

# Myrsyrasyntes

Författare	Viktor Fihlman (Bt, 871206-4834), Bernhard Greter (Bt, 871230-5013), Adnan Kadic (Bt, 860625-2875), Emelie Orraryd (Bt, 850528-1926)
Handledare	Stig Larsson
Kurs	Ala-B (TMV035) vid CTH, Chalmers Tekniska Högskola
Inlämningsdatum	2006.12.07
Returdatum 1	
Returdatum 2	

Bra.  
2p. /stig

## Sammanfattning

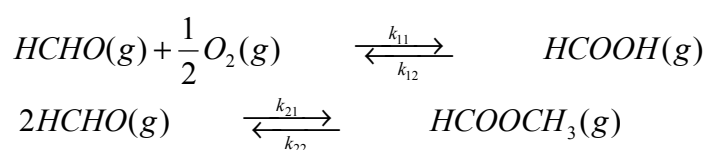
Projektet syftar till att ge en bättre förståelse för differentialekvationer, dess användningsområden inom kemin och hur lösningar approximeras i Matlab. I detta projekt har en syntesmetod av myrsyra simulerats och utbytet vid olika startvärden undersökts. Resultatet är att det maximala utbytet av myrsyra vid den presenterade syntesmetoden sker vid 200 K och med en startkoncentration av syre på 0.3 M och 0.7 M av  $HCHO$ .

## Inledning

Projektet är en del i Bioteknikutbildningen vid CTH (Chalmers Tekniska Högskola) i Göteborg. Projektets syfte är att studenterna skall få fördjupad förståelse för ODE (Ordinary Differential Equation) och dess användningsområden inom det biokemiska området.

## Syfte

Följande reaktionssystem betraktades:



Syftet är att med hjälp av en matematisk simulering i Matlab bestämma vilka startkoncentrationer av  $HCHO(g)$  och  $O_2(g)$ , och vilken temperatur, ger det maximala utbytet av  $HCOOH(g)$ .

## Teori

Reaktionerna som är givna är så kallade *elementarreaktioner*. En elementarreaktion är en reaktion som i detalj beskriver ett reaktionssteg utan *reaktionsintermediärer*. Detta sker då två eller flera kroppar möts i rummet. Sönderfallsreaktioner är också en typ av elementarreaktioner men bygger inte på att kroppar möts. Sannolikheten att fler än två kroppar har samma rumskoordinater är mycket liten varför trekroppsreaktioner är mycket ovanliga. Som en generell regel kan man säga att en kemisk reaktion som till synes har fler än två reaktanter i allmänhet *inte* är en elementarreaktion.

Från en elementarreaktion kan man direkt ställa upp ett hastighetsuttryck, varför det är önskvärt att alltid bryta ner totalreaktionen till sina elementarreaktionssteg. Reaktionshastigheterna för en enmolekylsreaktion (*unimolekylär* reaktion) och en tvåmolekylsreaktion (*bimolekylär* reaktion), uttrycks allmänt som



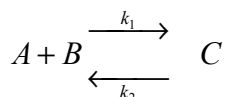
Hur koncentrationerna av respektive ämne ändras med reaktionstiden kan i det bimolekylära fallet skrivas som

$$\frac{d[A]}{dt} = -r_2 \quad \frac{d[B]}{dt} = -r_2 \quad \frac{d[C]}{dt} = r_2$$

Hastighetskonstanternas temperaturberoende följer i allmänhet Arrhenius lag

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

där  $E_a$  är aktiveringsenergin. Varje verklig reaktion kan beskrivas som sammansatt av elementarreaktioner. Ett viktigt exempel är jämviktsreaktionen



där framåtreaktionen uppfyller  $r_1 = k_1[A][B]$  och bakåtreaktionen  $r_2 = k_2[C]$ . Jämviktskonstanten för reaktionen

$$K = \frac{[C]}{[A][B]}$$

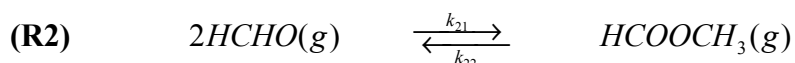
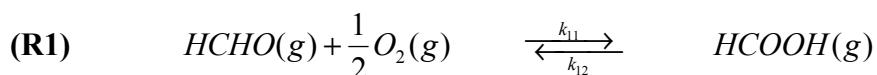
ges då av  $K = k_1/k_2$ .

