



FKITMCMXIX

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije



6. KINETIKA I MEHANIZAM HETEROGENO - KATALITIČKIH REAKCIJA

KATALIZA I KATALIZATORI

- Za dobro razumijevanje procesa važno je postojanje odgovarajućeg **kinetičkog modela** kojim se opisuje utjecaj procesnih uvjeta (varijabli), kao što su temperatura, koncentracija, tlak, pH i sl. na brzinu kemijske reakcije
- Poznavanje termodinamike i kinetike i ključnih fizičko-kemijskih značajki katalizatora neophodno je za **izbor i dizajniranje kemijskog reaktora te projektiranje cjelokupnog postrojenja**
- Razumijevanje hidrodinamike, procesa prijenosa tvari i energije i kinetike potrebno je za **pravilan izbor procesnih uvjeta, procesnih uređaja i načina njihovog rada** (kontinuiran, diskontinuiran)
- Stvarne konstante brzine kemijskih reakcija ne mijenjaju se s promjenom veličine i tipa procesnog uređaja, za razliku od brzina fizičkih procesa prijenosa tvari i topline koje o tome zavise!

Način izražavanja brzine reakcije u heterogenoj katalizi

- TOF (engl. *turnover frequency*) - **s obzirom na broj katalitički aktivnih centara**

$$r_A = \frac{1}{n} \frac{dN}{dt}$$

- n- broj aktivnih centara na površini katalizatora
- N – broj molova reaktanata koji sudjeluju u reakciji
- t- vrijeme

- izražavanje brzine reakcije po jedinici volumena krute faze (r_v), po **jedinici površine krute faze (r_s)** ili po **jedinici mase krutine odn. katalizatora (r_m)**

$$r_v = \frac{1}{V} \frac{dN}{dt}$$

$$r_s = \frac{1}{S} \frac{dN}{dt}$$

$$r_m = \frac{1}{m} \frac{dN}{dt}$$

- izražavanje brzine reakcije po jediničnom volumenu fluida i jediničnom volumenu reaktora (najčešće u praksi)

- Uobičajeni izrazi za brzinu kemijske reakcije:

$$r_i = k_i f(C_A)$$

k_i – konstanta brzine (gotovo uvijek zavisi o temperaturi, a može zavisi o ukupnom tlaku i dr. varijablama, iako u manjoj mjeri)

$f(C_A)$ - funkcijska zavisnost o koncentraciji

Pri izboru/izvođenju kinetičkog modela treba voditi računa o sljedećim čimbenicima:

- Izboru katalizatora i usporedbi selektivnosti i aktivnosti različitih katalizatora pri optimalnim uvjetima njihovog rada
- Određivanju glavnih i sporednih produkata reakcije
- Određivanju optimalne veličine i strukture zrna katalizatora te mase katalizatora potrebne za postizanje određene konverzije i selektivnosti
- Dinamici procesa i određivanju načina rada reaktora u nestacionarnim uvjetima
- Određivanju utjecaja fizičkih procesa prijenosa tvari i topline na brzinu kemijske reakcije i selektivnost s obzirom na očekivane produkte kao i određivanju reakcijskog područja
- Izboru tipa reaktora i načina rada koji osigurava postizanje optimalnih uvjeta rada

- **Kinetika reakcije** važna je i za sagledavanje **reakcijskog mehanizma** koji se treba zasnivati na dostupnim informacijama o kemizmu reakcije, kinetičkim eksperimentima u stacionarnim i nestacionarnim uvjetima rada, poznavanju fizičkih podataka, podacima koji se odnose na površinu krutina i poznavanju teorije (stvarne fizičke slike procesa)

Kemijski reaktori – procesni uređaji u kojima se provode kemijske reakcije

- *homogeni reaktori (KR, PKR, CR)*

homogeni reaktori u plinskoj fazi (G)

