

PRACA DOKTORSKA

M A R U S Z E W S K I P I O T R - J A N

PIROLIZA WĘGLOWODORÓW NASYCONYCH $n-C_5 - n-C_6$
W OBECNOŚCI ZEOLITÓW JAKO KATALIZATORÓW

A-21-6
K-O-277
K-g-172

Praca doktorska wykonana
w latach 1975 - 1980
pod kierunkiem
Doc. dr hab. inż. Stanisława Krzyżanowskiego
w Instytucie Chemii Organicznej
Polskiej Akademii Nauk

W a r s z a w a 1980r

Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.138/81



Promotorowi

Docentowi Stanisławowi Krzyżanowskiemu
składam serdeczne podziękowanie
za opiekę i udzieloną mi pomoc w czasie
wykonywania pracy.



B Org 138/81

S P I S T R E Ś C I

	str.
WSTĘP	1
CEL PRACY	2
I CZĘŚĆ LITERATYROWA	3
1. Zeolity	3
1.1. Ogólna charakterystyka	3
1.2. Struktura zeolitów z grupy fojazytu	4
1.3. Zeolity Z S M	7
1.3.1. Ogólna charakterystyka	7
1.3.2. Struktura zeolitów Z S M	7
1.4. Własności katalityczne zeolitów	8
2. Piroliza olefinowa węglowodorów	10
2.1. Piroliza termiczna	10
2.1.1. Mechanizm reakcji pirolizy termicznej węglowodorów	10
2.1.1.1. Teoria wolnorodnikowo-łańcuchowa rozkładu węglowodorów	11
2.1.1.2. Dualistyczna teoria Hinshelwood'a	16
2.1.2. Kinetyka pirolizy parafin	23
2.1.3. Piroliza węglowodorów w obecności inicjatorów	26
2.1.3.1. Wpływ dodatku tlenu na przebieg pirolizy węglowodorów	29
2.1.4. Wpływ parametrów na przebieg reakcji pirolizy olefinowej	31
2.2. Piroliza węglowodorów w obecności katalizatorów heterogennych	36
2.2.1. Mechanizm reakcji katalitycznej pirolizy	37
2.2.2. Kinetyka pirolizy katalitycznej	42
II CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA	46
3. Aparatura	46
4. Technika eksperymentalna	49
4.1. Aktywacja katalizatorów	49
4.2. Wprowadzenie gazu inertnego	50

	str.
4.3. Przeprowadzenie reakcji pirolizy	50
4.4. Analiza produktów	51
5. Charakterystyka użytych katalizatorów i węglowodorów	54
6. Wyniki przeprowadzonych doświadczeń	56
6.1. Wpływ rodzaju zeolitu na przebieg reakcji pirolizy n-pentanu	58
6.1.1. Temperatura reakcji 550°C	58
6.1.2. Temperatura reakcji 480°C	58
6.1.3. Temperatura reakcji 420°C	59
6.1.4. Temperatura reakcji 380°C	59
6.2. Wpływ rodzaju wprowadzonego kationu do zeolitu na przebieg reakcji pirolizy n-C ₅	62
6.3. Wpływ ilości wprowadzonego kationu /Ce/ na przebieg reakcji pirolizy n-C ₅	63
6.4. Wpływ gazu inertnego na przebieg reakcji pirolizy n-C ₅	64
6.5. Wpływ aktywacji tlenowej zeolitów na reakcję pirolizy n-pentanu	65
6.6. Wpływ dodatku inicjatora /tlenu/ do gazu inertnego na przebieg reakcji pirolizy n-C ₅	66
6.6.1. Temperatura reakcji 550°C	66
6.6.2. Temperatura reakcji 480°C	67
6.6.3. Temperatura reakcji 420°C	68
6.7. Wpływ ilości katalizatora na przebieg reakcji pirolizy n-pentanu	70
6.8. Wpływ temperatury na reakcję pirolizy n-C ₅	71
6.9. Wpływ rodzaju użytego węglowodoru na przebieg reakcji pirolizy n-C ₅	72
6.10. Skład produktów	73
7. WNIOSKI KOŃCOWE	77
8. STRESZCZENIE	79
9. SPIS LITERATURY	81
10. ANEKS WYKRESÓW	

W S T Ę P

Piroliza węglowodorów jest ważnym procesem przemysłowym, którego celem jest produkcja olefin C_2-C_4 . Podstawowym surowcem stosowanym w pirolitycznych instalacjach przemysłowych są węglowodory pochodzące głównie z ropy naftowej. Dzięki szerokiemu zastosowaniu olefin w produkcji ważnych materiałów takich jak: tworzywa sztuczne, włókna syntetyczne, kauczuk syntetyczny itp., na które zapotrzebowanie stale wzrasta, wzrasta też tonaż produkowanych olefin. W świecie powstaje coraz więcej instalacji pirolizy o coraz to wyższej wydajności olefin.

Proces pirolizy jest procesem wysoce energochłonnym, co wpływa na koszty otrzymywanych produktów. W procesie tym energia zużywana jest na ogrzanie surowca do temp. $750^{\circ}-900^{\circ}C$ oraz na kompresję schłodzonych produktów pirolizy do kilkudziesięciu ata. Jest to problem szczególnie, gdyż na wlocie do pieca surowiec ulega dekompresji / ciśn. 0,1-1,5 ata/ w wyniku rozcieńczenia parą wodną. Proces pirolizy prowadzony jest w temp. $750^{\circ}-900^{\circ}C$ w obecności pary wodnej, w stosunku 0,3 -1 ilości wagowej pary wodnej na jednostkę wagową wsadu przy ciśn. parcjalnym węglowodorów wynoszącym 0,1 -0,15 ata. Natomiast wytworzone produkty po schłodzeniu i oddzieleniu wody muszą być sprężone do 10-50 ata., gdyż pod takim ciśnieniem prowadzi się ich rozdział na poszczególne składniki. Taki przebieg procesu jest szczególnie niekorzystny energetycznie. W ostatnich latach stale rosnące ceny surowców energetycznych zmuszają do oszczędności energii. W przypadku pirolizy węglowodorów zmniejszenie energochłonności należałoby przeprowadzić przez obniżenie temperatury procesu oraz przez optymalne zwiększenie ciśnienia surowca na wlocie do pieca pirolitycznego. Dodatkową korzyścią z obniżenia temperatury procesu byłoby przedłużenie żywotności aparatury oraz możliwość zastosowania tańszych materiałów konstrukcyjnych.

CEL PRACY

Za cel pracy postawiłem sobie zbadanie możliwości przeprowadzenia reakcji pirolizy węglowodorów, na przykładzie czystego n-pentanu / oraz i-pentanu i n-heksanu/, w obecności katalizatorów zeolitowych. Spodziewałem się bowiem, że zastosowanie katalizatorów może spowodować obniżenie temperatury reakcji co w dalszej konsekwencji mogłoby wpłynąć na zmniejszenie energochłonności tego procesu. W literaturze brak było danych na temat badań dotyczących zarówno warunków prowadzenia reakcji katalitycznej jak i mechanizmu reakcji. Ze względu na istniejące analogie pomiędzy krakingiem katalitycznym i pirolizą katalityczną w doborze katalizatorów kierowałem się doniesieniami literaturowymi dotyczącymi krakingu katalitycznego. Dodatkowe informacje w doborze katalizatorów uzyskałem z wyników wstępnie przeprowadzonych reakcji rozpoznawczych.

Katalizatory zeolitowe w szerokim zakresie stosowane są w przemysłowych instalacjach krakingu i reformingu. Katalizatory te praktycznie całkowicie wyparły tradycyjnie stosowane do lat 60-tych glinokrzemiany bezpostaciowe. W literaturze, pomimo że ukazuje się ogromna ilość prac badawczych poświęconych reakcji krakingu węglowodorów w obecności zeolitów jako katalizatorów, prawie zupełnie brak jest doniesień na temat pirolizy katalitycznej na zeolitach. Niniejsza praca miała być próbą wstępnego wypełnienia tej luki.

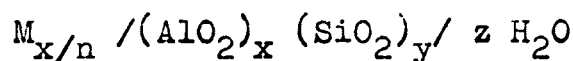
I C Z Ę Ś Ć L I T E R A T U R O W A

1. ZEOLITY

1.1. Ogólna charakterystyka

Zeolity są to naturalne lub syntetyczne, krystaliczne glinokrzemiany, których szkielet zbudowany jest z wzajemnie połączonych tetraedrów SiO_4 i AlO_4^- . Tetraedry połączone są narożami poprzez wspólne atomy tlenu. Ładunki ujemne tetraedrów AlO_4^- równoważone są dodatnimi ładunkami kationów, znajdujących się wewnątrz wolnych przestrzeni utworzonych przez szkielet. Kationy te mają pewną swobodę zmiany pozycji. W stanie uwodnionym zeolitu przestrzenie te wypełnia dodatkowo woda.

Sumaryczny skład komórki elementarnej zeolitów można przedstawić ogólnym wzorem: /1/



gdzie : M - kation

n - wartościowość kationu

z - liczba cząsteczek wody

x + y - ilość tetraedrów w komórce elementarnej

Stosunek $y/x \geq 1$ przybiera różne wartości w zależności od typu zeolitu. W przypadku niektórych syntetycznych zeolitów stosunek ten jest bardzo wysoki i wynosi kilkaset lub nawet kilka tysięcy /2/. Został otrzymany także zeolit tzw. "sili-kalit" zawierający glin jedynie w formie zanieczyszczeń.

Smith /3/ i Meier /4/, przyjmując strukturę krystalograficzną oraz ułożenie wtórnych elementów strukturalnych jako kryterium klasyfikacji, dokonali podziału zeolitów na następujące grupy:

1. grupa analcymu

2. grupa natrolitu
3. grupa chabazytu
4. grupa filipsytu
5. grupa holandytu
6. grupa mordenitu
7. grupa fojazytu

Systematyka ta dokonana przed kilkunastu laty nie obejmuje zeolitów syntetycznych otrzymanych później tzw. drugiej generacji np. typu ZSM.

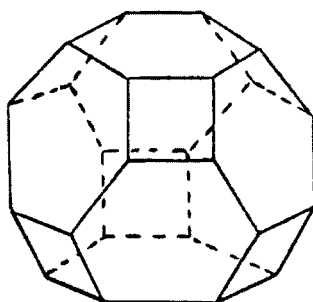
Do najbardziej charakterystycznych własności zeolitów należą : /5/

- własności odwracalnej sorpcji wody,
- własności wymiany kationów,
- występowanie silnego pola elektrostatycznego wewnątrz zeolitu,
- własności sorpcyjne i efekty sitowe - spowodowane wielkością i dystrybucją porów,
- własności katalityczne.

Ze względu na fakt, że przedmiotem moich badań były głównie zeolity fojazytowe typu Y a także częściowo zeolity ZSM, ograniczę się do scharakteryzowania jedynie tych grup zeolitów.

1.2. Struktura zeolitów z grupy fojazytu.

Zeolity Y są syntetycznymi zeolitami o strukturze szkieletu odpowiadającej strukturze naturalnego fojazytu. Podstawowym elementem struktury fojazytu są kuboektaedry zwane komórkami sodalitowymi lub małymi komórkami. rys. nr 1. /6/

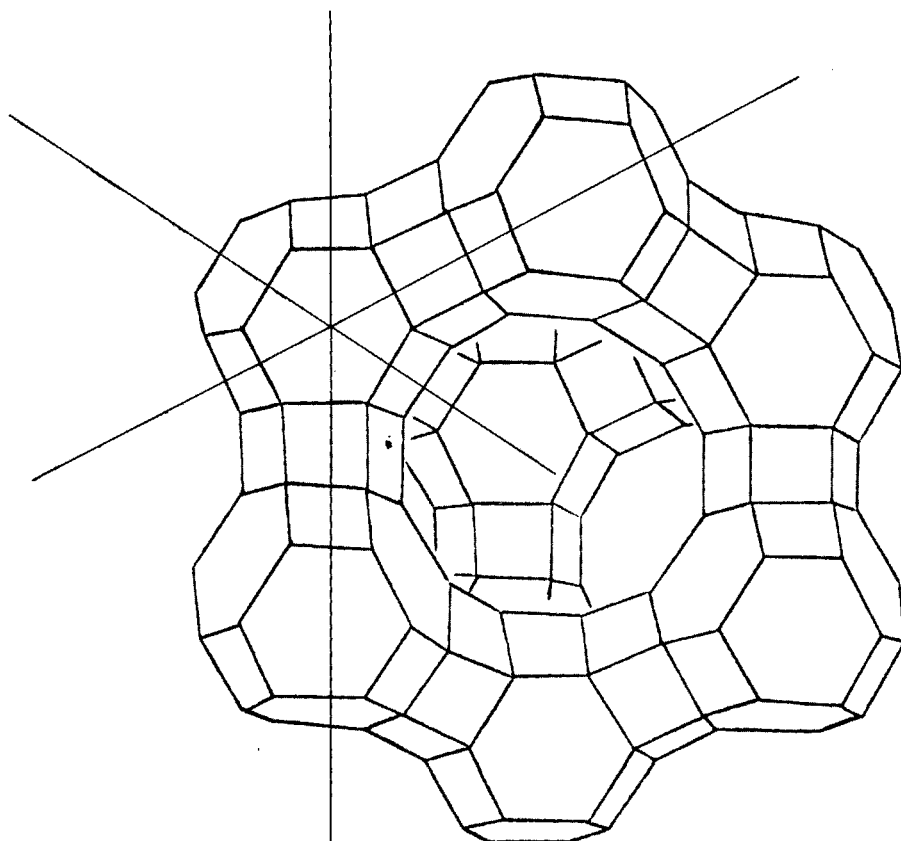


Rys. nr 1. Komórka sodalitowa zwana małą komorą.

Kubooktaedry / komory sodalitowe / z kolei łączą się poprzez pierścienie sześcioczłonowe tworząc system małych i wielkich komór. rys. nr 2. /72/

Modelowa komórka sodalitowa jest symetrycznym ośmiościanem /kubooktaedrem/ o ściętych narożach. Składa się z ośmiu pierścieni sześcioczłonowych i sześciu pierścieni czteroczłonowych. W narożach wielościanu znajdują się atomy Si lub Al, natomiast atomy tlenu znajdują się na krawędziach łączących te naroża.

Komórka elementarna składa się z ośmiu połączonych kubooktaedrów oraz z utworzonej w ten sposób wewnętrznej przestrzeni zwanej wielką komorą / super komora / /7/. Każda wielka komora łączy się z kolei z czterema sąsiednimi komorami poprzez 12-członowe pierścienie. W ten sposób powstaje szkielet przestrzenny zeolitu. Sumarycznie komórka elementarna składa się z 192 tetraedrów SiO_4 i AlO_4^- . Ilość jonów AlO_4^- wynosi 48 - 76 dla zeolitów Y, średnica komory wielkiej wynosi ok. 13 Å a pierścienia dwunastoczłonowego 8 - 10 Å /8 - 14/



Rys. nr 2. Komórka elementarna zeolitów Y i X

1.3. Zeolity Z S M

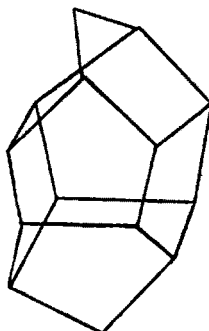
1.3.1. Ogólna charakterystyka

Jest to grupa zeolitów zsyntetyzowanych w ostatnich latach. Pierwszy patent firmy Mobil Oil Corporation ukazał się w 1972 r. /15/. Od tego czasu ukazało się szereg dalszych patentów / 16-21 / dotyczących zarówno syntezy jak i zastosowania jako katalizatorów. Do syntezy tego typu zeolitów zastosowano różne alkilowe aminy organiczne, co umożliwia powstanie porów odpowiadających wymiarom cząsteczek użytych amin /73/. Zeolity te charakteryzują się wysokim stosunkiem SiO_2/Al_2O_3 wynoszącym co najmniej 12. Wyróżniają się spośród wszystkich zeolitów jednakowymi wymiarami wszystkich porów, własnościami hydrofobowymi oraz najwyższą odpornością termiczną. / 74,79 /

1.3.2. Struktura zeolitów Z S M

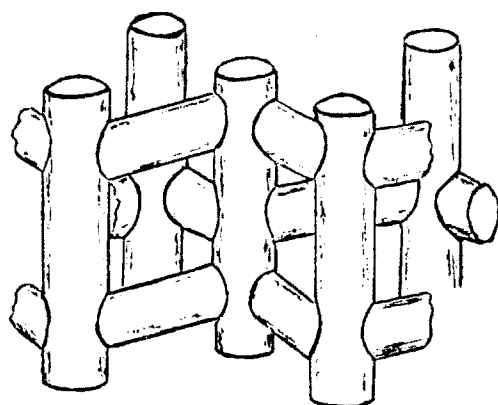
W omówieniu struktury zeolitów typu Z S M ograniczę się do struktury zeolitu Z S M-5

Podstawowy element budowy tego typu zeolitu składa się z 8-miu pięcioczkłonowych pierścieni/22,81/ co zostało przedstawione na rys.nr 3.



Rys. nr 3. Podstawowy element zeolitu Z S M.

W/wym.elementy połączone krawędziami tworzą łańcuchy. Łańcuchy te z kolei połączone poprzez krawędzie tworzą warstwy. Natomiast warstwy połączone ze sobą tworzą trójwymiarową strukturę szkieletową. /22,79/ W szkielecie znajduje się system otwartych, przecinających się kanałów, o wymiarach średnic większych od średnic kanałów zeolitów typu A a mniejszych niż średnice porów w grupie fojazytów. Bardzo ważną cechą tych porów jest ich stały wymiar we wszystkich kierunkach co umożliwia penetrację określonej wielkości cząsteczek, a równocześnie uniemożliwia tworzenie się usieciowanych polimerów. Schemat struktury porów przedstawiony jest na rys.nr 4.



Rys. nr 4. Struktura kanałów w zeolicie Z S M-5 /22,81/

1.4. Własności katalityczne zeolitów

Zeolity posiadają specyficzne własności katalityczne wynikające z istnienia silnych centrów kwasowych oraz występujących efektów sitowych. Katalizują one wiele reakcji przebiegających wg.mechanizmu kwasowo-zasadowego jak np.reakcje krakingu, izomeryzacji węglowodorów, alkilacji, dysproporcjonowania, polimeryzacji itd. / 13/

Specyficzność własności katalitycznych zeolitów w porównaniu z własnościami katalitycznymi glinokrzemianów bezpostaciowych wynika bezpośrednio z :

a / ogólnej ilości centrów kwasowych

b / struktury przestrzennej i wymiarów porów,

oraz pośrednio z :

a / własności jonowymiennych, przez wymianę kationów można wpływać zarówno na ilość i moc centrów kwasowych jak i na własności sorpcyjne zeolitów.

b / obecnych pól elektrostatycznych występujących we wnętrzu odwodnionego zeolitu na skutek różnego rozkładu ładunków.

c / możliwość otrzymania metalu o zerowym stopniu utlenienia o bardzo wysokim stopniu rozproszenia.

d / możliwość stabilizacji we wnętrzu struktury cząsteczek tzw. "gości" np. wolnych rodników, donorów protonów itp.

2. PIROLIZA OLEFINOWA WĘGLOWODORÓW

2.1. Piroliza termiczna

Piroliza węglowodorów nasyconych jest reakcją endotermiczną. Wytworzenie olefin z węglowodorów nasyconych wymaga doprowadzenia energii, w ilości będącej funkcją wartości ciepła tworzenia poszczególnych węglowodorów. Z punktu widzenia termodynamiki rozkład termiczny węglowodorów jest reakcją nie tylko możliwą ale może zachodzić z dużą wydajnością, ponieważ równowaga jej przesunięta jest w kierunku tworzenia niższych węglowodorów. /24/ W wysokich temperaturach i pod niskim ciśnieniem reakcje następcze takie jak polimeryzacja alkenów, alkilowanie izoalkanów przy pomocy alkenów są termodynamicznie nie możliwe. Izomeryzacja n-alkanów do izoalkanów jest w tych warunkach termodynamicznie możliwa, przy czym im niższa temperatura tym izomeryzacja jest łatwiejsza.

2.1.1. Mechanizm reakcji pirolizy termicznej węglowodorów.

Rozkładem termicznym węglowodorów zaczęto zajmować się w końcu XVIII w. o czym świadczą prace Murdocka prowadzące do wytwarzania gazu świetlnego poprzez rozkład termiczny węglowodorów o wysokim ciężarze cząsteczkowym. W ciągu XIX w. oraz w początkach XX w. przeprowadzono wiele badań i podejmowano próby wyjaśnienia mechanizmu reakcji pirolizy węglowodorów. Pierwsze próby wyjaśnienia mechanizmu tej reakcji, mając obecnie jedynie charakter historyczny. Są to: teoria acetylenowa Berthelot'a (1862-1872), teoria etylenowa Davidson a, teoria bezpośredniego cząsteczkowego przegrupowania podana przez Thorpe, Younga i Habera, oraz teoria wolnych rodników Bone'a i Cowarda (1908r). Istotny krok

w wyjaśnieniu mechanizmu reakcji pirolizy został dokonany w latach 1930-33, kiedy to Rice /25-27/ wraz ze współpracownikami opublikował swą teorię wolnorodnikowo-łańcuchową. Teoria ta przetrwała do obecnych czasów w formie częściowo zmodyfikowanej i rozszerzonej. Zmodyfikowana tłumaczy zadowalająco wiele zjawisk zachodzących w czasie pirolizy. Teoria ta posiada wielu zwolenników, należy jednak zaznaczyć, że szereg zagadnień dotyczących mechanizmu pirolizy nie zostało jeszcze wyjaśnione w sposób pełny i zadowalający. Pomimo obszernej literatury niektóre poglądy badaczy są nadal kontrowersyjne.

2.1.1.1. Teoria wolnorodnikowo-łańcuchowa rozkładu węglowodorów.

Mechanizm wolnorodnikowego łańcuchowego rozpadu termicznego węglowodorów obejmuje 3 - etapy:

1. inicjowanie reakcji łańcuchowej,
2. propagacja łańcucha,
3. zakończenie / przerwanie reakcji łańcuchowej ,

Inicjowanie reakcji łańcuchowej polega na rozerwaniu wiązania C-C lub rzadziej C-H i utworzeniu wolnych rodników.

Powstałe rodniki mogą :

1. Ulegać rozkładowi z wydzieleniem alkenu i rodnika lżejszego.
2. Reagować z cząsteczkami alkanu / substrat lub produkty rozkładu/
3. Reagować między sobą / rekombinacja, dysproporcjonowanie/
4. Ulegać deaktywacji w wyniku zderzenia ze ściankami reaktora.

Większość wtórnych reakcji rodników zachodzi bardzo łatwo w porównaniu z reakcjami inicjowania tj. wytworzenia

wolnych rodników. Reakcja inicjowania wymaga energii aktywacji co najmniej równej energii dysocjacji wiązania. Znając wartości tych energii dla poszczególnych wiązań, można określić, które wiązania w węglowodorach ulegną w pierwszym rzędzie rozerwaniu.

Przyjmując, że energie dysocjacji w przybliżeniu są równe energiom aktywacji, można dla danej temperatury napisać równania stałych szybkości rozerwania dwóch dowolnych wiązań, k_1 i k_2 .

$$\begin{aligned} / 1 / \quad k_1 &= C_1 e^{-\frac{E_1}{RT}} && \text{gdzie } C_1, C_2 \text{ są współ-} \\ &&& \text{czynnikami częstości.} \\ / 2 / \quad k_2 &= C_2 e^{-\frac{E_2}{RT}} \end{aligned}$$

W przypadku gdy rozpatrujemy dwa wiązania w tej samej cząsteczce, można wówczas przyjąć że $C_1=C_2$. Dzieląc powyższe równania stronami otrzymujemy równanie :

$$/ 3 / \quad \frac{k_1}{k_2} = e^{\frac{E_2-E_1}{RT}}$$

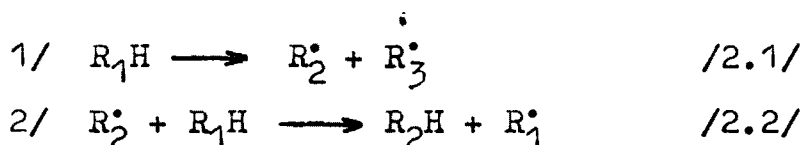
które opisuje względne szybkości rozerwania wiązań w cząsteczce. Wstawiając do równania /3/ znane wartości energii dysocjacji różnych wiązań w cząsteczce węglowodoru, można wyciągnąć wnioski dotyczące łatwości pęknięcia poszczególnych wiązań w cząsteczce.

W alkanach prawie wyłącznie następuje rozerwanie wiązań C-C a nie C-H. W przypadku wiązań C-C najłatwiej ulegać będą wiązania położone w środku cząsteczki, szczególnie pomiędzy atomami węgla o wyższej rzędowości. W przypadku alkenów i alkinów, praktycznie nie zachodzi rozerwanie wiązań : C=C , C≡C , C-H oraz C-C sąsiadujących z wiązaniami

podwójnym lub potrójnym. Natomiast najłatwiej ulegają rozerwaniu wiązania C-C w pozycji β do wiązania podwójnego lub potrójnego.

Dyskusja równania /3/ pozwala również na przybliżoną ocenę względnej szybkości rozpadu na rodniki dwóch różnych węglowodorów. Z dyskusji tej wynika, że rozerwanie wiązania w izoalkanach i wyższych alkanach jest odpowiednio łatwiejsze niż w n-alkanach i alkanach niższych.

Inicjowanie reakcji rodnikowej może być rozpatrywane jako proces składający się z dwóch podetapów: 1/ powstawania rodników 2/ właściwego inicjowania reakcji łańcuchowej.



W przypadku pirolizy alkanów o wyższym ciężarze cząsteczkowym / $n > 4$ / powstają tzw. ciężkie rodniki. Ciężkie rodniki jako bardzo nietrwałe ulegają β -rozpadowi z wydzieleniem olefiny i lżejszego rodnika /równ.2.3./ który ponownie może ulegać procesowi β -rozpadu aż do powstania w efekcie końcowym lekkich rodników. Występowanie rodników o różnej długości łańcucha zostało stwierdzone na drodze spektrograficznej./23/



R^{\bullet} - ciężki rodnik

Pr - olefina

R_4^{\bullet} - lekki rodnik

Etap właściwego inicjowania reakcji łańcuchowej jest reakcją lekkich rodników z cząsteczką węglowodoru. Rodnik odrywa H^{\bullet} od węglowodoru w miejscu najslabszego wiązania C-H.

Propagacja łańcucha / wzrost reakcji łańcuchowej/.

Utworzony lekki rodnik / R_4^* / atakując cząsteczkę węglowodoru wytwarza nowy ciężki rodnik / R^* /, który rozpadając się daje w efekcie olefiny i lekki rodnik / R_4^* /. I w ten sposób powstaje cykl przemian. Lekkie rodniki są nośnikami łańcucha a olefiny / Pr / i lekkie parafiny / R_4H / są podstawowymi produktami całego procesu. Wydajność olefin jest tym większa im większa jest długość łańcucha kinetycznego reakcji.

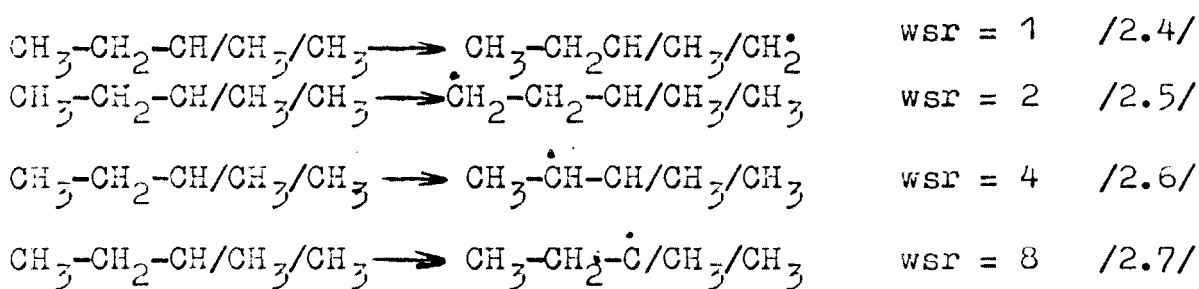
Zakończenie / przerwanie reakcji łańcuchowej /

Zakończenie reakcji łańcuchowej polega na zaniku rodnika będącego nośnikiem łańcucha. Zanik ten może nastąpić w wyniku reakcji rekombinacji rodników, dysproporcjonowania dwóch rodników na cząsteczkę olefiny i parafiny lub też w wyniku zderzenia ze ścianką reaktora.

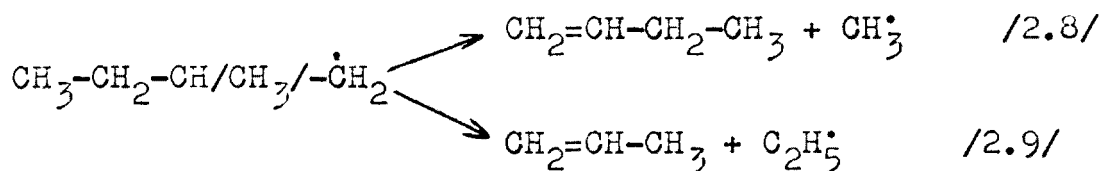
W przypadku pirolizy węglowodorów wyższych od C_4 nie uzyskiwano zgodności między danymi doświadczalnymi a teorią rodnikowo-łańcuchową. W związku z tym wniesiono poprawki do teorii /28/ sugerujące, że szybkość oderwania atomu wodoru od węglowodoru pod wpływem rodnika zależna jest od rzędowości węgla, z którym związany jest ten atom wodoru. W oparciu o wartości energii koniecznej do rozerwania wiązania C-H przy odpowiednich węglach I, II, III-rzędowych /29/ wyliczono stosunek szybkości odrywania . Stosunek ten / w temp. 600 C / wynosi odpowiednio 1:3:10,3. Kossiakoff i Rice /62/ ustalili eksperymentalnie, że szybkość odrywania atomu wodoru przez wolny rodnik jest proporcjonalna do liczby wiązań C-H sąsiadujących z tym atomem węgla, od którego

odrywany jest atom wodoru. Np: propan posiada 6 wiązań C-H przy węglach sąsiadujących z drugorzędowym atomem węgla i po dwa wiązania C-H przy węglu sąsiadującym z węglami I-rzędowymi. A więc stosunek szybkości tworzenia rodnika izopropylowego do szybkości tworzenia rodnika n-propylowego wynosi $6:2 = 3$.

Dla i-pentanu względne szybkości reakcji /w s r/ oderwania wodoru są następujące :



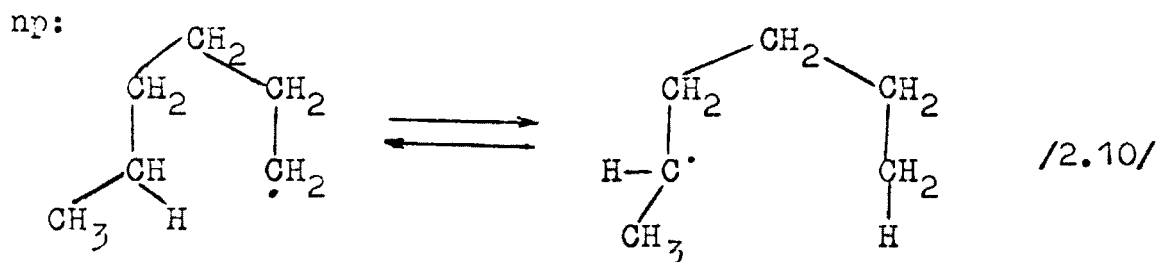
Ciężkie rodniki rozpadają się na olefinę i rodniki lżejsze. Jednak spośród tworzących się lekkich rodników dominują rodniki etylowe lub wyższe a nie metylowe /w efekcie końcowym metan/. Dzieje się to na skutek stabilizacji rezonansowej $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$ i wyższych. Np: rodnik i-pentyłowy może ulegać rozpadowi w następujący sposób:



Zgodnie z powyższym dominować powinna reakcja /2.9/. Potwierdza to również wartość energii aktywacji, która dla reakcji /2.9/ jest niższa niż dla reakcji /2.8/. Fakt ten potwierdzono eksperymentalnie /600°C/ nie stwierdzono występowania butenu-1 w produktach pirolizy i-pentanu.

Obecnie uważa się, że wolne rodniki większe od $\text{C}_2\text{H}_5^\bullet$, dzięki

stabilizacji na skutek efektu rezonansowego ulegają głównie rozkładowi a tylko w nieznacznym stopniu wchodzą w reakcję z drugą cząsteczką. Dodatkowo można obserwować zjawisko, że rodniki o łańcuchu dłuższym ulegają stabilizacji w wyniku przemieszczenia atomu wodoru.



W konsekwencji tej przemiany powstaje mniej etylenu niż by to wynikało z mechanizmu rodnikowo-łańcuchowego Rice'a.

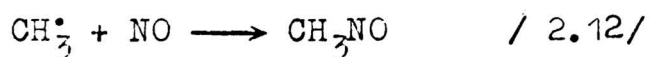
Uwzględnienie powyższych zjawisk umożliwiło uzyskanie lepszych zgodności przewidywań przebiegu reakcji z wynikami doświadczalnymi w przypadku pirolizy pentanów i wyższych węglowodorów.

2.1.1.2. Dualistyczna teoria Hinshelwood'a

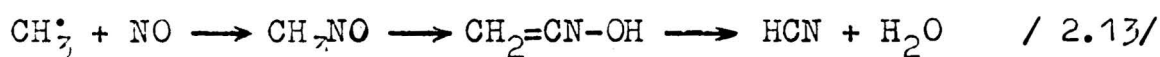
Hinshelwood i współpracownicy założyli, że mechanizm termicznego rozkładu węglowodorów ma charakter dualistyczny /30-37/. Przebiega równocześnie według dwóch niezależnych od siebie mechanizmów: Mechanizmu rodnikowo-łańcuchowego oraz mechanizmu cząsteczkowego. Podstawą do tak sformułowanej teorii były badania pirolizy węglowodorów w obecności inhibitorów. Jako inhibitory stosowano tzw. "wymiatacze" rodników głównie NO, oraz propylen, i-butylen, butadien, izopren i inne. NO ze względu na swoją budowę elektronową ma szczególne własności reagowania z rodnikami. Olefiny posiadają również

choć znacznie słabsze niż NO właściwości przyłączenia rodników. Rozumowano, iż dodatek inhibitorów "wychwytyjących wolne rodniki" doprowadzi do przzerwania łańcucha i zupełnego zahamowania reakcji. Badania wykazały, że niewielkie dodatki NO powodują gwałtowny spadek reakcji. Jednak reakcja nie zatrzymuje się całkowicie. Stwierdzono, że szybkość reakcji zostaje ograniczona do wartości granicznej około 8% szybkości reakcji nieinhibitowanej. Szybkość ta jest stała niezależnie od rodzaju użytego inhibitora. W przypadku użycia inhibitorów mniej aktywnych jak np. propylen czy i-butylen należy stosować odpowiednio więcej tego inhibitora aby uzyskać pełny efekt. Hinshelwood przyjął założenie, że minimalna szybkość reakcji osiągnięta w obecności inhibitora odpowiada całkowicie stłumionym reakcjom łańcuchowym, kiedy to wszystkie rodniki zostały już usunięte, "wymiecione". Przebiegająca dalej reakcja zachodzi już według innego mechanizmu niż mechanizm rodnikowo-łańcuchowy. Według Hinshelwood'a jest to mechanizm molekularny.

Mechanizm działania inhibitorów polega na reakcjach addycji będących reakcjami przzerwania łańcucha.



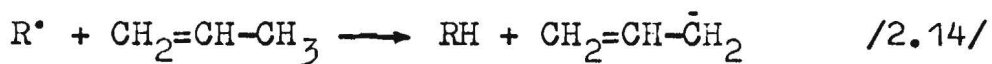
Powstały produkt addycji ulega dalszym reakcjom, w wyniku których jednak nie powstają ponownie wolne rodniki.



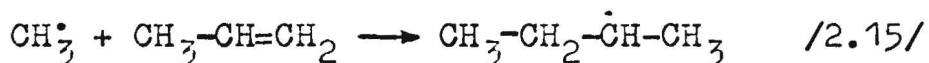
Powyżej przedstawiony schemat przebiegu jest bardzo uproszczony. Rzeczywisty przebieg reakcji jest bardziej złożony



i jeszcze niedostatecznie poznany. W przypadku inhibicji olefinami zachodzą reakcje:



Następuje zamiana lekkich, bardzo reaktywnych rodników na mało aktywne /na skutek stabilizującego efektu rezonansowego/ rodniki allilowe.



W tym przypadku następuje zamiana lekkiego, bardzo reaktywnego rodnika na ciężki mniej reaktywny rodnik. Taki wpływ olefin jest przyczyną zjawiska częściowej samoinhibicji. W miarę postępu reakcji pirolizy, dalszy rozkład ulega samoinhibitorowaniu nienasyconymi produktami reakcji.

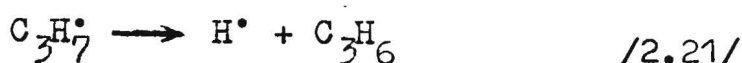
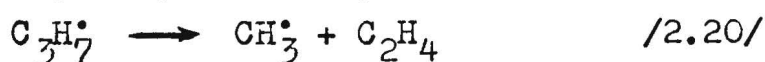
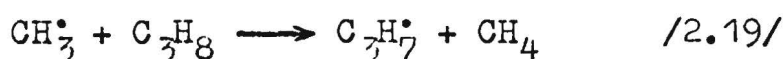
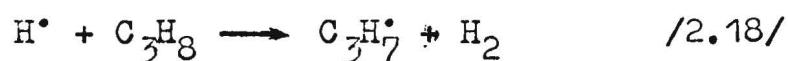
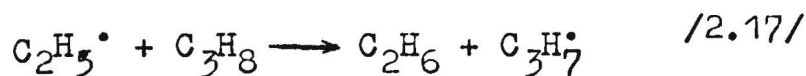
W oparciu o teorię rodnikowo-łańcuchową rozpad /pirolizę/ poszczególnych węglowodorów można przedstawić następującymi poniższymi schematami reakcji. Należy jednak zaznaczyć, że

teoria rodnikowo-łańcuchowa nie określa dokładnie składu produktów, lecz umożliwia tylko ustalić tendencje w procesie pirolizy /63/.

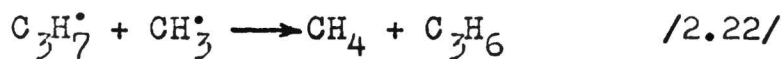
Np : rozpad propanu / 58-59/



rozwiniecie łańcucha

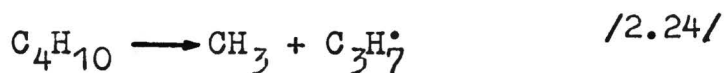


przerwanie reakcji łańcuchowej:

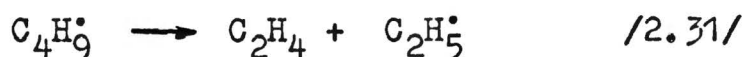
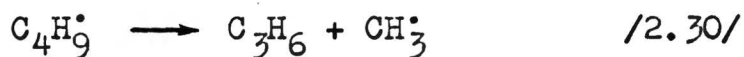
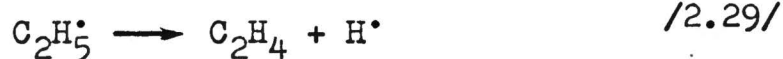
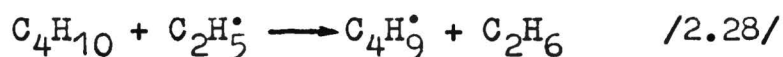
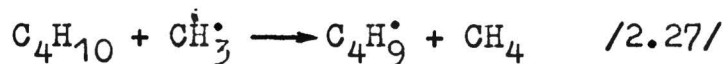
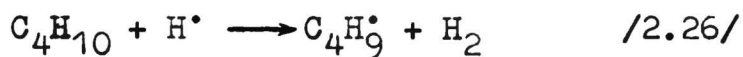


Piroliza butanu: /60,61,64/

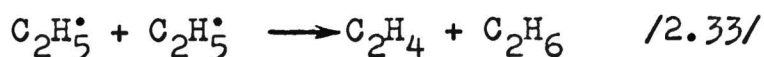
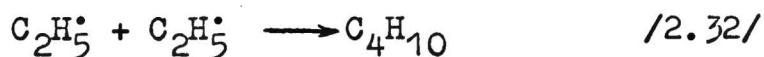
zainicjowanie reakcji:



Rozwinięcie reakcji łańcuchowej:



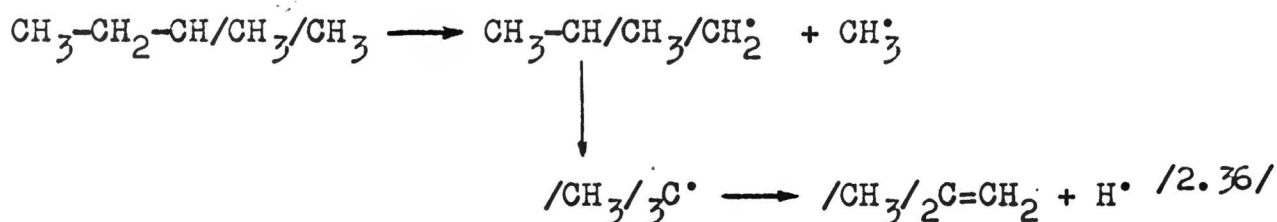
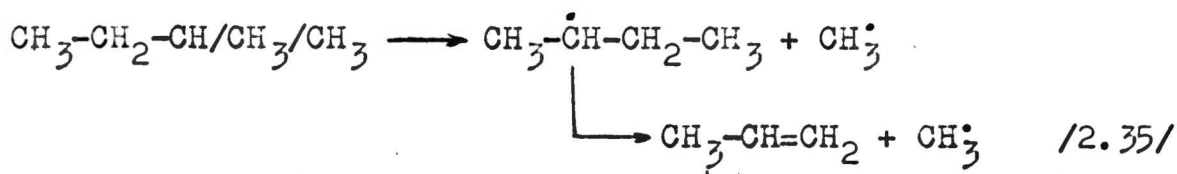
Przerwanie reakcji łańcuchowej:



Piroliza i-pentanu /65,66/,

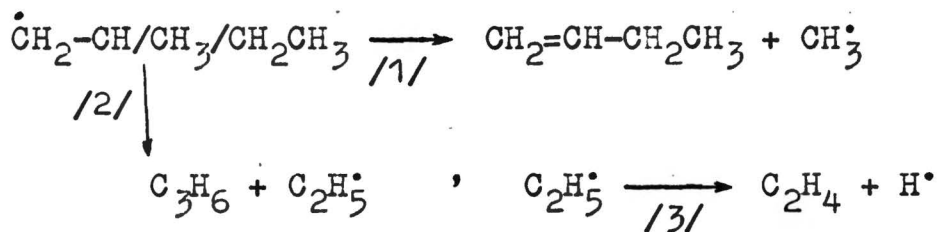
zainicjowanie reakcji:



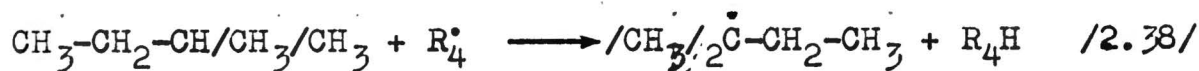
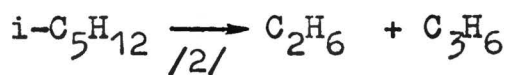
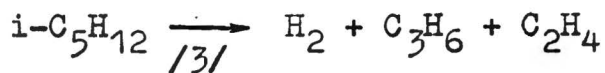
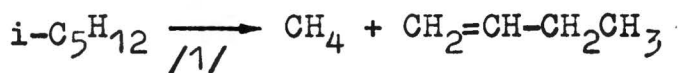


Wzrost łańcucha.

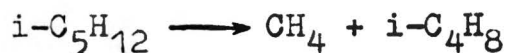
Następuje atak lekkiego rodnika R_4^\bullet na cząsteczkę i-pentanu.

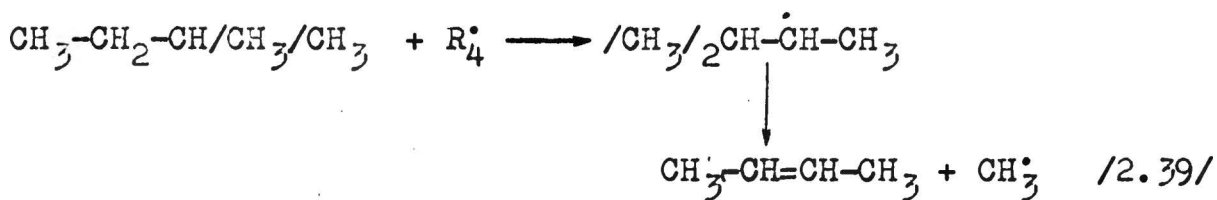


sumarycznie :

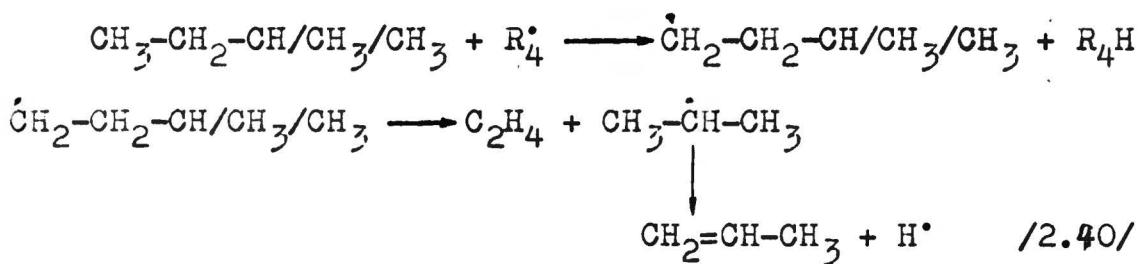
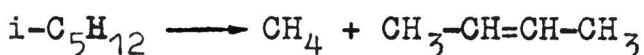


sumarycznie :

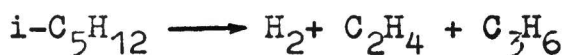




sumarycznie: /reakcja nr 2.39/



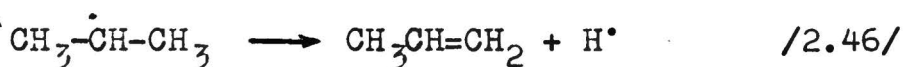
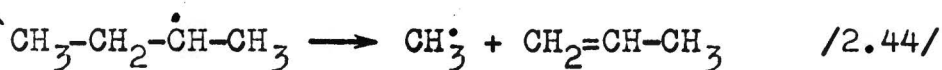
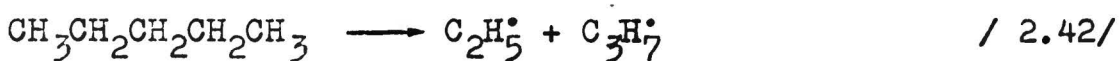
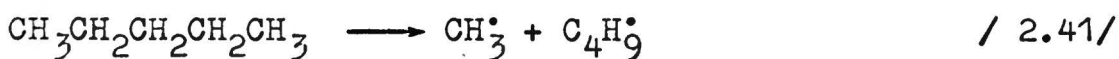
sumarycznie: /reakcja nr 2.40/



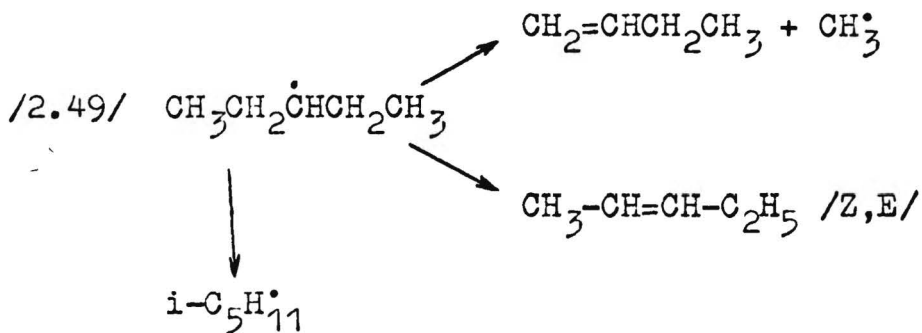
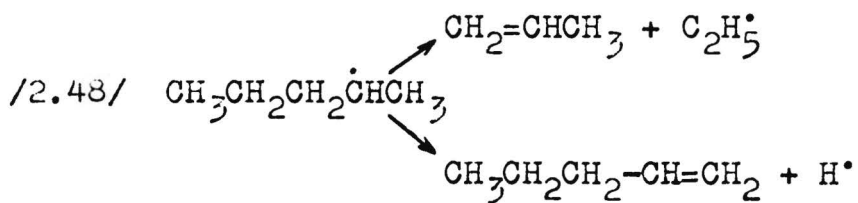
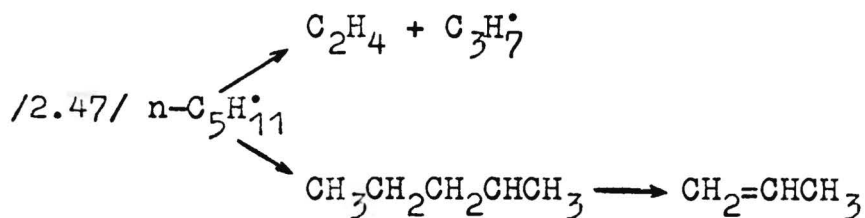
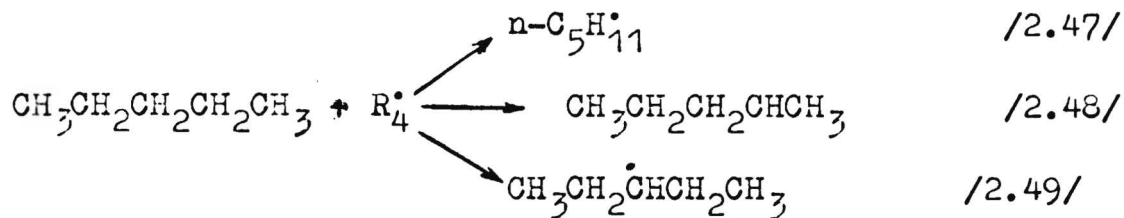
Sumując produkty reakcji 2.37 - 2.40, wynika, że głównymi produktami rozpadu /pirolizy/ i-pentanu są następujące węglowodory: metan, etylen, etan, propylen, buten-1, i-butylen, izomery ~~C₄H₈~~ butenu-2 oraz wodór.

Piroliza n-pentanu /23,53,68/

Zainicjowanie:



Wzrost łańcucha:



Rozpad rodnika $\text{i-C}_5\text{H}_{11}^\bullet$ następuje jak opisano w reakcji nr 2.38

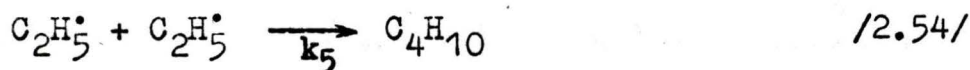
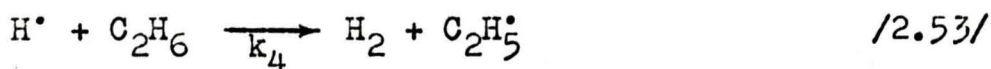
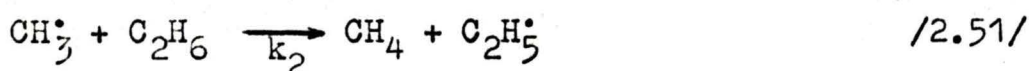
2.12. Kinetyka pirolizy parafin.

Pomiary kinetyczne prowadzi się w celu określenia rzędu reakcji oraz oznaczenia szybkości poszczególnych reakcji elementarnych, w celu ustalenia chematu mechanizmu procesu. Stosunki szybkości poszczególnych reakcji elementarnych określają stosunek ilościowy tworzących się produktów. Produkty pirolizy zależą od najszybszej reakcji tj. reakcji wzrostu łańcucha. Natomiast najwolniejsze reakcje elementarne tj. inicjowanie łańcucha i rozpad rodników określają kinetykę całego procesu.