Om förändringen  $\Delta G^\circ$  i Gibbs fria energi är känd för reaktionen (under standardtillstånd) så kan  $K$  bestämmas genom uttrycket

$$-RT \ln K = \Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

Om den ena hastighetskonstanten är känd så kan den andra beräknas ur sambandet  $K = k_1/k_2$ .

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 ( $HCOOCH_3$ )<sup>1</sup>. Dessa två kan som en första approximation antas vara *elementarreaktioner*. Reaktionerna sker i gasfas över en vanadintitanoxidkatalysator.



**Tabell 1 :Reaktionshastighetskonstanter för reaktionerna vid 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

**Tabell 2 : Termodynamisk data för de reaktioner som behandlats i projektet:**

	$HCHO$	$HCOOH$	$HCOOCH_3$
$\Delta H_f^\circ$ (kJ mol <sup>-1</sup> )	-108.6	-387.6	-355.5
$\Delta S_m^\circ$ (J K <sup>-1</sup> mol <sup>-1</sup> )	218.95	248.70	260

### Utförande

Först var det nödvändigt att beräkna reaktionshastighetskonstanterna för bakåtkreaktionerna:  $k_{12}$  och  $k_{22}$ , vid 300 K. Detta genomfördes på följande sätt, med hjälp av data från Tabell 1 och Tabell 2:

**För T = 300 K :**

$$\Delta S^{\circ}(R) = \Sigma S_m^{\circ}(\text{produkter}) - \Sigma S_m^{\circ}(\text{reaktanter})$$

$$\Delta S^{\circ}(R1) = 248.7 - 218.95 - \frac{1}{2} \cdot 205.14 = -72.82 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta S^{\circ}(R2) = 260 - 2 \cdot 218.95 = -177.9 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^{\circ}(R) = \Sigma H_f^{\circ}(\text{produkter}) - \Sigma H_f^{\circ}(\text{reaktanter})$$

$$\Delta H^{\circ}(R1) = -387.6 - (-108.6) - \frac{1}{2} \cdot 0 = -279 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H^{\circ}(R2) = -355.5 - 2 \cdot (-108.6) = -138.3 \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$-RT \ln K = \Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}$$

$$\ln K = - \frac{\Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}}{RT}$$

$$K = e^{- \frac{\Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}}{RT}}$$

$$K(R1) = e^{- \frac{(-279000) - 300 \cdot (-72.82)}{8.314 \cdot 300}} = 5.97 \cdot 10^{44}$$

$$K(R2) = e^{- \frac{(-138300) - 300 \cdot (-177.9)}{8.314 \cdot 300}} = 6.14 \cdot 10^{14}$$

$$K(R1) = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (\text{Antag R1 är en elementarreaktion})$$

$$k_{12} = \frac{k_{11}}{K(R1)} = \frac{0.7}{5.97 \cdot 10^{44}} \approx 0$$

$$K(R2) = \frac{k_{21}}{k_{22}} \quad (\text{Antag R2 är en elementarreaktion})$$

