdot a_D - \frac{a_R}{K} \right)}{(1 + K_B \cdot a_B + K_D \cdot a_D + K_R \cdot a_R)^2}$$

$$r_0 = \frac{k'_+ \cdot s \cdot L \cdot K_B \cdot K_D \cdot a_{B0} \cdot a_{D0}}{(1 + K_B \cdot a_{B0} + K_D \cdot a_{D0})^2}$$

$$\left( \frac{a_{B0} \cdot a_{D0}}{r_0} \right)^{1/2} = \frac{1}{(k'_+ \cdot s \cdot L \cdot K_B \cdot K_D)^{1/2}} + \left( \frac{K_B}{k'_+ \cdot s \cdot L \cdot K_D} \right)^{1/2} \cdot a_{B0} + \left( \frac{K_D}{k'_+ \cdot s \cdot L \cdot K_B} \right)^{1/2} \cdot a_{D0} \quad [11]$$

Při konstantní  $a_{B0}$  by mělo  $(a_{B0} \cdot a_{D0}/r_0)^{1/2}$  být lineární funkcí  $a_{D0}$ , při konstantní  $a_{D0}$  by  $(a_{B0} \cdot a_{D0}/r_0)^{1/2}$  mělo být lineární funkcí  $a_{B0}$  (viz obr. 7-16), což není splněno, **povrchová reakce mezi adsorbovanými molekulami B a D není řídicím dějem.**



Obr. 7-16 Závislost  $(a_{B0} \cdot a_{D0}/r_0)^{1/2}$  na  $a_{D0}$  a na  $a_{B0}$ .

### 2d) Řídicí děj desorpce R

$$r = \frac{k_{R+} \cdot L \cdot K \cdot \left( a_B \cdot a_D - \frac{a_R}{K} \right)}{1 + K_B \cdot a_B + K_D \cdot a_D + K \cdot K_R \cdot a_B \cdot a_D}$$

$$r_0 = \frac{k_{R+} \cdot L \cdot K \cdot a_{B0} \cdot a_{D0}}{1 + K_B \cdot a_{B0} + K_D \cdot a_{D0} + K \cdot K_R \cdot a_{B0} \cdot a_{D0}}$$

při  $a_{B0} = \text{konst}$   $\frac{a_{B0} \cdot a_{D0}}{r_0} = \frac{1 + K_B \cdot a_{B0}}{k_{R+} \cdot L \cdot K} + \frac{K_D + K \cdot K_R \cdot a_{B0}}{k_{R+} \cdot L \cdot K} \cdot a_{D0}$  [12]

při  $a_{D0} = \text{konst}$   $\frac{a_{B0} \cdot a_{D0}}{r_0} = \frac{1 + K_D \cdot a_{D0}}{k_{R+} \cdot L \cdot K} + \frac{K_B + K \cdot K_R \cdot a_{D0}}{k_{R+} \cdot L \cdot K} \cdot a_{B0}$  [13]

Z obr. 7-15 je patrné, že závislost  $a_{B0} \cdot a_{D0}/r_0$  na  $a_{D0}$  ani na  $a_{B0}$  není lineární, řídicím dějem tedy není desorpce R.

### 3. Adsorpční mechanismus s disociací jedné z výchozích složek

#### 3a) Řídicí děj adsorpce B s disociací

$$r = \frac{k_{B+} \cdot (s/2) \cdot L \cdot \left( a_B - \frac{a_R}{K \cdot a_D} \right)}{\left[ 1 + \left( \frac{K_B \cdot a_R}{K \cdot a_D} \right)^{1/2} + K_D \cdot a_D + K_R \cdot a_R \right]^2}$$

$$r_0 = \frac{k_{B+} \cdot (s/2) \cdot L \cdot a_{B0}}{\left[ 1 + K_D \cdot a_{D0} \right]^2}$$

$$\left( \frac{a_{B0}}{r_0} \right)^{1/2} = \frac{1}{(k_{B+} \cdot \frac{s}{2} \cdot L)^{1/2}} + \frac{K_D}{(k_{B+} \cdot \frac{s}{2} \cdot L)^{1/2}} \cdot a_{D0}$$
 [14]

Kdyby byla řídicím dějem adsorpce B s disociací, představovala by závislost  $(a_{B0}/r_0)^{1/2}$  na  $a_{D0}$  jedinou přímkou pro všechny hodnoty  $a_{B0}$ .

