

Obsah

| | |
|--|----|
| Předmluva | 11 |
| Předmluva k českému vydání | 13 |
| | |
| 1. Základní principy kinetiky katalytických reakcí | 15 |
| 1.1 Chemická kinetika a její vztah ke katalýse | 15 |
| 1.2 Terminologie chemické kinetiky | 18 |
| 1.3 Reakční rychlost a rovnováha | 24 |
| 1.4 Stupně katalytické reakce | 27 |
| 1.5 Omezení kinetiky a mechanismu reakcí, vyplývající z principu mikroskopické reversibility | 32 |
| 1.6 Teorie přechodového stavu v chemické kinetice | 36 |
| | |
| 2. Obecné vlastnosti adsorpčních kroků v katalytických reakcích | 47 |
| 2.1 Charakteristika chemisorpce a fyzikální adsorpce | 47 |
| 2.2 Povrchové sloučeniny v katalýse | 50 |
| 2.3 Termodynamika adsorpce | 53 |
| 2.4 Pohyblivost adsorbované vrstvy | 59 |
| 2.5 Energetické poměry při adsorpci | 62 |
| 2.6 Elektronové faktory v adsorpci | 66 |
| 2.6.1 Vliv elektronové struktury kovů na jejich adsorpční vlastnosti | 66 |
| 2.6.2 Adsorpce na polovodičích | 73 |
| 2.7 Adsorpce a katalytická aktivita | 80 |
| 2.8 Adsorpce v katalýse | 83 |
| | |
| 3. Rovnováha a kinetika adsorpčních pochodů v ideálních a reálných adsorbovaných vrstvách | 85 |
| 3.1 Rovnováha v ideální adsorbované vrstvě | 85 |
| 3.2 Kinetika adsorpčních procesů v ideální adsorbované vrstvě | 89 |
| 3.3 Reálná adsorbovaná vrstva | 92 |
| 3.4 Představy o proměnném počtu adsorpčních míst | 95 |
| 3.5 Energetická nestejnorodost adsorpčních míst | 96 |

| | | |
|-------|--|-----|
| 3.6 | Adsorpční rovnováha na nestejnorodých površích | 101 |
| 3.6.1 | Oblasti malých a velkých zaplnění povrchu | 104 |
| 3.6.2 | Oblast středních zaplnění povrchu | 105 |
| 3.6.3 | Logaritmická adsorpční isoterma | 105 |
| 3.6.4 | Mocninová adsorpční isoterma | 109 |
| 3.6.5 | Jiné způsoby rozdělení a jejich interpretace | 113 |
| 3.6.6 | Adsorpční rovnováhy při vysokých tlacích | 115 |
| 3.6.7 | Adsorpce směsí | 115 |
| 3.7 | Kinetika adsorpčních pochodů na nestejnorodých površích | 118 |
| 3.7.1 | Změny kinetických veličin na jednotlivých místech povrchu | 118 |
| 3.7.2 | Vzájemný vztah kinetických a adsorpčních charakteristik | 121 |
| 3.7.3 | Vztahy pro rychlost adsorpce a desorpce | 125 |
| 3.7.4 | Kinetika adsorpce směsí | 130 |
| 3.8 | Analýza adsorpčních pochodů na nestejnorodých površích | 132 |
| 3.9 | Vzájemné ovlivňování adsorbovaných částic | 135 |
| 3.10 | Rovnováha a kinetika adsorpčních pochodů při vzájemném ovlivňování adsorbovaných částic | 138 |
| 3.11 | Vliv elektronických faktorů na rovnováhu a kinetiku adsorpce | 141 |
| 4. | Kinetické rovnice reakcí v ideálních adsorbovaných vrstvách | 147 |
| 4.1 | Zákon účinných povrchů | 147 |
| 4.2 | Odvození kinetických rovnic | 151 |
| 4.2.1 | Povrchová reakce jako limitující krok | 152 |
| 4.2.2 | Adsorpce výchozí látky jako limitující krok | 154 |
| 4.2.3 | Desorpce reakčního produktu jako limitující krok | 160 |
| 4.2.4 | Vliv zpětné reakce | 163 |
| 4.2.5 | Reakce probíhající bez limitujícího kroku | 165 |
| 4.3 | Kinetické rovnice a mechanismus procesu | 171 |
| 4.4 | Vliv otravy katalysátoru na kinetiku reakcí | 177 |
| 5. | Kinetika reakcí v reálných adsorbovaných vrstvách na nestejnorodých katalytických površích | 181 |
| 5.1 | Reálná adsorbovaná vrstva a zákon účinných povrchů | 181 |
| 5.2 | Kinetické rovnice reakcí na nestejnorodých površích | 186 |
| 5.2.1 | Základní předpoklady | 187 |
| 5.2.2 | Malé a velké pokrytí povrchu | 189 |
| 5.2.3 | Lineární vztah v kinetice | 190 |
| 5.2.4 | Kinetika reakcí v oblasti středního pokrytí povrchu | 192 |
| 5.2.5 | Kinetické rovnice pro reakci $A = B$ | 200 |
| 5.2.6 | Kinetické rovnice při středním pokrytí povrchu a adsorpci s disociací .. | 202 |
| 5.2.7 | Kinetické rovnice pro případ, kdy adsorbující se směs pokrývá téměř celý povrch katalysátoru | 206 |
| 5.3 | Zvláštnosti kinetiky reakcí na nestejnorodých površích | 216 |

