

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

WYDZIAŁ CHEMICZNY

Katedra Technologii Chemicznej

Technologia Chemiczna – laboratorium

„Kataliza heterogeniczna w zielonej chemii”

dr hab. inż. Marek Gliński, prof. PW

dr inż. Urszula Ulkowska

Warszawa 2018

1. Wstęp teoretyczny

1.1. Kataliza

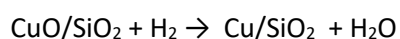
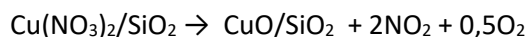
Technologia chemiczna jest działem nauk chemicznych zajmującym się rozwojem metod służących do wytwarzania użytecznych związków chemicznych na skalę przemysłową. W około 85 % procesów chemicznych stosuje się katalizatory.

Kataliza jest wywodzącym się z kinetyki chemicznej działem chemii fizycznej opisującym zmiany i przyczyny zmian szybkości reakcji chemicznych spowodowanych obecnością substancji zwanych katalizatorami. Zastosowanie katalizatora w reakcji chemicznej powoduje zmianę jej **energii aktywacji**. **Katalizatorem** jest substancja, która zmienia szybkość, z jaką reakcja chemiczna osiąga stan równowagi termodynamicznej, sama się jednak nie zużywa. Katalizator nie zmienia położenia równowagi termodynamicznej reakcji, nie zmienia zatem wydajności produktów reakcji (w warunkach równowagi). Ze względu na fazę, w której znajdują się katalizator i reagenty katalizę dzielimy na **homogeniczną** i **heterogeniczną** (katalizator i reagenty znajdują się w tej samej fazie lub różnych fazach).

1.2. Synteza katalizatorów nośnikowych

Katalizator nośnikowy składa się z nośnika (np. tlenek glinu, krzemu, tytanu lub węgiel aktywny) i osadzonej na jego powierzchni fazy aktywnej. Fazę aktywną katalizatora stanowi inny tlenek metalu lub metal. Fazę aktywną otrzymuje się w wyniku rozkładu (hydrolizy, termolizy i/lub redukcji) prekursora fazy aktywnej. Na przykład nośnikowy katalizator metaliczny typu Cu/SiO₂ otrzymuje się w wyniku nasycenia nośnika (SiO₂) roztworem prekursora fazy aktywnej – azotanu (V) miedzi (II) – Cu(NO₃)₂ · 3H₂O.

Wysuszony pre-katalizator Cu(NO₃)₂/SiO₂ poddany rozkładowi termicznemu i następczej redukcji (wodorem lub innym reduktorem) utworzonego w reakcji tlenku miedzi (II) dostarcza właściwego katalizatora – Cu/SiO₂, zgodnie z równaniami:



Nośnikowy katalizator tlenkowy typu MnO₂/Al₂O₃ otrzymuje się w wyniku nasycenia nośnika (Al₂O₃) roztworem prekursora fazy aktywnej – azotanu (V) manganu (II) – Mn(NO₃)₂ · 4H₂O.

Wysuszony pre-katalizator $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ poddany rozkładowi termicznemu dostarcza właściwego katalizatora – $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, zgodnie z równaniem:



1.3. Zielona chemia

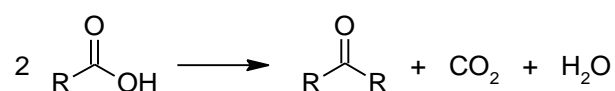
Podczas projektowania współczesnych procesów chemicznych należy się kierować zasadami zielonej chemii. Termin **zielona chemia** (ang. *Green Chemistry*) został po raz pierwszy użyty w roku 1993 przez P. Anastasa, pracownika US EPA (Environmental Protection Agency = Agencja Ochrony Środowiska w USA) i oznacza „projektowanie produktów i procesów chemicznych, redukujących lub eliminujących użycie i wytwarzanie substancji niebezpiecznych”. Osiągnięcie celów zielonej chemii jest związane z zastosowaniem dwunastu zasad zielonej chemii, opracowanych przez Anastasa i Warnera (1998), przedstawionych w ostatecznej wersji w programie EPA. Dziewiąta zasada zielonej chemii, zatytułowana **Kataliza**, głosi, że: **Procesy katalityczne są zawsze korzystniejsze niż procesy bez udziału katalizatora.**