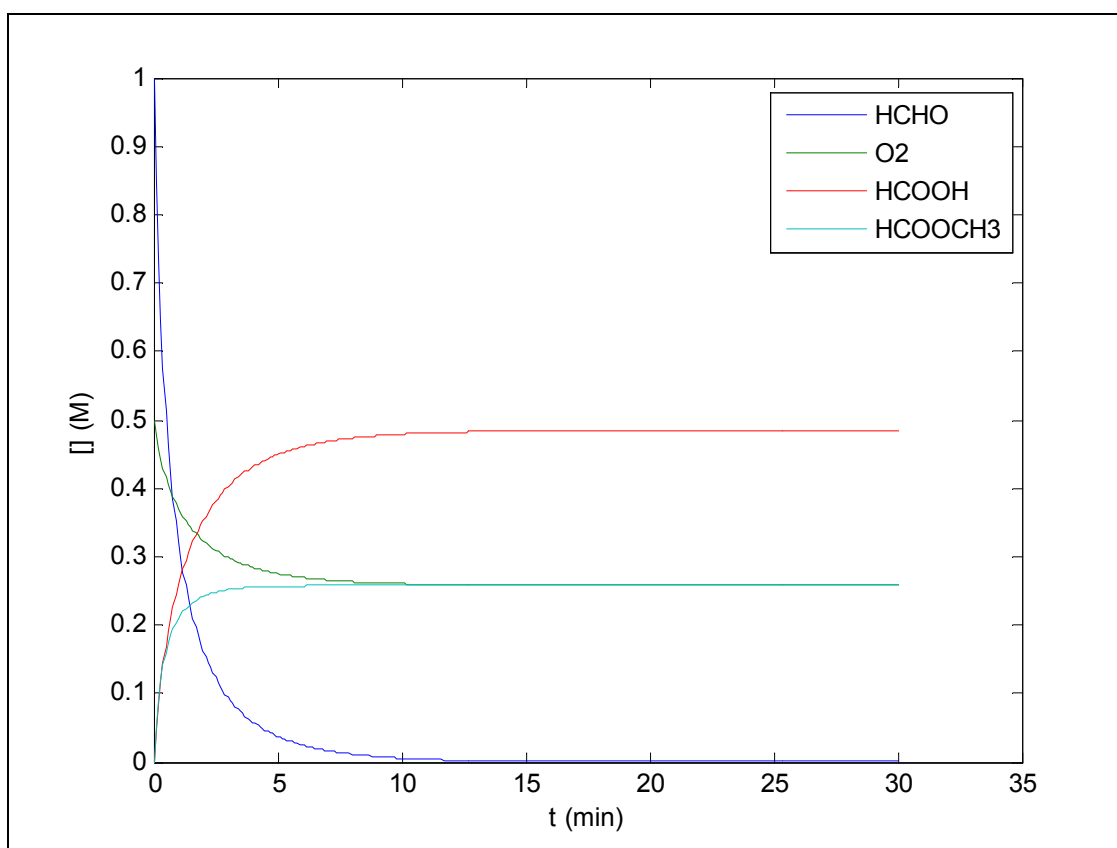
$$k_{22} = \frac{k_{21}}{K(R2)} = \frac{0.6}{6.14 \cdot 10^{14}} \approx 0$$

Därför kan man dra slutsatsen att  $k_{12}$  och  $k_{22}$  är lika med noll vid 300 K.

Nästa steg var att få fram en generell reaktionsprofil med hjälp av en Matlab simulering. Först skapades två Matlab program som utförde denna simulering: `formaltest_b.m` och `formaldehyd.m` (se appendix). Dessa program använde sig av ett program som löser ordinära differential ekvationer: `myode2.m` (se appendix).

Den generella reaktionsprofilen avser reaktionssystemet vid  $T = 300$  K och följande startkoncentrationer av reaktanter och produkter:  $[HCHO]_{start} = 1$  M,  $[O_2]_{start} = 0.5$  M,  $[HCOOH]_{start} = 0$  M,  $[HCOOCH_3]_{start} = 0$  M.

Figur 1 är en graf som beskriver den resulterande reaktionsprofilen.