Kinetykę pirolizy węglowodorów niezależnie od rodzaju surowca można opisać równaniem reakcji I-ego rzędu.

$$v = - \frac{d[RH]}{dt} = k[RH] \quad /4/$$

Np: mechanizm pirolizy etanu można przedstawić przy pomocy następującego schematu. /38/



Szybkość reakcji zaniku etanu równa jest

$$v = - \frac{d[C_2H_6]}{dt} = k_1[C_2H_6] + k_2[CH_3^\bullet][C_2H_6] + k_4[H^\bullet][C_2H_6] \quad /5/$$

W celu rozwiązania równania /5/ stężenia rodników $[CH_3^\bullet]$ i $[H^\bullet]$ należy przedstawić jako funkcję stężenia $[C_2H_6]$.

Szybkości tworzenia się poszczególnych rodników przedstawione są następującymi równaniami różniczkowymi.

$$\frac{d/CH_3^{\bullet}/}{dt} = 2k_1/C_2H_6/ - k_2/CH_3^{\bullet}/ /C_2H_6/ \quad /6/$$

$$\frac{d/C_2H_5^{\bullet}/}{dt} = k_2/CH_3^{\bullet}/ /C_2H_6/ - k_3/C_2H_5^{\bullet}/ + k_4/H^{\bullet}/ /C_2H_6/ - k_5/C_2H_5^{\bullet}/^2 \quad /7/$$

$$\frac{d/H^{\bullet}/}{dt} = k_3/C_2H_5^{\bullet}/ - k_4/H^{\bullet}/ /C_2H_6/ \quad /8/$$

Stosując teorię stanu stacjonarnego można w przybliżeniu rozwiązać układ tych równań. zgodnie z tą teorią nietrwale "produkty" pośrednie jak wolne rodniki czy atomy w czasie trwania reakcji pozostają w niezmiennych stężeniach.

W początkowej fazie reakcji ich stężenia są równe zero, a w ciągu krótkiego czasu osiągają wartość stałą. Zgodnie z tym zmiany stężeń w czasie można przyrównać do zera. $\frac{d/R^{\bullet}/}{dt} = 0$

$$\frac{d/CH_3^{\bullet}/}{dt} = 2k_1/C_2H_6/ - k_2/CH_3^{\bullet}/ /C_2H_6/ = 0 \quad /9/$$

$$\frac{d/C_2H_5^{\bullet}/}{dt} = k_2/CH_3^{\bullet}/ /C_2H_6/ - k_3/C_2H_5^{\bullet}/ + k_4/H^{\bullet}/ /C_2H_6/ - k_5/C_2H_5^{\bullet}/^2 = 0 \quad /10/$$

$$\frac{d/H^{\bullet}/}{dt} = k_3/C_2H_5^{\bullet}/ - k_4/H^{\bullet}/ /C_2H_6/ = 0 \quad /11/$$

Otrzymuje się układ trzech równań z trzema niewiadomymi /stężeniami/. Znając poszczególne wartości stałych szybkości można określić te stężenia. Uogólniając, dla każdego schematu mechanizmu reakcji można zastosować równanie stanu stacjonarnego. /39/. Równanie takie obejmuje stężenie każdego rodnika, czy atomu i uzyskuje się tyle równań ile niewiadomych, przeto rozwiązanie jest możliwe. Rozwiązując powyższe równanie otrzymujemy

$$/CH_3^{\bullet}/ = \frac{2k_1}{k_2} /C_2H_6/$$

$$/C_2H_5^{\bullet}/ = \left(\frac{k_1}{k_2} \right)^{\frac{1}{2}} /C_2H_6/$$

$$/H^{\bullet}/ = \frac{k_3}{k_4} \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Wstawiając te dane do równania /5/ otrzymujemy równanie

$$v = - \frac{d/C_2H_6/}{dt} = k_1/C_2H_6/ + 2k_1/C_2H_6/ + k_3 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}} /C_2H_6/ \quad /12/$$

Ponieważ w reakcjach łańcuchowych k_1 jest wartością bardzo małą oraz uwzględniając długi łańcuch kinetyczny reakcji, równanie /12/ uprości się przyjmując postać.

$$v \approx k_3 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}} /C_2H_6/ \quad /13/$$

A więc z równania tego wynika jednoznacznie, iż reakcja jest I-szego rzędu pomimo złożonego mechanizmu. W przypadku pirolizy wyższych węglowodorów mechanizm jest znacznie bardziej skomplikowany, ale sposób podejścia do zagadnienia związanego z kinetyką jest taki sam.

Energia aktywacji

Jeżeli energie aktywacji reakcji /2.50/, /2.52/, /2.54/ oznaczyć odpowiednio E_1, E_3, E_5 a odpowiednie współczynniki przez steryczne przez A_1, A_3, A_5 , to ogólne równanie szybkości reakcji / w/g Arheniusa / można przedstawić w formie.

$$v = A_3 e^{-\frac{E_3}{RT}} \left(\frac{A_1 e^{-\frac{E_1}{RT}}}{A_5 e^{-\frac{E_5}{RT}}} \right) \cdot /C_2H_6/ = A_3 \left(\frac{A_1}{A_5} \right) e^{-\frac{E_3 + \frac{1}{2}(E_1 - E_5)}{RT}} \cdot /C_2H_6/ \quad /14/$$

Porównując z ogólnym równaniem $v = A e^{-\frac{E}{RT}} /C_2H_6/$

$$\text{energia aktywacji } E = (E_3 + \frac{1}{2}E_1 - E_5) \quad /15/$$

E- jest to wypadkowa energia aktywacji procesu pirolizy etanu. Z równania tego wynika, że całkowita energia aktywacji jest znacznie mniejsza od energii E_1 /inicjowania/. Dla innych wyższych węglowodorów różnica wartości energii E i E_1 jest jeszcze znacznie większa. A więc reakcja rodnikowo-łańcuchowa jako całość przebiega ze znacznie mniejszą energią aktywacji niż pierwotny rozpad /inicjacja/. Wynika to ze znacznie niższych wartości energii aktywacji etapów propagacji łańcucha niż rozpad cząsteczki na rodniki.

Długość łańcucha kinetycznego reakcji / stosunek ilości etapów wzrostu przypadających na jeden etap inicjowania/ /71/ wyrażający się wzorem

$$\frac{k_3 \left(\frac{k_1}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}} /C_2H_6/}{k_1 /C_2H_6/} = k_3 (k_1 k_5)^{-\frac{1}{2}} \quad /16/$$

jest zwykle duża, ponieważ k_1 przybiera na ogół bardzo małą wartość.

Całkowity rząd reakcji zależy zarówno od charakteru reakcji inicjowania jak i zakańczającej łańcuch. Ponieważ najczęściej reakcja inicjowania jest I-ego rzędu to o całkowitym rzędzie reakcji decyduje reakcja zakończenia łańcucha.

2.13. Piroliza węglowodorów w obecności inicjatorów.

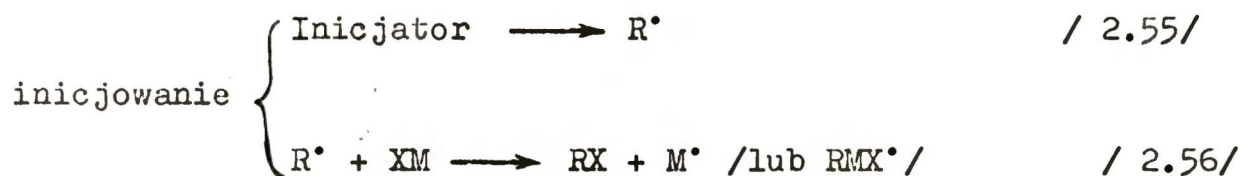
Pirolizę węglowodorów w obecności inicjatorów ,można traktować jako proces katalityczny zachodzący w układzie homogenym. W zakresach temperatur ,w których samorzutny proces

rozpadu węglowodorów nie następuje lub gdy zachodzi zbyt wolno, ważnym zagadnieniem staje się możliwość zastosowania katalizatorów lub przyspieszaczy. Przyspieszenie reakcji rozkładu można dokonać poprzez wprowadzenie do układu dodatków aktywnych /inicjatorów/. Z punktu widzenia mechanizmu reakcji łańcuchowo-rodnikowej, przyspieszenia reakcji można dokonać w następujący sposób: /48/

1. Przez zwiększenie szybkości inicjowania reakcji łańcuchowej.
2. Przez zwiększenie szybkości wzrostu /propagacji, rozwinięcia/ łańcucha pod wpływem inicjatora zanikającego w procesie.
3. Przez zwiększenie szybkości wzrostu /propagacji/ łańcucha pod wpływem inicjatora nie zanikającego w procesie.

Przyspieszenie reakcji w wielu przypadkach następuje równocześnie według wszystkich trzech w/wymienionych sposobów. Najbardziej skuteczne przyspieszenie osiąga się oddziałując na stadium wzrostu łańcucha. Wynika to stąd, iż w przypadku procesu o znacznej długości łańcucha reakcji, szybkość wzrostu łańcucha reakcji jest podstawową składową całkowitej szybkości procesu, w sensie szybkości przemiany substratu w produkty. Przyspieszenie przez oddziaływanie na stadium inicjowania jest z reguły słabsze. Jednak ten sposób przyspieszania jest bardzo ważny, gdyż może w ogóle umożliwić bieg reakcji łańcuchowej w obszarze termicznej stabilności substratu. Dodatki aktywne wprowadzone do środowiska mogą spełniać rolę inicjatorów jak i inhibitorów reakcji. Ten sam dodatek w zależności od stężenia może działać jako inicjator lub jako inhibitor. Znane są przypadki gdy niskie stężenie dodatku aktywnego przyspiesza proces, podczas gdy wysokie stężenie hamuje bieg reakcji. Znane są również przypadki odwrotne, kiedy mała ilość dodatku hamuje proces a duża przyspiesza go.

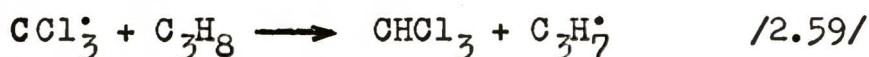
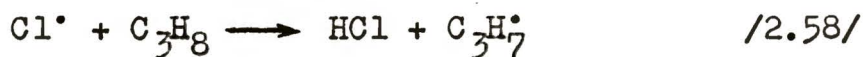
Przebieg reakcji można przedstawić :



przerwanie łańcucha reakcji $\text{R}^{\bullet} + \text{M}^{\bullet} \longrightarrow \text{RM}$ /lub inne produkty/ /2.57/

Stosunki szybkości między reakcjami 2.56 i 2.59 dają wypadkowy, obserwowany efekt wywierany przez aktywny dodatek. Dodatek inicjatora może nie tylko zmienić szybkość ale niekiedy i kierunek przebiegu reakcji a więc być przyczyną pojawienia się nowych produktów. Reakcja 2.56. symbolizuje różne drogi przyspieszenia reakcji łańcuchowej. Reakcja 2.57 opisuje wpływ inhibicyjny, w wyniku pojawienia się nowych reakcji przerywania łańcucha. Wypadkowy efekt przeciwnych reakcji może być różny w zależności od stężenia rodników i kinetyki poszczególnych reakcji elementarnych. Wpływ inicjatora można zilustrować np: procesem rozkładu propanu w obecności CCl_4 /49-50/.

Poniżej temp. 460 C propan jest termicznie trwały. Rozkład z wytworzeniem rodników, zgodnie z reakcją $\text{C}_3\text{H}_8 \longrightarrow \text{CH}_3^{\bullet} + \text{C}_2\text{H}_5^{\bullet}$ wymaga energii 82 - 84 kcal/mol. Natomiast rozpad $\text{CCl}_4 \longrightarrow \text{Cl}^{\bullet} + \text{CCl}_3^{\bullet}$ wymaga energii 60-75 kcal/mol. Powstałe w ten sposób rodniki $\text{Cl}^{\bullet}, \text{CCl}_3^{\bullet}$ inicjują reakcję rozpadu C_3H_8 w obszarze termicznej stabilności propanu.



Dalszy bieg reakcji zachodzi już szybko zgodnie z mechanizmem rodnikowo-łańcuchowym.

2.131. Wpływ dodatku tlenu na przebieg pirolizy węglowodorów.

Stwierdzono, że niewielki dodatek tlenu /ok.1% / przyspiesza pirolizę węglowodorów /51/. Przyspieszenie to, w stosunku do pirolizy węglowodoru bez dodatku tlenu, można wyrazić wzorem: /52/

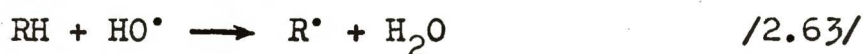
$$\frac{V_{O_2}}{V} = \left(1 + \frac{R_i(O_2)}{R_i} \right)^{\frac{1}{2}} \quad /17/$$

V_{O_2} - szybkość w obecności tlenu
 V - szybkość przy nieobecności tlenu
 $R_i(O_2)$ - szybkość inicjowania w obecności O_2
 R_i - szybkość inicjowania przy nieobecności O_2 .

Obecność tlenu inicjuje proces znacznie łatwiej niż termiczny rozpad /51,53/.



Powstały rodnik HO_2^\cdot bierze udział w etapie propagacji łańcucha reakcji.



Obecność H_2O i H_2O_2 w produktach została potwierdzona doświadczalnie. Istotny wpływ na działanie tlenu wywiera wielkość powierzchni reaktora oraz obecność zaadsorbowanego na powierzchni tlenu. W przypadku małego rozwinięcia powierzchni, tlen przyspiesza rozkład.

Porównanie rozkładu termicznego bez i w obecności tlenu
niektórych węglowodorów. /51/

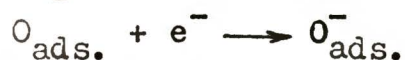
Tabela 1

T = 490 C p = 50 mm Hg /O ₂ / = 1%	rozkład bez obecności tlenu	rozkład w obecności tlenu /1%/
i-pentan	$\longrightarrow C_4H_8 + CH_4$ $\longrightarrow C_3H_6 + C_2H_4 + H_2$ $\longrightarrow C_3H_6 + C_2H_6$ $\longrightarrow C_2H_4 + C_3H_8$ $\longrightarrow i-C_5H_{10} + H_2$	$+ O_2 \longrightarrow C_3H_6 + C_2H_4 + H_2O_2$ /lub H ₂ O/ $+ O_2 \longrightarrow i-C_5H_{10} + H_2O_2$ /lub H ₂ O/
n-butan	$\longrightarrow C_3H_6 + CH_4$ $\longrightarrow C_2H_4 + C_2H_6$ $\longrightarrow 2C_2H_4 + H_2$ $\longrightarrow n-C_4H_8 + H_2$	$+ O_2 \longrightarrow 2C_2H_4 + H_2O_2$ /lub H ₂ O/ $+ O_2 \longrightarrow n-C_4H_8 + H_2O_2$ /lub H ₂ O /
i-butan	$\longrightarrow i-C_4H_8 + H_2$ $\longrightarrow C_3H_6 + CH_4$	$+ O_2 \longrightarrow i-C_4H_8 + H_2O_2$ /lub H ₂ O/

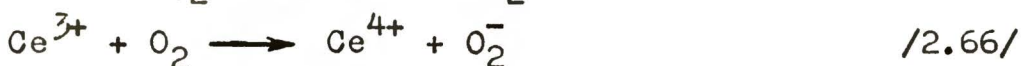
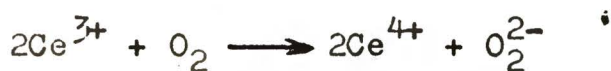
Zaadsorbowany tlen na powierzchni katalizatora może ulec następującym przemianom./54/



Może nastąpić dysocjacja



W przypadku katalizatorów zeolitowych CeNaY zachodzą następujące przemiany /55-57/.



Wytworzone O_2^- , O^- , O_2^{2-} uczestniczą w ataku /nukleofilowym, elektrofilowym / na cząsteczkę węglowodoru, w wyniku czego powstaje jon karbonylowy. Powstałe jony karbonylowe biorą udział w mechanizmie jonowym rozkładu węglowodorów, co tłumaczy przyspieszający wpływ tlenu na przebieg reakcji rozpadu węglowodorów.

2.14. Wpływ parametrów na przebieg reakcji pirolizy olefinowej.

Na przebieg reakcji pirolizy oraz na skład otrzymywanych produktów mają wpływ następujące czynniki:

- rodzaj surowca,
- temperatura reakcji,
- ciśnienie
- inne parametry.

Wpływ rodzaju surowca.

Rodzaj użytego surowca wpływa na przebieg reakcji pirolizy i na skład otrzymywanych produktów ./62/. Stosowane na skalę przemysłową surowce składają się z 4-rech różnych grup węglowodorów: n-parafin, i-parafin, cykloparafin i węglowodorów aromatycznych. n-Parafiny umożliwiają uzyskanie największych wydajności olefin, w tym również etylenu. Wydajność etylenu wzrasta wraz ze spadkiem ciężaru cząsteczkowego pirolizowanego surowca. Izoparafiny w porównaniu z n-parafinami dają mniejsze ilości etylenu. Wraz ze zwiększającym się rozgałęzieniem cząsteczek węglowodoru wydajność etylenu maleje, natomiast wydajność propylenu, metanu i wodoru wzrasta. W miarę zwiększania się długości łańcucha zmniejsza się różnica w otrzymywanych produktach między n-parafinami i izoparafinami, o tej samej długości łańcucha. Izoparafiny posiadające jedną grupę metylową związaną z drugim atomem węgla w porównaniu z innymi izoparafinami dają stosunkowo największe wydajności etylenu i propylenu, oraz małe ilości olefin wyższych.

Cykloparafiny są dość dobrym surowcem do wytwarzania etylenu i butadienu, ^{ale} wykazują tendencje do odwodornienia i tworzenia węglowodorów aromatycznych. Węglowodory aromatyczne w warunkach pirolizy olefinowej w zasadzie nie ulegają rozkładowi. W niewielkim tylko stopniu ulegają hydrodealkilacji, tworzeniu pierścieni skondensowanych, produktów smolistych i tzw. "koku".

Wpływ temperatury.

Temperatura wpływa na szybkość reakcji pirolizy, na skład pierwotnych produktów rozkładu oraz na wartość stałej równo-

wagi termodynamicznej. Reakcje zachodzące w procesie pirolizy można podzielić na następujące typy:



Pierwszy typ reakcji są to reakcje rozkładu parafin, zachodzące głównie w etapie inicjowania. Są to reakcje o dużym efekcie endotermicznym. A więc stała równowagi wzrasta szybko z temperaturą.

Do drugiego typu reakcji zaliczyć należy dwuczasteczkowe reakcje zachodzące w etapie rozwijania /propagacji/ łańcucha, oraz reakcje dysproporcjonowania. Entalpia tych reakcji jest albo równa zeru, lub ma niewielką wartość ujemną. W związku z tym stała równowagi dla tego typu reakcji jest praktycznie nie zależna od temperatury.

Trzeci typ reakcji to reakcje rekombinacji wolnych rodników, powodujące przerwanie reakcji łańcuchowych. Reakcje te są silnie egzotermiczne. Wzrost temperatury powoduje spadek wartości stałej równowagi. Wzrost temperatury powyżej 700°C, powoduje, że węglowodory stają się nietrwałe tzn. że mają tendencję ulegania rozpadowi na poszczególne atomy. A zatem reakcja pirolizy musi być w praktyce prowadzona szybko tzn. przerywana przed osiągnięciem teoretycznego stanu równowagi. W temperaturach 800° - 900°C termodynamicznie staje się możliwe tworzenie dienów i węglowodorów aromatycznych. Węglowodory aromatyczne powstają w tych warunkach w wyniku wtórnych reakcji kondensacji lub polimeryzacji dienów i alkenów. w temperaturze powyżej 1000°C zachodzą dalsze reakcje

prowadzące do tworzenia acetylenu.

Wpływ ciśnienia.

Ciśnienie nie wpływa na sumaryczną szybkość reakcji rozkładu, wpływa natomiast na przesunięcie stanu równowagowego w reakcjach typu /2.67/ i /2.69/ oraz na mechanizm reakcji /23/.

Wzrost ciśnienia powoduje zwiększenie prawdopodobieństwa zderzenia się wytworzonych rodników z nierozłożoną cząsteczką węglowodoru. Skracca się zatem czas między powstaniem rodnika a jego zderzeniem z cząsteczką. W tej sytuacji rodniki o dużej masie będą miały stosunkowo mniej czasu by ulec innym możliwym przekształceniom jak β -rozpad, izomeryzacja. W wyniku tego pod wysokim ciśnieniem będzie powstawało mniej produktów o małej masie cząsteczkowej. Pod niskim ciśnieniem "czas życia" wolnych rodników jest stosunkowo dłuższy i dominują reakcje β -rozpadu. Otrzymuje się produkty o niższej masie cząsteczkowej niż w procesach pod wysokim ciśnieniem. Ciśnienie cząstkowe poszczególnych węglowodorów w mieszaninie pirolizowanej, wpływa na stan równowagi oraz na stałą szybkości termicznego rozkładu oddziałując w ten sposób na skład produktów pirolizy. W procesach pirolizy nie jest korzystne osiągnięcie stanu równowagi termodynamicznej, ponieważ powoduje to wzrost reakcji wtórnych. W związku z tym stosuje się pojęcie zbliżenia do stanu równowagi /zsr/ tzn. zbliżenie do takiego momentu przed osiągnięciem stanu równowagi, w którym osiąga się optymalnie korzystne efekty.

Inne parametry.

Czas przebywania w przestrzeni reakcyjnej.

Wydajność olefin, jak również produktów ubocznych pirolizy zależy w dużym stopniu od czasu przebywania mieszaniny węglowo-

dorów w strefie reakcji. Przy krótkim czasie przebywania dominują reakcje pierwotne tzn. reakcje I-ego rzędu prowadzące do powstania olefin. Przy dłuższym czasie przebywania, wzrasta udział reakcji wtórnych wyższych rzędów, powodujących powstawanie produktów ubocznych, wzrasta również wydajność wodoru i metanu.

Wpływ stosunku S/V / powierzchni do objętości/

Wpływ stosunku powierzchni do objętości reaktora oraz rodzaju materiału /z którego zrobione jest naczynie reakcyjne/ na przebieg pirolizy jest nadal sprawą kontrowersyjną. Z jednej strony liczne badania /76/ wykazują, że wzrost stosunku S/V wpływa na przebieg pirolizy węglowodorów. Badania Voevodsky'ego wykazały, że wzrost S/V w przypadku reaktora kwarcowego powoduje w temp. 610°C spadek szybkości pirolizy propanu /75/. Laidler i współpracownicy /76/ stwierdzili, że w temp. 580°C przy 12-krotnym wzroście stosunku S/V szybkość pirolizy propanu maleje o 35%. Natomiast Leathard i Parnel /76/ w badaniach przeprowadzonych w temp. 510°C - 560°C i przy zmianie stosunku S/V z 0,7 do 16 cm^{-1} nie stwierdzili zmian w szybkości pirolizy. Autorzy twierdzą, że wpływ S/V na szybkość polega na inhibicyjnym działaniu tlenu zaadsorbowanego na ściankach reaktora, jak również związków tlenowych będących składnikami tworzywa reaktora /np. PbO w szkłe/

Typ reaktora

Jedynym typem reaktora pozwalającym na prawie całkowite wyeliminowanie heterogenne go wpływu ścian jest tzw. "Wall-less Reactor". Specjalna konstrukcja tego reaktora umożliwia przebieg procesu bez kontaktowania się reagentów ze ścianami reaktora. Również pobór próbek do analiz, jest tak rozwiązany

że praktycznie nie ma heterogennego oddziaływania na mieszaninę reagującą. /65,63/

2.2. Piroliza węglowodorów w obecności katalizatorów heterogennych.

W odróżnieniu do krakingu katalitycznego nie prowadzi się na skalę przemysłową pirolizy węglowodorów w obecności katalizatorów heterogennych. Brak jest także danych literaturowych na ten temat. Postęp procesu pirolizy prowadzonego w skali przemysłowej dotyczy głównie optymalnego doboru parametrów technologicznych /temp., ciśn., czasu reakcji, ilości dodawanej pary/ oraz w zakresie konstrukcji aparatury a zwłaszcza pieców pirolitycznych, doboru materiałów konstrukcyjnych itp. /40/

W przypadku pirolizy heterogennej można wyróżnić dwa typy reakcji :

- Reakcje zachodzące w fazie gazowej w układzie homogennej strefy reakcji. Reakcje te uzależnione są od temperatury i ciśn. panującego w strefie reakcji.

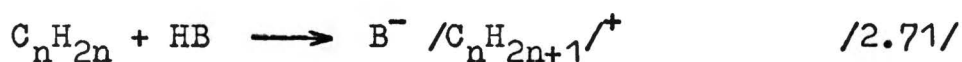
- Reakcje zachodzące między substratami zaadsorbowanymi na powierzchni katalizatora. Te reakcje uzależnione są od temperatury panującej w strefie reakcji oraz od stężenia składników w warstwie zaadsorbowanej. Dokonanie analizy termodynamicznej reakcji zachodzących w warstwie zaadsorbowanej na powierzchni katalizatora jest znacznie trudniejsze niż w przypadku reakcji zachodzących w układzie homogennej. Stężenie substratu w warstwie zaadsorbowanej zwykle są dużo wyższe niż w otaczającej przestrzeni a cząsteczki zaadsorbowane znajdują się w stanie zbliżonym do stanu ciekłego. Warunki termodynamiczne są tu zbliżone do warunków wysokociśnieniowego krakingu termicznego. W warunkach wysokociśnieniowych są możliwe reakcje polimeryzacji, izomeryzacji, kondensacji itd.

2.2.1. Mechanizm reakcji pirolizy katalitycznej

Ogólnie przebieg reakcji rozpadu węglowodorów w obecności katalizatorów polega na oddziaływaniu cząsteczek węglowodorów z centrami aktywnymi katalizatora. Reakcje przebiegają najczęściej poprzez jon karboniowy, co stwierdzono doświadczalnie przy użyciu spektroskopii masowej. /80/ Powstawanie jonów karboniowych na aktywnych centrach typu Lewis'a tłumaczy się reakcją: /41,23/



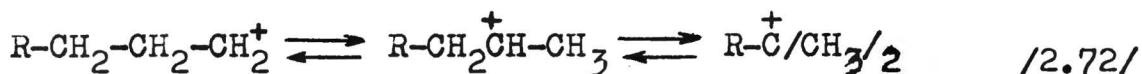
Powstawanie jonów karboniowych na centrach aktywnych typu Brönsted'a, tłumaczone jest wcześniejszym utworzeniem alkenu / poprzez rozkład termiczny, występowanie olefin jako zanieczyszczenie substratu / /42,23/. Następnie cząsteczka alkenu adsorbuje się na centrach Brönsted'a przekształcając się w karbokation.



Wytworzone jony karboniowe w warstwie zaadsorbowanej katalizatora mogą ulegać następującym reakcjom:

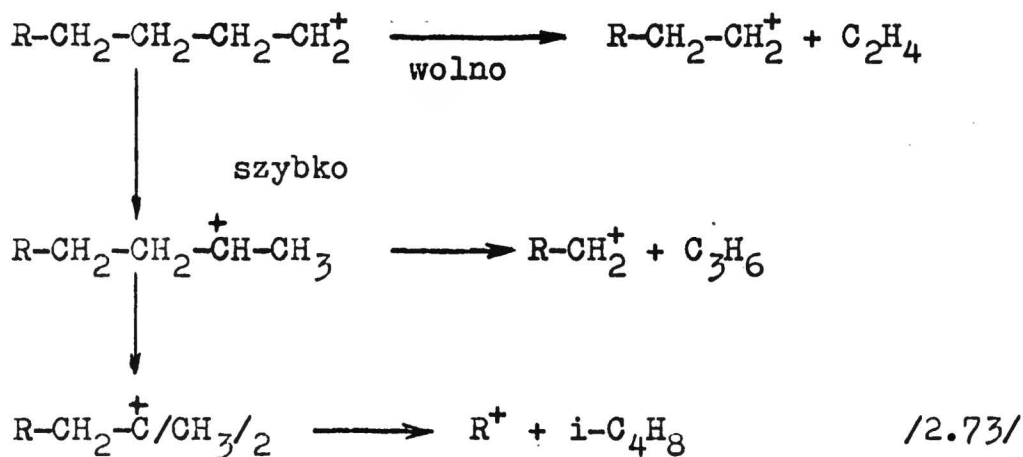
- izomeryzacji lub rozpadowi,
- reakcji z cząsteczką obojętną,
- mogą reagować między sobą.

Izomeryzacja węglowodorów



jest reakcją charakterystyczną zachodzącą na kwaśnych centrach aktywnych katalizatorów. Potwierdzeniem tego jest występowanie izoalkanów w produktach reakcji, jak również mniejsze ciepła tworzenia jonów o wyższej rzędowości. Jony III-rzędowe mają ciepło tworzenia o 10 kcal/mol mniejsze niż jony II-rzędowe i około 15-25 kcal/mol niższe niż jony I-rzędowe o takim samym

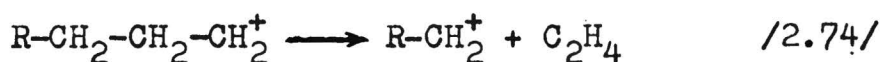
szkielecie i ilości atomów węgla. W związku z tym oddziaływanie kwaśnego centrum aktywnego katalizatora na cząsteczkę będzie powodowało tworzenie w przeważającej części jonu II-rzędowego a jeżeli cząsteczka ma szkielet rozgałęziony wówczas powstaje jon III-rzędowy. W tego typu izomeryzacji jonowej, nie powstają struktury z węglem czwartorzędowym.



W przeważającej ilości powstają jony II i III-rzędowe, ponieważ równowaga przesunięta jest w tym kierunku. Mniejsza szybkość rozkładu karbokationów powoduje, że mniej powstaje metanu, etanu, etylenu a więcej węglowodorów C₄ szczególnie o rozgałęzionej strukturze.

Reakcje rozkładu karbokationów.

Reakcje rozkładu jonów karboniowych o dużej masie cząsteczkowej zachodzą w analogiczny sposób jak rozkład rodników powstałych w wyniku termicznego rozpadu. Rozpad następuje przez rozerwanie wiązania C-C w położeniu β względem atomu węgla z ładunkiem elektrycznym.

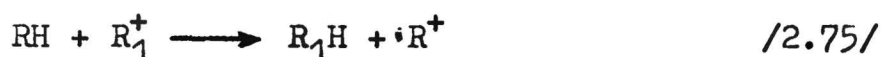


Występuje jednak różnica w rozkładzie karbokationów w porównaniu z rozkładem odpowiednich rodników. Różnica ta objawia się

znacznie większym ciepłem tworzenia CH_3^+ i C_2H_5^+ niż wyższych karbokationów. Konsekwencją tego jest to że, rozerwanie wiązania C-C z wytworzeniem jonów metylowego i etylowego zachodzi wolniej niż w przypadku wytworzenia rodnika metylowego i etylowego. Potwierdzeniem tego jest mniejsza ilość tworzącego się metanu, etanu i etylenu w produktach rozkładu katalitycznego niż termicznego.

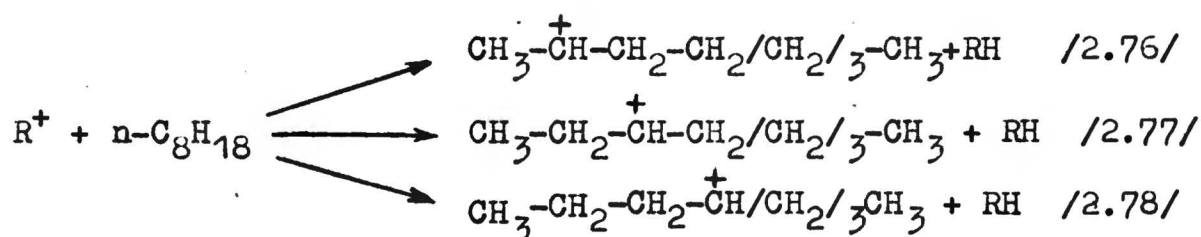
Reakcje między jonami karboniowymi a cząsteczkami węglowodoru.

Reakcje te odgrywają główną rolę w przebiegu reakcji katalitycznej.



Energia potrzebna do przebiegu tej reakcji jest znacznie mniejsza niż w przypadku powstawania jonów karboniowych w początkowym stadium reakcji. Różnice między wartościami energii jonów I, II, i III-rzędowych są większe niż między energiami rodników I, II i III-rzędowych. Stąd stosunek szybkości oderwania protonu od atomu węgla III, II i I-rzędowego, będzie większy w przypadku rozkładu katalitycznego niż stosunek szybkości oderwania odpowiednich atomów wodoru w czasie rozkładu termicznego. /43/ Rozpad jonów pozwala na uzyskanie węglowodorów o strukturze bardziej rozgałęzionej oraz o większej masie cząsteczkowej niż w przypadku rozpadu termicznego.

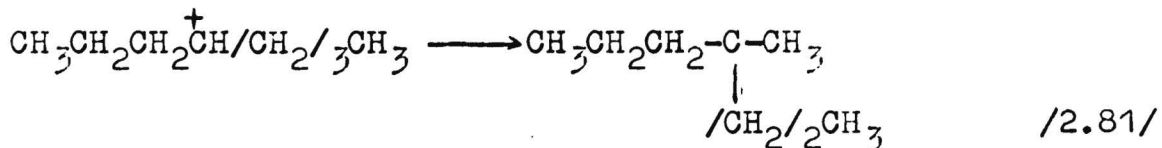
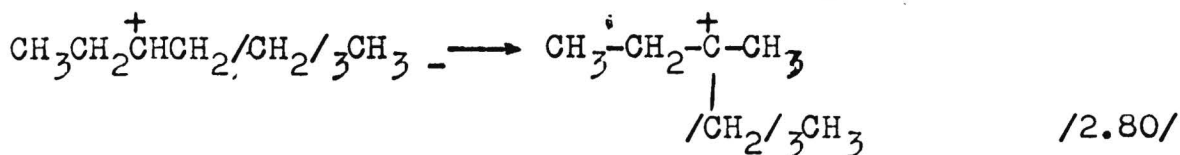
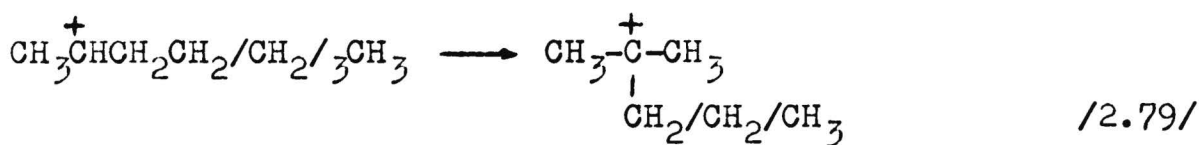
Przebieg reakcji można zilustrować na przykładzie katalitycznego rozkładu n-C₈. /23,77/



Utworzenie któregokolwiek z tych karbokationów jest jednakowo prawdopodobne ponieważ energia powstawania praktycznie nie różni się. Tak powstałe karbokationy mogą ulec izomeryzacji do jonów III-rzędowych. Stopień izomeryzacji zależy oczywiście od względnej szybkości konkurencyjnej reakcji β -rozpadu.

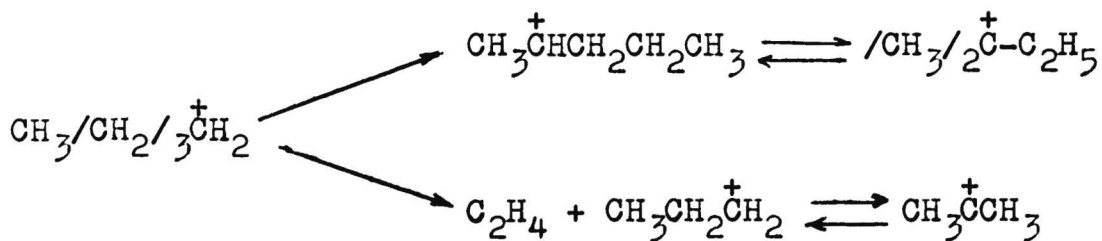
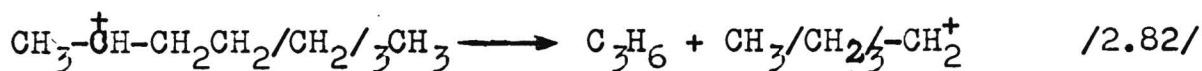
Dane doświadczalne potwierdzają, że względne szybkości tych reakcji wynoszą w przybliżeniu 1.

A więc karbokationy /2.76/, /2.77/, /2.78/ będą ulegały następującej izomeryzacji:

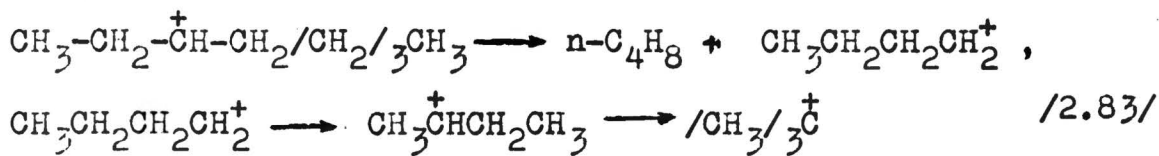


Rozpatrując reakcje rozkładu powstałych karbokationów/2.79-81/ należy brać pod uwagę, że następuje β -rozpad. Natomiast utworzenie jonów metylowego i etylowego zachodzi powoli i można je pominąć.

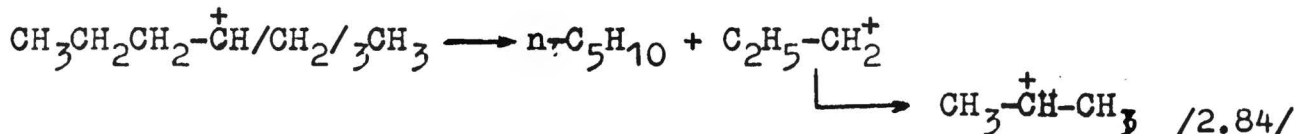
Rozpad jonu /2.76/



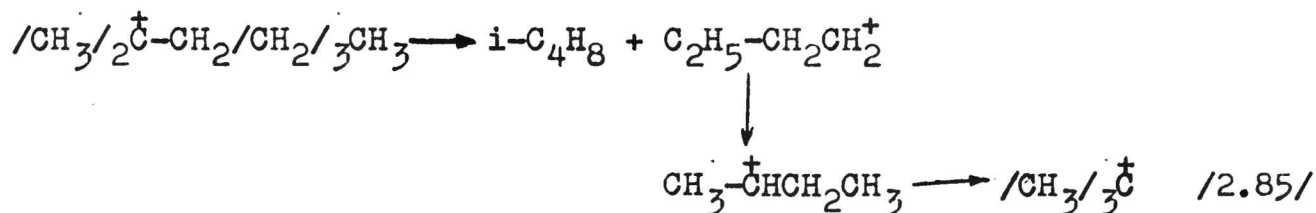
Rozpad jonu /2.77/



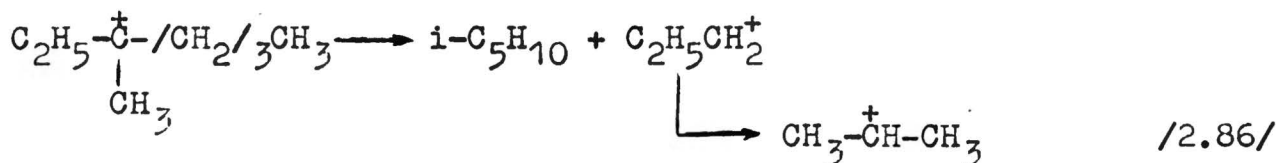
Rozpad jonu /2.78/



Rozpad jonu /2.79/



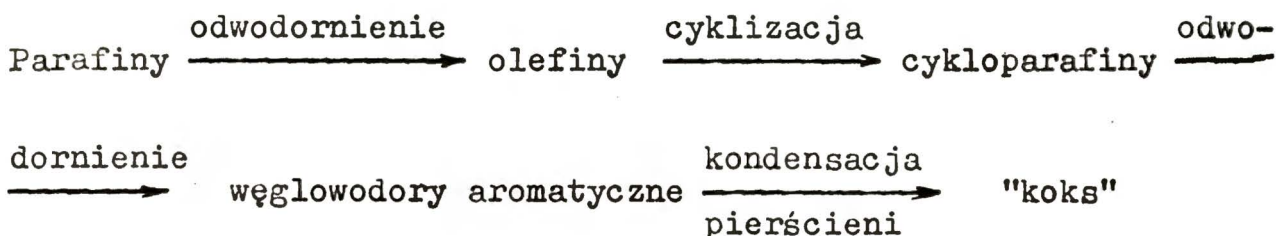
Rozpad jonu /2.80/



Rozpad jonu /2.81/ zachodzić będzie w niewielkim stopniu ponieważ prowadzi do utworzenia jonu etylowego. Głównie będzie się stabilizował / przekształcał w cząsteczkę nasyconą/ przez oderwanie atomu wodoru od cząsteczki obojętnej. Reasumując, rozkład n-oktanu w obecności katalizatora /glinokrzemianowego/ prowadzi głównie do otrzymywania mieszaniny węglowodorów o następującym składzie: C₂H₄, C₃H₆, C₃H₈, n-C₄H₈, i-C₄H₈, n-C₄H₁₀, i-C₄H₁₀, n-C₅H₁₀, i-C₅H₁₀.

Schemat ten został potwierdzony doświadczalnie /23/ i wykorzystany w uogólnionej postaci do obliczania składu produktów w przypadku rozkładu innych węglowodorów.

Reakcji pirolizy towarzyszy zawsze osadzanie się na ziarnach katalizatora substancji smolistych zwanych "koksem". Mechanizm powstawania "koku" nie jest dokładnie poznany. Jedną z najbardziej znanych teorii powstawania "koku" przedstawiam następującym uproszczonym schematem. /44,46/



Osadzający się koks pokrywa powierzchnię katalizatora.

Pokrycie powierzchni katalizatora ^{cząsteczkową} jednowarstwową czy nawet wielocząsteczkową warstwą "koku" nie powoduje zupełnej utraty aktywności katalitycznej. Tłumaczy się to tym, że zaadsorbowany karbokation na centrze aktywnym nadal oddziałuje na sąsiednie cząsteczki powodując przebieg łańcuchowych reakcji rozkładu. W miarę wzrostu masy jonu w wyniku reakcji kondensacji, będzie stopniowo tracił swój charakter jonowy /kompensacja ładunku przez pierścienie aromatyczne/ co powoduje wolniejszy przebieg reakcji aż do całkowitego zaniku aktywności. Całkowita utrata aktywności katalizatora następuje po osadzeniu się około 15% "koku" w stosunku do wagi katalizatora.

2.2.2. Kinetyka pirolizy katalitycznej.

Sumaryczny przebieg reakcji w obecności katalizatora heterogenego składa się z następujących etapów: /43,45/

1. Transport substratu ze strumienia do powierzchni katalizatora.
2. Adsorpcja substratu na katalizatorze.
3. Reakcja powierzchniowa /na katalizatorze / z udziałem jednego lub więcej zaadsorbowanych substratów.

4. Desorpcja produktów z powierzchni katalizatora.
5. Transport produktów od powierzchni katalizatora do strumienia substancji reagujących.

Każdy z tych etapów może być etapem ograniczającym szybkość reakcji. Każdy z tych etapów zachodzi z własną szybkością określoną przez prawa rządzące danym zjawiskiem.

Etapy 2,3,4 stanowią procesy chemiczne, przy czym etap 3 jest procesem powodującym przemianę substratu w produkty.

Etap 1 i 5 są procesami fizycznymi / dyfuzyjny proces przeniesienia masy /. O sumarycznej szybkości reakcji decyduje etap zachodzący z najmniejszą szybkością. Jeżeli najwolniejszymi etapami jest dyfuzja substratów lub produktów wówczas określa się, że proces zachodzi w zakresie dyfuzyjnym. Jeżeli reakcja chemiczna jest najwolniejszym etapem to określa się, że proces zachodzi w zakresie kinetycznym.

Procesy zachodzące w obszarze dyfuzyjnym charakteryzują się tym że:

- szybkość reakcji jest proporcjonalna do masy katalizatora /lub raczej do stężenia aktywnego składnika podniesionej do potęgi mniejszej od jedności, a w przypadku granicznym wykładnik potęgowy może być równy zeru.
- Szybkość reakcji zwiększa się w wyniku wzrostu szybkości ruchu reagentów względem katalizatora /decyduje tzw.dyfuzja zewnętrzna/
- Szybkość reakcji zależy od stopnia rozdrobnienia katalizatora /decyduje dyfuzja wewnętrzna /.
- Współczynnik temperaturowy jest mały, pozorna energia aktywacji jest niska /max.2-3,5 kcal/mol/.

Gazowe procesy dyfuzyjne nie stosują się do równania Arrhenius'a a ich szybkości są proporcjonalne do $T^{\frac{1}{2}}$ / K/. Proces zachodzący w zakresie kinetycznym charakteryzuje się następującymi cechami:

- Szybkość reakcji jest dokładnie proporcjonalna do masy katalizatora lub do stężenia aktywnego składnika.
- Wzrost szybkości ruchu reagentów nie wpływa na szybkość reakcji.
- Pozorna energia aktywacji jest zwykle większa niż 6 kcal/mol.
- Stopień rozdrobnienia katalizatora nie wpływa na sumaryczną szybkość procesu, przy zachowaniu tej samej ilości katalizatora.

Dla zakresu procesu mieszanego /tzn. dla zakresu, w którym szybkości dyfuzji i reakcji są zbliżone/, wartości pozornych energii aktywacji oraz pozostałe parametry przybierają wartości pośrednie.

W analizie kinetyki pirolizy katalitycznej należy rozpatrzyć:

- Łańcuchowe reakcje rozkładu cząsteczki.
- Reakcje kondensacji prowadzące w efekcie do wytworzenia "koku" oraz reakcji izomeryzacji nie mające wpływu na zmianę masy cząsteczkowej reakcji i mogą być w analizie kinetycznej pominięte.

Wpływ temperatury.

W przypadku reakcji heterogennej, w której nie następuje adsorpcja produktu istnieje zależność.

$$- \frac{d p_A}{dt} = k \cdot \phi_A \quad /18/ \quad \phi_A - \text{stopień pokrycia powierzchni przez substrat A.}$$

k - stała szybkości

Rozpatrując wpływ temperatury na ϕ_A można rozważyć dwa przypadki:

1. Jeżeli współczynnik adsorpcji jest tak duży, że stopień pokrycia powierzchni θ pozostaje równy jedności w całym rozważanym zakresie temperatur, wówczas cały wpływ temp. odnosi się do stałej szybkości. Z równania Arrhenius'a można wówczas wyznaczyć rzeczywistą energię aktywacji / E_{rzc} /

$$k = A e^{-\frac{E_{rzc}}{RT}} \quad / 19 /$$

2. Gdy współczynnik adsorpcji jest mały a θ jest zbliżone do zera, wówczas wpływ temperatury na szybkość można wyrazić równaniem:

$$-\frac{d_{pA}}{dt} = p_A A C e^{-\frac{E_{rzc} - \Delta H_a}{RT}} = p_A A C e^{-\frac{E_{poz.}}{RT}} \quad / 20 /$$

$$E_{rzc} = E_{poz} - \Delta H_a$$

$E_{poz.}$ - pozorna /obserwowana/ energia aktywacji.

H_a - molowe ciepło adsorpcji.

C - stała całkowania.

E_{rzc} - rzeczywista energia aktywacji.

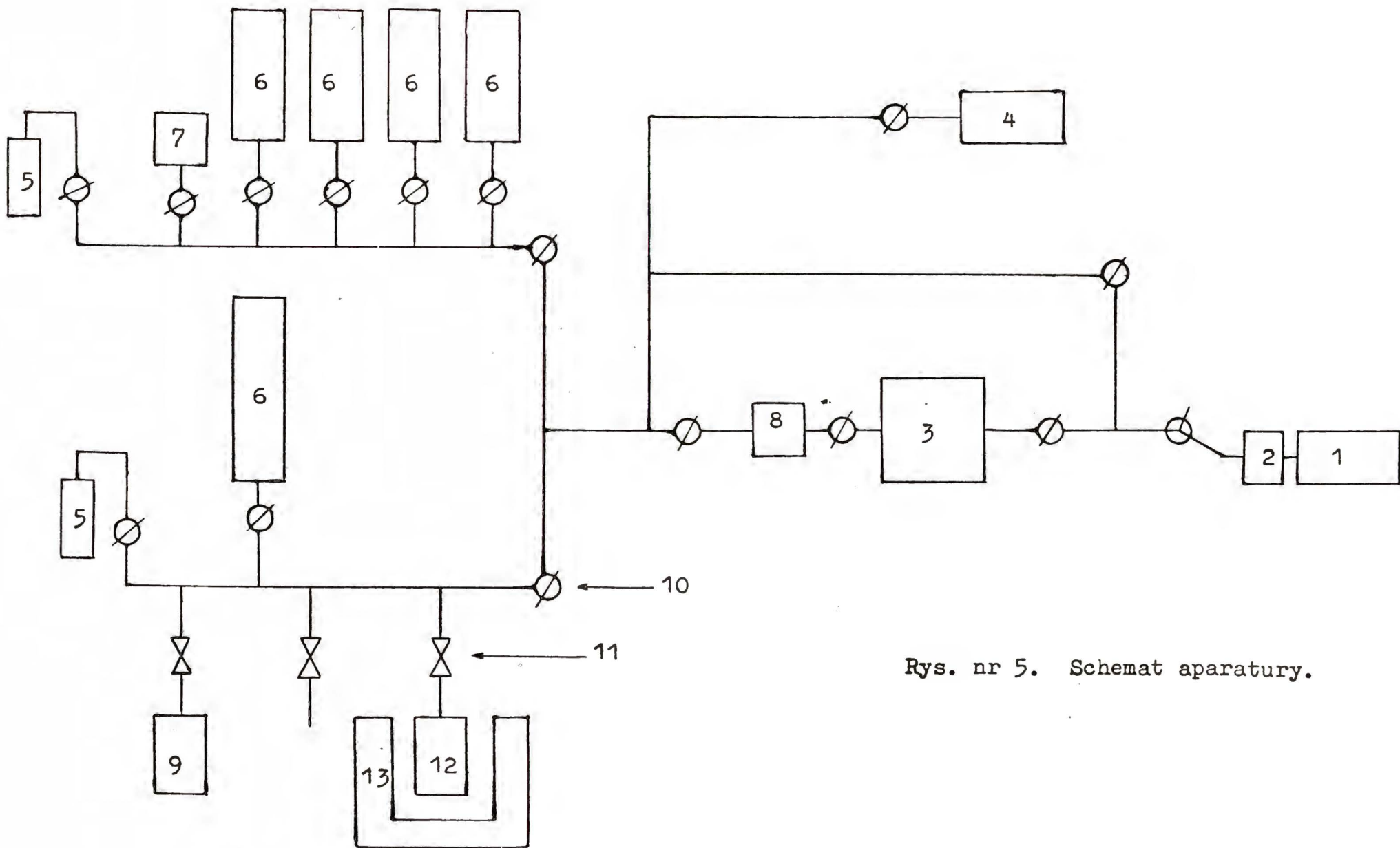
II C Z Ę Ś Ć D O Ś W I A D C Z A L N A

3. APARATURA

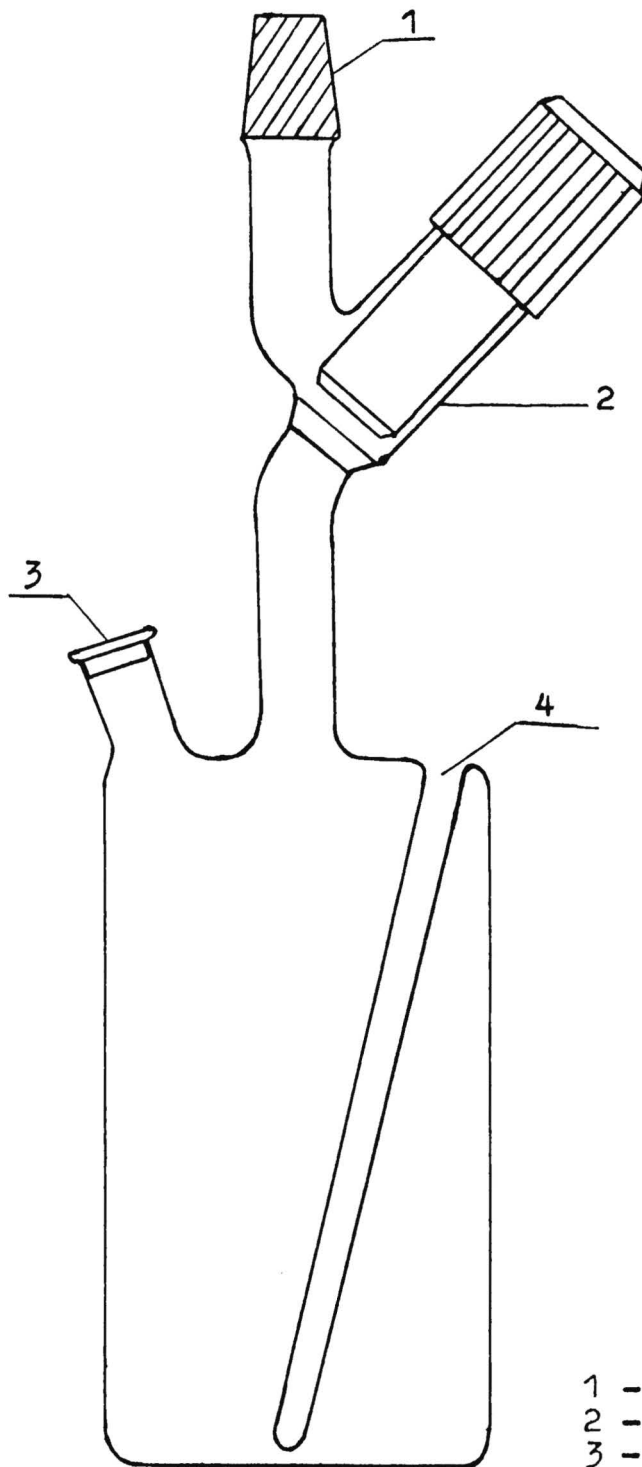
Eksperymenty wykonywałem posługując się aparaturą próżniową. Na rys. nr 5 przedstawiono schemat stosowanej aparatury.

