



Alkylation of ethylene gas over a zeolite H- β catalyst with silica sol as a binder

Bachelor thesis in applied chemistry

Alkylering av etengas över zeolit H- β katalysator med silica sol som bindemedel

Kandidatarbete inom teknisk ytkemi

DALIBOR BELANOVIC
FREDRIK HULTING
KRISTINA LINDER
EMIL MALMSTRÖM
SAMAN RAZAVI
VANJA UZELAC

Institutionen för Kemi- och Bioteknik
Avdelningen för teknisk ytkemi
CHALMERS TEKNISKA HÖGSKOLA
Göteborg, Sverige 2012
Kandidatarbete/rapport KBTX01-12-04

Abstract

A method for the manufacturing of synthetic petroleum products is Fischer-Tropsch, where synthetic gas (carbon monoxide and hydrogen) is allowed to react over a catalyst while producing hydrocarbons of different lengths. To make diesel (hydrocarbon lengths of C9-C20) with this procedure, follow-up methods such as cracking (breaking longer hydrocarbons) or alkylation (merging of shorter hydrocarbons) must be applied. This report describes experiments where silica sol ($m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) is tested as a binder during preparation of a zeolit H- β catalyst. Ethylene gas is alkylated over this catalyst in an attempt to produce diesel. As a comparison an experiment with clorohydrol as a binder to the catalyst is performed. In both types of catalysts pural (Al_2O_3) was used with the zeolite. The experiment was performed in a packed bed reactor with varying temperatures (380 - 440°C), varying flows (1.5 - 50 ml/min) and under constant pressure (20 bars).

The results show that silica sol is an appropriate binder during the preparation of a sustainable catalyst that shows a good conversion of ethylene gas. The percentage of the conversion of ethylene increased distinctively with decreased flow and raised temperature. The largest chance of acquiring diesel is with a low flow, high temperature and a long duration of stay in the reactor. The results also show that 420°C is more optimal than 440°C, as larger amounts of longer carbon chains are formed at this temperature. The highest total conversion of ethylene gas (61 mol%) and highest portion of nonan (3.37%) is achieved at 1.5 ml/min, 420°C and 20 bar. To produce diesel, this is the optimal parameter setting.

Sammanfattning

En teknik för att bilda syntetiska petroleumprodukter är Fischer-Tropschmetoden där man låter syntesgas (kolmonoxid och vätgas) reagera över en katalysator varvid kolväten med olika längder bildas. För att bilda diesel (kolväten med längderna C9-C20) med detta tillvägagångssätt måste därför en efterföljande metod i form av krackning (sönderslagning av längre kolväten) eller alkylering (sammanslagning av kortare kolväten) appliceras. Denna rapport redovisar försök där silica sol ($m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) testades som bindemedel vid prepareringen av en zeolit H- β katalysator. Över denna katalysator alkylerades etengas i ett försök att bilda diesel. Som jämförelse genomfördes även försöket med klorhydrol som bindemedel till katalysatorn. I båda varianterna av katalysator användes pural (Al_2O_3) tillsammans med zeoliten. Experimentet utfördes i en packad tubreaktor med varierande temperaturer (380 - 440°C), varierande flöden (1,5-50 ml/min) och ett konstant tryck (20 bar).

Resultaten visade att silica sol är ett lämpligt bindemedel vid preparering av en hållbar katalysator som påvisade en god omsättning av etengas. Den procentuella omsättningen eten ökade tydligt med minskat flöde och ökad temperatur. Störst chans för uppkomst av diesel uppnåddes vid lågt flöde, hög temperatur och lång uppehållstid. Det visades även att 420°C är mer optimalt än 440°C då större mängd längre kolkedjor bildades vid denna temperatur. Vid 1,5 ml/min, 420°C och 20 bar, uppnåddes högst totalomsättning av etengas (61 mol%) och högst andel nonan (3,37 mol%) bildades. För tillverkning av diesel var därmed detta parameterförhållande det optimala.

Innehåll

1	Inledning	2
1.1	Bakgrund	2
1.2	Syfte	2
1.3	Problemformulering	2
1.3.1	Huvuduppgift	2
1.3.2	Deluppgifter	2
1.4	Avgränsningar	3
2	Teori	3
2.1	Fischer-Tropsch	3
2.2	Alkylering	4
2.3	Krackning	5
2.4	Isomerisering	5
2.5	Hydrogenering	5
2.6	Zeolit	6
2.6.1	Selektivitet	8
2.6.2	Koxbildning	8
2.7	Bindemedel	8
2.7.1	Silica sol	9
2.7.2	Klorhydrol	9
2.8	Reaktor	9
2.9	Gaskromatografi	10
3	Metod	12
3.1	Förarbete och förberedelse	12
3.1.1	Tillverkning av katalysator	12
3.2	Alkylering	12
3.3	Analys och beräkningar	13
4	Resultat	14
4.1	Katalysatoraktivitet	15
4.2	Omsättning	15
4.3	Krackning	18
4.4	Produktdistribution	19
5	Diskussion	20
6	Slutsats	22
A	Laborationssammanfattning	26
B	Beräkningar och tabeller	27
B.1	Beräkningar (gas)	27
B.2	Beräkningar (vätska)	27
B.3	Vätskeanalys	29
B.4	Gasanalys	51
C	Analys av katalysator samt zeolit	61

Figurer

1	Visar steg 1 och steg 2 vid alkylering av etengas med zeolit H- β [8].	4
2	Exempel på isomerisering[13].	5
3	Hydrogenering av eten över en katalysator.	6
4	A är en boll-streckavbildning av den tetragonala understrukturen, medan B är den monoklina understrukturen av zeoliten[19].	7
5	Styrka hos syra anpassat för olika reaktioner[20]	7
6	Koks bildning i endimensionell respektive tredimensionell zeolitkatalysator[20].	8
7	Schematisk representation av en flam-jonisationsdetektor[34].	10
8	Schematisk representation av en termisk konduktivitetsdetektor[36].	11
9	Deaktivering av katalysator med avseende på gas.	15
10	Omsättning av eten med varierat flöde och konstant temperatur.	16
11	Mängd eten som omsatts till vätska vid konstant temperatur och varierat flöde.	16
12	Omsättning av eten vid två konstanta flöden och varierad temperatur.	17
13	Mängd eten som omsatts till vätska vid två konstanta flöden och varierad temperatur.	17
14	Mängd bildad vätska vid konstant temperatur och varierat flöde.	18
15	Jämförelse över hur mycket krackning som skett.	18
16	Typ av kolkedja i vätskan vid konstant temperatur och varierat flöde.	19
17	Typ av kolkedja i vätskan vid konstant flöde och varierad temperatur.	19
18	18/4 2012	35
19	19/4 2012	36
20	20/4 2012	37
21	22/4 2012	38
22	23/4 2012	39
23	24/4 2012	40
24	25/4 2012	41
25	26/4 2012	42
26	27/4 2012	43
27	28/4 2012	44
28	29/4 2012	45
29	30/4 2012	46
30	1/5 2012	47
31	2/5 2012	48
32	3/5 2012	49
33	4/5 2012	50

Tabeller

1	Sammanställning av katalysator med klorhydrol som bindemedel.	13
2	Sammanställning av katalysator med silica sol som bindemedel.	13
3	Processchema för 18 dagars körning	14
4	Sammanställning av resultat för silica sol.	14
5	Jämförelse silica sol och klorhydrol	15
6	Torrhalt	28
7	Flöden av eten	28
8	Mall för ämne och retentionstid (Vätska)	29
9	18/4 2012	29

10	20/4 2012	30
11	22/4 2012	30
12	23/4 2012	31
13	24/4 2012	31
14	25/4 2012	31
15	26/4 2012	32
16	27/4 2012	32
17	28/4 2012	32
18	29/4 2012	33
19	30/4 2012	33
20	1/5 2012	33
21	2/5 2012	34
22	3/5 2012	34
23	4/5 2012	34
24	Mall för ämne och retentionstid (FID)	51
25	18/4 2012	51
26	18/4 2012	52
27	20/4 2012	52
28	20/4 2012	52
29	22/4 2012	53
30	22/4 2012	53
31	23/4 2012	53
32	23/4 2012	54
33	24/4 2012	54
34	24/4 2012	54
35	25/4 2012	55
36	25/4 2012	55
37	26/4 2012	55
38	26/4 2012	56
39	27/4 2012	56
40	27/4 2012	56
41	28/4 2012	57
42	28/4 2012	57
43	29/4 2012	57
44	29/4 2012	58
45	30/4 2012	58
46	30/4 2012	58
47	1/5 2012	59
48	1/5 2012	59
49	2/5 2012	59
50	2/5 2012	60
51	3/5 2012	60
52	3/5 2012	60
53	4/5 2012	61
54	4/5 2012	61
55	Analys av zeolit samt katalysator	61

1 Inledning

1.1 Bakgrund

Dagens drivmedel är fossila och ger ett bidrag till CO₂-halten i atmosfären vilket inte är hållbart ur ett miljöperspektiv[1]. Alternativa metoder för att bilda syntetiska petroleumprodukter är därför ytterst intressanta. En sådan är Fischer-Tropsch-metoden där man använder sig av syntesgas (kolmonoxid och vätgas), för att bilda önskade petroleumprodukter. Metoden går ut på att låta en blandning av kolmonoxid och vätgas reagera över lämplig katalysator och bilda vätskeformiga kolväten. Tekniken kallas därför också för GTL (Gas-To-Liquids)[2]. Kolvätena som bildas är av olika längder, från metan till vax, vilket innebär att om en produkt i form av till exempel diesel önskas måste man vidta olika åtgärder beroende på kedjelängd. Lättare kolväten alkyleras för att hamna inom kolväteslängden som diesel. Alkylering är en reaktion då en alkylgrupp förs över från en molekyl till en annan och på så sätt förenas. För att alkylering ska ske i större mängd och inom lämplig tid behövs en katalysator.

Inom petroleumindustrin är intresset stort för zeolitkatalysatorer då de är termiskt stabila, tåliga mot korrosion samt kombinerar hög selektivitet med regelbunden struktur. Forskning har visat att zeolit H- β har de önskade egenskaperna för organiska reaktioner, så det här arbetet baseras på denna katalysator, fast med en helt ny typ av bindemedel, vattenbaserad silica sol[3,4]. Silica sol är en kolloid partikel med den kemiska formeln mSiO₂·nH₂O och används traditionellt som bindemedel i olika sammanhang. Silica sol har liten partikelstorlek men stor specifik ytarea vilket gör den passande för att användas som bland annat katalysatorbärare[5]. Ovanstående egenskaper i kombination med att silica sol är en giftfri och miljövänlig produkt samt kan tillhandahållas till låg kostnad, gör att det finns stort intresse av att undersöka den som bindemedel vid framställning av syntetisk diesel[5].

1.2 Syfte

Projektets syfte är att tillverka diesel genom alkylering av etengas med hjälp av en zeolit H- β katalysator preparerad med silica sol (mSiO₂·nH₂O) som bindemedel. Som jämförelse genomförs även försöket med klorhydrol som bindemedel till katalysatorn. Dessa resultat jämförs också med tidigare projektarbetens resultat för att se om någon utav dessa bindemedel ger bättre resultat. Experimentet utförs i en packad tubreaktor med varierande temperatur (380 - 440°C), varierande flöde (1,5-50 ml/min) och ett fixt tryck på 20 bar för att avgöra under vilka förhållanden som omsättningsgraden av eten kommer vara som högst. Produkten analyseras sedan för att bestämma vilken distribution av kolväten som erhållits i gas- och vätskefas.

1.3 Problemformulering

1.3.1 Huvuduppgift

Tillverka diesel genom alkylering av etengas över zeolit H- β med silica sol som bindemedel och beräkna omsättningsgraden.

1.3.2 Deluppgifter

- Preparera katalysatorn med silica sol som bindemedel. Som jämförelse används även experiment med klorhydrol som bindemedel. Valet av silica sol som bindemedel grundas i att det är miljövänligt, giftfritt och relativt billigt, vilket gör det attraktivt.

- Preparera tubreaktorn genom packning och applicering av läcksökare. För att få en jämn flödes hastighet, flödesväg och täthet för att säkerställa en så bra omsättning etengas som möjligt, måste reaktorn packas korrekt med katalysatorladdning samt inerta material som glassull, glaspellets och liknande. Att detektera eventuella läckor är viktigt för att kunna sammanställa materialbalanser korrekt och undvika gasförluster.
- Använda gaskromatografi i kombination med en flamjonisationsdetektor för att separera och detektera kolväten av olika kedjelängd. Analysmetoden används för att urskilja diesel (C9-C20) från övriga kolväten.
- Tydligt beskriva de olika metoder och processer som sker, samt förklara hur den apparatur som används i laboratoriet fungerar.
- Dokumentera och sammanställa resultat.
- En slutrapport som är skriven enligt angivna mål och ska vara tydlig och genomarbetad.

1.4 Avgränsningar

Då det här arbetet är en fristående fortsättning på förra årets kandidatarbete kommer visst beaktande tas till deras resultat. De testade flera olika tryck, men vårt försök genomförs enbart med det tryck som gav bäst omsättningsgrad i försöket från 2011. Våra experiment begränsas även till att experimentiellt testa hur väl silica sol fungerar som bindemedel till zeolit H- β jämfört med klorhydrol som bindemedel. Temperaturintervallet begränsas till 380 - 440°C, då det är mest lämpat för alkyleringsprocessen. Även inflödet av etengas i systemet kommer att varieras mellan 1,5 till 50 ml/min, vilket ger varierande värden på GHSV (gas hourly space velocity) för systemet mellan 0,3 och 10. Uppstår komplikationer med reaktor eller övriga instrument som försenar projektet kommer i första hand temperaturintervallet begränsas. Litteraturstudien kommer begränsas till att undersöka och förklara den apparatur, syntesvägar och metoder som används i den experimentiella delen av projektet.

2 Teori

2.1 Fischer-Tropsch

Fischer-Tropschmetoden bygger på att en blandning av kolmonoxid och vätgas konverteras till kolväten av olika längd. Hur bildandet av alkaner sker med Fischer-Tropsch kan ses i reaktionsformeln nedan:



där n är ett heltal. Vid $n = 1$ representerar reaktionen bildningen av metan vilket i de flesta GTL (Gas to Liquid) och CTL (Coal to Liquid) metoder är en oönskad biprodukt. Förhållandena i en Fischer-Tropschprocess är oftast valda för att få en maximal produktion av högre molekylikter av kolväten för att kunna skapa drivmedel. Villkoren är även valda att samtidigt kunna minimera produktionen av andra produkter. Bland de andra reaktionerna som äger rum är det följande som dominerar:

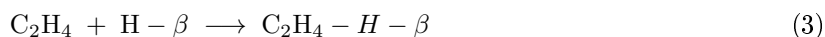


Beroende på bland annat katalysatorn och temperaturen kan olika längder av kolväten bildas, allt från metan till högre molekyler som paraffin och olefin[6]. Av de kolkedjor som bildas är inte alla av önskad längd. Därmed finns det ett behov att kracka de kedjor som är för långa och alkylera de som är för korta i en efterföljande reaktor till Fischer-Tropschreaktorn[3].

2.2 Alkylering

Alkylering är en kemisk reaktion som går ut på att sammanfoga lätta kolväten till tyngre kolväten, ofta över en katalysator[7]. Denna process utnyttjas framförallt i petroleumindustrin vid tillverkning av diverse drivmedel. Alkylering har även en viktig roll i både cellbiologi och andra industriella processer. Ett exempel på hur alkylering fungerar mer i detalj demonstreras i stegen nedan, som visar alkylering av etengas med zeolit H- β som katalysator[8]:

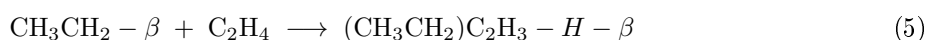
Steg 1: Etenmolekylen adsorberas till zeolitens aktiva säte.



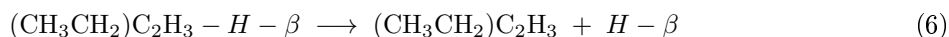
Steg 2: Protonering av etenmolekylen leder till en etoxidintermediär.



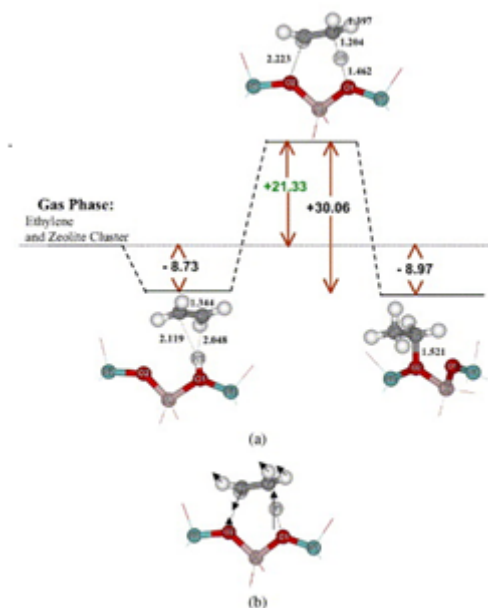
Steg 3: Interaktion mellan intermediären och en annan etenmolekyl, vilket resulterar i att den bildande etyletanen adsorberas.



