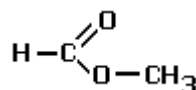
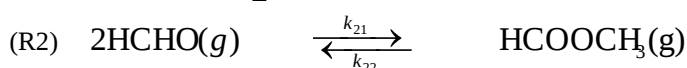


Differentialekvationer och reaktionskinetik

Oxidation av formaldehyd

Ett sätt att framställa myrsyra (HCOOH) är genom oxidation av formaldehyd (HCHO). Detta sker i två parallella reaktioner, (R1) och (R2), där (R2) är en oönskad bireaktion som ger metylformiat (HCOOCH₃)¹. Reaktionerna sker i gasfas över en vanadintitanoxidkatalysator.



Hastighetskonstanter för framåtreaktionerna vid reaktionstemperaturen (300K) är

$$k_{11} = 0.7 \text{ M}^{-1/2} \text{ min}^{-1} \quad k_{21} = 0.6 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$$

- a) Visa att hastighetskonstanterna för bakåtreaktionerna i (R1) och (R2) är försumbara vid reaktionstemperaturen. Tips: Använd uttrycket för K i inledningen.

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\circ(\text{HCHO}) &= -108.6 \text{ kJ mol}^{-1} & \Delta H_f^\circ(\text{HCOOH}) &= -387.6 \text{ kJ mol}^{-1} & \Delta H_f^\circ(\text{HCOOCH}_3) &= -355.5 \text{ kJ mol}^{-1} \\ S_m^\circ(\text{HCHO}) &= 218.95 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} & S_m^\circ(\text{HCOOH}) &= 248.70 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} & S_m^\circ(\text{HCOOCH}_3) &= 260 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

- b) Modellera systemet genom att ställa upp hastighetsuttrycken för reaktionerna ovan. Simulera sedan systemet i **MATLAB** genom att lösa de ovan uppställda systemet av kopplade differentialekvationer. Åskådliggör lösningen grafiskt genom att plotta koncentrationerna av de fyra reaktionsdeltagarna mot tiden. Låt begynnelsevillkoret till systemet vara: $[\text{HCHO}]_0 = 1\text{M}$ och $[\text{O}_2]_0 = 0.5\text{M}$.
- c) Variera nu begynnelsevillkoret av O_2 enligt $[\text{O}_2]_0 = 0, 0.1, \dots, 0.9, 1 \text{ M}$. Vid $[\text{HCHO}]_0 = 1 - [\text{O}_2]_0$. Visa koncentrationen av HCOOH grafiskt och finn det maximala utbytet av HCOOH som funktion av $[\text{O}_2]_0$.
- d) Det är också av intresse att undersöka effekterna av temperaturberoendet hos hastighetskonstanterna k_{11} och k_{21} för denna reaktion. I allmänhet följer temperaturberoendet hos en hastighetskonstant ett Arrheniusuttryck av formen

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

Tabellen nedan visar hur k_{11} och k_{21} ändras med olika temperaturer.

T (K)	200	300	400	500	600
K_{11}	0.13	0.70	1.64	2.70	3.77
K_{21}	0.04	0.60	2.27	5.00	8.61

- i) Visa grafiskt deras temperaturberoende. Anpassa också dessa data till ett Arrheniusuttryck för k_{11} och k_{22} genom att plotta $\ln(k)$ som funktion av $1/T$.
- ii) Visa att bakåtreaktionerna kan försummas även vid den högsta temperaturen.
- iii) Simulera reaktions-profilerna vid några olika temperaturer. Vilka slutsatser kan man dra om reaktionen genom kurvornas temperaturberoende? Vilken produkt gynnas av låga temperaturer?

¹ Ind. Eng. Chem. Res. 28, 387 (1989)