

Differentialekvationer och reaktionskinetik

Oxidation av formaldehyd

Bra. 2p. /stig

Andreas Carlsson
Karin Lind
Sara Nordqvist
Ingela Svanäng

Sammanfattning

I detta projekt har reaktionen då formaldehyd oxideras till myrsyra studerats. Reaktionernas hastighetskonstanter har beräknats i Matlab och utifrån dessa har det åskådliggjorts hur ämnenas koncentrationer förändrats med tiden. Ur graferna som ritats upp har det kunnat utläsas att det efter en viss tid inställer sig en jämvikt. Då det undersökts hur hastighetskonstanterna beror av temperaturen ses det att jämviktstillståndet ställs in olika fort beroende på temperaturen samt att de olika ämnena bildas i olika koncentrationer ty de har olika aktiveringsenergier.

Innehållsförteckning

INLEDNING.....	4
TEORI.....	4
METOD.....	5
RESULTAT.....	7
BERÄKNINGAR.....	11
DISKUSSION.....	12

Inledning

Denna rapport syftar till att närmare utforska reaktionerna som sker vid framställning av myrsyra genom oxidation av formaldehyd. De beräkningar som krävs för dessa studier avses att utföras i datorprogrammet Matlab.

Vid industriella tillämpningar är det av största intresse att känna till hur snabbt reaktionerna fortlöper samt beror av olika faktorer. I detta arbete studeras främst hastighetskonstanternas temperaturberoende.

Teori

Den totala oxidationsreaktionen delas upp i två elementarreaktioner, vilket underlättar beräkningarna fortsättningsvis. Till de två reaktionerna ges följaktligen en hastighetskonstant i vardera reaktionsriktning. Dessa konstanter kommer att förutsäga reaktionens spontana riktning. Då hastighetskonstanten i en av riktningarna är avsevärt större än den i motsatt riktning, kan reaktionen antas vara irreversibel. Detta resonemang vilar på hastighetskonstantens förhållande till Gibbs fria energi (1), G , där reaktioner med positivt värde på ΔG är icke-spontana.

$$-RT \cdot \ln(K) = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad 1$$

Hastighetskonstanterna kan kopplas till varandra i ett system av differentialekvationer. Genom att lösa detta ekvationssystem kan bildningshastigheterna för de ingående föreningarna beräknas. Vid åskådliggörande i en graf av hur ämnens koncentrationer förändras med tiden, kan jämviktstillstånd utläsas efter en viss tidpunkt.

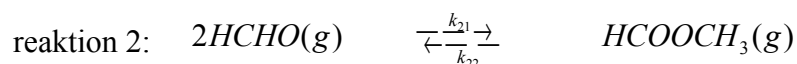
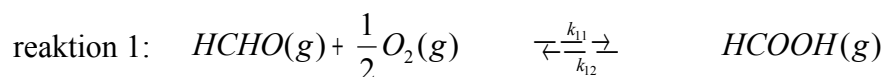
Om startkoncentrationerna för reaktanterna varieras kan det grafiskt avläsas vid vilket förhållande av ämnena som maximalt utbyte av önskad produkt erhålls.

Med hjälp av Arrheniusekvationen (2) kan hastigheternas temperaturberoende åskådliggöras. Detta är av intresse då styrkande skall göras av antaganden om huruvida reaktioner är irreversibla.

$$k = k_0 \cdot e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad 2$$

Metod

Först och främst ställdes uttrycken för de två elementarreaktionerna upp och hastighetskonstanterna i vardera riktning namngavs.



