

Zakład Chemii Organicznej i Technologii Chemicznej

Pracownia z Technologii Chemicznej

KATALITYCZNE ODWODORNIENIE HEPTANU



WARSZAWA

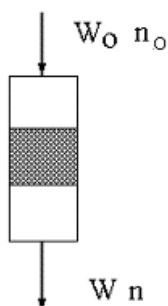
Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie z procesem heterogenicznej katalizy oraz z metodami określania parametrów kinetycznych procesu takich jak: czas przebywania substratów w reaktorze, czas kontaktu, stopień przemiany i pozorna stała szybkości reakcji. Jako modelową wybrano do badań reakcję odwodornienia heptanu wobec katalizatora Pt/ γ -Al₂O₃. Reakcja jest prowadzona w izotermicznym, przepływowym reaktorze z nieruchomą warstwą katalizatora. Jako metoda analizy produktów reakcji jest zastosowana chromatografia gazowa. Analizę prowadzi się na aparacie GC 7820 Agilent.

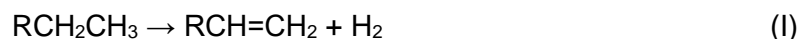
Wprowadzenie do ćwiczenia

W ćwiczeniu badamy reakcję odwodornienia wybranego węglowodoru wobec platyny naniesionej na tlenek glinu jako katalizatora. Reakcja jest prowadzona w sposób ciągły w izotermicznym reaktorze ze stałym złożem katalizatora. Węglowodór w fazie gazowej przepływa z góry do dołu. Dla tego sposobu prowadzenia reakcji charakterystyczne jest, że gdy warunki reakcji ustabilizują się, stopień przemiany nie zmienia się w czasie. Zależy on od czasu przebywania substratu w reaktorze.

Przez złożo katalizatora przepływa gaz jak pokazano na rysunku.



Przebiega reakcja np.:



Na wlocie do reaktora prędkość objętościowa węglowodoru wynosi V_0 [ml/h], a ilość moli węglowodoru jest n_0 . Zmiana molowości w równaniu ($aA = bB + cC$) wynosi $m = b + c - a$ w naszym przypadku 1. Na wylocie ilość moli węglowodoru wynosi n .

Stopień konwersji obliczamy ze wzoru:

$$\alpha = (n_0 - n) / n_0 = (c_0 - c) / c_0 \quad (2)$$

n_o = liczba mmoli heptanu na wlocie do reaktora w jednostce czasu ,

n = liczba mmoli heptanu na wylocie z reaktora w jednostce czasu

Szybkość reakcji (sumaryczna szybkość procesu heterogenicznego) wyrażamy prędkością zmian stężenia substratu:

$$r = - dc/d\tau = k*c \quad (3)$$

Czas przebywania substratu w reaktorze τ można określić przez całkowanie tego równania:

$$\tau = \int_c^{c_o} \frac{dC}{r}$$

W wyniku całkowania w założonych granicach otrzymamy zależność:

$$\tau = 1/k* \ln C_o/C \quad (4)$$

Reakcja odwodornienia węglowodoru jest reakcją pierwszego rzędu przebiegającą ze zmianą molowości tzn. z jednej cząsteczki substratu powstają 2 cząsteczki produktów.

Na wylocie reaktora mieszanina poreakcyjna składa się z n moli nieprzereagowanego heptanu $n = n_o(1- \alpha)$ oraz $n_o\alpha$ moli heptenu i $n_o\alpha$ moli wodoru. Suma moli w mieszaninie wychodzącej wynosi:

$$n_o(1- \alpha) + n_o\alpha + n_o\alpha = n_o(1+ \alpha) \quad (5)$$

a stężenie heptanu można przedstawić ułamkiem:

$$n_o(1- \alpha)/ n_o(1+ \alpha) = (1- \alpha)/ (1+ \alpha) \quad (6)$$

Podstawiając do wzoru (4) wyrażenia na stężenie w strumieniu wychodzącym otrzymamy:

$$\tau = 1/k* \ln (1 + \alpha)/(1 - \alpha) \quad (7)$$

Zależność (7) pozwala obliczyć średni czas przebywania reagentów w reaktorze konieczny dla uzyskania stopnia konwersji α . Czas przebywania w reaktorze można także obliczyć z równania (8):

$$\tau = \frac{V_k [\text{ml}]}{V_o [\text{ml.s}^{-1}]} \quad (8)$$

V_k = objętość katalizatora

V_o = szybkość objętościowa substratu (w fazie gazowej dla średniej temperatury reakcji) w jednostkach objętości na jednostkę czasu.

Obliczony czas z równania (8) podstawiamy do równania (7) a znając stopień przemiany α możemy obliczyć pozorną stałą szybkości reakcji odwodnienia heptanu – k^* . Tak wyliczona pozorna stała szybkości jest funkcją stężenia centrów aktywnych na powierzchni katalizatora, adsorpcji substratów na powierzchni, desorpcji produktów z powierzchni katalizatora. Rzeczywista szybkość reakcji chemicznej na powierzchni kontaktu jest wyrażona równaniem:

$$r_{rz} = k c^* c_s \quad (9)$$

k - rzeczywista stała szybkości reakcji chemicznej na powierzchni katalizatora,

c^* - stężenie centrów aktywnych na powierzchni kontaktu,

c_s – stężenie zaadsorbowanego substratu.

Wydajność produktu W_p [%] obliczamy ze wzoru:

$$W_p = \frac{n_p [mmol / godz] 100\%}{n_{pteor} [mmol / godz]} = \frac{m_p [g / godz] 100\%}{m_{pteor} [g / godz]} \quad (10)$$

n_p = liczba mmoli produktu

n_{pteor} = teoretyczna liczba mmoli produktu, który powstanie gdy przereaguje cały substrat w jednostce czasu. W naszym przypadku $n_{pi} = n_o$

m_p = liczba gramów produktu w jednostce czasu

m_{pteor} = teoretyczna liczba gramów produktu, który powstanie gdy przereaguje cały substrat.

Selektywność:

$$S_p = \frac{n_p [mmol / godz] 100\%}{(n_o - n) [mmol / godz]} = \frac{n_p [mmol / godz] 100\%}{(n_{sp}) [mmol / godz]} \quad (11)$$

n_p = liczba mmoli (produktu) heptenu otrzymana w jednostce czasu

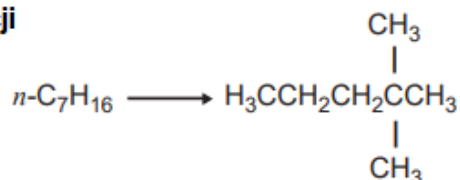
n_o = liczba mmoli (substratu) heptanu na wlocie do reaktora w jednostce czasu ,

n = liczba mmoli (substratu) heptanu na wylocie z reaktora w jednostce czasu

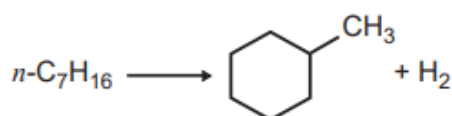
n_{sp} = liczba mmoli (substratu) heptanu, który –przereagował do produktów w jednostce czasu.

Poza reakcją (I) możliwe są także inne reakcje np.

