

Protokoll

Nitritreduktion

Gruppe 29

Guido Petri, Matrikelnummer 364477

Rami Michael Saoudi, Matrikelnummer 356563

Inhaltsverzeichnis

Aufgabenstellung.....2
1. Theorie.....2
2. Experimenteller Teil.....4
3. Auswertung.....4
4. Ergebnis und Diskussion.....8
5. Zusammenfassung.....8
6. Symbolverzeichnis.....9
7. Anhang.....9
8. Quellen.....11

Aufgabenstellung

Der Einfluss der Porendiffusion auf der Pd-katalysierten Reduktion von Nitrit wird untersucht. Der Thielemodul und Porennutzungsgrad von drei verschiedenen Katalysatorgrößen werden bestimmt und ein Vergleich zu berechneten Werten von einer Reaktion erster Ordnung wird gemacht.

1. Theorie

Das Nitritanion ist dem Menschen sehr schädlich und befindet sich normalerweise im Abfluss von große Chemikalienanlagen. Die schädliche Wirkung entsteht dadurch, dass das Anion der Sauerstofftransport im Blut durch eine vorbezugte Verbindung an das Häm verhindert. Es ist also nötig, dieses Nitrit zu reduzieren. Palladiumkatalysatoren sind sehr aktiv und selektiv bezüglich dieser Reaktion. In diesem Versuch werden mit Palladium beschichteten γ -Aluminiumoxidkörner untersucht, um den Einfluss der Porendiffusion in diesem Vorgang zu bestimmen. Da Nitriten sich im Grundwasser befinden würden wird die Reaktion auf 15 °C und pH 6 untersucht. Die Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung für die Palladium-katalysierte Nitritreduktion ist:

$$\frac{d c_{NO_2}}{dt} = k \cdot c_{NO_2}^{0,6} \cdot c_H^{0,5} \cdot c_{H_2}^0 \cdot c_{Pd}^1 \quad (1)$$

mit

$$k = 2,47 \cdot 10^{-3} \frac{L^{1,1}}{\mu mol^{1,1} \cdot min}$$

Drei verschiedene Korngrößen werden untersucht. Mit Körnerdurchmesser $d = 28 \mu m$ ist der Stofftransport für die Reaktion so schnell im Vergleich, dass sie vernachlässigt wird. Bei den Körnerdurchmessern $d = 63 \mu m$ und $d = 115 \mu m$ spielt sie aber eine entscheidende Rolle. Um diese zu beschreiben, wird der Thiele-Modul eingeführt. Das Thiele-Modul vergleicht der Stofftransport mit der Reaktionsgeschwindigkeit. Mit einem hohen Thiele-Modul ist die Reaktionsgeschwindigkeit sehr hoch; dadurch werden nicht alle aktive Zentren im Katalysator ausgenutzt und es entsteht der Porenverarmungseffekt, welches durch kleine Porennutzungsgrade beschrieben wird. Ist jedoch das Thiele-Modul sehr klein, ist die Reaktion sehr langsam; die Porennutzungsgrade sind sehr hoch, aber die Reaktion verläuft langsam. Um der Stofftransport zu beschreiben wird die Diffusion in zwei Teile

unterteilt: die molekulare Diffusion und die Knudsen-Diffusion. Die Knudsen-Diffusion entsteht wenn die mittlere freie Weglänge der Moleküle kleiner ist als der Porendurchmesser und tritt hauptsächlich bei Gasen auf. Da wir im flüssigen Zustand arbeiten wird diese vernachlässigt. Der effektive Diffusionskoeffizient für unsere Reaktion lautet also bezüglich der Porosität und dem Labyrinthfaktor:

$$D_{eff} = D \frac{\epsilon_p}{\tau} \quad (2)$$

Für unsere Reaktion bei 15 °C gilt ein molekularer Diffusionskoeffizient von $1,48 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$. Für eine irreversible Reaktion erster Ordnung mit einem Katalysatorkorn mit Durchmesser R_0 gilt für das Thiele-Modul:

$$\Phi_0 = R_0 \cdot \sqrt{\left(\frac{k}{D_{eff}}\right)} \quad (3)$$

Die Stoffbilanz im stationären Zustand für ein angenommenes kugelförmiges Katalysator ist:

$$D_{eff} \left(\frac{d^2 c}{dR^2} + \frac{2}{R} \frac{dc}{dR} \right) = k \cdot c \quad (4)$$

mit folgenden Randbedingungen:

$$c(R = R_0) = c \quad (5)$$

$$\left. \frac{dc}{dR} \right|_{R=0} = 0 \quad (6)$$

Für eine Reaktion erste Ordnung gilt folgende analytische Lösung:

$$\frac{c(R)}{c_0} = \frac{R_0 \sinh\left(\frac{R}{R_0} \cdot \Phi_0\right)}{R \sinh \Phi_0} \quad (7)$$

Mit Gleichsetzen der gesamten umgesetzten Stoffmenge mit dem Transport durch die Kornoberfläche:

$$r \cdot V_K = A_K \cdot D_{eff} \left. \frac{dc}{dR} \right|_{R=R_0} \quad (8)$$

Man erhält also folgende mittlere Reaktionsgeschwindigkeit:

$$r_{eff} = \frac{3}{R_0} D_{eff} \frac{c_0}{R_0} \cdot \left(\frac{\Phi_0}{\tanh \Phi_0} - 1 \right) \quad (9)$$

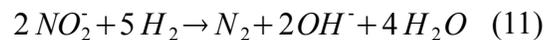
Die maximale Reaktionsgeschwindigkeit tritt nur auf, wenn im gesamten Katalysator die Konzentration c herrscht, das heißt, wenn kein Konzentrationsgradient vorliegt. Das Verhältnis von mittlere Reaktionsgeschwindigkeit mit maximale Reaktionsgeschwindigkeit wird als Porennutzungsgrad bezeichnet. Für eine Reaktion erster Ordnung lautet sie:

$$\eta = \frac{3}{\Phi_0} \left(\frac{1}{\tanh \Phi_0} - \frac{1}{\Phi_0} \right) \quad (10)$$

2. Experimenteller Teil

a. Reaktion

Die betrachtete Reaktion ist die Reduktion von Nitrit auf Stickstoff:



b. Aufbau

Der Versuch wird in einem Rührkessel durchgeführt, welches von einem Wassermantel umgeben ist. Die Wassermanteltemperatur und deshalb die Reaktionstemperatur wird mit Hilfe eines Thermostaten auf 15 °C geregelt. In dem Reaktionsgefäß befinden sich 500 mL destilliertes Wasser mit ungefähr 0,2 g Katalysator suspendiert. Ein Rührer wird benutzt, sodass keine Konzentrationsgradienten auftreten. Die H₂-Einführung wird mit Hilfe einer Gasfilterkerze gemacht und bei 520 mL/min aufgehalten und der pH-Wert wird mit einem Autotritator mit 0,1 M HCl Lösung auf pH = 6 konstant gehalten. Die Reaktion wird mit der Zugabe von 5 mL 0,2174 M NaNO₂-Lösung begonnen.

c. Durchführung

Drei verschiedene Katalysatorkörnergrößen werden untersucht: 28 µm, 63 µm und 115 µm. 0,200 g des Katalysators werden gemessen und in den Reaktor eingebracht. Das H₂ wird auf einem Druck von 2 bar auf 520 mL/min geblubbert und der Autotitrierer angefangen. Nach kurze Antitration, um den pH = 6 zu stellen, werden die Nitritionen eingeführt. Nach 15 min wird die Messung automatisch gestoppt und der HCl-Verbrauch ausgedruckt.