Jak je patrné z obr. 7-17, nejsou tyto předpoklady splněny

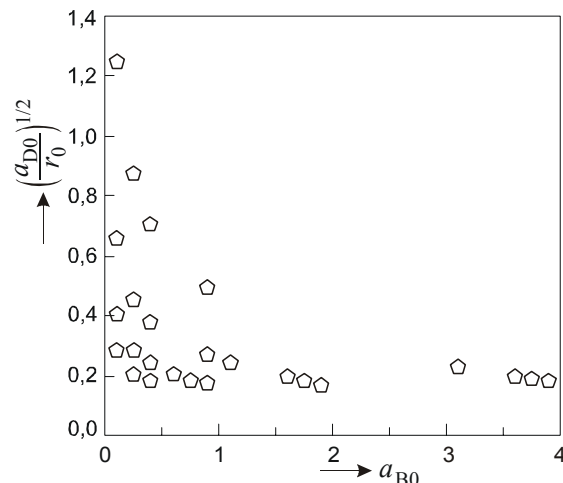
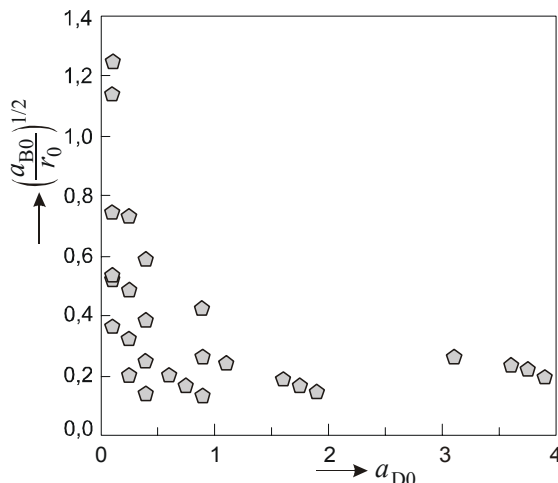
#### 3b) Řídicí děj adsorpce D s disociací

$$r = \frac{k_{D+} \cdot (s/2) \cdot L \cdot \left( a_D - \frac{a_R}{K \cdot a_B} \right)}{\left[ 1 + K_B \cdot a_B + \left( \frac{K_D \cdot a_R}{K \cdot a_B} \right)^{1/2} + K_R \cdot a_R \right]^2}$$

$$r_0 = \frac{k_{D+} \cdot (s/2) \cdot L \cdot a_{D0}}{\left[ 1 + K_B \cdot a_{B0} \right]^2}$$

$$\left( \frac{a_{D0}}{r_0} \right)^{1/2} = \frac{1}{(k_{D+} \cdot \frac{s}{2} \cdot L)^{1/2}} + \frac{K_B}{(k_{D+} \cdot \frac{s}{2} \cdot L)^{1/2}} \cdot a_{B0}$$
 [15]

Za předpokladu řídicího děje adsorpce D s disociací by pro všechny hodnoty  $a_{D0}$  spadaly body závislosti  $(a_{D0}/r_0)^{1/2}$  na  $a_{B0}$  na jedinou přímku.



Obr. 7-17 Závislost  $(a_{B0}/r_0)^{1/2}$  na  $a_{D0}$  a  $(a_{D0}/r_0)^{1/2}$  na  $a_{B0}$ .

### 3c) Řídicí děj povrchová reakce

mezi molekulou B adsorbovanou na jednom centru a dvěma fragmenty disociované D, adsorbovanými na dvou sousedních centrech

$$r = \frac{k'_+ \cdot s \cdot (s-1) \cdot L \cdot K_B \cdot K_D \cdot \left( a_B \cdot a_D - \frac{a_R}{K} \right)}{\left[ 1 + K_B \cdot a_B + \sqrt{K_D \cdot a_D} + K_R \cdot a_R \right]^3}$$

$$r_0 = \frac{k'_+ \cdot s \cdot (s-1) \cdot L \cdot K_B \cdot K_D \cdot a_{B0} \cdot a_{D0}}{\left[ 1 + K_B \cdot a_{B0} + \sqrt{K_D \cdot a_{D0}} \right]^3}$$

$$\left( \frac{a_{B0} \cdot a_{D0}}{r_0} \right)^{1/3} = \frac{1}{\alpha} + \frac{K_B}{\alpha} \cdot a_{B0} + \frac{K_D^{1/2}}{\alpha} \cdot a_{D0}^{1/2} \quad [16]$$

### 3d) Řídicí děj povrchová reakce

mezi molekulou D adsorbovanou na jednom centru a dvěma fragmenty disociované B, adsorbovanými na dvou sousedních centrech

$$r = \frac{k'_+ \cdot s \cdot (s-1) \cdot L \cdot K_B \cdot K_D \cdot \left( a_B \cdot a_D - \frac{a_R}{K} \right)}{\left[ 1 + \sqrt{K_B \cdot a_B} + K_D \cdot a_D + K_R \cdot a_R \right]^3}$$

