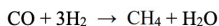


Øving 6

Hydrogeneringen av CO til metan (metanisering) er studert over en Ni/Al₂O₃ (10 vekt% Ni) katalysator ved differensielle betingelser:



(1)

Reaksjonen er studert i en PBR ved 523 K og 1 bar totaltrykk. Med et H₂/CO forhold i føden på 8 og en omsetningsgrad på 10 %, er reaksjonshastigheten funnet å være $4 \cdot 10^{-7}$ mol CO/g kat, sek.

a) Beregn space velocity ved de gitte betingelsene.

$$-r'_{\text{CO}} = 4 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol CO}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}}, \quad p = 1 \text{ bar}, \quad T = 523 \text{ K}$$

$$\frac{F_{\text{H}_2,0}}{F_{\text{CO},0}} = 8 \Rightarrow F_{\text{H}_2,0} = 8 F_{\text{CO},0}, \quad X = 0,1$$

PBR:

$$\frac{dF_A}{dW} = r_A'$$

$$\text{her at } F_A = F_{A,0} - F_{A,0} \cdot X \Rightarrow \frac{dF_A}{dX} = -F_{A,0}$$

$$dF_A = -F_{A,0} dX$$

$$\Rightarrow -\frac{F_{A,0} dX}{dW} = r_A'$$

$$-\int_0^X F_{A,0} dX = \int_0^W r_A' dW$$

$$SV = \frac{v_v}{V}$$

$$\text{PBR: } \frac{v_v}{V} \sim \frac{F}{W}$$

$$-F_{A,0} X = r_A' W$$

$$\frac{F_{A,0}}{W} = -\frac{r_A'}{X}$$

$$SV = -\frac{r_A'}{X} = 4,0 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol CO}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \cdot \frac{1}{0,1} = \underline{\underline{4,0 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol CO}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{s}}}}$$

Konsentrasjon av aktive punkter på katalysatoroverflaten er bestemt ved kjemisorpsjon av H_2 på vanlig måte. Det kan antas at den dissosiative kjemisorpsjonen av H_2 på Ni følger Langmuir-isotermen. Følgende data er bestemt eksperimentelt for kjemisorpsjon av H_2 ved 298 K på metaniseringskatalysatoren:

p mm Hg	H_2 ads. cm^3 (STP)
9	0.849
14.5	0.979
36	1.268
74	1.459
121	1.579
196	1.702

Prøvens masse er 1 gram.

b) Bestem konsentrasjon av aktive punkter på overflaten av metaniseringskatalysatoren.

Langmuir-isotermen for $H_2 + 2S \xrightleftharpoons[k_-]{k_+} 2H\cdot S$:

Likvekt: $r = 0 \Rightarrow r_+ = r_-$

$$k_+ P_{H_2} C_v^2 = k_- C_H^2$$

C_v = konsentrasjon av "vacant" sites
 C_H = konsentrasjon av sites med hydrogen
 C_t = total konsentrasjon

$$C_H + C_v = C_t$$

$$\Rightarrow C_v = C_t - C_H, \text{ La } K_A = \frac{k_+}{k_-}$$

$$C_H^2 = K_A P_{H_2} (C_t - C_H)^2$$

$$C_H = (K_A P_{H_2})^{1/2} (C_t - C_H)$$

$$C_H + (K_A P_{H_2})^{1/2} C_H = (K_A P_{H_2})^{1/2} C_t$$

$$C_H (1 + (K_A P_{H_2})^{1/2}) = (K_A P_{H_2})^{1/2} C_t$$

$$\Rightarrow C_H = \frac{(K_A P_{H_2})^{1/2} C_t}{1 + (K_A P_{H_2})^{1/2}}$$

Lineariser uttrykket:

$$\frac{1}{C_H} = \frac{1 + (K_A P_{H_2})^{1/2}}{(K_A P_{H_2})^{1/2} C_t}$$

$$\frac{1}{C_H} = \frac{1}{(K_A P_{H_2})^{1/2} C_t} + \frac{1}{C_t} \quad / \cdot P_{H_2}^{1/2}$$

$$\frac{P_{H_2}^{1/2}}{C_H} = \frac{1}{K_A^{1/2} C_t} + \frac{P_{H_2}^{1/2}}{C_t}$$

$$\frac{P_{H_2}^{1/2}}{C_H} = \frac{1}{C_t} \cdot P_{H_2}^{1/2} + \frac{1}{K_A^{1/2} C_t}$$

$$y = a \cdot x + b$$

Ved lineær regresjon av tabellen:

$$\Rightarrow y = \underbrace{4794,4482}_{=a} x + \underbrace{24968,5436}_{=b}$$

$$C_t = \frac{1}{a} = 2,086 \cdot 10^{-4} \text{ mol/g}$$

Mekanismen for metaniseringsreaksjonen (1) kan beskrives av følgende sekvens av elementærreaksjoner:



S representerer et aktivt punkt på katalysatoroverflaten og index g refererer til gassfasen.