1. pompa próżniowa rotacyjna
2. zbiornik zabezpieczający
3. dwustopniowa rtęciowa pompa dyfuzyjna
4. próżniomierz Mac Leod'a
5. U-manometry rtęciowe
6. zbiornik gazów
7. zbiorniczek kalibracyjno-dozujący
- 8,9 wymrażalniki
10. próżniowe krany szklane
11. zawory bezsmarowe
12. reaktor kwarcowy
13. piec elektryczny z regulacją do ogrzewania reaktora

Materiał : szkło pyreks.



Rys. nr 5. Schemat aparatury.



- 1 - szlif
- 2 - zawór teflonowy
- 3 - septa gumowa
- 4 - pochwa na termoparę

Rys. nr 6. Reaktor kwarcowy

4. TECHNIKA EKSPERYMENTALNA

Reakcje pirolizy węglowodorów wykonywałem w reaktorze kwarcowym /schemat nr 6 /. Ogólnie przebieg eksperymentu obejmował kolejno następujące po sobie czynności : wstępną aktywację katalizatora, wprowadzenie do reaktora /z wyaktywowanym katalizatorem/ gazu inertnego, wprowadzenie reagenta /węglowodoru/ - od tego momentu był liczony czas reakcji, pobieranie próbek, analizę próbek.

4.1. Aktywacja katalizatorów.

Zasadniczo aktywację prowadziłem próżniowo a tylko część katalizatorów dodatkowo aktywowałem tlenem /co każdorazowo jest sygnalizowane w tekście/.

Parametry aktywacji próżniowej : ciśn. $1 \cdot 10^{-5}$ tor, temp. 550° - 580° C, czas - 2godz.

Aktywacja była prowadzona "in situ" w reaktorze katalitycznym. Po uzyskaniu próżni $1 \cdot 10^{-5}$ tor rozpoczynałem ogrzewanie reaktora z katalizatorem , podstawiając stopniowo nagrzaną do określonej temperatury piec elektryczny. Szybkość ogrzewania ok. $40-50^{\circ}$ C/min.

Aktywacja tlenem niektórych katalizatorów miała przebieg następujący : Po aktywacji próżniowej / jak opisano wyżej/ do reaktora wprowadzałem na gorąco suchy tlen do ciśn. 200 tor i utrzymywałem przez pół godz. w temp. 550° - 580° C. Następnie ewakuowałem tlen, po czym próbkę wygrzewałem jeszcze przez pół godz. w temp. 550° - 580° C pod ciśn. $1 \cdot 10^{-5}$ tor.

4.2. Wprowadzenie gazu inertnego.

Jako gaz początkowo stosowałem

argon o czystości - 99%

a następnie

hel o czystości - 99,99%.

Argon i tlen oczyszczałem dodatkowo przez kilkakrotną niskotemperaturową destylację próżniową.

Ciśnienie gazu inertnego w reaktorze wynosiło 490 - 510 tor.

W niektórych eksperymentach zamiast gazu inertnego stosowałem mieszaninę helu z dodatkiem 3% tlenu jako inicjatora. Mieszaninę gazu inertnego z inicjatorem / hel + 3% O₂/ wykonywałem w następujący sposób : Po zakończeniu aktywacji katalizatora, zamykałem reaktor. W przewody aparatury dopuszczałem ze zbiornika 15 tor oczyszczonego tlenu. Następnie doładowywałem helem do ciśn. 515 tor. Po kilku minutach /celem wymieszania/ mieszaninę hel + 3%O₂ dopuszczałem do reaktora.

4.3. Przeprowadzenie reakcji pirolizy.

Do zamkniętego reaktora zawierającego wyaktywowaną próbkę katalizatora w ilości 100 lub 500 mg i ok. 500 tor gazu obojętnego, poprzez septę przy użyciu strzykawki Hamiltona wprowadzałem ciekły węglowodór w ilości 50 μ l., uruchamiając równocześnie stoper w celu mierzenia czasu reakcji. Następnie poprzez septę pobierałem gazowe próbki gazoszczelnymi strzykawkami poj. 1 ml., notując jednocześnie parametry reakcji. Pomiary były prowadzone w układzie statycznym bez recyrkulacji. Otwory w sepcie po każdym przekłuciu igłą zaklejałem taśmą samoprzylepną. Strzykawki przed pobraniem próbki przepłukiwałem helem lub argonem. Po pobraniu próbki, na okres składowania, ostrza igieł zabezpieczałem zatyczkami z naturalnego korka.

Próbki mieszaniny reakcyjnej pobierałem po czasie 1, 2, 4, 10, 30, 50, 70 minut licząc od początku reakcji. Czas składowania próbek /czas od momentu pobrania do chwili wstrzyknięcia do chromatografu / nie przekraczał 1 godz. Eksperymentalnie ustaliłem, że dłuższy czas składowania próbek powoduje zmiany składu prawdopodobnie w wyniku częściowego wykraplania się

cięższych składników i rozpuszczania w gumowej uszczelce strzykawki oraz dyfuzji składników przez uszczelki.

Pomiary kinetyki pirolizy wykonywałem w trzech temperaturach: 420°C, 480°C i 550°C. Pomiaru temperatur dokonywałem przy pomocy dwóch termopar. Jedną mierzyłem temperaturę w pochwie reaktora a drugą - temp. pieca. Różnica we wskazaniach między tymi termoparami nie przekraczała 20°C. Początkowe ciśn. parcjalne mieszaniny węglowodorów wynosiło ok. 60 torr.

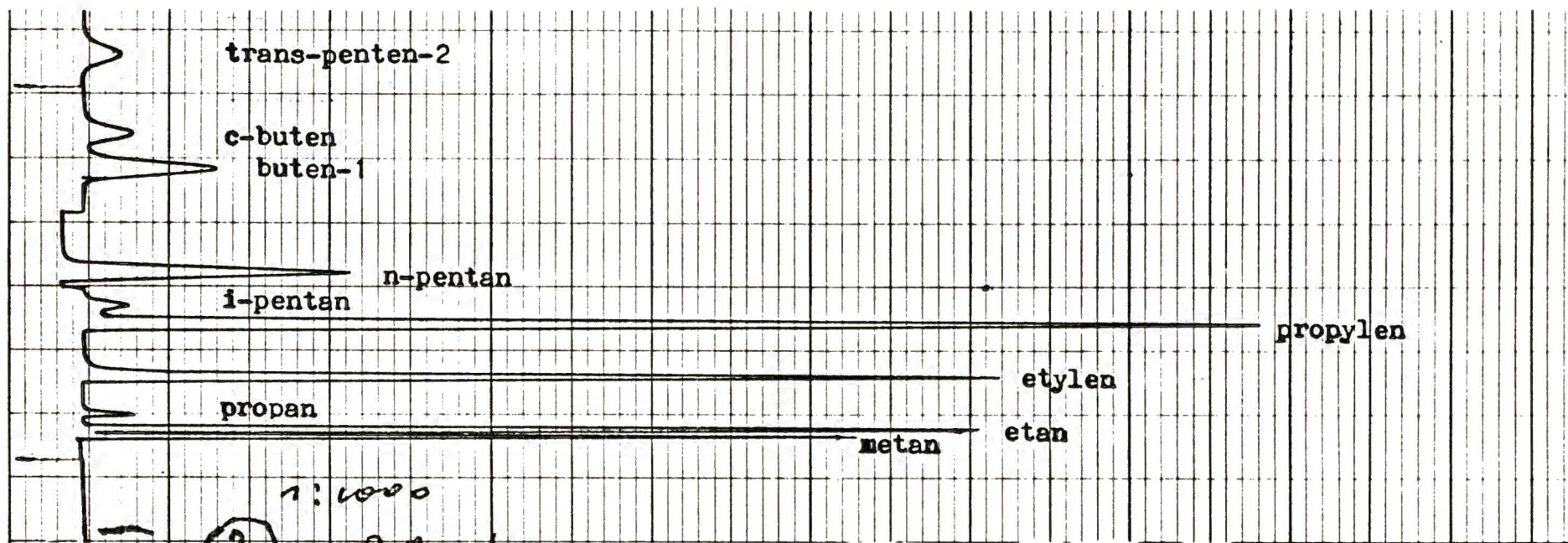
4.4. Analiza produktów.

Analizę otrzymanych produktów wykonywałem przy pomocy chromatografu gazowego Chrom-41 z detektorem jonizacyjno-płomieniowym. Stosowałem kolumnę ze stali kwasoodpornej o średnicy wewnętrznej 4 mm., długość - 5500 mm. Wypełnienie kolumny składało się z dwóch części: I-szy odcinek kolumny o długości 2450 mm zawierał wypełnienie składające się z 80% Chromosorbu P 60/80 mesh i 20% nasyconego roztworu AgNO₃ w glikolu etylenowym. II-gi odcinek kolumny o długości 3050 mm wypełniony był mieszaniną dwu wypełnień / w stosunku 60:40/ Chromosorbu P 60/80 mesh z naniesionym węglanem propylenu w ilości 30% wag. i Chromosorbu P 60/80 mesh z naniesionym dwumetylosulfolanem w ilości 20% wag.

Kolumna pracowała w temp. pokojowej. Szybkość przepływu gazu nośnego - azotu wynosiła - 30 ml/min.

Na wyżej opisanej kolumnie rozdzielane były wszystkie produkty reakcji tj. parafiny C₁-C₆, olefiny C₂= do C₆= z wyjątkiem trans-butenu-2, którego czas retencji nieznacznie różnił się od czasu retencji n-pentanu /częściowo maskowane przez nadmiar n-pentanu/. Ilość wodoru i CO₂ nie były rejestrowane. Poszczególne piki otrzymanego chromatogramu identyfikowałem przez porównanie czasu retencji otrzymanych pików z czasami retencji wzorców.

Jako ilustrację na rys. 7 podano przykład chromatogramu.



Rys. nr 7. Chromatogram produktów reakcji.

Tabela 2

Czasy retencji węglowodorów

węglowódor	czas retencji / min./sek./
metan	2'35"
etan	2'50"
propan	3'05"
i-butan	3'55"
etylen	4'30"
n-butan	4'42"
propylen	5'45"
i-pentan	6'47"
n-pentan	7'55"
t-buten	8'00"
i-butylen	8'20"
buten-1	10'26"
c-buten	11'42"
n-heksan	13'30"
t-penten-2	14'23"

Ilościowo produkty oznaczałem z pomiaru wysokości pików. Metodę tę zastosowałem ponieważ piki były bardzo wąskie. Tę samą metodę stosowałem przy skalowaniu, do oznaczania współczynników korekcyjnych / w sposób klasyczny/. Rzeczywiste stężenie składników otrzymywałem poprzez zastosowanie współczynników korekcyjnych.

Tabela 3

Wartości współczynników korekcyjnych.

węglowodór	wartość współczynnika korekcyjnego
metan	1,855
etan	1,289
propan	1,30
i-butan	0,503
etylen	1,289
n-butan	0,503
propylen	1,30
i-pentan	0,807
n-pentan	0,807
buteny	1,30
penteny	1,40
n-heksan	1,00

5. Charakterystyka użytych katalizatorów i węglowodorów.

Do badań używałem zeolitu NaY produkcji Instytutu Chemii Przemysłowej w Warszawie o następującej charakterystyce :

$$\text{Si}/\text{Al} = 2,35 \quad , \quad \text{Na}/\text{Al} = 0,96$$

zawartość $\text{CaO} + \text{MgO}$ - 0,45%

zawartość Fe_2O_3 - 0,06%

- Zeolitów NaY wymienionych cerem : CeNaY-10, CeNaY-30, CeNaY-50 i CeNaY-67.
- Zeolitu NaY wymienionego glinem o następującej charakterystyce:

$$\text{Si}/_{\text{Al}} = 1,94 \quad , \quad \text{Na}/_{\text{Al}} = 0,69$$

ilość wprowadzonego glinu - 21,25%

Proces wymiany jonów Na^+ został wykonany w Pracowni Katalizy Heterogennej IChO PAN. /78/

- Katalizatora BR zawierającego ok. 10% zeolitu o strukturze ZSM-5 oraz katalizatora KR odpowiadającego prawie czystej formie H-ZSM-5.

Zeolity te zostały zsyntetyzowane przy użyciu $\text{C}_2\text{H}_5/\text{NH}_4$ w Zakładzie Technologii Nieorganicznej Wydz. Chem. U.J. w Krakowie.

Węglowodory :

n-pentan - czysty, produkcji Zakładów Doświadczalnych „Naftochem” w Jedliczach.

i-pentan - czysty, produkcji firmy Koch-Light Laboratories LTD Coinbrook Bucks England.

n-heksan - czysty, produkcji V E B Jenapharm-Laborchemie Apolda /NRD/.

Przed użyciem węglowodory oczyszczałem dodatkowo przez niskotemperaturową destylację próżniową.

6. WYNIKI PRZEPROWADZONYCH DOŚWIADCZEŃ

W pracy doświadczalnej badałem zależności przebiegu reakcji pirolizy węglowodorów od:

1. rodzaju zeolitu
2. rodzaju kationu wprowadzonego do zeolitu.
3. ilości wprowadzonego kationu
4. rodzaju gazu inertnego
5. aktywacji tlenowej zeolitu
6. dodatku inicjatora /tlenu/ do gazu inertnego
7. ilości użytego katalizatora zeolitowego
8. temperatury reakcji
9. rodzaju węglowodoru użytego jako substratu

Jako czynniki charakteryzujące przebieg reakcji brałem pod uwagę : konwersję substratu, skład produktów, sumaryczną wydajność parafin, olefin jak również ilość poszczególnych węglowodorów występujących w produktach. Ocenę aktywności katalizatorów przeprowadzałem, porównując uzyskane wyniki pirolizy w obecności katalizatora z wynikami reakcji porównawczych. Jako reakcje porównawcze stosowałem reakcje pirolizy bez udziału katalizatora, z zachowaniem pozostałych parametrów reakcji badanej.

W celu uzyskania wiarygodnych wyników, oraz sprawdzenia ich powtarzalności, prawie wszystkie pomiary były wykonywane dwa lub trzykrotnie. W przypadkach dużych rozbieżności wyników, pomiary były powtarzane kilkakrotnie aż do uzyskania 3-ech zbliżonych wyników. Do oceny /rozważań/ brano średnie wartości uzyskane z wyników powtarzalnych /zbliżonych/, które zostały przedstawione w postaci wykresów i tablic obrazujących poszczególne zależności. Rozrzut wyników przedstawiono przykładowo w tabeli nr 5.

Jako dopuszczalny przyjmowałem rozrzut uzyskanych wyników dotyczących konwersji oscylujący względem wartości średniej $\pm 10\%$ Jedynie w przypadku niskich konwersji /poniżej 10%/ ,dopuszczałem wyższy rozrzut jednakże nie przekraczający wartości $\pm 25\%$. Analogiczne kryteria dotyczące rozrzutu i powtarzalności przyjęto w przypadku zawartości poszczególnych składników w mieszaninie po-reakcyjnej.

Tabela 4
Rozrzut wyników

Nr po- miaru	Temp. /°C/	katalizator	konwersja n-C ₅ /%/ po czasie /min./						
			1'	2'	4'	10'	30'	50'	70'
1.	550°C	AlNaY	47,9	70,3	81,5	93,8	98,0		
2.			40,3	62,9	76,4	92,1	97,4		
			wartość średnia	44,1	66,6	79,0	93,0	97,7	
1.	480°C	AlNaY	9,20	13,9	15,2	24,2		26,9	32,0
2.			9,10	15,4	17,3	24,8	23,6	27,9	30,0
			wartość średnia	9,15	14,65	16,2	24,5		27,4
1.	480°C	bez katalizatora	6,8	10,3	14,6	24,3	25,3	30,8	38,0
2.			8,0	12,2	16,8	29,5	30,4	35,0	45,2
			wartość średnia	7,4	11,2	15,7	27,0	27,8	32,9
1.	420°C	AlNaY	1,81	4,48	5,01	6,62	5,47	7,68	7,65
2.			2,98		5,85	8,09		9,46	11,05
			wartość średnia	2,40		5,43	7,32		8,57

6.1. Wpływ rodzaju zeolitu na przebieg reakcji pirolizy n-C₅.

6.1.1. Temperatura reakcji 550°C.

Konwersja n-C₅ /wykres nr 1/ w obecności katalizatora BR jak i ich nieobecności, w temp. 550°C niewiele się różni. Różnice konwersji n-C₅ w obecności różnych typów zastosowanych katalizatorów były także bardzo niewielkie.

Wydajność parafin /wykres nr 2/ w obecności zeolitu NaY nie różni się zbyt od reakcji porównawczej. Natomiast w obecności katalizatora BR ilość parafin jest o 30-40% wyższa niż w obecności NaY i reakcji porównawczej.

Wydajność olefin w czasie /wykres nr 2/ początkowo wzrasta, a następnie /po 4-7 minutach/ gwałtownie spada. Największy spadek obserwuje się dla katalizatora BR, mniejszy dla NaY i niewielki dla reakcji /termicznej/ porównawczej. Ilość otrzymywanych olefin w obecności katalizatora BR jest 1,5-2 razy niższa w stosunku do reakcji porównawczej. Stosunek wydajności parafin do olefin ilustruje tabela nr 5

6.1.2. Temperatura reakcji 480°C.

Konwersja n-C₅ /wykres nr 3/ w obecności katalizatora BR jest 3,5-4 razy wyższa od konwersji w reakcji porównawczej a ok. 2 razy w porównaniu do reakcji w obecności NaY. Z kolei w obecności NaY konwersja jest o 50-70% wyższa niż dla reakcji porównawczej. Najszybciej reakcja zachodzi w obecności katalizatora KR. Po czasie ok. 10 min. następuje prawie całkowite przereagowanie n-C₅ a konwersja jest 5-7 krotnie wyższa niż w reakcji porównawczej.

Wydajność parafin /wykres nr 4/ w obecności BR jest 4-4,5 razy wyższa niż dla reakcji porównawczej i 2-2,5 raza wyższa niż w przypadku stosowania NaY. Z kolei wydajność parafin w obecności NaY jest 1,5-2 razy wyższa niż w reakcji porównawczej. Najwyższą wydajność parafin uzyskuje się przy użyciu katalizatora KR i jest 8-10 razy wyższa niż w reakcji niekatalizowanej. Podkreślić należy wysoką selektywność działania tego katalizatora, w wyniku której uzyskuje się ok. 75% propanu.

Wydajność olefin /wykres nr 5/ w obecności BR początkowo rośnie uzyskując maksimum 20% w przedziale czasowym 10-30 min. a następnie powoli spada do wartości 15%

W przypadku reakcji porównawczej jak i w obecności NaY ilość olefin w czasie rośnie /do 10-15 min./ osiąga wartość 13-17% i na tym poziomie utrzymuje się przez cały czas trwania reakcji. W obecności katalizatora KR obserwuje się systematyczny i największy spadek wydajności olefin, początkowo wynosi ok. 14% a następnie systematycznie spada do wartości 3,5%. Stosunek wydajności parafin do olefin ilustruje tabela nr 5.

6.1.3. Temperatura reakcji 420°C.

Konwersja n-C₅ w reakcji porównawczej i w obecności NaY jest niewielka i wynosi ok. 10%. Różnica też jest nieznaczna. Natomiast konwersja n-C₅ w obecności BR /wykres nr 6/ jest 4-6 krotnie wyższa niż w reakcji porównawczej i w obecności NaY. Najszybciej reakcja zachodzi w obecności KR, po czasie ok. 15 min. następuje prawie całkowite przereagowanie n-C₅ a konwersja jest 20-25 razy wyższa niż w reakcji porównawczej.

Wydajność parafin /wykres nr 7/ jest 10-krotnie większa dla reakcji wobec BR niż dla NaY i reakcji porównawczej. Różnice w konwersji wobec NaY i reakcji porównawczej są minimalne. Najwyższą wydajność parafin uzyskuje się w obecności KR i jest 20-25 razy wyższa w stosunku do reakcji porównawczej /tzn. niekatalizowanej/. Obserwuje się też wysoką selektywność działania tego katalizatora w wyniku której uzyskuje się 80% propanu.

Wydajność olefin /wykres nr 8/ początkowo rośnie. Dla KR osiąga ok. 10% w przedziale czasowym 4-8 min., a następnie spada do ok. 2%. Dla BR osiąga 7-8% w przedziale czasowym 15-35 min., a następnie spada do ok. 5%. Dla NaY i reakcji porównawczej wzrost wydajności olefin jest niewielki a następnie utrzymuje się na stałym, osiągając wartość 4-6%. Stosunek ilości parafin do olefin podano w tabeli nr 5.

6.1.4. Temperatura reakcji 380°C.

Konwersja n-C₅ /wykres nr 9/ w obecności katalizatora KR jest 20-30 razy wyższa w stosunku do reakcji porównawczej.

Wydajność parafin /wykres nr 10/ jest 20-25 razy wyższa w stosunku do reakcji porównawczej. Równocześnie z wysoką aktywnością katalizatora KR występuje wysoka selektywność w wyniku której uzyskuje się 80% propanu.

Wydajność olefin /wykres nr 10/ jest bardzo mała, w początkowym okresie reakcji /1-4 min./ wynosi 3-4%, a następnie spada do 1%. W porównaniu z reakcją niekatalizowaną wydajność olefin w obecności KR jest 2-3 krotnie niższy.

Tabela 5

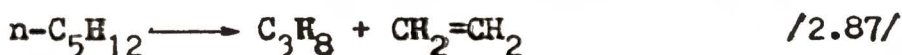
Stosunek wydajności parafin do olefin

Temp. /°C/	katalizator	stosunek ilości parafiny/olefiny po czasie /min./						
		1'	2'	4'	10'	30'	50'	70'
550°C	BR	1,50	1,60	1,80	2,40	4,50	7,0	10
	NaY	1,0	1,20	1,20	1,30	1,90	2,80	3,50
	bez katalizatora	1,0	1,15	1,20	1,40	1,75	2,10	2,50
480°C	KR		4,5	6,5	13	25	25	25
	BR	1,25	2,00	2,00	2,45	3,15	3,85	5,00
	NaY	1,32	1,32	1,36	1,50	1,70	1,60	1,72
	bez katalizatora	1,00	1,00	1,00	1,12	1,00	1,16	1,16
420°C	KR	4,5	5,1	5,5	16	54	64	65
	BR	2,50	2,50	2,50	2,85	4,50	7,50	10,0
	NaY	1,08	0,9	0,9	1,0	1,0	1,11	1,25
	bez katalizatora	0,5	0,55	0,55	0,65	0,75	0,8	0,9
380°C	KR		7,2	11,2	25	74	94	95
	bez katalizatora	0,5	0,5	0,58	0,80	0,80	0,94	1,00

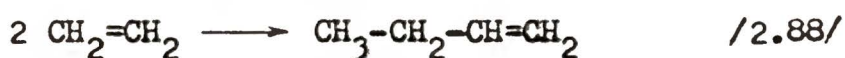
Najbardziej aktywnym i selektywnym katalizatorem jest katalizator KR. Niespotykanie wysoko selektywne działanie tego katalizatora, w wyniku czego uzyskuje się ok. 80% propanu, wynika prawdopodobnie ze specyficznej struktury kanałów tego katalizatora.

Na podstawie dodatkowo przeprowadzonych reakcji z etylenem, propanem, propylenem, i-butanem i n-heksanem w obecności katalizatora KR można wysunąć następującą hipotezę:

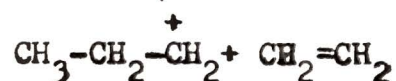
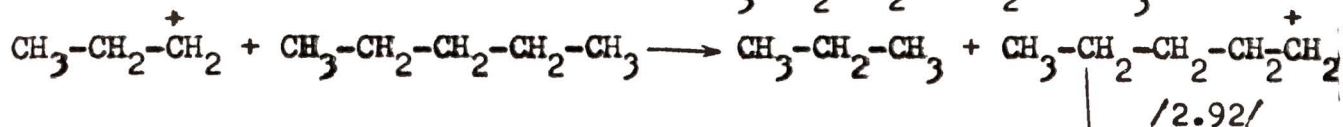
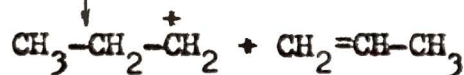
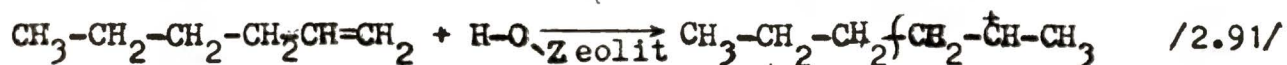
Cząsteczka n-pentanu ulega następującym reakcjom:



Powstały etylen prawdopodobnie ulega dalszym reakcjom dimeryzacji, trimetyzacji, tetrameryzacji.



Powstałe w ten sposób olefiny mogą ulegać reakcjom:



Powstały propylen / reakcja 2.91/ może z kolei ulegać dimeryzacji a powstały dimer może ulegać rozpadowi z wydzieleniem propanu analogicznie jak pokazano w reakcji nr 2.91.

Dużą rolę, jeżeli chodzi o selektywność tego procesu, może odegrać powstawanie karbokationu $n-C_5H_{11}^+$ / reakcja 2.92/, mimo, że ten karbokation jest mniej trwały niż $i-C_5H_{11}^+$, to jednak ze względu na rozmiar i kształt kanałów katalizatora KR powstawanie karbokationu $n-C_5H_{11}^+$ może być bardziej preferowane niż $i-C_5H_{11}^+$.

Wykonane eksperymenty z etylenem, propylenem, i-butanem i n-heksanem w obecności katalizatora KR wykazały, że głównym produktem /70-80%/ jest propan. Natomiast reakcja z propanem nie zachodzi. Również "zakokszowanie" katalizatora KR jest niewielkie w porównaniu z pozostałymi badanymi katalizatorami.

6.2. Wpływ rodzaju wprowadzonego kationu do zeolitu na przebieg reakcji pirolizy n-C₅.

Do badań użyłem zeolitów typu Y, wyjściowego NaY i częściowo wymienionych kationami ceru lub glinu. Konwersja n-C₅ /wykres 11/ w obecności w/wymienionych zeolitów w temperaturze reakcji 550°C i 480°C zasadniczo nie różni się. Uwidacznia się jednak tendencja, że aktywność katalityczna tych katalizatorów układa się w szeregu: CeNaY-67 > AlNaY > NaY. W temp. 420°C konwersja n-C₅ w obecności CeNaY-67 wyraźnie jest wyższa od konwersji n-C₅ w obecności AlNaY i NaY. O ile konwersja w obecności AlNaY i NaY w całym przedziale czasowym trwania reakcji różni się nieznacznie, to konwersja w obecności CeNaY-67 jest 1,4 - 2,4 raza wyższa.

Wydajność parafin /wykresy 12,13,14/ wzrasta w szeregu NaY < AlNaY < CeNaY-67. W temp. 550°C różnica ilości parafin dla zeolitu CeNaY-67 i AlNaY jest minimalna, natomiast w stosunku do NaY ilość parafin jest 1,4 - 1,8 razy wyższa.

W temp. 480°C ilość parafin w obecności CeNaY-67 jest 3-4 krotnie wyższa niż w przypadku NaY i 1,5 - 2,5 razy wyższa niż w przypadku AlNaY.

Wydajność olefin /wykresy 12,13,14/ początkowo rośnie a następnie maleje, względnie utrzymuje się na stałym poziomie. Spadek wydajności olefin układa się w następującym szeregu: NaY < AlNaY < CeNaY-67, /tzn. najmniejszy spadek jest dla NaY a największy dla CeNaY-67/. Największy spadek wydajności olefin występuje w przypadku reakcji w 550°C, mniejszy dla temp. 480°C a najmniejszy dla temp. 420°C.

Wnioski

Aktywność katalityczna zeolitów układa się w kolejności

CeNaY-67 > AlNaY > NaY. W temp. niższych /480°C, 420°C/ dominuje katalityczna reakcja rozkładu n-C₅, czego dowodem są znaczne różnice w konwersji n-C₅ i wydajności produktów w stosunku do reakcji niekatalizowanej. W temp. 550°C jest znaczny udział reakcji termicznego rozkładu n-C₅. Występują nieznaczne różnice w konwersji oraz w ilości parafin. Znaczne różnice w ilościach olefin /temp. 550°C/ można tłumaczyć reakcjami wtórnymi. Wymienione zeólity kationami ceru i glinu wykazują wyraźne własności uwadarniające.

6.3. Wpływ ilości wprowadzonego kationu /Ce/ na przebieg reakcji pirolizy n-C₅

Konwersja n-C₅ wzrasta wraz ze wzrostem ilości wprowadzonego ceru /wymiana Na na Ce/, /wykres nr 15/. Wyraźny wzrost następuje po przekroczeniu granicy 30% wymiany Na na Ce. Zjawisko to obserwuje się dla wszystkich reakcji przeprowadzonych w temperaturach 550°, 480° i 420°C.

Wydajność parafin również wzrasta /wykres 16/ równolegle ze wzrostem ilości wprowadzonego ceru. W przypadku temperatury reakcji 420°C, po przekroczeniu 30% wymiany Na na Ce następuje wyraźne zwiększenie wydajności parafin.

Wydajność olefin /wykres 17/ maleje ze wzrostem ilości wprowadzonego ceru.

Wnioski

Aktywność katalityczna rośnie wraz ze wzrostem ilości wprowadzonego ceru a szczególnie po przekroczeniu 30% wymiany Na na Ce. Fakt ten zgodny jest z licznymi doniesieniami literaturowymi /83-86/, stwierdzającymi, że powyżej ok. 40% wymiany aktywność katalityczna zwiększa się.

6.4. Wpływ gazu inertnego na przebieg reakcji pirolizy n-C₅.

W wysokich temperaturach /550°C/ /wykres 18/ konwersja reakcji termicznej w obecności argonu i helu, oraz konwersja reakcji katalitycznej /CeNaY-67/ w obecności odpowiednio argonu i helu są prawie takie same. To samo dotyczy wydajności parafin i olefin. Znaczy to, że w temp. 550°C rodzaj gazu inertnego praktycznie nie wpływa na zmianę przebiegu reakcji.

W temperaturach niższych /480 i 420°C/ konwersja /wykresy 19,20/ reakcji termicznej /porównawczej/ jest 2-3 razy wyższa w obecności argonu niż w obecności helu. Konwersja reakcji katalitycznej /CeNaY-67/ w obecności argonu jest 2-krotnie wyższa niż w obecności helu. Wydajność parafin /wykresy 21,22/ w reakcji termicznej jest 2-3 razy wyższa w obecności argonu niż w obecności helu. W przypadku reakcji katalitycznej /CeNaY-67/ wydajność parafin jest 2-krotnie wyższa w obecności argonu niż w przypadku helu.

Wydajność olefin /wykresy 21.23/ jest 2-krotnie wyższa w obecności argonu niż helu, w reakcji termicznej. W przypadku reakcji katalitycznej /CeNaY-67/ obserwuje się początkowo ok. 2-krotną przewagę olefin w obecności argonu, przy czym z biegiem czasu reakcji różnica się zmniejsza. W efekcie końcowym reakcji ilość olefin jest niższa w obecności argonu niż helu.

Wnioski

W temp. 550°C nie obserwuje się różnic w przebiegu reakcji bez względu na rodzaj użytego gazu inertnego. W temperaturach 480°C i 420°C wyraźnie obserwuje się szybszy przebieg reakcji w obecności argonu niż helu. Należy zaznaczyć że hel był o czystości 99,99% natomiast argon 99% i mimo oczyszczania przez destylację próżniową nie można było usunąć resztki tlenu. Szybszy przebieg reakcji w obecności argonu można więc tłumaczyć obecnością tlenu jako zanieczyszczenia działającego jako inicjator reakcji. Wytłumaczenie tego zjawiska podano w punkcie 6.6.

6.5. Wpływ aktywacji tlenowej zeolitów na reakcję pirolizy n-C₅.

6.5.1. Temperatura reakcji 550°C.

Konwersja n-C₅ w obecności aktywowanych tlenem zeolitów /sposób aktywacji pkt.4.1./ CeNaY-/ 30,67/ prawie nie różni się od konwersji w obecności tych katalizatorów nie aktywowanych tlenem. Jedynie w przypadku zeolitu CeNaY-10 wpływ ten jest wyraźniejszy. /wykres 25/

Wydajność parafin /wykres 26/ zasadniczo mało różni się w obecności aktywowanych jak i nie aktywowanych tlenem zeolitów. Występuje różnica /kilka procent/ w wydajności parafin na korzyść zeolitów aktywowanych tlenem.

Wydajność olefin /wykres 27/ spada szybciej w przypadku aktywowanych tlenem zeolitów, niż nieaktywowanych. Różnice te wahają się w granicach od kilku do kilkunastu procent.

6.5.2. Temperatury reakcji 480°C i 420°C.

Konwersja n-C₅ /wykresy 28,31/ w obecności aktywowanych zeolitów tlenem jest od kilku do kilkunastu procent wyższa od konwersji n-C₅ w obecności nieaktywowanych zeolitów.

Wydajność parafin /wykresy 29,32/ jest od kilku do kilkunastu procent wyższa w obecności zeolitów aktywowanych.

Wydajność olefin /wykresy 30,33/ zmienia się również nieznacznie /kilka do kilkunastu procent/. Obserwuje się znacznie większy spadek wydajności olefin w przypadku aktywowanych tlenem zeolitów. Spadek ten jest tym szybszy im wyższy jest stopień wymiany Na na Ce.

Wnioski

Aktywacja tlenem zeolitów CeNaY-/10,30,50,67/ w nieznacznym stopniu wpływa na postęp reakcji pirolizy n-C₅, podwyższa nieco ogólną konwersję, ale zarazem obniża zawartość olefin w produktach.

6.6. Wpływ dodatku inicjatora /tlenu/ do gazu inertnego na przebieg reakcji pirolizy n-C₅.

inertnego

Do gazu dodawałem 3% /objętościowo/ tlenu /sposób wykonania pkt.4.2/. Ilość tę ustaliłem eksperymentalnie. Wykonałem szereg reakcji piroliz n-C₅ w obecności katalizatora CeNaY-67 z następującymi dodatkami tlenu do gazu /helu/ : 0,75%, 1,5%, 3% i 6%. Z uzyskanych wyników /wykres 34/ wynika, że przebieg reakcji dla zawartości 1,5%, 3% i 6% tlenu w helu praktycznie nie różni się. W związku z tym do dalszych badań wybrałem średnią wartość 3%. O wyborze tej wartości zdecydowała również dokładność skali stosowanego manometru rtęciowego, typu U-rurki. Poniżej tej wartości występowała trudność dokładnego dozowania tlenu. Ostatecznie stosowałem mieszaninę reakcyjną o stosunku molowym: tlen : n-pentan : hel = 1 : 13-15 : 40-45.

6.6.1. Temperatura reakcji 550°C.

Nie obserwowano wyraźnych różnic konwersji n-C₅ /wykres 35/ dla następujących zestawów reakcji pirolizy n-C₅ przeprowadzonych w obecności helu z dodatkiem i bez dodatku tlenu,

NaY - hel + 3%O₂ i NaY - hel,

AlNaY - hel + 3%O₂ i AlNaY - hel,

CeNaY-67 - hel + 3%O₂ i CeNaY-67 - hel,

BR - hel + 3%O₂ i BR - hel,

bez katalizatora - hel + 3%O₂ i bez katalizatora - hel.

Wydajność parafin dla tych zestawów reakcji /wykres 36/ w obecności dodatku inicjatora /tlenu/ jest nieznacznie /kilka procent/ większa niż w przypadku helu bez dodatku tlenu.

Wydajność olefin /wykres 37/ w reakcjach inicjowanych tlenem w obecności katalizatorów NaY, AlNaY i CeNaY-67 jest niższa niż w reakcjach w obecności tych samych katalizatorów, nie inicjowanych tlenem. Różnice te są jednak niewielkie i wynoszą od kilku do kilkunastu procent. W przypadku katalizatora BR ilości olefin są prawie takie same zarówno dla reakcji inicjowanej tlenem, jak i nie inicjowanej tlenem, to samo zjawisko występuje w reakcji bez katalizatora.

6.6.2. Temperatura reakcji 480°C,

Dla następujących zestawów reakcji pirolizy n-C₅ prowadzonych w obecności helu z dodatkiem i bez dodatku tlenu uzyskano następujące rezultaty:

1. reakcja bez katalizatora - hel + 3%O₂ i bez katalizatora - hel
dodatek tlenu zwiększa:
 - konwersję /wykres 38/ 2-2,5 -krotnie
 - wydajność parafin /wykres 39/ 2 -krotnie
 - wydajność olefin /wykres 40/ 2-3 -krotnie

2. reakcja w obec NaY - hel + 3%O₂ i NaY - hel
dodatek tlenu zwiększa:
 - konwersję /wykres 38/ początkowo 2 -krotnie, a po 10 min. trwania reakcji przewaga ta spada do wartości 1,2
 - wydajność parafin /wykres 39/ 1,2 - 1,4 -krotnie
 - wydajność olefin /wykres 40/ 1,8 - 2,5 -krotnie

3. reakcja w obec AlNaY - hel + 3%O₂ i AlNaY - hel
dodatek tlenu zwiększa:
 - konwersję /wykres 38/ 1,5 -krotnie
 - wydajność parafin /wykres 39/ 2,5 -krotnie
 - wydajność olefin /wykres 40/ początkowo 2-2,5 -krotnie a po 15 min. trwania reakcji wydajność olefin jest niższa w stosunku do reakcji AlNaY o 0,33

4. reakcja w obec CeNaY-67 - hel + 3%O₂ i CeNaY-67 - hel
dodatek tlenu zwiększa:
 - konwersję /wykres 38/ 3-4 -krotnie
 - wydajność parafin /wykres 39/ 2,5-3,5 -krotnie
 - wydajność olefin /wykres 40/ początkowo 2-krotnie a po 30 min. trwania reakcji wydajność olefin jest 2-krotnie niższa w stosunku do reakcji CeNaY-67 - hel.

5. reakcja w obec katalizatora BR - hel + 3%O₂ i BR - hel
dodatek tlenu zwiększa:
 - nieznacznie /1,1 - 1,15/ konwersję /wykres 38/ jak i wydajność parafin /wykres 39/
 - wydajność olefin początkowo 1,5-3 -krotnie a po 20 min. wydajność olefin zasadniczo nie różni się od ilości olefin w reakcji BR - hel /wykres 40/

7. kolei dla zestawów porównawczych reakcji:

6. CeNaY-67 - hel + 3%O₂ i bez katalizatora - hel + 3%O₂
wydajność parafin /wykres 39/ jak i konwersja /wykres 38/ jest
jest odpowiednio 1,3 i 3-4 -krotnie wyższe w obec katalizatora
CeNaY-67. Natomiast wydajność olefin /wykres 40/ jest 2-7 -kro-
tnie niższa.

Analogiczne zjawisko obserwuje się w pozostałych zestawach
porównawczych reakcji, mimo, że wartości ilościowe są mniejsze.

6.6.3. Temperatura reakcji 420°C.

Dla następujących zestawów reakcji pirplizy n-C₅ prowadzonych
w obecności helu z dodatkiem i bez dodatku tlenu uzyskano następu-
jące rezultaty:

1. reakcja bez katalizatora - hel + 3%O₂ i bez katalizatora - hel
dodatek tlenu zwiększa:

- konwersję /wykres 41/ 2-3 -krotnie
- wydajność parafin /wykres 42/ 1,7-1,8 -krotnie
- wydajność olefin /wykres 43/ 2-3 -krotnie

2. reakcja wobec NaY - hel + 3%O₂ i NaY - hel
dodatek tlenu zwiększa:

- konwersję /wykres 41/ 2-3 -krotnie
- wydajność parafin /wykres 42/ 1,5-2 -krotnie
- wydajność olefin /wykres 43/ 2,5-4 -krotnie

3. reakcja wobec AlNaY - hel + 3%O₂ i AlNaY - hel
dodatek tlenu zwiększa:

- konwersję /wykres 41/ 2-3 -krotnie
- wydajność parafin /wykres 42/ 3-4 -krotnie
- wydajność olefin /wykres 43/ początkowo 3 -krotnie a po 20 min.
trwania reakcji przewaga ta spada do wartości 1,3.

4. reakcja wobec CeNaY-67 - hel + 3%O₂ i CeNaY-67 - hel
dodatek tlenu zwiększa:

- konwersję 2-4 -krotnie /wykres 41/
- wydajność parafin /wykres 42/ 2-5 -krotnie
- wydajność olefin /wykres 43/ początkowo 2-4 -krotnie a po 20 min.
nie ma różnicy.

5. reakcja wobec katalizatora BR - hel + 3%O₂ i BR - hel
dodatek tlenu zwiększa:

- konwersję /wykres 41/ 1,5-1,8 -krotnie
- wydajność parafin /wykres 42/ 1,1-1,15 -krotnie
- wydajność olefin /wykres 43/ początkowo 2-3 -krotnie a po 20 min.
trwania reakcji przewaga ta spada do wartości 1,3.

7. kolei dla zestawów porównawczych reakcji:

6. CeNaY-67-hel + 3%O₂ i bez katalizatora - hel + 3%O₂ /wykres 41-3/
wydajność parafin jest 3-4 -krotnie wyższa a konwersja jest 1,3-1,5
wyższa wobec katalizatora. Natomiast wydajność olefin /wykres 43/
jest 2-6 -krotnie niższa.

Analogiczne zjawisko występuje w pozostałych zestawach porównawczych, mimo że wartości liczbowe są mniejsze.

Podsumowując, dodatek tlenu jako inicjatora powoduje zdecydowane przyspieszenie reakcji: zwiększa konwersję, wydajność parafin, powoduje jednak spadek wydajności olefin z biegiem czasu reakcji. Przyspieszające działanie tlenu tłumaczy teraz szybszą reakcję pirolizy n-C₅ w obecności argonu niż helu przedstawionych w pkt.6.4. Przeprowadzone dodatkowe reakcje /wykres 24/ porównawcze wobec argonu i helu + 3%O₂ różnią się nieznacznie co tłumaczy przyspieszające działanie tlenu obecnego jako zanieczyszczenie argonu.

Teoretyczne wyjaśnienie działania tlenu jako inicjatora reakcji podano w pkt. 2.131.

6.7. Wpływ ilości katalizatora na przebieg reakcji pirolizy n-C₅.

Badania przeprowadziłem w obecności 100 i 500 mg katalizatora w atmosferze helu. Wyniki przedstawione są na wykresach nr 44-52. Zwiększenie ilości katalizatora /pięciokrotnie/ przy tej samej ilości używanego węglowodoru powoduje w pierwszej fazie reakcji /4-6 min./ obniżenie konwersji, jak również obniżenie wydajności produktów. Po upływie 4-6 min. od chwili rozpoczęcia reakcji różnica staje się niewielka. W temperaturze niższej /420°C/ konwersja i wydajność produktów jest dwukrotnie mniejsza w przypadku zwiększonej ilości katalizatora i utrzymuje się przez cały czas trwania reakcji.

Wnioski

Wytlumaczenie zjawiska obniżenia w pierwszej fazie reakcji zarówno konwersji jak i wydajności olefin i parafin przy zwiększeniu ilości stosowanego katalizatora nie jest sprawą łatwą. Prawdopodobnie występuje w tym przypadku kilka różnych czynników, takich jak adsorpcja, stabilizacja rodników wewnątrz zeolitu, dyfuzja wewnętrzna oraz, łatwiejsza rekombinacja rodników wewnątrz komór zeolitów. W temp. 550°C w warunkach dużego udziału pirolizy termicznej zachodzącej w fazie gazowej najwyższa konwersja jest w przypadku braku katalizatora a najniższa przy dużej ilości katalizatora. W tym przypadku najwyższą rolę odgrywa przypuszczalnie przerywanie łańcucha kinetycznego reakcji.

W temp. 480°C i 420°C zaczyna bardziej odgrywać rolę własność katalizatora w pierwotnej reakcji jak i w reakcjach ubocznych. Jednoznaczne wyjaśnienie zaobserwowanych zjawisk wymagałoby specjalnego zajęcia się nim i przekraczałoby ramy referowanej pracy doktorskiej.

6.8. Wpływ temperatury na reakcję pirolizy n-C₅.

Konwersja /wykres nr 53/ wzrasta wraz ze wzrostem temperatury. Dla temperatur 340°- 380°C, konwersja jest niewielka i po czasie 70 min. osiąga wartość zaledwie kilka procent. W temperaturach 600-650°C przebieg reakcji jest szybki, po 2-4 min. konwersja osiąga wartość prawie 100 procent.

W temperaturach 420°- 550°C, przebieg reakcji jest umiarkowany, co umożliwiło, przy zastosowanej technice eksperymentalnej, śledzić wpływ użytych katalizatorów na przebieg reakcji.

Wydajność parafin obrazuje wykres 54. Krzywe wydajności parafin w zakresie 340°- 650°C mają przebieg podobny do krzywych obrazujących przebieg konwersji n-C₅.

Wydajność olefin /wykres nr 55/ w temperaturach 550°C i 480°C początkowo szybko wzrasta a po kilku min. reakcji gwałtownie spada. W temperaturach 420°- 550°C wydajność olefin początkowo wzrasta osiąga maksimum po czasie 4-15 min. a następnie spada. Zjawisko to należy tłumaczyć reakcjami wtórnymi olefin, które prowadzą w efekcie końcowym do substancji smolistych.

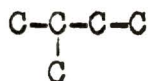
6.9. Wpływ rodzaju użytego węglowodoru na przebieg reakcji pirolizy.

Jako węglowodórów używałem n-pentanu, i-pentanu i n-heksanu. Wyniki są przedstawione na wykresach 56-64.

Wnioski

Konwersja, wydajność parafin jak i olefin są wyższe dla i-C₅ niż dla n-C₅. Dotyczy to zarówno reakcji w obecności katalizatora jak i też reakcji niekatalizowanej, choć w mniejszym stopniu.

Można to tłumaczyć słabszym wiązaniem przy III-rzędowym atomie węgla w i-pentanie niż przy II-rzędowym atomie węgla w n-pentanie, a więc łatwiej ulegającym rozerwaniu.



W przypadku n-pentanu i n-heksanu w obecności katalizatora CeNaY-50 jak i reakcji niekatalizowanej różnice w konwersji jak i w ilościach produktów są niewielkie. Natomiast w obecności katalizatora KR widać zdecydowaną przewagę szybkości rozpadu n-C₆ nad n-C₅ w szczególności w początkowej fazie reakcji. Również podobnie jak w przypadku n-C₅ obserwuje się wysoką selektywność działania katalizatora KR prowadząca do powstania propanu z wydajnością ok.80%. Jest to zjawisko w literaturze nie notowane a wyjaśnienie tego zjawiska wymaga dalszych badań. Bardzo prawdopodobnym wydaje się w tym przypadku przypuszczenie, że jest to związane z jednej strony ze specyfiką struktury kanałów w zeolicie; a z drugiej strony z bardzo dużą aktywnością katalityczną powodującą zachodzenie reakcji wtórnych.

6.10. Skład Produktów

W poprzednich rozważaniach, w celu jaśniejszego przedstawienia materiału, podawano sumaryczne wyniki dotyczące produktów. Na wykresach pokazywano sumę parafin i olefin. W tabeli 6 przykładowo zestawiony został szczegółowy skład produktów otrzymanych po 10 min. trwania reakcji w temp. reakcji 480°C wobec różnych katalizatorów. Najbardziej drastyczne różnice występują w przypadku zestawienia propanu, co świadczy o różnym mechanizmie reakcji przy zastosowaniu jako katalizatorów szerokoporowatych zeolitów typu *Fojazytu* oraz wysokoporowatych zeolitów typu Z S M /KR i BR/.

W tabeli 7 przedstawiono zmiany składu produktów w czasie pirolizy n-pentanu w temp. 420°C wobec katalizatora KR. Widać bardzo wyraźną selektywność tego typu katalizatora w kierunku powstania propanu oraz bardzo niskie w zestawieniu zarówno olefin jak i izoparafin.

Analogiczny skład produktów/tabela 8/otrzymuje się w zakresie temperatur reakcji 380° - 480°C, ze wzrostem temperatury obserwuje się jedynie wzrost zawartości metanu i niewielki wzrost w zawartości olefin, oraz spadek zawartości parafin C₄ i i-C₅.

Tabela 6

Wpływ rodzaju katalizatora na skład produktów pirolizy n-C₅

katalizator	Temp. /°C/	skład produktów /%/ po 10 min. reakcji								
		C ₁	C ₂	C ₃	i-C ₄	n-C ₄	i-C ₅	C ₂ =	C ₃ =	ΣC ₄ =
KR	480	6,95	14,9	64,3	2,56	1,83	0,14	3,80	3,10	0,591
BR	480	8,50	18,2	14,7	0,60	0,65	1,80	8,21	8,44	1,53
CeNaY-67	480	4,20	4,96	4,93	0,75	0,34	0,96	2,80	2,76	0,113
AlNaY	480	6,84	10,7	1,11	0,26	0,035	0,36	4,71	6,72	0,32
NaY	480	8,15	13,9	0,23	-	-	0,16	5,15	8,52	0,82
bez katalizatora	480	8,50	13,4	0,24	-	-	0,18	5,10	8,74	1,06

Tabela 7

Zależność składu produktów pirolizy n-C₅ od czasu reakcji.
Temp. reakcji 420°C , katalizator KR

czas reakcji /min./	konwer- sja n-C ₅ /%/	ilość produktów w /%/								
		C ₁	C ₂	C ₃	i-C ₄	n-C ₄	i-C ₅	C ₂ =	C ₃ =	≤C ₄ =
1	15,66	0,601	1,62	8,62	0,62	0,96	0,41	1,71	1,12	-
2	47,0	1,31	4,43	28,5	1,93	2,53	0,652	4,25	3,24	0,173
4	74,5	1,83	5,62	50,7	3,20	3,62	0,74	5,59	5,73	0,204
10	93,18	2,14	6,19	70,3	4,52	3,85	0,70	2,58	2,89	0,10
30	97,9	2,03	5,89	80,2	4,45	3,25	0,64	0,77	0,98	-
50	97,44	3,72	8,62	76,7	4,43	2,68	0,40	0,65	0,86	-
70	97,8	4,72	9,32	77,0	3,35	2,12	0,27	0,77	0,77	-

Tabela 8

Zależność składu produktów pirolizy n-C₅ od temperatury reakcji.

Katalizator KR

Temp. reakcji /°C/	konwersja n-C ₅ /%/	ilość produktów reakcji /%/ po 10 min. reakcji								
		C ₁	C ₂	C ₃	i-C ₄	n-C ₄	i-C ₅	C ₂ =	C ₃ =	C ₄ =
380	81,7	0,64	2,43	61,7	6,15	5,50	1,43	1,39	1,96	0,12
420	93,2	2,14	6,19	70,3	4,52	3,85	0,70	2,58	2,89	0,10
480	98,6	6,95	14,9	64,3	2,56	1,83	0,14	3,80	3,10	0,59

7. WNIOSKI KOŃCOWE

1. Zastosowanie katalizatorów zeolitowych do reakcji pirolizy powoduje zdecydowane przyspieszenie rozkładu węglowodorów / $n-C_5$ - $n-C_6$ /. Stosując katalizatory zeolitowe, szczególnie typu ZSM / KR, BR / można obniżyć temperaturę rozpadu do wartości, w których udział rozpadu termicznego jest znikomy.