Därefter beräknades den fria energin (3), G° , för varje delaktig substans. Resultaten kunde användas till att sedan räkna ut differensen i fri energi (4) för de olika reaktionerna. Dessa differenser avslöjar om reaktionen är spontan eller ej.

$$G^\circ = H^\circ - TS^\circ \quad 3$$

$$\Delta G^\circ = G^\circ(\text{prod}) - G^\circ(\text{reakt}) \quad 4$$

När ΔG° beräknats kunde i nästa steg hastighetskonstanterna, k_{12} samt k_{22} , för bakåreaktionerna i vardera elementarreaktion undersökas.

$$-RT \cdot \ln k = \Delta G^\circ \quad \Rightarrow \quad k = e^{\left(\frac{-\Delta G^\circ}{RT}\right)} \quad 5$$

$$R = 8,31447 \text{ J / K} \cdot \text{mol}$$

För att kunna ställa upp ekvationssystem lösbara i Matlab, benämndes samtliga koncentrationer enligt följande:

$$\begin{aligned} [HCHO] &= u_1 \\ [O_2] &= u_2 \\ [HCOOH] &= u_3 \\ [HCOOCH_3] &= u_4 \end{aligned}$$

Utifrån detta kunde uttryck för elementarreaktionernas hastigheter, r , ställas upp. De räknades ut enligt idén om att hastighetskonstanten multipliceras med reaktanternas koncentrationer.

Då elementarreaktionernas hastigheter erhållits kunde ämnenas bildningshastigheter, det vill säga derivatorna för ämnenas koncentrationer, beräknas enligt liknande ekvationssystem.

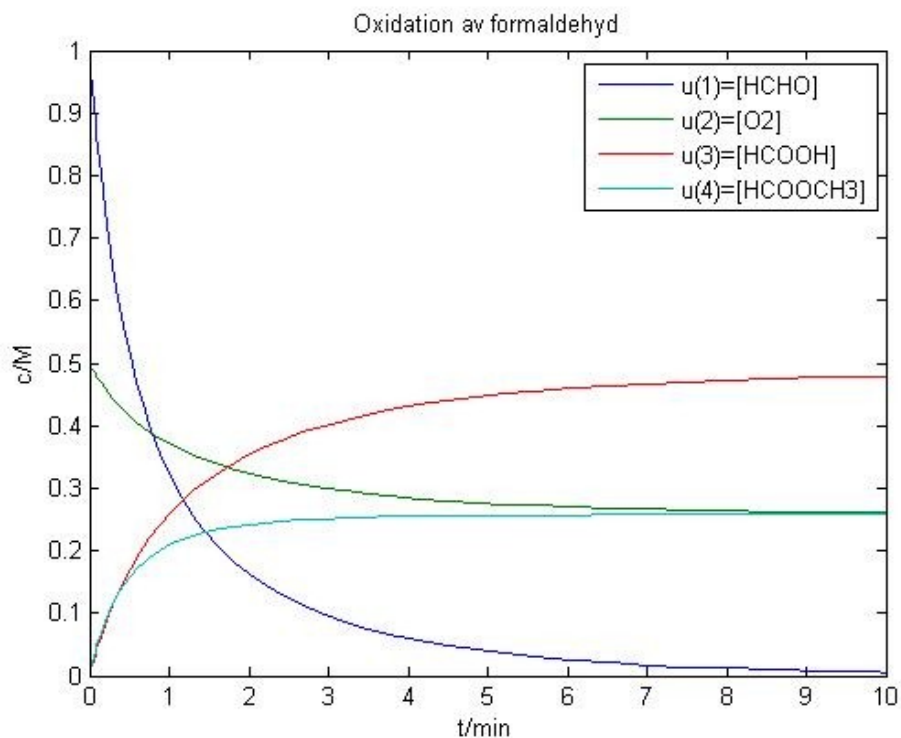
Eftersom vissa av ämnena ingick i de båda elementarreaktionerna, behövdes funktioner för nettobildningen av ämnena tecknas.

När ekvationssystemet med funktionerna för totala ämnesbildningen lösts i Matlab, kunde resultatet grafiskt visas. För att senare kunna finna vid vilken startkoncentration av syrgas som det maximala utbytet av myrsyra kunde erhållas, plottades grafer med varierande startkoncentrationer av reaktanterna.