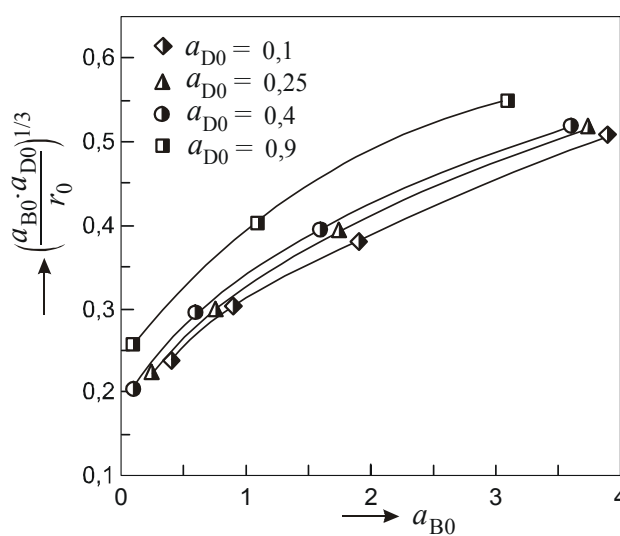
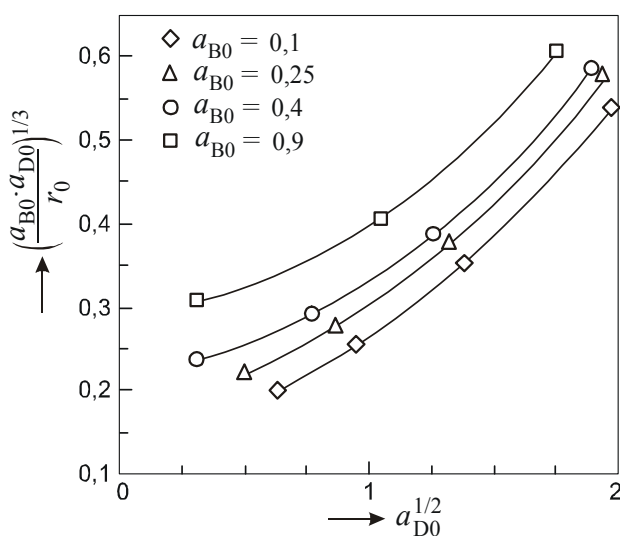
$$r_0 = \frac{k'_+ \cdot s \cdot (s-1) \cdot L \cdot K_B \cdot K_D \cdot a_{B0} \cdot a_{D0}}{\left[ 1 + \sqrt{K_B \cdot a_{B0}} + K_D \cdot a_{D0} \right]^3}$$

$$\left( \frac{a_{B0} \cdot a_{D0}}{r_0} \right)^{1/3} = \frac{1}{\alpha} + \frac{K_B^{1/2}}{\alpha} \cdot a_{B0}^{1/2} + \frac{K_D}{\alpha} \cdot a_{D0} \quad [17]$$

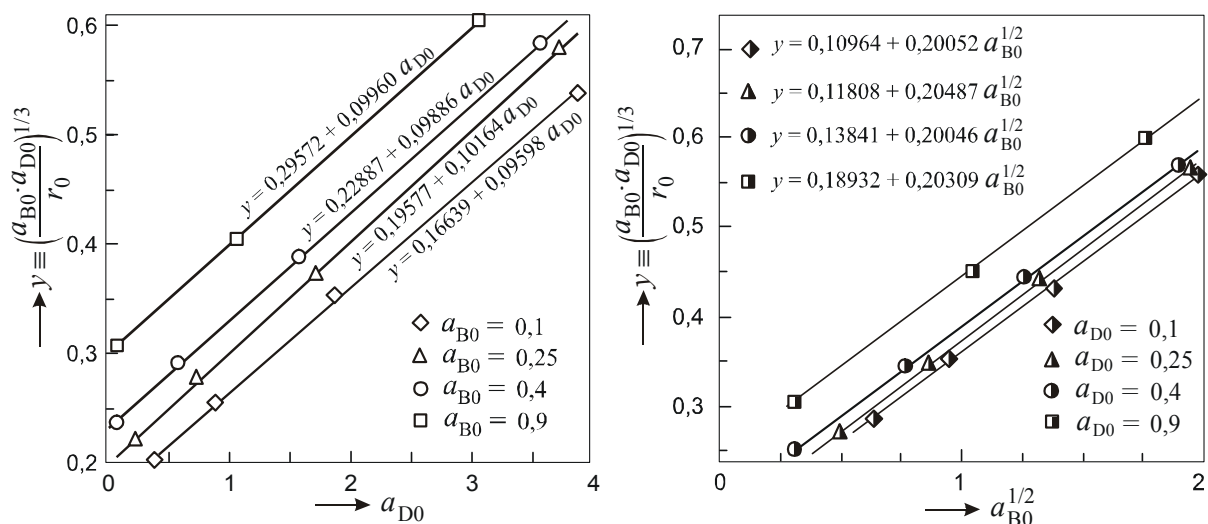
$$\text{kde } \alpha = (k'_+ \cdot s \cdot (s-1) \cdot L \cdot K_B \cdot K_D)^{1/3}.$$

Z obr. 7-18 je patrné, že řídicím dějem není povrchová reakce mezi molekulou B adsorbovanou na jednom centru a dvěma fragmenty disociované D, adsorbovanými na dvou sousedních centrech, neboť závislosti  $(a_{B0} \cdot a_{D0}/r_0)^{1/3}$  na  $a_{B0}$  za konstantní  $a_{D0}$  ani na  $a_{D0}^{1/2}$  za konstantní  $a_{B0}$  nejsou lineární.