2. Wydajność olefin $C_2=$ - $C_4=$ w procesie katalitycznym na zeolitach jest niższa niż w reakcji termicznego rozkładu. Obserwuje się jednak zjawisko, że w początkowej fazie reakcji / 1-4 min./ wydajność olefin w obecności katalizatorów jest wyższa niż w reakcji termicznej. Z biegiem czasu reakcji następuje zdecydowany spadek wydajności olefin. Spowodowane to jest reakcjami wtórnymi olefin. Biorąc pod uwagę to stwierdzenie mogłoby się wydawać prawdopodobnym, że prowadzenie reakcji w reaktorze przepływowym oraz skrócenie czasu kontaktu reagentów z katalizatorem mogłoby w znacznym stopniu wyeliminować wtórne reakcje olefin.

3. Głównymi produktami rozkładu węglowodorów wobec katalizatorów zeolitowych są parafiny C_1-C_3 . W przypadku katalizatora KR /H-ZSM-5/ głównymi produktami są parafiny C_3-C_4 , przy czym propan stanowi 80% a butany ok. 15% frakcji węglowodorów. Jest to zjawisko bardzo ciekawe i nie opisane w literaturze. Może mieć duże znaczenie z punktu widzenia poznania mechanizmu reakcji węglowodorów wobec zeolitów typu ZSM, jak również ewentualne znaczenie praktyczne do otrzymywania wysokogatunkowego gazu opałowego z parafin.

4. Dodatek inicjatora /tlenu/ do układu reakcyjnego w obecności katalizatora również przyspiesza reakcję rozpadu. Szczególnie się to uwidacznia w obecności zeolitów wymienionych cerem i glinem. Wydajność parafin jest 2-5 -krotnie wyższa niż podczas reakcji prowadzonej bez dodatku tlenu. Natomiast wydajność olefin jest w pierwszych minutach wyższa ale z biegiem czasu reakcji obniża się. Podkreślić należy, że wydajność olefin w obecności tlenu jako inicjatora i katalizatorów zeolitowych jest zdecydowanie niższa niż w reakcji termicznej w obecności tlenu bez udziału katalizatora. Zjawisko to występuje w całym przedziale czasowym prowadzenia reakcji i dlatego wydaje się, że prowadzenie reakcji w warunkach dynamicznych nie poprawi tych proporcji. Dodatek inicjatora /tlenu/ w obecności katalizatora KR jedynie nieznacznie wpływa na przyspieszenie reakcji.

5. Ze względu na obserwowane gwałtowne zwiększenie się udziału reakcji ubocznych olefin podczas procesu pirolizy węglowodorów prowadzonego wobec katalizatorów zeolitowych, nie widać perspektyw praktycznego zastosowania zeolitów w procesie pirolizy olefinowej węglowodorów.

Obniżenie temperatury reakcji pirolizy nie kompensuje obniżenia wydajności olefin. Ewentualne podwyższenie ciśnienia w reaktorze będzie raczej sprzyjało dalszemu zachodzeniu reakcji ubocznych olefin. Dodatkowym czynnikiem przemawiającym przeciw zastosowaniu zeolitów jako katalizatorów w procesie pirolizy olefinowej jest ich szybka dezaktywacja /zakoksowywanie/ powodująca konieczność częstej ich regeneracji.

8. S T R E S Z C Z E N I E

W niniejszej pracy postanowiono zbadać reakcję pirolizy czystego n-pentanu /oraz i-pentanu i n-heksanu/ w obecności katalizatorów zeolitowych. Jako katalizatorów użyto następujących zeolitów: KR /H-ZSM-5/, BR /zeolit o zawartości ok. 10% formy ZSM-5/, NaY, NaY wymienionego cerem /o różnych stopniach wymiany/ oraz glinem. Reakcje przeprowadzano w temperaturach 550°, 480° i 420°C /tylko w kilku przypadkach w temp 380° i 340°C/ w obecności helu lub argonu jako gazów inercyjnych. Dodatkowo badano wpływ dodatku do układu reakcyjnego tlenu jako inicjatora reakcji. Katalizatory aktywowano w temperaturze 550°-580°C w próżni oraz w niektórych przypadkach dodatkowo aktywowano w tlenie. Przebieg badanych reakcji wobec w/wymienionych katalizatorów oceniałem porównując je z reakcjami porównawczymi. Jako reakcje porównawcze stosowałem reakcje pirolizy bez udziału katalizatora, z zachowaniem takich samych pozostałych parametrów reakcji badanej.

Badania przeprowadzałem zmieniając odpowiednio parametry reakcji / szczegóły podano na str. / . W wyniku przeprowadzonych reakcji stwierdziłem co następuje:

- W temperaturze 550°C szybkość przebiegu reakcji wobec użytych katalizatorów jak i wobec inicjacji tlenem różni się nieznacznie od reakcji porównawczej /termicznej/. Dotyczy to zwłaszcza konwersji użytego węglowodoru jak i wydajności parafin. Natomiast wydajność olefin z biegiem czasu reakcji staje się zdecydowanie niższa w stosunku do wydajności olefin w reakcji porównawczej. Obserwuje się prawidłowość, że im bardziej aktywny katalizator tym spadek wydajności olefin jest większy.
- W temperaturach 480° i 420°C szybkość przebiegu reakcji wobec użytych katalizatorów jak i inicjatora /tlenu/ jest wyższa od szybkości reakcji porównawczej. Konwersja jest 1,5 - 25 razy wyższa, wydajność parafin jest również analogicznie wyższa. Wydajność olefin jest 1,2 - 3 razy niższa. Aktywność katalityczna użytych katalizatorów układa się w następującym szeregu: KR » BR > CeNaY-67 > AlNaY > NaY
- Z badań nad wpływem ilości wprowadzonego ceru do zeolitu na przebieg reakcji pirolizy wynika, że ze wzrostem ilości wprowadzonego ceru do zeolitu wzrasta szybkość reakcji, a szczególnie po przekroczeniu 30% wymiany Na na Ce.

- Badania nad wpływem rodzaju gazu inertnego wykazały, że przebieg reakcji w temperaturach 480° i 420°C w obecności argonu jest 2-3 razy wyższy niż w obecności helu, dotyczy to zarówno reakcji termicznej jak i katalitycznej.

- Dodatkowa aktywacja tlenowa zeolitów CeNaY-10,30,50,67/ nieznacznie wpływa na postęp reakcji.

- Dodatek tlenu jako inicjatora wpływa zdecydowanie na przyspieszenie reakcji. Wpływ ten najbardziej uwidacznia się w temp. 480° i 420°C zarówno w obecności katalizatorów jak i też w reakcjach termicznych. Konwersja jak i wydajność parafin jest odpowiednio 2-5 razy wyższa. Natomiast wydajność olefin jest 2-7 -krotnie niższa. Jedynie w przypadku reakcji termicznej i w obecności NaY dodatek tlenu zwiększa 2-3 -krotnie wydajność olefin. Największe przyspieszenie reakcji tlenem jako inicjatorem obserwuje się wobec zeolitów CeNaY-67 i AlNaY nieco niższe wobec NaY i w reakcji termicznej, natomiast minimalny wpływ obserwuje się wobec katalizatora BR.

- Zwiększenie ilości katalizatora / pięciokrotnie/ powoduje w pierwszej fazie reakcji obniżenie konwersji jak i wydajności produktów z biegiem czasu reakcji różnica staje się nieznaczna.

- Z badań nad wpływem temperatury na przebieg reakcji /340°, 380°, 420°, 480°, 550°, 600° i 650°C / wynika, że przy zastosowanej technice eksperymentalnej najodpowiedniejszy do badań okazał się zakres temperatur 420° - 550°C. Powyżej temp. 550°C reakcje przebiegały zbyt szybko natomiast poniżej 420°C przebiegały zbyt wolno. Poniżej temp. 420°C można było przeprowadzać reakcje wobec bardzo aktywnych katalizatorów takich jak KR i BR.

- Różnice w szybkości rozpadu n-pentanu i n-heksanu są niewielkie stosunkowo większa jest różnica między i-pentanem i n-pentanem na korzyść i-pentanu.

Podsumowując uzyskane wyniki można stwierdzić, że zeolity nie mają perspektyw zastosowania do otrzymywania olefin w procesie pirolizy węglowodorów. Natomiast zaobserwowane zjawisko wysoceselektywnego działania katalizatora KR / H-ZSM-5 /, w wyniku którego uzyskuje się ok. 80% propanu i ok. 15% butanów jest godne uwagi i poświęcenia dalszych badań nad wyjaśnieniem mechanizmu tej reakcji jak również z punktu widzenia praktycznego zastosowania.

9. S P I S L I T E R A T U R Y

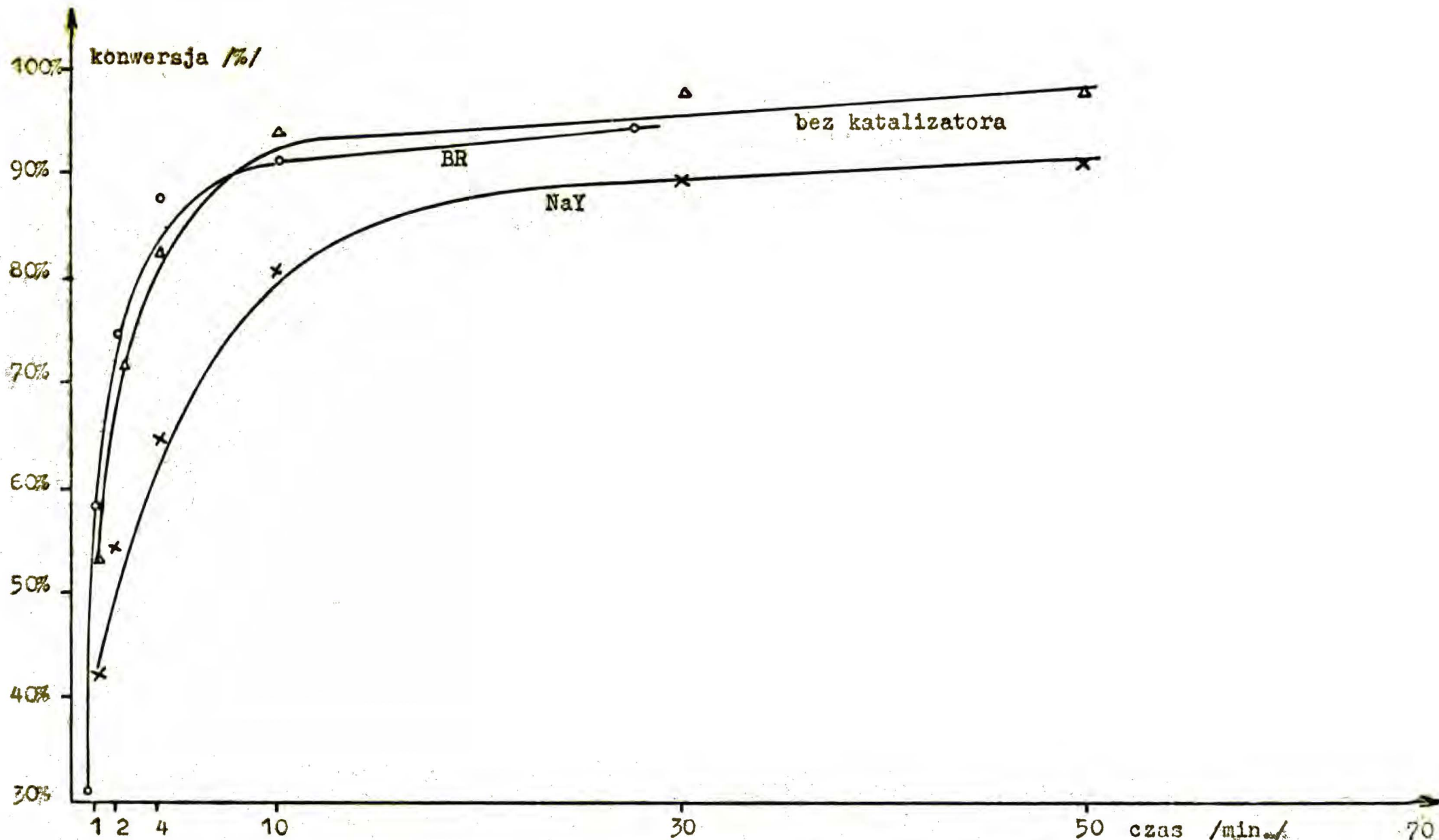
1. D.W. Breck, Zeolite Molecular Sieves. 1974 5
2. D.H. Olson, W.D. Haay, R.M. Lago J.Catal. 61 390 /1980/
3. J.V. Smith, Mineral. Soc. Am. Spec. Paper, 1, 281 /1963/
4. W.H. Meier, Molecular Sieves, London, 1968, 10
5. K. Minachev, J.I. Isakow, Adv.Chem.Ser. 121,Nr40,451 /1973/
6. J.V. Smith, Adv. Chem. Ser., 171,101, /1971/
7. D.H. Olson, E.J. Dempsey, J.Catal.,13,221 /1969/
8. J.V. Smith, Adv.Chem.Series, 101, 171 /1970/
9. D.H. Olson,G.T. Kokotailo,J.F. Charnell, Nature 215, 270 /1967/
- 10.W.J. Marter,H.J. Bosmans, J.Phys.Chem., 75,3327 /1971/
- 11.J.J. Pluth, Mat. Res.Bull.,8,459, /1973/
- 12.E.J. Dempsey, Molecular Sieves, 293, Society of the Chemical Industry, London 1968.
- 13.Venuto, Landis, Adv. in Catal. V.18 /1968/
- 14.R.M. Barrer, Molecular Sieves, London 1968
- 15.Pat. USA, 3702886 /1972/
- 16.Pat. USA, 3709979 /1973/, 3832449 /1974/, 3894106 /1975/
4011275 /1977/
- 17.Pat. USA, 3911041 /1975/, 4049734 /1977/
- 18.Pat. USA, 4158676 /1970/
- 19.Pat. USA, 4059648 /1977/
- 20.Pat. USA, 4049738 /1977/
- 21.Pat.USA, 4097367 /1977/
- 22.G.T. Kokotailo, S.L. Lawton, D.H. Olson, Nature Vol.272,437./1978/
- 23.S.D. Raşeev, Procesy rozkładowe w przeróbce ropy naftowej
PWN, Warszawa 1967
- 24.S.B. Zdonik,E.J. Green, L.P. Hallee, Oil Gas J.,24 July,86 /1967/
- 25.F.O. Rice, J.Am.Chem.Soc.,53,1959 /1931/
- 26.F.O. Rice, W.R. Johnston, B.L. Evering, J.Am.Chem.Soc.,54,3529
/1932/
- 27.F.O. Rice, J.Am.Chem.Soc., 55, 3035 /1933/
- 28.A. Kossiakoff, F.O. Rice, J.Am.Chem.Soc.,65,590 /1943/
- 29.J.O. Smith, H.S. Taylor,J.Chem.Phys.,7390 /1939/
- 30.J.E. Hobbs, C.N. Hinshelwood, Proc. Roy. Soc. London A 167,447
/1938/
- 31.F.J. Stubbs, C.N. Hinshelwood, ibid.A 200,458 /1950/,A 201,18/1951/

- 32.K.U. Ingold, F.J. Stubbs, C.N. Hinshelwood, *ibid.*, A 203, 486/1950/
A 208, 235 /1951/
- 33.F.J. Stubbs, K.U. Ingold, B.C. Spall, C.J. Danby, C.N. Hinshelwood
ibid., A 214, 20 /1952/
- 34.C.J. Danby, B.C. Spall, F.J. Stubbs, C.N. Hinshelwood, *ibid.*, A 223,
421 /1954/
- 35.B.C. Spall, F.J. Stubbs, C.N. Hinshelwood, *ibid.*, A 223, 429 /1954/
36. J. Jach, F.J. Stubbs, C.N. Hinshelwood, *ibid.*, A 224, 283 /1954/
37. J. Jach, C.N. Hinshelwood, *ibid.*, A 229, 143 /1955/, A 231, 145
/1955/
- 38.F.O. Rice, K.F. Herzfeld, *J. Am. Chem. Soc.*, 56, 284 /1934/
- 39.K. Schwetlick, *Kinetyczne metody badania mechanizmów reakcji*,
PWN, Warszawa 1975.
- 40.A. Puchowicz, Referat plenarny, Płock 1976, III Konferencja
„Związki organiczne w wysokich temperaturach” /materiały/
- 41.P.P. Hopkins, *J. Catal.*, 12 325 /1968/
- 42.R. Dubowik, Praca doktorska, 1974
- 43.V. Haensel, *Adv. in Catal.* V.3 /1951/
- 44.M. Rutkowski, I. Gaweł, *Wiadomości Chemiczne* 7 /313/ 1973
- 45.G.G. Bond, *Kataliza heterogeniczna*. PWN, Warszawa 1979
- 46.A. Montes, G. Perot, M. Guisnet, *Reaction kinetics and catalysis*
letters V.13 nr 1 /1980/
- 47.D. Milczarska - Iwańczyk, Praca doktorska, 1979
- 48.M. Taniewski, *Wiadomości Chemiczne* 6 /372/ 1978
- 49.M. Taniewski, R. Lachowicz, *Roczniki Chemii* 1973, 47, 2081
- 50.M. Taniewski, J. Krajewski, *ibid.* 1974, 48, 1493
- 51.G. Scacchi, J.F. Lage, R. Martin, M. Niclaude, *Symposium on*
Mechanisms of Hydrocarbon Reactions, Siófok 1973, P-12
- 52.M.H. Back, R. Martin, *Int. J. Chem. Kinet.* V.11. 757-774 /1979/
- 53.E.W.R. Steacie, *Atomic and Free Radical Reactions* New York 1954
Vol.1. 157
- 54.J.M. Hermann, P. Pichat, *Heterogenous Catalysis*, Varna 1979, I-2
- 55.H. Hoser, A. Dąbrowski, St. Krzyżanowski, *Fourth Int. Conf.*
on Molekulare Sieves Chicago 1977 P - 54
- 56.St. Krzyżanowski *J.C.S. Farad. Trans I* 7, 1573 /1976/
- 57.St. Krzyżanowski, Referat plenarny, *Symposium P.T.Chem.Wa-wa* 1976
- 58.S.W. Benson, *Am. Inst. Chem. Eng. J.*, 13 /5/ 903 /1967/
59. A. Martin, M. Dzierzynski, M. Niclaude, *J. Chem. Phys.* 61, 286 /1964/

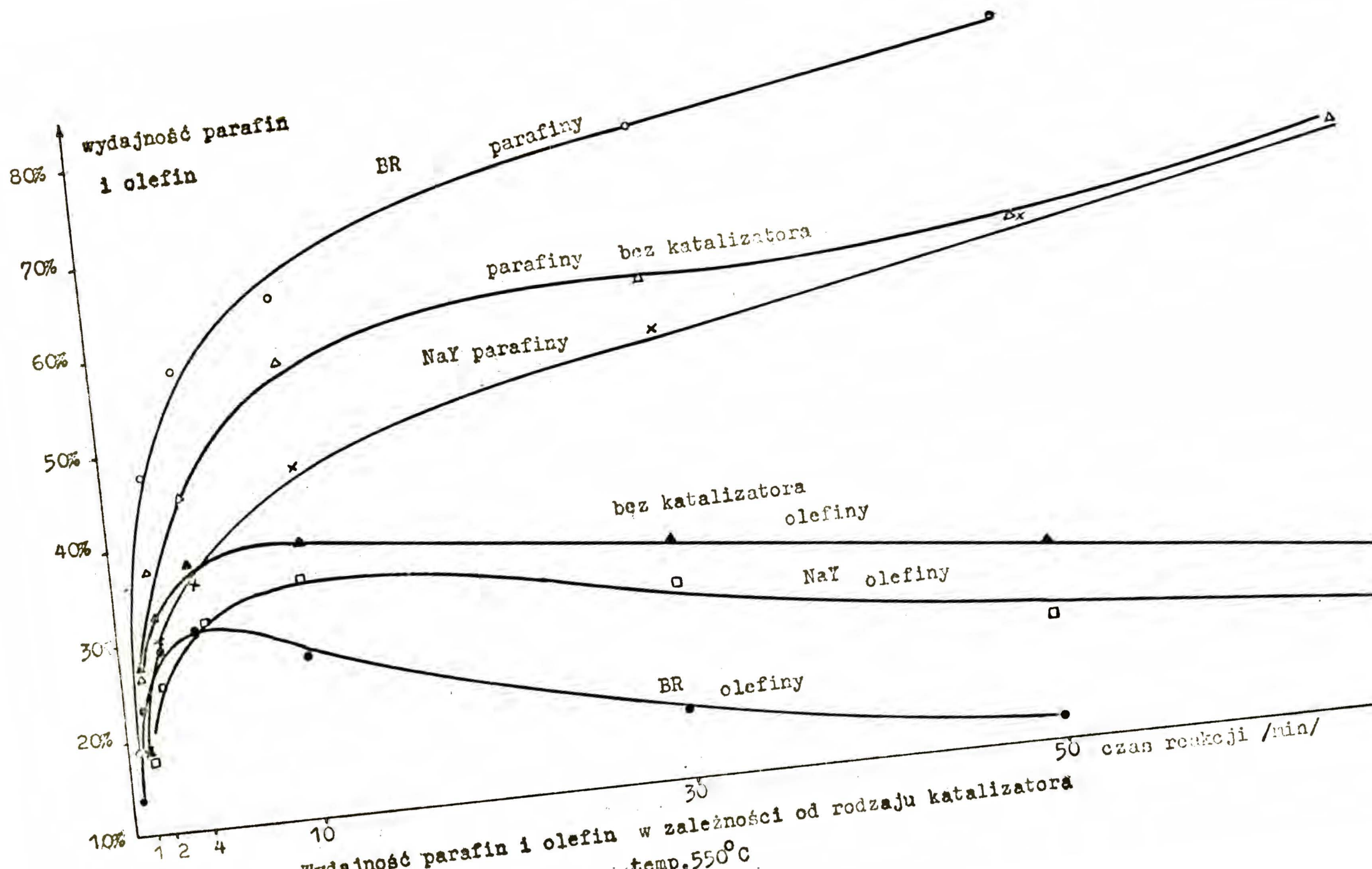
- 60.S. Sandler, Y.H.Chung, Ind. Eng. Chem. 53 /5/ 391 /1961/
61.J.H. Purnell, C.P. Quinn, Proc.Roy.Soc., Ser.A.270,267 /1967/
62.A. Błaszczuk, Piroliza węglowodorów, WNT Warszawa 1973
63.G. Pratt, D. Rogers, J.C.S. Farad.I-1979, 75, 1089
64.G. Pratt, D. Rogers, ibid. 1979 75 2686
65.J.E. Taylor, D.A. Hutchings, K.J. Frech, J.Am.Chem.Soc.4, 23,1969
66.J.E. Taylor, D.A. Hutchings, K.J. Frech, J.Chem.Phys.73,3167,1969
67.J.A. Rabo, R.D. Bezman, M.L. Poutsma, Proceeding of the Symposium
on zeolites, Szeged Hungary 39 /1978/
68.P.A. Jacobs, Carboniogenic activity of zeolites. Elsevier
Scientific, Amsterdam, 1977
69.T.J. Weeks, A.P. Bolton, J.C.S. Farad.I-1977, 74, 1681
70.K. Minachev, Proceeding of the Symposium on zeolites Szeged
Hungary, 5. 1978
71.M. Taniewski, Referat plenarny, IChO PAN, Warszawa 1968.
I - Konferencja „Związki organiczne w wysokich temperaturach”
72.H. Kacirek Untersuchungen zur Darstellung und zur Kristallisa-
tionskinetik von Foujasiten. Hamburg 1974
73.M.L. Poutsma, S.R. Schaffer, J.Phys.Chem., 77, 158 /1973/
74.Pat. RFN, 2.836.076. 1977
75.V.V. Voevodsky Trans Farad. Soc. 55,65 1959
76.A.G. Volkan, G.C. April, Ind.Eng.Chem., Process Des.Dev., Vol.16,
Nr 4, 1977, 429-435
77.D.Heckmann, Hydrocracken und hydroisomerisieren an modifizieren
Zeolith-Katalysatoren Karlsruhe 1978
78.H.Hoser, A.Dąbrowski, Dane nie opublikowane
79.F.Polak, E.Stobiecka, Wiadomości Chemiczne /392/ 2. 1980
80.R.A.W. Johnstone, Spektrometria Masowa w Chemii Organicznej
PWN Warszawa 1975
81.G.T. Kokotailo, P.Chu, S.L. Lawton, W.M. Meier, Nature Vol. 275,
82.L.F. Albright, Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev., 119, 1978
Vol.17, Nr 3, 1978 379
83.H.Hoser, A.Dąbrowski, St.Krzyżanowski, ACS Symp.Ser 40, Molecular
Sieves II, 572 /1977/
84.Đ. Wierzchowski, Praca doktorska 1974.
85.P.L. Law, C.N. Kenney, J.Catal. 64,241 /1980/
86.G.V. Smith, Catalysis in organic syntheses N.York 1977, 72



A N E K S W Y K R E S Ò W

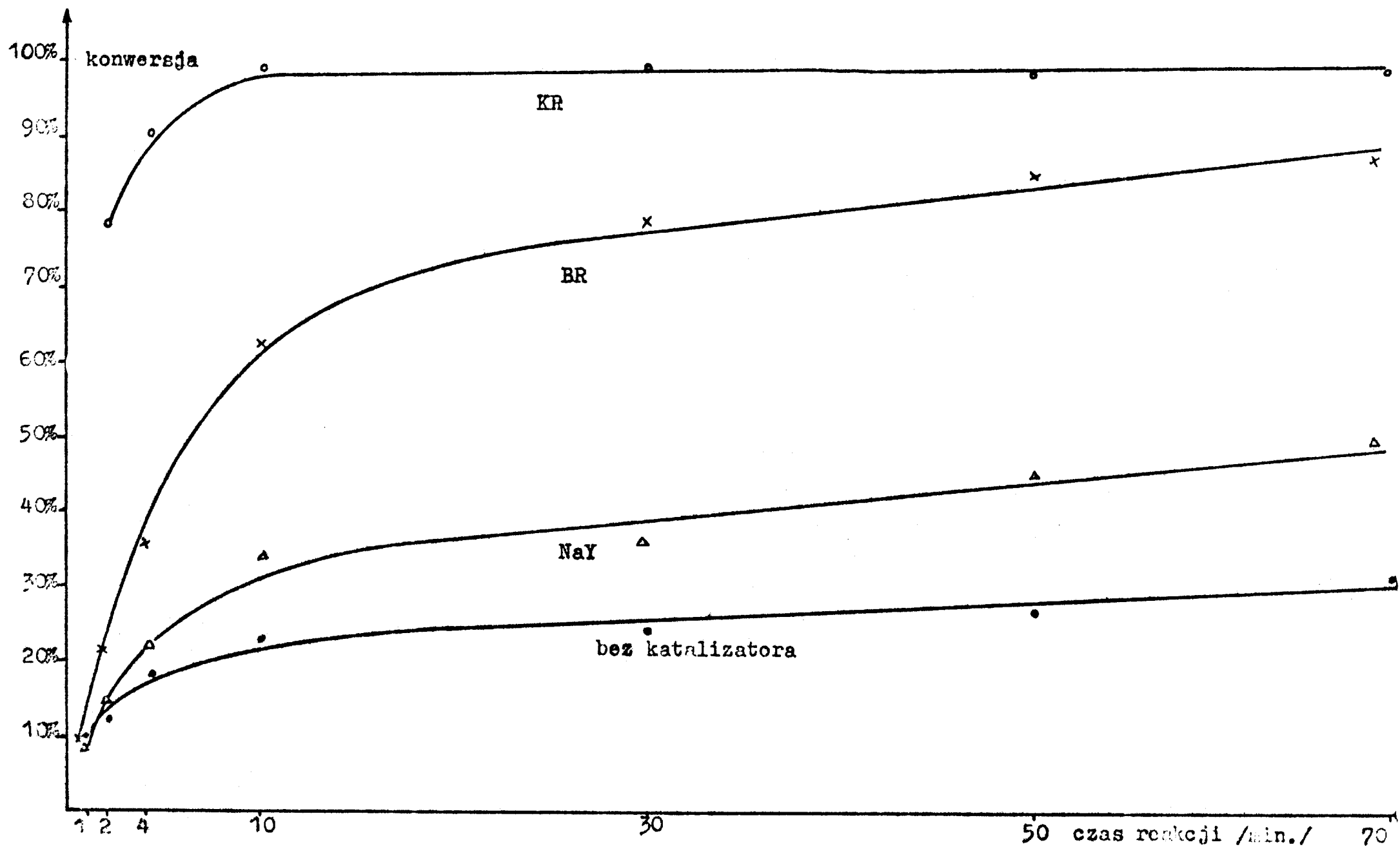


Rys. nr 1 Zależność konwersji n-C₅ od rodzaju zeolitu. temp. 550°C

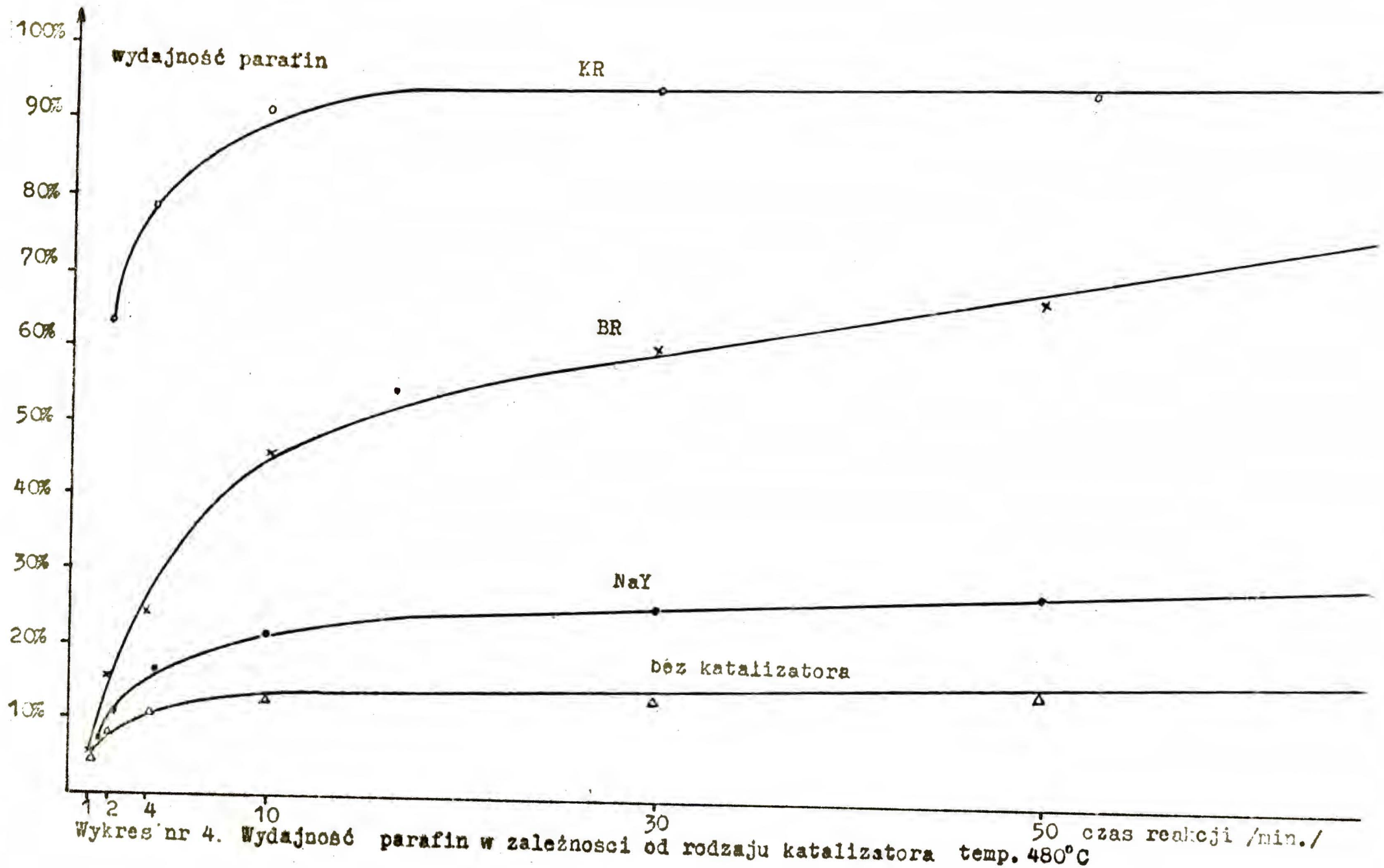


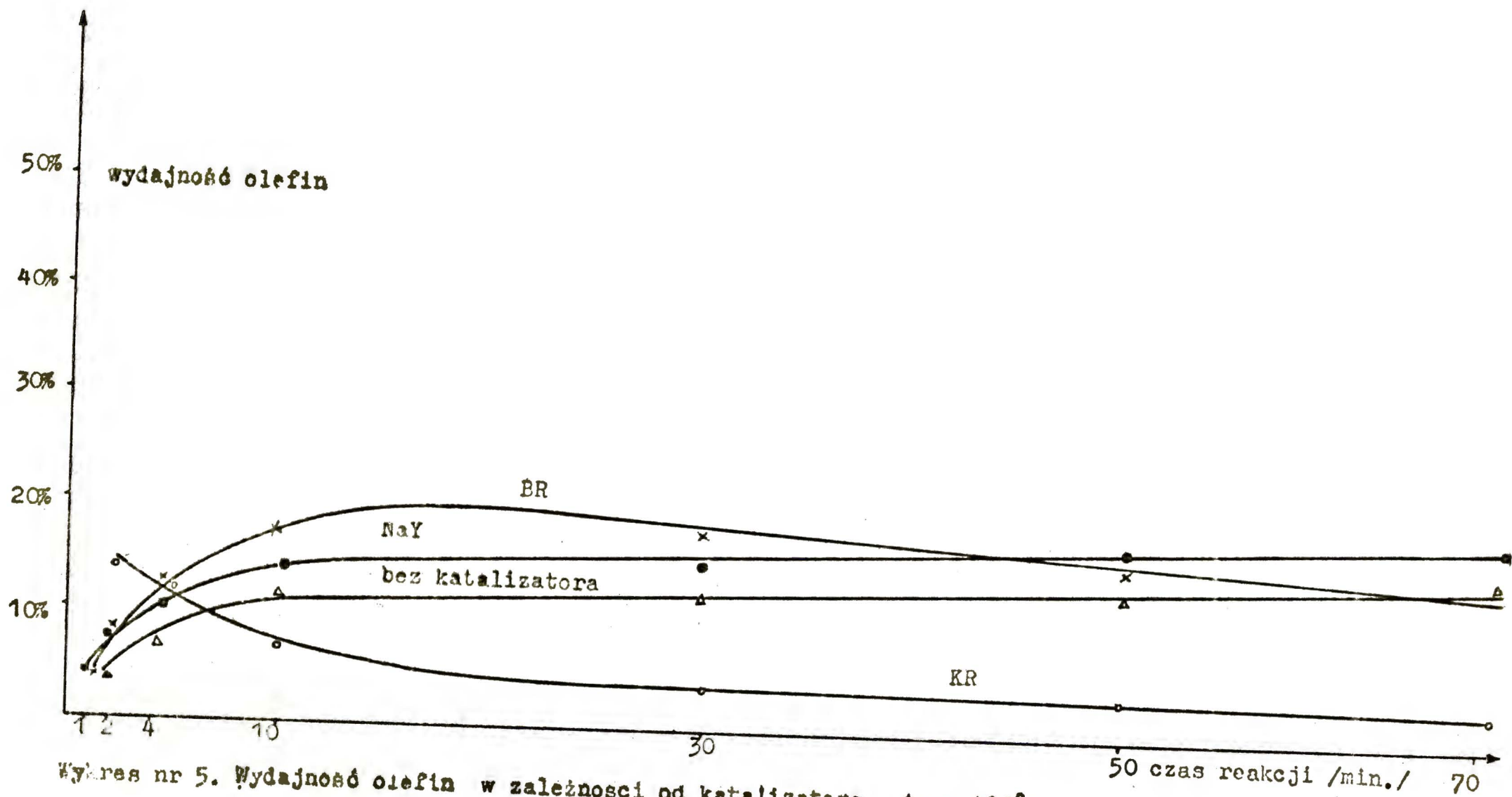
Rys. nr 2

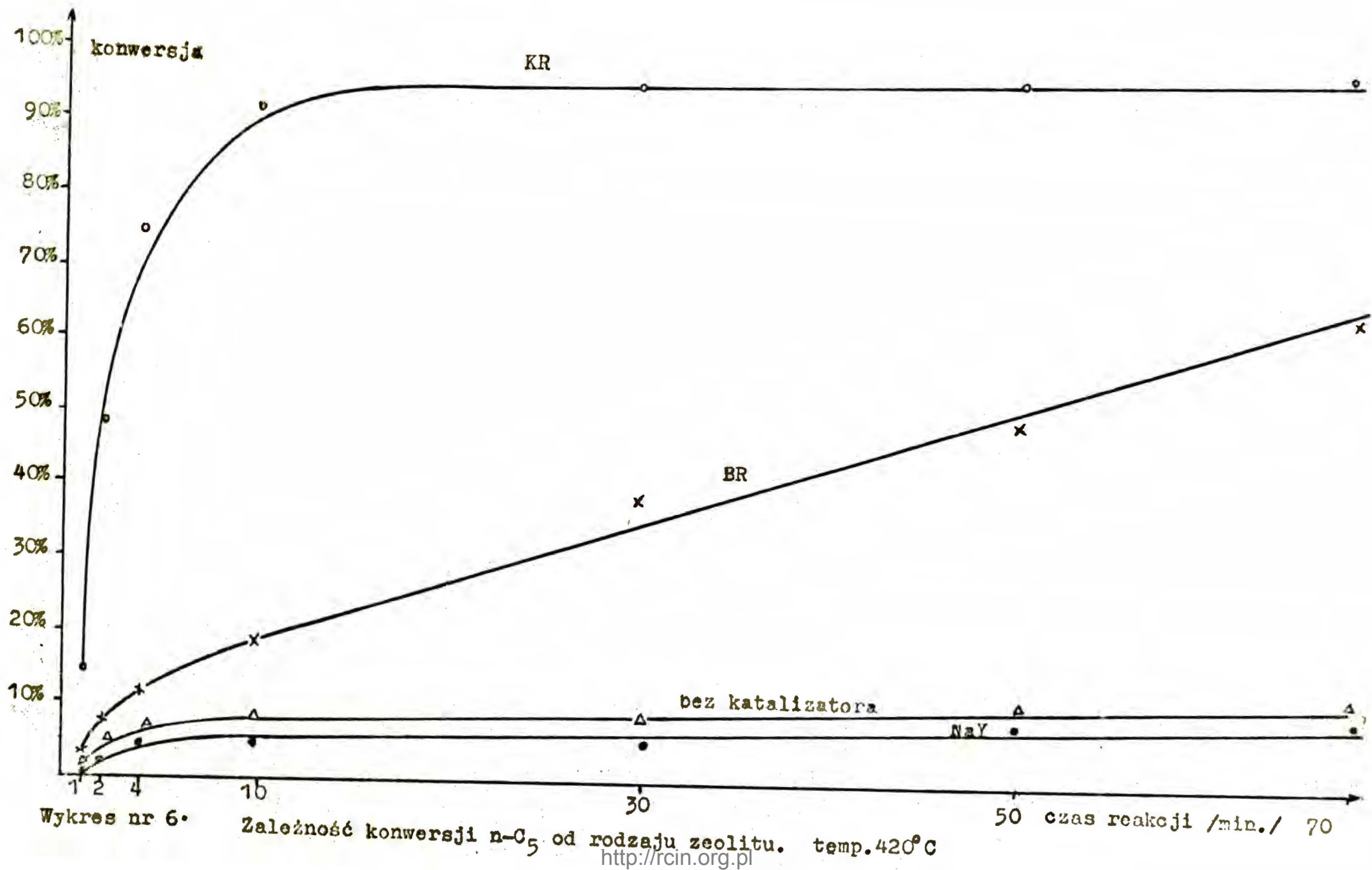
Wydajność parafin i olefin w zależności od rodzaju katalizatora temp. 550°C

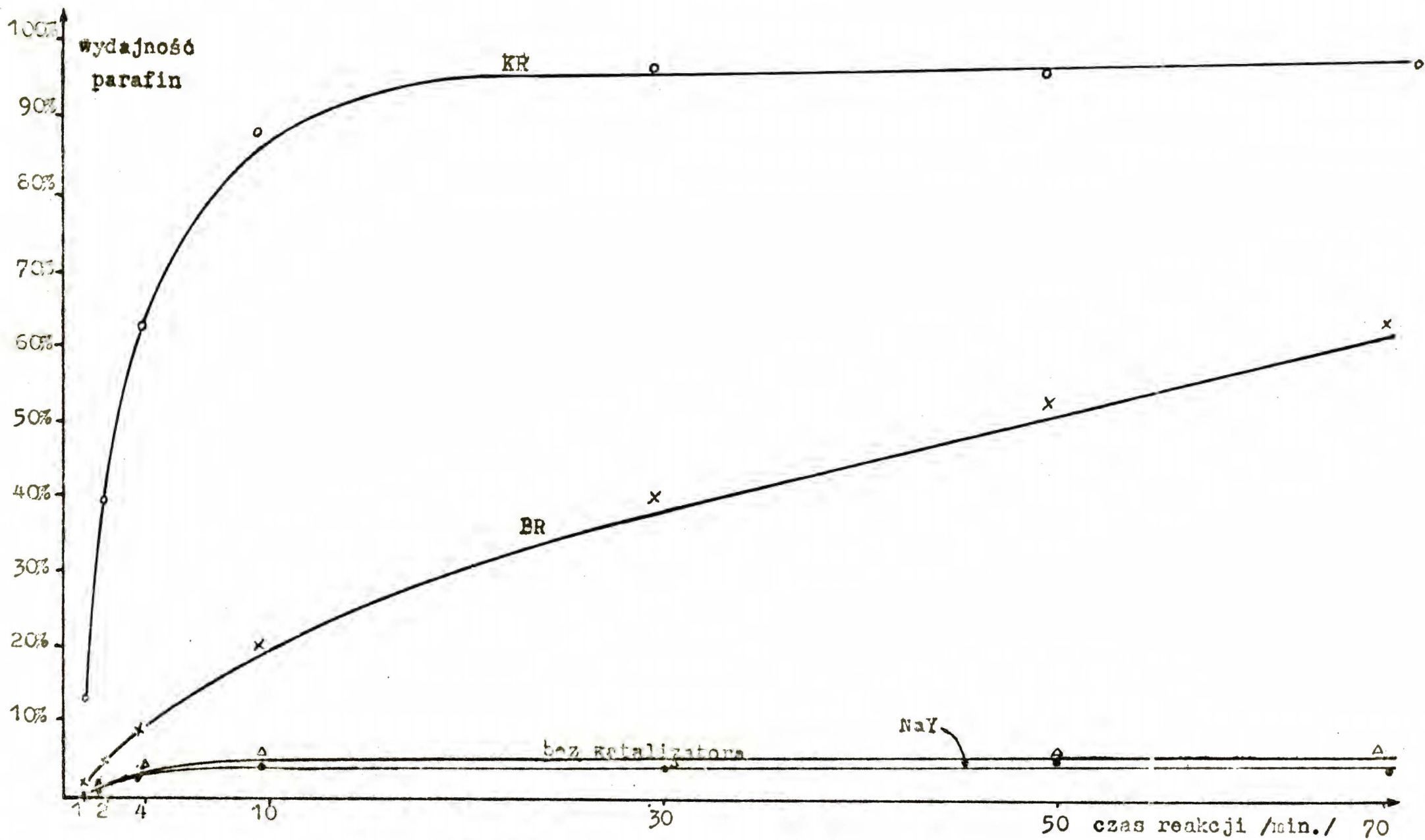


Wykres nr 3. Zależność konwersji n-C₅ od rodzaju zeolitu. temp. 480°C

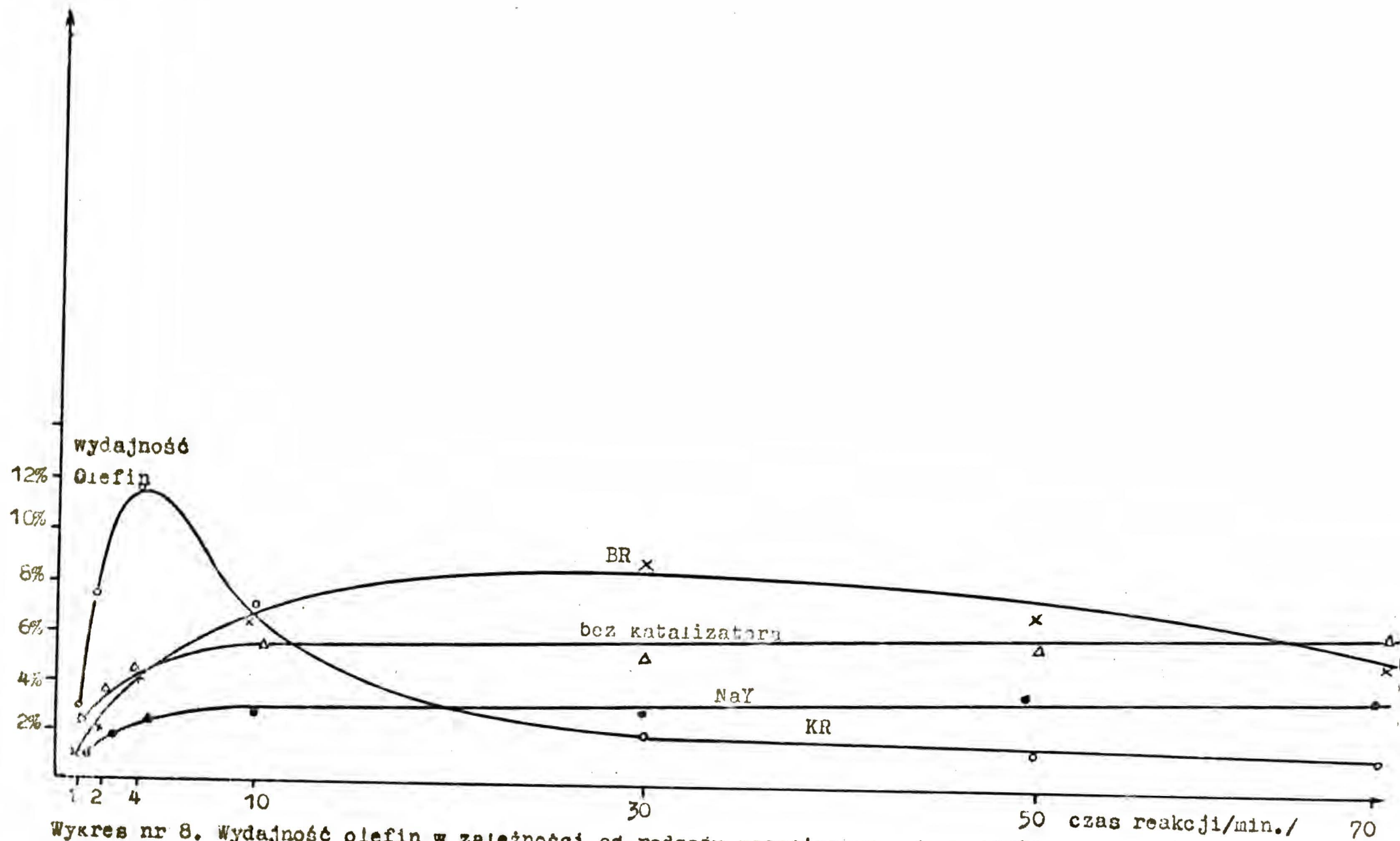




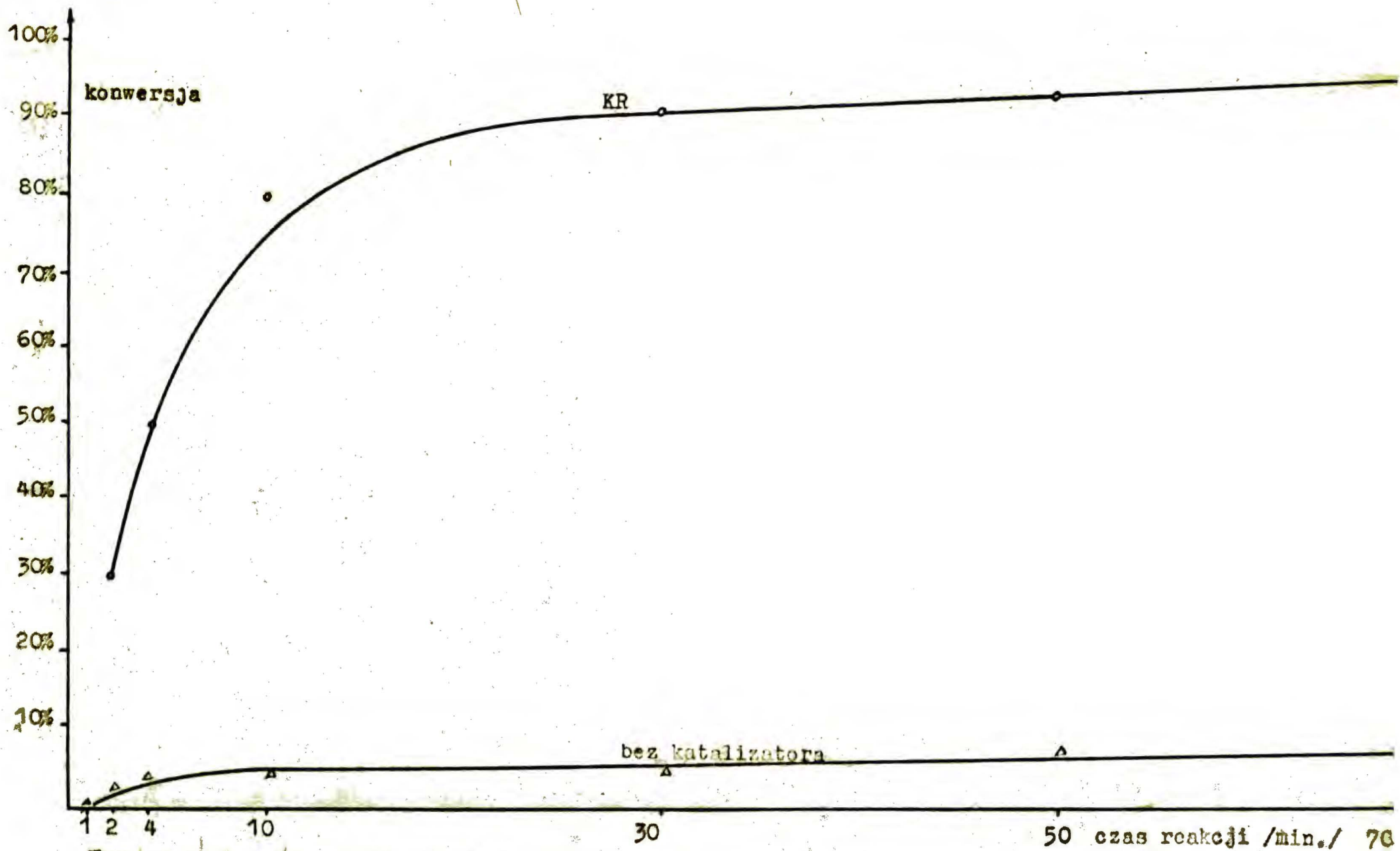




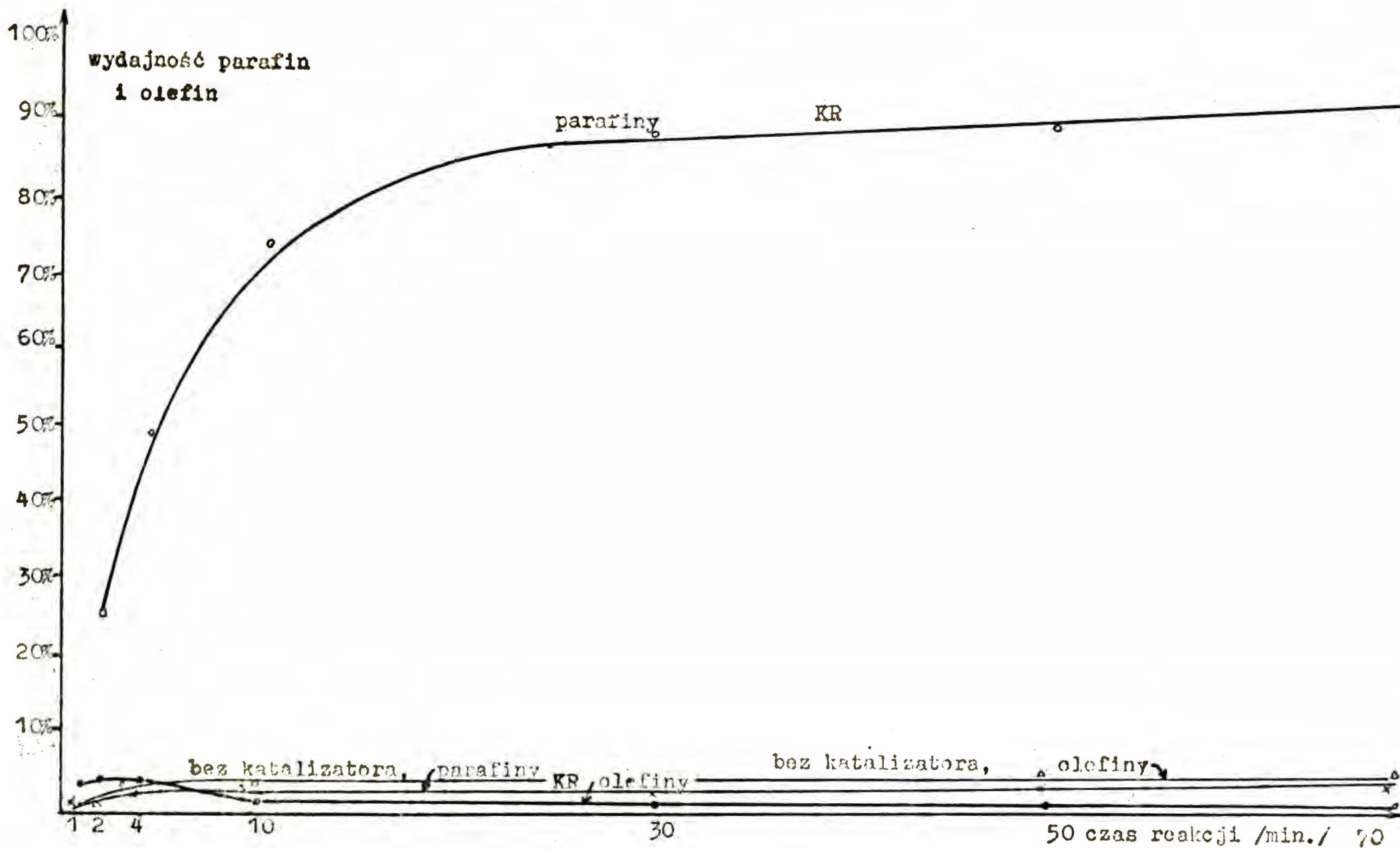
Wykres nr 7. Wydajność parafin w zależności od rodzaju katalizatora. temp. 420°C