Steg 4: Etyletan desorberas från zeolitens aktiva säte.



Figur 1 visar de första två stegen i alkyleringprocessen inklusive explicita energinivåer för vardera steg.



Figur 1: Visar steg 1 och steg 2 vid alkylering av etengas med zeolit H- β [8].

2.3 Krackning

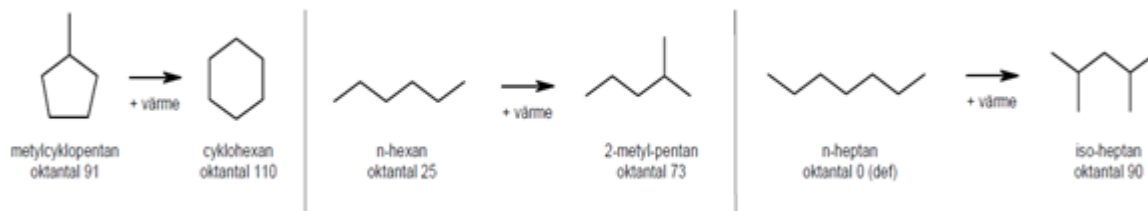
Istället för alkylering kan längre kolkedjor sönderdelas för att uppnå önskade produkter. När man klyver långa kolkedjor till flera korta utnyttjar man den petrotekniska metoden krackning. Idag finns det två olika krackningsmetoder som dominerar området, nämligen termisk- och katalytisk krackning där den sistnämnda är den absolut vanligaste[9].

Termisk krackning innebär upphettning av tyngre kolväten under högt tryck till att dess kolkedjor klyvs. Metoden anses vara den enklaste och äldsta krackningsmetoden som börjades tas i bruk när efterfrågan på bränslen blev större än tillgången[10,11]. När efterfrågan återigen ökade, fann man att vissa katalysatorer påskyndade mekanismen och den katalytiska krackningen var uppfunnen[10].

Vid katalytisk krackning används specifikt utvalda katalysatorer för att uppnå en högre omsättningsgrad av inflödet. Hur mycket av inflödet som krackas beror mycket på katalysatorns egenskaper som K_a , utformning och porstorlek. Till exempel påverkar katalysatorns porstorlek både hur stora kolväten som lyckas ta sig in i poren och hur små kolväten som man lyckas producera[11] (vidare beskrivning kring selektivitet hittas i avsnitt 2.6.1). Dessutom kan även bindemedel väljas utifrån katalysatorns egenskaper för att få en högre omsättningsgrad vid krackning.

2.4 Isomerisering

Isomerisering innebär en omgruppering av atomer i en molekyl, som gör att molekylen blir mer grenad vilket kan observeras i figur 2. Dessa reaktioner sker utan att väte frigörs eller upptas. Ett exempel på detta är omvandlingen av butan till isobutan, genom att värma butan till 100°C eller högre i närvaro av en katalysator. Isomerisering av raka kolvätekedjor till deras motsvarande grenade kedjor är ett viktigt steg vid tillverkningen av bensin och diesel. Detta då oktantalet i bensin, respektive cetantalet i diesel, ökar vid reaktionen. Detta steg kallas för reformering[12]. Vanligen sker isomerisering över en sur katalysator och är oftast endoterma.

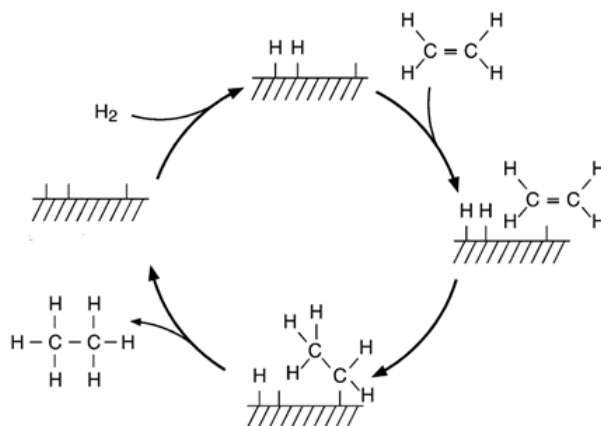


Figur 2: Exempel på isomerisering[13].

2.5 Hydrogenering

En sidoreaktion vid alkylering är hydrogenering, vars mekanism visas i ett detaljerat reaktionsschema nedan i figur 3. Hydrogenering är en heterogen katalys som innefattar koordination av en alken till en katalysatoryta varvid alkenens dubbelbindning bryts och vätejoner som finns närvarande adsorberas från katalysatorytan till alkenen. Till följd av detta reduceras alkenen till en alkan[14]. Katalytisk hydrogenering sker endast på ytan av katalysatorpartiklarna, vilket medför att ju mer finfördelad katalysatorn är desto mer hydrogenering kan äga rum. Vid hydrogenering med zeolit som katalysator, uppfyller zeoliten följande syfte: aktiverar reaktanterna, bryter alkenens dubbelbinding och sammanför

reaktanterna. Därefter regenereras zeoliten och kan användas som katalysator återigen. För att väte ska kunna adderas till ett organiskt ämne måste man använda sig av en metallkatalysator. Vid användning av zeolit är det just aluminiumet i zeoliten som agerar metallkatalysator[15].



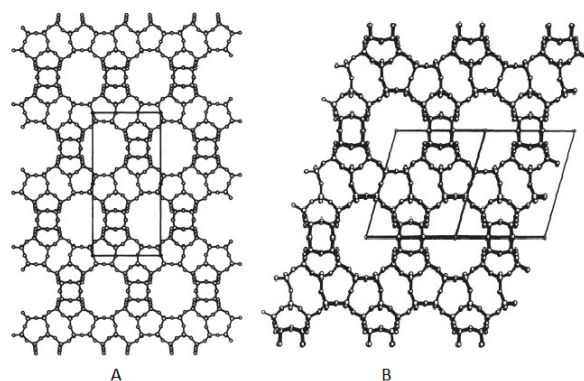
Figur 3: Hydrogenering av eten över en katalysator.

2.6 Zeolit

Zeolit är en kemisk sammansättning av grundämnen som beskrivs enligt följande formel: $\text{M}_{x/n} [\text{Al}_x\text{Si}_y\text{O}_{2(x+y)}] \cdot w$ där M är en positivt laddad jon, n är laddningen på jonen, x respektive y står för antal aluminium- och kiselatomer per enhetscell och w står för antalet vattenmolekyler. Det existerar en stor mängd varianter av zeoliter som både är naturligt förekommande men även laborativt framtagna. De laborativt framtagna zeoliterna används industriellt i större utsträckning då dessa är specialkonstruerade för specifika ändamål[16]. Varje zeolit har ett bestämt nätverk av kanaler och porer vilket ger dem en specifik tredimensionell geometri. Man kan i strukturformeln observera att zeoliter har löst bundna vattenmolekyler och dessa finns lokaliserade i nätverket av kanaler och hålrum. Vattenmolekylerna är inte en del av kristallstrukturen och kan därmed avlägsnas eller bytas ut utan att kristallstrukturen påverkas.

Zeolitens egenskaper bestäms till största del av förhållandet mellan antal kiselatomer och aluminiumatomer, där andelen aluminiumatomer i strukturen påverkar reaktiviteten och andelen kiselatomer höjer temperaturtoleransen. Förhållandet mellan dessa atomer ger upphov till en porös struktur med varierande porstorlekar (0,3 - 1,1 nm). Den katalytiska förmågan hos zeoliter har visat sig användbart inom petroleumindustrin där den används för krackning och alkylering. Zeoliter är termiskt stabila och de katalytiskt aktiva metalljonerna är inbundna i zeolitstrukturen vilket gör att katalysatorn kan regenereras. Regeneration kan ofta vara nödvändigt då katalysatorns porer sätts igen av koks och andra föroreningar. Avlägsning sker vanligen genom kalcinering[3,17].

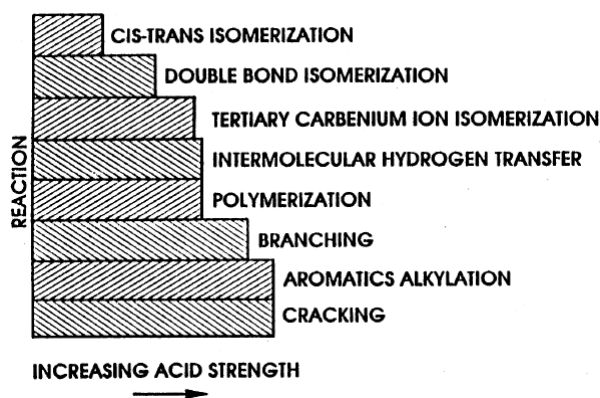
Zeolit H- β är en zeolit med sammansättningsformel $\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{64-n}\text{O}_{128}]$, där $n = 7$. Denna sammansättning ger upphov till en huvudstruktur som består av två understrukturer; tetragonal- och monoklin struktur, vilka demonstreras i figur 4[17,18].



Figur 4: A är en boll-streckavbildning av den tetragonala understrukturen, medan B är den monoklina understrukturen av zeoliten[19].

Kombinationer av dessa tetragonala och monoklina strukturer som stackas på varandra ger upphov till kanaler som interagerar och bildar tredimensionella nätverk med 12-ringsöppningar[18]. Nätverket av kanaler och dess geometri ökar zeolitens adsorption och katalytiska egenskaper. Porstorleken hos denna typ av zeolit är relativt stor jämfört med andra zeoliter. Med mindre porstorlek kommer högre selektivitet men lägre konversion, vilket inte är intressant i det här projektet, där hög konversion är viktigare än selektivitet. Därför används en zeolit H- β som har större porstorlek[20]. Zeolitens bindningar är av stort intresse då de ger zeoliten specifika egenskaper. Aluminium och syre (Al-O) samt kisel och syre (Si-O) sitter ihop med kovalenta bindningar. Det är kortare bindningslängd mellan Si-O än mellan Al-O, vilket medför att bindningen är starkare mellan Si-O än Al-O. Även OH-bindningen är kovalent men till följd av de kovalenta bindningarna mellan syre och metallatomerna är denna OH-bindning ganska svag[21].

Kiselhalten är hög i zeolit H- β 300 vilket medför att Lewissyran är mer framträdande än Brönstedtsyran[22].



Figur 5: Styrka hos syra anpassat för olika reaktioner[20]

Det är viktigt att anpassa val av zeolitisk katalysator efter vilken reaktion man är ute efter. Vid alkylering krävs högre K_a än för exempelvis polymerisation vilket visas i figur 5[20].

2.6.1 Selektivitet

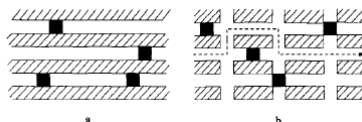
Zeoliters förmåga att selektivt katalysera reaktanter är en egenskap som används flitigt inom industrin och ständigt förbättras. En av dessa är selektivitet med avseende på föreningars struktur och storlek vilket innebär att zeoliterna kan avgöra vilka reaktanter som kan träda in i dess porer och vilka produkter som får lämna porerna. Denna förmåga ligger i dess porers struktur och storlek och kan endast tillämpas vid reaktioner inne i porerna. Strukturelektivitet kan delas upp i tre viktiga undergrupper; reaktantselektivitet, produktselektivitet och intermediärselektivitet[20].

Reaktantselektivitet inträffar när en viss klass reaktanter lyckas ta sig in i poren medan andra hindras. De reaktanter som lyckas ta sig in i porens kanaler reagerar sedan och bildar produkter om och endast om dess intermediärer får plats i poren, alltså selektiveras även intermediärerna vilket kallas intermediärselektivitet. Produktselektivitet demonstreras dock när produkter bildas i porernas kanaler varvid bara de föreningarna med de rätta dimensionerna kan diffundera ut ur porerna[20].

Utöver strukturelektivitet kan zeoliternas katalytiska karaktär ändras via modifikationer. Modifieringar så som ändring av Si/Al förhållande, K_a -värde och hydrofilicitet förändrar katalysatorns natur vilket gör den mycket modifierbar för olika tillämpningsområden[20].

2.6.2 Koks bildning

Koks bidrar till deaktivering av zeolitkatalysatorn då det fastnar i katalysatorns porer och hålrum. Har man en tredimensionell katalysator går deaktiveringen långsammare än med en endimensionell eftersom reaktion kan ske på alternativa vägar, som demonstreras i figur 6[20].



Figur 6: Koks bildning i endimensionell respektive tredimensionell zeolitkatalysator[20].

Även förhållandet mellan Si/Al påverkar deaktivering av koks då antalet sura säten varierar med Si/Al. Viktig poäng är dock att i de flesta fall kan reaktivering av katalysatorn ske med hjälp av kalcinering då koks bildningen bränns bort.

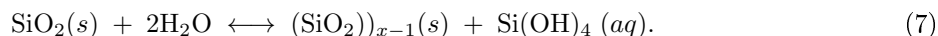
2.7 Bindemedel

Bindemedel används tillsammans med zeolit för att främst ge mekanisk styrka till katalysatorn och för att kunna göra pellets. Vid pelletstillverkning ändras diffusionsegenskaperna hos molekylerna i zeoliten. I kombination med tillsats av ett bindemedel kommer zeolitens aktivitet, stabilitet och selektivitet ändras trots att bindemedlet i sig själv inte agerar som katalysator. Beroende på val av bindemedel kan även surhetsegenskaper hos zeoliten ändras till följd av förändringar i proton-utbytes-effektivitet[22]. Kalcinering är ett effektivt verktyg för att ta bort kemiska föreningar från bindemedlet som kan interagera med katalysatorn. Vid industriell användning av zeolitkatalysatorer är det av stor vikt att bindemedlets påverkan och egenskaper utreds för optimal funktion hos katalysatorn[23].

2.7.1 Silica sol

Silica sol är ett stabilt system av kiselpartiklar, som är dispergerade i en vätska. Det är en kolloid och finns i olika utformningar beroende på tillämpningsområde. De viktigaste egenskaperna att titta på när man väljer vilken typ av silica sol som ska användas är specifik ytarea och grad av aggregation[24]. Kolloida lösningar av silica sol med en väldigt hög specifik ytarea med liten partikelstorlek är lämpligt när den ska användas som exempelvis bindemedel. Det finns då många ytaktiva grupper som kan delta i olika typer av bindningar[24].

När man tillverkar silica sol använder man en vattenlösning av kisel. Kisels löslighet i vatten är speciell eftersom den inte direkt är lösbar utan istället genomgår följande reaktion:



I vatten formas alltså kiselsyran $\text{Si}(\text{OH})_4$. Under produktion av silica sol används en supermättad lösning av kiselsyran för att kunna forma fast kisel.

När det gäller utseendet på silica sol så varierar det beroende på partikelstorlek, distribution av partikelstorlek samt koncentration. Om det är stora partiklar och koncentrationen är hög kommer silica sol ha ett mjölkaktigt utseende, men om storleken är medelmåttig och klar så kommer lösningen få ett opalescent utseende. Om däremot partiklarnas diameter är väldigt liten kommer silica sol bli färglöst. Kiselpartiklarna är täckta av silanolgrupper (Si-OH), som ger en hydrofil karaktär. Kiselytan innehåller ungefär 8 μmol silanolgrupper per kvadratmeter[24].

2.7.2 Klorhydrol

Klorhydrol är en grupp av specifika aluminiumsalter som har den kemiska formeln $\text{Al}_2\text{Cl}_{(3n-m)}(\text{OH})_m$. Den kommersiella produkten klorhydrol, även kallat aluminiumklorhydrat och aluminiumhydroxyklorat, är en oorganisk polymer som är svåra att strukturellt karakterisera. Vid preparation av klorhydraulösning låter man aluminium reagera med saltsyra i sådana mängder tills sammansättningen ser ut som ovanstående molekylformel[25]. Preparatet har tillämpats mycket inom kosmetika och vattenreningsindustrin.

Ämnet kan både användas i form av en vattenlösning eller i torr fast form där pulverform uppnås genom att långsamt evaporera aluminiumklorhydratlösning tills det att man uppnått fina kristaller. Temperaturen måste dock vara under den temperatur varvid klorhydraten sönderdelas[26]. Vid preparering av zeolit-H- β med klorhydrol ökar den mekaniska styrkan samt den termiska stabiliteten hos katalysatorn[26]. Generellt används 1-25 viktprocent klorhydrol av zeolitinnehållet i katalysatorn där företrädesvis 1-10 vikt% appliceras för att uppnå bästa möjliga resultat vid blandning.