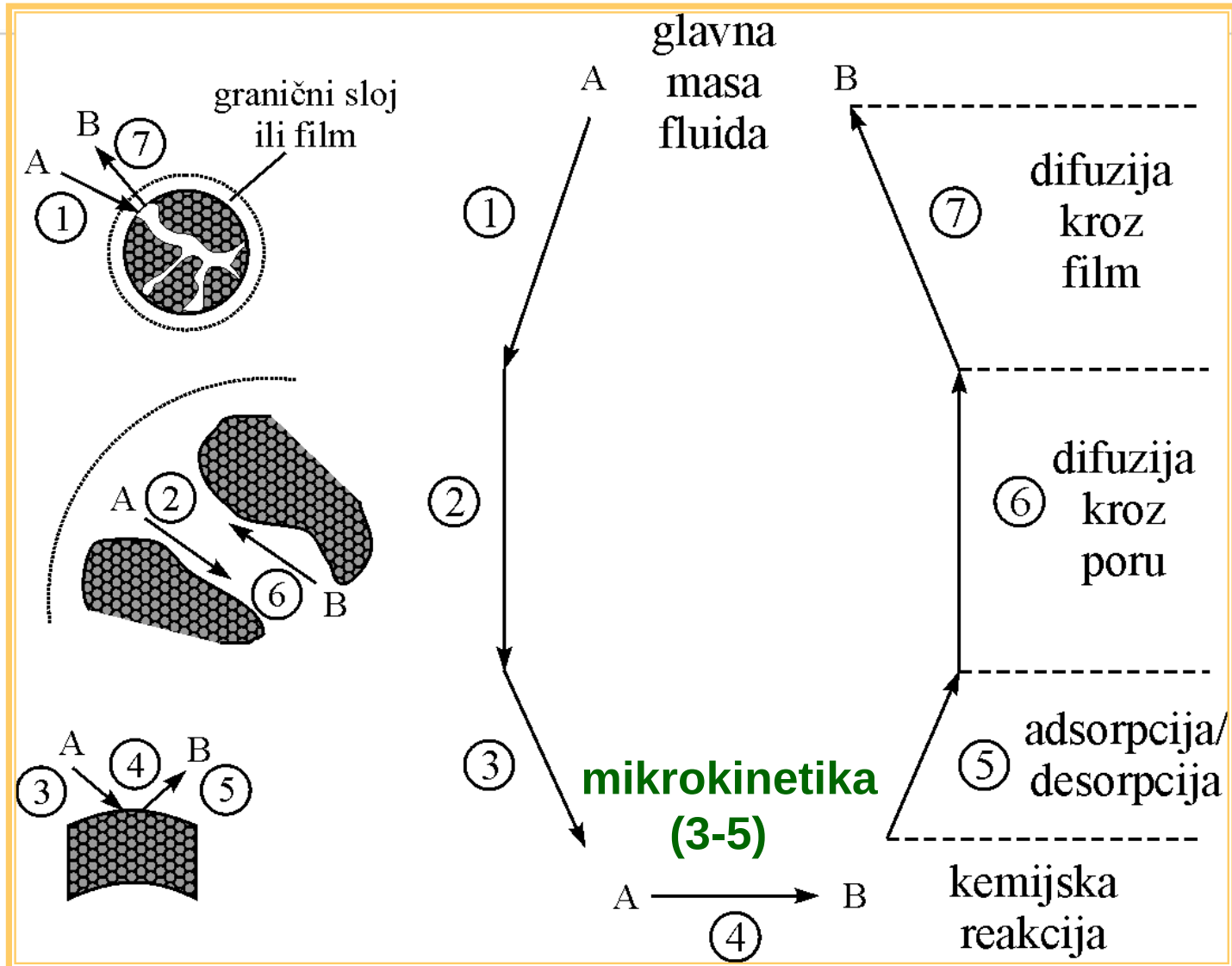
homogeni reaktori u kapljevitoj fazi (L)

- *heterogeni reaktori (KR, PKR, CR)*

kapljevina –krutina (L-S), plin-krutina (G-S)

kapljevina –plin (L-G), kapljevina-plin-krutina (L-G-S)

makrokinetika (1-7)



- empirijski kinetički izrazi
- mehanistički kinetički izrazi

Izgled kinetičkog izraza zavisi o:

- broju reaktanata koji sudjeluju u reakciji:

monomolekularna reakcija

bimolekularna reakcija ...

- načinu adsorpcije reaktanta/reaktanata na površini katalizatora

L-H (Langmuir- Hinshelwoodov) mehanizam, mehanizam na 2 aktivna centra (isti ili različiti)

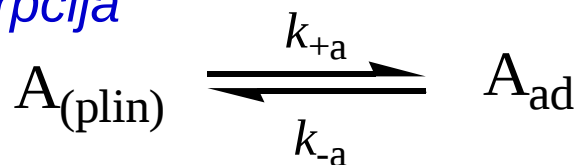
E-R (Eley-Ridealov) mehanizam, mehanizam na 1 aktivnom centru

princip mikroskopske reverzibilnosti
pretpostavka stac. stanja, $\frac{d\theta}{dt} = 0$