Závislosti  $(a_{B0} \cdot a_{D0}/r_0)^{1/3}$  na  $a_{D0}$  za konstantní  $a_{B0}$  i na  $a_{B0}^{1/2}$  za konstantní  $a_{D0}$  obr. 7-19 jsou lineární se stejnými směrnici. Je tedy možno předpokládat, že **reakce probíhá adsorpčním mechanismem, jehož řídicím dějem je povrchová reakce mezi molekulou D adsorbovanou na jednom centru a dvěma fragmenty disociované B, adsorbovanými na dvou sousedních centrech**



Obr. 7-18 Závislost  $(a_{B0} \cdot a_{D0}/r_0)^{1/3}$  na  $a_{B0}$  za konstantní  $a_{D0}$  a na  $a_{D0}^{1/2}$  za konstantní  $a_{B0}$ .



Obr. 7-19 Závislost  $(a_{B0} \cdot a_{D0})^{1/3}$  na  $a_{D0}$  za konstantní  $a_{B0}$  a na  $a_{B0}^{1/2}$  za konstantní  $a_{D0}$ .

### 3e) Řídicí děj desorpce R

Pro tento případ platí stejné vztahy, jaké byly odvozeny pro případ **2d**, obr. 7-15

#### STANOVENÍ KONSTANT RYCHLOSTNÍ ROVNICE

Pro konstantní hodnoty  $a_{B0}$  má linearizovaná rychlostní rovnice tvar

$$y \equiv \left( \frac{a_{B0} \cdot a_{D0}}{r_0} \right)^{1/3} = \frac{1}{\alpha} + \underbrace{\frac{K_B^{1/2}}{\alpha} \cdot a_{B0}^{1/2}}_M + \underbrace{\frac{K_D}{\alpha}}_N \cdot a_{D0} = M + N \cdot a_{D0} \quad [18]$$

a pro konstantní hodnoty  $a_{D0}$  platí

$$y \equiv \left( \frac{a_{B0} \cdot a_{D0}}{r_0} \right)^{1/3} = \underbrace{\frac{1}{\alpha} + \frac{K_D}{\alpha} \cdot a_{D0}}_P + \underbrace{\frac{K_B^{1/2}}{\alpha}}_Q \cdot a_{B0}^{1/2} = P + Q \cdot a_{B0}^{1/2} \quad [19]$$

Lineární regresí experimentálních dat byly získány tyto hodnoty  $M$  a  $N$  při čtyřech hodnotách  $a_{B0}$  a hodnoty  $P$  a  $Q$  při čtyřech hodnotách  $a_{D0}$ :

$a_{B0}$	$M$	$N$	$a_{D0}$	$P$	$Q$
0,1	0,16639	0,09598	0,1	0,10964	0,20052
0,25	0,19577	0,10164	0,25	0,11808	0,20487
0,4	0,22887	0,09886	0,4	0,13841	0,20046
0,9	0,29572	0,09960	0,9	0,18932	0,20309

Směrnice závislostí [18] a [19] jsou v mezích experimentálních chyb konstantní,

$$N = \frac{K_D}{\alpha} = 0,09902 \quad \text{a} \quad Q = \frac{K_B^{1/2}}{\alpha} = 0,202235 \quad [20] \text{ a } [21]$$

a jak plyne ze vztahu [18], je  $M$  lineární funkcí  $a_{B0}^{1/2}$  a podle vztahu [19] je  $P$  lineární funkcí  $a_{D0}$ . Z obr. 7-20 je patrné, že požadavek lineariry je splněn. Lineární regresí údajů uvedených v předcházející tabulce dostaneme

$$P = \frac{1}{\alpha} + \frac{K_D}{\alpha} \cdot a_{D0} = 0,09656 + 0,10256 \cdot a_{D0} \quad [22]$$

$$M = \frac{1}{\alpha} + \frac{K_B^{1/2}}{\alpha} \cdot a_{B0}^{1/2} = 0,09704 + 0,20797 \cdot a_{B0}^{1/2} \quad [23]$$

Obě závislosti, [22] i [23], mají stejný úsek na ordinátě,  $1/\alpha$ , jehož střední hodnota je

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{0,09704 + 0,09656}{2} = 0,0968$$

Z průměru hodnoty  $N$  a směrnice rovnice [22], které jsou obě rovny  $K_D/\alpha$ , vypočteme hodnotu konstanty  $K_D$ :