2.8 Reaktor

En packad tubreaktor är uppbyggd av ett cylinderformat rör som packas med katalysator i fast fas och fungerar sedan genom att låta denna katalysatorbädd katalysera gasreaktioner på dess yta[27]. En bädd av katalysator i reaktorn leder till att gasen har en stor kontaktyta med katalysatorn när den strömmar igenom den porösa strukturen. Den stora kontaktytan gör att det teoretiskt sett medföra ett högt utbyte av reagerad gas i förhållande till mängden katalysator i reaktorsystemet[28]. Andra fördelar är att reaktorn kan köras kontinuerligt samt att det är enkelt att styra reaktioner genom att leda bort eller tillföra värme till reaktorsystemet[29]. Dock är det viktigt att katalysatormaterialet är poröst och korrekt packat så att gasflödet blir jämt distribuerat annars finns risk för att gasen leds förbi utan

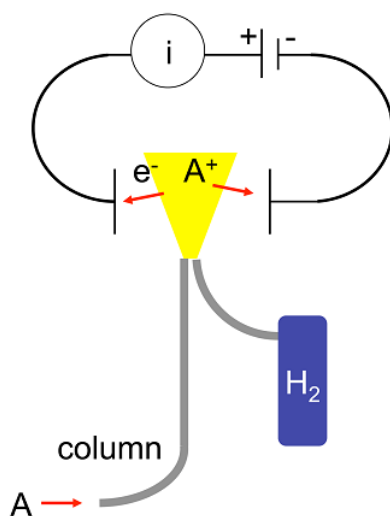
kontakt med ytan samt att det kan bli tryckförändringar i systemet vilket försämrar katalysatorns aktivitet[30].

2.9 Gaskromatografi

Gaskromatografi, förkortat GC, är en kromatografimetod som separerar ämnen genom att med hjälp av en inert bärgas transportera analyten genom en kolonn som innehåller en stationär fas. I korta drag fungerar gaskromatografi genom att analyten (flyktig vätska eller gas) injiceras in i en upphettad injektorport och bärgasen, vanligen N_2 , H_2 eller He, för analyten genom en kolonn som är täckt av en tunn film av stationär fas. Olika ämnen interagerar i olika grad med den stationära fasen baserat på vilken typ av stationär fas som används och egenskaper hos de olika ämnena i analyten. En detektor noterar retentionstiden för varje ämne som passerat genom kolonnen, och tack vare att retentionstiden är unik för varje ämne kan de olika komponenterna i analyten identifieras. Kvantitativ analys kan utföras genom att arean på kromatogramtopparna används. Topparean är proportionell mot mängden korresponderande komponent, men för att en korrekt mängd ska kunna beräknas krävs att någon form av standard eller kalibreringskurva används[31].

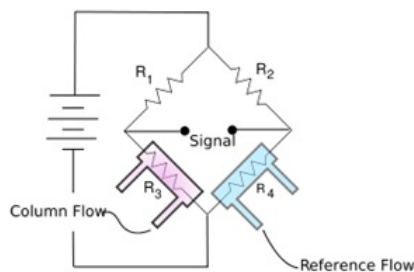
Det finns två huvudtyper av detektionsmetoder för att karakterisera de separerade föreningarna. Dessa är flam-jonisationsdetektor (Flame ionization detector, FID) och termisk konduktivitetsdetektor (Thermal conductivity detector, TCD).

Flam-jonisationsdetektor detekterar joner som framställs genom att föra eluaten genom en låga som består av en blandning av vätgas och syrgas som brinner med tillräckligt hög temperatur så att pyrolys sker samt har egenskapen att den innehåller väldigt få joner (10^7 joner/ cm^3)[32,33]. Jonerna detekteras sedan med en ensidig elektrod som i kontakt med joner ger upphov till en elektrisk signal, som syns i figur 7. Dess främsta egenskap är att den är väldigt bra på att detektera lättantändliga vätskor som t.ex. kolväten. Nackdelen med metoden är att den förstör allt som förs in i systemet då det eldas upp[33].



Figur 7: Schematisk representation av en flam-jonisationsdetektor[34].

Termisk konduktivitetsdetektor mäter ändringarna i värmeledningsförmåga hos en bärgas som är inert och jämför den mot gas med föreningen som önskas testas[35]. Detta kan ses i figur 8. När eluaten är med i testgasen sker en förändring av värmeledningsförmågan och denna ändring ger upphov till variationer i temperatur på ett elektriskt filament i mätcellen och denna temperaturförändring ändrar den elektriska ledningsförmågan. Det är således förändring i resistans hos sensorn som övervakas[35].



Figur 8: Schematisk representation av en termisk konduktivitetsdetektor[36].

3 Metod

Arbetet kan delas upp i tre olika delar som består av:

1. Förarbete och förberedelse av katalysator och reaktor.
2. Alkylering av etengas i reaktorn.
3. Analys av produkt.

Alla tre delar utfördes kontinuerligt under laborationens gång.

3.1 Förarbete och förberedelse

För att erhålla nödvändig bakgrundsinformation och teori för det experimentella arbetet inleddes projektet med att omgående påbörja en litteraturstudie. Tillverkningen av katalysatorn och förberedelse av reaktorn utfördes parallellt med litteratursökning. Av speciellt intresse var föregående års kandidatarbete inom samma område då deras resultat användes för att planera detta projekts genomförande.

Förberedelsen av reaktorn omfattade packning av katalysator och hjälpmaterial samt tätning av hela systemet för att undvika tryckfall och läckage. Läcksökning gjordes med hjälp av såpvatten vid alla kritiska punkter.

3.1.1 Tillverkning av katalysator

Katalysatorn tillverkades med två olika typer av bindemedel och kvartssand som värmestabiliserande komponent. De bindemedel som användes tillsammans med zeolit H- β är klorhydrol ($\text{Al}_2(\text{OH})_{3-x}\text{Cl}_x$) respektive silica sol. I båda varianterna av katalysator användes även pural (Al_2O_3) tillsammans med zeoliten, för att bidra till värmestabilisering, bra porfördelning samt som utfyllnadsmaterial. Se tabell 1 och 2 för exakta måttangivelser.

Tillverkningsprocess

1. Zeolitpulver, bindemedel och pural blandas tills lämplig konsistens uppnåtts.
2. Kör den degliknande zeolitblandningen genom extrudern.
3. Torkning i ugn 100°C i ca 3-4 h.
4. Mortla partiklarna till storlek DIN 8 - DIN 12
5. Torkning i ugn 400°C 3 h för att bli av med allt vatten.
6. Blanda katalysatorn med kvartssand (partikelstorlek 0,1 - 0,3 mm) i förhållande 2:3.

3.2 Alkylering

Eten alkylerades under en bestämd tidsperiod då temperatur och flöde av etengas varierades enligt tabell 3, medan trycket hölls konstant. Reaktorvolymen användes för beräkning av GHSV (gas hourly space velocity) vilket är det flödesvärde som främst användes.

Tabell 1: Sammansättning av katalysator med klorhydrol som bindemedel.

Ämne	gram (l)	Torrhalt	gram (s)
Zeolit H- β	162,5	0,8864	144,04
Pural	162,5	0,8029	130,47125
Klorhydrol	75,515	0,2435	18,3879025

Tabell 2: Sammansättning av katalysator med silica sol som bindemedel.

Ämne	gram (l)	Torrhalt	gram (s)
Zeolit H- β	162,5	0,8864	144,04
Pural	162,5	0,8029	130,47125
Silica sol	90,94	0,2022	18,388068

Reaktorvolym

1. Innerdiametern uppmäts till 1 cm.
2. En metallstav förs in mot glasullen och höjden noteras.
3. Katalysatorn sätts på plats.
4. Metallstaven förs ned igen och höjdskillnaden noteras.
5. $V = \pi r^2 h = 5,11 \text{ cm}^3$.

Det huvudsakliga försöket med silica sol pågick i 18 dagar, och prov togs efter varje 22 h. Vätskeprovet vägdes och analyserades efter uppsamling, medan gasprovet togs direkt med GC (gaskromatografi). Vätskeprovet sparades i kyl med folie runt för ljusskydd, då dubbelbindningar kan brytas vid ljusexponering. Reaktorn renades under två timmar efter provtagning och eventuella ändringar i flöde eller temperatur gjordes under denna tidsperiod. Den vätska som kom ut efter reningen samlades upp som ett prov och slängdes direkt. Under de första dagarna kördes systemet med konstant flöde och temperatur tills konvektionen var på 95-97%, vilket innebar att systemet var stabiliserat. Därefter kunde förändringar utföras enligt tabell 3. Trycket hölls på 20 bar under hela körningen.

3.3 Analys och beräkningar

Analys av gas- och vätskeprover utförs kontinuerligt för att kontrollera omsättning av etengas. Gasen analyseras via gaskromatografi med hjälp av en FID-detektor och TCD-detektor. Analysen resulterar i ett kromatogram med toppar för de olika produkterna, varvid koncentrationen av vardera produkt beräknas med hjälp av kalibreringsresultat. Vätskeproverna analyseras med vätskekromatografi där en liten del av provet injiceras i kromatografen varvid toppar erhålls.

Tabell 3: Processchema för 18 dagars körning

Dag	GHSV (min^{-1})	T ($^{\circ}\text{C}$)
1	5,5	420
2	5,5	420
3	5,5	420
4	5,5	420
5	5,5	420
6	7	420
7	10	420
8	3	420
8	1	420
10	5,5	420
11	5,5	400
12	5,5	380
13	1	380
14	1	400
15	0,5	420
16	5,5	440
17	5,5	420
18	0,3	420

4 Resultat

Tabell 4 visar en översikt över de resultat som erhållits under experimentomgången med silica sol. Vätskan som avses är den sammanlagda vätskan som erhållits från reaktorns vätskebehållare tillsammans med vätska från gasutflödet.

Tabell 4: Sammanställning av resultat för silica sol.

Datum	Dag	ml/min	Temp($^{\circ}\text{C}$)	Vätskefärg	Vätska (g)	Udda C/Jämna C	Omsättning eten
18-apr	2	28,8	420	gul	141,05	0,11	0,23
20-apr	4	28,8	420	gul	194,74	0,14	0,24
22-apr	6	36	420	gul	190,77	0,12	0,31
23-apr	7	50	420	gul	321,66	0,14	0,51
24-apr	8	15	420	gulbrun	110,33	0,17	0,29
25-apr	9	5,1	420	mörkbrun	63,64	0,24	0,31
26-apr	10	28,8	420	gul	208,21	0,16	0,26
27-apr	11	28,8	400	ljusgul	207,8	0,15	0,31
28-apr	12	28,8	380	ljusgul	186,17	0,12	0,26
29-apr	13	5,1	380	ljusgul	32,61	0,12	0,24
30-apr	14	5,1	400	gul	39,88	0,15	0,28
01-maj	15	2,5	420	mörkbrun	34,64	0,22	0,48
02-maj	16	28,8	440	mörkbrun	265,76	0,26	0,43
03-maj	17	28,8	420	gul	138,57	0,11	0,22
04-maj	18	1,5	420	mörkbrun	23,95	0,33	0,61

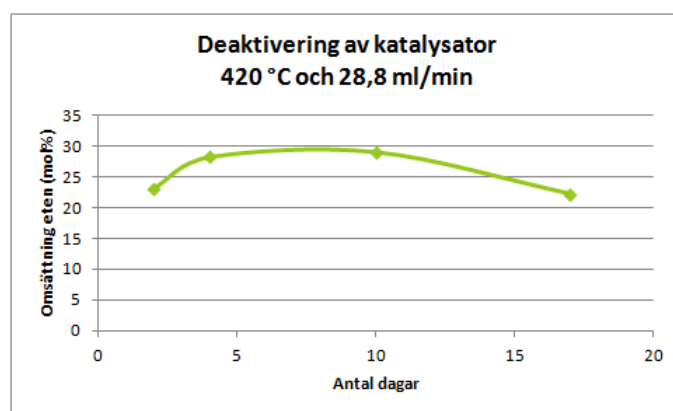
Tabell 5 jämför de få resultat som erhöles för klorhydrol med motsvarande experiment för silica sol. Massan för silica sol och klorhydrol innebär här vätskan som erhålls när vätskebehållaren i reaktorn töms.

Tabell 5: Jämförelse silica sol och klorhydrol

ml/min	Temp (°C)	Silica sol (g)	Färg silica sol	Klorhydrol (g)	Färg klorhydrol
28,8	420	28,22	gul	30,86	gulbrun
36	420	25,17	gul	30	gulbrun
50	420	21,49	gul	24	gulbrun

4.1 Katalysatoraktivitet

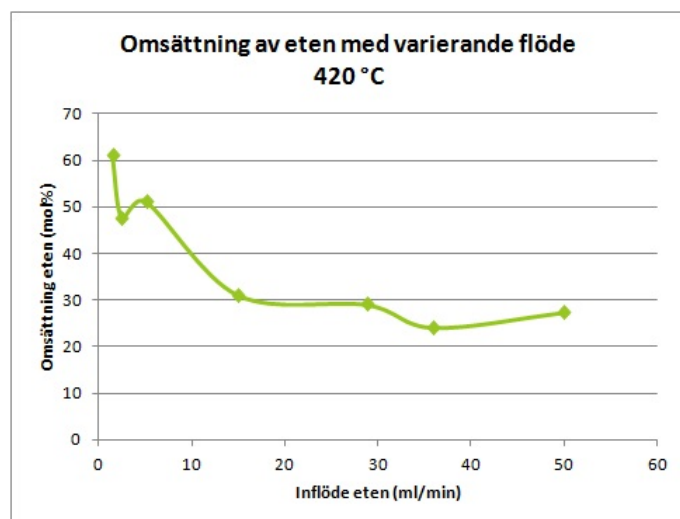
Hur katalysatorns aktivitet ändras med tiden vid 420°C, 20 bar och ett flöde på 28,8 ml/min visas i figur 9. Testet utfördes på ett intervall av 17 dagar där fyra vätskeextraktioner togs dag 2, 4, 10 och 17. Figuren visar att katalysatorns aktivitet ökar fram till dag 4 och är sedan på en stabil nivå tills den börjar avta någon gång mellan dag 10 och 17.



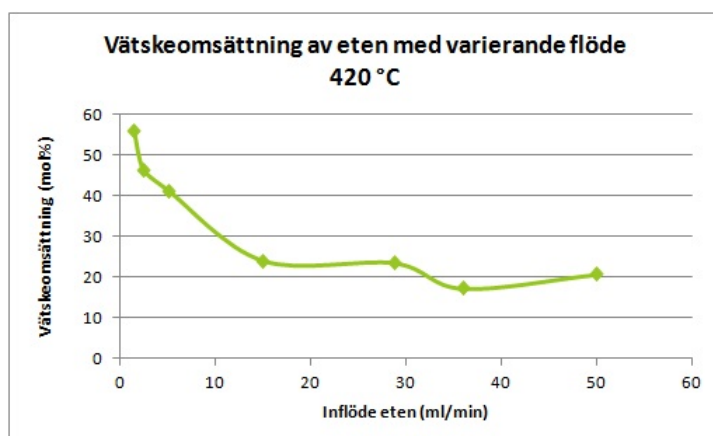
Figur 9: Deaktivering av katalysator med avseende på gas.

4.2 Omsättning

För att undersöka flödesberoende kördes reaktorn med sju olika flöden medan temperaturen hölls konstant på 420°C. Som kan observeras i figur 10 och 11 nedan är omsättningen eten med avseende på både gas och vätska tydligt minskande vid ökat flöde. Högst omsättning erhöles vid minsta flödet, 1,5 ml/min.

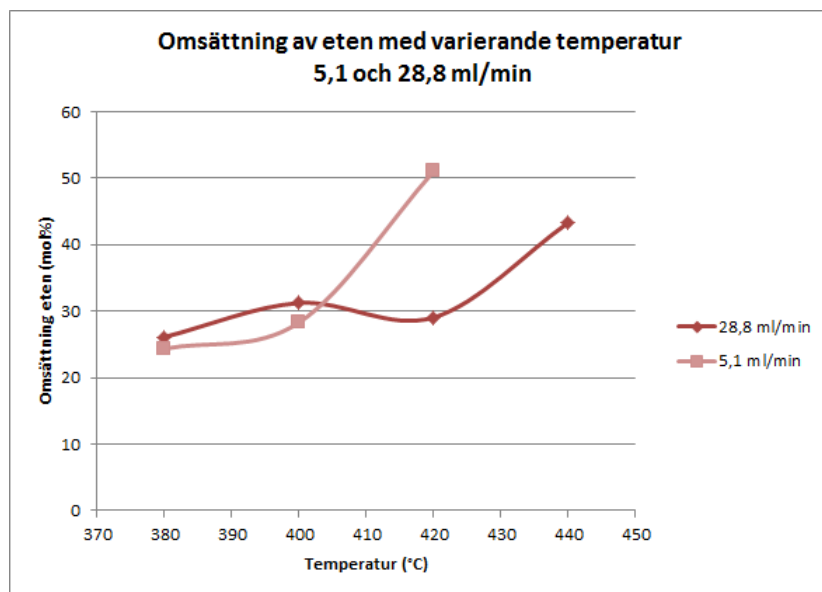


Figur 10: Omsättning av eten med varierat flöde och konstant temperatur.