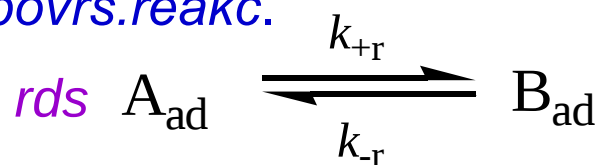
Kinetički izraz za monomolekularnu reakciju

A → B

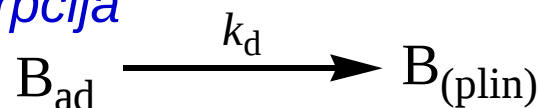
adsorpcija



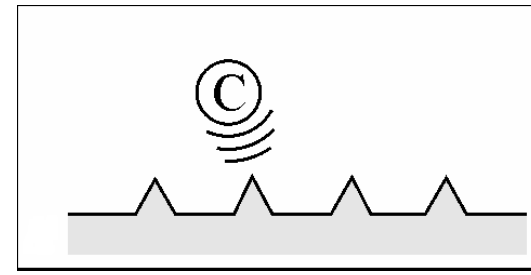
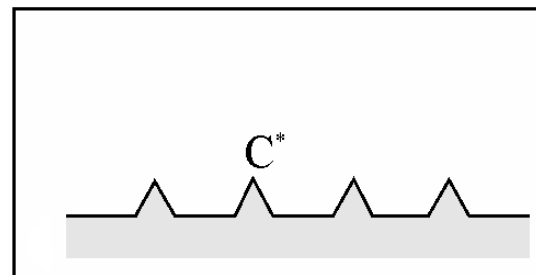
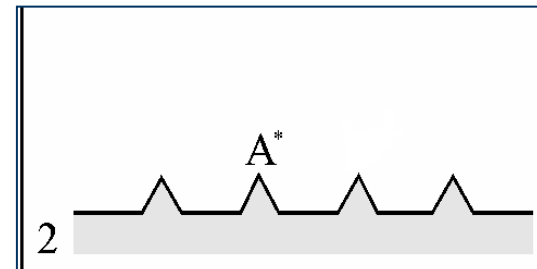
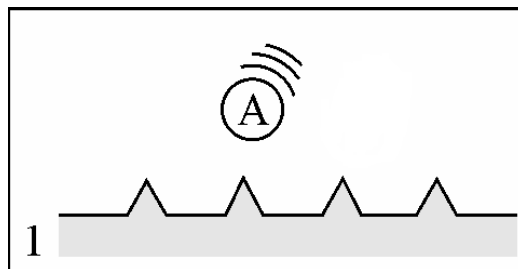
površ.reakc.



desorpcija



*površinska reakcija – rds
(najsporiji stupanj)
nema disocijacije reaktanta*



konstanta brzine reakcije

$$r_A = k \theta_A = k \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A}$$

Langm.
ads.
izoterma

$$r_A = k \theta_A = k \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A}$$

Pojednostavljenja

A) parcijalni tlak reaktanta A mali i/ili konstanta adsorpcije K_A mala, pa je i $K_A p_A$ mali