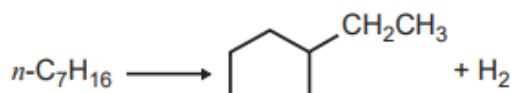
izomeryzacji



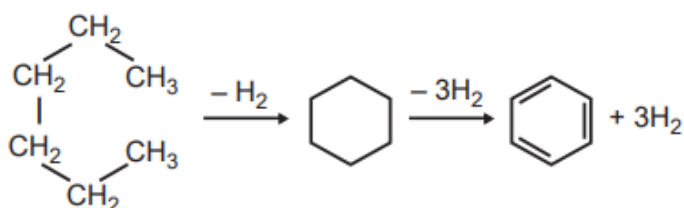
dehydrocyklizacji



lub



dehydrocyklizacja (aromatyzacja)

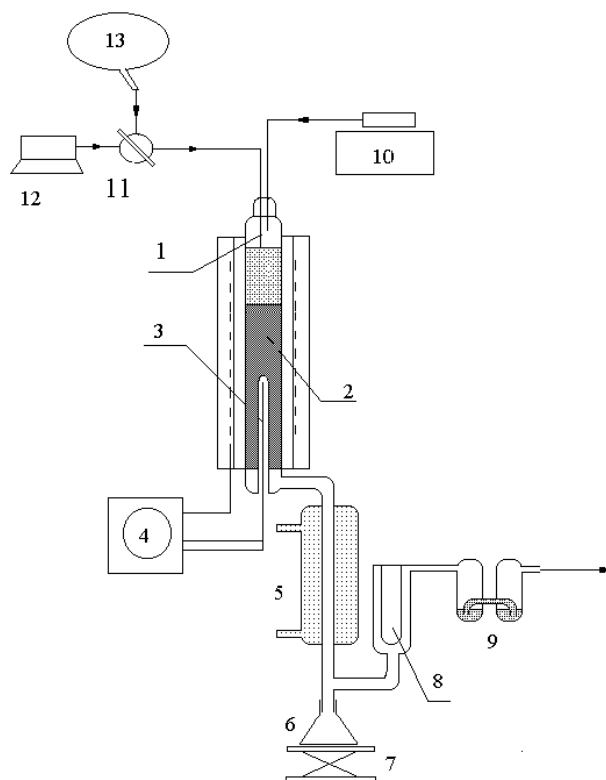


Aparatura

Na schemacie przedstawiono zestaw aparatury dla ćwiczenia 12. Reakcja prowadzona jest w izotermicznym, reaktorze (1) z nieruchomym złożem katalizatora (2). Temperatura wewnątrz reaktora jest mierzona za pomocą termopary (3) i kontrolowana za pomocą programatora temperatury (4). Heptan jest dozowany do reaktora za pomocą strzykawki zamontowanej na pompie infuzyjnej (10). Produkty reakcji przechodząc przez chłodnicę (5) schładzają się i kondensują w odbieralniku (6). Wymrażalnik (8) wypełniony "suchym lodem" zapewnia całkowitą kondensację resztek poreakcyjnych. Płuczka (9) wskazuje czy przepływa gaz. Pompka powietrzna (12) pompuje powietrze na złożo

katalizatora w czasie jego regeneracji. Argon jest stosowany do przepłukania złoża katalizatora po reakcji.