Slutligen önskades temperaturberoendet hos hastighetskonstanterna undersökas. Detta kunde genomföras med hjälp av Arrheniusekvationen (2). En graf ritades utifrån givna tabellvärden och tolkning av denna möjliggjorde ett förutseende gällande att bakåtreaktionerna kunde försummas även vid högre temperaturer, än de rådande vid de tidigare uträkningarna. Ur denna graf kunde det också utläsas vid vilka temperaturer som de olika, i reaktionerna ingående, ämnena skulle befinna sig i störst koncentration. Avslutningsvis önskades en allmän slutsats om reaktionen utifrån dess temperaturberoende.

Resultat

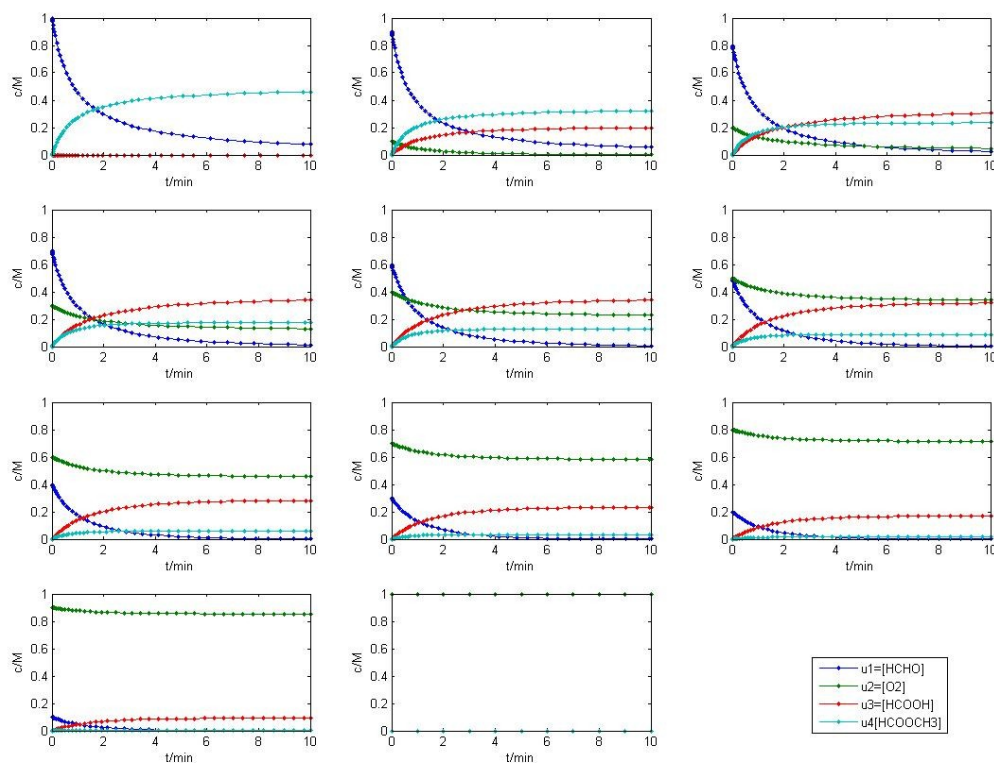
Nedan redovisas de grafer som erhållits vid beräkningar i Matlab samt tolkningar som kunnat utläsas ur dessa.



Figur 1: Koncentrationernas tidsberoende vid oxidation av formaldehyd vid 300 K.