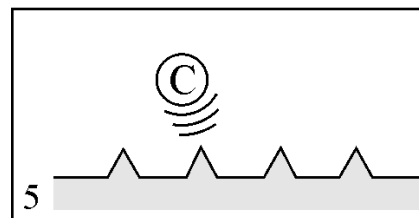
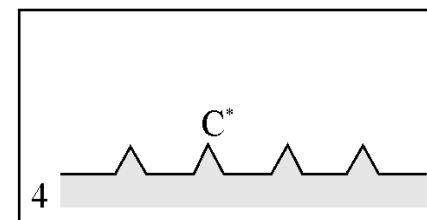
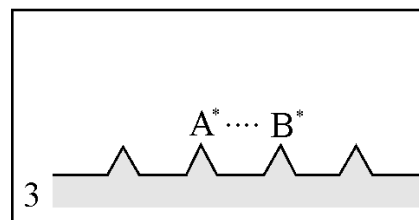
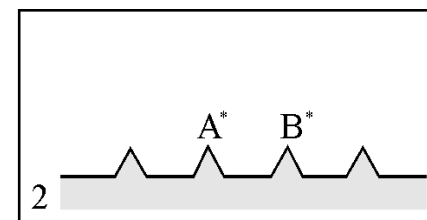
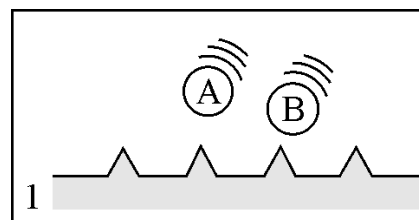
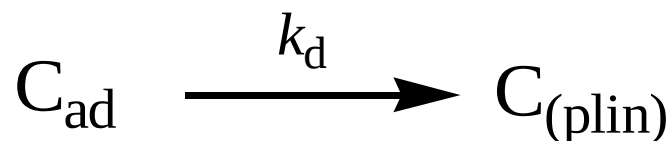
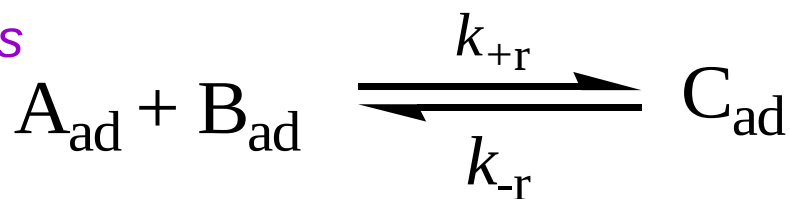
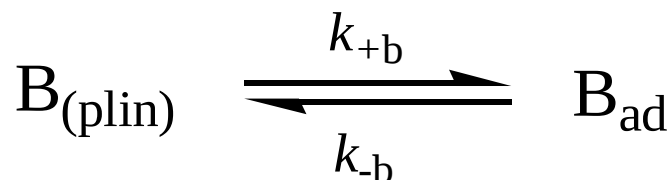
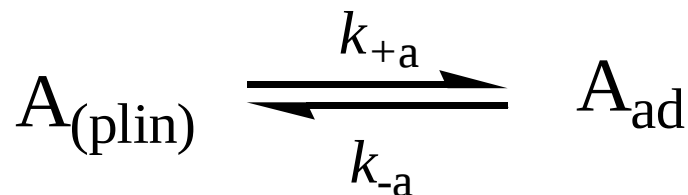
$$r_A = k K_A p_A = k' p_A \quad k' - \text{privedna konst. brzine}$$

B) ako je p_A ili K_A tako velik da je $p_A K_A \gg 1$

$$r_A = k \quad \text{reakcija nultog reda s obzirom na reaktant A!}$$

Kinetički izraz za bimolekularnu reakciju

Langmuir-Hinshelwoodov (L-H) mehanizam



Shematski prikaz Langmuir-Hinshelwoodovog mehanizma

uz pretpostavku površinske reakcije
kao rds, adsorpcije bez disocijacije
uz uvjet da produkt nije adsorbiran

$$r_A = k \theta_A \theta_B$$

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

$$\theta_B = \frac{K_B p_B}{1 + K_A p_A + K_B p_B}$$

$$r_A = \frac{k K_A p_A K_B p_B}{\left(1 + K_A p_A + K_B p_B\right)^2}$$

$$r_A = \frac{k K_A p_A K_B p_B}{(1 + K_A p_A + K_B p_B)^2}$$

Pojednostavljenja

- ako su K_A i $K_B \ll 1$

$$r_A = k K_A p_A K_B p_B = k' p_A p_B$$

- ako su $K_A < 1 < K_B$

$$r_A = \frac{k K_A p_A}{K_B p_B} = k' \frac{p_A}{p_B}$$

A se slabo, a B jako adsorbira!