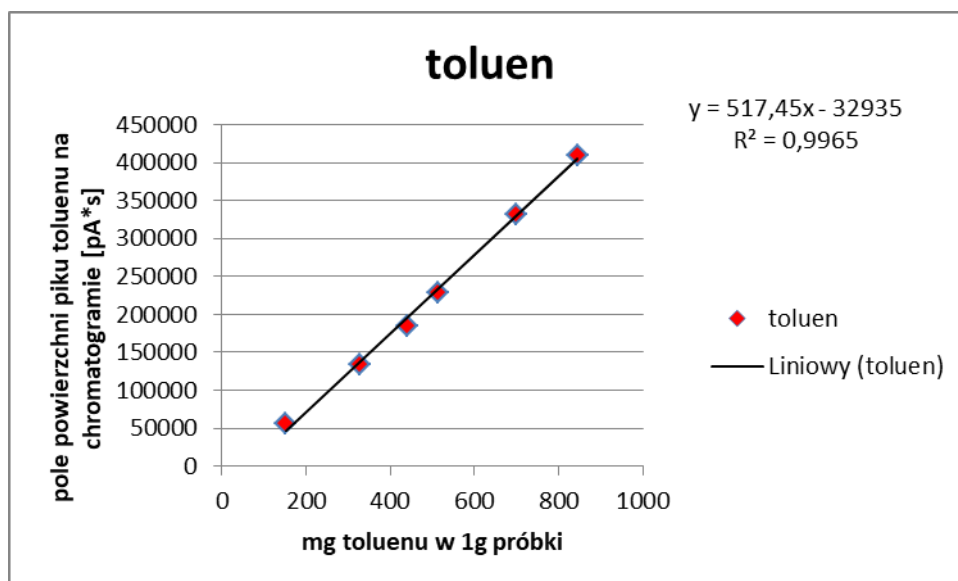
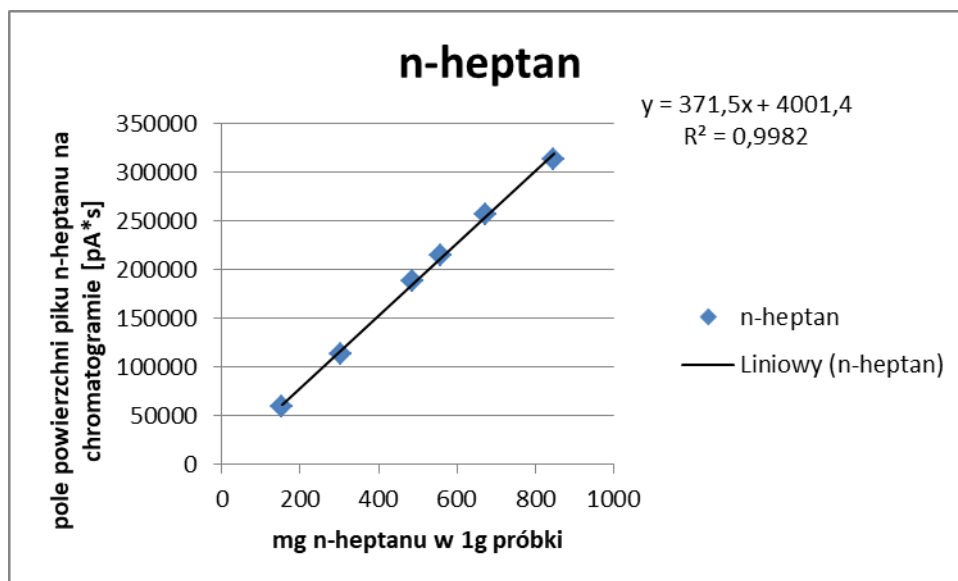
Schemat aparatury



- | | |
|----------------------------|-----------------------|
| 1. Reaktor | 8. Wymrażalnik |
| 2. Złoże katalizatora | 9. Płuczka |
| 3. Termopara | 10. Pompa infuzyjna |
| 4. Programator temperatury | 11. Kran trójdrożny |
| 5. Chłodnica wodna | 12. Pompka powietrzna |
| 6. Odbieralnik | 13. Balon z argonem |
| 7. Podnośnik | 14. |