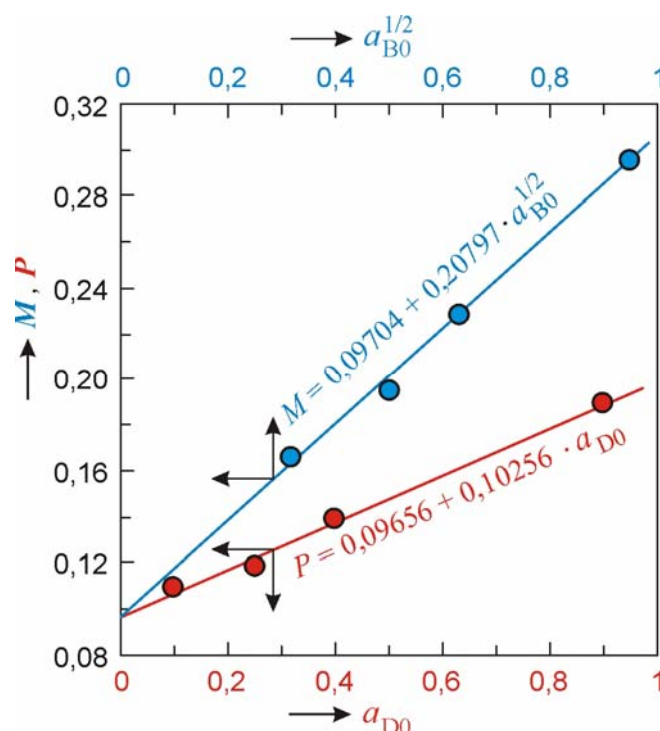
$$\frac{K_D}{\alpha} = \frac{0,09902 + 0,10256}{2} = 0,10079 \quad \Rightarrow \quad K_D = \frac{0,10079}{0,0968} = 1,0412$$

Ze směrnice závislosti [23] vypočteme hodnotu konstanty  $K_B$ :

$$K_B = \left( \frac{0,20797}{1/\alpha} \right)^2 = \left( \frac{0,20797}{0,0968} \right)^2 = 4,616$$

Známe-li nyní hodnoty  $K_B$ ,  $K_D$  a  $\alpha$ , vypočteme zbývající konstanty:

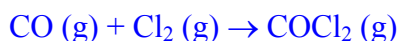
$$k'_+ \cdot s \cdot (s-1) \cdot L = \frac{\alpha^3}{K_B \cdot K_D} = \frac{(1/0,0968)^3}{4,616 \cdot 1,0412} = 229,4 \text{ mol h}^{-1} (\text{kg}_{\text{kat}})^{-1}$$



Obr. 7-20 Stanovení kinetických parametrů

### Příklad 7-3 Kinetická analýza heterogenních reakcí

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



při teplotě 30,6°C a atmosférickém tlaku (101,325 kPa) 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. Předpokládejte ideální chování všech plynných složek.

(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). Standardní stav: ideální plyn při teplotě soustavy a tlaku  $p^{\text{st}} = 101,325 \text{ kPa}$ .

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

Rychlost reakce 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

#### Řešení:

Adsorpce CO a adsorpce Cl<sub>2</sub> probíhají rovnovážně: ( $r_{\text{CO}} = 0$  a  $r_{\text{Cl}_2} = 0$ ), takže platí

$$c_{\text{CO}} = K_{\text{CO}} \cdot a_{\text{CO}} \cdot c_n \quad [1]$$

a

$$c_{\text{Cl}_2} = K_{\text{Cl}_2} \cdot a_{\text{Cl}_2} \cdot c_n \quad [2]$$

Jednosměrná povrchová reakce je řídicí děj:

$$r = r'_+ = k'_+ \cdot \frac{S}{L} \cdot c_{\text{CO}} \cdot c_{\text{Cl}_2} \quad [3]$$

Desorpce COCl<sub>2</sub> probíhá rovnovážně ( $r_{\text{COCl}_2} = 0$ ):

$$c_{\text{COCl}_2} = K_{\text{COCl}_2} \cdot a_{\text{COCl}_2} \cdot c_n \quad [4]$$

Koncentraci neobsazených center vyjádříme z bilance

$$L = c_n + c_{\text{CO}} + c_{\text{Cl}_2} + c_{\text{COCl}_2} = c_n \cdot (1 + K_{\text{CO}} \cdot a_{\text{CO}} + K_{\text{Cl}_2} \cdot a_{\text{Cl}_2} + K_{\text{COCl}_2} \cdot a_{\text{COCl}_2}) \quad [5]$$

Pro celkovou rychlost pak platí

$$r = r'_+ = k'_+ \cdot \frac{S}{L} \cdot (K_{\text{CO}} \cdot a_{\text{CO}} \cdot c_n) \cdot (K_{\text{Cl}_2} \cdot a_{\text{Cl}_2} \cdot c_n) \quad [6]$$

$$r = r' = k'_+ \cdot \frac{S}{L} \cdot (K_{\text{CO}} \cdot a_{\text{CO}} \cdot c_n) \cdot (K_{\text{Cl}_2} \cdot a_{\text{Cl}_2} \cdot c_n) = \frac{k'_+ \cdot \frac{S}{L} \cdot K_{\text{CO}} \cdot K_{\text{Cl}_2} \cdot a_{\text{CO}} \cdot a_{\text{Cl}_2} \cdot L^2}{(1 + K_{\text{CO}} \cdot a_{\text{CO}} + K_{\text{Cl}_2} \cdot a_{\text{Cl}_2} + K_{\text{COCl}_2} \cdot a_{\text{COCl}_2})^2}$$



$$r = r' = \frac{k'_+ \cdot s \cdot L \cdot K_{\text{CO}} \cdot K_{\text{Cl}_2} \cdot a_{\text{CO}} \cdot a_{\text{Cl}_2}}{(1 + K_{\text{CO}} \cdot a_{\text{CO}} + K_{\text{Cl}_2} \cdot a_{\text{Cl}_2} + K_{\text{COCl}_2} \cdot a_{\text{COCl}_2})^2} \quad [7]$$