ako je $p_B = \text{konst.}$ - onda je $r_A = f(p_A)$

- ako je p_A mali, $K_A p_A$ je vrlo mali u usporedbi s $(1 + K_B p_B)$

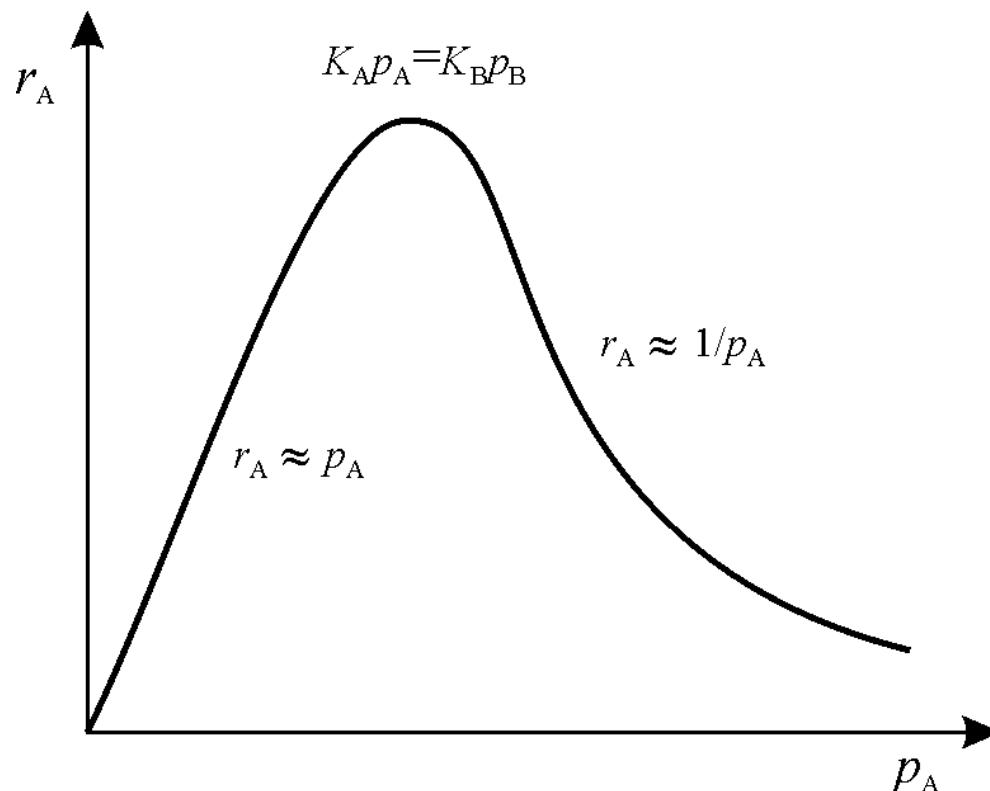
$$r_A \approx k K_A p_A \frac{K_B p_B}{1 + K_B p_B} \approx k' p_A$$

- brzina maksimalna kada je $\theta_A = \theta_B$ ili $K_A p_A = K_B p_B$

- ako je p_A velik,
($1 + K_B p_B$) je zanemariv
u usporedbi s $K_A p_A$

$$r_A \approx \frac{k'}{K_A p_A} \approx \frac{1}{p_A}$$

*reakcija je negativno
prvog reda s obzirom na A!*



Granični slučajevi bimolekularne reakcije koja slijedi Langmuir-Hinshelwoodov mehanizam

