

Ćwiczenie 26

KATALITYCZNE ODWODNIENIE HEPTANOLU

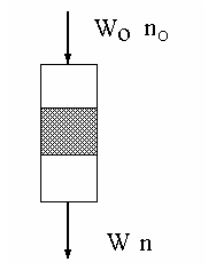
Cel ćwiczenia

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 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 Hewlett-Packard GC 6890.

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 złożo katalizatora przepływa gaz jak pokazano na rysunku.



Przebiega reakcja:
 $RCH_2CH_2OH \rightarrow RCH=CH_2 + H_2O$
 $R = C_5$

Na wlocie do reaktora prędkość objętościowa substratu (heptanolu) wynosi V_0 [ml/h], a ilość moli substratu jest n_0 . 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 (15):

$$\alpha = (n_0 - n) / n_0 = (c_0 - c) / c_0 \quad (15)$$

c_0 , c - stężenie substratu odpowiednio na wlocie i wylocie z reaktora

Sumaryczną szybkość procesu heterogenicznego wyrażamy prędkością zmian stężenia substratu:

$$r = - dc/d\tau = k^*c \quad (16)$$

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:

$$r_{rz} = k c^* c_S \quad (17)$$

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:

$$W_p = \frac{n_p [mmol / godz] 100\%}{n_{pteor} [mmol / godz]} = \frac{m_p [g / godz] 100\%}{m_{pteor} [g / godz]} \quad (18)$$

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 katalizatora:

$$S_p = \frac{n_p [mmol / godz] 100\%}{(n_o - n) [mmol / godz]} \quad (19)$$

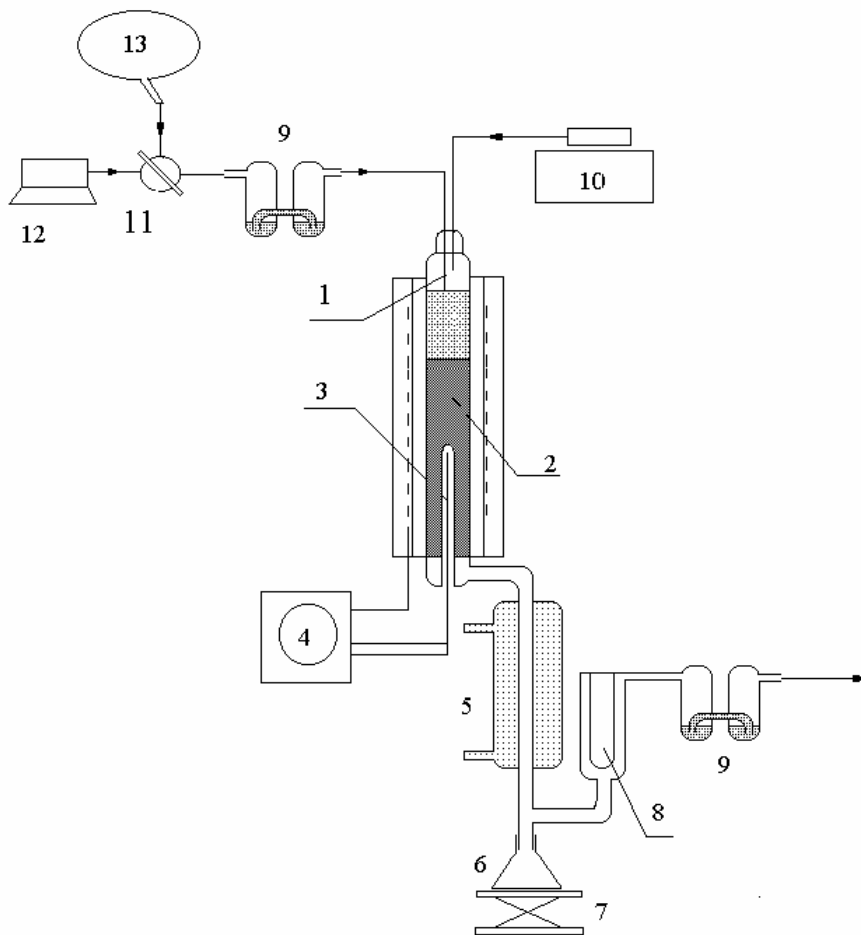
n_p = liczba mmoli produktu otrzymana w jednostce czasu