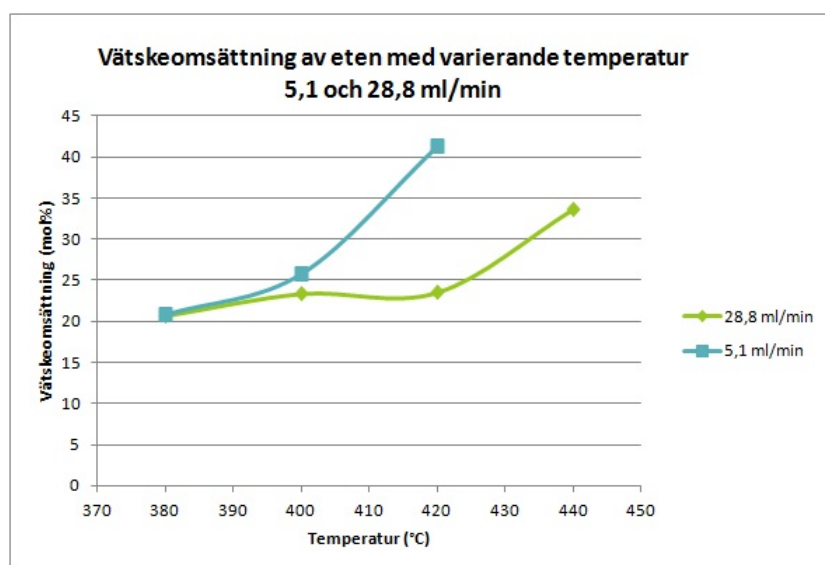


Figur 11: Mängd eten som omsatts till vätska vid konstant temperatur och varierat flöde.

Temperatures inverkan på omsättningen undersöktes genom att reaktorn kördes med olika temperatur under konstant tryck och flöde. I figur 12 och 13 syns det tydligt hur temperaturen påverkar omsättningen på liknande sätt oberoende av vilken av de två flödena som används. Den högsta omsättningen eten för både vätska och gas erhöles vid de högsta testade temperaturerna (420 respektive 440°C) för båda flödena.

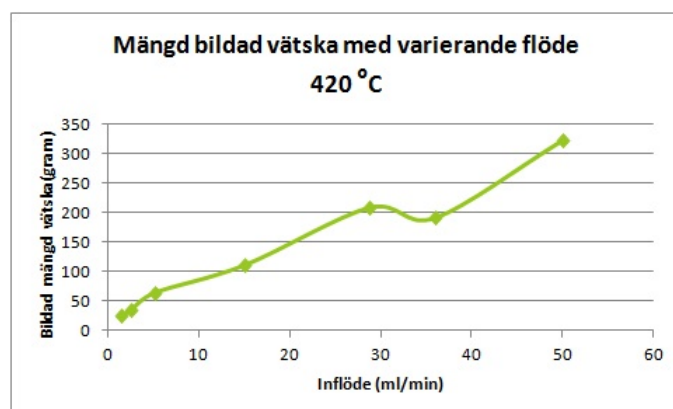


Figur 12: Omsättning av eten vid två konstanta flöden och varierad temperatur.



Figur 13: Mängd eten som omsatts till vätska vid två konstanta flöden och varierad temperatur.

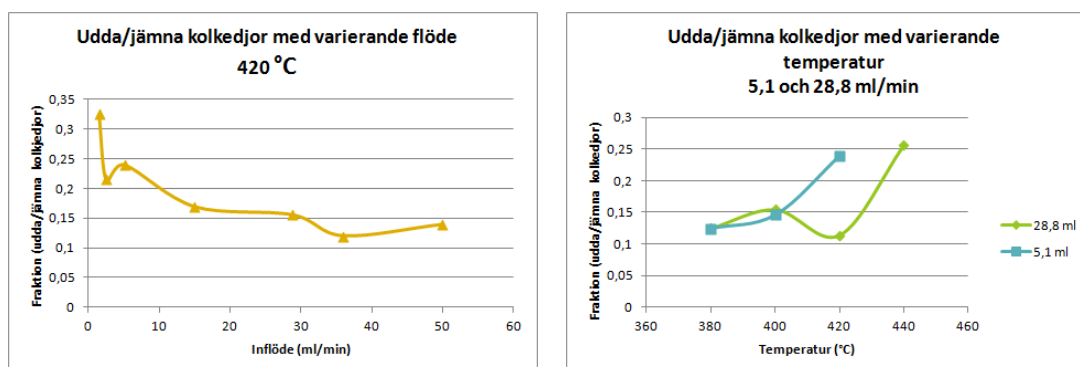
Figur 14 visar att mängden bildad vätska proportionerligt ökar med mängden gas i inflödet.



Figur 14: Mängd bildad vätska vid konstant temperatur och varierat flöde.

4.3 Krackning

Hur mycket krackning som sker i reaktorn visas av hur förhållandet mellan udda respektive jämna kolgedjor ändras med varierande flöde och temperatur. Figur 15 (a) nedan visar att förhållandet mellan udda och jämna kolgedjor minskar med ökat flöde. Vid flödet 2,5 ml/min erhöles ett värde som avviker från resten av kurvan och antas därmed vara missvisande. I figur 15 (b) undersöks förhållandet med två bestämda flöden (5,1 ml/min och 28,8 ml/min) och en varierande temperatur. Figuren visar att förhållandet mellan udda och jämna kolgedjor ökar med ökad temperatur. I figuren förefaller det även att det lägre flödet uppnår högre krackningsförhållanden snabbare än det högre flödet vid höjning av temperatur.

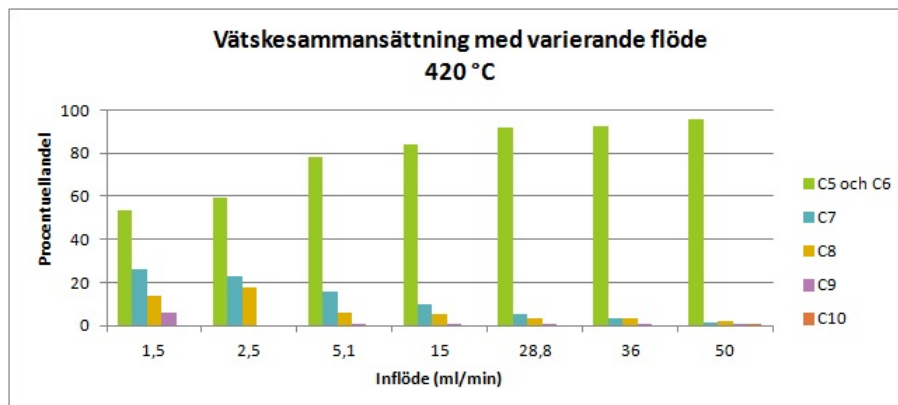


(a) Förhållande mellan udda/jämmt antal kolatomer vid varierat flöde och konstant temperatur. (b) Förhållande mellan udda/jämmt antal kolatomer vid två konstanta flöden och varierad temperatur.

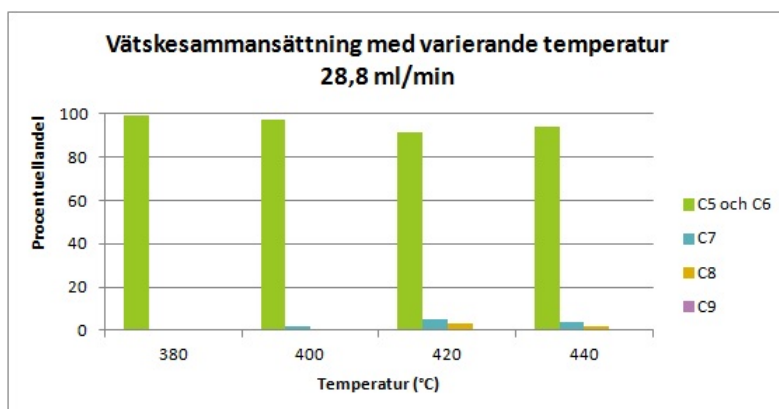
Figur 15: Jämförelse över hur mycket krackning som skett.

4.4 Produktdistribution

I figur 16 visas kolvätesdistributionen i produkten vid den konstanta temperaturen 420°C och med varierat flöde. Det kan noteras att de längsta kolkedjorna erhöles vid de lägsta flödena. Som jämförelse visas i figur 17 hur temperaturen inverkar på längden av kolkedjorna i produkten. Störst andel långa kolkedjor bildades vid temperaturen 420°C, även om det är väldigt liten skillnad mot utfallet vid 440°C.



Figur 16: Typ av kolkedja i vätskan vid konstant temperatur och varierat flöde.



Figur 17: Typ av kolkedja i vätskan vid konstant flöde och varierad temperatur.

5 Diskussion

Ett test av katalysatorn, innehållande silica sol som bindemedel, utfördes för att undersöka katalysatorns livslängd och aktivitet med tiden. Testet resulterade i en deaktiveringsprofil som visade att katalysatorns aktivitet ökade i ett par dagar efter start och höll sig sedan relativt stabil på 30 mol% omsättning av eten fram till dag 10. Omkring dag 10 började aktiviteten avta och hamnade till sist på 22 mol% dag 17. Deaktiveringsprofilen indikerar därmed på att katalysatorn är som mest aktiv mellan dag 4 och 10. Dock är det inga punkter mellan dag 10 och dag 17 vilket gör det omöjligt att säkerställa när katalysatorn verkligen deaktiveras.

Deaktiveringsprofilen bildades med fyra punkttester och endast för 420°C och 28,8 ml/min vilket medför en osäkerhetskälla i resonemanget. För att få en fullständig och rättvis profil ska ett test utföras varje dag under lika lång tid och med samma spridning av parametrar som det aktuella experimentet. Mellan varje punkttest testades även andra flöden och temperatur vilket även det påverkar katalysatorns aktivitet och bidrar till en orättvis bild av dess aktivitet.

Under testet antas att ingen koks bildas, vilket har till följd att omsättningsgraden av etengas är missvisande då man vid demontering av reaktorn kunde påvisa koks. Antagandet gjordes då en rättvis bild av hur mycket koks som kontinuerligt bildas i reaktorn var svår att fastställa.

För att en mer rättfärdig bild av hur mycket koks som bildas, kan reaktorn vägas med allt innehåll innan man startar upp experimentet. Efter försöket väger man reaktorn igen och beräknar differensen mellan vikterna. Denna viktsskillnad är bildad koks som sedan divideras med antal dagar som experimentet har vart igång, dock måste man ta hänsyn till att katalysatorns vikt kan påverkas av vatten som absorberats vid preparation. Då får man en medelvikt av koksbildning för varje dag som kan användas vid beräkning av massbalanser. Ett annat alternativ är att ta ut ett prov katalysator ur reaktorn och skicka på kolanalys. Denna analys ger procenthalten kol i katalysatorn och därmed kan koksbildningen bestämmas. Hade vi räknat med koksbildningen i reaktorn hade således omsättningen av etengas till produkt varit högre än den som presenteras.

Katalysatorns krackningsförmåga varierar med flöde och temperatur vilket kan ses i figur 15. I reaktorn förekommer både katalytisk och termisk krackning vilket missgynnar vårt experiment på så sätt att längre kolkedjor krackas till kortare och därmed uppnås inte lika mycket produkt av önskad längd. Vid ideal alkylering av etengas bildas enbart kolkedjor med jämnt antal kolatomer vilket innebär att ett udda antal i kolkedjan tyder på krackning. Vid granskning av figur 15(a) där flöden har ändrats vid konstant tryck och temperatur ser man tydligt att katalysatorns krackningsförmåga ökar vid låga flöden och avtar någorlunda kontinuerligt ju högre flöde som appliceras. I figur 15(a) ses även att en av punkterna för 2,5 ml/min och 5,1 ml/min eventuellt visar ett felaktigt värde då en av dessa avviker från resten av punkterna. För att få ett fulländat diagram bör försöket göras om med samma parametrar.

Figur 15b visar förhållandet mellan udda och jämnt antal kolatomer vid två konstanta flöden (5,1 ml/min och 28,8 ml/min) och varierande temperaturer. Ur figuren ses tydligt att katalysatorn uppvisar mer krackning vid högre temperatur för båda flödena. Figuren visar även klart att krackning uppkommer vid lägre temperatur för det lägre flödet. Vid lägre flöden har etengasen längre uppehållstid i katalysatorn vilket leder till att fler produkter krackas. Samtidigt erhöles längre kolkedjor vid lägre flöde vilket visar på att flödesparametern har större betydelse för alkylering jämfört med krackning i katalysatorn. Även temperaturen främjar båda mekanismerna men tros utifrån resultatdiagram gynna alkyleringen mer.

Enligt analysen som presenteras närmare i appendix C minskade pordiametern markant både för adsorption och desorption hos katalysatorn när klorhydrol användes som bindemedel istället för silica sol. Detta borde rent teoretiskt ha resulterat i mer isomerisering och längre kolkedjor som produkter när klorhydrol användes som bindemedel. Resultaten som presenteras i tabell 5 tyder på detta. Färgen på vätskan som erhöles med klorhydrol som bindemedel är även mörkare än den för motsvarande experiment med silica sol, vilket påvisar dubbelbindningar och längre kolväten. Dock är det för få värden från experimentet med klorhydrol för att kunna dra en slutsats. Det är även svårt att jämföra katalytisk aktivitet med resultaten från förra årets kandidatarbete då det dels inte är samma zeolit som använts under båda försöken, och dels gjordes försöken inte med samma förhållande mellan zeolit och bindemedel. Analysen av zeolitens pordiameter visade dock att de två zeoliterna är förhållandevis lika varandra vad gäller porstorlek vid adsorption och desorption. De olika bindemedlens individuella effekt på zeoliten är en aning oklara. Det hade varit mycket intressant att genomföra den ursprungliga jämförelsen mellan de två olika bindemedlen för att få en tydligare bild av hur och om de påverkar omsättningen och produktdistributionen.

Om man granskar sammansättning hos klorhydrol och silica sol, så kan man notera att klorhydrol verkar vara den av de två bindemedlen som är mest benägen att kemiskt interagera med zeoliten. Då ämnet är baserat på aluminium och klor skulle den även kunna ha inverkan på reaktionen, då AlCl_3 används vid alkylering som Friedel-Craftskatalysator.

Det är även viktigt att ha i åtanke att Cl^- är en svag syra och kan ersätta den vid alkylering förväntade kolbindningen på den positivt laddade H- β -platsen hos zeolit-H- β . Detta skulle kunna leda till en tidigare deaktivering av katalysatorn i jämförelse med om silica sol används som bindemedel. Silica sol verkar inte ha någon tydlig kemisk påverkan på zeoliten då den används som bindemedel, vilket är viktigt då den här typen av effekter kan vara svåra att förutsäga och planera för vid experiment. Det är dock väsentligt att poängtera att det inte har varit möjligt att dra några slutsatser utifrån de få dagars experiment med klorhydrol som genomfördes, utan en betydligt mer omfattande testomgång hade behövts göras för att undersöka dessa hypoteser närmare.

Flöde är den parameter som under det här experimentet mest påverkade hur mycket dieselliknande produkter som erhöles. Som figur 16 visar erhöles längst kolkedjor vid mycket låga flöden, men till följd av begränsningar med den här typen av reaktor går det inte att testa ännu lägre flöden. En nackdel med låga flöden är att mängden vätska minskar med minskat flöde, vilket kan ses i figur 14. Mängden vätska påverkades även tydligt av hur mycket katalysator som användes och önskas en högre vätskemängd kan det finnas orsak att prova en större mängd katalysator i reaktorn.

Mängden vätska ökade med högre temperatur och var som mest vid 440°C, men enligt figur 17 var andelen längre kolkedjor i vätskan högre vid 420°C. Tyvärr rör det sig om mycket små mängder i jämförelse med de korta kolkedjorna, vilket gör det svårt att göra en rättvis bedömning baserat på dessa data. Däremot kan en längre uppehållstid i reaktorn ge möjlighet till en mer effektiv alkylering, vilket skulle kunna testas om detta projekt återupptas. Recirkulation av gasutflödet hade också kunnat vara en lösning till att få en mer dieselliknande produkt, eftersom man då återför gas innehållande längre kolkedjor vilka i sin tur alkyleras. Då zeolit H- β är en zeolit med stor porstorlek kommer inte dessa reaktanter selektiviseras ut, så möjlighet för stora produkter finns.

För att få en bättre produkt med längre kolkedjor och även högre andel isomeriserade kolväten kan det vara av intresse att se över valet av zeolit. Vid val av zeolit är det viktigt att komma ihåg att en hög

kiselhalt är fördelaktigt vid alkylering. En hög kiselhalt hos zeoliten ökar Lewissyraegenskaperna, vilket ger ett lägre K_a som är önskvärt vid alkylering. Katalysatorns pordiameter var enligt analysen stor då silica sol användes som bindemedel, så detta bedöms inte vara någon källa till varför produkten till största del bestod av korta kolgedjor. Det här projektet har visat att silica sol fungerar som bindemedel och ger en god omsättning, men det saknas en kompletterande studie för att kunna bedöma hur väl det fungerar i jämförelse med traditionellt använda bindemedel som till exempel klorhydrol. Anledningen till att den tänkta jämförelsen med ett annat bindemedel inte finns med i den här rapporten är att det på grund av tidsbrist inte gick att slutföra experimentet med klorhydrol. Den mest framträdande orsaken till tidsbristen var att laborationssalen stängdes ner under ett par veckor efter det att säkerhetsbrister påtalats av ansvariga på institutionen. Även missöden med trasig utrustning och en återkommande brist på för experimentet väsentliga gaser försenade projektet och bidrog till att den jämförande studien fick ställas åt sidan till förmån för ett komplett experiment med silica sol. Det bedömdes viktigare att erhålla en fullständig testomgång med silica sol än att förkorta den experimenttiden för att hinna med några dagar av test av annat bindemedel. En jämförelse av silica sol som bindemedel med resultaten för klorhydrol som erhöles i kandidatarbetet från 2011 var, av anledningar som tidigare nämnts i diskussionen, inte ett tillfredställande alternativ.