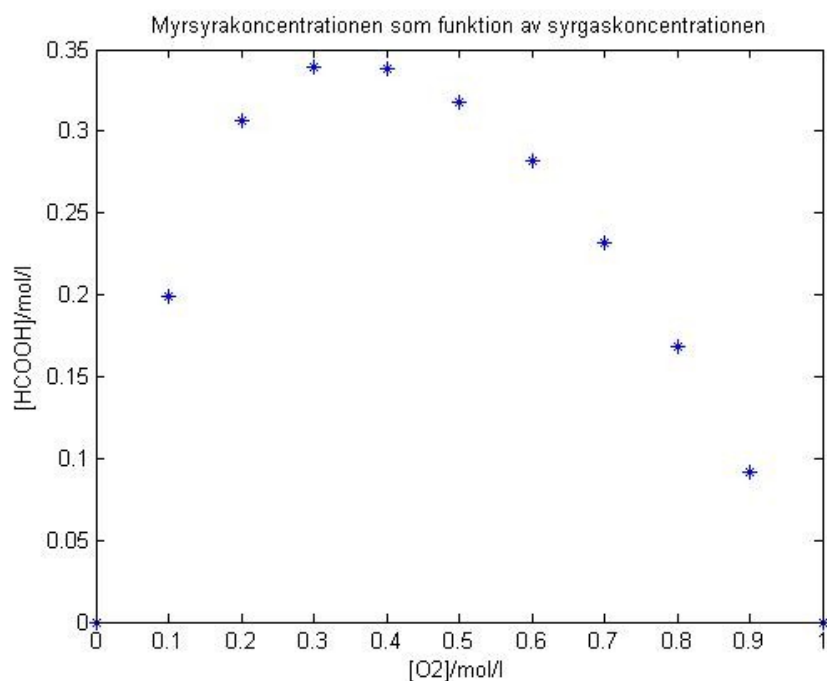
Figur 1 visar att systemet relativt snabbt går mot jämvikt där samtliga ämnen existerar i olika mängd. Antagandet att bildningen av reaktanter är försumbar kan styrkas då deras kurvor är konstant avtagande tills dess att jämvikt har uppnåtts.

Ämnesbildning vid olika startkoncentrationer



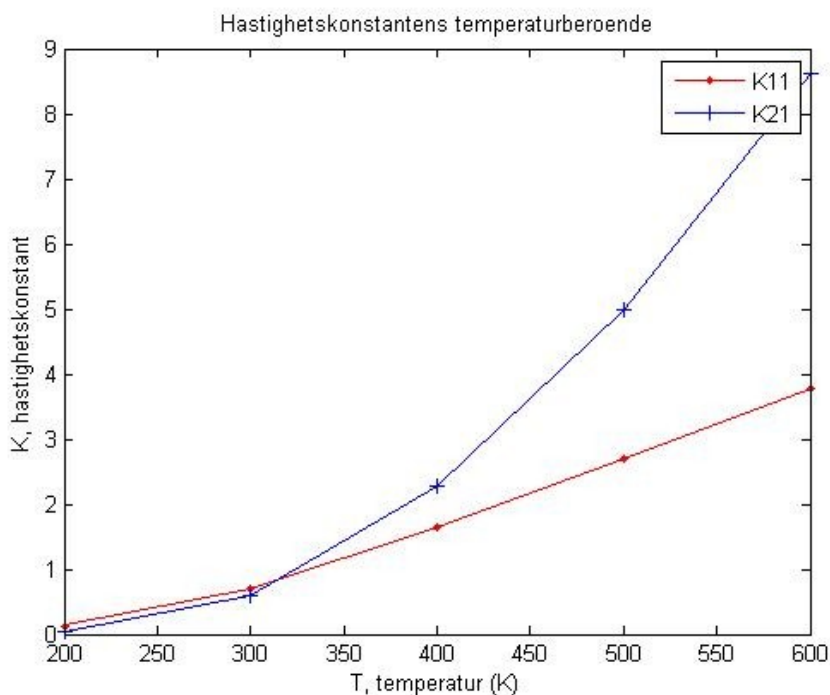
Figur 2: Ämnens jämviktskoncentrationer då reaktanternas startkoncentrationer varierar.

Graferna ovan i figur 2 visar att reaktanternas startkoncentrationer har betydelse för hur stor mängd av de olika ämnena som finns vid jämviktsstillståndet. Grundat på detta kan det bestämmas vid vilken startkoncentration av syrgas som det maximala utbytet av myrsyra ges.