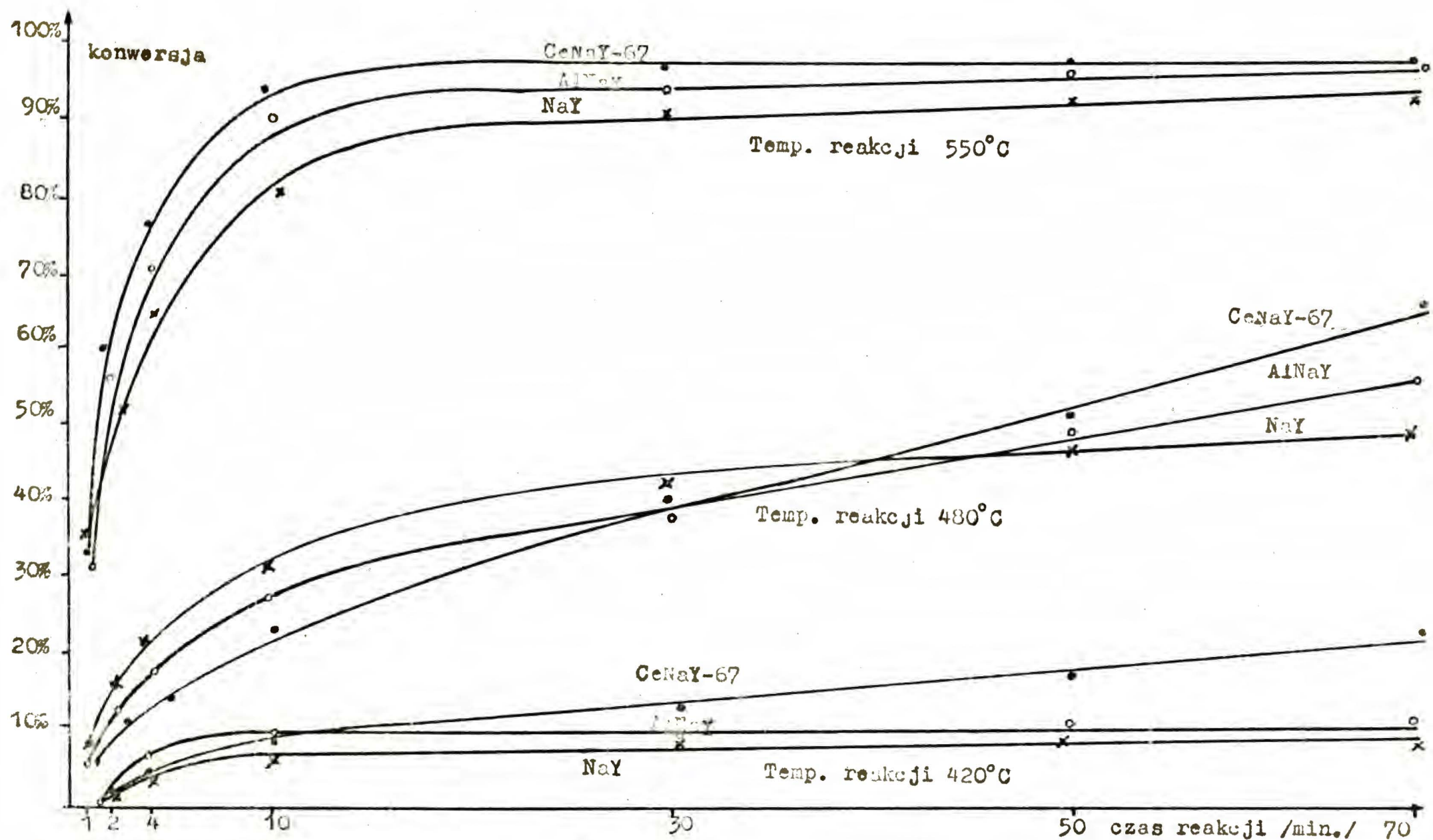
Wykres nr 8. Wydajność olefin w zależności od rodzaju katalizatora. temp. 420°C



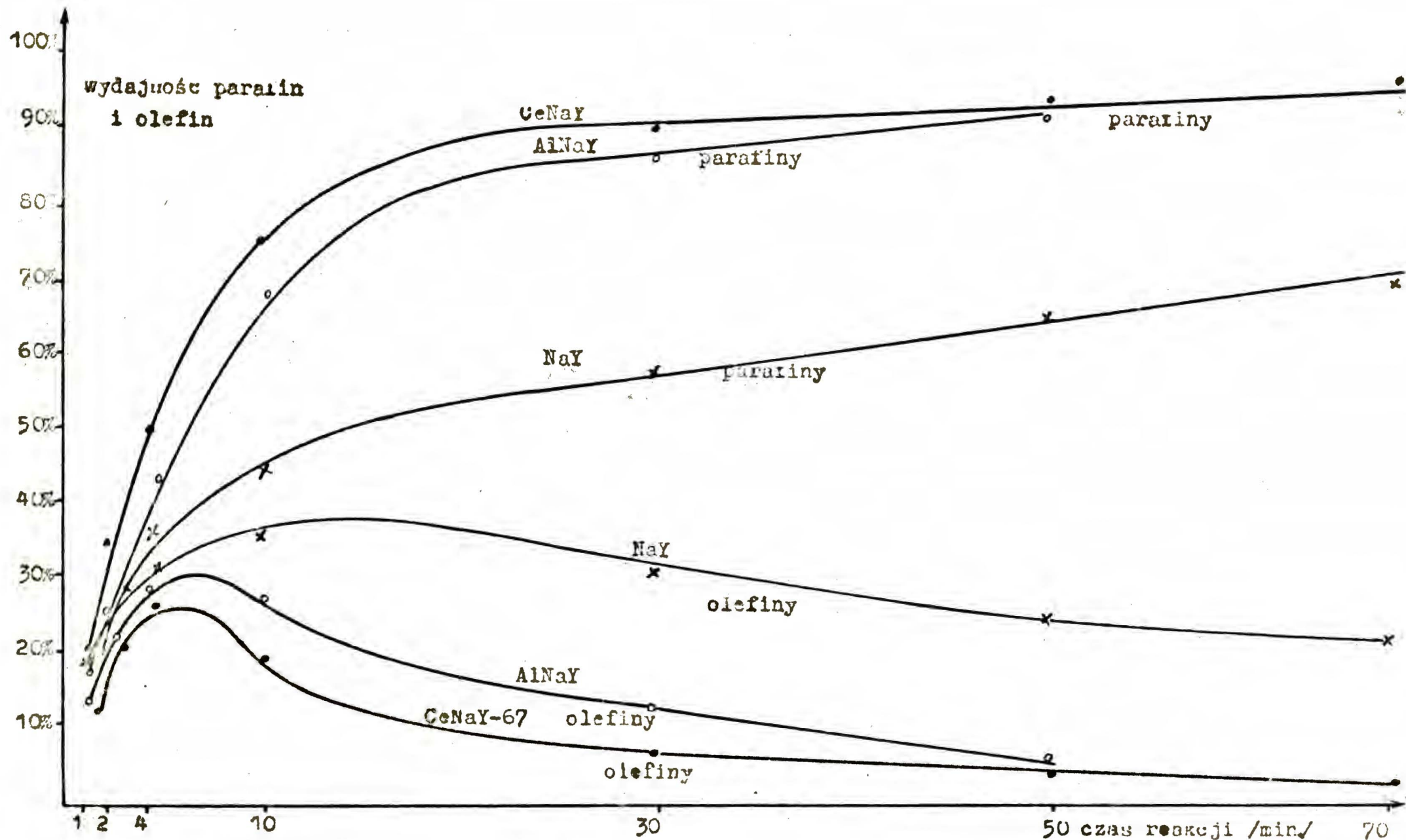
Wykres nr 9. Konwersja n-C₅ w obecności katalizatora KR. - temp. 380°C



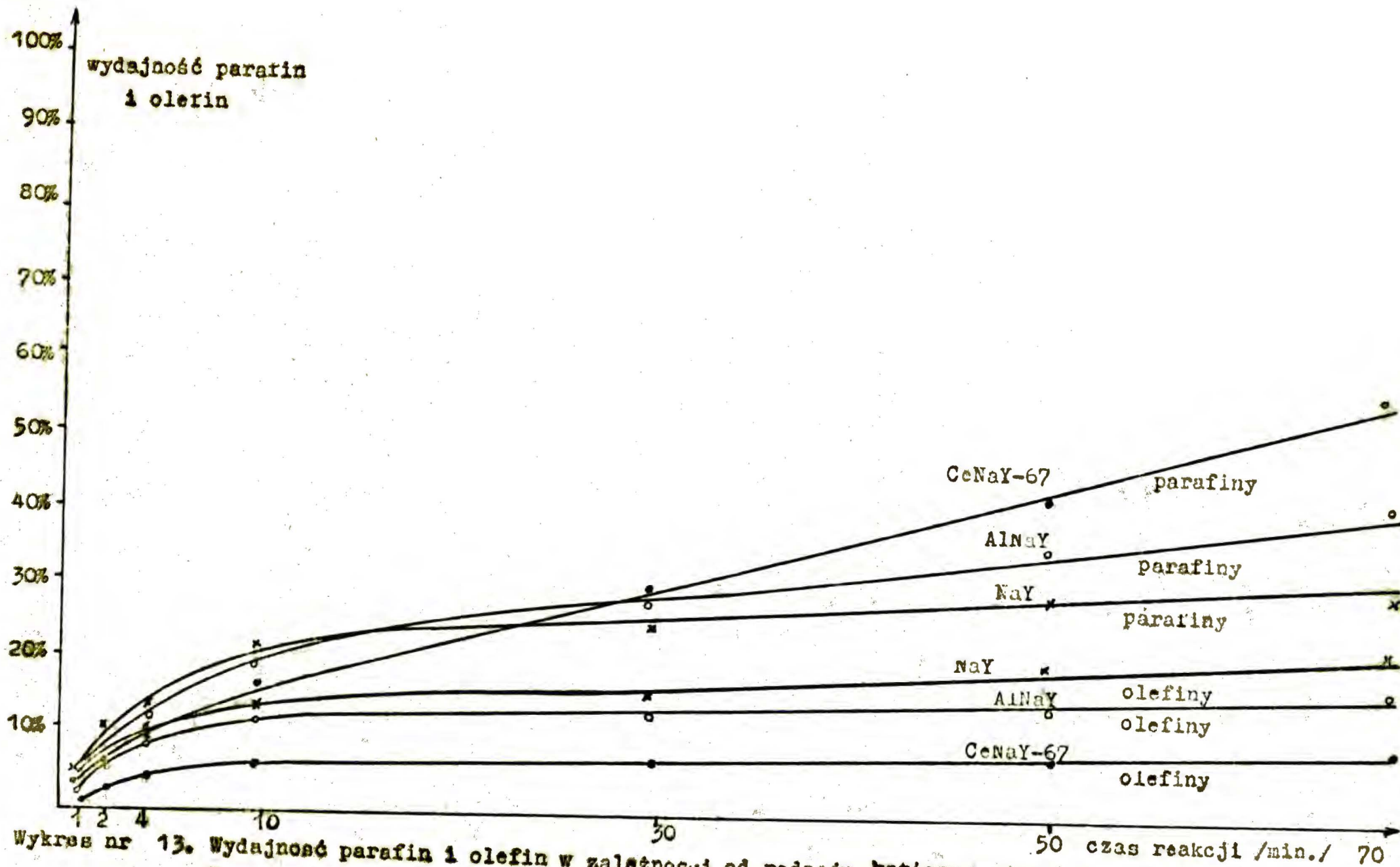
Wykres nr 10. Wydajność parafin i olefin w obecności katalizatora KR. temp. 380°C



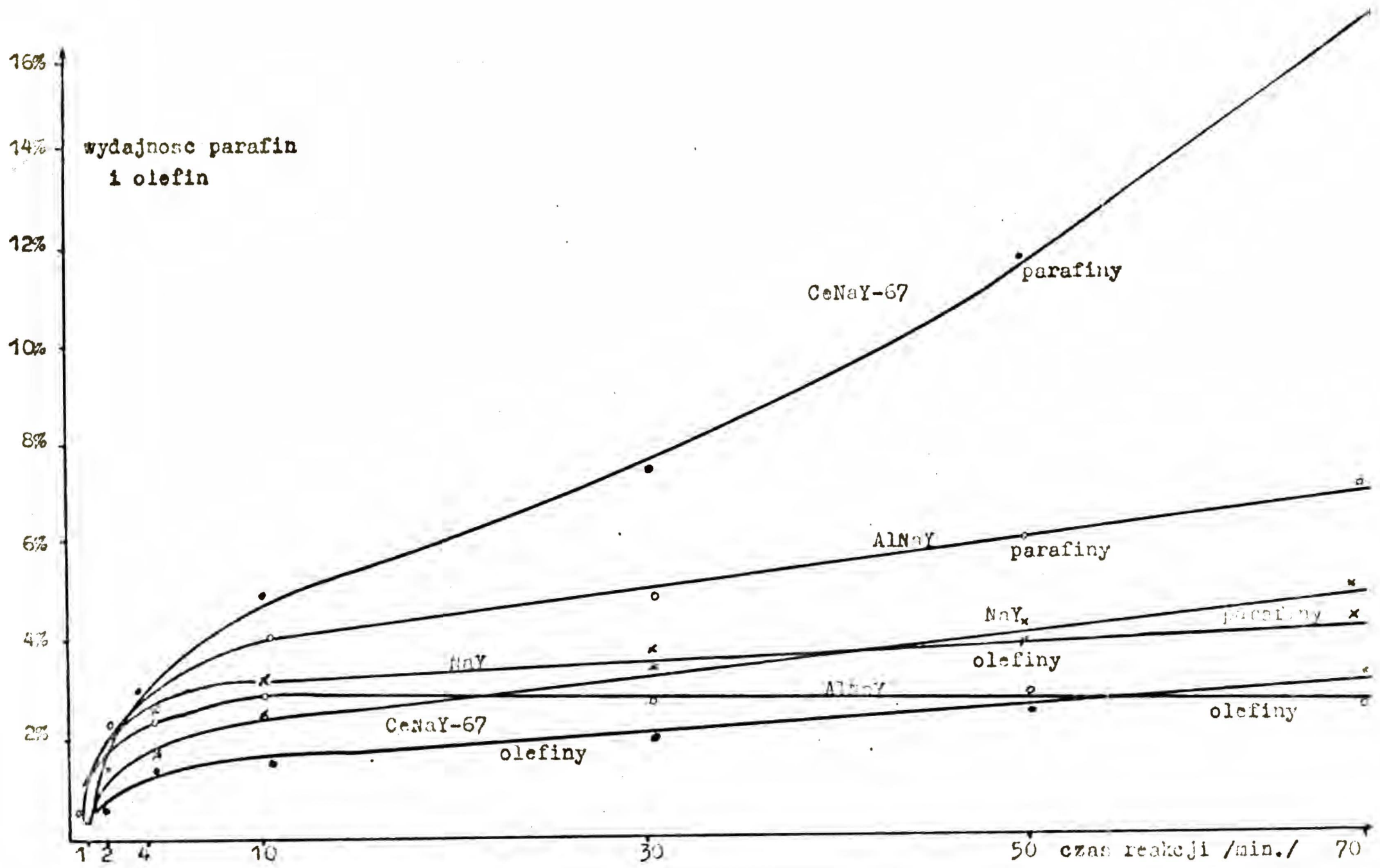
Wykres nr 11. Zależność konwersji n-C₅ od rodzaju kationu wprowadzonego do zeolitu NaY



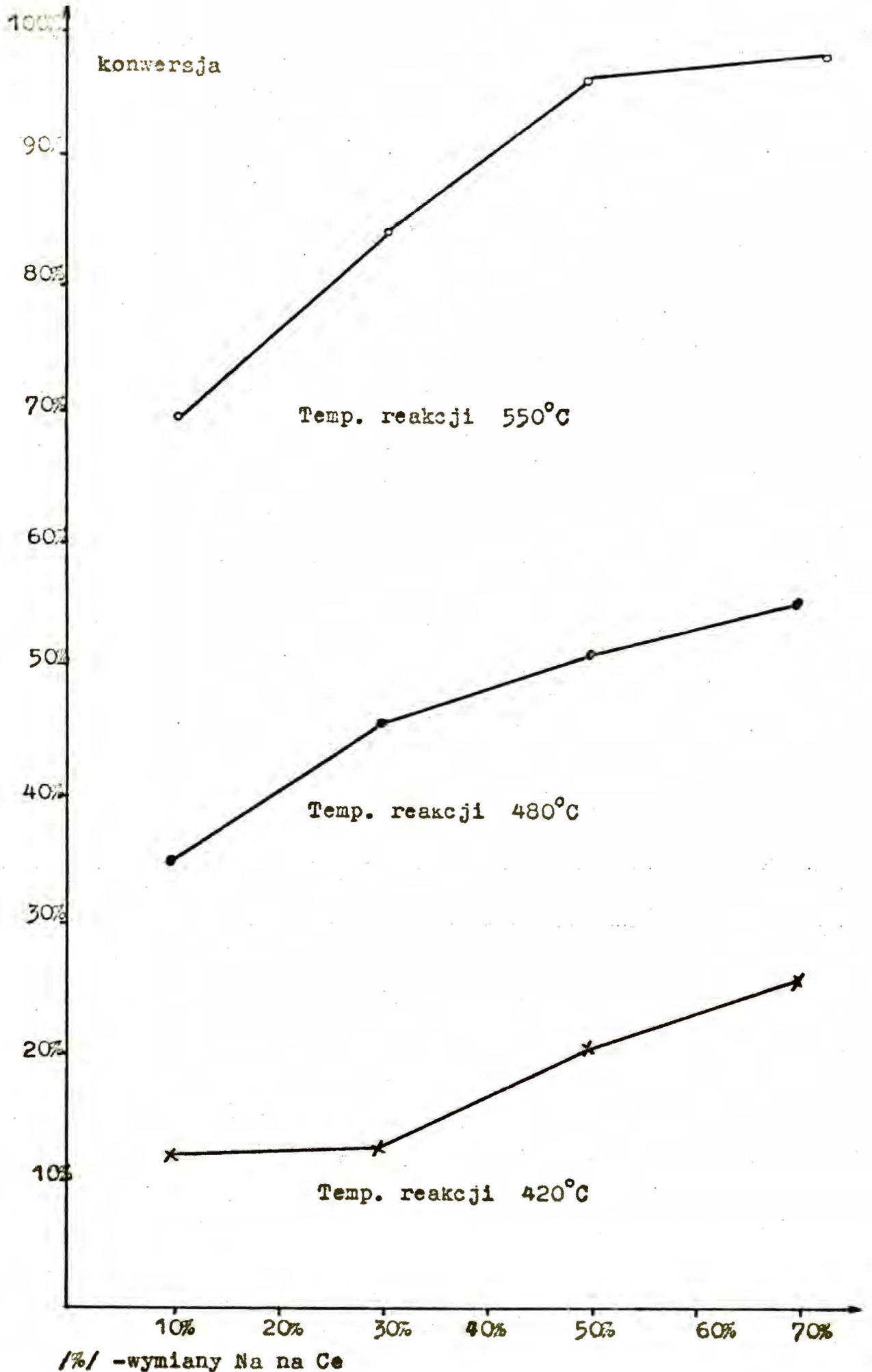
Wykres nr 12. Wydajność parafin i olefin w zależności od rodzaju kationu wprowadzonego do zeolitu. Temp. 550°



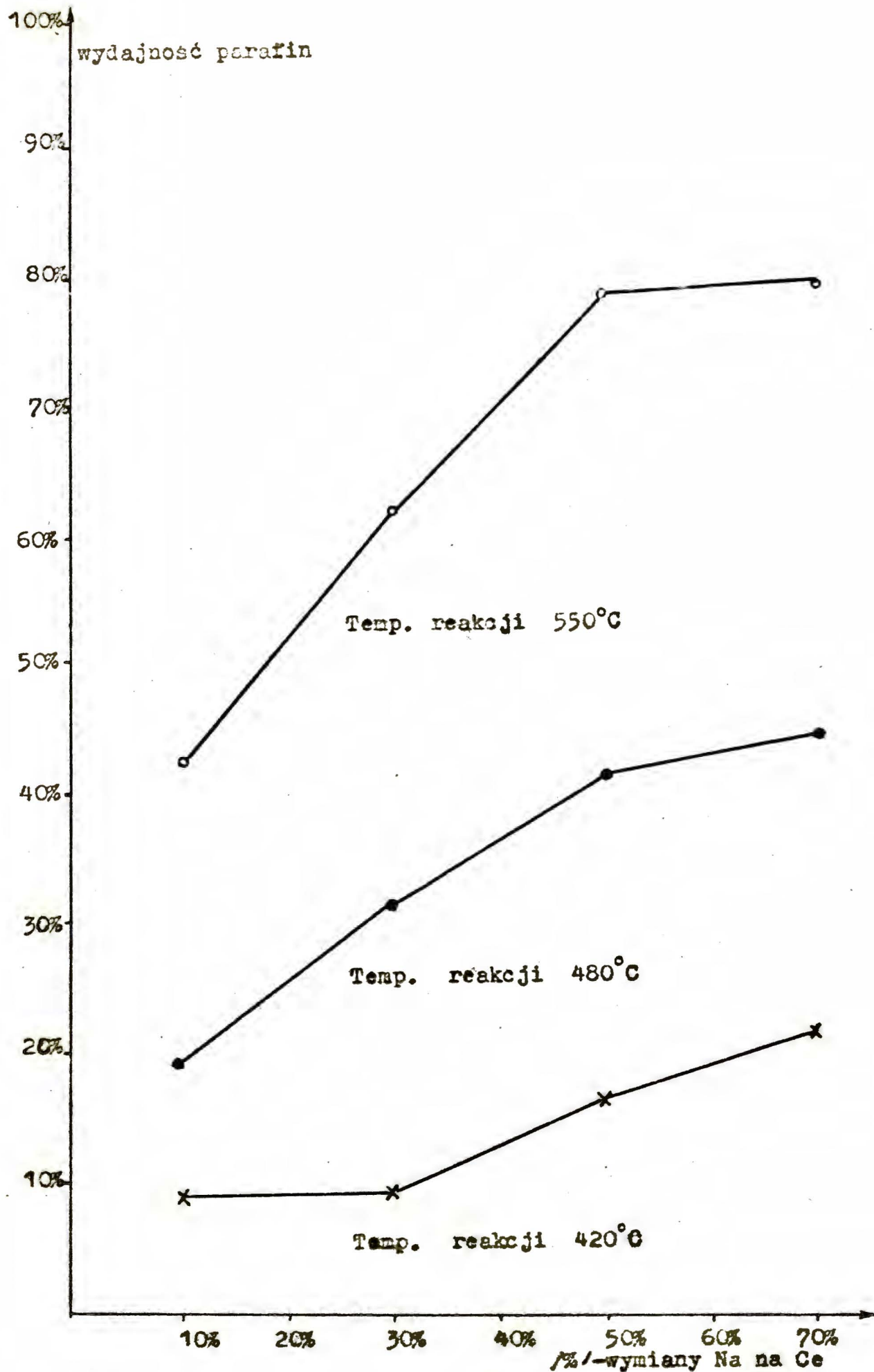
Wykres nr 13. Wydajność parafin i olefin w zależności od rodzaju kationu wprowadzonego do zeolitu NaY. Temp. 480°C



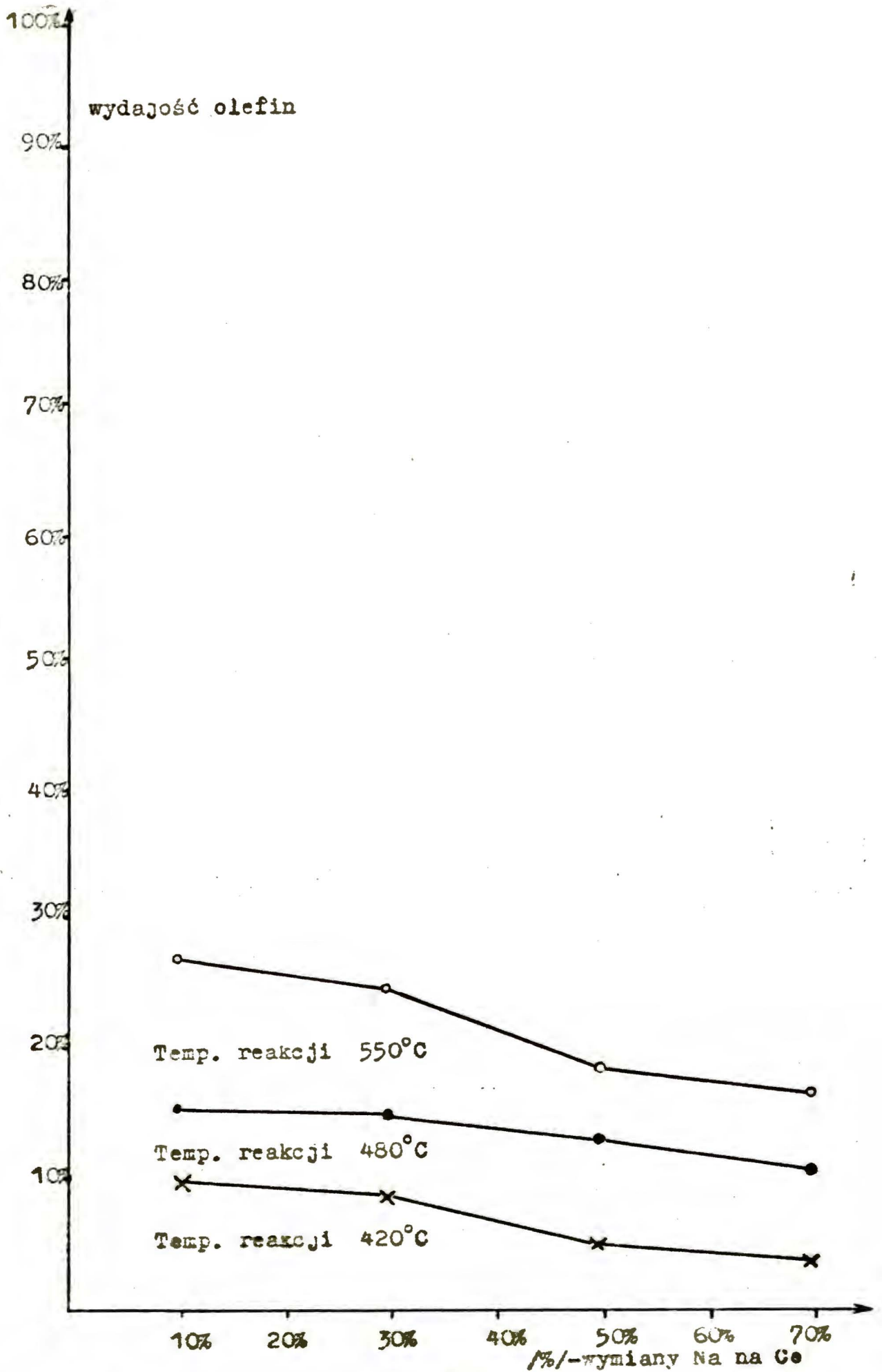
Wykres nr 14. Wydajność parafin i olefin w zależności od rodzaju kationu wprowadzonego do zeolitu NaY. Temp. 420



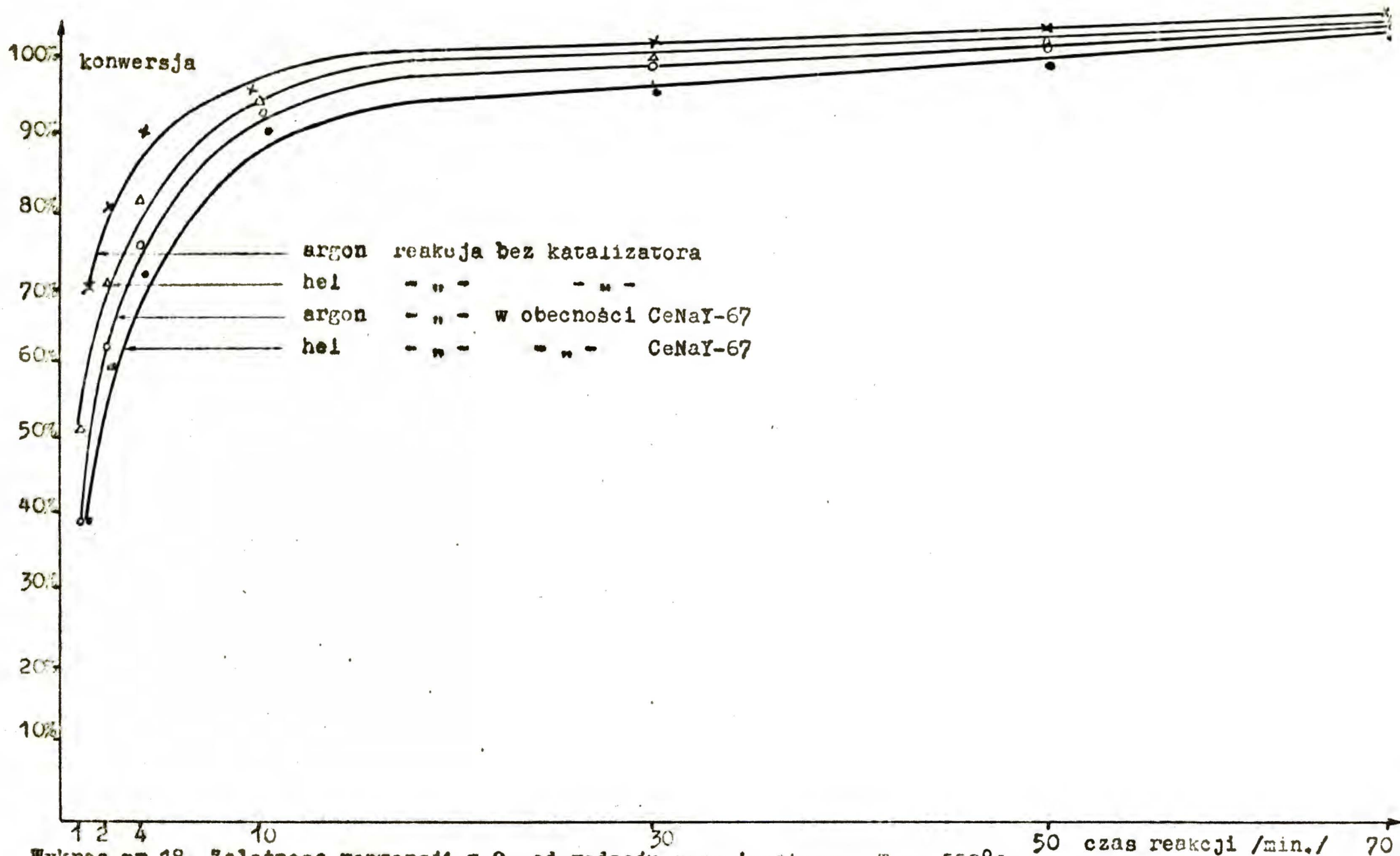
Wykres nr 15. Zależność konwersji n-C₅ od stopnia wymiany Na na Ce



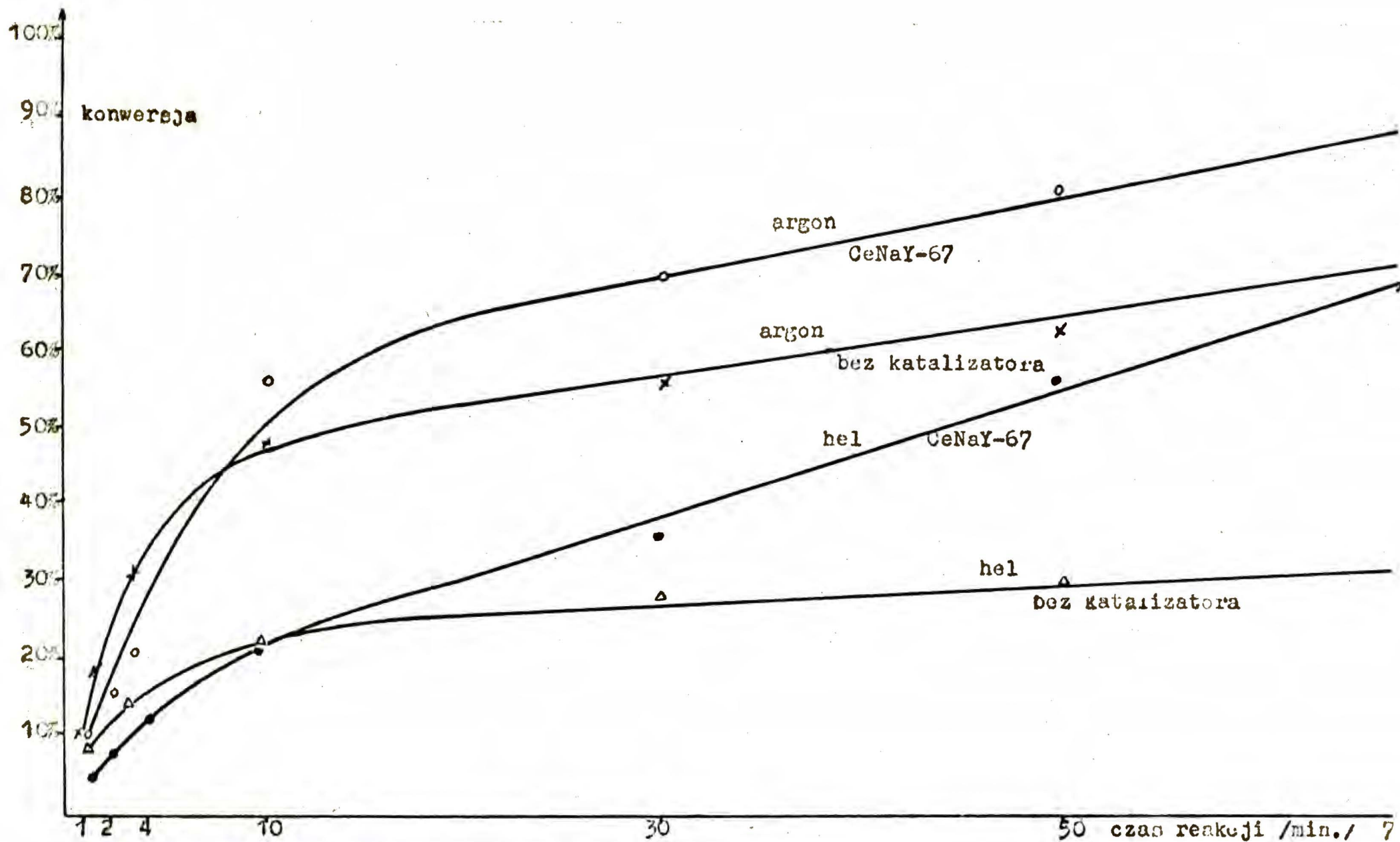
Wykres nr 16. Wydajność parafin w zależności od stopnia wymiany Na na Ce



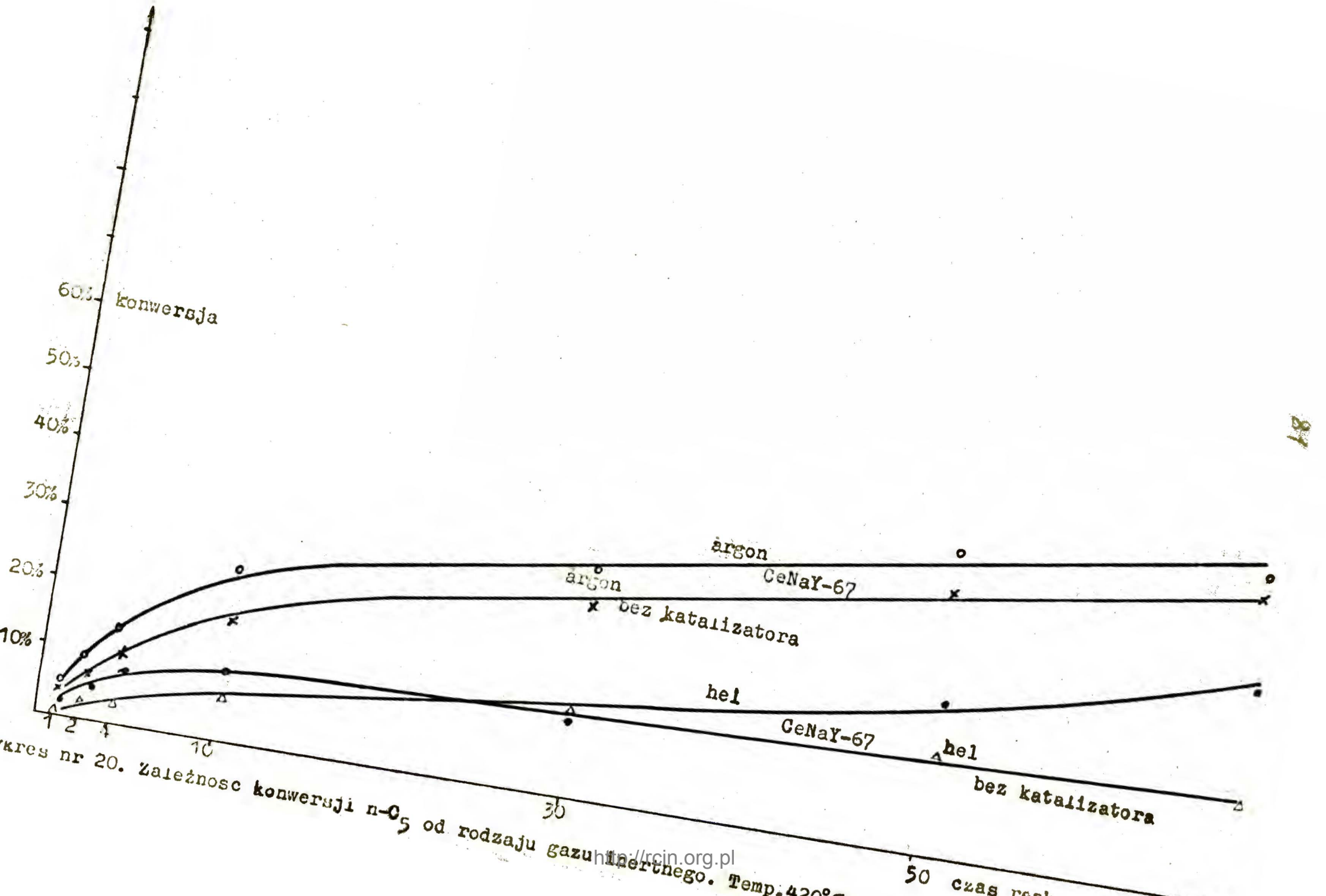
Wykres nr 17. Wydajność olefin w zależności od stopnia wymiany Na na Co.

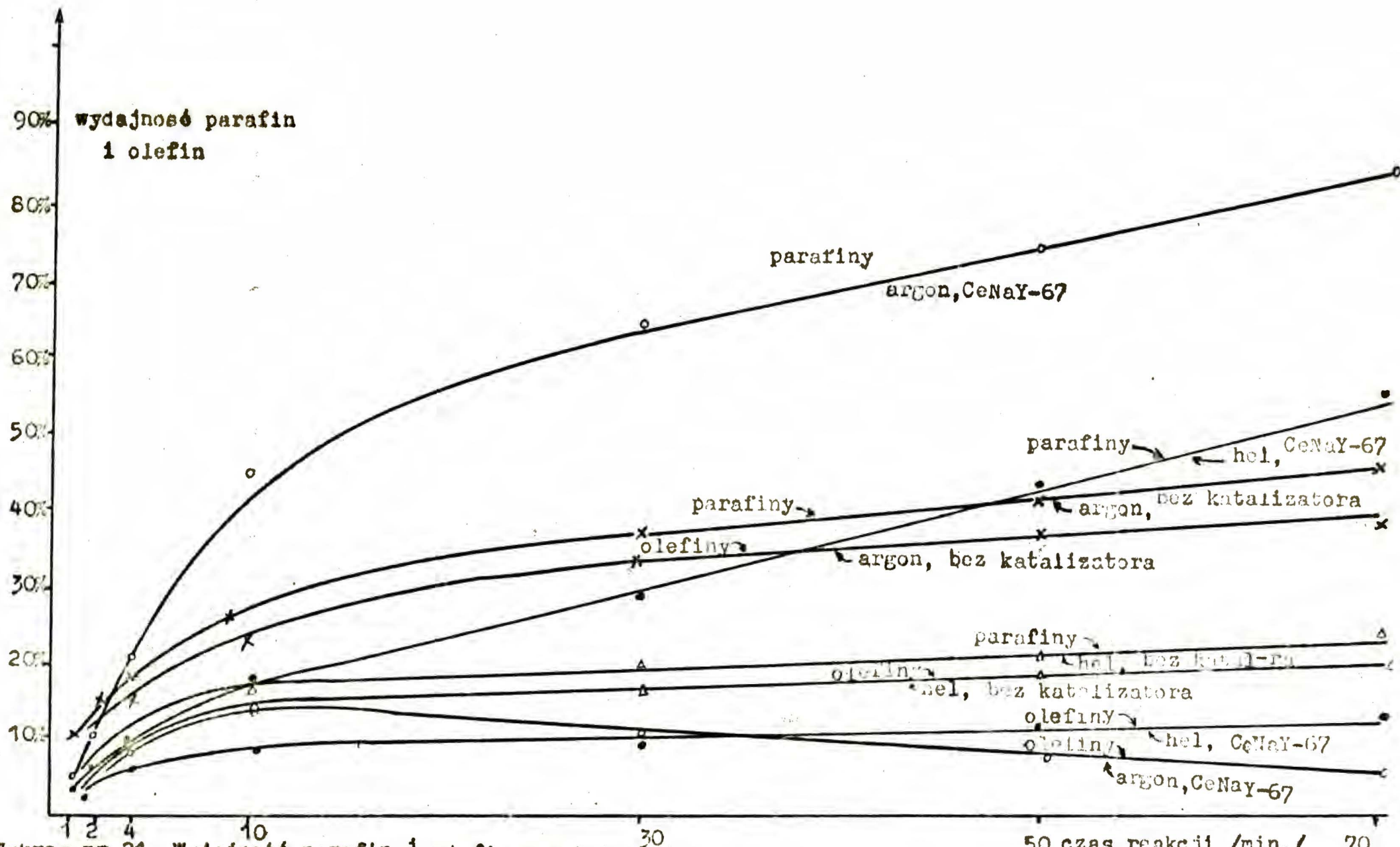


Wykres nr 18. Zależność konwersji $n-O_5$ od rodzaju gazu inertyjnego. Temp. $550^\circ C$.



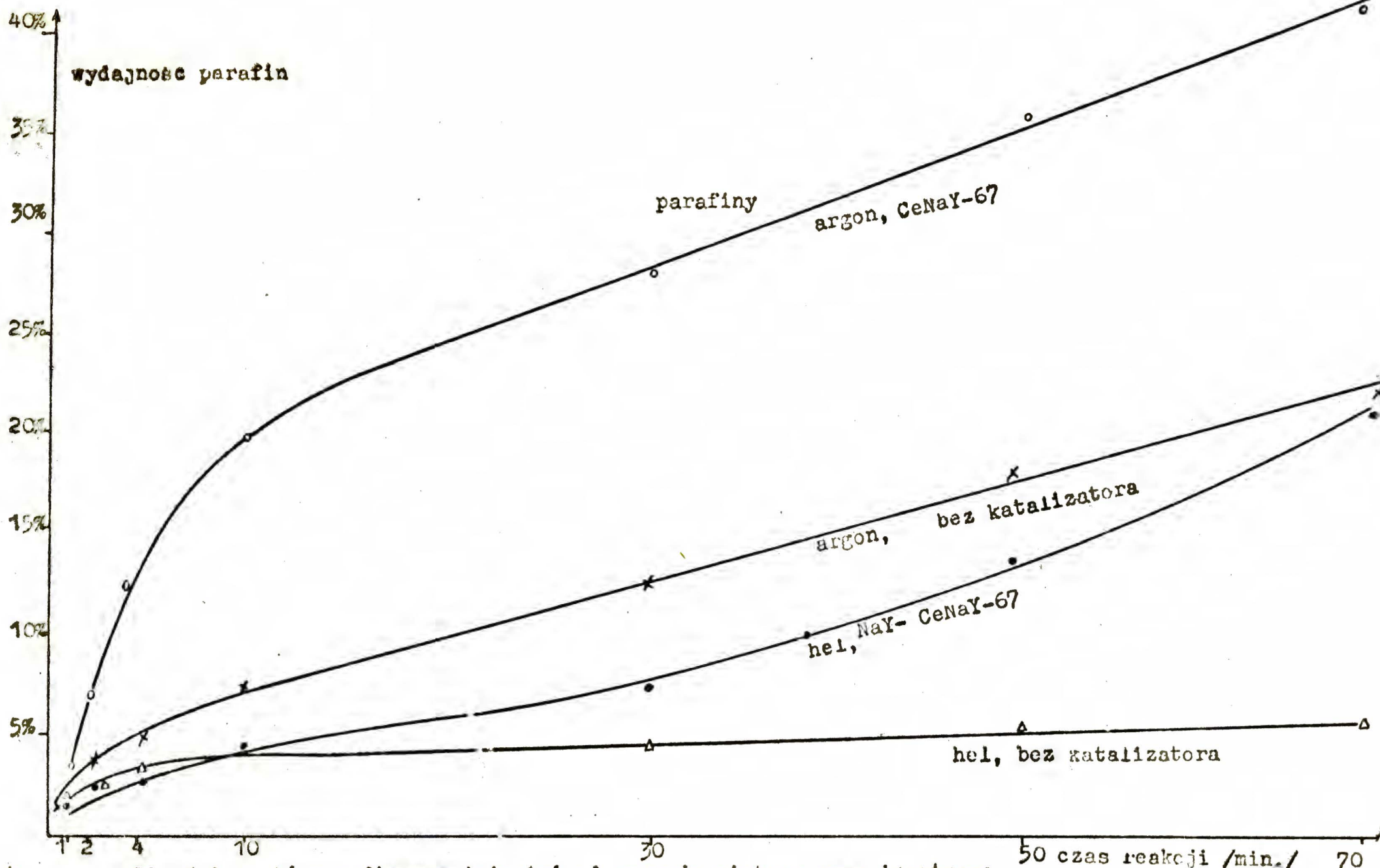
Wykres nr 19. Zależność konwersji n-C₅ od rodzaju gazu inertnego. Temp. 480°C.



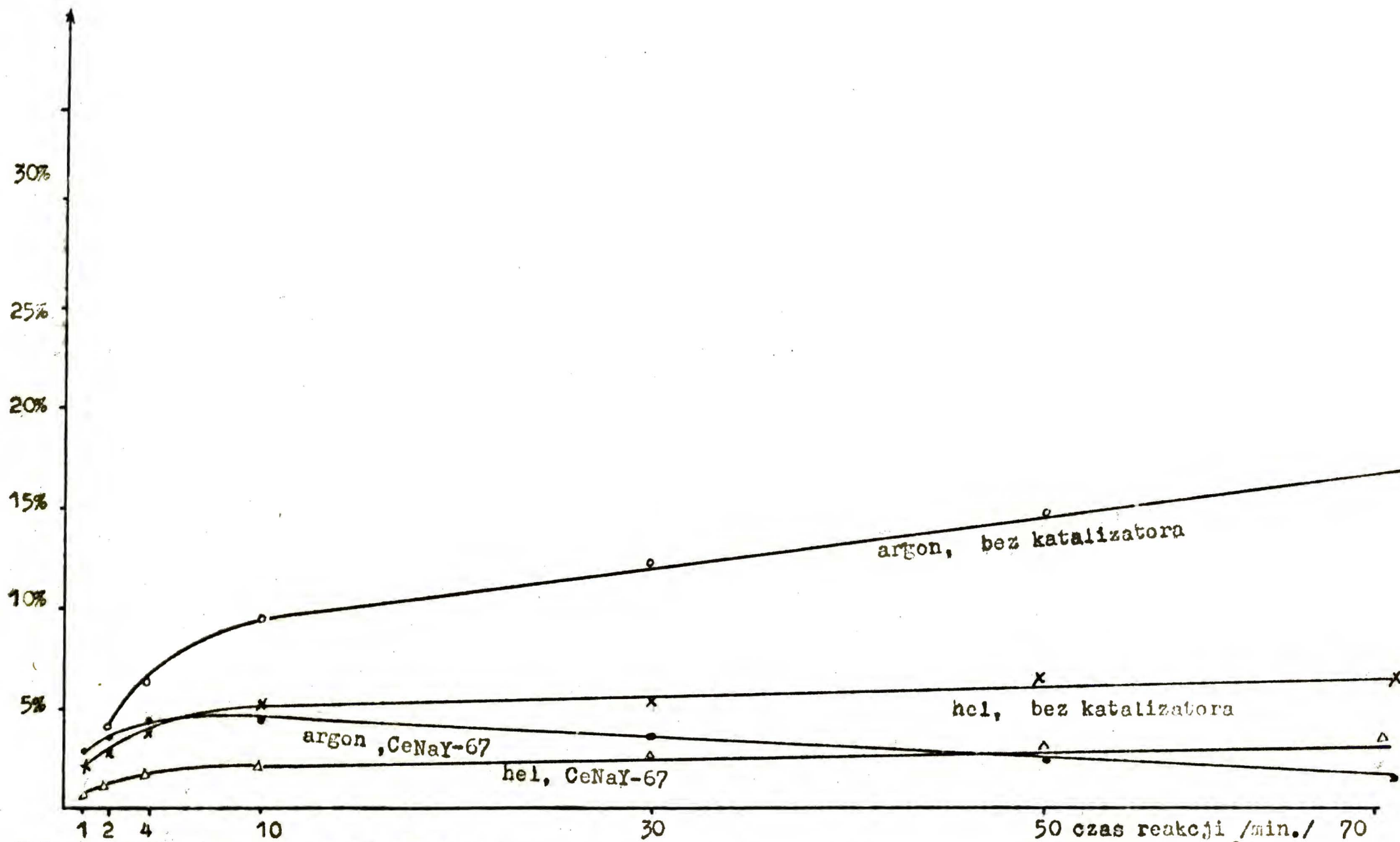


Wykres nr 21. Wydajność parafin i olefin w zależności od rodzaju użytego gazu inertejnego.