Ind. reakcije koje slijede L-H mehanizam

- oksidacija CO na Pt katalizatoru



- sinteza metanola na ZnO katalizatoru



- oksidacija etena do acetaldehida na Pd katalizatoru

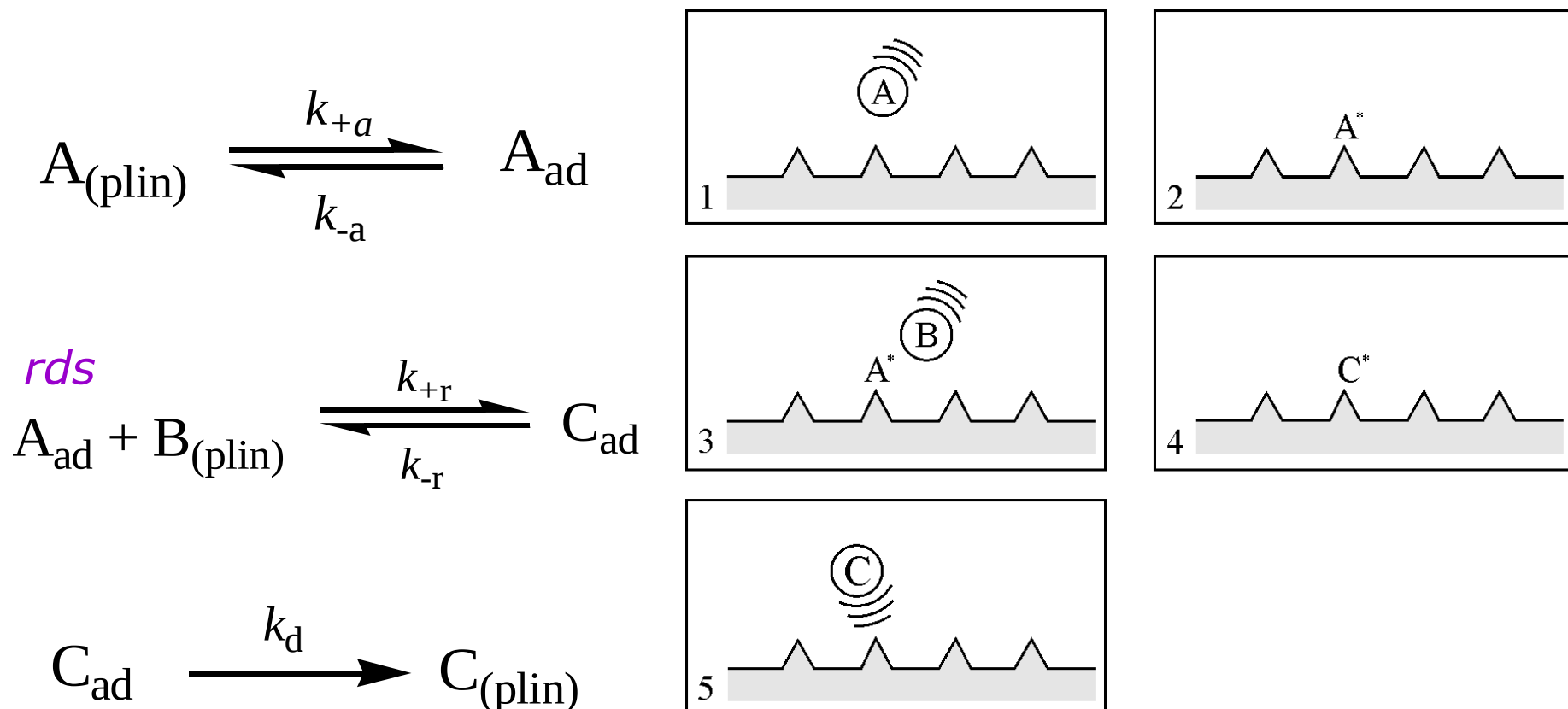


- redukcija N_2O s vodikom na Pt ili Au katalizatoru



Eley-Ridealov mehanizam

reaktant A se adsorbira, a reaktant B dolazi izravno iz plinske faze



Shematski prikaz Eley-Ridealovog mehanizma

$$r_A = k \theta_A p_B$$

Pojednostavljenja

$$r_A = \frac{k K_A p_A p_B}{1 + K_A p_A}$$

$$\theta_A = \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A}$$

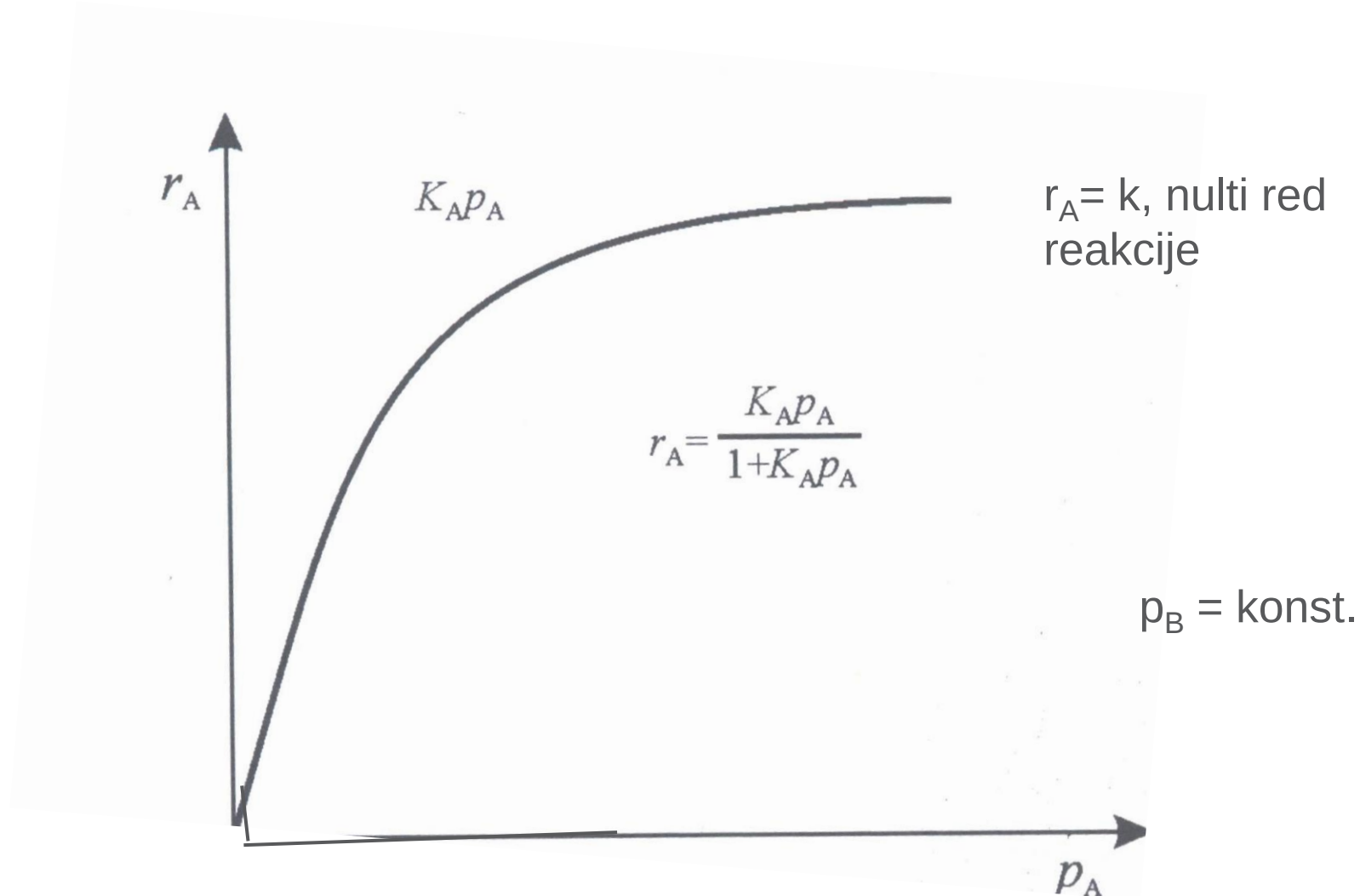
- p_A ili K_A velika, θ_A je neovisna o p_A