d. Beobachtungen/Messprotokolle

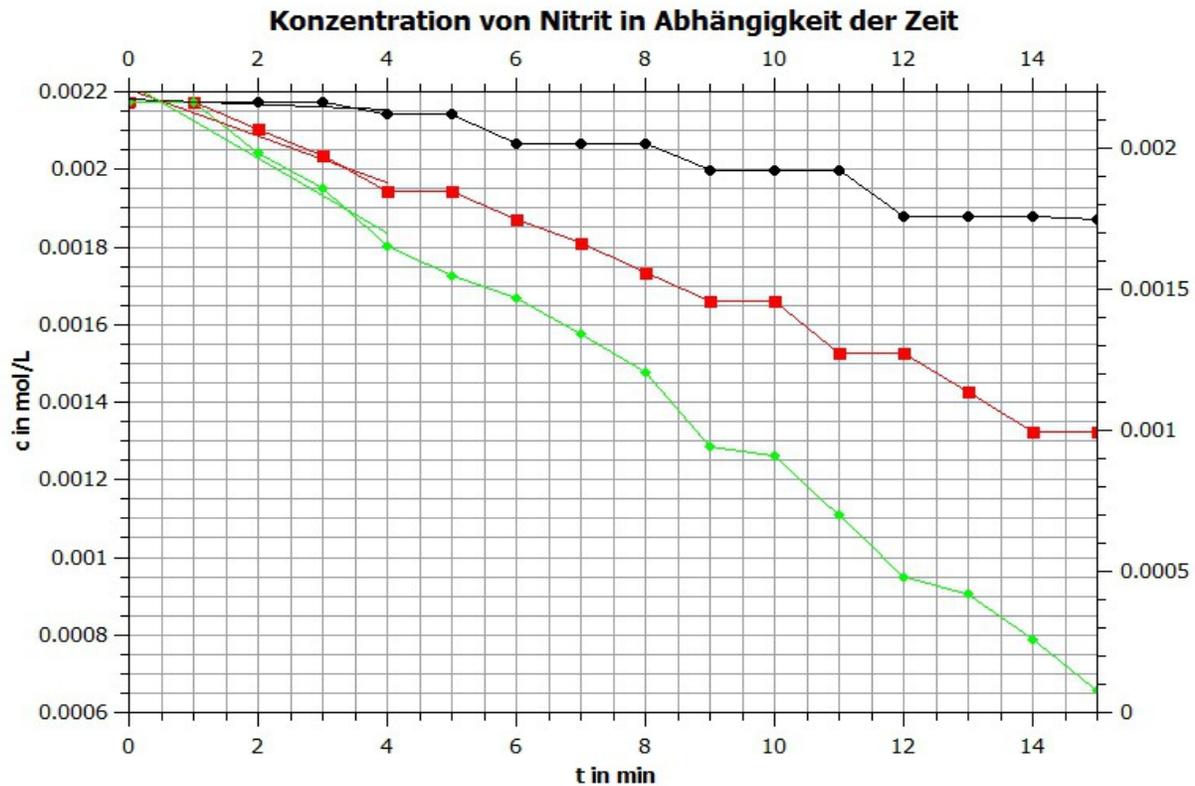
Die Messwerte befinden sich in tabellarischer Form im Anhang.

3. Auswertung

Zuerst wird die verwendete Menge an Salzsäure in der Konzentration von Nitrit überrechnet:

$$c_{\text{NO}_2} = \frac{n_{\text{NO}_2}}{V_{\text{Reaktion}}} = c_{0,\text{NO}_2} - \frac{n_{\text{OH}^-}}{V_{\text{Reaktion}}} = c_{0,\text{NO}_2} - \frac{n_{\text{H}^+}}{V_{\text{Reaktion}}} = c_{0,\text{NO}_2} - \frac{V_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}}}{V_{\text{Reaktion}}} \quad (12)$$

$$c_{0,NO_2} = 0,002174 \frac{mol}{L} \quad (13)$$



Die Konzentrationen an Nitrit in der Lösung werden gegen der Zeit aufgetragen und die Anfangsgeschwindigkeit wird aus der Steigung der Gerade bestimmt. Die Geschwindigkeitskonstante kann mit Hilfe der Reaktionsgeschwindigkeitsgleichung berechnet werden:

$$r_0 = k_{eff} \cdot c_{0,NO_2}^1 \quad (14)$$

Hier wird angenommen, dass die Reaktion erster Ordnung verläuft.

