

Tablica 1. Pregled mogućih empirijskih i mehanističkih kinetičkih modela za opisivanje reakcije: $2 \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$

| EMPIRIJSKI MODEL | |
|---|--|
| $r_A = kC_{\text{NO}}^n$ (1) | |
| MEHANISTIČKI MODELI | |
| PRETPOSTAVLJENI MEHANIZAM REAKCIJE | Izraz za brzinu |
| $\text{NO} + \text{S} \rightarrow \text{S} \cdot \text{NO} \text{ (rds)}$ $2\text{S} \cdot \text{NO} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{S} \cdot \text{N}$ $2\text{S} \cdot \text{N} \leftrightarrow \text{N}_2 + 2\text{S}$ | $r_A = \frac{k \cdot C_{\text{NO}}}{\left(1 + \sqrt{K_D' \cdot C_{\text{N}_2}}\right)}$ (2) |
| $\text{NO} + \text{S} \leftrightarrow \text{S} \cdot \text{NO}$ $2\text{S} \cdot \text{NO} \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{S} \cdot \text{N} \text{ (rds)}$ $2\text{S} \cdot \text{N} \leftrightarrow \text{N}_2 + 2\text{S}$ | $r_S = \frac{k \cdot C_{\text{NO}}^2}{\left(1 + \sqrt{K_D' \cdot C_{\text{N}_2}}\right)^2}$ (3) |
| $\text{NO} + \text{S} \leftrightarrow \text{S} \cdot \text{NO}$ $2\text{S} \cdot \text{NO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{S} \cdot \text{N}_2 + \text{S} \text{ (rds)}$ $\text{S} \cdot \text{N}_2 \leftrightarrow \text{N}_2 + \text{S}$ | $r_S = \frac{k \cdot C_{\text{NO}}^2}{\left(1 + K_A C_{\text{NO}} + K_D' \cdot C_{\text{N}_2}\right)^2}$ (4) |

Izvođenje mehanističkog kinetičkog modela

Opis postupka:

1. Predlaganje mehanizma reakcije i limitirajućeg stupnja (*rds*)
2. Izvođenje izraza za koncentraciju adsorbirane molekule
3. Ukupno bilanciranje centara na katalizatoru
4. Izvođenje izraza za brzinu: kombiniranje stupnja 1, 2 i 3
5. Usporedba pretpostavljenog mehanističkog modela s eksperimentalnim rezultatima uz definiranje kriterija slaganja

| <i>Mehanistički izraz (2)</i> |
|--|
| Brzina adsorpcije NO na površinu katalitičkog sloja (<i>rds</i>): $r_A = k_A C_{\text{NO}} C_v$ |
| Brzina reakcije na površini katalizatora: $r_S = k_s C_{\text{S} \cdot \text{NO}}^2$ |
| Brzina desorpcije N_2 : |

$$r_D = k_D C_{S,N}^2 - k_{-D} C_{N_2} C_v^2 = k_D \left(C_{S,N}^2 - \frac{C_{N_2} C_v^2}{K_D} \right); \quad K_D = \frac{k_D}{k_{-D}}$$

$$\text{iz } \frac{r_D}{k_D} \approx 0: \quad C_{S,N}^2 = \frac{C_{N_2} C_v^2}{K_D}; \quad C_{S,N} = C_v \sqrt{\frac{C_{N_2}}{K_D}}$$

$$\text{Bilanca centara:} \quad C_t = C_v + C_{S,NO} + C_{S,N}$$

Uz pretpostavku $C_{S,NO} \ll C_{S,N}$, $C_{S,NO}$ se može zanemariti i možemo napisati sljedeće:

$$C_t = C_v \left(1 + \sqrt{\frac{C_{N_2}}{K_D}} \right) \quad \text{i} \quad C_v = \frac{C_t}{\left[1 + \sqrt{\frac{C_{N_2}}{K_D}} \right]} = \frac{C_t}{1 + \sqrt{C_{N_2} K_D'}}, \quad \text{gdje je } K_D' = \frac{1}{K_D}$$

Slijedi:

$$r_A = k_A C_{NO} C_v = k_A C_{NO} \frac{C_t}{1 + \sqrt{C_{N_2} K_D'}},$$

$$r_A = \frac{k C_{NO}}{(1 + \sqrt{C_{N_2} K_D'})}, \quad \text{gdje je } k = k_A C_t$$

Mehanistički izraz (3)

Brzina adsorpcije NO na površinu katalitičkog sloja:

$$r_A = k_A C_{NO} C_v - k_{-A} C_{S,NO} = k_A \left(C_{NO} C_v - \frac{C_{S,NO}}{K_A} \right)$$