Za předpokladu ideálního chování plynných složek je  $a_i = \frac{p_i}{p^{\text{st}}}$  a podle předběžných studií je

$$K_{\text{CO}} \ll K_{\text{Cl}_2}, K_{\text{COCl}_2} \quad [8]$$

takže rychlostní rovnice má tvar

$$r = r' = \frac{k'_+ \cdot s \cdot L \cdot K_{\text{CO}} \cdot K_{\text{Cl}_2} \cdot \frac{p_{\text{CO}}}{p^{\text{st}}} \cdot \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^{\text{st}}}}{(1 + K_{\text{Cl}_2} \cdot \frac{p_{\text{Cl}_2}}{p^{\text{st}}} + K_{\text{COCl}_2} \cdot \frac{p_{\text{COCl}_2}}{p^{\text{st}}})^2} \quad [9]$$

Výslednou rychlostní rovnici upravíme do lineárního tvaru (7.68)

$$1 + \underbrace{\frac{K_{\text{Cl}_2}}{p^{\text{st}}}}_A \cdot p_{\text{Cl}_2} + \underbrace{\frac{K_{\text{COCl}_2}}{p^{\text{st}}}}_B \cdot p_{\text{COCl}_2} = \underbrace{\frac{(k'_+ \cdot s \cdot L \cdot K_{\text{CO}} \cdot K_{\text{Cl}_2})^{1/2}}{p^{\text{st}}}}_C \cdot \left( \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{r} \right)^{1/2} \quad [10]$$

a po dosažení experimentálních dat dostaneme tři rovnice pro konstanty  $A$ ,  $B$  a  $C$ :

$$1 + A \cdot 35,2 + B \cdot 22,6 = C \cdot \left( \frac{40,6 \cdot 35,2}{0,00414} \right)^{1/2} = C \cdot 587,536$$

$$1 + A \cdot 32,0 + B \cdot 35,6 = C \cdot \left( \frac{31,0 \cdot 32,0}{0,00241} \right)^{1/2} = C \cdot 641,575$$

$$1 + A \cdot 60,8 + B \cdot 20,6 = C \cdot \left( \frac{17,9 \cdot 60,8}{0,002} \right)^{1/2} = C \cdot 737,672$$

Z hodnot konstant  $A$ ,  $B$  a  $C$  vypočteme adsorpční konstanty  $K_{\text{Cl}_2}$ ,  $K_{\text{COCl}_2}$  a souhrnnou konstantu  $k'_+ \cdot s \cdot L \cdot K_{\text{CO}}$ :

$$A = 0,0267 \text{ kPa}^{-1} = \frac{K_{\text{Cl}_2}}{p^{\text{st}}} \Rightarrow K_{\text{Cl}_2} = 0,0267 \cdot 101,325 = 2,7054$$

$$B = 0,02416 \text{ kPa}^{-1} = \frac{K_{\text{COCl}_2}}{p^{\text{st}}} \Rightarrow K_{\text{COCl}_2} = 0,02416 \cdot 101,325 = 2,448$$

$$C = 4,23115 \cdot 10^{-3} \text{ (mol h}^{-1} \text{ (g}_{\text{kat}})^{-1})^{1/2} \text{ kPa}^{-1} = \frac{(k'_+ \cdot s \cdot L \cdot K_{\text{CO}} \cdot K_{\text{Cl}_2})^{1/2}}{p^{\text{st}}}$$

$$k'_+ \cdot s \cdot L \cdot K_{\text{CO}} = \frac{(C \cdot p^{\text{st}})^2}{K_{\text{Cl}_2}} = \frac{(4,23115 \cdot 10^{-3} \cdot 101,325)^2}{2,7054} = 0,068 \text{ mol h}^{-1} \text{ (g}_{\text{kat}})^{-1}$$

Rychlostní rovnice má tvar

$$r = \frac{0,184 \cdot p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{Cl}_2}}{(101,325 + 2,7054 \cdot p_{\text{Cl}_2} + 2,448 \cdot p_{\text{COCl}_2})^2}$$