6 Slutsats

Resultaten tyder på att störst chans för uppkomst av diesel uppnås vid lågt flöde, hög temperatur och längre uppehållstid. Emellertid visas det även att 420°C är mer optimalt än 440°C då större mängd längre kolgedjor bildas vid denna temperatur. De optimala parameterförhållandena för tillverkning av diesel kan därmed sättas till $1,5\text{ ml/min}$, 420°C och 20 bar .

Ett högre inflöde av etengas ger ökade vätskemängder. Dock uppnås inte dieselliknande kolgedjor i så stor omfattning i vårt experimentet vid högre flöden. En längre uppehållstid kan ses som en eventuell lösning till problemet. Ett högt flöde med en längre packbädd och mer zeolit i katalysatorn skulle kunna ge mycket vätska med önskade dieselprodukter och borde vara av intresse att undersöka närmare i framtida projekt.

Slutsatserna kring experimentet gäller endast vid användning av silica sol som bindemedel. Som tidigare planerat är det viktigt att i framtiden jämföra med ett traditionellt bindemedel för att bättre förstå och få en bredare bild av silica sols potential vid alkylering. Trots att ett par värden, från användning av klorhydrol erhållits, är inte resultaten tillräckligt omfattande för att en slutsats ska kunna dras kring hur bra silica sol är jämfört med klorhydrol. Dock har det här projektet visat att silica sol fungerar som bindemedel. En hållbar katalysator har framställs och en god omsättning har erhållits.

Referenser

- [1] Svenska Bioenergiföreningen. Biodrivmedel (elektronisk).(2012) Tillgänglig:
<http://www.svebio.se/biodrivmedel> (2012-02-08)
- [2] Alkylation (2012) Encyclopaedia Britannica Online
<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/15802/alkylation> (2012-02-08)
- [3] Chuacharoensiri, P. Alkylation of ethylene as self-alkylating agent over H-beta zeolite. Göteborg: Chalmers tekniska högskola, 2011
- [4] Hallung, C., Glembring, K., Azadrad, A. Alkylering för tillverkning av diesel. Göteborg: Chalmers tekniska högskola. 2011
- [5] AkzoNobel. Colloidal silica (elektronisk).(2012) Tillgänglig:
<http://www.akzonobel.com/colloidalsilica>. (2012-02-08)
- [6] Gasifipedia Supporting Technologies, Fischer-Tropsch (FT) Synthesis (elektronisk). (2011) Tillgänglig:
http://www.netl.doe.gov/technologies/coalpower/gasification/gasifipedia/5-support/5-11_ftsynthesis.html. (2012-04-05)
- [7] Encyclopedia Britannica, alkylation (elektronisk).(2011) Tillgänglig:
<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/15802/alkylation>. (2012-03-18)
- [8] Supawadee, N., Piboon P., Jumras L. Alkylation of benzene with ethylene over faujasite zeolite investigated by the ONIOM method. Journal of Catalysis. 2004; 225: 523-530
- [9] Nationalencyklopedin, krackning (elektronisk). (2012) Tillgänglig:
<http://www.ne.se/lang/krackning>. (2012-04-10)
- [10] Kemilärarnas resurscentrum. Krackning i raffinaderiet (elektronisk). (2012) Tillgänglig:
http://130.237.94.86/raffprojektet/text/Uppdelade%20pdf-filer/sid%20146_149.pdf. (2012-04-23)
- [11] Raphael O. I, Sai P. R. K, and Narendra N. B. Thermal Cracking of Canola Oil: Reaction Products in the Presence and Absence of Steam. Energy & Fuels. 1996; 10: 1150-1162
- [12] Encyclopedia Britannica, isomerization (elektronisk). (2012) Tillgänglig:
<http://www.britannica.com/EBchecked/topic/296381/isomerization> (2012-04-30)
- [13] Kemilärarnas resurscentrum. Reformering (elektronisk). (2012) Tillgänglig:
http://130.237.94.86/raffprojektet/text/Uppdelade%20pdf-filer/sid%20143_144.pdf. (2012-03-23)
- [14] Jacobsen, C. J.H. et al. Katalytisk kemi - et spørgsmål om miljø og ressourcer. Lyngby, Danmark: Holte Bogtrykkeri, 2002.
http://www.topsoe.com/skole//media/PDF%20files/Besoeg_Topsoe/Katalyse.ashx
- [15] Clayden et al. Organic chemistry. Oxford: Oxford university press, 2001

- [16] Thomasson, R. Zeoliter. (2012) Tillgänglig:
<http://www.ne.se/lang/zeoliter> (2012-02-10)
- [17] Mazak, M A. Modified zeolite beta as catalysts in friedel-crafts alkylation of resorcinol. Kuala Lumpur: University Technology of Malaysia 2006
- [18] Martinez-Inesta, M. et al. (2005) A pair distribution function analysis of zeolite beta. Microporous and mesoporous materials. 2005; 77(1): 55-66.
- [19] Newsam, J.M. et al. Structural characterization of zeolite beta. Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences 1988; 420(1859):375-405.
- [20] Hölderich, W.F., van Bekkum, H. Zeolites and related materials in organic syntheses. Brönsted and Lewis Catalysis. Studies in Surface Science and Catalysis. 2001; 137: 821-910
- [21] van Santen, R.A., Theory of Bronsted Acidity in Zeolites. Advanced Zeolite Science and Applications. 1994; 85: 273-294.
- [22] Ward, J. W. (1967) The nature of active sites on zeolites. Journal of catalysis 9 1967; 225-236.
- [23] Ström, L. Surface modification, characterization and physicochemical study of amphiphilic silica nanoparticles. Göteborg: Chalmers tekniska högskola, 2011
- [24] Welsh, W. A. Catalyst manufacture. Welsh Patent, 4458023, 1984
- [25] Vickers, J. A, Maloney, J. Thermal Syndicate Ltd. Refractory cement. US Patent 2818345, 1957
- [26] Herbst, J. A, Huang, Y. Mobil oil corporation. A method of producing a zeolite beta hydrocarbon conversion catalyst. European Patent, EP0423139, 1993
- [27] Peretra, J. Letb, M. (2008) Reactors. I Perrys chemical engineers handbook, red. Green, Don W. The McGraw Hill Professional. ss. 19.27-19.31.
- [28] Fogler, S. Gürmen, N. (2008) Elements of Chemical Reaction Engineering [CD-ROM] (Fjärde upplagan) New Jersey: Pearson Education Inc.
- [29] Exxonmobilchemical Patents Inc. Method of operating a fixed bed reactor under predetermined hydraulic conditions. US7422904, 2010
- [30] Principles of chemical reaction engineering and plant design. I Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry. 1992; B4: 199-238.
- [31] Harris, C. D. Quantitative Chemical Analysis. New York, NY, USA: W.H. Freeman and Company, 2012.
- [32] Guillemin C.L, Guiochon, G. (1988) Methodology Detectors for Gas Chromatography. Journal of Chromatography Library. 1988; 42: 393-480.

[33] Seveik, J. The Flame Ionization Detector (FID). Journal of Chromatography Library. 1976; 4: 87-104

[34] Wikipedia. Flame_ionization_detector (elektronisk). (2003) Tillgänglig:
http://en.wikipedia.org/wiki/File:Flame_ionization_detector_schematic.gif. (2012-05-15)

[35] Seveik, J. (1976) The Thermal Conductivity Detector (TCD). Journal of Chromatography Library. 1976; 4: 39-58

[36] Wikipedia. Thermal Conductivity Detector (elektronisk). (2007) Tillgänglig:
http://en.wikipedia.org/wiki/File:Thermal_Conductivity_Detector_1.svg. (2012-05-10)

A Laborationssammanfattning

1. (Vecka 1-3) Vid experimentets början insågs det att mängden zeolit inte skulle räcka till för alla planerade undersökningar. Det ledde till att ny zeolit beställdes in och att återstoden av befintlig zeolit användes som försöksmaterial för övning av katalysatorpreparering och reaktorkörning. Som bindemedel till detta försök användes vatten. Försökstestet kändes behövt och nyttigt då det fanns många olika moment att öva på. Vecka 3 anlände den nya zeoliten. Samma dag stoppade vi vårt försök med vatten, rengjorde reaktorn och påbörjade preparering av ny katalysator.
2. (Vecka 4-6) Katalysator, innehållande klorhydrol som bindemedel, prepareras och packas ner i reaktorn. Inga användbara resultat uppnås och gruppen samlas för att diskutera orsak. Tillsammans med handledaren kommer vi fram till att vi inte tagit hänsyn till fuktkvoten i vardera komponent. (Vi insåg därmed att den verkliga kvoten zeolit i katalysatorn var mindre än trott). En uppvägd mängd zeolit, pural samt klorhydrol placerades därefter i ugn för att få all vätska att dunsta. Efter bestämd tid togs alla bägare ut ur ugnen och vägdes på nytt varvid torrhalten i respektive prov och den nya kvoten zeolit i katalysatorn beräknades.
3. (Vecka 7) Efter beräkningar och utvärderingar sätts andra omgången, med klorhydrol, igång. Mycket bättre omsättning uppnås vilket tydde på att bytet av sammansättningskvot i katalysatorn var helt riktig. Tyvärr kunde reaktorn bara köras i en vecka innan laborationssalen stängdes ner för säkerhetsutredning.
4. (Vecka 8-9) Laborationssalen är nedstängd för säkerhetsutredning.
5. (Vecka 10-11) Vecka 10 påbörjas med ett försök att fortsätta experimentet med samma katalysator (klorhydrol som bindemedel) som innan nedstängningen. Vid nedstängning av laborationssalen stängdes all utrustning av vilket bland annat medförde att reaktorn fylldes med koks. Reaktorn behövdes därmed rengöras innan fortsatt körning. På grund av tidbrist valde vi att påbörja användandet av silica sol som bindemedel i katalysatorn.
6. Preparering av katalysator, innehållande silica sol som bindemedel, påbörjas med att mäta torrhalten i silica solen. Vidare blandas silica solen med pural och zeolit på samma sätt som tidigare och extruderas till pellets. Reaktorn packas och experimentet sätts igång med bra omsättning som resultat.

B Beräkningar och tabeller

B.1 Beräkningar (gas)

Massberäkningar

$n_{rel}\%$: Relativ mängd mol% för varje komponent i gasutflöde

m_{rel} : Relativ massa för varje komponent i gasutflöde (g)

m : Verklig massa för varje komponent i gasutflöde (g)

A : Areal på topp ur kromatogram för vardera komponent

F : Responsfaktor

M : Molmassa (g/mol)

m_{tot} : Total massa av alla komponenter i gasutflödet (g)

$m_{rel,tot}$: Den totala relativa massan för alla komponenter i gasutflödet (g)

$$n_{rel}\% = A/F \quad (8)$$

$$m_{rel} = n_{rel}\% \cdot M \quad (9)$$

$$m = m_{rel}/m_{rel,tot} \cdot m_{tot} \quad (10)$$

Molberäkningar

$n_{rel,\%C}$: Relativ mol% kolatomer i gasutflöde.

C : Antal kolatomer i molekylen.

$n_{\%C}$: Antal mol% kolatomer i gasutflöde.

$n_{rel,tot,\%C}$: Total relativ mol% kolatomer i gasutflöde.

n_{tot} : Total mol kolatomer i gasutflöde.

$$n_{rel,\%C} = n_{rel}\% \cdot C \quad (11)$$

$$n_{\%C} = (n_{rel,\%C}/n_{rel,tot,\%C}) \cdot n_{tot} \quad (12)$$

B.2 Beräkningar (vätska)

A_{tot} : Den totala arean av alla toppar ur kromatogrammet.

$A\%$: Procent av den totala arean för enskild komponent.

m: Massan på enskild komponent från vätskeutflödet (g).

m_{tot} : Totala massa ur vätskeutflödet (g).

n: Antalet mol av varje komponent i vätskeutflödet.

M: Molmassa (g/mol).

n_C : Antal mol kolatomer i molekylen.

C: Antal kolatomer i molekylen.

$$m = A\%/100 \cdot m_{tot} \quad (13)$$

$$n = m/M \quad (14)$$

$$n_C = n \cdot C \quad (15)$$

Beräkning av torrhalt

Bägarna med zeolit och pural placeras direkt i ugn medan klorhydrolen först placeras i ett värmeskåp på 100°C så att den inte börjar stötkoka. Stod i ugn länge för att få bort vatten.

Tabell 6: Torrhalt

Ämne	Bägarrens vikt	Med innehåll	Efter ugn
zeolit	12.263 g	13.839 g	13.66 g
pural	13.564 g	15.624 g	15.218 g
klorhydrol	21.615 g	35.880 g	25.088 g

Flöden av eten

$$PV = nRT \quad (16)$$

där P är trycket i Pascal, V är volymen i m^3 , n antalet mol, temperaturen T i Kelvin och R har värdet $8.31447 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Tabell 7: Flöden av eten

GHSV	ml/min	ml/test	m^3/test	n	m	P (bar)	T	R
0,3	1,5	1980	0,001980	1,614	45,183	20	295,15	8,31447
0,5	2,5	3300	0,003300	2,689	75,305	20	295,15	8,31447
1	5,1	6732	0,006732	5,487	153,622	20	295,15	8,31447
3	15,3	20196	0,020196	16,14	451,831	20	295,15	8,31447
5,5	28	36960	0,03696	30,98	867,515	20	295,15	8,31447
7	36	47520	0,04752	38,73	1084,394	20	295,15	8,31447
10	50	66000	0,066	53,79	1506,103	20	295,15	8,31447

B.3 Vätskeanalys

Tabell 8: Mall för ämne och retentionstid (Vätska)

0<C6>0,72
0,73<C7>1,49
1,50<C8>3,25
3,26<C9>4,65
4,66<C10>5,77
5,78<C11>6,77
6,78<C12>7,68
7,69<C13>8,41
8,42<C14>9,13

Tabell 9: 18/4 2012

18-apr	Vikt (g)	vikt %	mol C	mol% C	mol% C av vätska	vikt% av vätska
Metan	2,81	0,32	0,18	0,29		
etan eten	664,28	76,57	47,65	76,9		
propan	0,08	0,01	0,01	0,01		
propen	23,91	2,76	1,72	2,77		
propadien ==	0,07	0,01	0,01	0,01		
n-Butan	0,28	0,03	0,02	0,03		
buten-1	32,1	3,7	2,3	3,72		
iso buten	2,93	0,34	0,21	0,34		
C6	123,87	14,28	8,61	13,9	13,9	14,28
C7	7,73	0,89	0,57	0,92	0,92	0,89
C8	7,63	0,88	0,57	0,91	0,91	0,88
C9	1,82	0,21	0,14	0,22	0,22	0,21
Summa	867,52	100	61,97	100	15,95	16,26

Tabell 10: 20/4 2012

20-apr	Vikt (g)	vikt %	mol C	mol% C	mol% C av vätska	vikt% av vätska
Metan	0,92	0,11	0,06	0,09		
etan eten	618,61	71,31	44,48	71,78		
propen	19,6	2,26	1,41	2,27		
propadien ==	0,03	0	0	0		
n-Butan	0,12	0,01	0,01	0,01		
buten-1	31,04	3,58	2,23	3,6		
iso buten	2,47	0,29	0,18	0,29		
C6 och C5	179,17	20,65	12,45	20,09	20,09	20,65
C7	7,02	0,81	0,52	0,83	0,83	0,81
C8	8,02	0,92	0,59	0,96	0,96	0,92
C9	0,52	0,06	0,04	0,06	0,06	0,06
Summa	867,52	100	61,97	100	21,95	22,45

Tabell 11: 22/4 2012

22-apr	Vikt (g)	vikt %	mol C	mol% C	mol% C av vätska	vikt% av vätska
Metan	1,36	0,13	0,09	0,11		
etan eten	815,94	75,24	58,75	75,85		
propen	27,5	2,54	1,89	2,44		
propadien ==	0,05	0	0	0		
n-Butan	0,03	0	0	0		
buten-1	45,43	4,19	3,16	4,08		
iso buten	3,31	0,31	0,24	0,31		
C6 och C5	176,84	16,31	12,3	15,88	15,88	16,31
C7	6,02	0,56	0,44	0,57	0,57	0,56
C8	6,27	0,58	0,46	0,6	0,6	0,58
C9	1,63	0,15	0,12	0,16	0,16	0,15
Summa	1084,39	100	77,46	100	17,21	17,59

