

Zakład Chemii Organicznej i Technologii Chemicznej

Pracownia z Technologii Chemicznej

Ćwiczenie 26

KATALITYCZNE ODWODNIANIE ALKOHOLI

dr Hanna Wilczura-Wachnik

KATALITYCZNE ODWODNIANIE ALKOHOLI

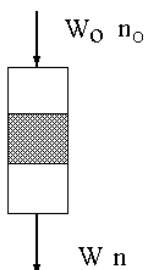
Cel ćwiczenia

Celem ćwiczenia jest zapoznanie z procesem heterogenicznej katalizy oraz z metodami określania parametrów kinetycznych procesu takich jak: stopień przemiany, wydajność produktu, selektywność, pozorna i rzeczywista stała szybkości reakcji. Jako modelową wybrano do badań reakcję odwodnienia heksanolu/heptanolu wobec tlenku glinu jako katalizatora. 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 odwodnienia wybranego alkoholu wobec tlenku glinu jako katalizatora. Reakcja jest prowadzona w sposób ciągły w izotermicznym reaktorze ze stałym złożem katalizatora. Alkohol 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 złożę katalizatora przepływa gaz jak pokazano na rysunku.



Przebiega reakcja: $RCH_2CH_2OH \rightarrow RCH=CH_2 + H_2O$

$R = C_5, C_4$

(1)

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

Stopień konwersji substratu - α - przedstawia wzór (2):

$$\alpha = (n_o - n) / n_o = (c_o - c) / c_o \quad (2)$$

c_o , c – stężenie substratu odpowiednio na wlocie i wylocie z reaktora

Sumaryczną szybkość procesu heterogenicznego wyrażamy prędkością zmian stężenia substratu:

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

k^* - pozorna stała szybkości reakcji odwodnienia heptanolu.

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:

$$r_{rz} = k c^* c_s \quad (4)$$

k - rzeczywista stała szybkości reakcji chemicznej na powierzchni katalizatora,

c^* - stężenie centrów aktywnych na powierzchni,

c_s – stężenie zaadsorbowanego substratu (heptanolu).

Wydajność produktu W_p [%] obliczamy ze wzoru:

$$W_p = \frac{n_p [\text{mmol} / \text{godz}] 100\%}{n_{p\text{teor}} [\text{mmol} / \text{godz}]} = \frac{m_p [\text{g} / \text{godz}] 100\%}{m_{p\text{teor}} [\text{g} / \text{godz}]} \quad (5)$$

n_p = liczba mmoli produktu

$n_{p\text{teor}}$ = 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

$m_{p\text{teor}}$ = teoretyczna liczba gramów produktu, który powstanie gdy przereaguje cały substrat.

Selektywność katalizatora:

$$S_p = \frac{n_p [\text{mmol} / \text{godz}] 100\%}{(n_o - n) [\text{mmol} / \text{godz}]} \quad (6)$$

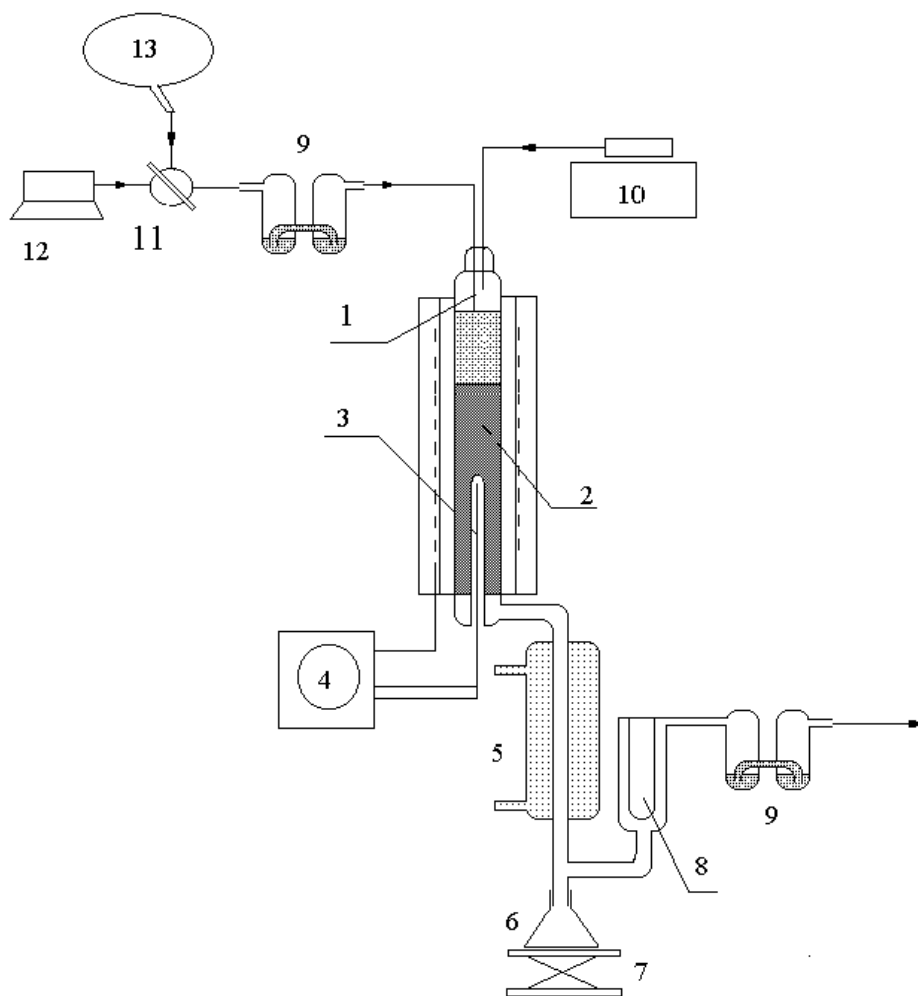
n_p = liczba mmoli produktu otrzymana w jednostce czasu

