

Øving 7

Ved reduksjon av nitrogenoksider i eksosgassen fra bensinbiler benyttes uomsatt CO i avgassen som reduksjonsmiddel (dvs. CO hindrer at adsorbert oksygen blokkerer aktive punkter på katalysatoroverflaten):



Reaksjonen (1) er studert i en rørreaktor med 10 g katalysator (Rh/Al₂O₃) ved differensielle betingelser. Katalysatoren inneholder 0.5 vekt% Rh. Ved 350 °C og med partialtrykk av CO og NO i fødegassen lik $p_{\text{CO}} = p_{\text{NO}} = 0.01 \text{ atm}$, ble CO₂ konsentrasjonen i produktgassen målt til $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$ ved en fødehastighet på 5 dm³/min. Fødegassen består av CO, NO og inert.

a)

Kan reaksjon (1) betraktes som en elementærreaksjon? Begrunn svaret. På hvilken måte forenkler forutsetningen om differensielle betingelser reaktorberegningene?

- Nei, elementære reaksjoner skjer slik de står. Denne reaksjonen skjer er katalysert, og vil skje i flere steg, i tillegg kan det ikke dannes en halv N₂ binding.
- Siden vi har differensielle betingelser, antas reaktoren å være gradientløs, det gjør at reaktoren får en tilsvarende designbetegnelse

som CSTR:

$$-r_A' = \frac{F_{A0} - F_A}{\Delta W} = \frac{F_{A0} X}{\Delta W} = \frac{Q_v C_P}{\Delta W}$$

$\uparrow$
A og P har 1:1 støkiometri

b)

Beregn reaksjonshastigheten for reduksjonen av NO.

$$-r_{\text{CO}_2} = \frac{5 \text{ dm}^3/\text{min} \cdot 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3}{10 \text{ g}} = \underline{\underline{10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{min} \cdot \text{g}}}}$$

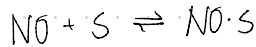
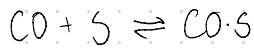
c)

Det er funnet at reaksjonen (1) følger en mekanisme hvor overflateraksjonen mellom adsorbert CO og adsorbert NO er det hastighetsbestemmende reaksjonstrinn (rds).

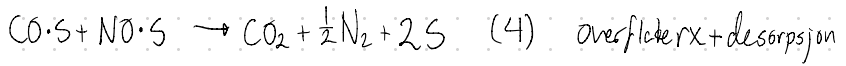
Finn et uttrykk for hastigheten for reduksjonen av NO. For enkelhets skyld kan det antas at produktene desorberer straks de er dannet og at overflateraksjonen ikke er reversibel.

Gitt: Gasskonstanten: $R = 0.082 \text{ atm dm}^3 / \text{mol K}$, 1 mol gass tilsvarer 22400 cm³ (STP) og molvekten for Rh = 103.

Elementærreaksjonene blir:



(2) } absorpsjon
(3) }



rx (4) er rate determining step $\Rightarrow$ (2) og (3) er i likevekt

$$\text{rx (2): } r_2 = r_2^+ - r_2^- = 0$$

$$\Rightarrow k_2^+ P_{\text{CO}} C_v = k_2^- C_{\text{CO} \cdot \text{S}} \quad / \frac{k_2^+}{k_2^-} = K_2$$

$\uparrow$ ledige sites $\uparrow$ sites med CO bundet

$$\Rightarrow \text{I: } C_{\text{CO} \cdot \text{S}} = K_2 P_{\text{CO}} C_v$$

$$\text{rx (3): } r_3 = r_3^+ - r_3^- = 0$$

$$\Rightarrow k_3^+ P_{\text{NO}} C_v = k_3^- C_{\text{NO} \cdot \text{S}}$$

$$\Rightarrow \text{II: } C_{\text{NO} \cdot \text{S}} = K_3 P_{\text{NO}} C_v$$

$$\text{Total balanse av sites: } C_t = C_v + C_{\text{CO} \cdot \text{S}} + C_{\text{NO} \cdot \text{S}}$$

$$= C_v + K_2 P_{\text{CO}} C_v + K_3 P_{\text{NO}} C_v$$

$$\Rightarrow \text{III: } C_v = \frac{C_t}{1 + K_2 P_{\text{CO}} + K_3 P_{\text{NO}}}$$

rx (4) / rds:

$$-r_{\text{NO}} = -r_{\text{rds}} = k_4^+ C_{\text{CO} \cdot \text{S}} C_{\text{NO} \cdot \text{S}} \stackrel{\text{I, II}}{=} k_4^+ K_2 K_3 P_{\text{CO}} P_{\text{NO}} C_v^2$$

III
 $\Rightarrow$

$$-r_{\text{NO}} = \frac{k_4^+ K_2 K_3 P_{\text{CO}} P_{\text{NO}} C_t^2}{(1 + K_2 P_{\text{CO}} + K_3 P_{\text{NO}})^2}$$