## 7.6 INTEGRACE RYCHLOSTNÍCH ROVNIC

Integrované rychlostní rovnice pro přeměnu v průtočném katalytickém reaktoru za ustáleného stavu je možno odvodit podobně jako u homogenních reakcí. Pro diferenciální úsek reaktoru, který obsahuje množství katalyzátoru  $dW$ , na němž zreagovalo  $dn_K$  molů klíčové složky, platí

$$-F \cdot dn_K = r_K \cdot dW \quad (7.69)$$

kde  $F$  je rychlost nástřiku – hmotnost za jednotku času,

$W$  hmotnost katalyzátoru v reaktoru,

$r_K$  rychlost reakce – látkové množství klíčové složky zreagované na jednotkové hmotnosti katalyzátoru za jednotku času

$n_K$  látkové množství klíčové složky v jednotce hmotnosti nástřiku

Z hmotnostní bilance vyjádříme zreagované látkové množství

$$n_K = n_{K,0} - \alpha_K \cdot n_{K,0}, \quad dn_K = -n_{K,0} \cdot d\alpha_K \quad (7.70)$$

kde  $\alpha_K$  je stupeň přeměny klíčové složky. Integrací rovnice (7.69) za konstantního nástřiku dostaneme pro reaktor s pístovým tokem

$$\frac{W}{F} = n_{K,0} \int_0^{\alpha_K} \frac{d\alpha_K}{r_K} \quad (7.71)$$

Aby bylo možno vyhodnotit integrál na pravé straně, je třeba vyjádřit reakční rychlost jako funkci přeměny klíčové složky. Je-li vliv difuze a převodu hmoty v objemové fázi zanedbatelný a řídicím dějem je některý z chemických pochodů, dosazují se za  $r_K$  výrazy, jejichž odvození bylo ukázáno v předchozích odstavcích. Integrovaných rychlostních rovnic se na rozdíl od homogenních reaktorů používá relativně málo, protože analytické řešení integrálu je vzhledem k větší složitosti výrazů pro reakční rychlost možné pouze u jednoduchých reakcí. Ze stejného důvodu se integrace provádí většinou numericky nebo graficky.

Pro ideálně promíchávaný katalytický reaktor z obdobné bilance jako u homogenních reaktorů plyne

$$\frac{W}{F} = n_{K,0} \cdot \frac{\alpha_K}{r_K} \quad (7.72)$$

### Příklad 7-4 Průtočný katalytický reaktor

Pro reakci  $C(s) + CO_2(g) = CO(g)$ , navrhuje Lewis a spol. [Ind.Eng.Chem. 41, 1227 (1949)] rychlostní rovnici

$$r = \frac{k \cdot p_{CO_2}}{1 + K_{CO} \cdot p_{CO} + K_{CO_2} \cdot p_{CO_2}} \quad [1]$$

kde  $r$  je rychlost rozkladu  $CO_2$  v  $\text{mol min}^{-1} (\text{g}_{\text{uhlí}})^{-1}$

$k = 3,75 \cdot 10^{-9} \text{ mol min}^{-1} \text{ Pa}^{-1} (\text{g}_{\text{uhlí}})^{-1}$  je efektivní konstanta, která zahrnuje rychlostní konstantu řídicího děje

$p_i$  parciální tlak ( $i = CO_2$  nebo  $CO$ ) v Pa

$K_{CO_2} = 7,9 \cdot 10^{-6} \text{ Pa}^{-1}$ ,  $K_{CO} = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}^{-1}$  rovnovážné adsorpční konstanty

Do reaktoru, který je naplněn uhlíkem o hmotnosti 1,152 kg, je přiváděn nástřik 13,2 mol  $CO$  + 1,2 mol  $CO_2$  + 0,036 mol  $N_2$  za hodinu. Pochod probíhá při konstantní teplotě 955°C a tlaku 113,5 kPa. Vypočítejte kolik procent  $CO_2$  se přemění na  $CO$ ,

- (a) v ocelovém trubkovém reaktoru (průměr 4,5 cm, délka 2,1 m), v němž je možno předpokládat, že při průchodu plynů vrstvou pevné látky nedochází k podélnému promíchávání a tlakový spád v reaktoru je zanedbatelný,  
 (b) v dokonale promíchávaném reaktoru.

#### Řešení:

Nástřik:  $(n_{CO_2})_0 \cdot F = 13,2 \text{ mol h}^{-1}$

$(n_{CO})_0 \cdot F = 1,2 \text{ mol h}^{-1}$

$(n_{N_2})_0 \cdot F = 0,036 \text{ mol h}^{-1}$

( $F$  je hmotnost nástřiku za jednotku času,

$n_i$  jsou vztažena na jednotku hmotnosti nástřiku)