| | | |
|--------|---|-----|
| 5.4 | Kinetika a mechanismus některých reakcí | 219 |
| 5.4.1 | Rozklad antimonovodíku | 220 |
| 5.4.2 | Rozklad kyslíčnicku dusného | 220 |
| 5.4.3 | Isomerisace n-pentanu na isopentan | 220 |
| 5.4.4 | Dehydrogenace butanu na buten a hydrogenace butenu na butan | 221 |
| 5.4.5 | Hydrogenace ethylenu na niklu | 222 |
| 5.4.6 | Dehydrogenace isopropaolnu v kapalně fázi na niklu | 222 |
| 5.4.7 | Dimerisace ethylenu na niklových katalysátorech | 224 |
| 5.4.8 | Konverse vodního plynu | 224 |
| 5.4.9 | Oxidace kysličnicku siřičitého | 225 |
| 5.4.10 | Synthesa a rozklad amoniaku | 227 |
| 5.4.11 | Dehydrogenace | 235 |
| 5.4.12 | Synthesa methanolu na zinkochromovém katalysátoru | 236 |
| 5.5 | Zobecněné schéma kinetiky reakcí na nehomogenních površích | 236 |
| 5.5.1 | Isomerisace $A = B$ | 241 |
| 5.5.2 | Synthesa a rozklad amoniaku | 242 |
| 5.5.3 | Konverse vodního plynu (5-220) | 242 |
| 5.5.4 | Oxidace kysličnicku siřičitého | 243 |
| 5.5.5 | Isotopická výměna | 244 |
| 5.5.6 | <i>para-ortho</i> -Konverse vodíku na niklových katalysátorech (4-132) | 244 |
| 5.5.7 | Reakce podle dubletového schématu multiplétní teorie | 246 |
| 5.5.8 | Dehydrogenace alkoholů, uhlovodíků a aminů | 246 |
| 5.5.9 | Dehydratace alkoholů (4-134) | 249 |
| 5.6 | Vliv změn reakčních podmínek na kinetiku | 255 |
| 5.7 | Vliv otravy katalysátoru na kinetiku | 259 |
| 5.8 | Rychlost reakce na nestejnoroadém a stejnorodém povrchu katalysátoru | 262 |
| 6. | Kinetika reakcí v reálných adsorbovaných vrstvách, zahrnující vzájemné působení adsorbovaných částic a jiné faktory | 265 |
| 6.1 | Kinetické rovnice zahrnující vzájemné působení adsorbovaných částic | 265 |
| 6.2 | Změna počtu aktivních míst na povrchu katalysátoru | 273 |
| 6.3 | Vliv reakce na změny stacionárního složení katalysátoru | 276 |
| 6.4 | Elektronové faktory v kinetice | 279 |
| 7. | Konstanty kinetických rovnic | 289 |
| 7.1 | Rychlostní konstanta heterogenních katalytických reakcí | 290 |
| 7.2 | Rovnovážné konstanty dílčích kroků | 299 |
| 7.3 | Aktivační energie katalytických procesů | 302 |
| 7.3.1 | Zvláštnosti aktivací energie v katalytických procesech | 302 |
| 7.3.2 | Zdálnivá a skutečná aktivací energie | 304 |
| 7.3.3 | Aktivační energie reakcí na nestejnoroádech površích | 310 |
| 7.3.4 | Aktivační energie reakcí při vzájemném ovlivňování adsorbovaných částic | 321 |
| 7.3.5 | Aktivační energie a reakční rychlost na různých katalysátorech | 323 |
| 7.4 | O „kompenzačním efektu“ | 332 |