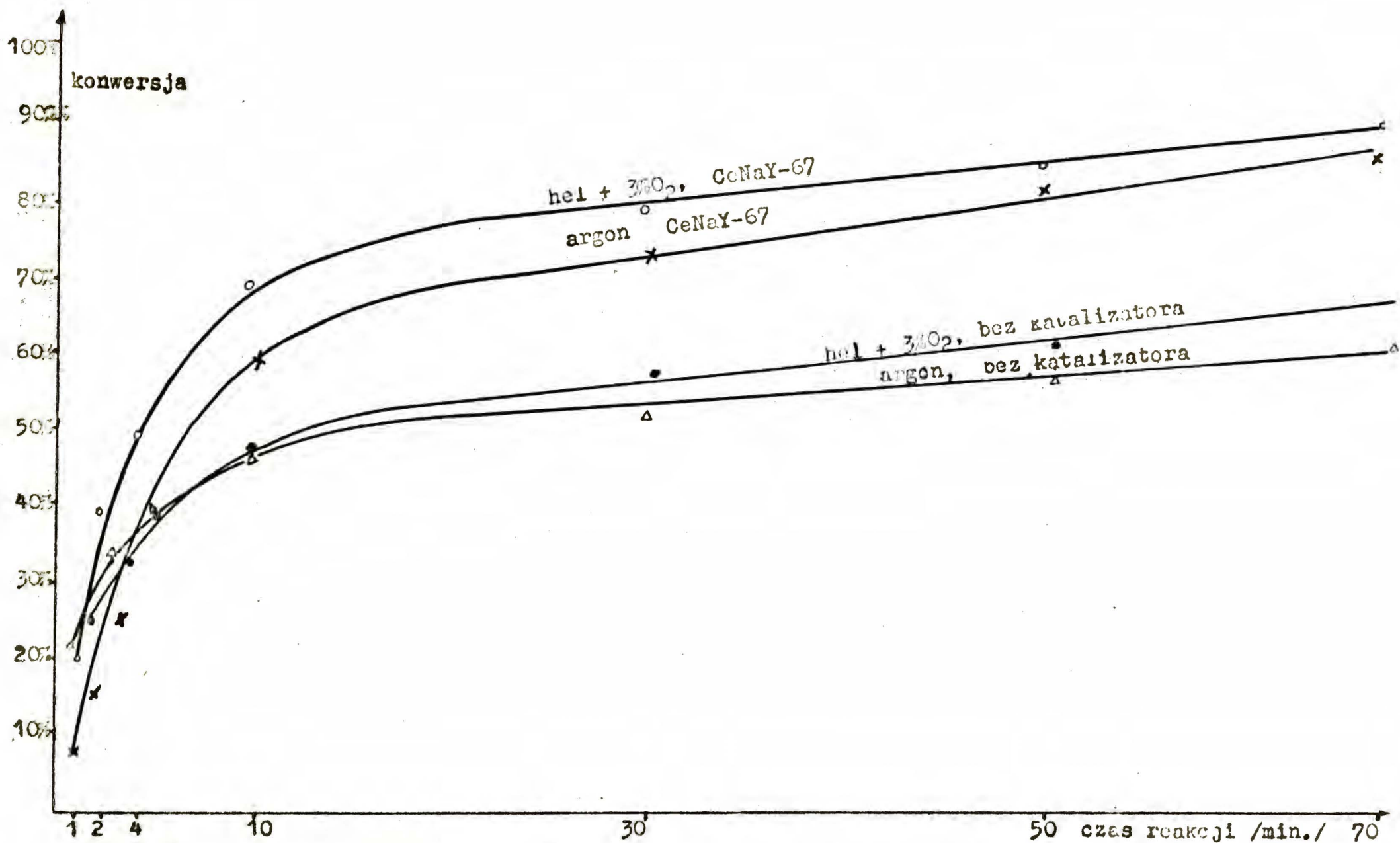
reakcji 480°C.



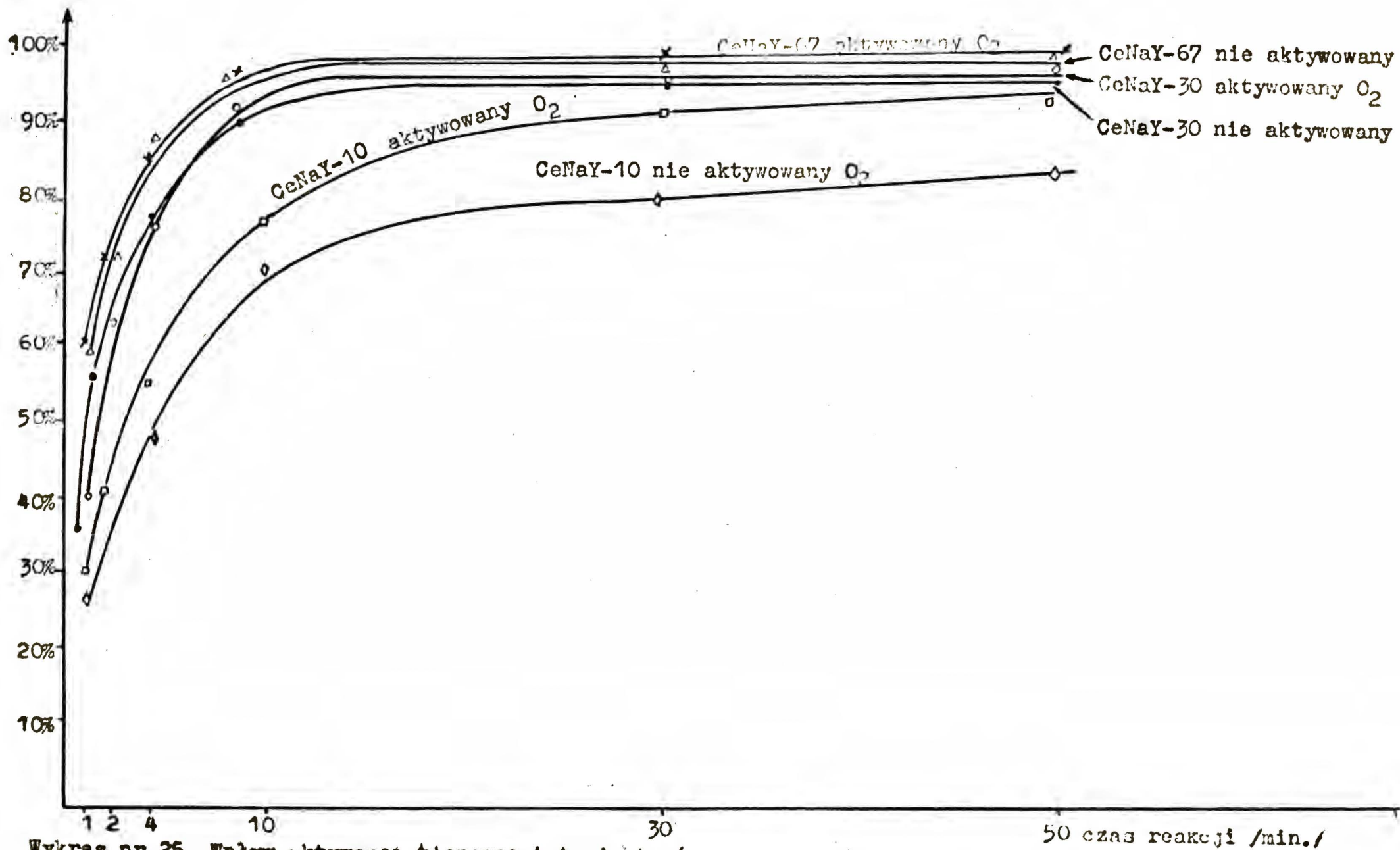
Wykres nr 22. Wydajność parafin w zależności od rodzaju użytego gazu inertyjnego. Temp. reakcji 420°C.



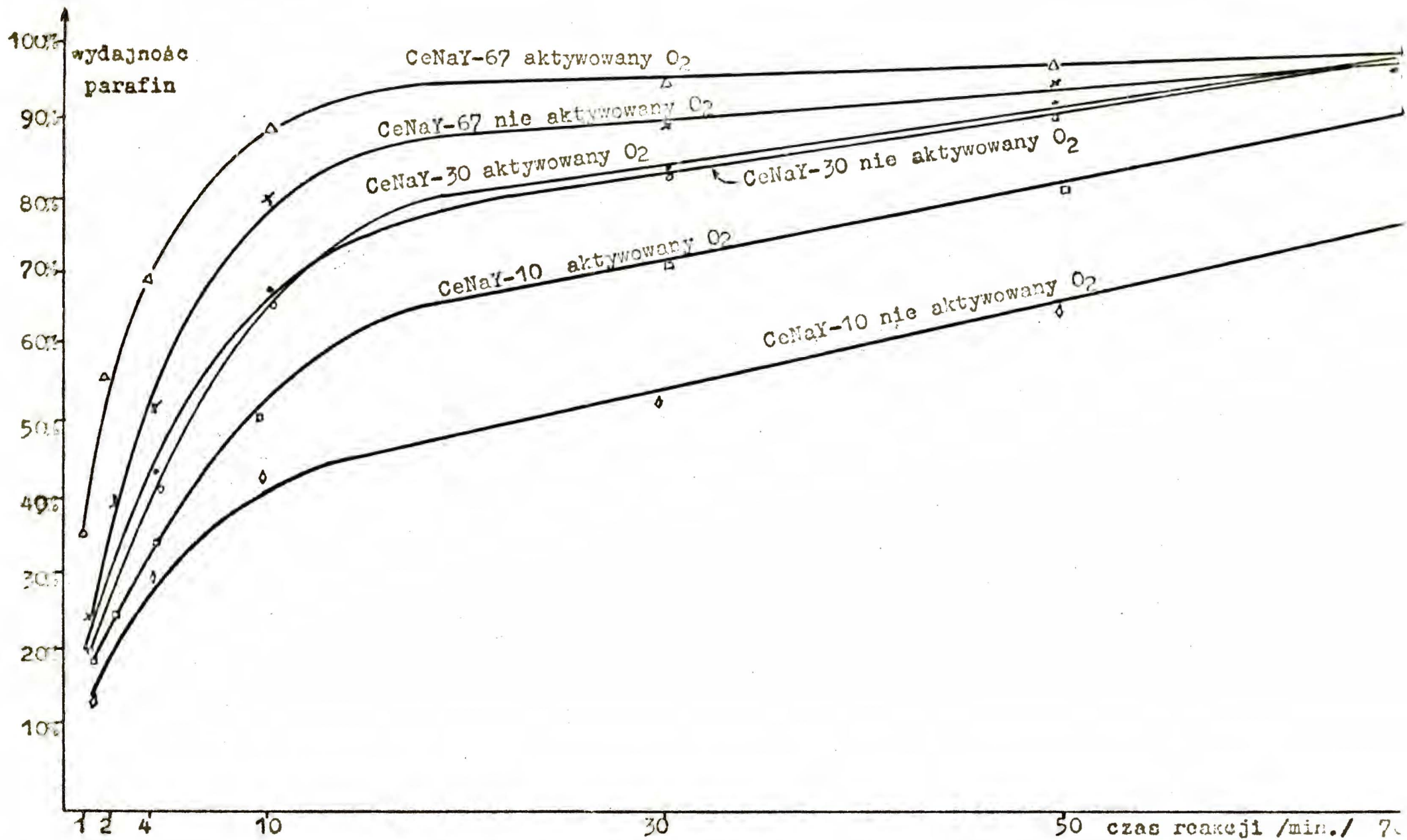
Wykres nr.23. Wydajność olefin w zależności od rodzaju użytego gazu inertynego. Temp.reakcji 420°C.



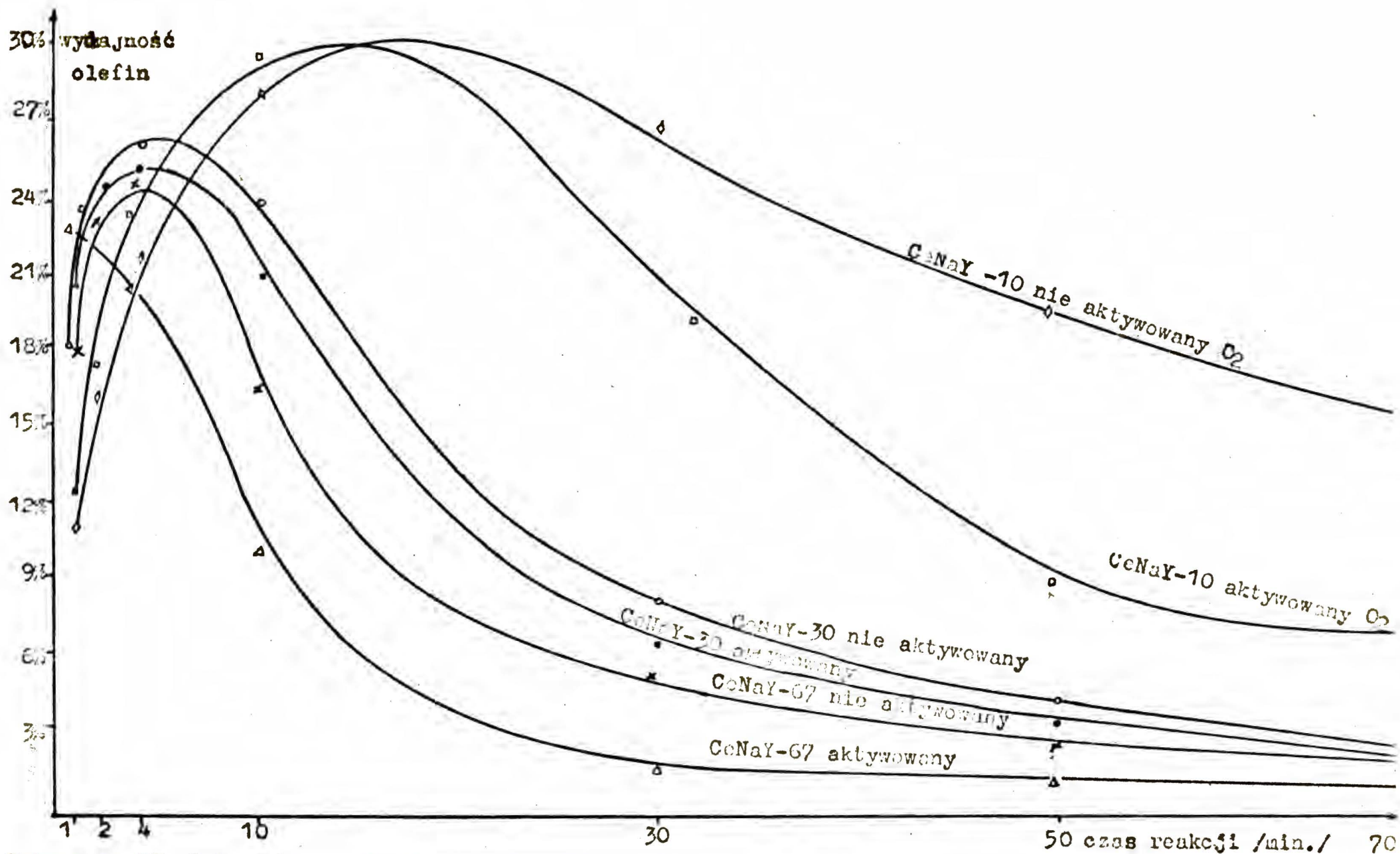
Wykres nr 24. Porównanie konwersji n-C₅ w obecności argonu i helu + 3% O₂. Temp. reakcji 480°C.



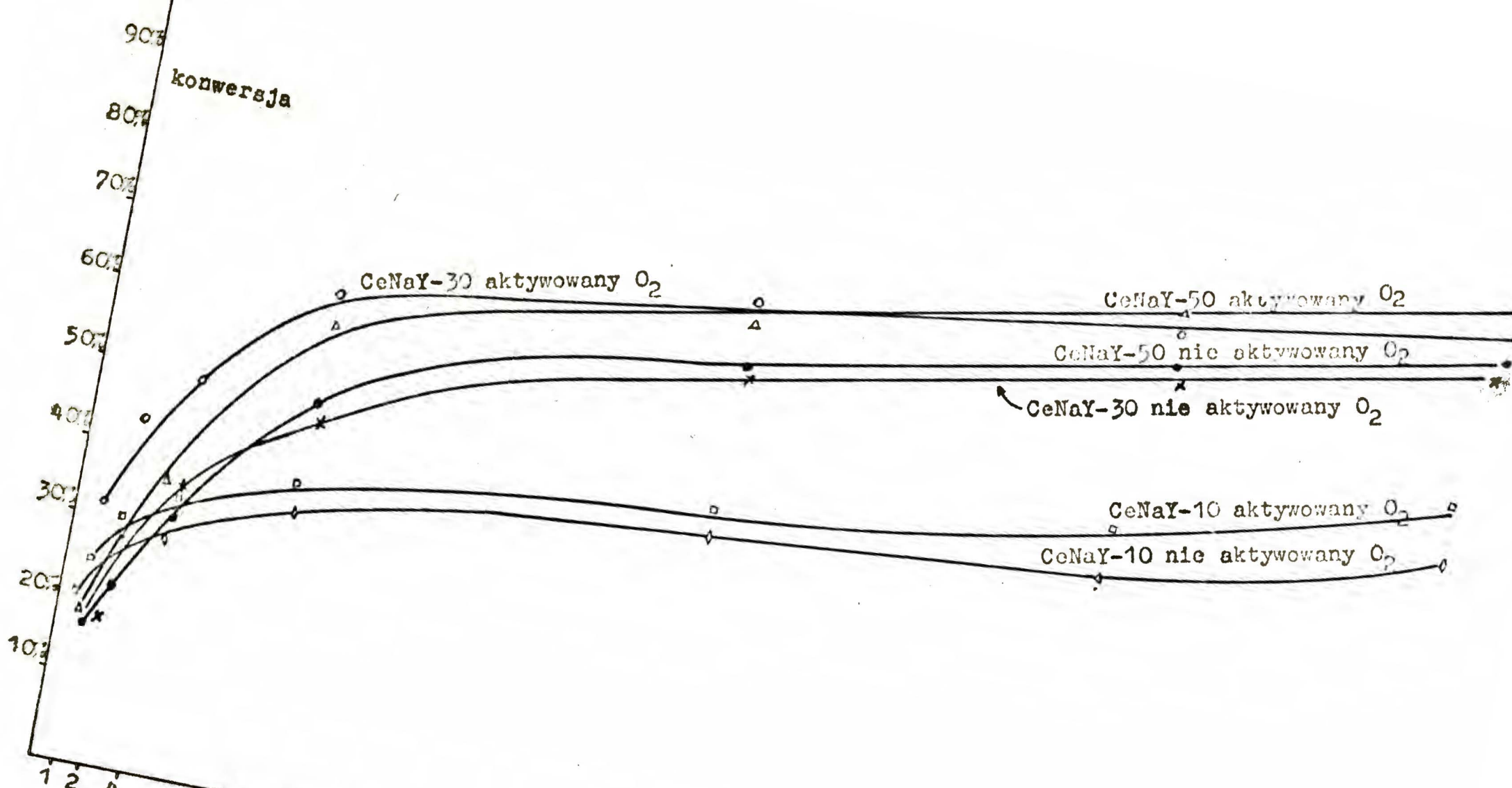
Wykres nr 25. Wpływ aktywacji tlenowej katalizatorów na konwersję n-C₅. Temp.reakcji 550°C.



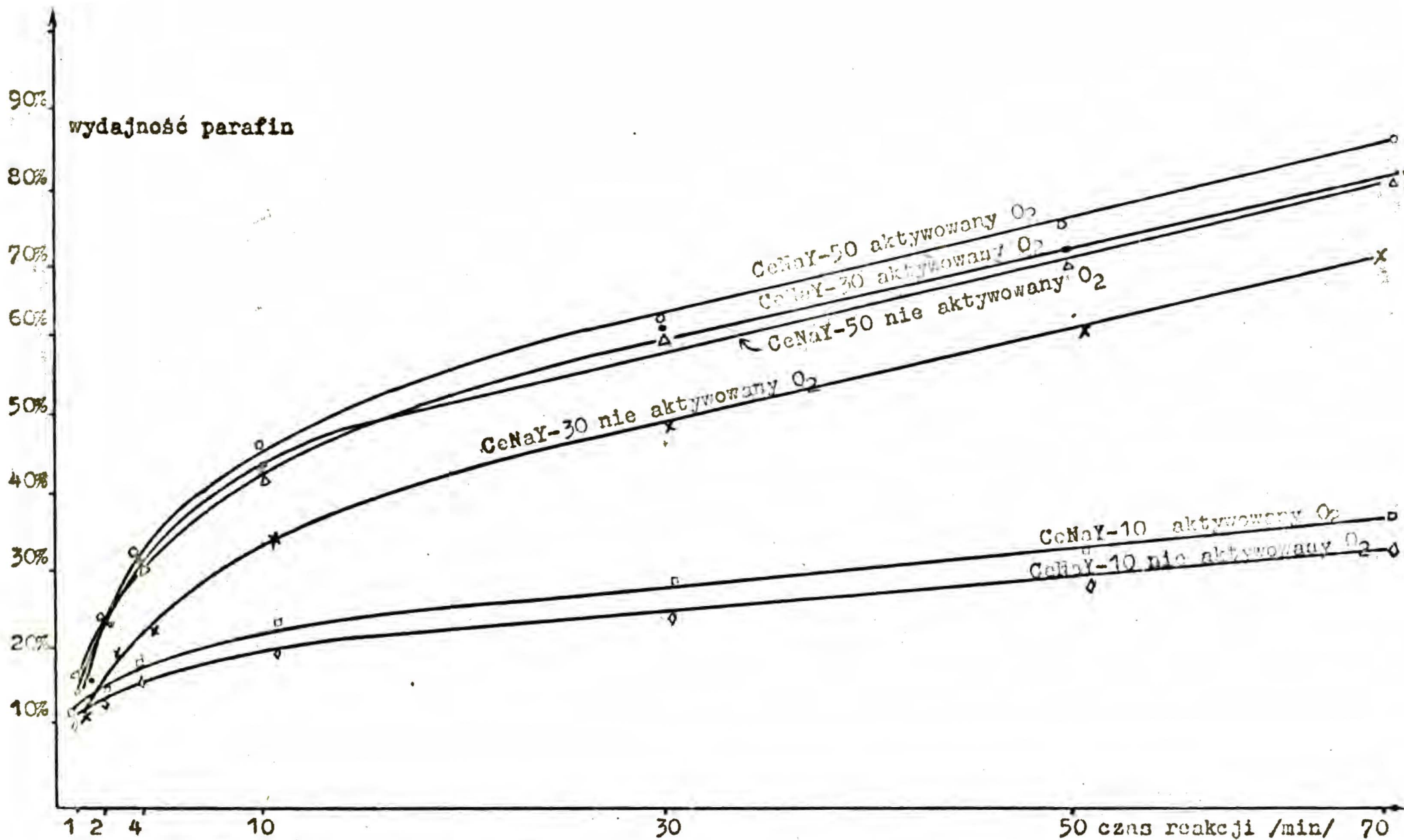
Wykres nr 26. Wpływ aktywacji tlenowej katalizatorów na wydajność parafin. Temp. reakcji 550°C.



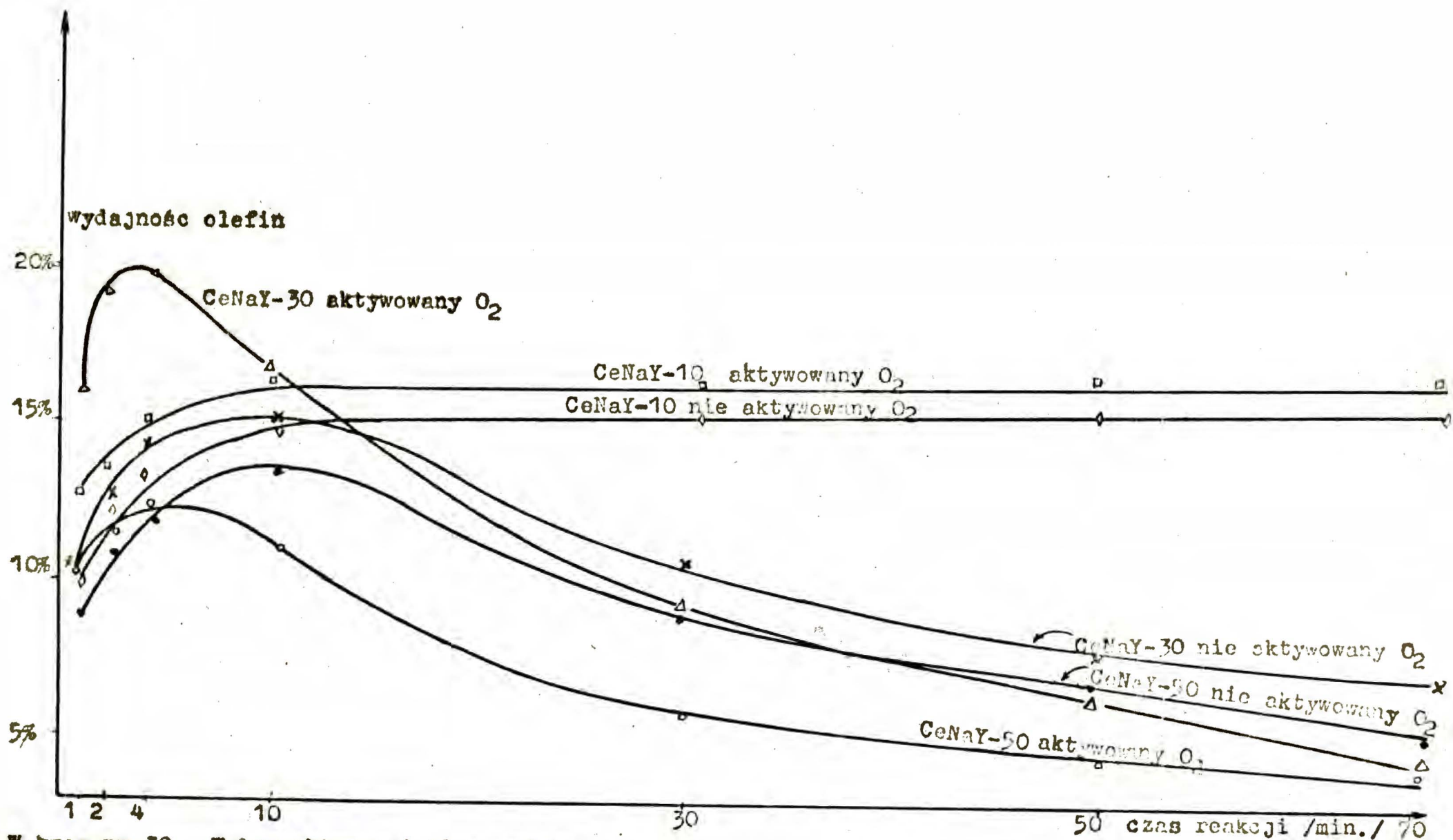
Wykres nr 27. Wpływ aktywacji tlenowej katalizatorów na wydajność olefin. Temp.reakcji 550°C.



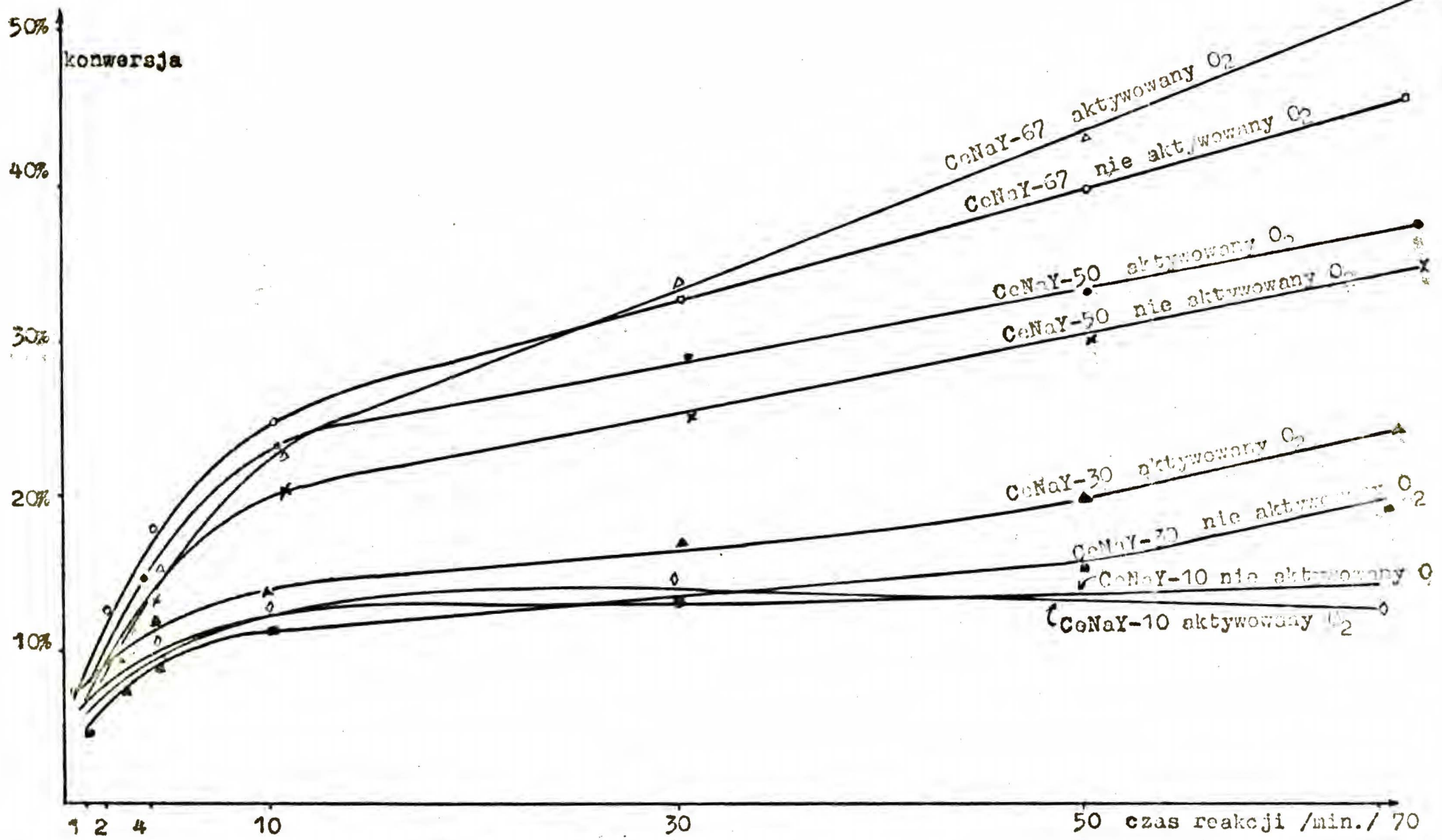
Wykres nr 28. Wpływ aktywacji katalizatorów tlenem, na konwersję n-C₅. Temp. reakcji 40°C. 50 czas reakcji /min./ 70



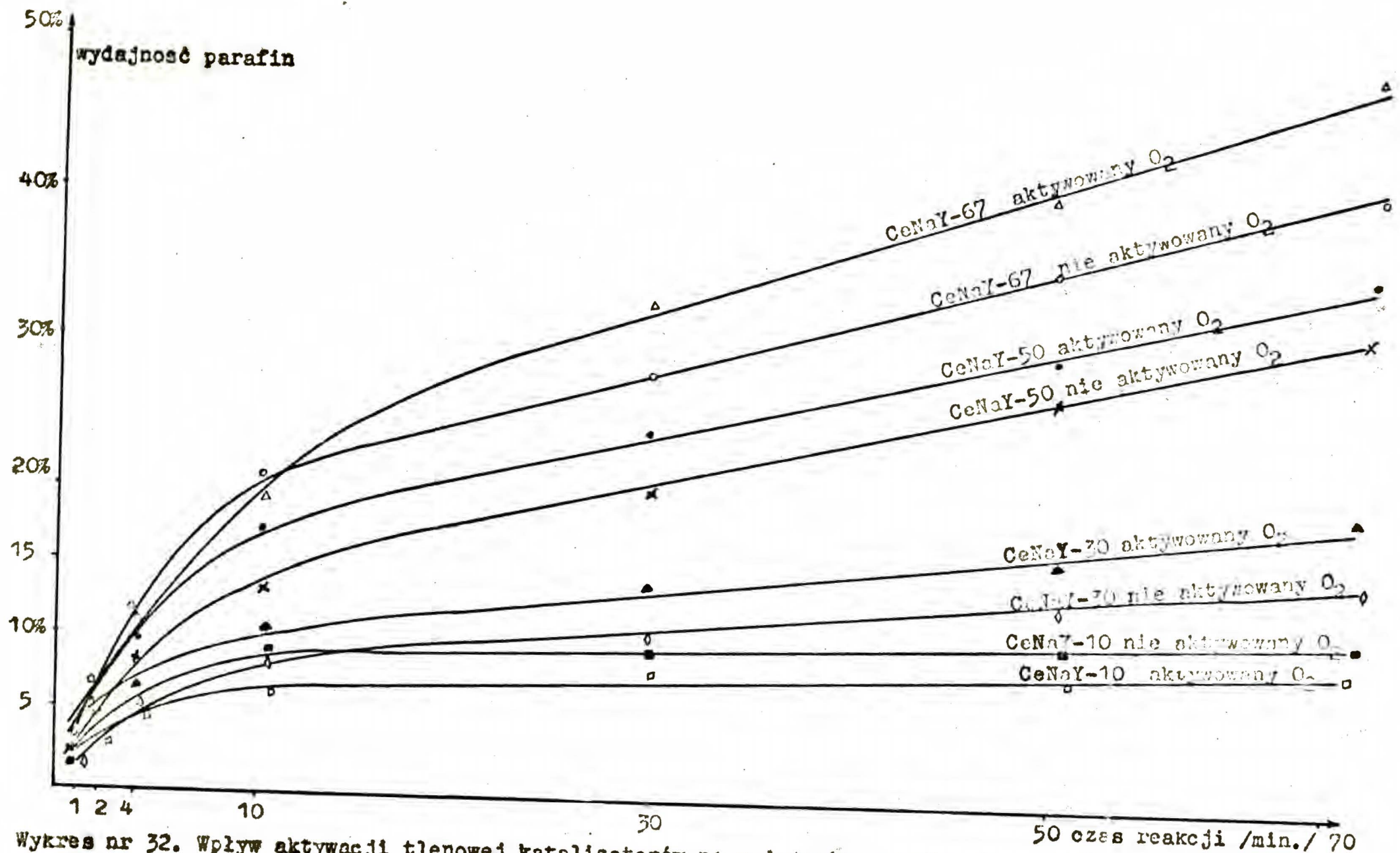
Wykres nr 29. Wpływ aktywacji tlenowej katalizatorów na wydajność parafin. Temp.reakcji 480°C.



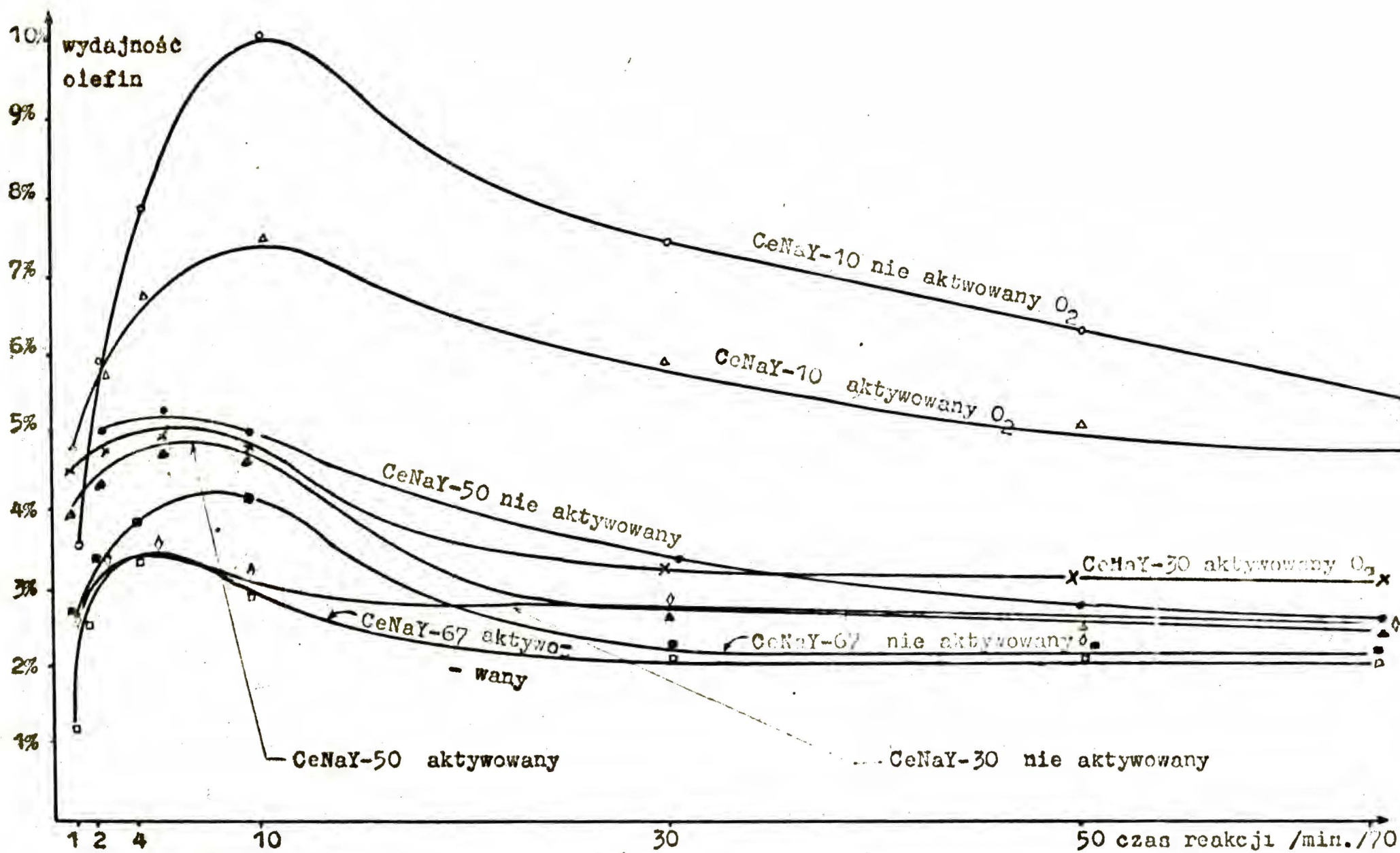
Wykres nr 30. Wpływ aktywacji tlenowej katalizatorów na wydajność olefin. Temp. reakcji 480°C.



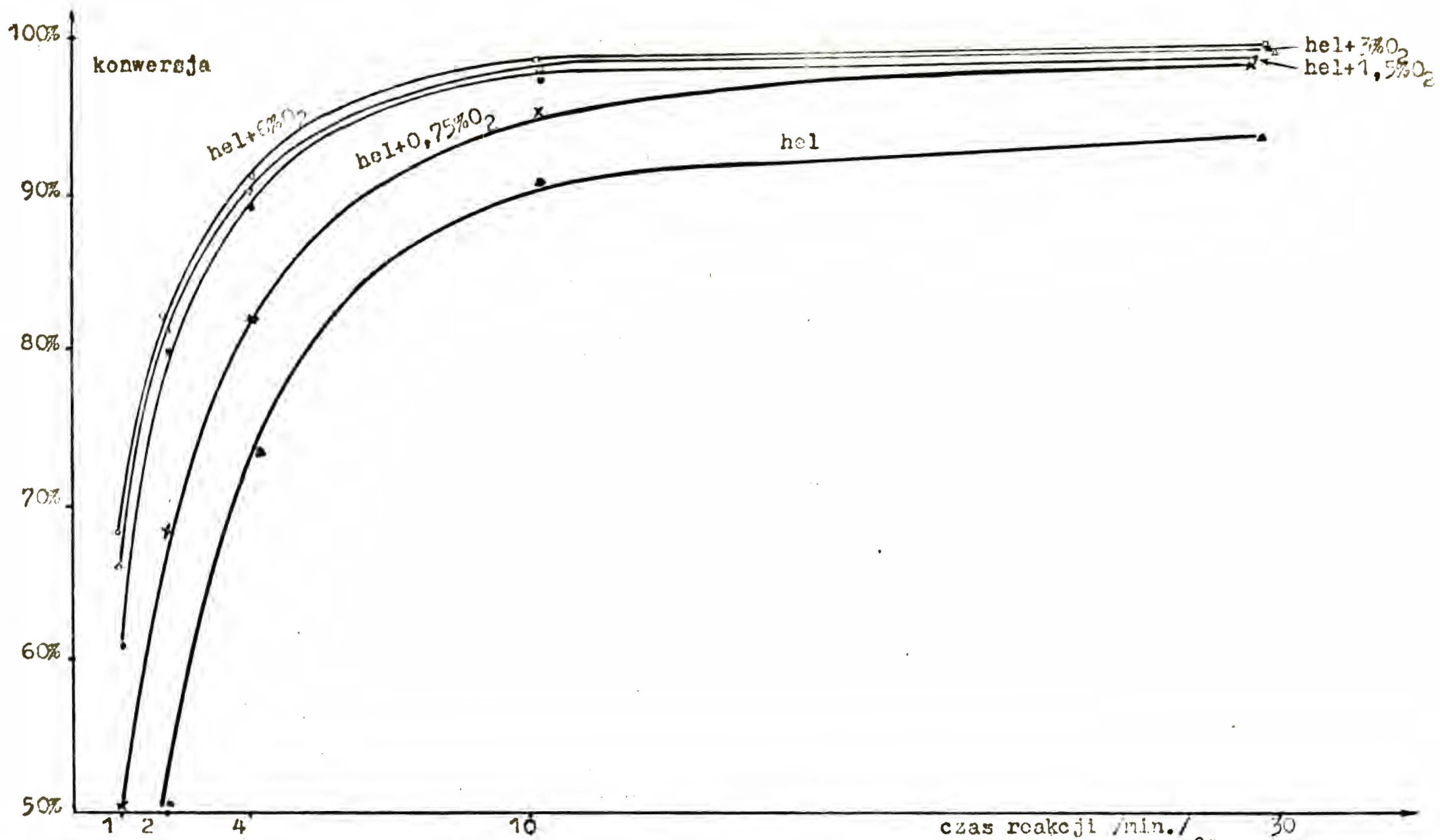
Wykres nr 31. Wpływ aktywacji tlenowej katalizatorów na konwersję n-C₅. Temp. 420°C.



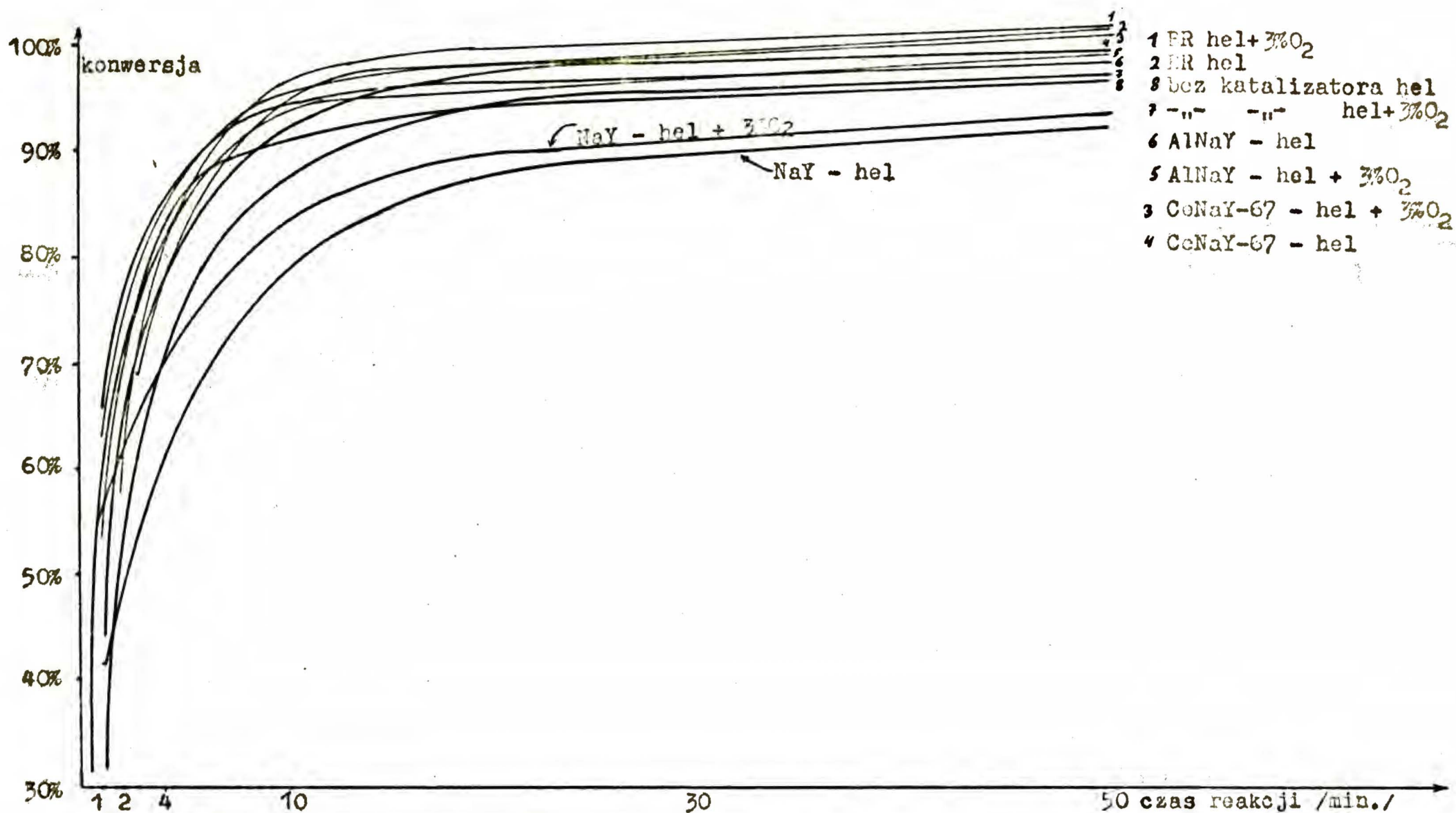
Wykres nr 32. Wpływ aktywacji tlenowej katalizatorów na wydajność parafin. Temp. 420°C.



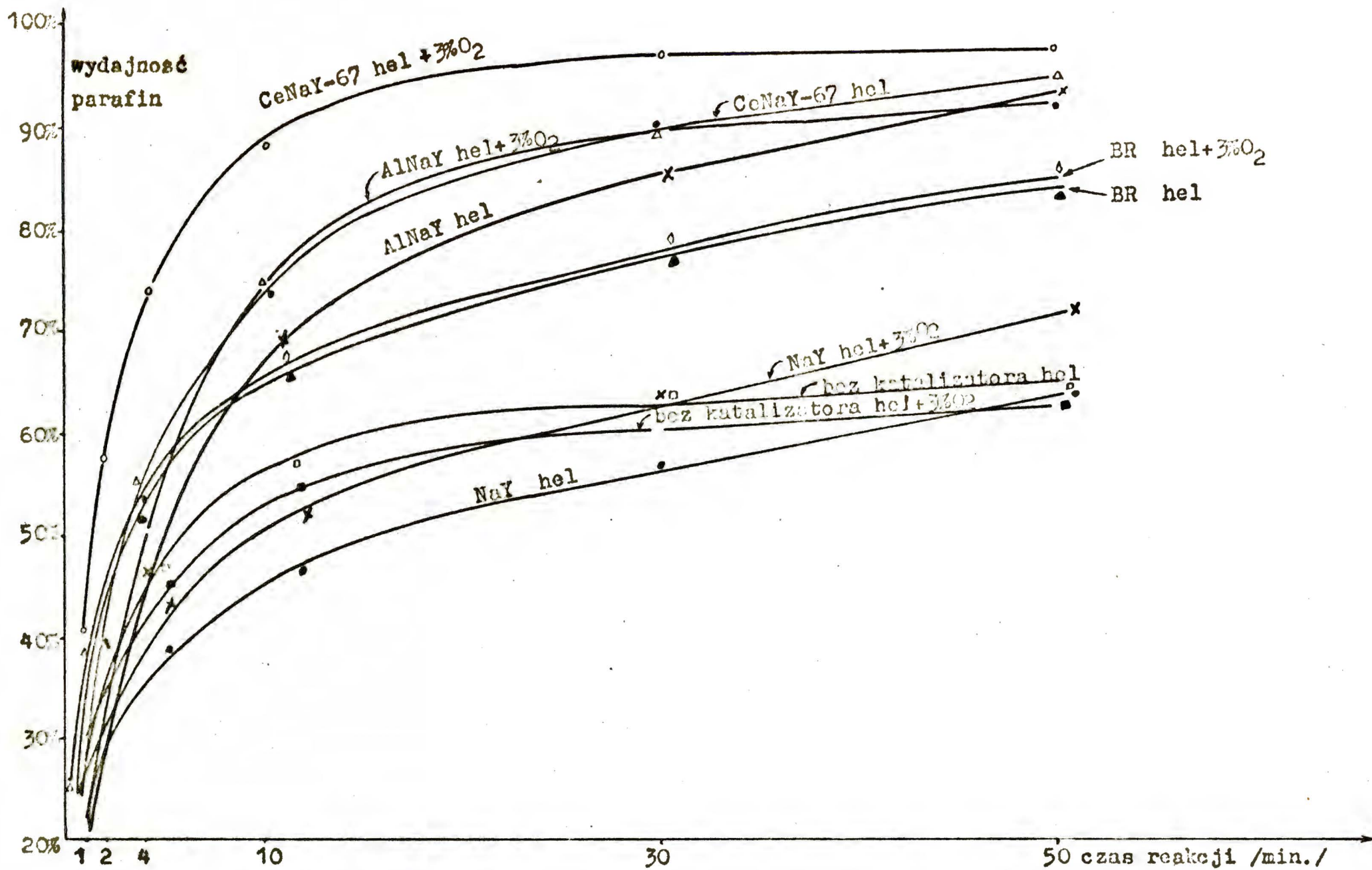
Wykres nr 33. Wpływ aktywacji tlenowej katalizatorów na wydajność olefin. Temp. reakcji 420°C.