- c) Utled hastighetsuttrykket for dannelsen av metan under forutsetning av at hydrogeneringen av adsorbert karbon er det hastighetsbestemmende reaksjonstrinn (rds).

Gitt: 1 mol gass tilsvarer 22400 cm³ og molvekten for Pt = 195.

Vet at rx. 4 bestemmer hastigheten, antar at $r_4 \gg r_4^- \Rightarrow r_4 \approx r_4^+$

$$-r_{\text{reaksjon}} = -r_4^+ = k_4^+ C_C P_{H_2}$$

Ved PSSH, (2), (3) og (5) er i likevekt

$$\text{Ønsker } C_H = \left[\frac{\text{mol}}{\text{g cat}} \right]$$

$$\text{Hvor } C_H = \left[\frac{\text{cm}^3 \text{H}_2}{\text{g cat}} \right]$$

Given: 1 mol gas corresponds to 22400 cm³

2 H per H₂

$$C_H = \frac{2 \cdot \text{H}_2 \text{ ads. cm}^3}{22400 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}} / \text{g cat} = \frac{2 \cdot \text{H}_2 \text{ ads. mol}}{22400} / \text{g cat}$$

Utdrager tabellen:

p (mmHg)	H2 ads. cm3 (STP)	p ^{0.5}	C _H	p ^{0.5} / C _H
9	0.849	3	0.0000758036	39575.9717314488
14.5	0.979	3.8078865529	0.0000874107	43563.1556617343
36	1.268	6	0.0001132143	52996.8454258675
74	1.459	8.602325267	0.0001302679	66035.6703158858
121	1.579	11	0.0001409821	78024.0658644712
196	1.702	14	0.0001519643	92126.9095182139

↳ $r_4 \ll r_5 \Rightarrow$ nesten ingen produkter fra (4), eksisterer ved ett gitt tidspunkt

$$\Rightarrow C_v = \frac{C_t}{1 + \frac{K_2 K_3 P_{H_2} P_{CO}}{P_{H_2O}} + \frac{P_{H_2O}}{K_3 P_{H_2}} + \frac{P_{CH_4}}{K_5 P_{H_2}}} \quad (V)$$

$$-r_{rx} = -r_{u^+} = k_4^+ C_c P_{H_2} \quad / \text{setter inn (III)}$$

$$= k_4^+ P_{H_2} \frac{K_2 K_3 P_{H_2} P_{CO} C_v}{P_{H_2O}} \quad / \text{setter inn (V)}$$

$$\underline{\underline{-r_{rx} = \frac{k_4^+}{P_{H_2O}} \cdot \frac{K_2 K_3 P_{H_2}^2 P_{CO} C_t}{1 + \frac{K_2 K_3 P_{H_2} P_{CO}}{P_{H_2O}} + \frac{P_{H_2O}}{K_3 P_{H_2}} + \frac{P_{CH_4}}{K_5 P_{H_2}}}}}$$

Eventuelt, dersom antakelsen om at $r_4 = r_{u^+}$ er feil:

$$-r_{rx} = -r_{u^+} = k_4^+ C_c P_{H_2} - k_4^- C_{CH_4} \quad / \text{setter inn (III) og (IV)}$$

$$= k_4^+ P_{H_2} \frac{K_2 K_3 P_{H_2} P_{CO} C_v}{P_{H_2O}} - k_4^- \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}} \cdot \frac{C_v}{K_5} \quad / \text{setter inn (V)}$$

$$\underline{\underline{-r_{rx} = \frac{\left(\frac{K_2 K_3 P_{H_2}^2 P_{CO}}{P_{H_2O}} - \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2} \cdot K_4 K_5} \right) C_t}{1 + \frac{K_2 K_3 P_{H_2} P_{CO}}{P_{H_2O}} + \frac{P_{H_2O}}{K_3 P_{H_2}} + \frac{P_{CH_4}}{K_5 P_{H_2}}}}}$$