Tabell 12: 23/4 2012

23-apr	Vikt (g)	vikt %	mol C	mol% C	mol% C av vätska	vikt% av vätska
Metan	1,54	0,1	0,1	0,09		
etan eten	1098,87	72,96	78,13	72,62		
propen	33,83	2,25	2,3	2,13		
propadien ==	0,07	0	0	0		
buten-1	45,34	3,01	4,51	4,2		
iso buten	4,79	0,32	0,33	0,31		
C6 och C5	309,14	20,53	21,2	19,7	19,7	20,53
C7	5,06	0,34	0,37	0,35	0,35	0,34
C8	5,69	0,38	0,42	0,39	0,39	0,38
C9	1,45	0,1	0,11	0,1	0,1	0,10
C10	0,32	0,02	0,11	0,1	0,1	0,02
Summa	1506,1	100	107,58	100	20,65	21,36

Tabell 13: 24/4 2012

24-apr	Vikt (g)	vikt %	mol C	mol% C	mol% C av vätska	vikt% av vätska
Metan	8	1,77	0,5	1,56		
etan eten	309,14	68,42	22,25	68,93		
propen	8,31	1,84	0,6	1,85		
n-Butan	0,02	0	0	0		
buten-1	14,84	3,28	1,07	3,31		
iso buten	1,19	0,26	0,09	0,26		
C6 och C5	93,62	20,72	6,54	20,26	20,26	20,72
C7	10,46	2,32	0,77	2,39	2,39	2,32
C8	5,87	1,3	0,43	1,35	1,35	1,30
C9	0,37	0,08	0,03	0,09	0,09	0,08
Summa	451,83	100	32,27	100	24,08	24,42

Tabell 14: 25/4 2012

25-apr	Vikt (g)	vikt %	mol C	mol% C	mol% C av vätska	vikt% av vätska
Metan	1,48	0,96	0,09	0,85		
etan eten	74,87	48,73	5,37	48,94		
propen	2,56	1,67	0,18	1,68		
buten-1	8,38	5,45	0,6	5,48		
iso buten	2,69	1,75	0,19	1,76		
C6 och C5	50,11	32,62	3,53	32,2	32,2	32,26
C7	9,57	6,23	0,71	6,43	6,43	6,23
C8	3,61	2,35	0,27	2,44	2,44	2,35
C9	0,35	0,23	0,03	0,24	0,24	0,23
Summa	153,62	100	10,97	100	41,3	41,43

Tabell 15: 26/4 2012

26-apr	Vikt (g)	vikt %	mol C	mol% C	mol% C av vätska	vikt% av vätska
Metan	2,41	0,28	0,15	0,24		
etan eten	611,05	70,44	43,96	70,95		
propen	18,02	2,08	1,3	2,09		
propadien ==	0,03	0	0	0		
n-Butan	0,08	0,01	0,01	0,01		
buten-1	25,52	2,94	1,84	2,96		
iso buten	2,2	0,25	0,16	0,26		
C6 och C5	191,57	22,08	13,32	21,5	21,5	22,08
C7	10,36	1,19	0,76	1,23	1,23	1,19
C8	6,24	0,72	0,46	0,75	0,75	0,72
C9	0,04	0,01	0	0,01	0,01	0,01
Summa	867,52	100	61,97	100	23,49	24,00

Tabell 16: 27/4 2012

27-apr	Vikt (g)	vikt %	mol C	mol% C	mol% C av vätska	vikt% av vätska
Etan/Eten	591,64	68,2	42,62	68,77		
propen	15,62	1,8	1,12	1,82		
propadien ==	0,19	0,02	0,01	0,02		
n-Butan	0,4	0,05	0,03	0,04		
buten-1	48,07	5,54	3,46	5,59		
iso buten	3,79	0,44	0,27	0,44		
C6	202,42	23,33	14,05	22,67	22,67	23,33
C7	3,7	0,43	0,27	0,44	0,44	0,43
C8	1,62	0,19	0,12	0,19	0,19	0,19
C9	0,07	0,01	0	0,01	0,01	0,01
Summa	867,52	100	61,97	100	23,31	23,95

Tabell 17: 28/4 2012

28-apr	Vikt (g)	vikt %	mol C	mol% C	mol% C av vätska	vikt% av vätska
metan	0,14	0,02	0,01	0,01		
Etan/Eten	635,91	73,3	45,79	73,89		
propen	5,84	0,67	0,42	0,68		
buten-1	37,27	4,3	2,68	4,33		
iso buten	2,17	0,25	0,16	0,25		
C6	185,36	21,37	12,85	20,73	20,73	21,37
C7	0,37	0,04	0,03	0,04	0,04	0,04
C8	0,15	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02
C9	0,29	0,03	0,02	0,04	0,04	0,03
Summa	867,52	100	61,97	100	20,83	21,46

Tabell 18: 29/4 2012

29-apr	Vikt (g)	vikt %	mol C	mol% C	mol% C av vätska	vikt% av vätska
metan	0,06	0,04	0	0,03		
Etan/Eten	115,52	75,2	8,3	75,65		
propen	1,64	1,07	0,12	1,07		
iso buten	3,81	2,48	0,27	2,49		
C6	29,29	19,07	2,03	18,52	18,52	19,07
C7	1,19	0,77	0,09	0,8	0,8	0,77
C8	1,26	0,82	0,09	0,85	0,85	0,82
C9	0,54	0,35	0,04	0,36	0,36	0,35
C10	0,33	0,21	0,02	0,22	0,22	0,21
Summa	153,62	100	10,97	100	20,75	21,22

Tabell 19: 30/4 2012

30-apr	Vikt (g)	vikt %	mol C	mol% C	mol% C av vätska	vikt% av vätska
metan	0,34	0,22	0,02	0,2		
Etan/Eten	109,77	71,45	7,87	71,7		
propen	1,78	1,16	0,13	1,16		
iso buten	1,85	1,2	0,13	1,21		
C6	31,68	20,62	2,22	20,2	20,2	20,62
C7	2,1	1,37	0,15	1,41	1,41	1,37
C8	2,69	1,75	0,2	1,81	1,81	1,75
C9	3,42	2,22	0,25	2,32	2,32	2,22
Summa	153,62	100	10,97	100	25,74	25,96

Tabell 20: 1/5 2012

01-maj	Vikt (g)	vikt %	mol C	mol% C	mol% C av vätska	vikt% av vätska
metan	0,15	0,2	0,01	0,17		
Etan/Eten	39,7	52,72	2,82	52,34		
propen	0,59	0,78	0,04	0,78		
iso buten	0,22	0,3	0,02	0,29		
C6	20,99	27,87	1,49	27,67	27,67	27,87
C7	7,74	10,28	0,57	10,61	10,61	10,28
C8	5,91	7,85	0,44	8,14	8,14	7,85
Summa	75,31	100	5,38	100	46,42	46,01

Tabell 21: 2/5 2012

02-maj	Vikt (g)	vikt %	mol C	mol% C	mol% C av vätska	vikt% av vätska
metan	4,2	0,55	0,3	0,49		
Etan/Eten	428,47	55,72	35,11	56,66		
propan	0,67	0,09	0,05	0,08		
propen	27,72	3,6	2,27	3,67		
buten-1	41,11	5,35	3,37	5,44		
iso buten	1,01	0,13	0,08	0,13		
C6	249,52	32,45	19,58	31,6	31,6	32,45
C7	11,32	1,47	0,83	1,35	1,35	1,47
C8	4,79	0,62	0,35	0,57	0,57	0,62
C9	0,13	0,02	0,01	0,02	0,02	0,02
Summa	768,93	100	61,97	100	33,54	34,56

Tabell 22: 3/5 2012

03-maj	Vikt (g)	vikt %	mol C	mol% C	mol% C av vätska	vikt% av vätska
metan	1,68	0,22	0,12	0,19		
Etan/Eten	592,7	77,08	48,21	77,8		
propen	16,67	2,17	1,36	2,19		
buten-1	0,51	0,07	0,04	0,07		
iso buten	18,81	2,45	1,53	2,47		
C6	126,14	16,4	9,79	15,8	15,8	16,40
C7	7,14	0,93	0,53	0,85	0,85	0,93
C8	4,88	0,63	0,36	0,58	0,58	0,63
C9	0,41	0,05	0,03	0,05	0,05	0,05
Summa	768,93	100	61,97	100	17,29	18,02

Tabell 23: 4/5 2012

04-maj	Vikt (g)	vikt %	mol C	mol% C	mol% C av vätska	vikt% av vätska
metan	0,1	0,26	0,01	0,25		
Etan/Eten	14,23	35,52	1,26	39,02		
propen	0,58	1,45	0,05	1,6		
n-Butan	0,02	0,05	0	0,06		
buten-1	1,01	2,52	0,09	2,76		
iso buten	0,15	0,38	0,01	0,42		
C6	12,67	31,63	0,97	30,06	30,06	31,63
C7	6,39	15,96	0,47	14,6	14,6	15,96
C8	3,43	8,56	0,25	7,87	7,87	8,56
C9	1,46	3,66	0,11	3,37	3,37	3,66
Summa	40,05	100	3,23	100	55,9	59,81

18/4 dag 2	RT	Area	Area%		Total area	area %	vikt (g)	molmassa	mol	mol C
28,8 ml/min	0,27	18893	8,0623	C6	106996	45,65903	14,43465	82	0,17603	1,0562
420 grader	0,3	24214	10,333	C7	57277	24,44215	7,727141	95	0,08134	0,5694
20 bar	0,43	42648	18,199	C8	56574	24,14215	7,632301	108	0,07067	0,5654
31,614	0,65	21241	9,0643	C9	13490	5,756667	1,819913	121	0,01504	0,1354
gram vätska	0,77	40332	17,211	C10		0	0	134	0	0
	1,13	6667	2,845		234337	100	31,614			2,3263
	1,21	10278	4,386							
	1,51	18082	7,7162							
	1,77	10499	4,4803							
	2,23	10064	4,2947							
	2,68	5848	2,4956							
	2,95	4528	1,9323							
	3,16	7553	3,2231							
	3,72	9202	3,9268							
	4,47	4288	1,8298							
Summa		234337	100							

Figur 18: 18/4 2012

19/4 dag 3	RT	Area	Area%		Total area	area %	vikt (g)	molmassa	mol	mol C
28,8 ml/min	0,28	45569	18,464	C6	112547	45,60362	12,43246	82	0,15162	0,9097
420 grader	0,44	45402	18,397	C7	61463	24,90458	6,789486	95	0,07147	0,5003
20 bar	0,67	21576	8,7425	C8	68225	27,64451	7,536447	108	0,06978	0,5583
27,262	0,79	43734	17,721	C9	4559	1,84729	0,503608	121	0,00416	0,0375
gram vätska	1,15	7038	2,8518	C10		0	0	134	0	0
	1,24	10691	4,332		246794	100	27,262			2,0057
	1,54	19108	7,7425							
	1,8	10050	4,0722							
	2,25	9562	3,8745							
	2,7	6800	2,7553							
	3,01	4644	1,8817							
	3,16	18061	7,3182							
	4,49	4559	1,8473							
Summa		246794	100							

Figur 19: 19/4 2012

20/4 dag 4	RT	Area	Area%		Total area	area %	vikt (g)	molmassa	mol	mol C
28,8 ml/min	0,27	38797	16,884	C6	103044	44,84288	12,65556	82	0,15434	0,926
420 grader	0,39	9437	4,1068	C7	57155	24,87282	7,019607	95	0,07389	0,5172
20 bar	0,41	6849	2,9806	C8	65323	28,42738	8,022776	108	0,07428	0,5943
28,222	0,43	2355	1,0249	C9	4267	1,856921	0,52406	121	0,00433	0,039
gram vätska	0,43	25212	10,972		229789	100	28,222		0,30684	2,0765
	0,66	15385	6,6953							
	0,67	5009	2,1798							
	0,79	40357	17,563							
	1,13	3724	1,6206							
	1,14	3180	1,3839							
	1,23	9894	4,3057							
	1,52	18658	8,1196							
	1,81	2827	1,2303							
	1,82	6982	3,0384							
	2,24	9149	3,9815							
	2,6	7827	3,4062							
	3,03	3313	1,4418							
	3,18	16567	7,2097							
	4,59	4267	1,8569							
Summa		229789	100							

Figur 20: 20/4 2012

22/4 dag 6	RT	Area	Area%		Total area	area %	vikt (g)	molmassa	mol	mol C
36 ml/min	0,27	42124	17,019	C6	110542	44,66055	11,23972	82	0,13707	0,8224
420 grader	0,4	10810	4,3674	C7	59234	23,93138	6,022811	95	0,0634	0,4438
20 bar	0,41	3682	1,4876	C8	61672	24,91637	6,270703	108	0,05806	0,4645
25,167	0,43	5009	2,0237	C9	16068	6,491702	1,633767	121	0,0135	0,1215
gram vätska	0,44	6194	2,5025	C10		0	0	134	0	0
	0,46	20885	8,4378		247516	100	25,167			1,8522
	0,68	16574	6,6961							
	0,69	5264	2,1267							
	0,8	42140	17,025							
	1,15	7167	2,8956							
	1,25	2587	1,0452							
	1,26	7340	2,9655							
	1,56	20780	8,3954							
	1,83	10410	4,2058							
	2,27	9049	3,6559							
	2,75	7738	3,1263							
	3,06	4964	2,0055							
	3,21	8731	3,5274							
	3,72	16068	6,4917							
Summa		247516	100							

Figur 21: 22/4 2012

23/4 dag 7	RT	Area	Area%		Total area	area %	vikt (g)	molmassa	mol	mol C
50 ml/min	0,28	39958	14,765	C6	112926	41,72677	8,966249	82	0,10934	0,6561
420 grader	0,39	17464	6,453	C7	63734	23,55006	5,060437	95	0,05327	0,3729
20 bar	0,42	2563	0,947	C8	71669	26,48209	5,690471	108	0,05269	0,4215
21,488	0,43	2619	0,9677	C9	18220	6,732389	1,446656	121	0,01196	0,1076
gram vätska	0,44	26359	9,7398	C10	4083	1,508691	0,324187	134	0,01126	0,1126
	0,67	23963	8,8545		270632	100	21,488			1,6706
	0,8	45627	16,859							
	1,13	8072	2,9826							
	1,24	10035	3,708							
	1,57	23852	8,8134							
	1,82	11421	4,2201							
	2,25	12854	4,7496							
	2,7	6130	2,2651							
	3,19	17412	6,4338							
	3,76	8587	3,1729							
	4,21	9633	3,5594							
	4,95	4083	1,5087							
Summa		270632	100							

Figur 22: 23/4 2012

24/4 dag 8	RT	Area	Area%		Total area	area %	vikt (g)	molmassa	mol	mol C
15 ml/min	0,28	36635	24,506	C6	67387	45,2104	13,78601	82	0,16812	1,0087
420 grader	0,41	11585	7,7493	C7	51134	34,30615	10,46097	95	0,11012	0,7708
20 bar	0,43	2063	1,38	C8	28701	19,2557	5,871639	108	0,05437	0,4349
30,493	0,44	17104	11,441	C9	1830	1,227759	0,374381	121	0,00309	0,0278
gram vätska	0,59	15925	10,652	C10		0	0	134	0	0
	0,75	30911	20,677		149052	100	30,493			2,2423
	1,09	4298	2,875							
	1,17	8333	5,574							
	1,44	11997	8,0249							
	1,7	5484	3,6683							
	2,13	2740	1,8328							
	2,39	33	0,0221							
	2,61	114	0,0763							
	2,88	568	0,3799							
	3,13	1262	0,8442							
	3,57	288	0,1926							
	4,42	157	0,105							
Summa		149497	100							

Figur 23: 24/4 2012

25/4 dag 9	RT	Area	Area%		Total area	area %	vikt (g)	molmassa	mol	mol C
5,1 ml/min	0,3	15002	22,348	C6	38181	56,87621	17,84775	82	0,21766	1,3059
420 grader	0,39	1496	2,2285	C7	20483	30,51244	9,574803	95	0,10079	0,7055
20 bar	0,42	13767	20,508	C8	7717	11,49561	3,607321	108	0,0334	0,2672
31,38	0,62	2887	4,3006	C9	749	1,115746	0,350121	121	0,00289	0,026
gram vätska	0,64	5029	7,4914		67130	100	31,38		0,35474	2,3047
	0,82	9311	13,87							
	0,98	2713	4,0414							
	1,13	2194	3,2683							
	1,27	4408	6,5664							
	1,49	1857	2,7663							
	1,57	1536	2,2881							
	1,65	651	0,9698							
	1,69	1016	1,5135							
	1,79	1601	2,3849							
	1,95	597	0,8893							
	2,19	277	0,4126							
	2,24	798	1,1887							
	2,41	76	0,1132							
	2,57	117	0,1743							
	2,63	31	0,0462							
	3	278	0,4141							
	3,23	739	1,1008							
	3,77	529	0,788							
	4,45	220	0,3277							
Summa		67130	100							