Brzina reakcije na površini katalizatora (rds):

$$r_s = k_s C_{S,NO}^2$$

Brzina desorpcije N₂:

$$r_D = k_D C_{S,N}^2 - k_{-D} C_{N_2} C_v^2 = k_D \left(C_{S,N}^2 - \frac{C_{N_2} C_v^2}{K_D} \right); \quad K_D = \frac{k_D}{k_{-D}}$$

$$\text{Iz } \frac{r_A}{k_A} \approx 0: \quad C_{NO} C_v = \frac{C_{S,NO}}{K_A}; \quad C_{S,NO} = K_A C_{NO} C_v$$

$$\text{Iz } \frac{r_D}{k_D} \approx 0 \quad C_{S,N}^2 = \frac{C_{N_2} C_v^2}{K_D} \quad \text{or} \quad C_{S,N} = C_v \sqrt{\frac{C_{N_2}}{K_D}}$$

Bilanca centara:

$$C_t = C_v + C_{S:NO} + C_{S:N} = C_v + K_A C_{NO} C_v + C_v \sqrt{\frac{C_{N_2}}{K_D}} = C_v \left(1 + K_A C_{NO} + \sqrt{C_{N_2} K_D'} \right)$$

Slijedi:

$$C_v = \frac{C_t}{\left(1 + K_A C_{NO} + \sqrt{C_{N_2} K_D'} \right)}$$

zatim:

$$r_s = k_s \left[\frac{K_A C_{NO} C_t}{\left(1 + K_A C_{NO} + \sqrt{C_{N_2} K_D'} \right)} \right]^2 = \frac{k C_{NO}^2}{\left(1 + K_A C_{NO} + \sqrt{C_{N_2} K_D'} \right)^2}$$

gdje je:

$$k = k_s K_A^2 C_t^2 \text{ i } K_D' = \frac{1}{K_D}$$

Ako pretpostavimo: $K_A C_{NO} \ll 1 + \sqrt{C_{N_2} K_D'}$

$$r_s = \frac{k C_{NO}^2}{\left(1 + \sqrt{C_{N_2} K_D'} \right)^2}$$

Mehanistički izraz (4)

Brzina adsorpcije NO na površinu katalitičkog sloja:

$$r_A = k_A C_{NO} C_v - k_{-A} C_{S:NO} = k_A \left(C_{NO} C_v - \frac{C_{S:NO}}{K_A} \right)$$

Brzina reakcije na površini katalizatora (*rds*)

$$r_s = k_s C_{S:NO}^2$$

Brzina desorpcije N₂:

$$r_D = k_D C_{S:N_2}^2 - k_{-D} C_{N_2} C_v = k_D \left(C_{S:N_2}^2 - \frac{C_{N_2} C_v}{K_D} \right)$$

$$\text{Iz } \frac{r_A}{k_A} \approx 0:$$

$$C_{NO} C_v = \frac{C_{S:NO}}{K_A} \text{ i } C_{S:NO} = K_A C_{NO} C_v$$

$$\text{Iz } \frac{r_D}{k_D} \approx 0:$$

$$C_{S:N_2} = \frac{C_{N_2} C_v}{K_D}$$

Bilanca centara:

$$C_t = C_v + C_{S:NO} + C_{S:N_2} = C_v + K_A C_{NO} C_v + \frac{C_{N_2} C_v}{K_D} = C_v \left(1 + K_A C_{NO} + \frac{C_{N_2}}{K_D} \right)$$

Slijedi:

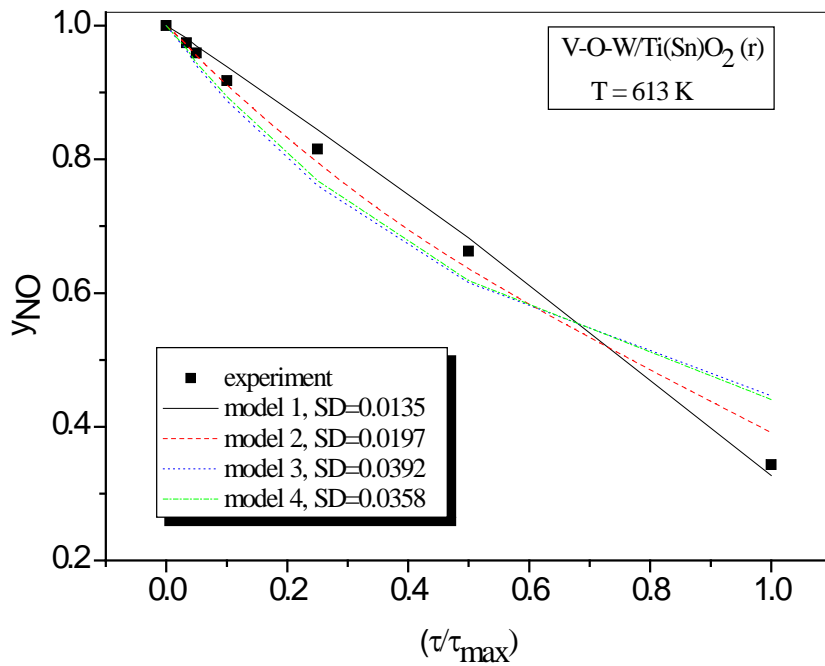
$$C_v = \frac{C_t}{\left(1 + K_A C_{NO} + C_{N_2} K_D' \right)}$$

$$r_s = k_s \left[\frac{K_A C_{NO} C_t}{\left(1 + K_A C_{NO} + C_{N_2} K_D' \right)} \right]^2 = \frac{k C_{NO}^2}{\left(1 + K_A C_{NO} + C_{N_2} K_D' \right)^2}$$