n = liczba moli nieprzereagowanego substratu w jednostce czasu

Aparatura

Na schemacie przedstawiono zestaw aparatury dla ćwiczenia. 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). Alkohol dozowany jest do reaktora za pomocą strzykawki zamontowanej na pompie infuzyjnej (10). Produkty reakcji przechodząc przez chłodnicę (5) schładzają się i skraplają w odbieralniku (6). Wymrażalnik (8) wypełniony "suchym lodem" zapewnia wykroplenie 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 | |

Wykonanie ćwiczenia

1. W reaktorze (1) znajduje się 10ml (8,6g) katalizatora Al_2O_3 (2).
2. Zważyć odbieralnik (6) razem z korkiem.
3. Ustawić temperaturę pieca do temperatury ustalonej z asystentem (250-350°C) i czekając na ustalenie się temperatury **przepłukiwać złożę argonem**.
4. Napełnić strzykawkę odpowiednim alkoholem, zamontować na pompie i wprowadzić koniec igły do reaktora.
5. Nastawić odpowiednie parametry przepływu na pompie infuzyjnej (10).
6. Włączyć przepływ wody przez chłodnicę.
7. Podłączyć **zważony** odbieralnik (6) na dole chłodnicy i schłodzić stałym dwutlenkiem węgla (suchym lodem). Napełnić „suchym lodem” wymrażalnik.
8. Rozpocząć dozowanie alkoholu (odpowiednim przyciskiem na pompie), sprawdzić czy jest przepływ cieczy.
9. Czas trwania procesu określa asystent.
10. Po upływie określonego czasu należy wyłączyć pompę, wyjąć igłę z reaktora.
11. Przepłukać złożę katalizatora (**bardzo powoli!**) gazem obojętnym (Ar, N₂) z balona (13) przez 5 min.
12. Po upływie 5 minut zdjąć odbieralnik (6), zamknąć korkiem i pozostawić do wyrównania temperatury do temperatury pokojowej.
13. Przeprowadzić proces przy innych parametrach (temperatura, szybkość dozowania surowca) powtarzając procedurę postępowania według punktów od 2 do 13.
14. Gdy odbieralnik z produktami ogrzeje się do temperatury pokojowej należy go zważyć i a następnie wykonać analizę mieszaniny poreakcyjnej na chromatografie gazowym.
15. Wyniki należy zapisać w arkuszu wynikowym znajdującym się na końcu instrukcji.
16. Obliczyć skład mieszaniny poreakcyjnej korzystając z krzywych kalibracyjnych zamieszczonych na kolejnej stronie.

WZÓR SPRAWOZDANIA

Sprawozdanie z Ćwiczenia nr 26	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 obowiązkowo zamieścić obliczenia**
 - d. tabelka przedstawiająca wyniki następujących obliczeń:
 - szybkość dozowania alkoholu (v) w g/godz oraz mmol/godz
 - zawartość alkoholu i alkeny w mieszaninie poreakcyjnej w g/godz oraz mmol/godz
 - stopień konwersji alkoholu (α) zgodnie z wzorem (2)
 - wydajność alkeny wg. wzoru (5)
 - obliczyć wydajność otrzymanej wody według wzoru:
$$\alpha = n_w / n_{wt}$$
$$n_w = \text{liczba mmoli otrzymanej wody w reakcji w przeliczeniu na godzinę,}$$
$$n_{wt} = \text{liczba mmoli wody teoretyczna, jaka powstałaby gdyby cały alkohol wprowadzony w czasie godziny przereagował:}$$
$$n_w = m / M_h$$
$$m = \text{przepływ alkoholu wprowadzanego do reaktora w mg/godz;}$$
$$M_h = \text{masa 1 mmola alkoholu w [g];}$$
 - selektywność do alkeny wg. wzoru (6)
 - TOF w mmol produktu / (g katalizatora · 1 godz.)

e. wybrać jedną z poniżej przedstawionych operacji:

- jeżeli reakcje są prowadzone dla różnych szybkości przepływu węglowodoru wprowadzanego do reaktora - wykonać wykres zależności stopnia konwersji heptanolu od szybkości dozowania $\alpha = f(v)$ v [mmol/godz]

- jeżeli reakcje są prowadzone w różnych temperaturach - wykonać wykres zależności stopnia konwersji heptanolu od temperatury $\alpha = f(T)$ T [°C]

4. Dyskusję otrzymanych wyników. (w tym - źródła błędów)

5. Wnioski, w tym czy zrealizowano cel ćwiczenia