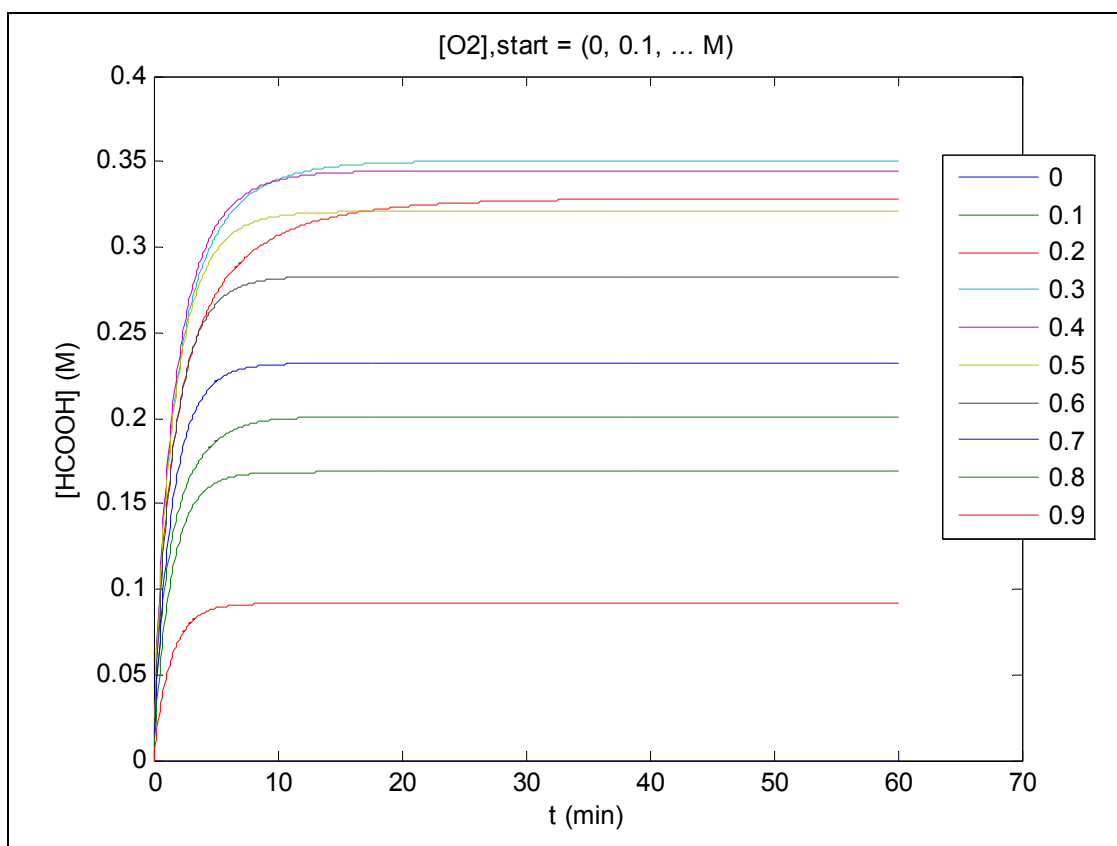


Figur 1: Reaktionsprofilen vid  $T = 300$  K.

Nästa steg var att undersöka hur man kan maximera utbytet av  $HCOOH$  genom att utföra reaktionen vid en optimal temperatur och med optimala startkoncentrationer av  $HCHO$  och  $O_2$ .

Första steget var att variera startkoncentrationerna medan man höll temperaturen konstant,  $T = 300\text{ K}$ . Ett nytt program skapades i Matlab som genomförde simuleringen vid 10 olika startkoncentrationer: formaltest\_c.m (se appendix). Reaktionsprofilerna skapades med hjälp av formaldehyd.m, formaltest\_c.m och myode2.m (se appendix) för följande startkoncentrationer  $HCHO$  och  $O_2$ :  $[O_2]_{start} = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9\text{ M}$  med  $[HCHO]_{start} = 1 - [O_2]_{start}\text{ M}$ .

