

**Zakład Technologii Chemicznej**

**Pracownia z Technologii Chemicznej**

## **Ćwiczenie 12**

# **KATALITYCZNE ODWODORNIENIE HEPTANU**



**WARSZAWA 2012**

Prowadzi dr inż. Jadwiga Skupińska

## Ćwiczenie 12

### KATALITYCZNE ODWODORNIENIE HEPTANU

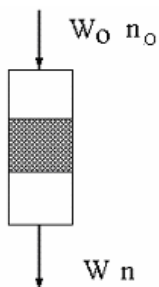
#### Cel ćwiczenia

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 platyny (5%) na 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 Hewllet-Packard GC 6890.

#### 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. Węglowódor 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:



$R = C_5, C_4$

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

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

$n_0$  = 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  $\tau$  można określić przez całkowanie tego równania. W wyniku

$$\tau = \int_c^{c_0} \frac{dC}{r}$$

całkowania w założonych granicach otrzymamy zależność:

$$\tau = 1/k^* \ln C_0/C \quad (4)$$

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  $n = n_0(1 - \alpha)$  oraz  $n_0\alpha$  moli heptenu i  $n_0\alpha$  moli wodoru. Suma moli w mieszaninie wychodzącej wynosi:

$$n_0(1 - \alpha) + n_0\alpha + n_0\alpha = n_0(1 + \alpha) \quad (5)$$

a stężenie heptanu można przedstawić ułamkiem:

$$n_0(1 - \alpha) / n_0(1 + \alpha) = (1 - \alpha) / (1 + \alpha) \quad (6)$$

Podstawiając do wzoru (3) 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  $\alpha$ . 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  $\alpha$  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,  
 $c_s$  – stężenie zaadsorbowanego substratu (alkoholu).

Wydajność produktu  $W_p$  [%] obliczamy ze wzoru:

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

$n_p$  = liczba mmoli produktu

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

$m_p$  = liczba gramów produktu w jednostce czasu

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

Selektywność

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

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

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

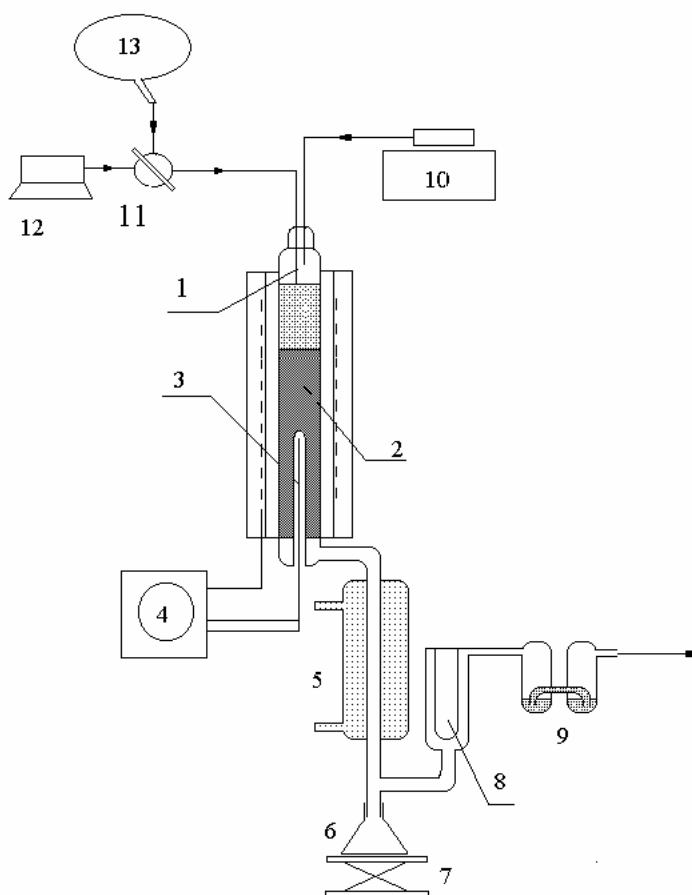
$n$  = liczba mmoli (substratu) heptanolu na wylocie z reaktora w jednostce czasu

$n_{s_p}$  = liczba mmoli (substratu) heptanolu, który –przereagował do produktów w jednostce czasu