Figur 24: 25/4 2012

26/4 dag 10	RT	Area	Area%		Total area	area %	vikt (g)	molmassa	mol	mol C
28,8 ml/min	0,34	9709	18,451	C6	24996	47,50195	15,05337	82	0,18358	1,1015
420 grader	0,46	9594	18,232	C7	17197	32,68087	10,35657	95	0,10902	0,7631
20 bar	0,66	5693	10,819	C8	10355	19,67846	6,236103	108	0,05774	0,4619
31,69	0,79	13362	25,393	C9	73	0,138728	0,043963	121	0,00036	0,0033
gram vätska	1,13	1450	2,7556		52621	100	31,69	406	0,3507	2,3298
	1,23	1864	3,5423							
	1,35	521	0,9901							
	1,52	4161	7,9075							
	1,8	2389	4,54							
	2,25	1726	3,2801							
	2,41	687	1,3056							
	3,2	1392	2,6453							
	3,29	73	0,1387							
Summa		52621	100							

Figur 25: 26/4 2012

27/4 dag 11	RT	Area	Area%		area	vikt%	vikt	molmassa (uppskattat g/mol)	mol	
28,8 ml/min	0,35	7288	14,213	C6	21803	42,52087	3,985056	82	0,0486	0,2916
400 grader	0,46	9867	19,243	C7	20259	39,50971	3,70285	95	0,03898	0,2728
20 bar	0,68	4648	9,0647	C8	8850	17,25954	1,617564	108	0,01498	0,1198
9,372	0,83	14743	28,752	C9	364	0,709884	0,06653	121	0,00055	0,0049
gram vätska	1,17	2644	5,1564		51276	100	9,372			0,6892
	1,24	2872	5,6011							
	1,62	5354	10,442							
	1,86	1090	2,1258							
	2,35	440	0,8581							
	3,16	1966	3,8342							
	3,28	364	0,7099							
Summa		51276	100							

Figur 26: 27/4 2012

28/4 dag 12	RT	Area	Area%		Total area	area %	vikt (g)	molmassa	mol	mol C
28,8 ml/min	0,36	3321	12,843	C6	10480	40,52904	0,558085	82	0,00681	0,0408
380 grader	0,47	5545	21,444	C7	6996	27,05546	0,372554	95	0,00392	0,0275
20 bar	0,63	1056	4,0838	C8	2868	11,09135	0,152728	108	0,00141	0,0113
1,377	0,65	558	2,1579	C9	5514	21,32416	0,293634	121	0,00243	0,0218
gram vätska	0,81	5888	22,771		25858	100	1,377			0,1014
	1,15	472	1,8254							
	1,27	288	1,1138							
	1,47	348	1,3458							
	2,4	1877	7,2589							
	3,05	991	3,8325							
	3,33	3165	12,24							
	3,88	178	0,6884							
	4,05	916	3,5424							
	4,29	501	1,9375							
	4,52	754	2,9159							
Summa		25858	100							

Figur 27: 28/4 2012

29/4 dag 13	RT	Area	Area%		Total area	area %	vikt (g)	molmassa	mol	mol C
5,1 ml/min	0,33	8134	10,767	C6	22335	29,56359	1,389785	82	0,01695	0,1017
380 grader	0,45	9557	12,65	C7	19062	25,23131	1,186124	95	0,01249	0,0874
20 bar	0,64	4644	6,147	C8	20272	26,83292	1,261415	108	0,01168	0,0934
4,701	0,8	13331	17,646	C9	8600	11,38334	0,535131	121	0,00442	0,0398
gram vätska	1,11	2633	3,4852	C10	5280	6,988842	0,328545	134	0,00245	0,0245
	1,24	1449	1,918		75549	100	4,701			0,3468
	1,29	1649	2,1827							
	1,57	7790	10,311							
	1,81	2331	3,0854							
	2,07	407	0,5387							
	2,28	2639	3,4931							
	2,73	3203	4,2396							
	3	2053	2,7174							
	3,18	1849	2,4474							
	3,27	1872	2,4779							
	3,93	6728	8,9055							
	4,82	5280	6,9888							
Summa		75549	100							

Figur 28: 29/4 2012

30/4 dag 14	RT	Area	Area%		Total area	area %	vikt (g)	molmassa	mol	mol C
5,1 ml/min	0,18	16117	14,399	C6	52916	47,27386	7,352504	82	0,08966	0,538
400 grader	0,32	15206	13,585	C7	15096	13,4864	2,09754	95	0,02208	0,1546
20 bar	0,69	21593	19,291	C8	19339	17,27699	2,68709	108	0,02488	0,199
15,553	1,03	2827	2,5256	C9	24584	21,96275	3,415866	121	0,02823	0,2541
gram vätska	1,11	4181	3,7352		111935	100	15,553			1,1457
	1,42	8088	7,2256							
	1,67	3779	3,3761							
	2,12	4741	4,2355							
	3,09	10819	9,6654							
	3,62	24584	21,963							
Summa		111935	100							

Figur 29: 30/4 2012

1/5 dag 15	RT	Area	Area%		Total area	area %	vikt (g)	molmassa	mol	mol C
2,5 ml/min	0,28	7221	10,398	C6	31451	45,28647	11,30169	82	0,13783	0,827
420 grader	0,32	8787	12,652	C7	21552	31,03284	7,744557	95	0,08152	0,5707
20 bar	0,41	9092	13,092	C8	16446	23,68069	5,909752	108	0,05472	0,4378
24,956	0,6	6351	9,1448	C9		0	0	121	0	0
gram vätska	0,81	10115	14,565		69449	100	24,956			1,8354
	1,12	1914	2,756							
	1,25	4448	6,4047							
	1,49	5075	7,3075							
	1,79	2793	4,0217							
	2,24	1978	2,8481							
	2,35	1863	2,6825							
	2,68	2941	4,2348							
	3,25	6871	9,8936							
Summa		69449	100							

Figur 30: 1/5 2012

2/5 dag 16	RT	Area	Area%		Total area	area %	vikt (g)	molmassa	mol	mol C
28,8 ml/min	0,28	16441	22,903	C6	36387	50,68957	16,69664	82	0,20362	1,2217
440 grader	0,44	11258	15,683	C7	24675	34,37396	11,32244	95	0,11918	0,8343
20 bar	0,61	8688	12,103	C8	10435	14,53667	4,788232	108	0,04434	0,3547
32,939	0,77	2732	3,8059	C9	287	0,399811	0,131694	121	0,00109	0,0098
gram vätska	0,78	6596	9,1887		71784	100	32,939			2,4205
	0,95	3287	4,579							
	1,25	8363	11,65							
	1,47	3697	5,1502							
	1,55	2089	2,9101							
	1,73	1863	2,5953							
	1,93	580	0,808							
	2,18	2038	2,8391							
	2,55	2081	2,899							
	2,9	1363	1,8988							
	3,12	421	0,5865							
	4,14	287	0,3998							
Summa		71784	100							

Figur 31: 2/5 2012

3/5 dag 17	RT	Area	Area%		Total area	area %	vikt (g)	molmassa	mol	mol C
28,8 ml/min	0,25	14225	23,808	C6	33682	56,37344	16,06023	82	0,19586	1,1751
420 grader	0,35	2006	3,3574	C7	14980	25,07197	7,142753	95	0,07519	0,5263
20 bar	0,37	676	1,1314	C8	10224	17,11187	4,875001	108	0,04514	0,3611
28,489	0,38	683	1,1431	C9	862	1,442726	0,411018	121	0,0034	0,0306
gram vätska	0,39	680	1,1381		59748	100	28,489			2,0931
	0,39	686	1,1482							
	0,4	683	1,1431							
	0,41	690	1,1549							
	0,42	691	1,1565							
	0,43	687	1,1498							
	0,43	6230	10,427							
	0,59	2573	4,3064							
	0,65	3172	5,309							
	0,76	5536	9,2656							
	0,85	5186	8,6798							
	1,12	2622	4,3884							
	1,23	632	1,0578							
	1,28	1004	1,6804							
	1,5	3505	5,8663							
	1,61	1321	2,211							
	1,73	2269	3,7976							
	1,98	367	0,6142							
	2,23	1031	1,7256							
	2,33	196	0,328							
	2,41	215	0,3598							
	2,48	435	0,7281							
	2,69	263	0,4402							
	2,78	86	0,1439							
	2,89	170	0,2845							
	3,2	366	0,6126							
	3,26	273	0,4569							
	3,42	19	0,0318							
	3,5	77	0,1289							
	4,2	493	0,8251							
Summa		59748	100							

Figur 32: 3/5 2012

4/5 dag 18	RT	Area	Area%		Total area	area %	vikt (g)	molmassa	mol	mol C
1,1 ml/min	0,27	47001	48,376	C6	97157	44,56641	9,073721	82	0,11066	0,6639
420 grader	0,41	30591	31,486	C7	68457	31,40157	6,39336	95	0,0673	0,4711
20 bar	0,59	19565	20,138	C8	36713	16,84044	3,428713	108	0,03175	0,254
20,36	0,73	8006	8,2403	C9	15678	7,191578	1,464205	121	0,0121	0,1089
gram vätska	0,75	25274	26,014		218005	100	20,36			1,4979
	1,17	10960	11,281							
	1,23	7539	7,7596							
	1,34	16678	17,166							
	1,69	8619	8,8712							
	2,14	9071	9,3364							
	2,59	7029	7,2347							
	2,83	5216	5,3686							
	3,1	6778	6,9763							
	3,51	15678	16,137							
Summa	1,27	97157	100							

Figur 33: 4/5 2012

B.4 Gasanalys

Tabell 24: Mall för ämne och retentionstid (FID)

R_t	Ämne
1.59	inget
2.05	C5=/C6+
3.13	metan
3.41	etan/eten
3.92	etan/eten
4.57	propan
5.17	propen
6.86	propadien
6.95	n-butan
8.07	1-buten
10.31	isobuten
10.35	isobuten
10.47	isobuten
10.54	isobuten
över 11	brus

Tabell 25: 18/4 2012

18/4 dag 2	RT	Area	Area%	molekyl	response factor (area/mol%)	relativ mängd mol %
28,8 ml/min	2,05	1765328	4,39	hexan penten	348335,51	5,07
420 grader	3,13	128917	0,32	metan	197811,59	0,65
20 bar	3,41	24235159	60,33	Etan/Eten	363097,15	66,75
835,9	3,92	7677229	19,11	Etan/Eten	363097,15	21,14
gram	4,57	8273	0,02	propan	1208790,15	0,01
59,64	5,17	4758555	11,85	propen	2256343,48	2,11
mol	6,86	14242	0,04	propadien	2256343,48	0,01
	6,95	17371	0,04	n-Butan	981052,04	0,02
	8,07	1435840	3,57	buten-1	676128,21	2,12
	10,31	47949	0,12	iso buten	676128,21	0,07
	10,35	11394	0,03	iso buten	676128,21	0,02
	10,47	16553	0,04	iso buten	676128,21	0,02
	10,54	54977	0,14	iso buten	676128,21	0,08
Summa		40171787	100			98,07

Tabell 26: 18/4 2012

molekyl	relativ mängd mol %	M(g/mol)	Relativ massa (g)	massa (g)	% mol C ut	mol C ut
hexan penten	5,07	80	405,43	109,44	27,87	7,56
Metan	0,65	16	10,43	2,81	0,65	0,18
etan eten	87,89	28	2460,9	664,28	175,78	47,65
Propan	0,01	44	0,3	0,08	0,02	0,01
Propen	2,11	42	88,58	23,91	6,33	1,72
propadien	0,01	40	0,25	0,07	0,02	0,01
n-Butan	0,02	58	1,03	0,28	0,07	0,02
buten-1	2,12	56	118,92	32,1	8,49	2,3
iso buten	0,19	56	10,84	2,93	0,77	0,21
Summa	98,07	420	3096,68	835,9	220,01	59,64

Tabell 27: 20/4 2012

20/4 dag 4	RT	Area	Area%	molekyl	response factor (area/mol%)	relativ mängd mol %
28,8 ml/min	2,04	2631838	7,09	hexan penten	348335,51	7,56
420 grader	3,09	41247	0,11	metan	197811,59	0,21
20 bar	3,36	23441258	63,19	Etan/Eten	363097,15	64,56
839,29	3,87	5678283	15,31	Etan/Eten	363097,15	15,64
Gram	5,1	3821499	10,3	propen	2256343,48	1,69
59,89	6,81	5670	0,02	propadien	2256343,48	0
Mol	6,89	7110	0,02	n-Butan	981052,04	0,01
	7,97	1360224	3,67	buten-1	676128,21	2,01
	10,26	108447	0,29	iso buten	676128,21	0,16
Summa		37095576	100			91,84

Tabell 28: 20/4 2012

Molekyl	relativ mängd mol %	M(g/mol)	Relativ massa (g)	massa (g)	% mol C ut	mol C ut
hexan penten	7,56	80	658,16	166,51	45,25	11,52
Metan	0,21	16	3,63	0,92	0,23	0,06
etan eten	80,2	28	2445,12	618,61	174,65	44,48
Propen	1,69	42	77,46	19,6	5,53	1,41
propadien	0	40	0,11	0,03	0,01	0
n-Butan	0,01	58	0,46	0,12	0,03	0,01
buten-1	2,01	56	122,67	31,04	8,76	2,23
iso buten	0,16	56	9,78	2,47	0,7	0,18
Summa	91,84		3317,4	839,29	235,16	59,89

Tabell 29: 22/4 2012

22/4 dag 6	RT	Area	Area%	molekyl	responce factor (area/mol%)	relativ mängd mol %
36 ml/min	2,05	2027342	5,42	hexan penten	348335,51	5,82
420 grader	3,1	47292	0,13	metan	197811,59	0,24
20 bar	3,37	23947021	64,03	Etan/Eten	363097,15	65,95
1059,23	3,87	5802588	15,51	Etan/Eten	363097,15	15,98
Gram	5,11	3965553	10,6	propen	2256343,48	1,76
75,6	6,91	7650	0,02	propadien	2256343,48	0
Mol	6,97	2185	0,01	n-Butan	981052,04	0
	7,99	1489073	3,98	buten-1	676128,21	2,2
	10,27	55881	0,15	iso buten	676128,21	0,08
	10,35	56462	0,15	iso buten	676128,21	0,08
Summa		37401047	100			92,12

Tabell 30: 22/4 2012

Molekyl	relativ mängd mol %	M(g/mol)	Relativ massa (g)	massa (g)	% mol C ut	mol C ut
hexan penten	5,82	80	505,41	166,04	34,75	11,48
Metan	0,24	16	4,15	1,36	0,26	0,09
etan eten	81,93	28	2490,26	818,11	177,88	58,75
Propen	1,76	42	80,13	26,32	5,72	1,89
propadien	0	40	0,15	0,05	0,01	0
n-Butan	0	58	0,14	0,05	0,01	0
buten-1	2,2	56	133,88	43,98	9,56	3,16
iso buten	0,17	56	10,1	3,32	0,72	0,24
Summa	92,12		3224,22	1059,23	228,91	75,6

Tabell 31: 23/4 2012

23/4 dag 7	RT	Area	Area%	molekyl	responce factor (area/mol%)	relativ mängd mol %
50 ml/min	2,04	2532571	7,21	hexan penten	348335,51	7,27
420 grader	3,06	36949	0,11	metan	197811,59	0,19
20 bar	3,33	23098586	65,73	Etan/Eten	363097,15	63,62
1484,61	3,83	4513475	12,84	Etan/Eten	363097,15	12,43
Gram	5,06	3362012	9,57	propen	2256343,48	1,49
105,91	6,8	6794	0,02	propadien	2256343,48	0
Mol	7,91	1485037	4,23	buten-1	676128,21	2,2
	10,2	108163	0,31	iso buten	676128,21	0,16
Summa		35143587	100			87,35

Tabell 32: 23/4 2012

Molekyl	relativ mängd mol %	M(g/mol)	Relativ massa (g)	massa (g)	% mol C ut	mol C ut
hexan penten	7,27	80	633,34	296,44	43,54	20,54
Metan	0,19	16	3,25	1,52	0,2	0,1
etan eten	76,05	28	2318,54	1085,21	165,61	78,13
Propen	1,49	42	68,14	31,89	4,87	2,3
propadien	0	40	0,13	0,06	0,01	0
buten-1	2,2	58	138,71	64,93	9,57	4,51
iso buten	0,16	56	9,75	4,57	0,7	0,33
Summa	87,35		3171,88	1484,61	224,5	105,91

Tabell 33: 24/4 2012

24/4 dag 8	RT	Area	Area%	molekyl	response factor (area/mol%)	relativ mängd mol %
15 ml/min	2,05	2647569	6,82	hexan penten	348335,51	7,6
420 grader	3,07	752885	1,94	metan	197811,59	3,81
20 bar	3,34	22240465	57,31	Etan/Eten	363097,15	61,25
421,34	3,84	8291318	21,36	Etan/Eten	363097,15	22,83
Gram	5,07	3400819	8,76	propen	2256343,48	1,51
30,03	6,87	2699	0,01	n-Butan	981052,04	0
Mol	7,93	1364733	3,52	buten-1	676128,21	2,02
	10,09	33205	0,09	iso buten	676128,21	0,05
	10,22	15841	0,04	iso buten	676128,21	0,02
	10,27	41186	0,11	iso buten	676128,21	0,06
	10,66	14582	0,04	iso buten	676128,21	0,02
	10,93	4437	0,01	iso buten	676128,21	0,01
Summa		38809739	100			99,18

