

Zakład Technologii Chemicznej
Pracownia z Technologii Chemicznej

Ćwiczenie 26

KATALITYCZNE ODWODNIENIE ALKOHOLU



WARSZAWA 2012

Prowadzi dr inż. Jadwiga Skupińska

Ćwiczenie 26

KATALITYCZNE ODWADNIANIE ALKOHOLU

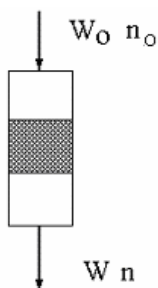
Cel ćwiczenia.

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 równowagi. Jako modelową wybrano do badań reakcję odwodnienia alkoholu 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.

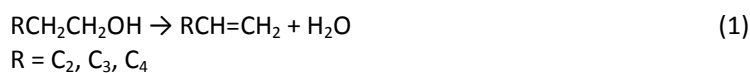
Wprowadzenie do ćwiczenia.

W ćwiczeniu badamy reakcję dehydratacji alkoholu (heksanol, cykloheksanol, heptanol, glikolbutylenowy-1,2) 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:



Na wlocie do reaktora prędkość objętościowa alkoholu wynosi W_0 [ml/h], a ilość moli alkoholu jest n_0 . Zmiana molowości w równaniu ($aA = bB + cC$) wynosi $m = b + c - a$ w naszym przypadku 1. Na wylocie ilość moli alkoholu wynosi n . Stopień konwersji

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

n_0 = liczba mmoli alkoholu na wlocie do reaktora w jednostce czasu ,

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

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

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

Czas przebywania w reaktorze τ można określić przez całkowanie tego równania. W wyniku całkowania

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

w założonych granicach otrzymamy zależność:

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

Reakcja dehydratacji alkoholu 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 alkoholu $n = n_0(1 - \alpha)$ oraz $n_0\alpha$ moli alkeny i $n_0\alpha$ moli wody. Suma moli w mieszaninie wychodzącej wynosi:

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

a stężenie alkoholu można przedstawić ułamkiem:

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

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

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

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 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 dehydratacji alkoholu – 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:

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

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:

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

n_p = liczba mmoli produktu (hepten)

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

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

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

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

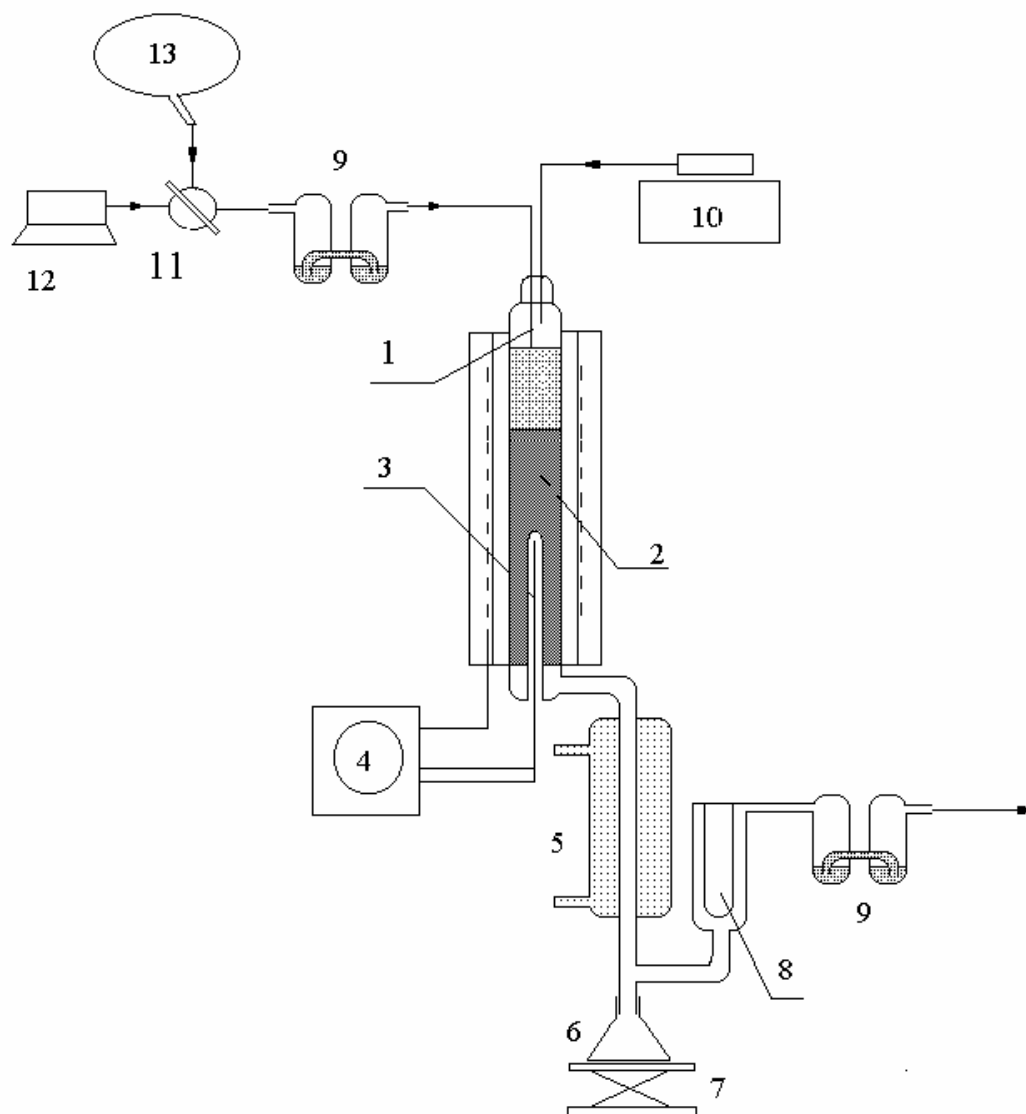
n = liczba mmoli heptanolu na wylocie z reaktora w jednostce czasu