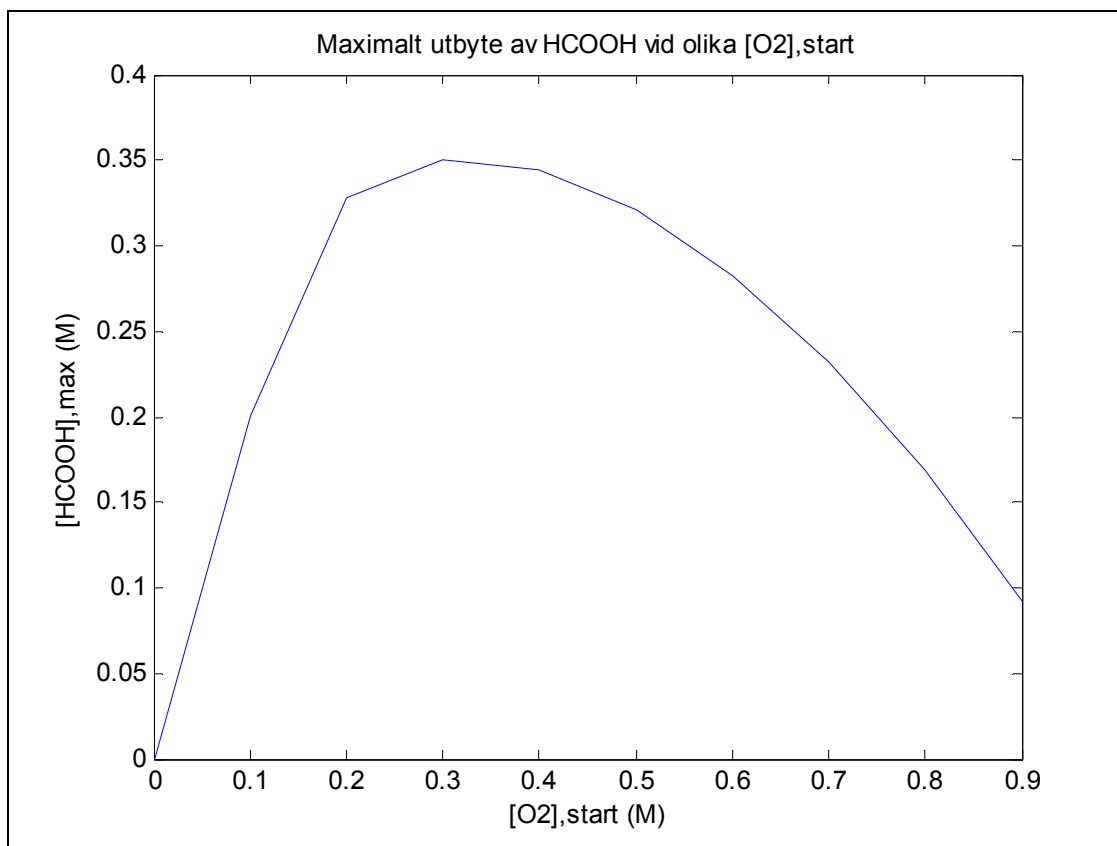
Figur 2 visar den resulterande informationen.



Figur 2: Koncentrationen  $HCOOH$  vid olika startkoncentrationer  $O_2$  plottade mot tiden.

Från Figur 2 ser man att ett maximalt utbyte av  $HCOOH$  åstadkommes vid  $[O_2]_{start} = 0.3\text{ M}$  och  $[HCHO]_{start} = 0.7\text{ M}$ .

Detta ser man tydligare om man plottar den maximala koncentrationen av  $HCOOH$  i förhållande till  $[O_2]_{start}$ , vilket gjordes med hjälp av formaldehyd.m, formaltest\_c.m och myode2.m (se appendix). Figur 3 visar denna plot.



Figur 3: Utbytet av  $HCOOH$  plottat mot startkoncentrationerna av  $O_2$ .

Slutsatsen är att man åstadkommer det maximala utbytet av  $HCOOH$  vid  $[O_2]_{start} = 0.3$  M och  $[HCHO]_{start} = 0.7$  M.

Nästa steg var att variera temperaturen medan man höll startkoncentrationerna konstanta. För att kunna göra detta så var det nödvändigt att undersöka om kan försumma bakåtreaktionerna även vid högre temperaturer, dvs. om  $k_{12}$  och  $k_{22}$  är lika med noll även vid 600 K. Detta gjorde man på följande sätt, med hjälp av data från Tabell 1 och Tabell 2.

### För T = 600 K

Antag  $\Delta H_f^{oHCHO}$ ,  $\Delta H_f^{oHCOOH}$ ,  $\Delta H_f^{oHCOOCH_3}$  är oberoende av T.