Tabell 34: 24/4 2012

Molekyl	relativ mängd mol %	M(g/mol)	Relativ massa (g)	massa (g)	% mol C ut	mol C ut
hexan penten	7,6	80	613,05	79,84	42,15	5,53
Metan	3,81	16	61,4	8	3,84	0,5
etan eten	84,09	28	2373,81	309,14	169,56	22,25
Propen	1,51	42	63,82	8,31	4,56	0,6
n-Butan	0	58	0,16	0,02	0,01	0
buten-1	2,02	56	113,96	14,84	8,14	1,07
iso buten	0,16	56	9,12	1,19	0,65	0,09
Summa	99,18		3235,34	421,34	228,9	30,03

Tabell 35: 25/4 2012

25/4 dag 9	RT	Area	Area%	molekyl	response factor (area/mol%)	relativ mängd mol %
5,1 ml/min	2,04	4080000	10,03	hexan penten	348335,51	11,71
420 grader	3,05	531005	1,31	metan	197811,59	2,68
20 bar	3,31	20779724	51,07	Etan/Eten	363097,15	57,23
122,24	3,82	7416982	18,23	Etan/Eten	363097,15	20,43
Gram	5,04	3999711	9,83	propen	2256343,48	1,77
8,67	7,89	1178439	2,9	buten-1	676128,21	1,74
Mol	7,9	1759516	4,32	buten-1	676128,21	2,6
	9,16	101578	0,25	iso buten	676128,21	0,15
	10,17	356217	0,88	iso buten	676128,21	0,53
	10,28	485611	1,19	iso buten	676128,21	0,72
Summa		40688783	100			99,57

Tabell 36: 25/4 2012

Molekyl	relativ mängd mol %	M(g/mol)	Relativ massa (g)	massa (g)	% mol C ut	mol C ut
hexan penten	11,71	80	941,11	32,26	64,7	2,23
Metan	2,68	16	43,14	1,48	2,7	0,09
etan eten	77,66	28	2183,84	74,87	155,99	5,37
Propen	1,77	42	74,78	2,56	5,34	0,18
buten-1	4,35	56	244,39	8,38	17,46	0,6
iso buten	1,4	56	78,48	2,69	5,61	0,19
Summa	99,57		3565,73	122,24	251,79	8,67

Tabell 37: 26/4 2012

26/4 dag 10	RT	Area	Area%	molekyl	response factor (area/mol%)	relativ mängd mol %
28,8 ml/min	2,04	2684169	7,66	hexan penten	348335,51	7,71
420 grader	3,06	103904	0,3	metan	197811,59	0,53
20 bar	3,33	21627013	61,75	Etan/Eten	363097,15	59,56
835,83	3,83	6046377	17,26	Etan/Eten	363097,15	16,65
Gram	5,06	3380653	9,65	propen	2256343,48	1,5
59,64	6,76	6283	0,02	propadien	2256343,48	0
Mol	6,83	4770	0,01	n-Butan	981052,04	0
	7,9	1076021	3,07	buten-1	676128,21	1,59
	10,15	36524	0,1	iso buten	676128,21	0,05
	10,19	6246	0,02	iso buten	676128,21	0,01
	10,23	3311	0,01	iso buten	676128,21	0
	10,25	46659	0,13	iso buten	676128,21	0,07
Summa		35021930	100			87,68

Tabell 38: 26/4 2012

Molekyl	relativ mängd mol %	M(g/mol)	Relativ massa (g)	massa (g)	% mol C ut	mol C ut
hexan penten	7,71	80	703,07	176,52	48,34	12,22
Metan	0,53	16	9,59	2,41	0,6	0,15
etan eten	76,21	28	2433,86	611,05	173,85	43,96
Propen	1,5	42	71,77	18,02	5,13	1,3
propadien	0	40	0,13	0,03	0,01	0
n-Butan	0	58	0,32	0,08	0,02	0,01
buten-1	1,59	56	101,64	25,52	7,26	1,84
iso buten	0,14	56	8,76	2,2	0,63	0,16
Summa	87,68		3329,14	835,83	235,83	59,64

Tabell 39: 27/4 2012

27/4 dag 11	RT	Area	Area%	molekyl	response factor (area/mol%)	relativ mängd mol %
28,8 ml/min	2,71	2756160	8,62	hexan penten	348335,51	7,91
400 grader	3,37	21883206	68,47	Etan/Eten	363097,15	60,27
20 bar	3,86	2591133	8,11	Etan/Eten	363097,15	7,14
858,14	5,05	2676471	8,37	propen	2256343,48	1,19
Gram	6,72	34625	0,11	propadien	2256343,48	0,02
61,28	6,77	21589	0,07	n-Butan	981052,04	0,02
Mol	7,91	1851450	5,79	buten-1	676128,21	2,74
	9,21	20087	0,06	iso buten	676128,21	0,03
	9,85	14100	0,04	iso buten	676128,21	0,02
	10,02	15241	0,05	iso buten	676128,21	0,02
	10,24	32013	0,1	iso buten	676128,21	0,05
	10,31	2166	0,01	iso buten	676128,21	0
	10,32	62432	0,2	iso buten	676128,21	0,09
Summa		31960673	100			79,49

Tabell 40: 27/4 2012

Molekyl	relativ mängd mol %	M(g/mol)	Relativ massa (g)	massa (g)	% mol C ut	mol C ut
hexan penten	7,91	80	796,27	198,43	54,74	13,76
Etan/Eten	67,4	28	2374,15	591,64	169,58	42,62
Propen	1,19	42	62,67	15,62	4,48	1,12
propadien	0,02	40	0,77	0,19	0,06	0,01
n-Butan	0,02	58	1,61	0,4	0,11	0,03
buten-1	2,74	56	192,9	48,07	13,78	3,46
iso buten	0,22	56	15,22	3,79	1,09	0,27
Summa	79,49		3443,58	858,14	243,84	61,28

Tabell 41: 28/4 2012

28/4 dag 12	RT	Area	Area%	molekyl	responce factor (area/mol%)	relativ mängd mol %
28,8 ml/min	2,23	2430300	8,17	hexan penten	348335,51	6,98
380 grader	3,34	5336	0,02	metan	197811,59	0,03
20 bar	3,62	24420341	82,14	Etan/Eten	363097,15	67,26
866,14	4,17	486544	1,64	Etan/Eten	363097,15	1,34
Gram	5,49	947748	3,19	propen	2256343,48	0,42
61,86	8,73	1359129	4,57	buten-1	676128,21	2,01
Mol	11,07	31144	0,1	iso buten	676128,21	0,05
	11,18	90,71	0	iso buten	676128,21	0
	11,21	6805	0,02	iso buten	676128,21	0,01
	11,33	28782	0,1	iso buten	676128,21	0,04
	11,67	6007	0,02	iso buten	676128,21	0,01
	11,76	6451	0,02	iso buten	676128,21	0,01
Summa		29728678	100			78,15

Tabell 42: 28/4 2012

Molekyl	relativ mängd mol %	M(g/mol)	Relativ massa (g)	massa (g)	% mol C ut	mol C ut
hexan penten	6,98	80	714,23	184,8	49,1	12,81
Metan	0,03	16	0,55	0,14	0,03	0,01
Etan/Eten	68,6	28	2457,78	635,91	175,56	45,79
Propen	0,42	42	22,57	5,84	1,61	0,42
buten-1	2,01	56	144,05	37,27	10,29	2,68
iso buten	0,12	56	8,4	2,17	0,6	0,16
Summa	78,15		3347,59	866,14	237,2	61,86

Tabell 43: 29/4 2012

29/4 dag 13	RT	Area	Area%	molekyl	responce factor (area/mol%)	relativ mängd mol %
5,1 ml/min	2,73	2284018	6,93	hexan penten	348335,51	6,56
380 grader	4,27	13196	0,04	metan	197811,59	0,07
20 bar	4,59	26739610	81,09	Etan/Eten	363097,15	73,64
148,92	5,28	1419800	4,31	Etan/Eten	363097,15	3,91
Gram	6,9	1652969	5,01	propen	2256343,48	0,73
10,63	9,88	4668	0,01	iso buten	676128,21	0,01
Mol	9,99	8276	0,03	iso buten	676128,21	0,01
	10,92	850858	2,58	iso buten	676129,21	1,26
Summa		32973395	100		5557070,49	86,19

Tabell 44: 29/4 2012

Molekyl	relativ mängd mol %	M(g/mol)	Relativ massa (g)	massa (g)	% mol C ut	mol C ut
hexan penten	6,56	80	608,62	27,9	41,84	1,93
Metan	0,07	16	1,24	0,06	0,08	0
Etan/Eten	77,55	28	2519,51	115,52	179,96	8,3
Propen	0,73	42	35,7	1,64	2,55	0,12
iso buten	1,28	56	83,01	3,81	5,93	0,27
Summa	86,19		3248,08	148,92	230,36	10,63

Tabell 45: 30/4 2012

30/4 dag 14	RT	Area	Area%	molekyl	responce factor (area/mol%)	relativ mängd mol %
5,1 ml/min	2,59	2454265	6,41	hexan penten	348335,51	7,05
400 grader	4,42	97779	0,26	metan	197811,59	0,49
20 bar	4,77	28864520	75,44	Etan/Eten	363097,15	79,5
138,07	5,52	4109673	10,74	Etan/Eten	363097,15	11,32
Gram	7,28	2219693	5,8	propen	2256343,48	0,98
9,83	10,7	62128	0,16	iso buten	676128,21	0,09
Mol	11,5	454305	1,19	iso buten	676128,21	0,67
Summa		38262363	100	0		100,1

Tabell 46: 30/4 2012

Molekyl	relativ mängd mol %	M(g/mol)	Relativ massa (g)	massa (g)	% mol C ut	mol C ut
hexan penten	7,05	80	563,09	24,33	38,71	1,68
Metan	0,49	16	7,9	0,34	0,49	0,02
Etan/Eten	90,81	28	2540,21	109,77	181,44	7,87
Propen	0,98	42	41,28	1,78	2,95	0,13
iso buten	0,76	56	42,73	1,85	3,05	0,13
Summa	100,1		3195,2	138,07	226,65	9,83

Tabell 47: 1/5 2012

1/5 dag 15	RT	Area	Area%	molekyl	response factor (area/mol%)	relativ mängd mol %
2,5 ml/min	2,75	2589390	7,11	hexan penten	348335,51	7,43
420 grader	4,71	112250	0,31	metan	197811,59	0,57
20 bar	5,09	28725210	78,89	Etan/Eten	363097,15	79,11
50,35	5,9	2872853	7,89	Etan/Eten	363097,15	7,91
Gram	7,75	1945031	5,34	propen	2256343,48	0,86
3,54	11,27	34637	0,1	iso buten	676128,21	0,05
Mol	11,99	101256	0,28	iso buten	676128,21	0,15
	12,17	29912	0,08	iso buten	676128,21	0,04
Summa		36410539	100			96,13

Tabell 48: 1/5 2012

Molekyl	relativ mängd mol %	M(g/mol)	Relativ massa (g)	massa (g)	% mol C ut	mol C ut
hexan penten	7,43	80	618,62	9,69	42,53	0,66
Metan	0,57	16	9,44	0,15	0,59	0,01
Etan/Eten	87,02	28	2534,71	39,7	181,05	2,82
Propen	0,86	42	37,66	0,59	2,69	0,04
iso buten	0,25	56	14,29	0,22	1,02	0,02
Summa	96,13		3214,71	50,35	227,88	3,54

Tabell 49: 2/5 2012

2/5 dag 15	RT	Area	Area%	molekyl	response factor (area/mol%)	relativ mängd mol %
28,8 ml/min	2,47	8529733	11,74	hexan penten	348335,51	24,49
440 grader	4,92	437193	0,6	metan	197811,59	2,21
20 bar	5,24	19406673	26,7	Etan/Eten	363097,15	53,45
735,99	6,13	27344300	37,62	Etan/Eten	363097,15	75,31
Gram	7,23	154636	0,21	propan	1208790,15	0,13
59,54	8,13	12528539	17,24	propen	2256343,48	5,55
Mol		4176180	5,75	buten-1	676128,21	6,18
	10,95	102124	0,14	iso buten	676128,21	0,15
Summa		72679377	100			167,46

Tabell 50: 2/5 2012

Molekyl	relativ mängd mol %	M(g/mol)	Relativ massa (gram)	massa (gram)	% mol C ut	mol C ut
hexan penten	24,49	80	1169,8	232,82	80,42	18,36
Metan	2,21	16	21,12	4,2	1,32	0,3
Etan/Eten	128,76	28	2152,84	428,47	153,77	35,11
Propan	0,13	44	3,36	0,67	0,23	0,05
Propen	5,55	42	139,26	27,72	9,95	2,27
buten-1	6,18	56	206,55	41,11	14,75	3,37
iso buten	0,15	56	5,05	1,01	0,36	0,08
Summa	167,46	322	3697,98	735,99	260,81	59,54

Tabell 51: 3/5 2012

3/5 dag 15	RT	Area	Area%	molekyl	responce factor (area/mol%)	relativ mängd mol %
28,8 ml/min	2,13	1928391	5,15	hexan penten	348335,51	5,54
420 grader	3,61	83609	0,22	metan	197811,59	0,42
20 bar	3,92	24895660	66,43	Etan/Eten	363097,15	68,56
740,44	4,53	6026783	16,08	Etan/Eten	363097,15	16,6
Gram	5,97	3602770	9,61	propen	2256343,48	1,6
59,87	8,07	24558	0,07	buten-1	676128,21	0,04
Mol	9,33	913835	2,44	iso buten	676128,21	1,35
Summa		37475606	100			

Tabell 52: 3/5 2012

Molekyl	relativ mängd mol %	M(g/mol)	Relativ massa (g)	massa (g)	% mol C ut	mol C ut
hexan penten	5,54	80	470,62	110,08	32,35	8,62
Metan	0,42	16	7,19	1,68	0,45	0,12
Etan/Eten	85,16	28	2533,9	592,7	180,99	48,21
Propen	1,6	42	71,26	16,67	5,09	1,36
buten-1	0,04	56	2,16	0,51	0,15	0,04
iso buten	1,35	56	80,43	18,81	5,74	1,53
Summa	94,11		3165,56	740,44	224,79	59,87

Tabell 53: 4/5 2012

4/5 dag 15	RT	Area	Area%	molekyl	responce factor (area/mol%)	relativ mängd mol %
28,8 ml/min	2,32	2638747	6,34	hexan penten	348335,51	7,58
420 grader	3,49	214005	0,51	metan	197811,59	1,08
20 bar	3,78	22620410	54,31	Etan/Eten	363097,15	62,3
19,69	4,34	8482694	20,37	Etan/Eten	363097,15	23,36
Gram	5,7	5268880	12,65	propen	2256343,48	2,34
1,73	7,65	59535	0,14	n-Butan	981052,04	0,06
Mol	8,87	2051288	4,93	buten-1	676128,21	3,03
	10,54	15439	0,04	iso buten	676129,21	0,02
	10,68	14791	0,04	iso buten	676130,21	0,02
	11,44	126070	0,3	iso buten	676131,21	0,19
	11,49	156796	0,38	iso buten	676132,21	0,23
Summa		41648655	100			100,21

Tabell 54: 4/5 2012

Molekyl	relativ mängd mol %	M(g/mol)	Relativ massa (g)	massa (g)	% mol C ut	mol C ut
hexan penten	7,58	80	604,75	3,59	41,58	0,31
Metan	1,08	16	17,27	0,1	1,08	0,01
Etan/Eten	85,66	28	2393,46	14,23	170,96	1,26
Propen	2,34	42	97,87	0,58	6,99	0,05
n-Butan	0,06	58	3,51	0,02	0,24	0
buten-1	3,03	56	169,54	1,01	12,11	0,09
iso buten	0,46	56	25,88	0,15	1,85	0,01
Summa	100,21		3312,28	19,69	234,81	1,73

C Analys av katalysator samt zeolit

Katalysator samt zeolit har analyserats med TriStar 3000. Analysen görs med gasadsorption för att bestämma framför allt porstorlek och yta. Intressant är att katalysatorn med silica sol som bindemedel har betydligt större porbredd än katalysatorn med samma zeolit och klorhydrol som bindemedel, dock har den sistnämnda väldigt mycket större ytarea. Se tabell 55 för kompletta värden.

Tabell 55: Analys av zeolit samt katalysator

	Zeolit 300	Zeolit 300 (2011)	Katalysator klorhydrol	Katalysator silica sol
Adsorption pore width	33,6034 Å	31,5207 Å	23,2503 Å	40,2878 Å
Adsorption pore diameter	53,415 Å	58,270 Å	45,918 Å	60,745 Å
Desorption pore diameter	49,315 Å	54,133 Å	43,333 Å	56,369 Å
Surface Area	383,0618 m ² /g	461,4424 m ² /g	839,1325 m ² /g	420,9262 m ² /g