n = liczba moli nieprzereagowanego substratu w jednostce czasu

Aparatura

Na schemacie przedstawiono zestaw aparatury dla ćwiczenia 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). Heptanol 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 do ćw. 26

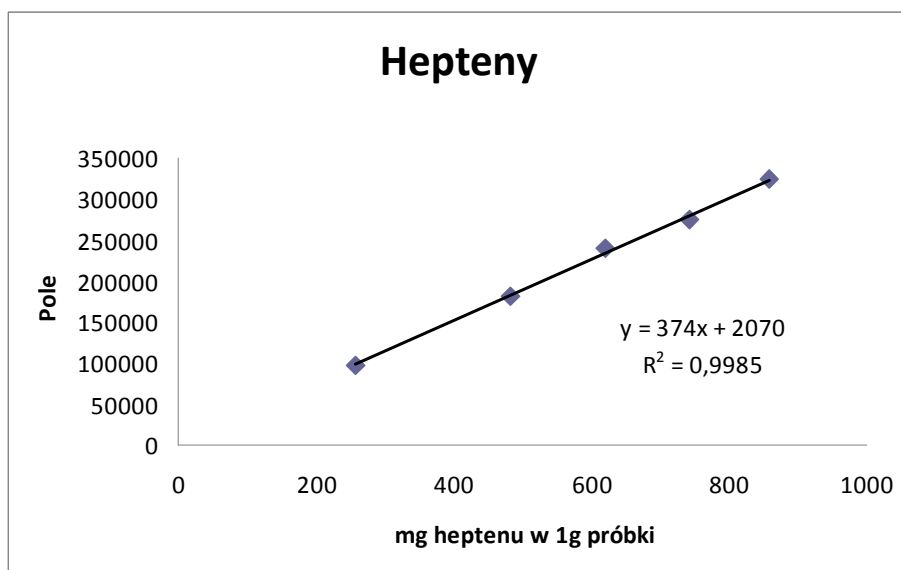
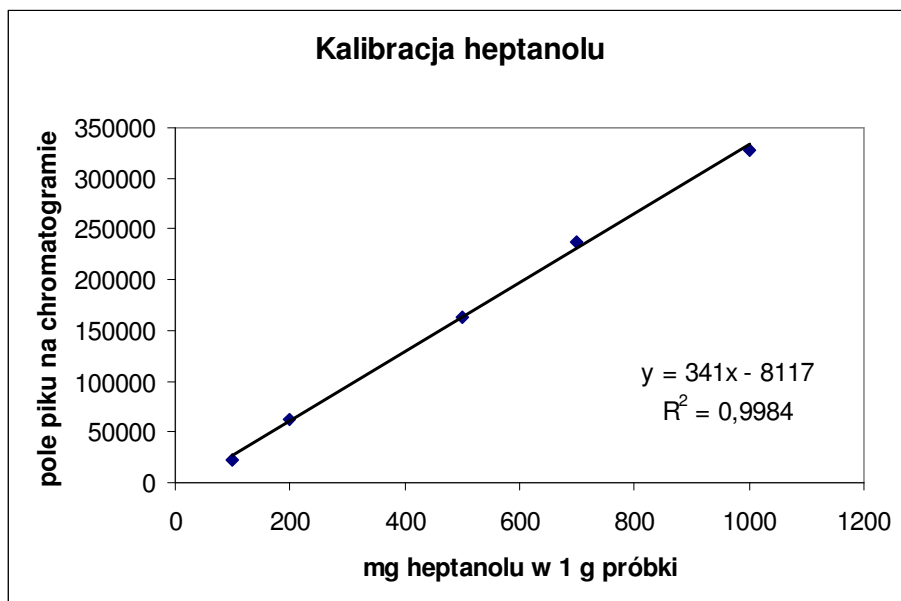