$$r_A = k p_B$$

- p_A ili K_A mali ($p_A K_A < 1$)

$$r_A = k K_A p_A p_B = k' p_A p_B$$

Ovisnost brzine reakcije o parc. tlaku reaktanta A prema Eley-Ridealovom mehanizmu



Primjeri reakcija koje slijede Eley-Ridealov mehanizam

- redukcija CO_2 s H_2 na Me/ZSM-5



- oksidacija amonijaka na Pt katalizatoru



- selektivno hidriranje acetilena na Ni ili Fe katalizatoru



Primjeri kinetičkih izraza za katalitičke reakcije u plinskoj fazi uz pretpostavku različitih mehanizama



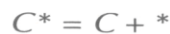
$$r_A = \frac{k_2 K_A \left(\frac{P_A - P_B}{K_{eq}} \right)}{1 + K_A P_A + K_B P_B}$$



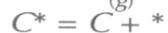
$$r_A = \frac{k_1 \left(\frac{P_A - P_B}{K_{eq}} \right)}{1 + 1 + 1/K_2 K_B P_B}$$



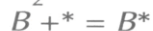
$$r_A = \frac{k_3 K_A K_2 \left(\frac{P_A - P_B}{K_{eq}} \right)}{1 + (1 + K_2) K_A P_A}$$



$$r_A = \frac{k K_A P_A K_B P_B}{(1 + K_A P_A + K_B P_B + K_C P_C)^2}$$



$$r_A = \frac{k K_A P_A P_B}{1 + K_A P_A + K_C P_C}$$



$$r_A = \frac{k \sqrt{K_A P_{A_2}} K_B P_B}{(1 + \sqrt{K_A P_{A_2}} + K_B P_B + K_C P_C)^2}$$



$$r_A = \frac{k K_A P_A}{(1 + K_A P_A + K_B P_B)^2}$$

Oznake:

= reverzibilna reakc.

$\Rightarrow$ ireverzibilna reakc.

K_{eq} – ravnotežna ads. konst.

r.d.s. – limit. stupanj

Utjecaj temperature na brzinu heterogeno - katalitičke reakcije

usporedba

Monomolekularna reakcija u homogenoj fazi

Monomolekularna heterogeno-katalitička reakcija



$$r_A = k p_A$$

$$k = k_0 e^{-E_a/RT}$$

stvarna E_a (utjecaj temperature na k)

$$r_A = k \theta_A = k \frac{K_A p_A}{1 + K_A p_A}$$

prividna E_a (utjecaj temperature na k i θ_A)

$\Rightarrow$ obično utjecaj T na θ ; moguća su 2 slučaja

Utjecaj temperature na brzinu heterogeno - katalitičke reakcije:

- dva granična slučaja:

1. K_A velika, $\theta_A=1$ - stvarna energija aktivacije

$$r_A = k \cancel{\theta_A} = k \frac{\cancel{K_A} p_A}{1 + \cancel{K_A} p_A}$$

$$k = A e^{-E_{a, \text{stvar}} / RT}$$



2. K_A mala, $\theta_A \neq 1$

$$r_A = k \theta_A = k \frac{K_A p_A}{1 + \cancel{K_A p_A}} = k K_A p_A$$

*stand. molarna
topl. adsorpcije*

van't Hoffova izohora: zavisnost K_A o T

$$\frac{d \ln K_A}{dT} = - \frac{-\Delta H_{ad}}{RT}$$

$$K_A = C e^{-\Delta H_{ad} / RT}$$

konstanta integracije

$$r_A = k \theta_A = \underset{\substack{\uparrow \\ p_A A C e^{-E_{a,priv}/R}}}{k K_A p_A} = p_A A C e^{-(E_{a, stvar} - \Delta H_{ad})/RT} =$$

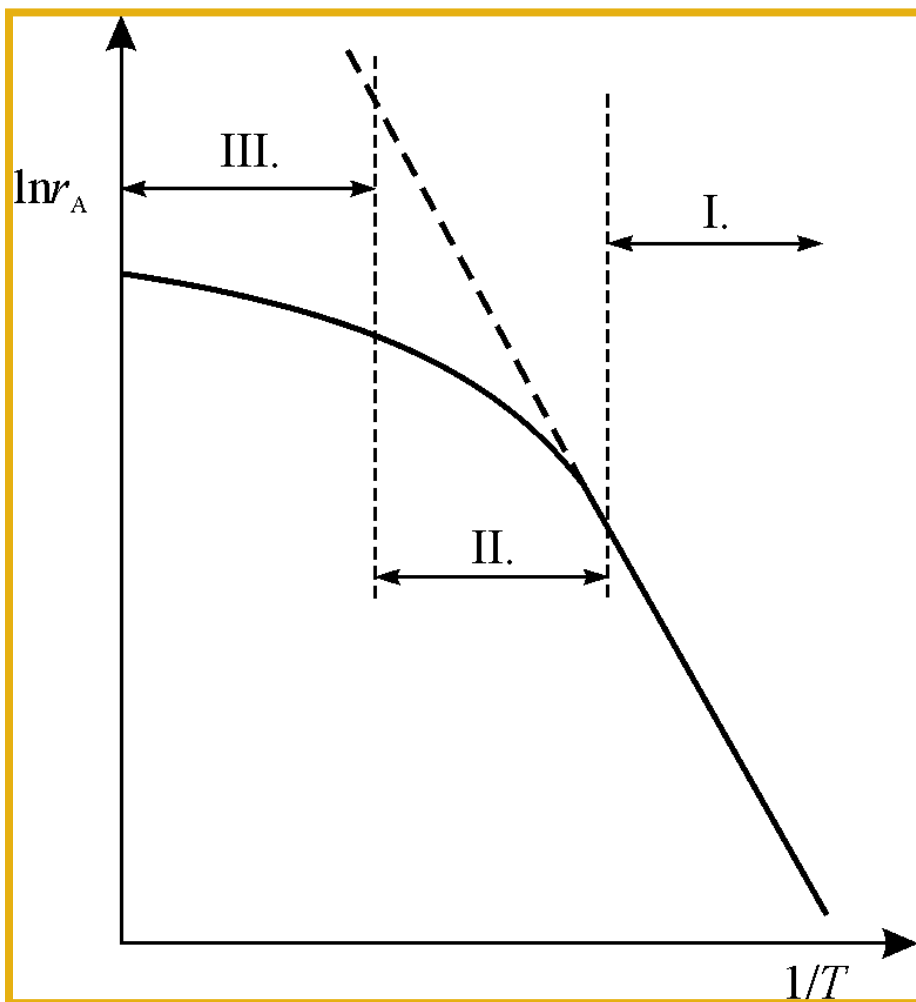
E_a - prividna energija aktivacije

$$-E_{a, stvarna} = -E_{a, priv} + \Delta H_{ad}$$

adsorpcija je
uvijek egzotermna!

ako se reakcija provodi u velikom rasponu temp.!

toplina adsorpcije



Područje	I.	II.	III.
pokrivenost površine, θ_A	1 (niže T)	$1 > \theta_A > 0$	≈ 0 (više T)
red reakcije, n	0	$1 > n > 0$	1
nagib $\times 2,3 R$ daje	$E_{a, stvar}$	-	$E_{a, priv}$

Ovisnost brzine reakcije o temperaturi za heterogeno-katalitičku reakciju $A \rightarrow B$

Sličan oblik krivulje dobiva se kad na brzinu reakcije utječu fizički procesi prijenosa tvari i topline.