Antag  $S_m^{oHCHO}$ ,  $S_m^{oHCOOH}$ ,  $S_m^{oHCOOCH_3}$  är oberoende av T.

$$K(R1) = e^{-\frac{(-279000) - 600 \cdot (-72.82)}{8.314 \cdot 600}} = 3.06 \cdot 10^{20}$$

$$K(R2) = e^{-\frac{(-138300) - 600(-177.9)}{8.314 \cdot 600}} = 559$$

$$K(R1) = \frac{k_{11}}{k_{12}} \quad (\text{Antag R1 är en elementarreaktion})$$

$$k_{12} = \frac{k_{11}}{K(R1)} = \frac{3.77}{3.06 \cdot 10^{20}} \approx 0$$

$$K(R2) = \frac{k_{21}}{k_{22}} \quad (\text{Antag R2 är en elementarreaktion})$$

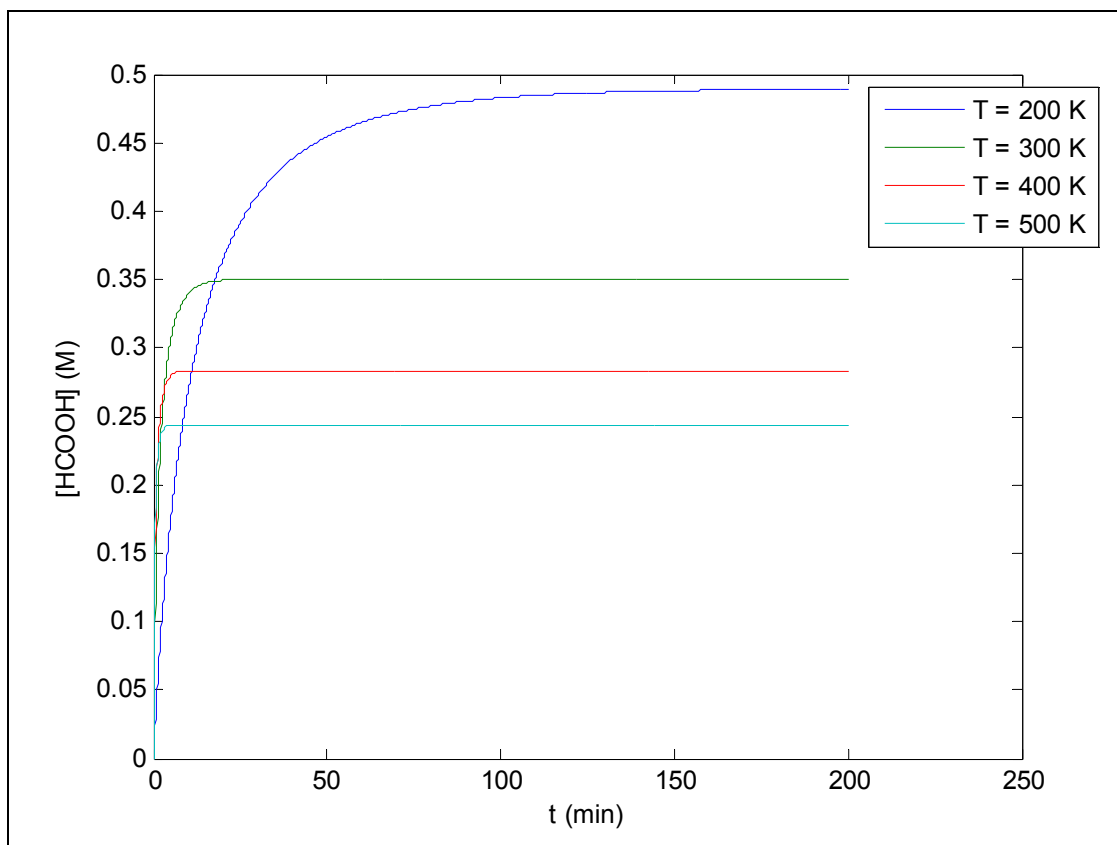
$$k_{22} = \frac{k_{21}}{K(R2)} = \frac{8.61}{559} = 0.015 \approx 0 \quad (\text{jämfört med } k_{21} = 8.61)$$

Enligt det här resultatet kan man anta att  $k_{12}$  och  $k_{22}$  är lika med noll för alla temperaturer inom intervallet 200 K – 600 K.

---

Nästa steg var att få fram reaktionsprofiler för reaktionssystemet vid olika temperaturer:  $T = 200, 300, 400, 500 \text{ K}$ . Startkoncentrationerna var konstanta:  $[O_2]_{start} = 0.3 \text{ M}$  och  $[HCHO]_{start} = 0.7 \text{ M}$ . Reaktionsprofilerna simulerades med hjälp av formaldehyd.m , formaltest\_d\_iii.m och myode2.m (se appendix). Reaktionsprofilerna visas i Figur 4.