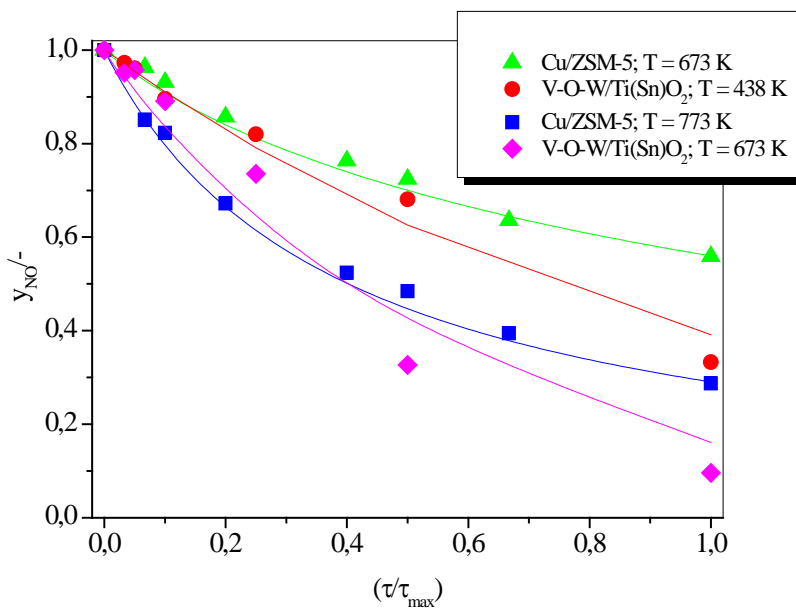
gdje je $k = k_s K_A^2 C_t^2$ i $K_D' = \frac{1}{K_D}$

Tablica 2. Ocjena prihvatljivosti modela- pregled procijenjenih kinetičkih parametara za reakciju razgradnje NO na V-O-W/Ti(Sn)O₂ (r) katalizatoru i vrijednosti srednjih kvadratnih odstupanja dobivene primjenom odgovarajućeg modela

| | T, K | 438 | 613 | 673 | 693 | 748 |
|-----------------------|--|------------|------------|------------|------------|------------|
| Model 1 (1) | $k \cdot 10^{-2} / (\text{mol dm}^{-3})^{1/n-1} \text{ s}^{-1}$ | 3.738 | 3.737 | 6.046 | 4.158 | 3.864 |
| | $n \cdot 10^2$ | 20.710 | 21.470 | 0.024 | 0.280 | 20.960 |
| | $SD \cdot 10^2$ | 1.519 | 1.352 | 5.540 | 0.888 | 1.254 |
| | Srednji $SD \cdot 10^2$ | 2.111 | | | | |
| Model 2 (2) | $k \cdot 10^{-2} / \text{ s}^{-1}$ | 5.735 | 5.738 | 1.117 | 6.252 | 6.282 |
| | $K_D' \cdot 10^{-2} / \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ | 0.013 | 0.024 | 0.015 | 2.464 | 2.490 |
| | $SD \cdot 10^2$ | 2.625 | 1.974 | 4.499 | 2.755 | 3.726 |
| | Srednji $SD \cdot 10^2$ | 3.116 | | | | |
| Model 3 (3) | $k \cdot 10^{-5} / \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ | 4.754 | 4.803 | 10.070 | 4.908 | 4.887 |
| | $K_D' / \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ | 2.797 | 2.730 | 2.147 | 1.599 | 2.853 |
| | $SD \cdot 10^2$ | 4.354 | 3.916 | 7.865 | 4.502 | 5.419 |
| | Srednji $SD \cdot 10^2$ | 5.209 | | | | |
| Model 4 (4) | $k \cdot 10^{-5} / \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ | 5.949 | 5.994 | 11.580 | 6.160 | 6.073 |
| | $K_A \cdot 10^{-2} / \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ | 1.048 | 1.039 | 0.086 | 1.028 | 1.035 |
| | $K_D' \cdot 10^{-2} / \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1}$ | 1.032 | 1.032 | 0.086 | 1.023 | 1.025 |
| | $SD \cdot 10^2$ | 4.044 | 3.582 | 7.327 | 4.193 | 5.109 |
| | Srednji $SD \cdot 10^2$ | 4.851 | | | | |



Slika 1. Primjer slaganja eksperimentalnih rezultata i vrijednosti dobivenih prema pretpostavljenim modelima



Slika 2. Usporedba rezultata dobivenih primjenom različitih katalizatora pri zadanim uvjetima (model 2)