Katalysatorgröße in μm	Anfangsreaktionsgeschwindigkeit in mmol/Ls	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante in 1/s
115	$6,5599 \pm 3,7874 \cdot 10^{-3}$	$3,0174 \pm 1,7422 \cdot 10^{-3}$
63	$6,0079 \pm 0,9523 \cdot 10^{-2}$	$2,7635 \pm 0,4381 \cdot 10^{-2}$
28	$9,6479 \pm 1,4459 \cdot 10^{-2}$	$4,4379 \pm 0,6650 \cdot 10^{-2}$

Der effektive Diffusionskoeffizient wird berechnet:

$$D_{eff} = D \frac{\epsilon_p}{r'} \quad (2)$$

$$D_{eff} = 1,48 \cdot 10^{-9} \frac{m^2}{s} \cdot \frac{0,5}{3,5}$$

$$D_{eff} = 2,1143 \cdot 10^{-10} \frac{m^2}{s}$$

Das Thiele-Modul für jedes Telexperiment wird bestimmt:

$$\Phi_0 = R_0 \cdot \sqrt{\left(\frac{k_{max}}{D_{eff}}\right)} \quad (3)$$

$$\Phi_{0,28} = \frac{28 \cdot 10^{-6} m}{2} \cdot \sqrt{\left(\frac{4,4379 \pm 0,6650 \cdot 10^{-2} \frac{1}{s}}{2,1143 \cdot 10^{-10} \frac{m^2}{s}}\right)} = 0,2028 \pm 0,01467$$

$$\Phi_{0,63} = \frac{63 \cdot 10^{-6} m}{2} \cdot \sqrt{\left(\frac{4,4379 \pm 0,6650 \cdot 10^{-2} \frac{1}{s}}{2,1143 \cdot 10^{-10} \frac{m^2}{s}}\right)} = 0,4564 \pm 0,03299$$

$$\Phi_{0,115} = \frac{115 \cdot 10^{-6} m}{2} \cdot \sqrt{\left(\frac{4,4379 \pm 0,6650 \cdot 10^{-2} \frac{1}{s}}{2,1143 \cdot 10^{-10} \frac{m^2}{s}}\right)} = 0,8331 \pm 0,06019$$

Die effektive Reaktionsgeschwindigkeit wird durch folgenden Ansatz berechnet:

$$r_{eff} = \frac{-d(NO_2^-)}{dt} \quad (15)$$

$$r_{eff,28} = 1,6871 \cdot 10^{-3} \frac{mmol}{L \cdot s}$$

$$r_{eff,63} = 9,4489 \cdot 10^{-4} \frac{mmol}{L \cdot s}$$

$$r_{eff,115} = 3,3689 \cdot 10^{-4} \frac{mmol}{L \cdot s}$$

Aus dieser und die Anfangsreaktionsgeschwindigkeit lässt sich der Porennutzungsgrad berechnen:

$$\eta = \frac{r_{eff}}{r_{max}} \quad (16)$$

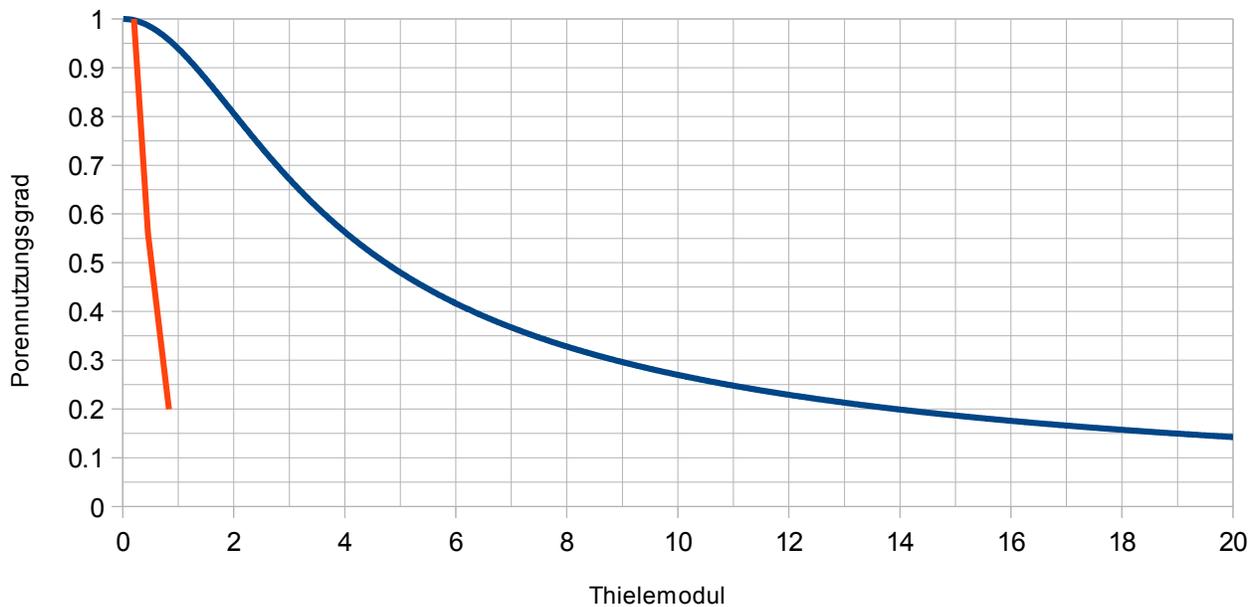
$$\eta_{28} = \text{definiert als } 1$$

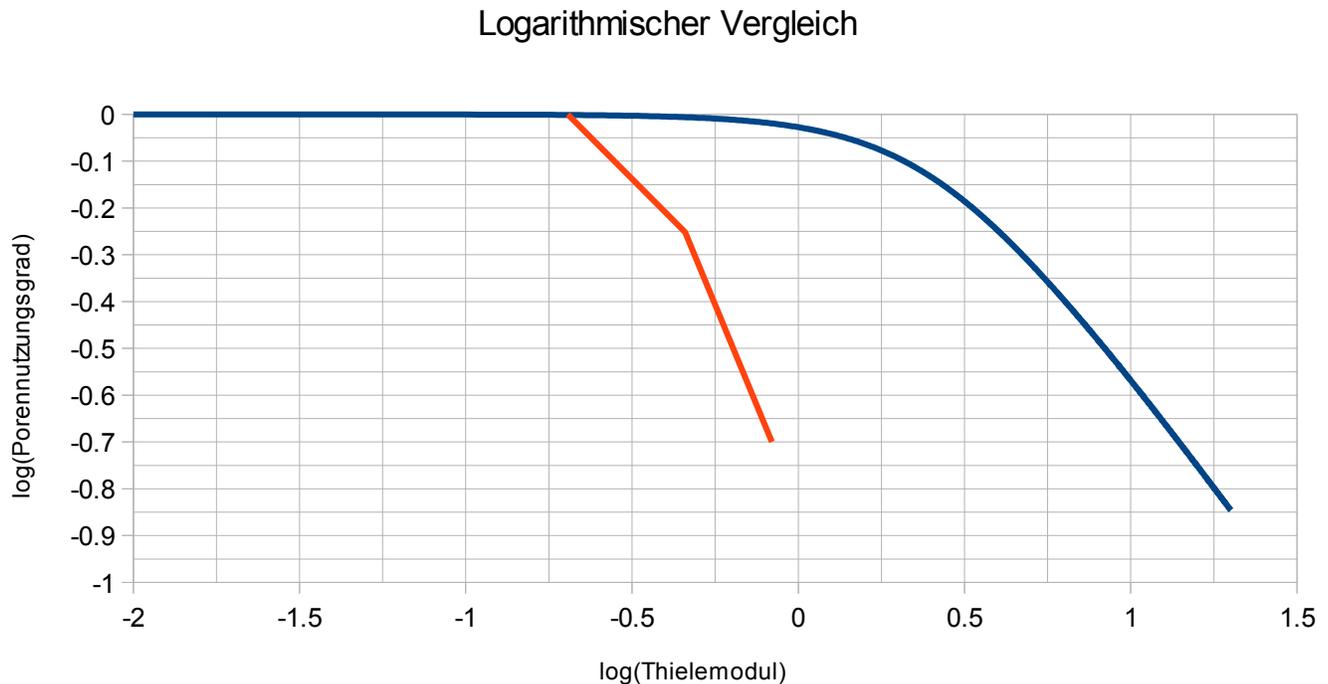
$$\eta_{63} = 0,5601 = 56,01 \%$$

$$\eta_{115} = 0,1997 = 19,97 \%$$

Hier wurde r_{max} als die Reaktionsgeschwindigkeit bei der kleinsten Katalysatorgröße definiert. Zum Vergleichen wird der Porennutzungsgrad für eine Reaktion erster Ordnung gegen das Thiele-Modul berechnet und aufgetragen. Die erhaltenen Werte werden hier Aufgetragen:

Porennutzungsgrad in Abhängigkeit vom Thielemodul





Hier ist die blaue Kurve die berechnete Kurve und die rote unsere experimentell bestimmte Kurve.