| | |
|--|-----|
| 8. Stechiometrické číslo rychlost určujícího kroku a molekularita reakce | 337 |
| 8.1 Kinetické rovnice přímé a zpětné reakce | 337 |
| 8.2 Molekularita reakce | 341 |
| 8.3 Stechiometrické číslo limitujícího reakčního kroku | 344 |
| 8.4 Určování kinetické rovnice zpětné reakce | 351 |
| 8.5 Výpočet aktivační energie zpětné reakce | 355 |
| 8.6 Stechiometrické číslo a reakční mechanismus | 356 |
| 8.7 Určování hodnot stechiometrického čísla a molekularity reakce | 364 |
| 8.8 Posouzení vlivu zpětné reakce při interpretaci kinetických dat | 370 |
| 9. Integrovaní kinetických rovnic | 375 |
| 9.1 Vyjádření reakční rychlosti | 375 |
| 9.2 Nutnost integrace kinetických rovnic | 382 |
| 9.3 Integrovaní kinetických rovnic reakcí probíhajících za konstantního objemu | 384 |
| 9.4 Integrovaní kinetických rovnic reakcí probíhajících za konstantního tlaku | 388 |
| 9.5 Některé metody integrování kinetických rovnic pro průtočné systémy | 393 |
| 9.5.1 Balandinova metoda [482, 672] | 394 |
| 9.5.2 Metoda Hougena a Watsona [8, 789] | 401 |
| 9.6 Stanovení adsorpčních koeficientů z kinetických dat | 403 |
| 10. Zákonitosti difusních kroků | 409 |
| 10.1 Obecné zákonitosti difuze | 409 |
| 10.2 Základní zákonitosti reakcí v oblasti silného působení vnější difuze | 413 |
| 10.2.1 Charakteristika oblastí | 413 |
| 10.2.2 Hydrodynamické charakteristiky | 414 |
| 10.2.3 Závislost rychlosti difuze na vlastnostech reakčního systému | 416 |
| 10.2.4 Kvantitativní vztahy | 417 |
| 10.2.5 Vliv vnější difuze na průběh reakce | 422 |
| 10.2.6 Teplotní režimy reakcí | 423 |
| 10.2.7 Přechod z oblasti vnější difuze do kinetické oblasti | 426 |
| 10.2.8 Kritéria oblasti silného působení vnější difuze | 426 |
| 10.2.9 Příklady vnější difuze | 427 |
| 10.2.10 Výhody a nevýhody působení vnější difuze | 428 |
| 10.3 Oblasti vnitřní difuze | 430 |
| 10.3.1 Základní rysy vnitřní difuze | 430 |
| 10.3.2 Vliv vnitřní difuze na průběh reakce | 434 |
| 10.3.3 Vnitřní přechodná oblast | 439 |
| 10.3.4 Vnější přechodná oblast | 441 |
| 10.3.5 Vnější kinetická oblast | 442 |
| 10.3.6 Vliv oblasti silného působení vnitřní difuze a přechodných oblastí na průběh reakcí | 442 |