Wykonanie ćwiczenia

1. Zestaw aparatury jak na załączonym rysunku.
2. W reaktorze (1) znajduje się 18ml (15,05g) katalizatora Pt/ γ -Al₂O₃ (2).
3. Zważyć odbieralnik (6) razem z korkiem.
4. Ustawić temperaturę pieca do temperatury ustalonej z asystentem (500-600°C) i czekając na ustalenie się temperatury **przepłukiwać złoże argonem**.
5. Napełnić strzykawkę heptanem, zamontować na pompie i wprowadzić koniec igły do reaktora.
6. Nastawić odpowiednie parametry pracy pompy infuzyjnej (10).
7. Włączyć przepływ wody przez chłodnicę.
8. Podłączyć **zważony** odbieralnik (6) na dole chłodnicy i schłodzić stałym dwutlenkiem węgla (suchym lodem). Wymrażalnik napełnić mieszaniną „suchy lód + aceton”.
9. Rozpocząć dozowanie heptanu (odpowiednim przyciskiem na pompie, sprawdzić czy jest przepływ cieczy).
10. Czas trwania procesu określa asystent.
11. Po upływie określonego czasu należy wyłączyć pompę, wyjąć igłę z reaktora.
12. Przepłukać złoże katalizatora (**bardzo powoli!**) gazem obojętnym (Ar, N₂) z balona (13) przez 5 min.
13. Po upływie 5 minut zdjąć odbieralnik (6), zamknąć korkiem i pozostawić do ogrzania do temperatury pokojowej.
14. Przeprowadzić regenerację katalizatora. W tym celu:
 - a) podłączyć "roboczy" odbieralnik na dole chłodnicy,
 - b) do reaktora wprowadzić igłę doprowadzającą powietrze z pompki powietrznej,
 - c) podnieść temperaturę w reaktorze do 600°C,
 - d) uruchomić pompkę powietrzną i wypalać koks przez 15 min,
 - e) Następnie przepłukać złoże katalizatora gazem obojętnym przez 5 min.,
15. W międzyczasie zważyć ogrzany odbieralnik (6) a następnie wykonać analizę mieszaniny poreakcyjnej na chromatografie gazowym.
16. Wyniki zapisać w tabelce otrzymanej od asystenta.
17. Przeprowadzić proces przy innych parametrach (temperatura, szybkość dozowania surowca) powtarzając procedurę postępowania według punktów od 3 do 16.
18. Wyniki należy zapisać w tabelce otrzymanej od asystenta.
19. Obliczyć ilości heptanu i toluenu w mieszaninie poreakcyjnej korzystając z równań odpowiednich krzywych wzorcowych (podane poniżej);



WZÓR SPRAWOZDANIA

Sprawozdanie z Ćwiczenia nr 12	Data wykonania ćwiczenia
Asystent prowadzący ćwiczenie	Data oddania sprawozdania
Wykonujący ćwiczenie;	
Tytuł ćwiczenia	
Uwagi asystenta	

Sprawozdanie powinno zawierać:

1. Cel ćwiczenia
2. Opis przebiegu ćwiczenia (bez rysunku)
3. Omówienie wyników – w tym:
 - a. równanie reakcji
 - b. tabelka przedstawiająca wyniki z przeprowadzonego eksperymentu
 - c. rachunkowe opracowanie otrzymanych wyników – **proszę zamieścić obliczenia stosowne do realizowanego celu ćwiczenia.**

Opcjonalnie:

- tabelka przedstawiająca wyniki następujących obliczeń:
 - szybkość dozowania heptanu (v) w g/godz oraz mmol/godz
 - zawartość heptanu, toluenu i benzenu w mieszaninie reakcyjnej w g/godz oraz mmol/godz
 - stopień konwersji heptanu (α) zgodnie z wzorem (2)
 - wydajność toluenu (oraz benzenu) wg. wzoru (10)
 - selektywność względem toluenu (i benzenu) wg. wzoru (11)
 - TOF w mmol toluenu / (g katalizatora · 1 godz.)
 - wybrać jedną z poniżej przedstawionych operacji:
 - jeżeli reakcje są prowadzone dla różnych szybkości przepływu heptanu wprowadzanego do reaktora - wykonać wykres zależności $\alpha = f(v)$, gdzie $V =$ przepływ heptanu
 - jeżeli reakcje są prowadzone w różnych temperaturach - wykonać wykres zależności $\alpha = f(T)$, gdzie T - temp [°C]
4. Dyskusję otrzymanych wyników. (w tym - źródła błędów)
 5. Wykres Sankey'a

6. Wnioski.