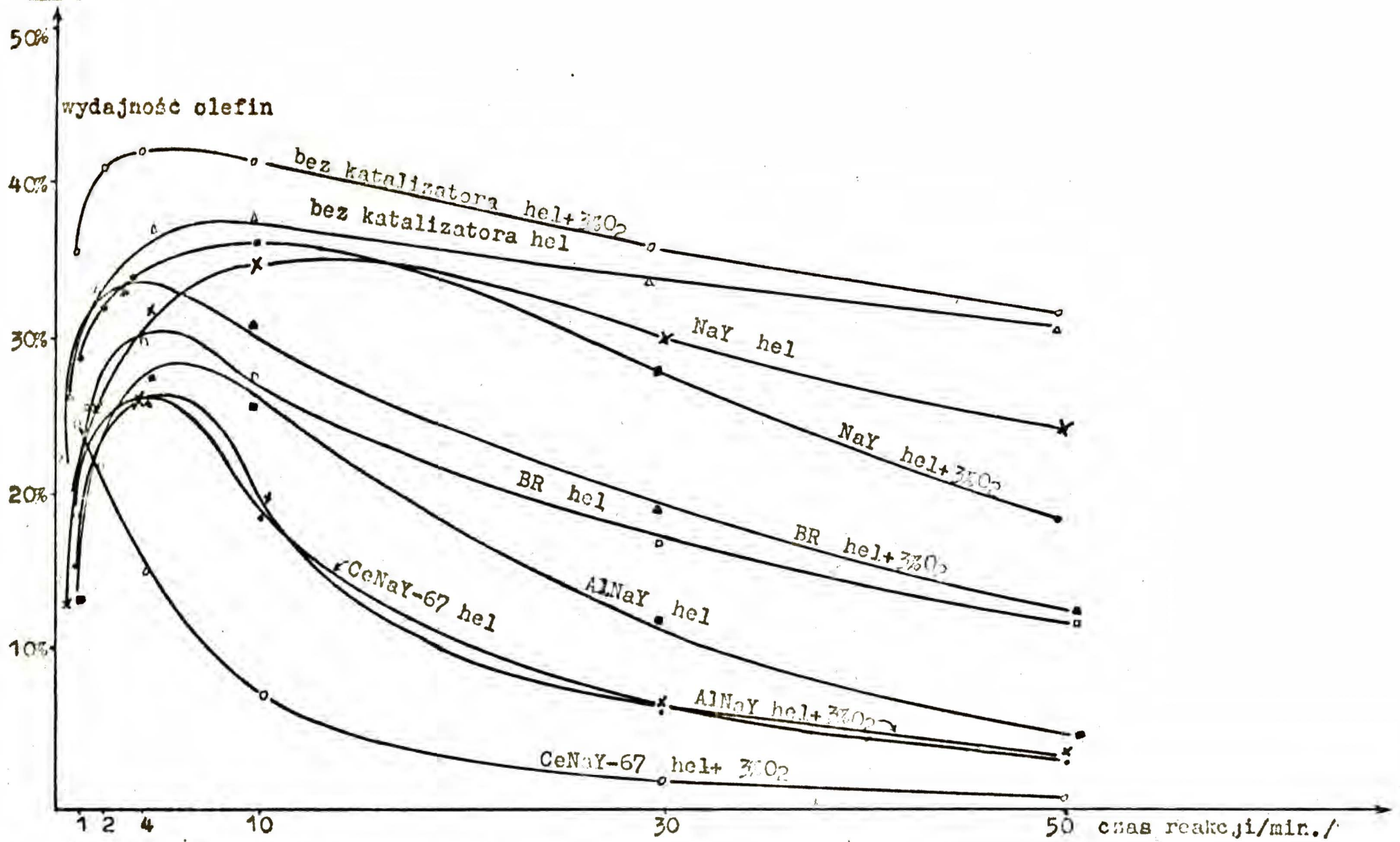
Wykres nr 34. Wpływ ilości tlenu na pirolizę n-C₅. Katalizator CeNaY-67. Temp. reakcji 550°C.



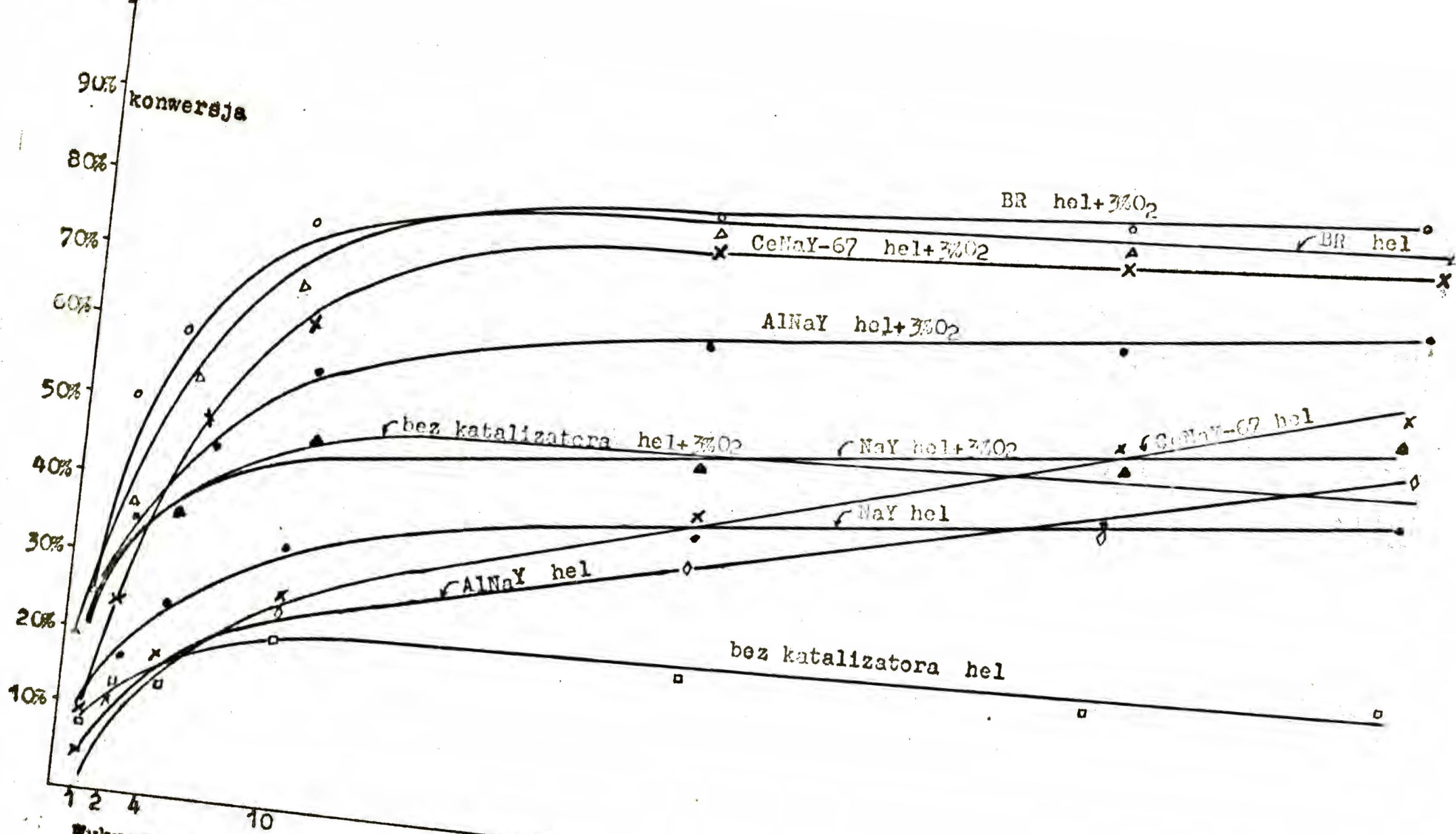
Wykres nr 35. Wpływ dodatku tlenu do gazu inertnego na konwersję n-C₅. Temp.reakcji 550°C.



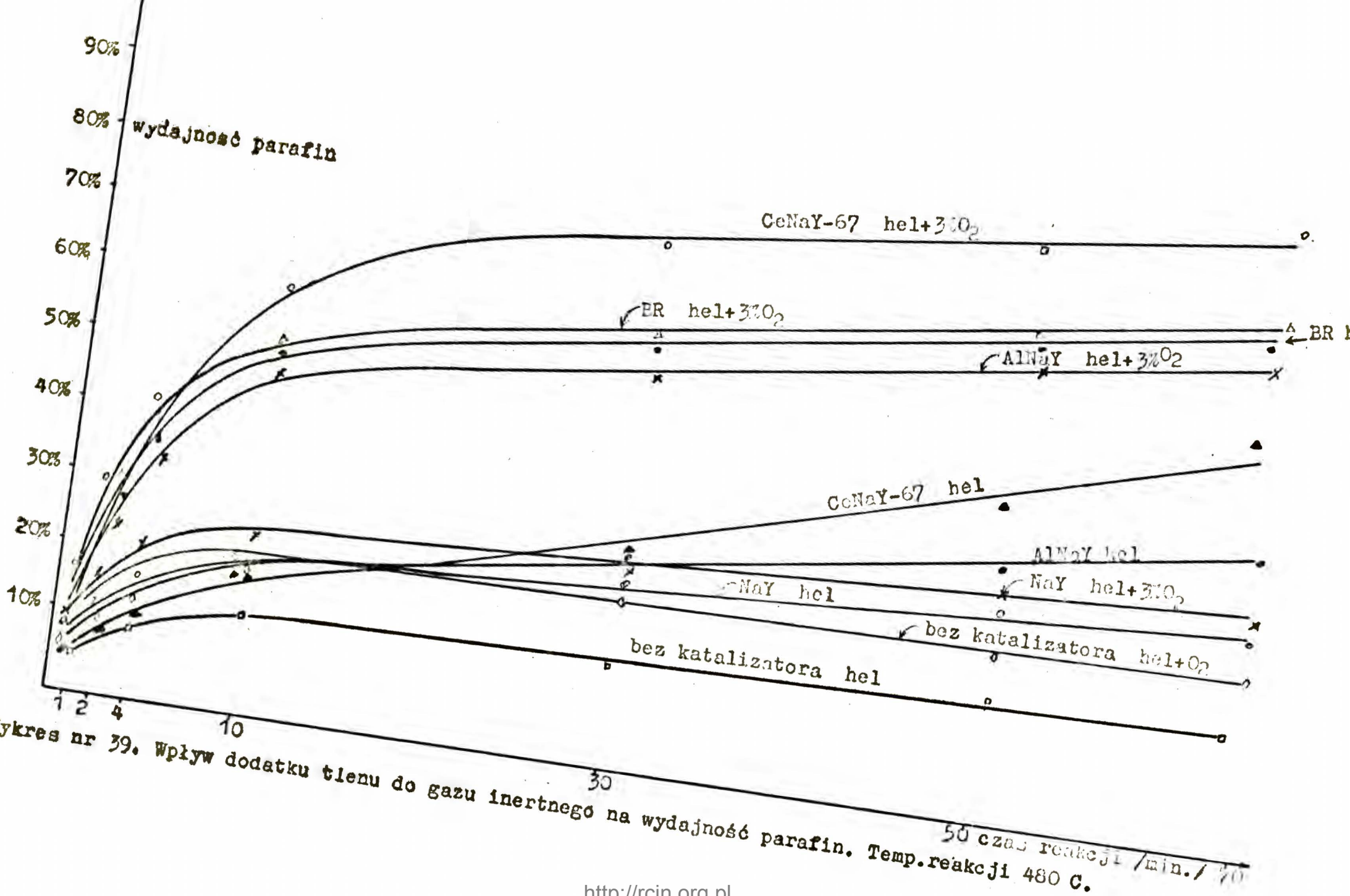
Wykres nr 36. Wpływ dodatku tlenu do gazu inertnego na wydajność parafin. Temp. reakcji 550°C.

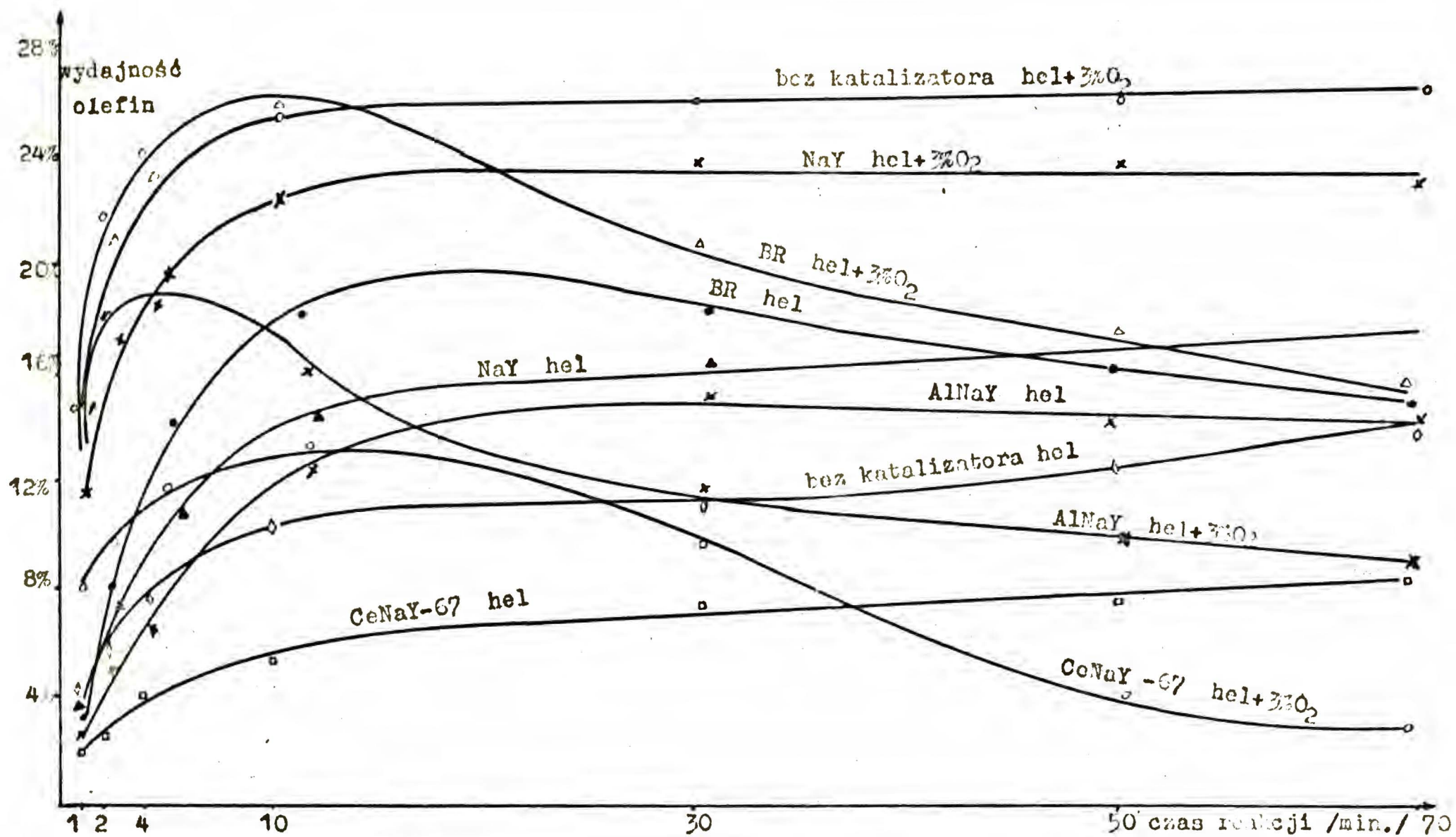


Wykres nr 37. Wpływ dodatku tlenu do gazu inercyjnego na wydajność olefin. Temp.reakcji 550°C.

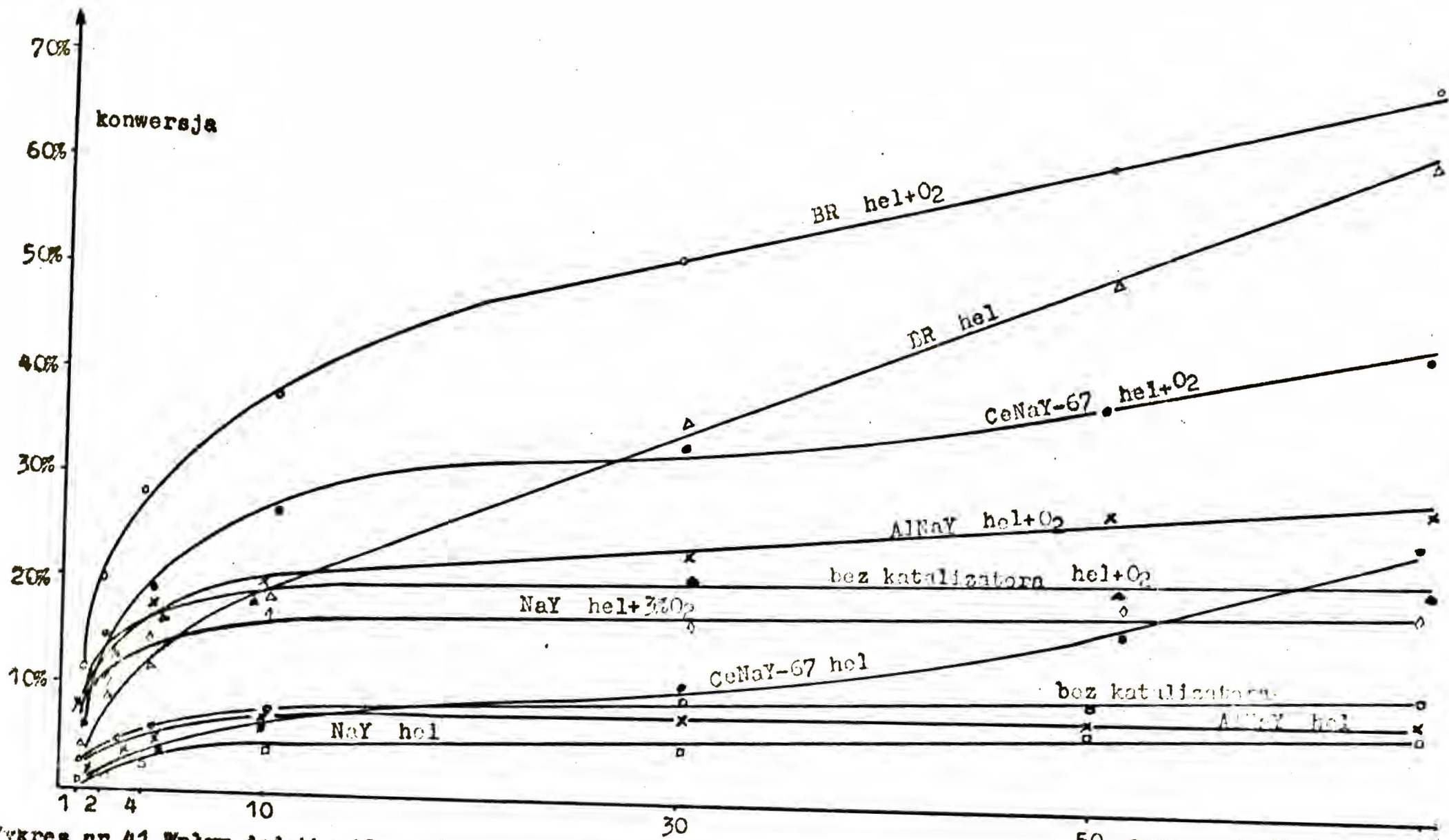


Wykres nr 38. Wpływ dodatku tlenu do gazu inertnego /helu/ na konwersję n-C₅. Temp. reakcji 450°C. 50 czas reakcji /min./ 70

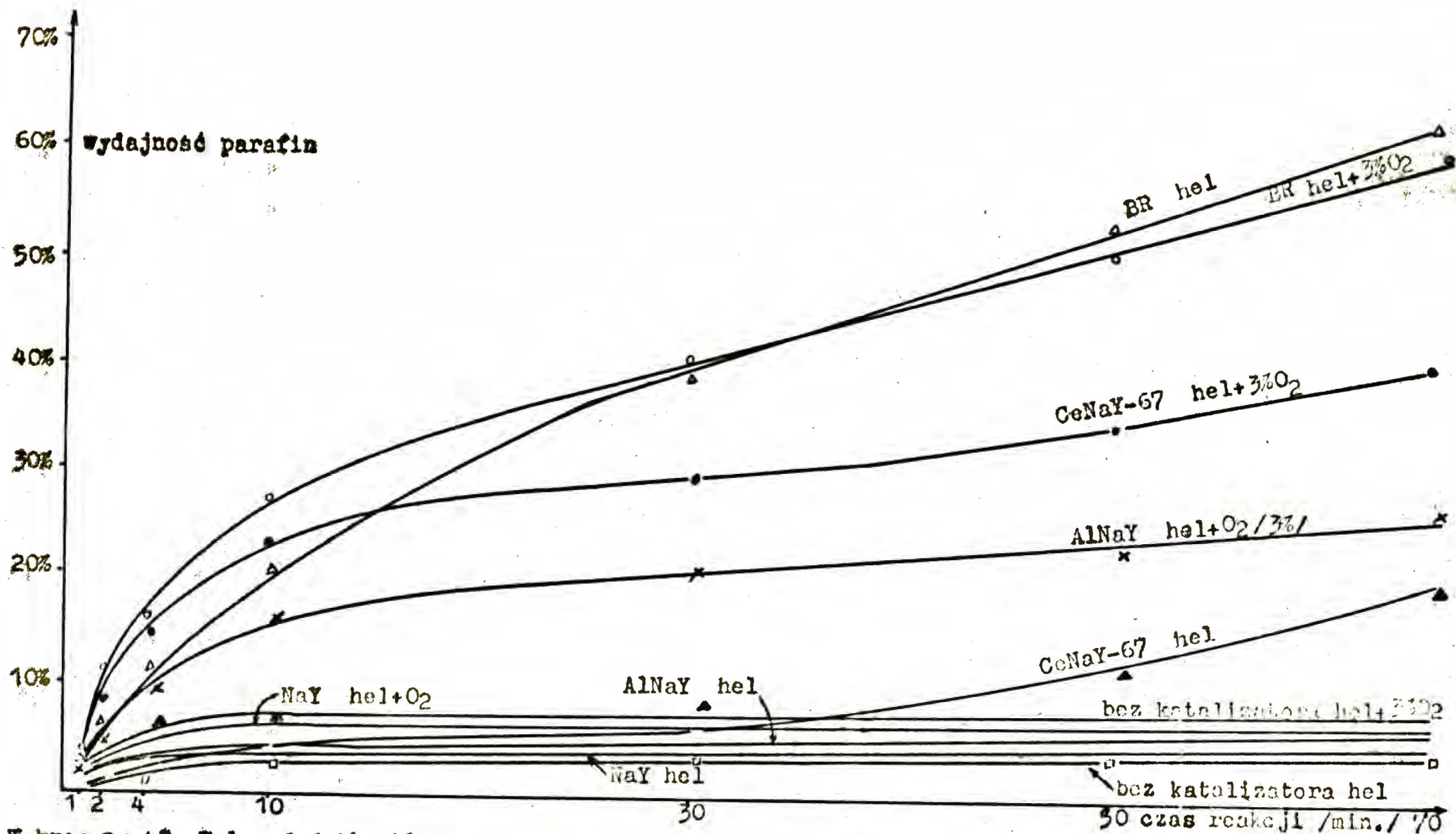




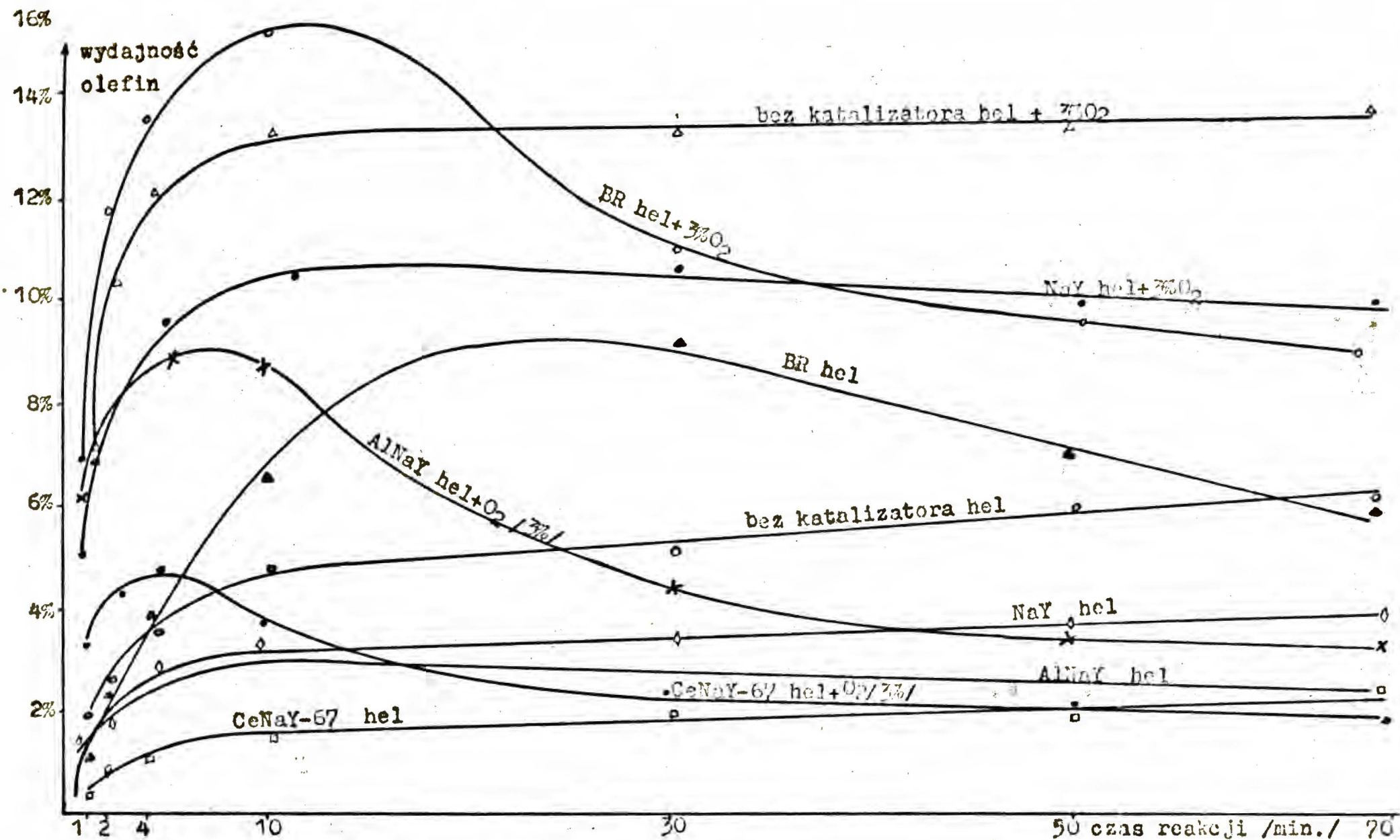
Wykres nr 40. Wpływ dodatku tlenu do gazu inertnego /helu/ na wydajność olefin. Temp. reakcji 480°C.



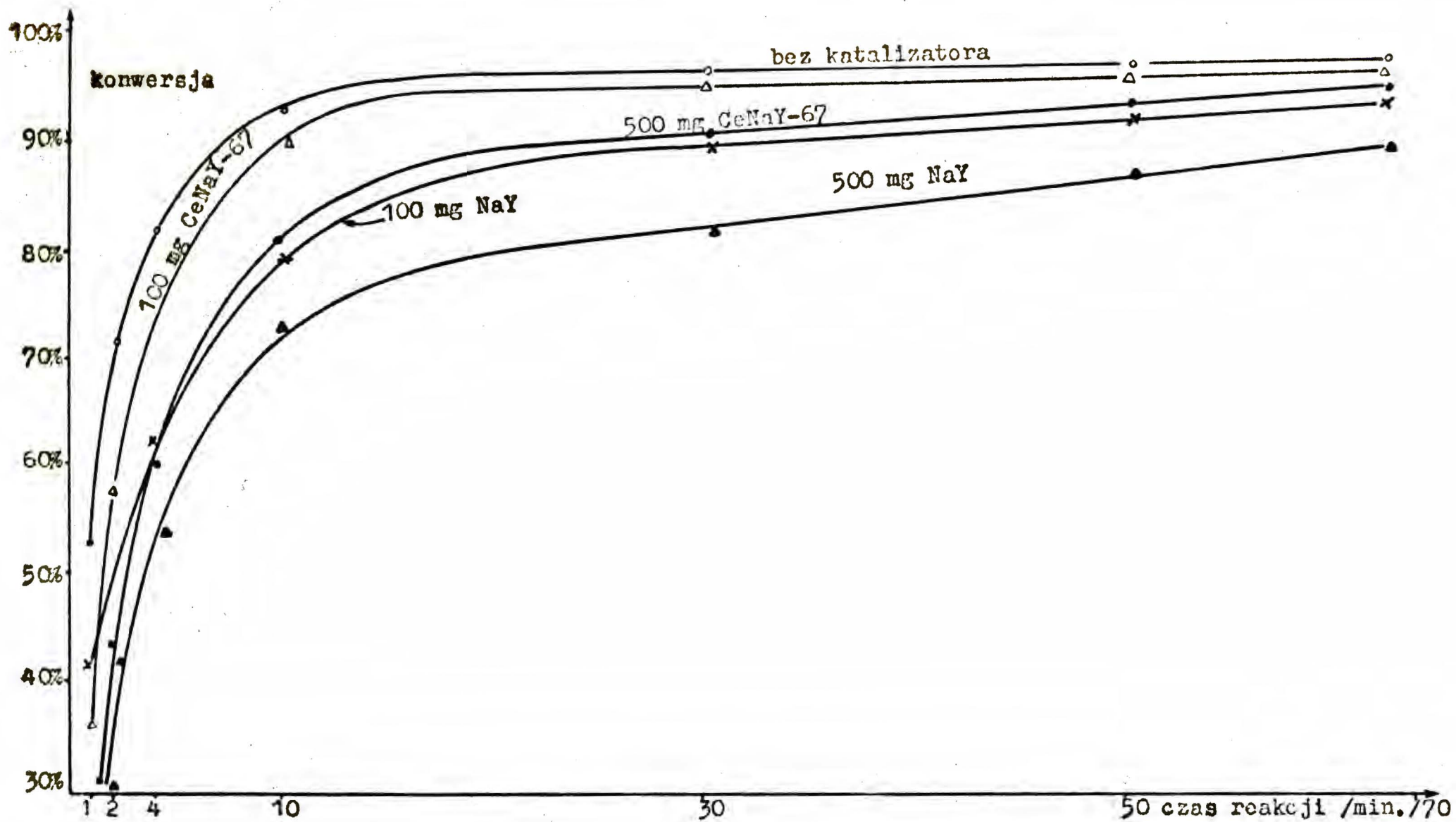
Wykres nr 41. Wpływ dodatku tlenu do gazu inertnego /helu/ na konwersję n-C₅. Temp. reakcji 420°C.



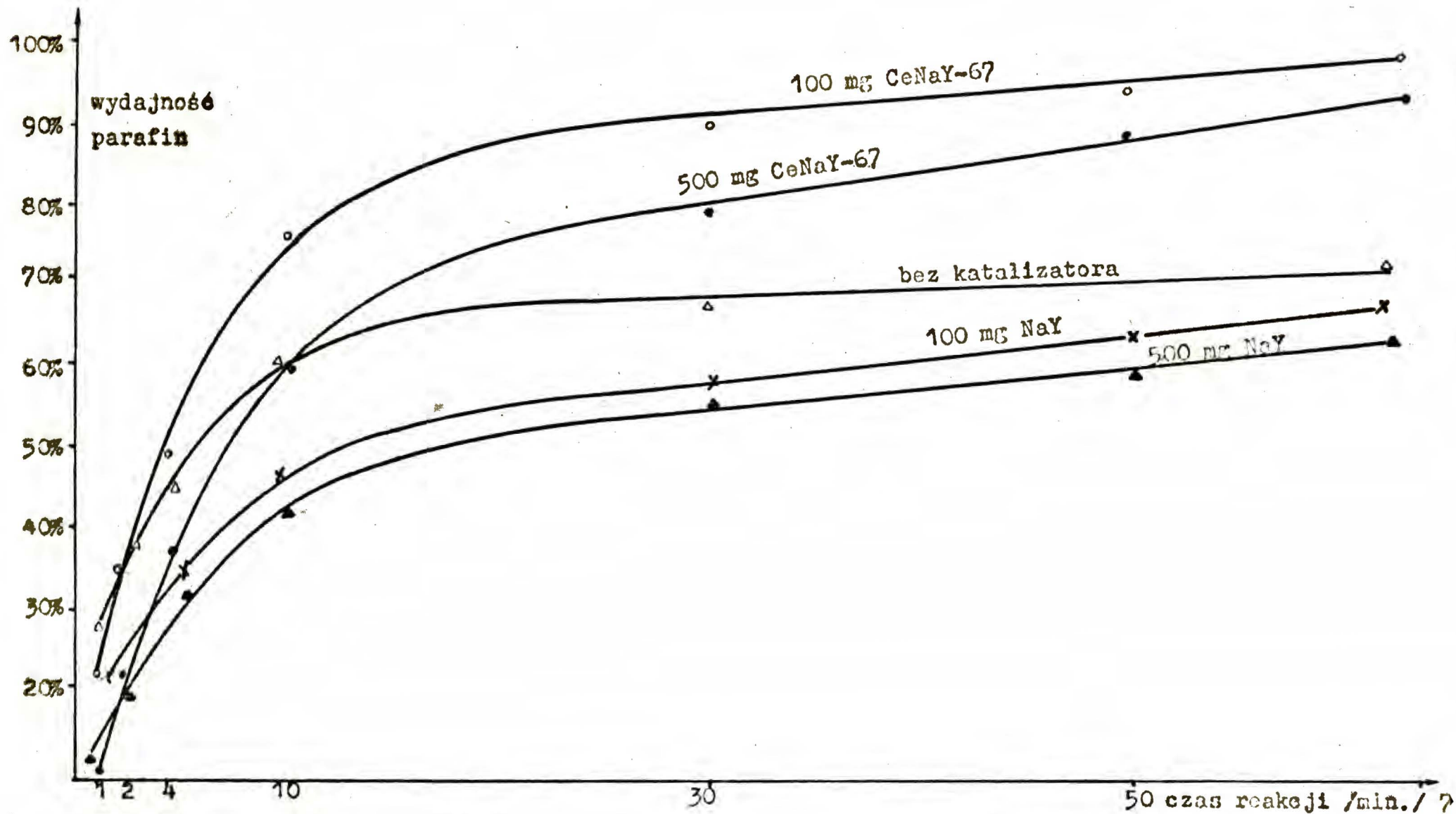
Wykres nr 42. Wpływ dodatku tlenu do gazu inertyjnego /helu/ na wydajność parafin. Temp. reakcji 420°C.



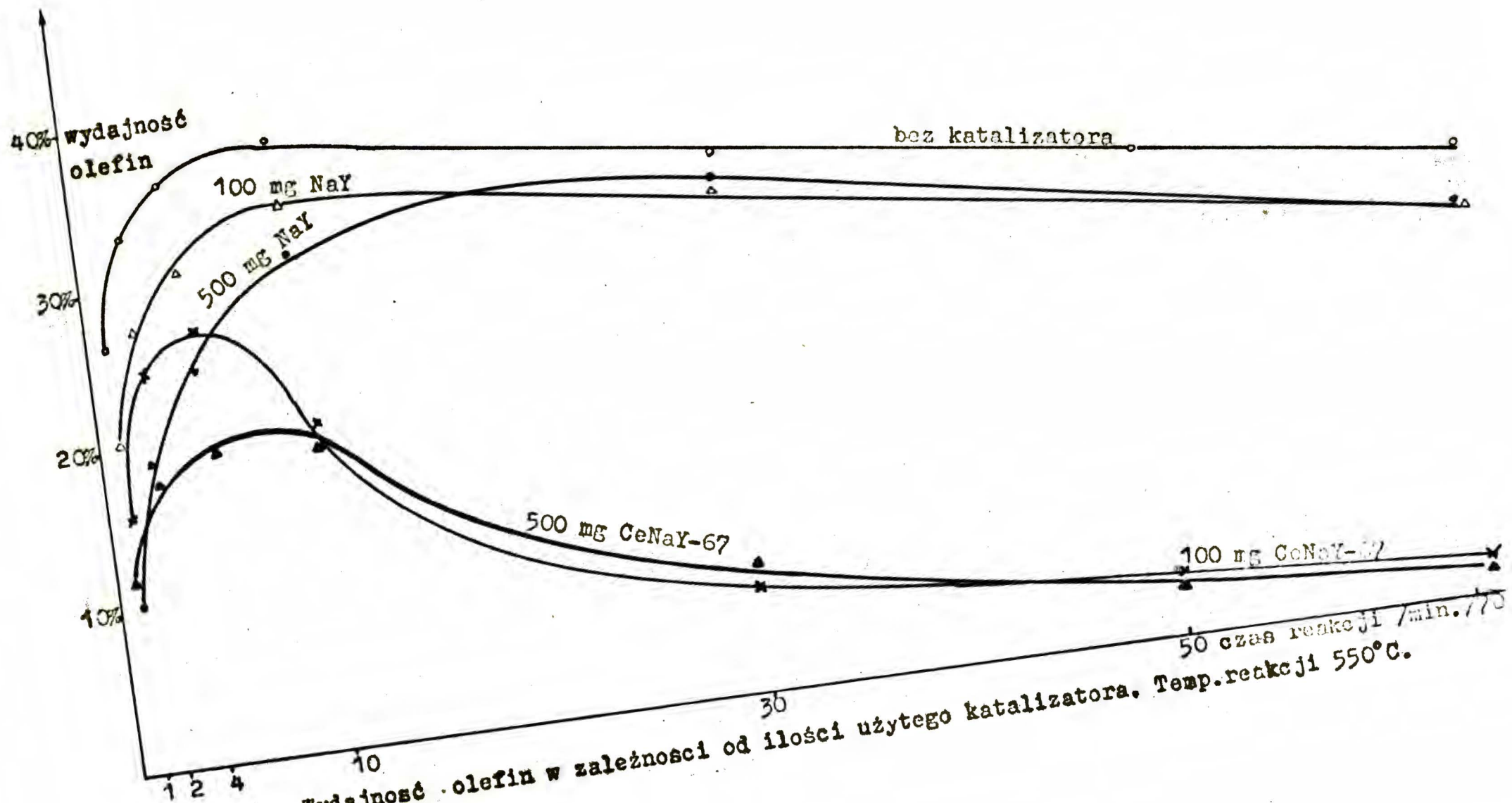
Wykres nr 43. Wpływ dodatku tlenu do gazu inertnego /helu/ na wydajność olefin. Temp. reakcji 420°C.



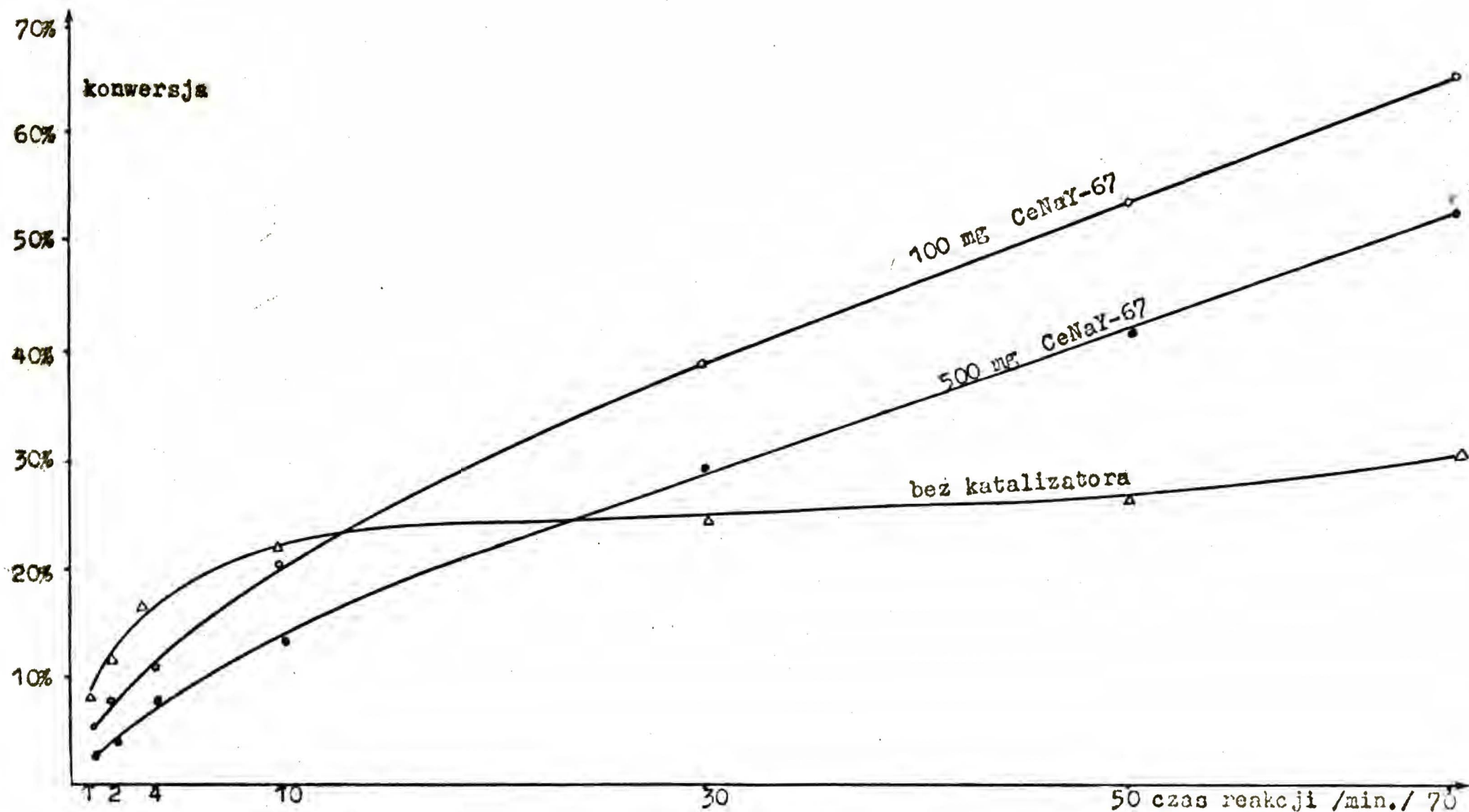
Wykres nr 44. Zależność konwersji $n-C_5$ od ilości użytego katalizatora. Temp. 550°C.



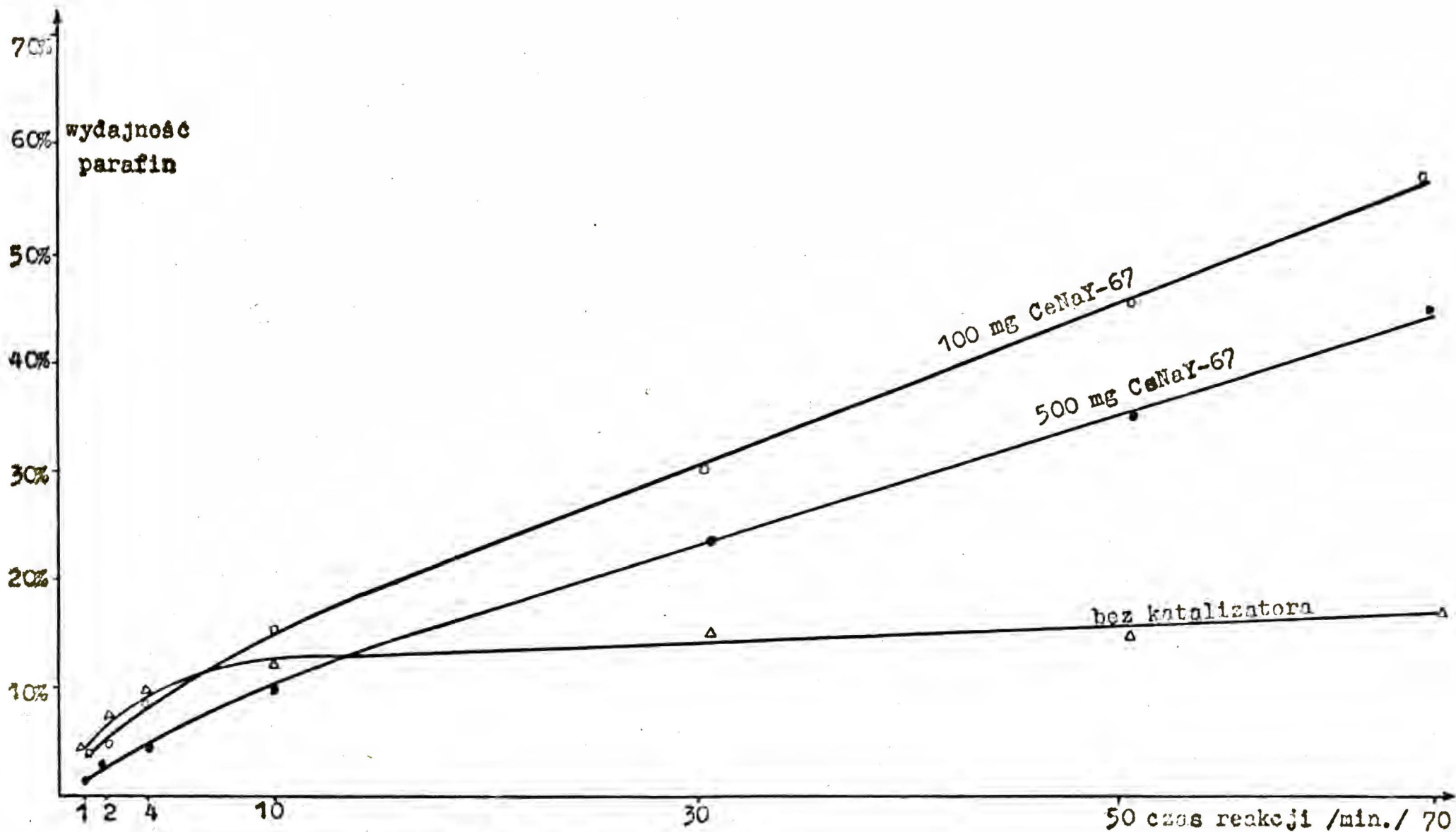
Wykres nr 45. Wydajność parafin w zależności od ilości użytego katalizatora. Temp. reakcji 550°C.



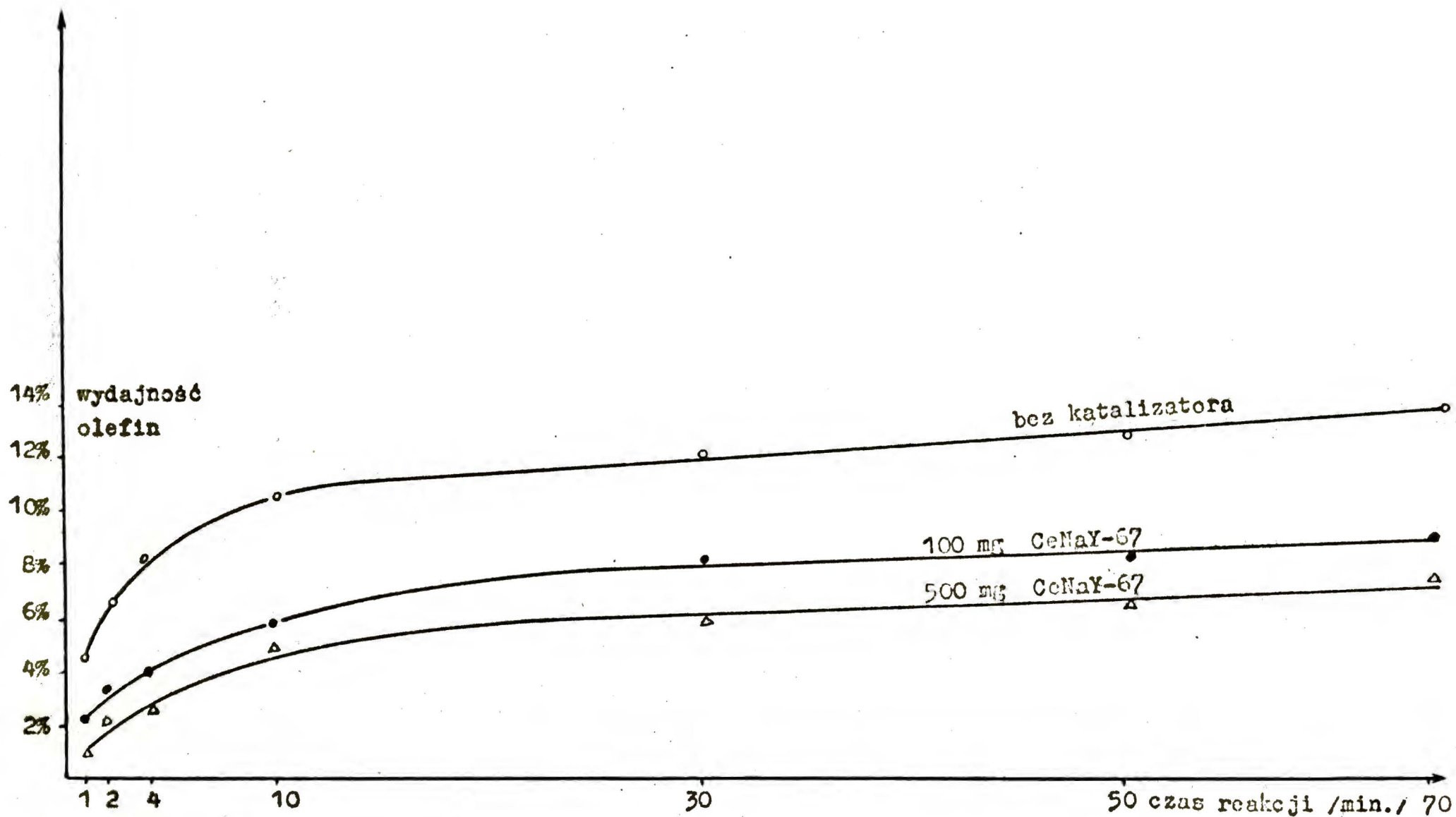
Wykres nr 46. Wydajność olefin w zależności od ilości użytego katalizatora. Temp. reakcji 550°C.
 50 czas reakcji /min. 770



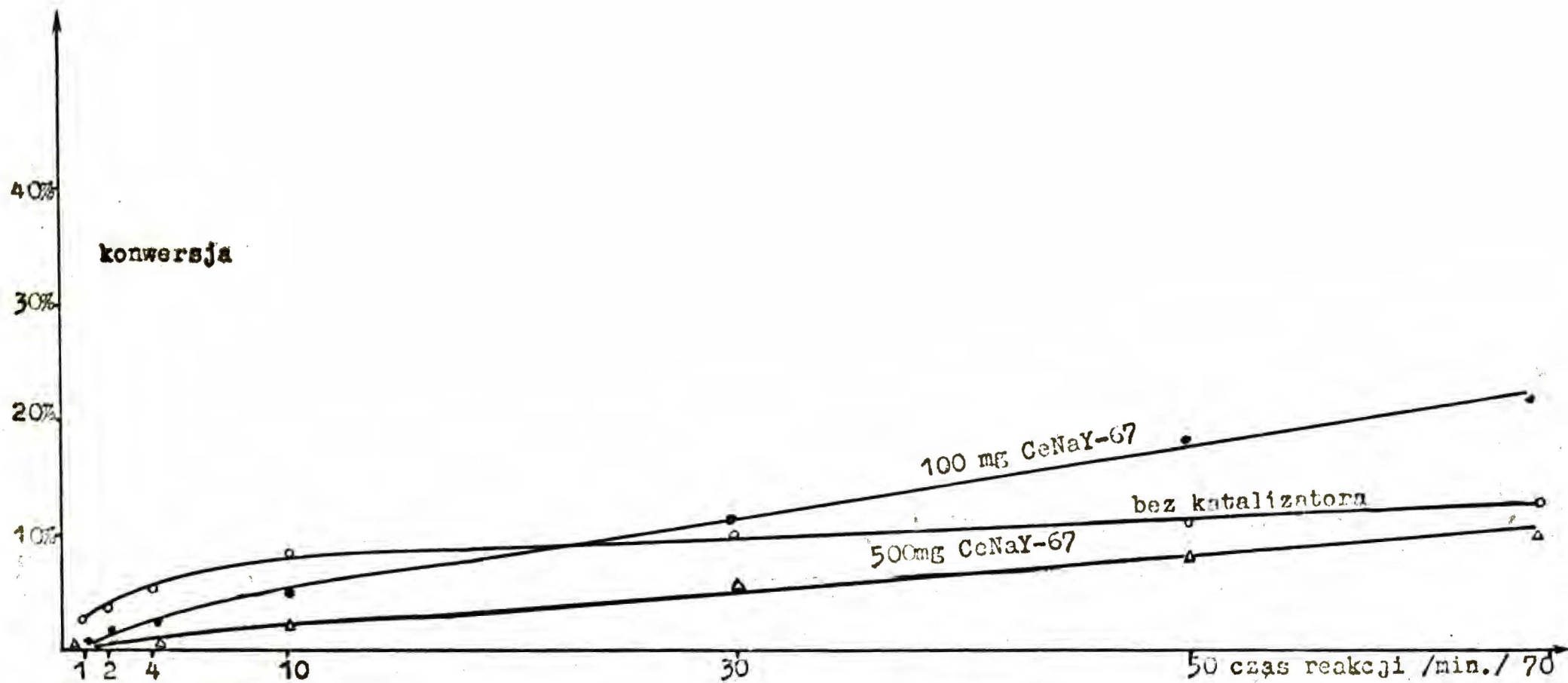
Wykres nr 47. Zależność konwersji n-C₅ od ilości użytego katalizatora. Temp. reakcji 480°C.