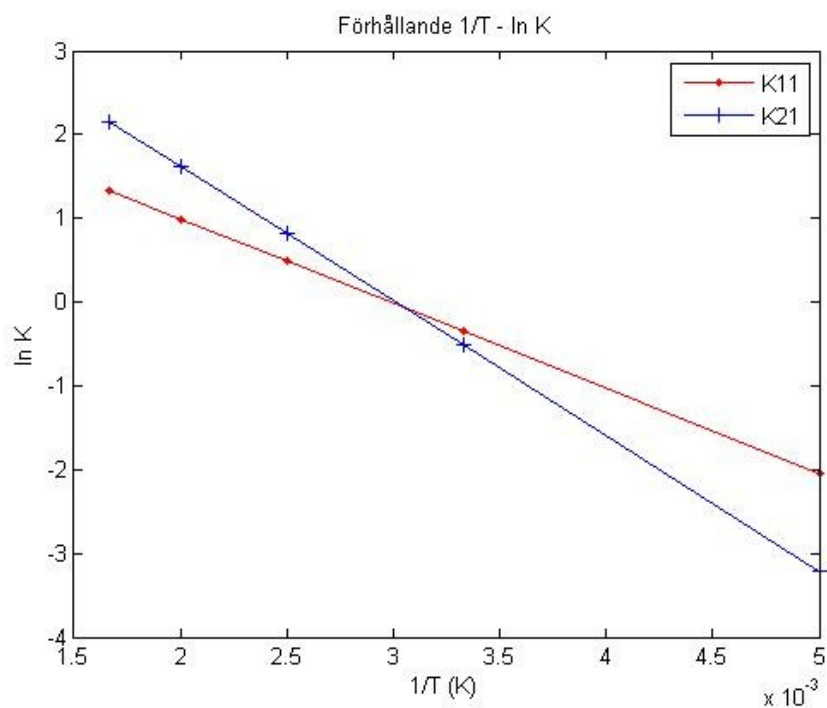
Figur 3: Koncentrationen av myrsyra som bildas vid olika startkoncentrationer av syrgas.

Ur figur 3 kan det utläsas att då starkoncentrationen av syrgas är ungefär 0,3 M kan det maximala utbytet av myrsyra erhållas.



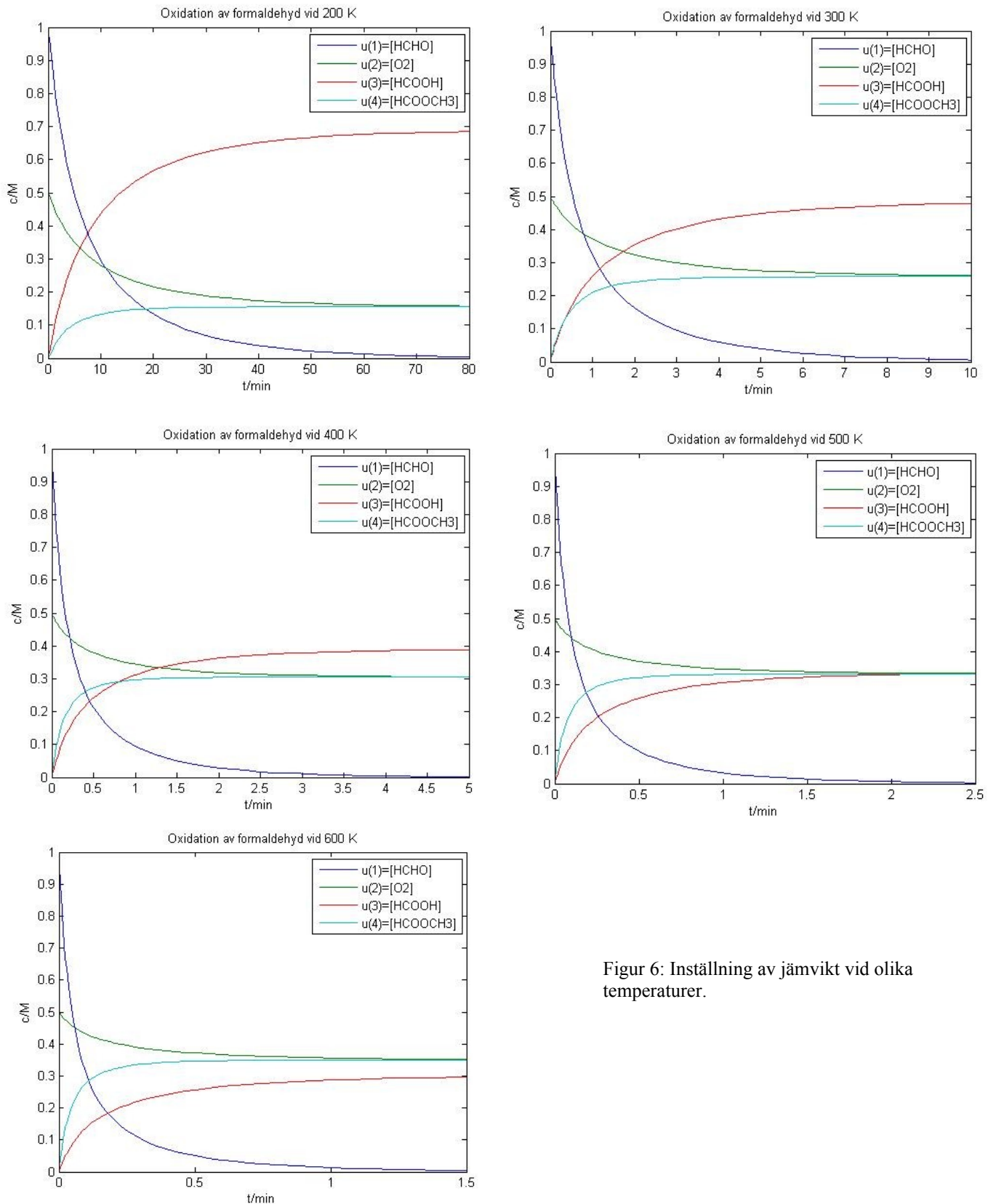
Figur 4: Hastighetskonstantens temperaturberoende