- | | |
|----------------------------|-----------------------|
| 1. Reaktor | 8. Wymrażalnik |
| 2. Złoże katalizatora | 9. Płuczka |
| 3. Termopara | 10. Pompa infuzyjna |
| 4. Programator temperatury | 11. Kran trójdrożny |
| 5. Chłodnica wodna | 12. Pompka powietrzna |
| 6. Odbieralnik | 13. Balon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

Wykonanie ćwiczenia

1. Zestaw aparatury jak na załączonym rysunku.
2. W reaktorze (1) znajduje się 10ml (8,6g) katalizatora Al_2O_3 (2).
3. Ważymy odbieralnik (6) razem z korkiem.
4. Ustawiamy temperaturę pieca do temperatury podanej przez asystenta (550-600°C).
5. Napełniamy strzykawkę heptanolem, montujemy na pompie i wprowadzamy koniec igły do reaktora
6. Nastawiamy odpowiednie prędkości przepływu na pompie infuzyjnej (10).
7. Włączamy przepływ wody przez chłodnicę.
8. Podłączamy odbieralnik (6) na dole chłodnicy i schładzamy stałym dwutlenkiem węgla (suchym lodem).
9. Napełniamy wymrażalnik „suchym lodem”.
10. Rozpoczynamy dozowanie heptanolu.
11. Czas trwania procesu określa asystent.
12. Po upływie określonego czasu należy wyłączyć pompę, wyjąć igłę z reaktora.
13. Następnie przepłukać złożę katalizatora gazem obojętnym (Ar , N_2) z balona (13) przez 5 min.
14. Po upływie 5 minut zmieniamy odbieralnik (6), zamykamy korkiem pozostawiamy do ogrzania do temperatury pokojowej.
15. Zmieniamy parametry reakcji i prowadzimy następny eksperyment przy innych parametrach (temperatura, szybkość dozowania surowca) powtarzając procedurę postępowania według punktów od 3 do 17.
16. Gdy odbieralnik z produktami ogrzeje się do temperatury pokojowej ważymy go i wykonujemy analizę produktów na chromatografie gazowym.
17. Wyniki należy zapisać w tabelce otrzymanej od asystenta.
18. Obliczyć skład mieszaniny poreakcyjnej posługując się odpowiednim równaniem z krzywej kalibracyjnej zamieszczonej w instrukcji.

Kalibracja dla ćwiczenia 26



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 zgodnie z pkt. d – proszę obowiązkowo zamieścić obliczenia lub dołączyć arkusz exela.
 - d. tabelka przedstawiająca wyniki następujących obliczeń:
 - szybkość dozowania heptanolu (v) w g/godz oraz mmol/godz
 - zawartość heptanolu i heptenu w mieszaninie poreakcyjnej w g/godz oraz mmol/godz
 - stopień konwersji heptanolu (α) zgodnie z wzorem (15)
 - wydajność heptenu wg. wzoru (18)
 - obliczyć wydajność otrzymanej wody według wzoru:
 $\alpha = n_w/n_{wt}$
 n_w = liczba mmoli otrzymanej wody w reakcji w przeliczeniu na godzinę,
 n_{wt} = liczba mmoli wody teoretyczna, jaka powstałaby gdyby cały alkohol wprowadzony w czasie godziny przereagował:
 $n_w = m/M_h$
 m = przepływ alkoholu wprowadzanego do reaktora w mg/godz;
 M_h = masa 1 mmola heptanolu = 0,116 g;
 - selektywność do heptenu wg. wzoru (19)
 - 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.