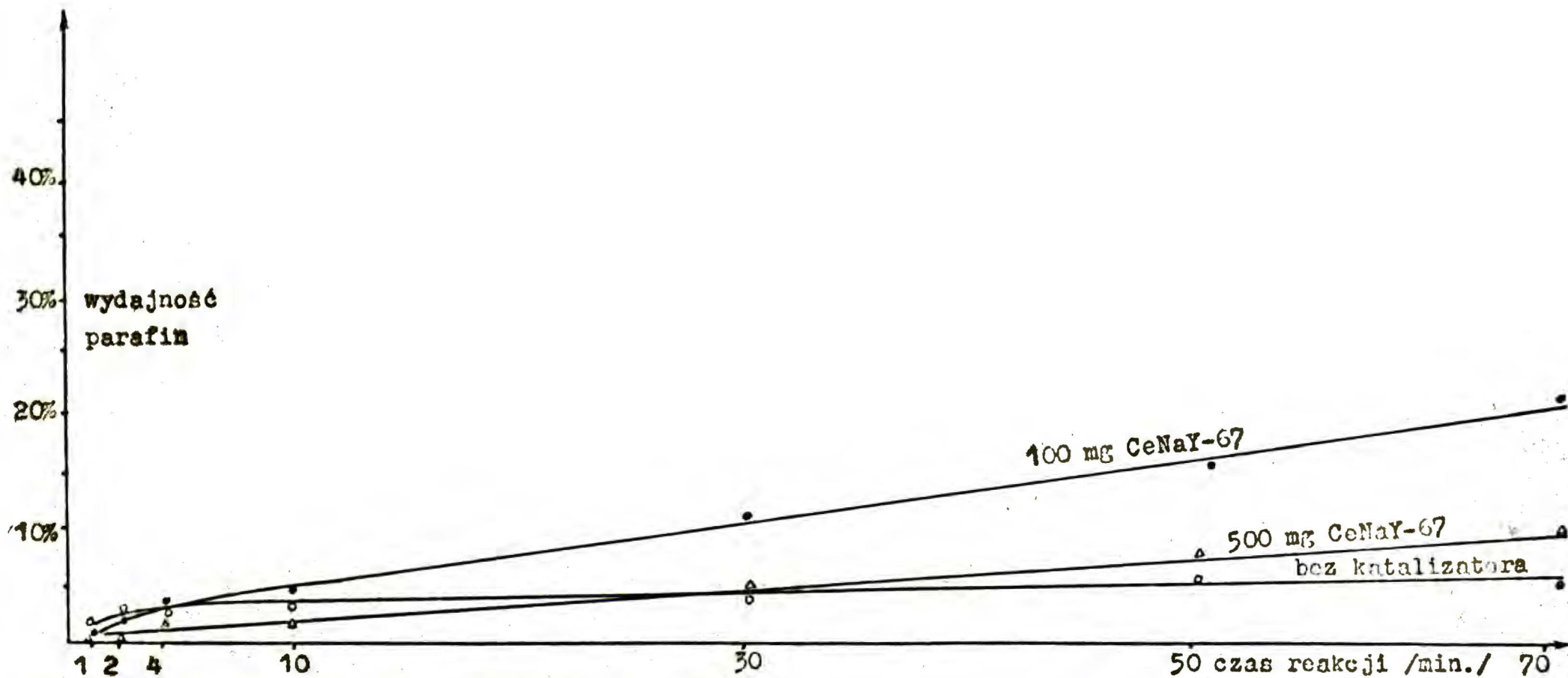
Wykres nr 48. Wydajność parafin w zależności od ilości użytego katalizatora. Temp. reakcji 480°C.



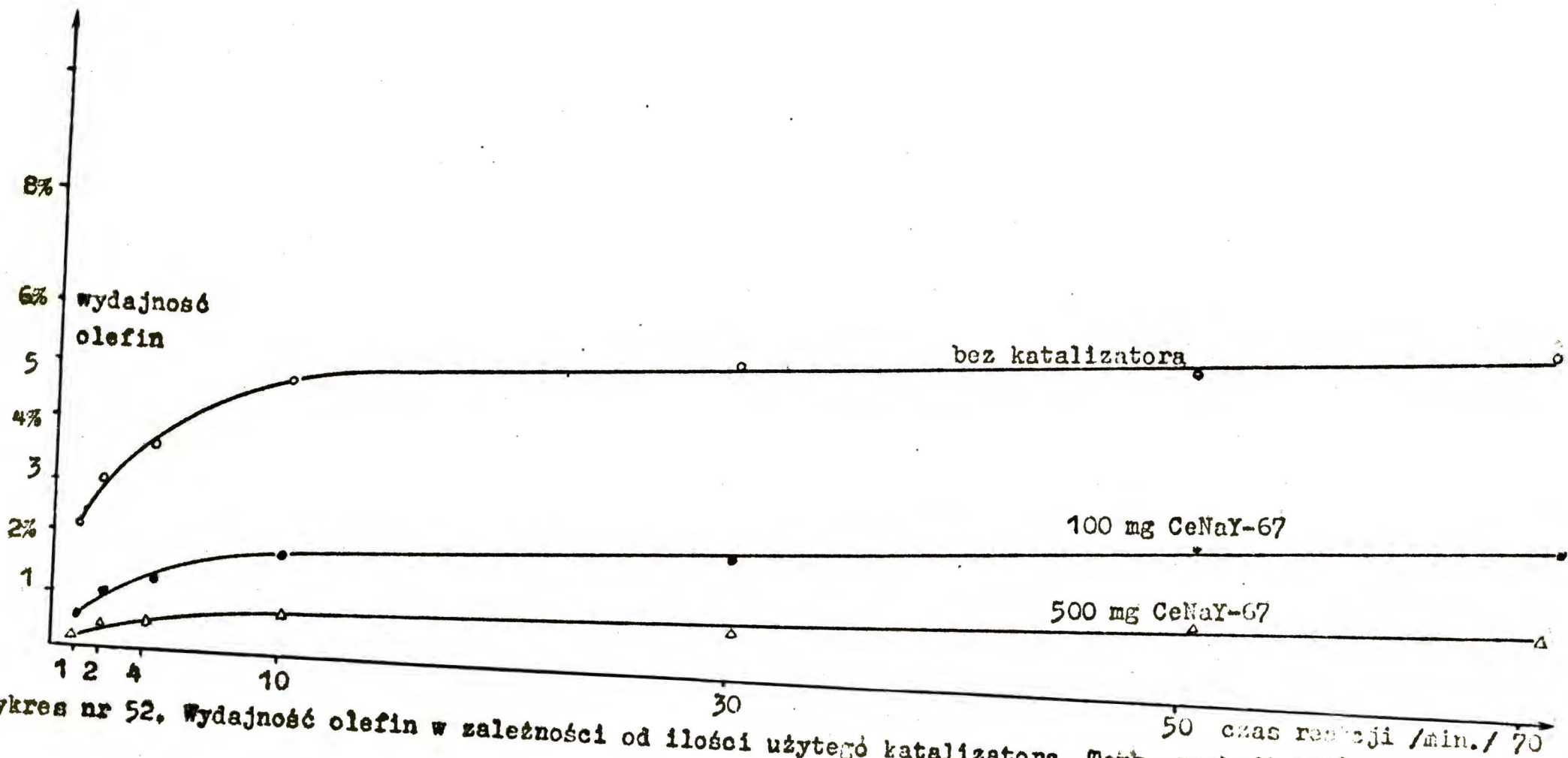
Wykres nr 49. Wydajność olefin w zależności od ilości użytego katalizatora. Temp. 480°C.

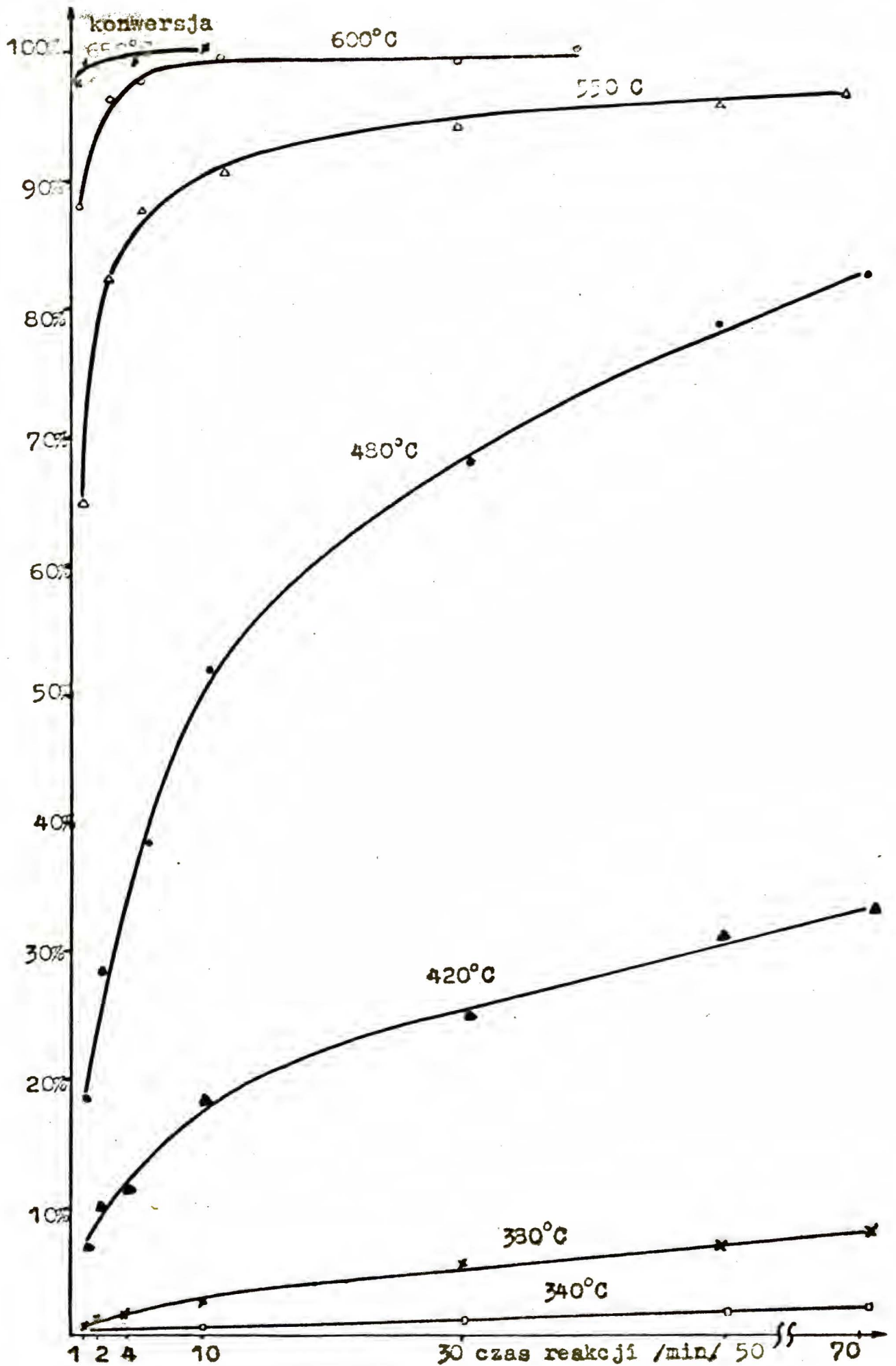


Wykres nr 50. Zależność konwersji n-C₅ od ilości użytego katalizatora. Temp. reakcji 420°C.

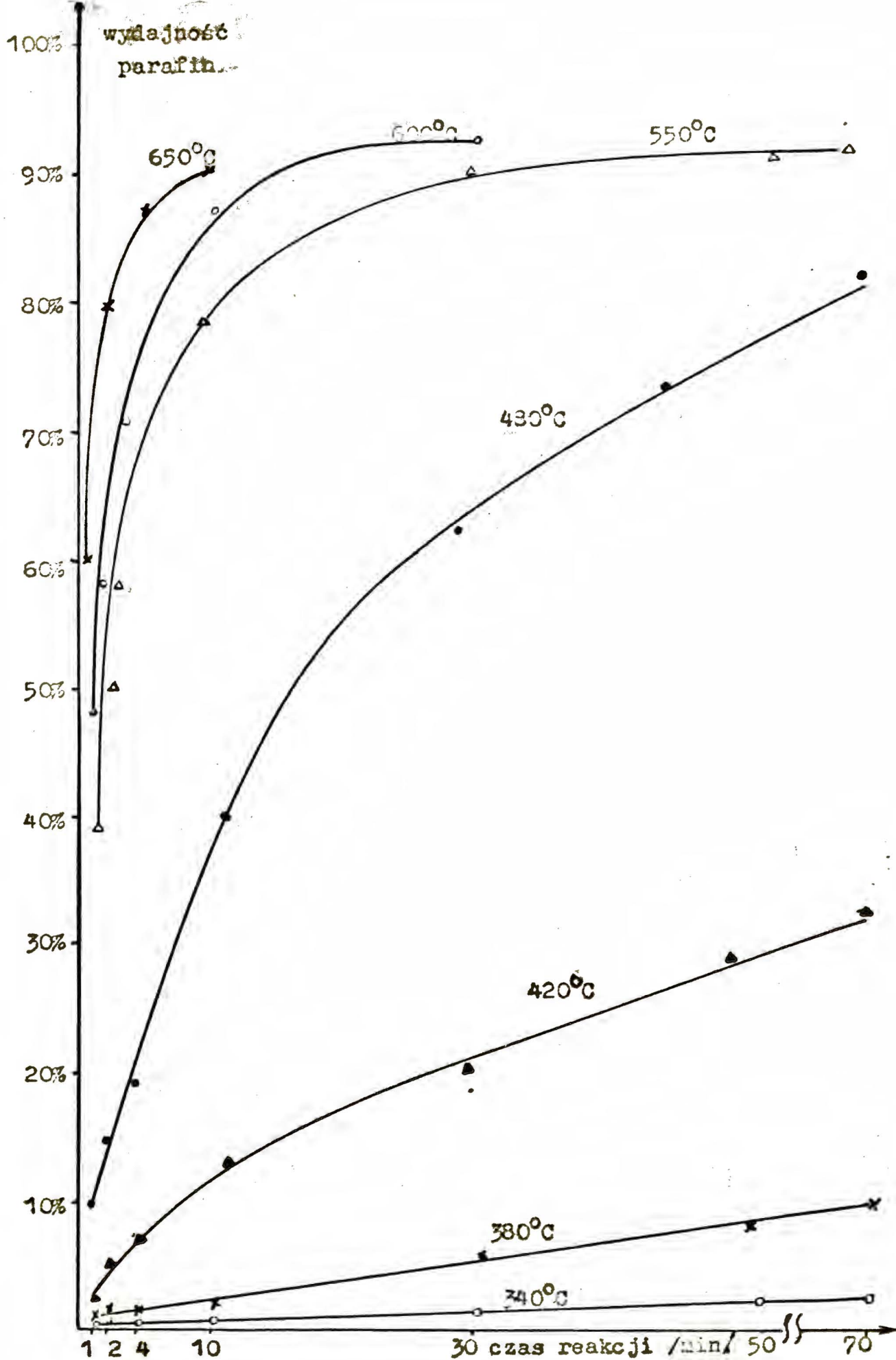


Wykres nr 51. Wydajność parafin w zależności od ilości użytego katalizatora. Temp. reakcji 420°C.

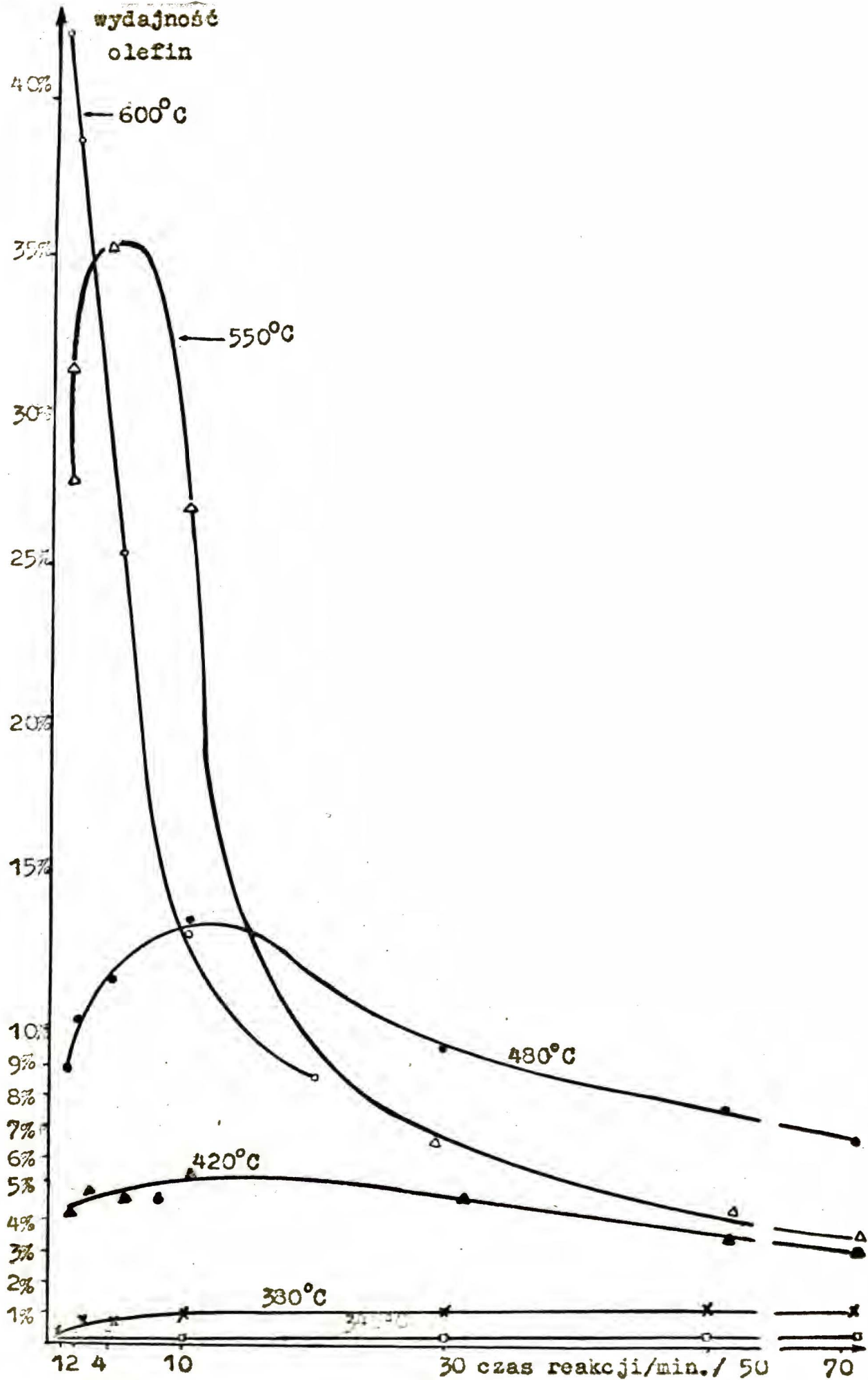




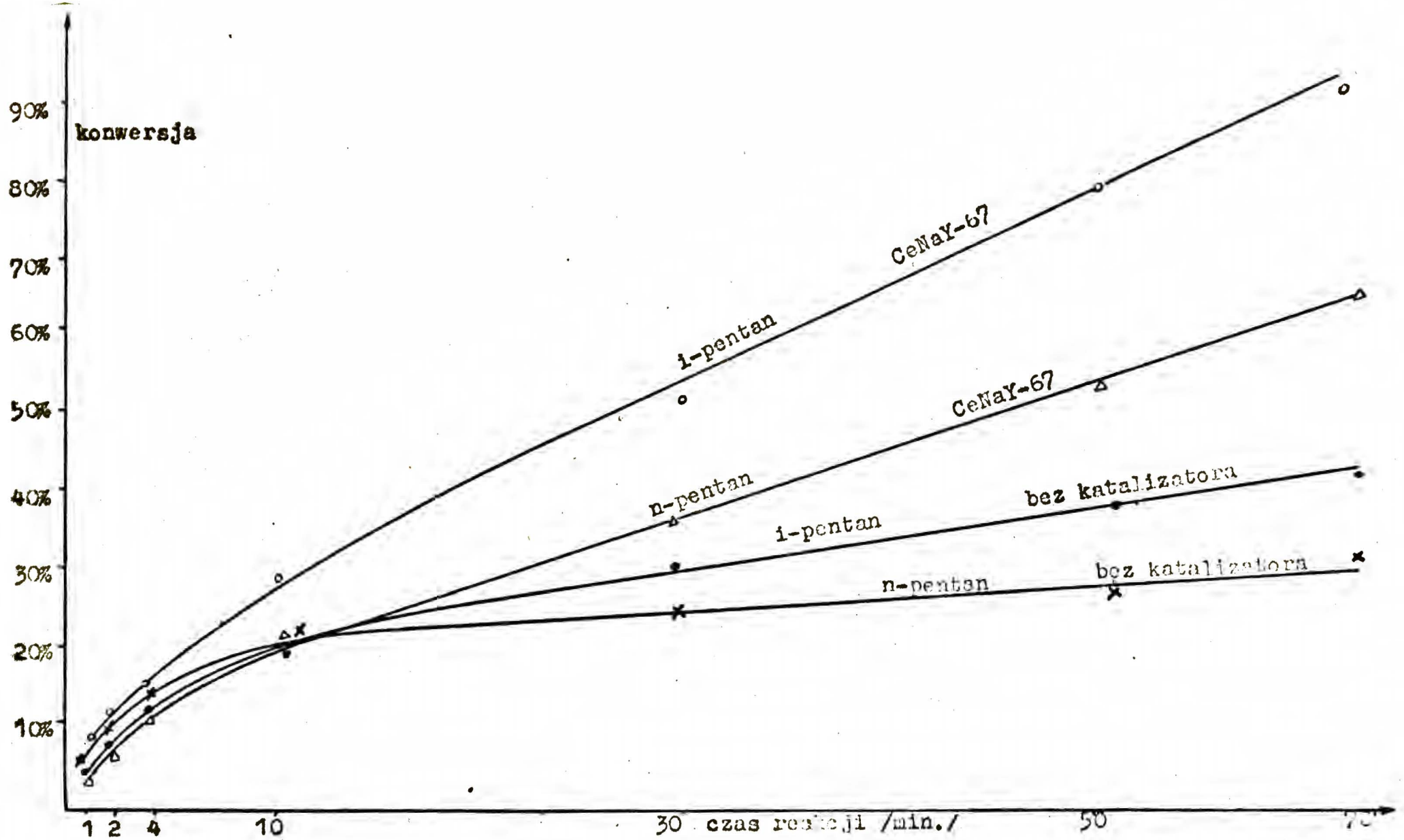
Wykres nr 53. Zależność konwersji n-C₅ od temperatury reakcji.
Katalizator: CeNaY-50.



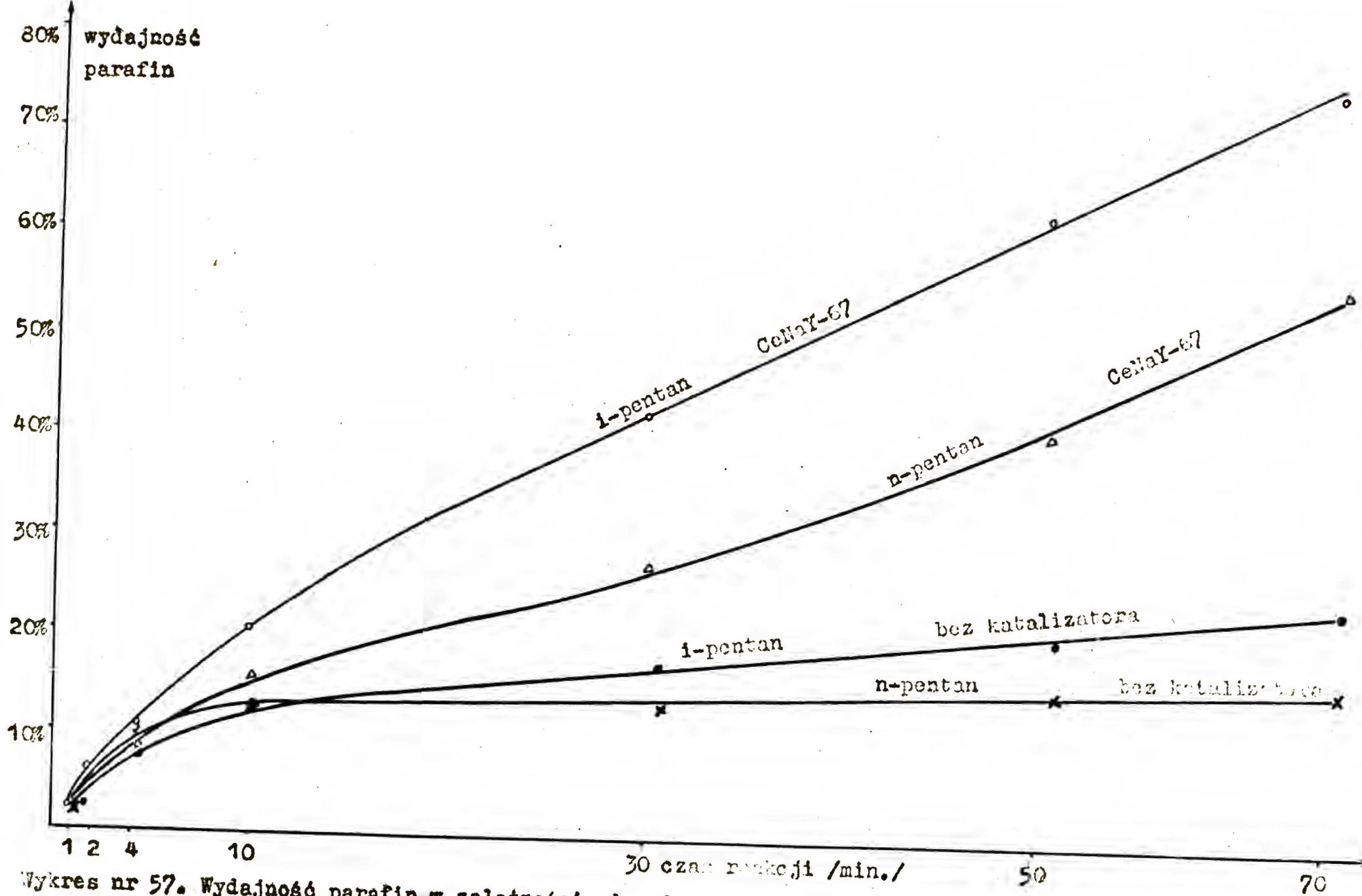
Wykres nr 54. Wydajność parafin w zależności od temperatury reakcji. Katalizator CoNaY-50.



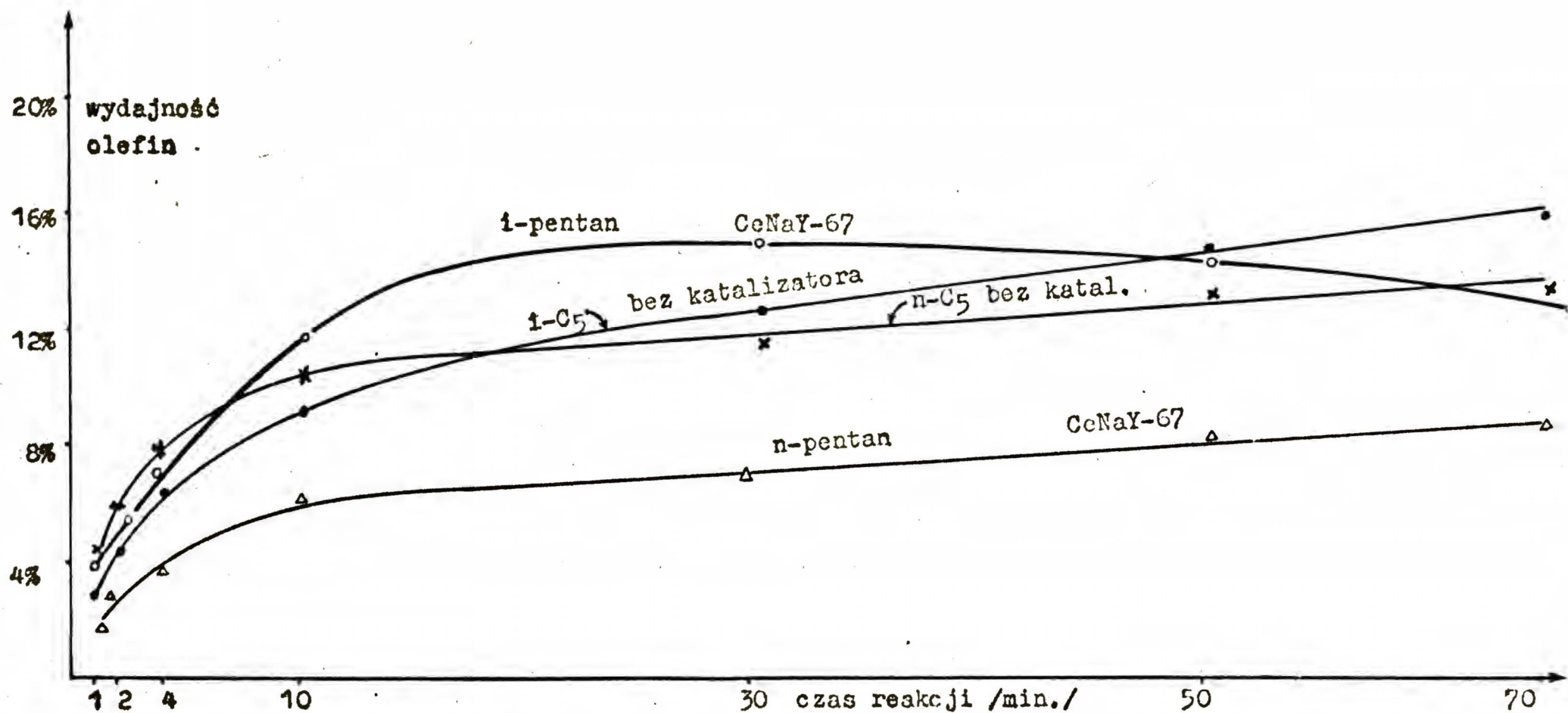
Wykres nr 55. Wydajność olefin w zależności od temperatury reakcji. Katalizator CeNaY-50.



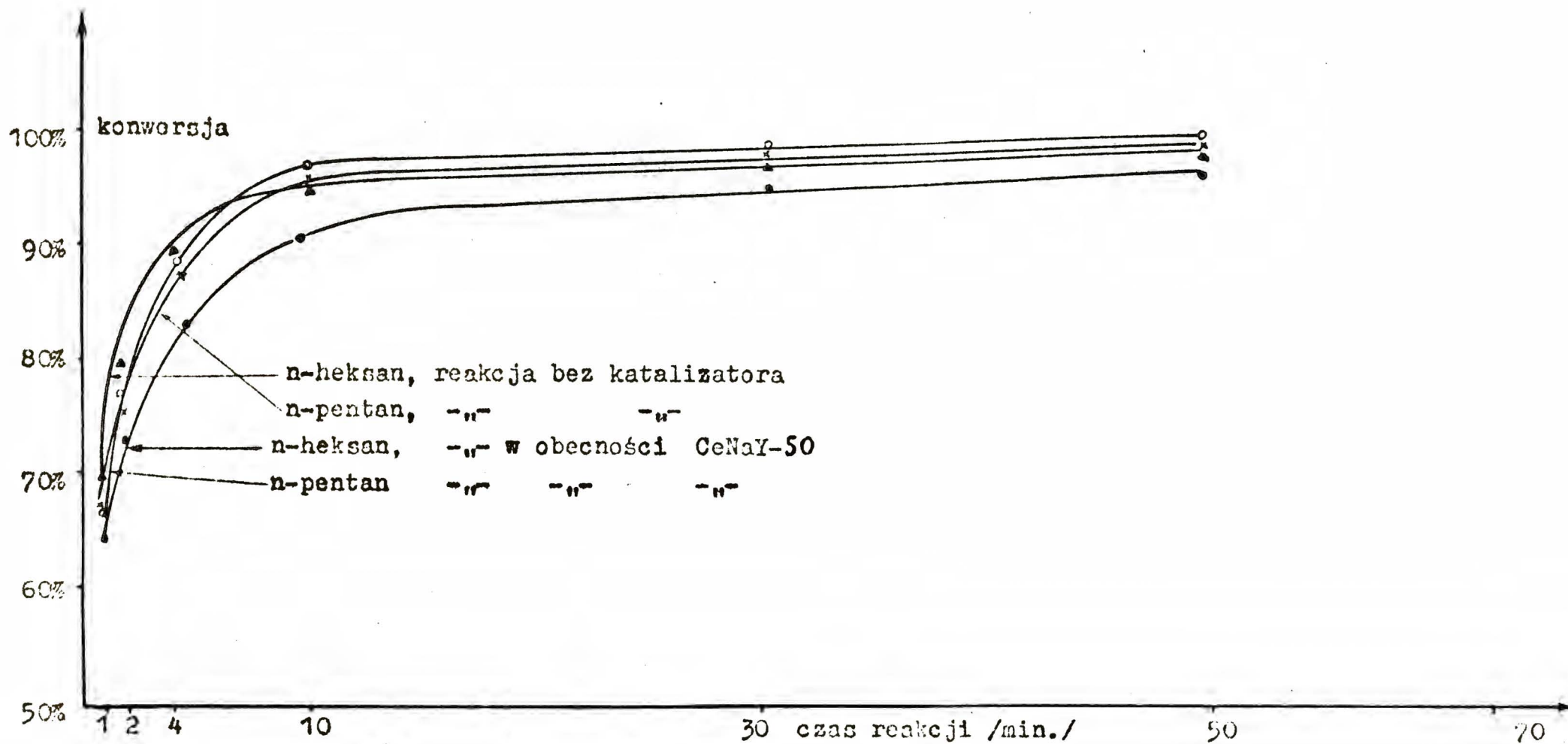
Wykres nr 56. Zależność konwersji od rodzaju użytego węglowodoru/ n-C₅, i-C₅/. Temp. reakcji 480°C.



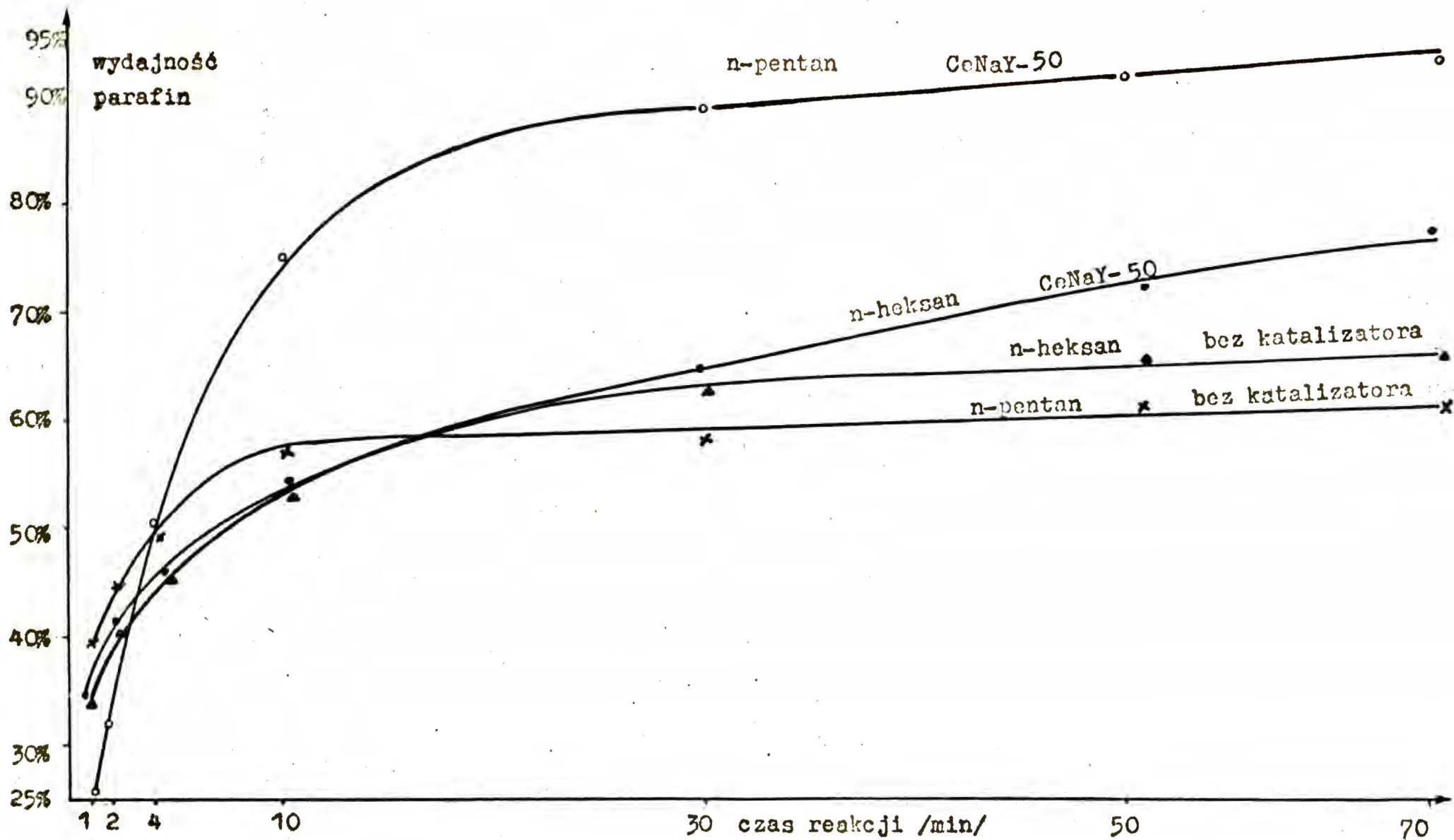
Wykres nr 57. Wydajność parafin w zależności od rodzaju głównego węglowodoru. Temp. reakcji 400°C.



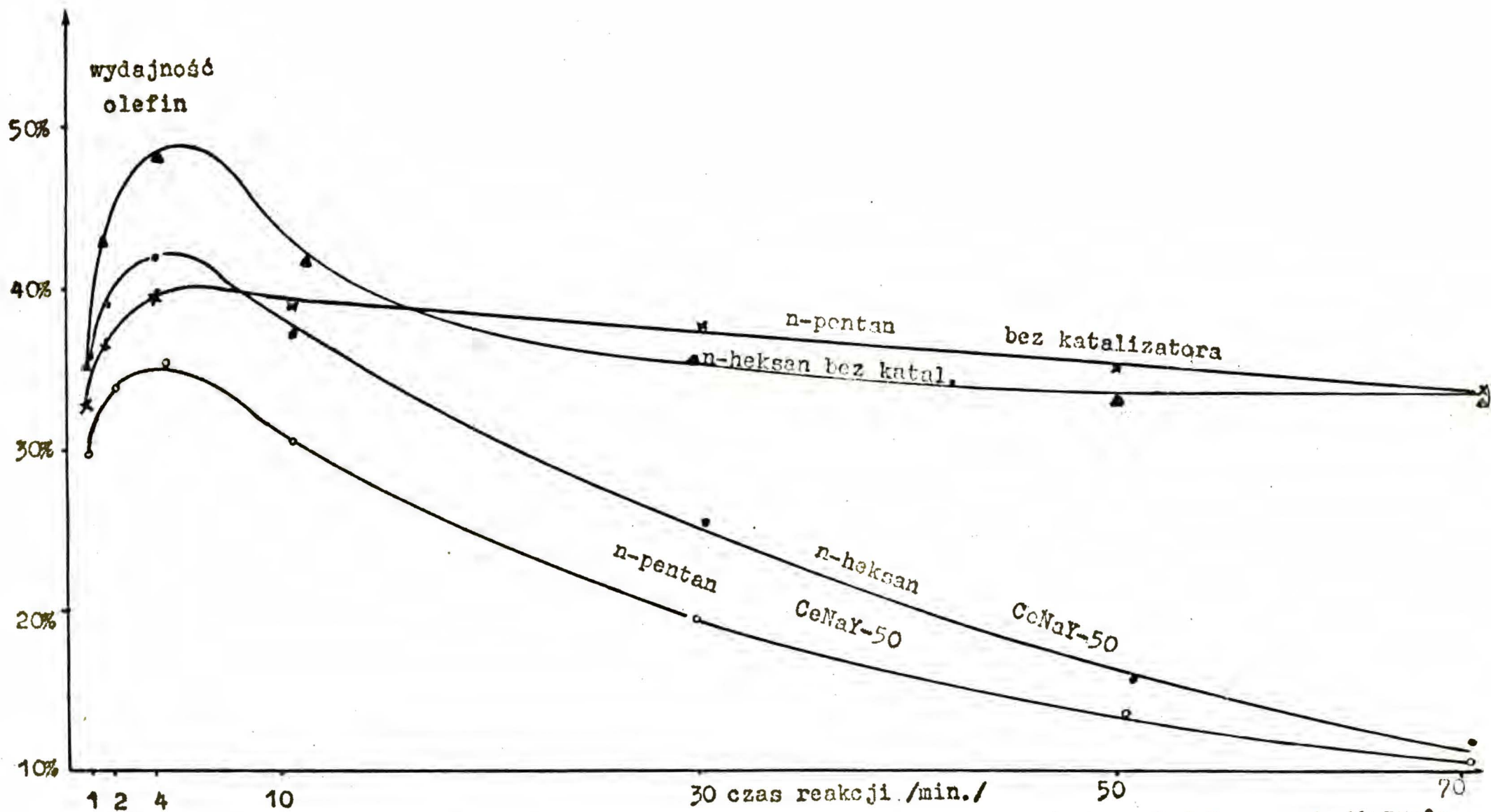
Wykres nr 58. Wydajność olefin w zależności od rodzaju użytego węglowodoru. Temp. reakcji 480°C.



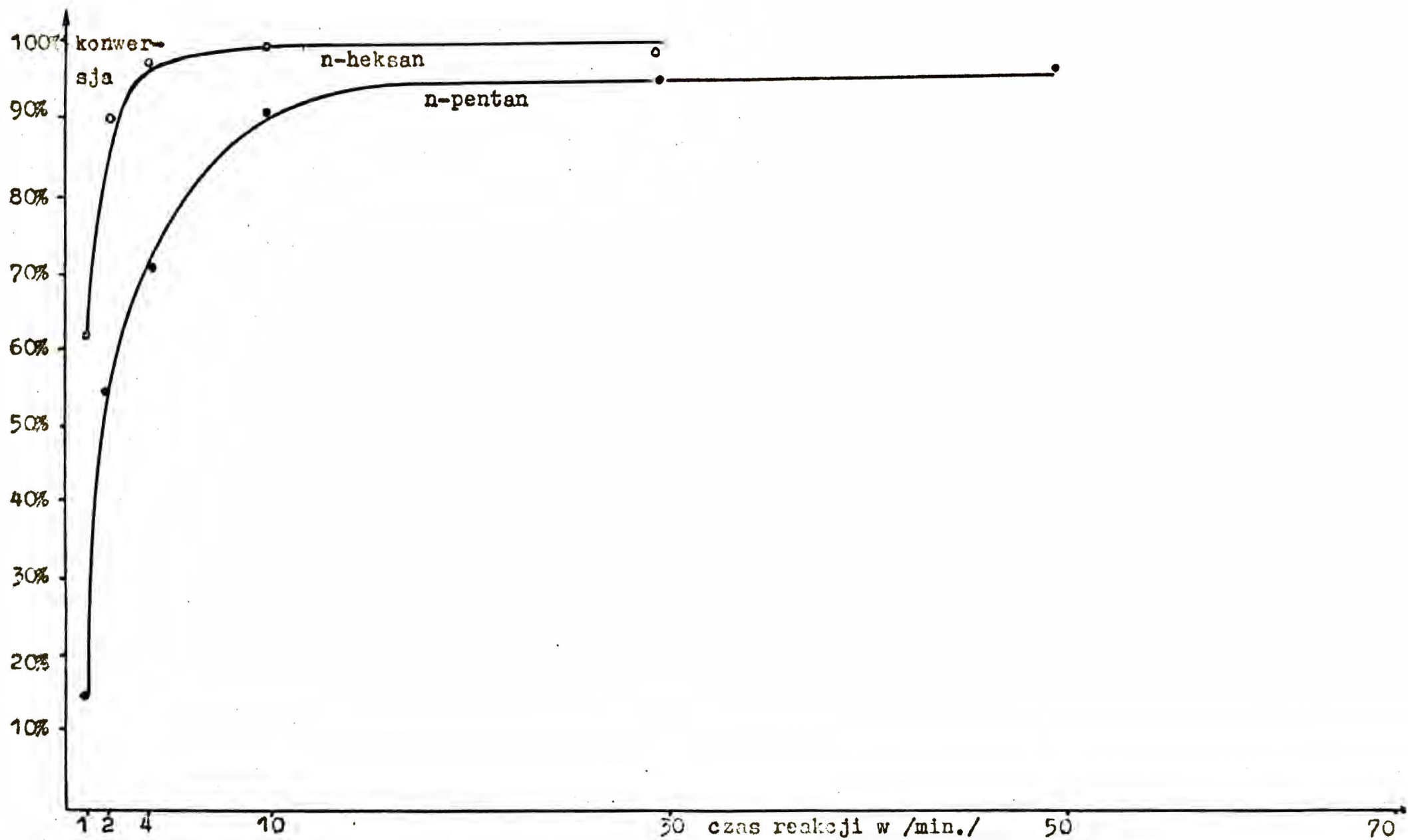
Wykres nr 59. Zależność konwersji od rodzaju użytego węglowodoru /n-C₅, n-C₆/ Temp. reakcji 550°C.



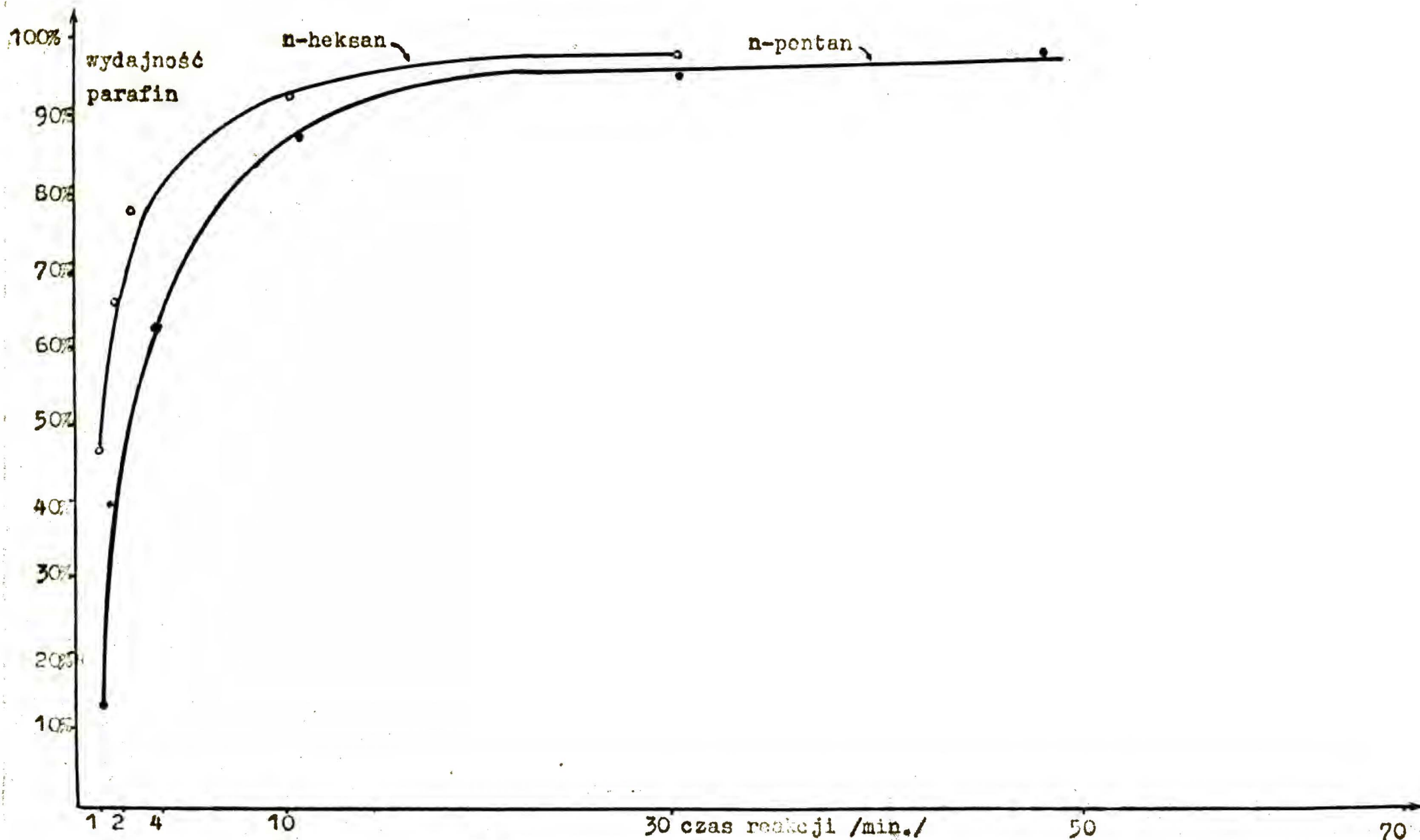
Wykres nr 60. Wydajność parafin w zależności od rodzaju użytego węglowodoru/n-C₅,n-C₆/.Temp.reakcji 55°C.



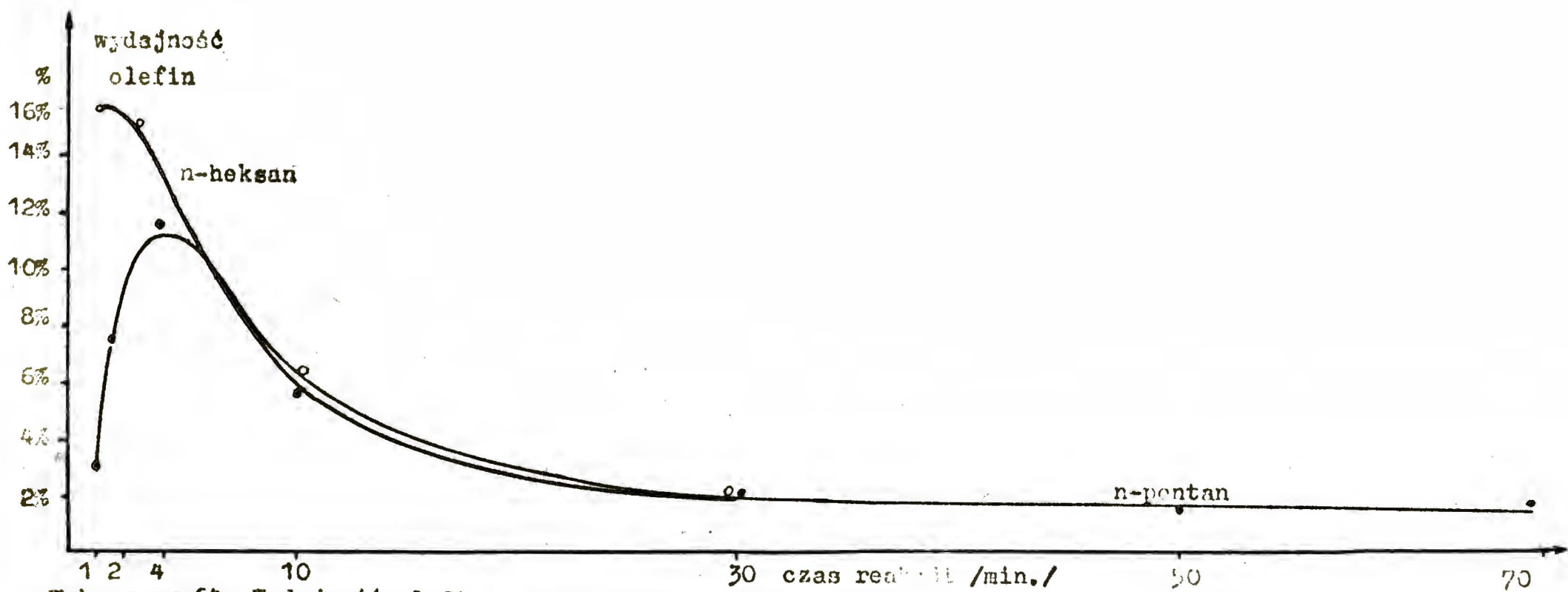
Wykres nr 61. Wydajność olefin w zależności od rodzaju użytego węglowodoru/n-C₅, n-C₆/.Temp.reakcji 550°C.



Wykres nr 62. Zależność konwersji od rodzaju użytego węglowodoru/n-C₅, n-C₆/. Katalizator KR. Temp. reakcji 42



Wykres nr 63. Wydajność parafin w zależności od użytego węglowodoru. Katalizator KR. Temp. reakcji 420°C.



Wykres nr 64. Wydajność olefin w zależności od użytego węgla (n-C₅, n-C₆). Katalizator KR. Temp. 420°C.

Biblioteka Instytutu Chemii Organicznej PAN

O-B.138/81



8000000099420