4. Ergebnis und Diskussion

Aus der Auswertung ist es klar, dass dieses Katalysator sehr geeignet ist, Nitrit zu reduzieren. Mit zunehmender Korngröße hat sich das Thielemodul und der Porennutzungsgrad viel stärker verändert als erwartet. Die Diffusion spielt in diesem Fall eine sehr große Rolle, die der Porennutzungsgrad des Katalysators sehr stark beeinflusst. Mit einem drei mal größeren Katalysator hatten wir eine Verringerung von 80% im Porennutzungsgrad. In den Vergleichen mit den berechneten Werten kann man gut sehen, dass die erhaltenen Werte nicht die berechneten entsprechen. Dies könnte dadurch erklärt werden, dass zum Beispiel unsere Reaktion nicht erster Ordnung abläuft, sondern mit Ordnung 0,6; die berechneten Werte wurden mit $n = 1$ berechnet. Eine andere Annahme ist die, dass die Katalysatorkörner genau kugelförmig sind, was sehr wahrscheinlich nicht der realer Fall entspricht.

5. Zusammenfassung

Die untersuchten Palladium-Katalysatorkorngrößen haben eine sehr große Abweichung in den Porennutzungsgrad. Dies bedeutet, dass mit größeren Katalysatorkörnern, die weniger aufwendig aufzubereiten sind, man einen sehr viel geringere Katalysatoreffizienz hat. Es könnte sich also lohnen, die effizienteren Katalysatorkörnern zu benutzen, wenn die Nitritkonzentration im Abwasser hoch genug ist.

6. Symbolverzeichnis

c	Konzentration
k	Reaktionsgeschwindigkeitskonstante
t	Zeit
D	Diffusionskoeffizient
ϵ_p	Porosität
r'	Tortuositätsfaktor
η	Porennutzungsgrad
R	Katalysatorkornradius
Φ	Thielemodul
V	Volumen
A	Fläche
n	Stoffmenge

Indizes

max	Maximal
K	Katalysator
eff	Effektiv
0	Anfang

7. Anhang

115 μm

Verbrauch an HCl [mL]	pH	Zeit [min]
0,0000	4,546	0
0,0000	4,160	1
0,0000	5,119	2
0,0000	5,650	3
0,1640	5,336	4
0,1640	5,478	5
0,5360	5,451	6
0,5360	5,224	7

0,5360	5,488	8
0,8760	5,076	9
0,8760	5,315	10
0,8760	5,635	11
1,4760	5,194	12
1,4760	4,953	13
1,4760	5,430	14
1,5160	5,827	15

63 μm

Verbrauch an HCl [mL]	pH	Zeit [min]
0,0000	5,695	0
0,0000	4,944	1
0,3560	6,097	2
0,6920	5,234	3
1,1560	5,909	4
1,1560	5,466	5
1,5160	5,205	6
1,8160	6,170	7
2,2000	5,195	8
2,5680	5,499	9
2,5680	5,796	10
3,2400	4,917	11
3,2400	5,989	12
3,7400	5,113	13
4,2520	5,424	14
4,2520	5,485	15

28 μm

Verbrauch an HCl [mL]	pH	Zeit [min]
0,0000	5,944	0

0,0000	4,545	1
0,6640	5,439	2
1,1120	5,685	3
1,8560	5,834	4
2,2400	5,831	5
2,5280	5,607	6
2,9920	5,945	7
3,4840	5,993	8
4,4440	5,951	9
4,5640	6,128	10
5,3320	5,489	11
6,1200	4,809	12
6,3480	5,999	13
6,9240	5,597	14
7,5920	5,190	15

8. Quellen

1. *Skript für das Versuch Nitritreduktion, Grundpraktikum für Technische Chemie*, M. Muhler, A. Visnjevski, M. Patzlaff, Technische Universität Berlin, WS2003/04.