## 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). Heksan jest dozowany 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 złożę 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 10ml (8,6g) katalizatora Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2).
3. Zważyć odbieralnik (6).
4. Ustawić temperaturę pieca do temperatury ustalonej z asystentem ( 250-350°C) i przepłukać złoże katalizatora argonem.
5. Nastawić odpowiednie prędkości przepływu na pompie infuzyjnej (10).
6. Napełnić strzykawkę heptanem, zamontować na pompie i wprowadzić koniec igły do reaktora.
7. Podłączyć odbieralnik (6) na dole chłodnicy i schłodzić „suchym lodem”. Napełnić „suchym lodem” wymrażalnik.
8. Rozpocząć dozowanie heptanu.
9. Czas trwania procesu ustalamy z asystentem.
10. Po upływie określonego czasu należy wyłączyć pompę, wyjąć igłę z reaktora.
11. Przepłukać złoże katalizatora (**bardzo wolno!**) gazem obojętnym (Ar, N<sub>2</sub>) z balona (13) przez 5 min .
12. Zdjąć odbieralnik i pozostawić do ogrzania do temp. pokojowej.
13. Jednocześnie przeprowadzić regenerację katalizatora. Do reaktora wprowadzić igłę doprowadzającą powietrze z pompki powietrznej.
14. Uruchomić pompkę powietrzną i wypalać koks przez 15 min.
15. Następnie przepłukać złoże katalizatora gazem obojętnym przez 5 min.
16. W międzyczasie zważyć ogrzany odbieralnik (6) a następnie wykonać analizę produktów na chromatografie gazowym.
17. Wyniki zapisać w tabelce otrzymanej od asystenta.
18. Obliczyć skład mieszaniny poreakcyjnej posługując się odpowiednim równaniem.
19. Przeprowadzić proces przy innych parametrach ( temperatura, szybkość dozowania surowca ) powtarzając procedurę postępowania według punktów od 3 do 15.

Równania do obliczania ilości heptanu, oraz produktów odwodornienia w mieszaninie poreakcyjnej są przedstawione w instrukcji w laboratorium.

## 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. równania reakcji,
- B. tabela nr 1 przedstawiająca wyniki z przeprowadzonego eksperymentu
- C. rachunkowe opracowanie otrzymanych wyników – **proszę zamieścić obliczenia.**
- D. tabela nr 2 przedstawiająca wyniki następujących obliczeń:

- przepływ węglowodoru w g/godz. oraz mmol/godz.
- skład mieszaniny poreakcyjnej w tym ilość nieprzereagowanego węglowodoru oraz otrzymanych produktów w g/godz. oraz mmol/godz.

W celu obliczenia składu mieszaniny poreakcyjnej wyliczamy ilości poszczególnych składników z pól na chromatogramie korzystając z krzywych kalibracyjnych zamieszczonych w instrukcji.

- stopień konwersji węglowodoru zgodnie z wzorem (2)
- wydajność produktów wg. wzoru (10)
- selektywność do produktu otrzymanego z największą wydajnością wg. wzoru (11)
- czas przebywania reagentów w reaktorze z wzoru (8) – przy obliczeniach proszę

uwzględnić temperaturę w reaktorze. W temperaturze reakcji heptan jest gazem. Szybkość objętościową wprowadzonego heptanu wyliczyć z przybliżeniem z równania Clapeyrona  $pV = nRT$  gdzie R (stała gazowa)  $R = 8,2 \cdot 10^{-2} \text{ [dm}^3 \cdot \text{atm]/[mol K]}$ . Sprawdzić jednostki przy podstawianiu do równania.

E. wykonać wykres  $\tau = f [\ln(1 + \alpha)/(1 - \alpha)]$ , który jest linią prostą o współczynniku nachylenia prostej równym  $1/k$ , obliczyć k.

F. wybrać jedną z poniżej przedstawionych operacji:

- jeżeli reakcje są prowadzone dla różnych szybkości przepływu heptanu wprowadzanego do reaktora - wykonać wykres zależności  $\alpha = f(v)$ . 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. Wnioski.

## Kalibracja dla ćwiczenia 12 2012