I figur 4 visas hur hastighetskonstanterna varierar med temperaturen. Detta ger ytterligare underlag till antagandet om att bakåtreaktionerna kan försummas även då temperaturen är högre än 300 K, vilket varit den temperatur som tidigare räknats på.



Figur 5: Det linjära beroendet mellan $1/T$ och $\ln(k)$.

Lutningarna på de olika graferna i figur 5 kan härledas från Arrheniusekvationen (2) och uttryckas som aktiveringsenergin dividerat med den allmänna gaskonstanten R med negativt tecken. Ju brantare lutning desto större aktiveringsenergi och minskad spontanitet hos bakåtreaktionen.



Figur 6: Inställning av jämvikt vid olika temperaturer.

Graferna i figur 6 visar att jämviktstillstånd ställs in allt snabbare med ökande temperatur. Detta betyder att reaktionernas spontanitet är större ju högre temperaturen är, vilket också kan härledas från ekvationerna (3) och (4). Följdaktligen kan utläsas ur graferna att produktionen av myrsyra gynnas av låga temperaturer.

Beräkningar

De beräkningar som utförts i Matlab under detta projekt finns bifogade i bilaga 1.

För att se om bakåtreaktionerna kunde försummas beräknades G° vid 300 K med hjälp av ekvation 3 för de fyra ämnena. Därefter beräknades ΔG° för samtliga reaktioner med ekvation 4.

$$G^\circ_{HCHO} = H^\circ - TS^\circ = -108600 - 300 \cdot 218,95 \approx -174 \text{ kJ/mol}$$

$$G^\circ_{O_2} = 0 \text{ kJ/mol}$$

$$G^\circ_{HCOOH} = H^\circ - TS^\circ = -387600 - 300 \cdot 248,70 \approx -462 \text{ kJ/mol}$$

$$G^\circ_{HCOOCH_3} = H^\circ - TS^\circ = -355500 - 300 \cdot 260,0 \approx -434 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{11} = -462210 + 174285 \approx -288 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{12} = -174285 + 462210 \approx +288 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{21} = -433500 + 2 \cdot 174285 \approx -85 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ_{22} = -2 \cdot 174285 + 433500 \approx +85 \text{ kJ/mol}$$