| | | |
|--------|--|-----|
| 10.3.7 | Působení některých faktorů na rychlost reakce v oblasti vnitřní difuze a v přechodných oblastech | 446 |
| 10.3.8 | Kritéria průběhu reakce v difusních a přechodných oblastech | 447 |
| 10.3.9 | Příklady brzdění reakce vnitřní difusí | 454 |
| 11. | Optimální podmínky reakcí | 457 |
| 11.1 | Optimální teplota | 457 |
| 11.2 | Optimální složení reakční směsi | 463 |
| 11.3 | Optimální tlak | 467 |
| 11.4 | Optimální selektivita procesu | 470 |
| 11.5 | Optimální makrocharakteristika katalysátoru | 470 |
| 11.5.1 | Množství katalysátoru | 470 |
| 11.5.2 | Rozměry zrn katalysátoru | 472 |
| 11.5.3 | Rozměry pórů | 473 |
| 11.6 | Optimální krystalická struktura katalysátorů | 474 |
| 11.7 | Optimální adsorpční a kinetická charakteristika | 476 |
| 11.7.1 | Optimální stupeň pokrytí a optimální místa povrchu katalysátoru | 476 |
| 11.7.2 | Optimální poměr rychlostí jednotlivých kroků | 485 |
| 12. | Optimální katalysátor | 489 |
| 12.1 | Optimální stabilita povrchových meziproductů | 489 |
| 12.2 | Kvantitativní kritérium stability povrchových sloučenin | 491 |
| 12.3 | Optimální energetické faktory | 494 |
| 12.4 | Optimální katalysátor a kinetické faktory | 497 |
| 12.5 | Posouzení optimálních míst povrchu katalysátoru | 505 |
| 12.5.1 | <i>para-ortho</i> -Konverze vodíku (4-132) | 505 |
| 12.5.2 | Synthesa amoniaku | 507 |
| 12.5.3 | Hydrogenace ethyleny | 508 |
| 12.5.4 | Dehydrogenace isopropanolu a hydrogenace acetonu | 509 |
| 12.5.5 | Rozklad kyseliny mravenčí na kovech | 511 |
| 12.6 | Odhad hodnot vazebných energií | 513 |
| 12.6.1 | Odhad z relativních reaktivit | 514 |
| 12.6.2 | Odhad z termochemických dat | 517 |
| 12.6.3 | Odhad z adsorpčních dat | 517 |
| 12.6.4 | Metoda adsorpčně chemických rovnováh | 518 |
| 12.6.5 | Odhad na základě stability jiných povrchových sloučenin | 521 |
| 12.6.6 | Odhad na základě kinetických dat | 521 |
| 12.6.7 | Odhad na základě dat pro <i>para-ortho</i> -konverzi vodíku | 526 |
| 12.6.8 | Odhad vazebných energií z rozdílů hodnot adsorpčních tepel reakčních složek | 529 |
| 12.6.9 | Semiempirické metody odhadu vazebných energií | 531 |
| 12.7 | Použití hodnot vazebných energií | 537 |

| | |
|---|-----|
| 13. Experimentální metody pro studium kinetiky katalytických reakcí | 541 |
| 13.1 Provedení kinetických pokusů | 541 |
| 13.2 Výběr pokusných metod | 545 |
| 13.3 Statická metoda | 546 |
| 13.4 Varianty statické metody | 549 |
| 13.4.1 Měření kinetiky reakcí v kapalně fázi | 549 |
| 13.4.2 Cirkulační metoda | 550 |
| 13.4.3 Studium reakcí v adsorbované vrstvě | 553 |
| 13.5 Průtoková metoda | 554 |
| 13.6 Bezgradientové metody | 561 |
| 13.6.1 Průtoková cirkulační metoda | 562 |
| 13.6.2 Stacionární cirkulační metoda | 569 |
| 13.6.3 Bezgradientová metoda pro reakce v kapalně fázi | 570 |
| 13.6.4 Jiná řešení bezgradientových reaktorů | 570 |
| 13.7 Zjišťování reakční kinetiky ve fluidním loži katalysátoru | 573 |
| 13.8 Zjišťování reakční kinetiky v chromatografickém uspořádání | 574 |
| 13.9 Zásady při čištění výchozích látek | 574 |
| 13.10 Zpracování výsledků kinetických měření | 577 |
| 13.11 Pokusné zjišťování aktivační energie | 586 |
| Literatura | 597 |
| Autorský rejstřík | 633 |
| Věcný rejstřík | 651 |