Bilance:  $n_{\text{CO}_2} \cdot F = (n_{\text{CO}_2})_0 \cdot F \cdot (1-\alpha) = 13,2 \cdot (1-\alpha)$   
 $n_{\text{CO}} \cdot F = (n_{\text{CO}})_0 \cdot F + 2 (n_{\text{CO}_2})_0 \cdot F \cdot \alpha = 1,2 + 2 \cdot 13,2 \cdot \alpha$   
 $n_{\text{N}_2} \cdot F = (n_{\text{N}_2})_0 \cdot F = 0,036$   
 $n \cdot F = n_{\text{CO}} \cdot F + n_{\text{CO}_2} \cdot F + n_{\text{N}_2} \cdot F = 13,2 \cdot (1-\alpha) + 1,2 + 2 \cdot 13,2 \cdot \alpha + 0,036 = 14,436 + 13,2 \cdot \alpha$

$$\alpha = \frac{(n_{\text{CO}_2})_0 \cdot F - n_{\text{CO}_2} \cdot F}{(n_{\text{CO}_2})_0 \cdot F}$$

(a) **Reaktor s pístovým tokem**

$$\frac{W}{F} = (n_{\text{CO}_2})_0 \cdot \int_0^\alpha \frac{1 + K_{\text{CO}} \cdot p_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CO}_2}}{k \cdot p_{\text{CO}_2}} d\alpha$$

$$k \cdot \frac{W}{(n_{\text{CO}_2})_0 \cdot F} = \int_0^\alpha \left( \frac{1}{p_{\text{CO}_2}} + K_{\text{CO}} \cdot \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} + K_{\text{CO}_2} \right) d\alpha$$

kde  $k = 3,75 \cdot 10^{-9} \text{ mol min}^{-1} \text{ Pa}^{-1} (\text{g}_{\text{uhlí}})^{-1}$ ,  $W = 1,152 \text{ kg} = 1152 \text{ g}$   
 $(n_{\text{CO}_2})_0 \cdot F = 13,2 \text{ mol h}^{-1} = 0,22 \text{ mol min}^{-1}$ ,  $p = 113,5 \text{ kPa} = 1,135 \cdot 10^5 \text{ Pa}$

Parciální tlaky:

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{n_{\text{CO}_2} \cdot F}{n \cdot F} \cdot p = \frac{13,2 \cdot (1-\alpha)}{14,436 + 13,2 \cdot \alpha} \cdot p, \quad p_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{CO}} \cdot F}{n \cdot F} \cdot p = \frac{1,2 + 26,4 \cdot \alpha}{14,436 + 13,2 \cdot \alpha} \cdot p$$

$$3,75 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{1152}{0,22} = \int_0^\alpha \left( \frac{14,436 + 13,2 \cdot \alpha}{13,2 \cdot (1-\alpha) p} + 3,6 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1,2 + 26,4 \cdot \alpha}{13,2 \cdot (1-\alpha)} + 7,9 \cdot 10^{-6} \right) d\alpha$$

Rozměrová analýza:  $\left[ (\text{mol min}^{-1} \text{ Pa}^{-1} (\text{g}_{\text{uhlí}})^{-1}) \cdot \frac{(\text{g}_{\text{uhlí}})}{(\text{mol min}^{-1})} \right] = [\text{Pa}^{-1}]$

$$1,96364 \cdot 10^{-5} = \int_0^\alpha \left( \frac{14,436 + 13,2 \cdot \alpha}{13,2 \cdot (1-\alpha) p} + 3,6 \cdot 10^{-5} \cdot \frac{1,2 + 26,4 \cdot \alpha}{13,2 \cdot (1-\alpha)} + 7,9 \cdot 10^{-6} \right) d\alpha$$

Integrál na pravé straně může být vyhodnocen analyticky. Zkusmým řešením výsledné rovnice

$$1,96364 \cdot 10^{-5} = -9,37189 \cdot 10^{-5} \ln(1-\alpha) - 7,29106 \cdot 10^{-5} \cdot \alpha$$

dostaneme pro stupeň přeměny oxidu uhličitého hodnotu  $\alpha = 0,4109$

**V trubkovém reaktoru s pístovým tokem se přemění 41,09 % CO<sub>2</sub> na CO.**

(b) **Reaktor s promíchávaným obsahem** platí rovnice (7.72), která má pro uvažovaný případ tvar

$$\frac{W}{F} = (n_{\text{CO}_2})_0 \cdot \alpha \cdot \frac{1 + K_{\text{CO}} \cdot p_{\text{CO}} + K_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{CO}_2}}{k \cdot p_{\text{CO}_2}}$$

Po úpravě a dosazení

$$3,75 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{1152}{0,22} = \frac{14,436 \cdot \alpha + 13,2 \cdot \alpha^2}{13,2 \cdot (1-\alpha) p} + 3,6 \cdot 10^{-5} \cdot \alpha \cdot \frac{1,2 + 26,4 \cdot \alpha}{13,2 \cdot (1-\alpha)} + 7,9 \cdot 10^{-6} \cdot \alpha$$

dostaneme pro stupeň přeměny kvadratickou rovnici

$$8,5493 \cdot \alpha^2 + 53,387 \cdot \alpha - 25,92 = 0$$

Odtud  $\alpha = 0,3208$  (druhý kořen je záporný)

**V promíchávaném reaktoru se přemění 32,08 % CO<sub>2</sub> na CO.**