Värdena för Gibbs fria energi möjliggjorde beräkning av jämviktskonstanten K (5) och utgjorde följdaktligen bevis för att bakåtreaktionernas hastighetskonstanter hade mycket små värden, vilket gjorde att dessa reaktioner kunde försummas.

$$K_{12} = e^{\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right)} = e^{\frac{-287925}{8,314 \cdot 300}} = 7,93 \cdot 10^{-51}$$

$$K_{22} = e^{\left(\frac{-\Delta G}{RT}\right)} = e^{\frac{-84930}{8,314 \cdot 300}} = 1,63 \cdot 10^{-15}$$

Följande tabellvärden visar hur hastighetskonstanterna beror av temperaturen. Dessa utnyttjades vid beräkningarna i kinetik4.m.

$T \text{ (K)}$	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

Tabell 1: Hastighetskonstanternas värden vid olika temperaturer

Diskussion

Beräkningar har visat att bakåtreaktionerna kan försummas, då hastighetskonstanterna för dessa är väldigt små. Det är av intresse då maximalt utbyte av produkter eftersträvas. I figur 5 är lutningarna på graferna konstanta och Arrheniusekvationen (2) definierar värdet på lutningarna som aktiveringsenergin dividerat med den allmänna gaskonstanten R . Detta innebär då att aktiveringsenergin för en viss reaktion är ett fixt värde och rimligtvis borde energibarriären vara lättare att överstiga vid högre temperaturer.

Vid betraktande av figur 5 kan det utläsas att grafen för elementarreaktion 2 har en brantare lutning än grafen för reaktion 1. Detta innebär att aktiveringsenergin är högre för reaktionen med brantare lutning eftersom R är en allmän konstant. Liksom nämnts ovan underlättar en högre temperatur de båda reaktionernas förlopp, men då det i detta fall enbart önskas produkter av reaktion 1, eftersträvas ett reaktionsförlopp vid så låg temperatur som möjligt eftersom kvoten mellan myrsyra och metylformiat då blir som högst.

Bildandet av myrsyra gynnas också av relativt god tillgång på syre. Ty ju högre koncentration av syrgas, desto mindre mängd metylformiat bildas.

Bilaga 1

formaldehyd.m

```
function U=formaldehyd(t,u) %Används vid anrop av funktionen

global k11 k12 k21 k22; %Denna kommandorad visar att k-värdena som är
definierade i en annan m-fil även kan användas här.

U=zeros(4,1); %Nollvektor av storleken 4x1.

%Bildningshastigheter för HCHO, O2, HCOOH och HCOOCH3
U(1)=(-k11*u(1)*(u(2)^0.5))+(k12*u(3))-2*(k21*(u(1)^2))+2*(k22*u(4));
U(2)=0.5*(-k11*u(1)*(u(2)^0.5))+0.5*(k12*u(3));
U(3)=(k11*u(1)*(u(2)^0.5));
U(4)=(k21*(u(1)^2)-(k22*u(4));
```

kinetik1.m

```
global k11 k12 k21 k22; %Denna kommandorad visar att k-värdena som är
definierade i denna m-fil även kan användas i andra m-filer

%starthastigheter för de olika reaktionerna
k11=0.7; %HCHO + 0.5O2 -> HCOOH
k21=0.6; %2HCHO -> HCOOCH3
k12=0; %HCHO + 0.5O2 <- HCOOH
k22=0; %2HCHO <- HCOOCH3

u0=[1;0.5;0;0]; %Vektor innehållande startkoncentrationerna
I=[0 10]; %Tidsintervallet i minuter

[t,U]=ode15s(@formaldehyd, [0 10], [1;0.5;0;0]) %Används vid anrop av
funktionen

plot(t,U) %Plottar bildningshastigheterna som funktion av tiden

title('Oxidation av formaldehyd')
xlabel('t/min')
ylabel('c/M')
legend('u(1)=[HCHO]', 'u(2)=[O2]', 'u(3)=[HCOOH]', 'u(4)=[HCOOCH3]')
```