n_{sp} = liczba mmoli przereagowanego (substratu) heptanolu w jednostce czasu

Zestaw aparatury.

Na schemacie przedstawiono zestaw aparatury dla ćwiczenia 26. 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, np. 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. Płuczki (9) wskazują czy przepływa gaz. Pompka powietrzna (12) pompuje powietrze na złożo katalizatora w czasie regeneracji tlenku glinu. 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 (8,2g) katalizatora Al_2O_3 (2).
3. Zważyć odbieralnik (6).
4. Obniżyć temperaturę pieca do temperatury podanej przez asystenta (250-450°C) i przepłukać złoże katalizatora argonem.
5. Nastawić odpowiednie prędkości przepływu na pompie infuzyjnej (10).
6. Napełnić strzykawkę alkoholem, zamontować na pompie i wprowadzić koniec igły przez septę na górę kolumny.
7. Podłączyć odbieralnik (6) na dole chłodnicy i schłodzić „suchym lodem”. Napełnić „suchym lodem” wymrażalnik.
8. Rozpocząć dozowanie alkoholu.
9. Proces jest prowadzony przez czas ustalony z asystentem.
10. Po upływie określonego czasu należy wyłączyć pompę, wyjąć igłę z reaktora.
11. Przepłukać reaktor azotem z balona (13) przez 5 min (**bardzo wolno!**).
12. Zdjąć odbieralnik i pozostawić do ogrzania do temp. pokojowej.
13. Następnie należy zmienić temperaturę procesu lub przepływ alkoholu i powtórzyć procedurę wg pkt. od 3 do 12
14. W międzyczasie zważyć ogrzany odbieralnik (6) a następnie wykonać analizę produktów na chromatografie gazowym.
15. Obliczyć skład mieszaniny w odbieralniku posługując się krzywą wzorcową.
16. Wyniki zapisać w tabelce otrzymanej od asystenta.

Równania do obliczania ilości heptenu i heptanolu w mieszaninie poreakcyjnej są przedstawione w instrukcji

$$\text{dla heptanolu: } y = 341,12x - 8117,3 \quad (12)$$

y = pole powierzchni piku heptanolu

x = mg heptanolu w 1 gramie mieszaniny poreakcyjnej

dla heptenu

$$y = 374x + 2070 \quad (13)$$

y* = pole powierzchni piku heptenu

x * = mg heptenu w 1g mieszaniny poreakcyjnej

Sprawozdanie z Ćwiczenia 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
3. Omówienie wyników - w tym:
 - a. równanie reakcji,
 - b. tabelka przedstawiająca wyniki z przeprowadzonego eksperymentu
 - c. rachunkowe opracowanie otrzymanych wyników - proszę zamieścić obliczenia
 - d. tabelka przedstawiająca wyniki następujących obliczeń:
 - przepływ alkoholu w g/godz oraz ml/godz
 - skład mieszaniny poreakcyjnej w tym ilość nieprzereagowanego alkoholu 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 wzorów (12) i (13).

- ilość otrzymanej wody w g/godz i mmol/godz.
- stopień konwersji alkoholu zgodnie z wzorem (2)
- obliczyć stopień konwersji alkoholu z ilości 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:

$$n_{wt} = m/M_h$$

m = przepływ alkoholu wprowadzanego do reaktora w mg/godz;

M_h = masa 1 mmola heptanolu = 0,116 g;

- wydajność produktu wg. wzoru (10)
- selektywność wg. wzoru (11)
- czas przebywania reagentów w reaktorze z wzoru (8), – przy

obliczeniach proszę uwzględnić temperaturę w reaktorze. W temperaturze reakcji heptanol jest gazem. Szybkość objętościową wprowadzonego heptanolu wyliczyć z przybliżeniem z równania Clapeyrona $pV = nRT$ gdzie R (stała gazowa) $R = 8,2 \cdot 10^{-2} [\text{dm}^3 \cdot \text{atm}]/[\text{mol K}]$. 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 węgłowodoru wprowadzanego do reaktora - wykonać wykres zależności czasu $\alpha = f(v)$ v = przepływ alkoholu

- Jeżeli reakcje są prowadzone w różnych temperaturach wykonać wykres zależności $\alpha = f(T)$ gdzie T – temp [$^{\circ}\text{C}$]

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

Kalibracja dla ćwiczenia 26