Figur 4: Utbytet  $HCOOH$  vid olika temperaturer, plottat mot tiden.

### Material

Matlab, Version 7.1.0.246 (R14) Service Pack 3

Handledning (se hemsidan

<http://www.math.chalmers.se/cm/education/courses/0607/ala-b/chemistry/project9.html>)

### Resultat

Det maximala utbytet av myrsyra vid den presenterade syntesmetoden sker vid 200 K och med en startkoncentration av syre på 0.3 M och 0.7 M av  $HCOH$ .

### Diskussion

Eftersom Matlabs beräkningar är begränsade till ett visst antal decimaler, fås ett visst fel vid beräkningar med långa decimalutvecklingar. Detta fel påverkar dock inte resultatet i detta experiment nämnvärt och eftersom resultatet från beräkningarna endast använts för att detektera trender, kan felkällan betraktas som försumbar.

**"formaldehyd.m"**

```

function y=formaldehyd(t,u)

global k11 k12 k21 k22

% reaction rates:
r11=k11*u(1)*u(2)^0.5;
r12=k12*u(3);
r21=k21*u(1)^2;
r22=k22*u(4);

y=zeros(size(u));

% rates of formation:
y(1)=-r11-2*r21+r12+2*r22; % HCHO
y(2)=-0.5*r11+0.5*r12;      % O2
y(3)=-r12+r11;              % HCOOH
y(4)=r21-r22;                % HCOOCH3

```

**"formaltest\_b.m"**

```

global k11 k12 k21 k22

k11=0.7 ; k12=0; k21=0.6 ; k22=0; %T=300 K

u0=[1;0.5;0;0];
h=0.1;
T=30;

[t,U]=myode2(@formaldehyd,[0 T],u0,h);

plot(t,U)

legend('HCHO','O2','HCOOH','HCOOCH3')
xlabel('t (min)')
ylabel('[ ] (M)')

```

**"formaltest\_c.m"**

```

global k11 k12 k21 k22

k11=0.7 ; k12=0; k21=0.6 ; k22=0; %T=300 K

h=0.1;
T=60;

A=[];

for i=1:10;

    a=0:0.1:0.9;

```

```

u0=[1-a(i);a(i);0;0];

[t,U]=myode2(@formaldehyd,[0 T],u0,h);
A(:,i)=U(:,3);

end

% plot(t,A)
% legend('0','0.1','0.2','0.3','0.4','0.5','0.6','0.7','0.8','0.9')
% xlabel('t (min)')
% ylabel('[HCOOH] (M)')
% title('[O2],start = (0, 0.1, ... M)')

b=A(T/h+1,:);
plot(a,b)
xlabel('[O2],start (M)')
ylabel('[HCOOH],max (M)')
title ('Maximalt utbyte av HCOOH vid olika [O2],start')

```

### "formaltest\_d\_iii.m"

```

global k11 k12 k21 k22

%T=200,300,400,500 K
K=[0.13 0 0.04 0; 0.7 0 0.6 0; 1.64 0 2.27 0; 2.7 0 5 0];

A=[];

for i=1:4

k=K(i,:);

k11=k(1) ; k12=k(2) ; k21=k(3) ; k22=k(4);

u0=[0.7;0.3;0;0];
h=0.1;
T=200;

[t,U]=myode2(@formaldehyd,[0 T],u0,h);

A(:,i)=U(:,3);

end

plot(t,A)
xlabel('t (min)')
ylabel('[HCOOH] (M)')
legend('T = 200 K','T = 300 K','T = 400 K','T = 500 K')

```

## "myode2.m"

```
function [t,U]=myode2(f,int,ua,h)

t(1)=int(1);

b=int(2);

U(:,1)=ua;

i=1;

while t(i)<b

    i=i+1;

    t(i)=t(i-1)+h;

    V=U(:,i-1);

    e=1;

    while e > (h^3)

        W=V;

        V=U(:,i-1)+h.*f((t(i-1)+t(i))/2,(U(:,i-1)+V)/2);

        e=abs(W-V);

    end

    U(:,i)=V;

end

U=U';

t=t';
```