kinetik2.m

```
global k11 k12 k21 k22; %Denna kommandorad visar att k-värdena som är
definierade i en annan m-fil även kan användas här.

%starthastigheter för de olika reaktionerna
k11=0.7; %HCHO + 0.5 O2 -> HCOOH
k21=0.6; %2HCHO -> HCOOCH3
k12=0; %HCHO + 0.5 O2 <- HCOOH
k22=0; %2HCHO <- HCOOCH3

I=[0 10]; %Tidsintervallet i minuter

figure(1)
```

```

clf
title('Bildning av de olika ämnena vid olika startkoncentrationer')
%Denna for-loop används för plotta hur koncentrationen av myrsyra
ändras med tiden när
%startkoncentrationen av syrgas förändras.
for i=0:10
    u0=[1-0.1*i; 0.1*i; 0; 0]
    [t,U]=ode15s(@formaldehyd, I, u0)
    axis([0 10 0 1])
    subplot(6,2,(i+1))
    plot(t,U,'.-')
    A(i+1)=max(U(:,3))
    O(i+1)=u0(2)
    legend('u1=[HCHO]', 'u2=[O2]', 'u3=[HCOOH]', 'u4[HCOOCH3]')

    xlabel('t/min')
    ylabel('c/M')
end

figure(2)
plot(O,A, '*') %Här plottas myrsyrakoncentrationen som funktion av
syrgaskoncentrationen Ur denna graf kan det maximala utbytet av myrsyra
utläsas
title('Myrsyrakoncentrationen som funktion av syrgaskoncentrationen')
xlabel('[O2]/mol/l')
ylabel('[HCOOH]/mol/l')

```

kinetik3.m

```

T=[200 300 400 500 600]; %Vektor innehållande olika temperaturer
ett=ones(5,1) %Radvektor av storleken 5x1.
ett=ett' %Gör om radvektorn till en kolonnvektor
K11=[0.13 0.70 1.64 2.70 3.77]; %Vektor innehållande hastighetskonstanter
vid olika temperaturer för reaktionen HCHO + 0.5O2 -> HCOOH
K21=[0.04 0.60 2.27 5.00 8.61]; %Vektor innehållande hastighetskonstanter
vid olika temperaturer för reaktionen 2HCHO -> HCOOCH3
plot(T,K11,'.-') %Plottar K11 som funktion av temperaturen
hold on
plot(T,K21,'+-') %Plottar K12 som funktion av temperaturen i samma fönster
som K11
xlabel('T, temperatur (K)')
ylabel('K, hastighetskonstant')
title('Hastighetskonstantens temperaturberoende')
legend('K11','K21')
figure(2)
plot(ett./T,log(K11),'.-') %Plottar 1/T som funktion av ln(K11)
hold on
plot(ett./T,log(K21),'+-') %Plottar 1/T som funktion av ln(K21) i samma
fönster som ln(K11)
xlabel('1/T (K)')
ylabel('ln K')
title('Förhållande 1/T - ln K')
legend('K11','K21')

```

kinetik4.m

```
global k11 k12 k21 k22; %Denna kommandorad visar att k-värdena som är
definierade i denna m-fil även kan användas i andra m-filer

%starthastigheter för de olika reaktionerna
k11=0.7; %HCHO + 0.5O2 -> HCOOH
k21=0.6; %2HCHO -> HCOOCH3
k12=0; %HCHO + 0.5O2 <- HCOOH
k22=0; %2HCHO <- HCOOCH3

u0=[1;0.5;0;0]; %Vektor innehållande startkoncentrationerna
I=[0 10]; %Tidsintervallet i minuter

[t,U]=ode15s(@formaldehyd, [0 10], [1;0.5;0;0]) %Används vid anrop av
funktionen

plot(t,U) %Plottar bildningshastigheterna som funktion av tiden

title('Oxidation av formaldehyd vid 300 K')
xlabel('t/min')
ylabel('c/M')
legend('u(1)=[HCHO]', 'u(2)=[O2]', 'u(3)=[HCOOH]', 'u(4)=[HCOOCH3]')

%I detta program varieras k11 och k21, beroende på vid vilken temperatur
%reaktionen sker. Detta innebär att även tidsintervallet behöver justeras.
```