Od współczesnych technologii chemicznych wymaga się, aby były zgodne z tymi zasadami. Oznacza to m.in. powszechne stosowanie: procesów katalitycznych, surowców odnawialnych jako substratów, rezygnację z użycia wielu rozpuszczalników oraz związków toksycznych i ekotoksycznych, troskę o bezpieczeństwo w realizowanych technologiach i o ich niską odpadowość.

1.4. Metody syntezy ketonów

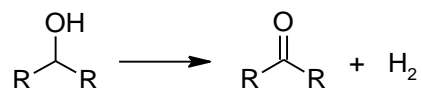
Znanych jest wiele metod syntezy ketonów. Większość z tych metod to metody wieloetapowe z użyciem rozpuszczalników, tzw. metody mokre. Ich główną wadą jest konieczność użycia wielu niebezpiecznych, toksycznych i ekotoksycznych reagentów, które jedynie w kosztowny sposób poddają się regeneracji lub utylizacji.

Jednoetapowa synteza ketonów z kwasów karboksylowych jest jedną z nielicznych metod syntezy tych związków w układzie przepływowym. Katalityczna ketonizacja kwasów karboksylowych jest prowadzona w obecności katalizatorów w postaci tlenków metali (Mn, Ce, Zr, Fe, Th) osadzonych na nieorganicznych nośnikach. Jej przebieg ilustruje równanie:



Jak stwierdzono reakcja ta osiąga zadowalające wydajności w zakresie temperatur 623–673 K pod normalnym ciśnieniem. W przypadku prostołańcuchowych kwasów monokarboksylowych osiągane są wydajności ketonów powyżej 85 %.

Drugą jednoetapową metodą syntezy ketonów jest katalityczna dehydrogenacja alkoholi II-rzędowych (katalityczne odwodornienie). Reakcja biegnie w fazie gazowej w obecności katalizatorów metalicznych (np. Cu, Ag) osadzonych na nośnikach lub w obecności katalizatorów tlenkowych (katalizator Adkinsa CuCr_2O_4) zgodnie z równaniem:



W obszarze temperatur reakcji 523-673 K osiągane są bardzo dobre wydajności ketonów. Główną reakcją uboczną obniżającą wydajność produktu głównego jest reakcja dehydratacji (odwodnienia) substratu.

1.5. Obliczenia termodynamiczne – procedura van Krevelena i Chermiona

W katalizie duże znaczenie ma prowadzenie wstępnych obliczeń termodynamicznych. Obecnie wykonuje się je korzystając z metod kwantowo-mechanicznych (ang. *quantum mechanical methods*) lub metod związanych z obliczaniem udziałów grup znajdujących się w związku, dla którego wykonywane są obliczenia (ang. *group contribution methods*). Procedura van Krevelena i Chermiona należy do tej drugiej grupy metod. Umożliwia ona obliczanie zmian potencjału termodynamicznego tworzenia związków chemicznych w różnych temperaturach według następującego wzoru:

$$\Delta G_T = \sum \text{udziały grupowe} + \sum \text{poprawki związane z budową związku} + RT \ln \sigma$$

W celu przeprowadzenia obliczeń każdy związek przedstawia się jako kombinację określonych grup (udziały grupowe), każdej grupie przypisane są wartości liczbowe (patrz Załącznik A). Do tego dodawane są odpowiednie poprawki związane z budową związku, np. sprzężeniem wiązań podwójnych (patrz Załącznik B). σ jest poprawką na symetrię, która zdefiniowana jest jako liczba nierozróżnialnych pozycji, które cząsteczka może zająć poprzez prosty obrót.

Przykład obliczeń – dla cząsteczki 1,3-butadienu ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$).

Grupa	Ilość	$\Delta G_T (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$		
=CH ₂	2	24703	+	33,50 T
=CH-	2	37683	+	37,68 T
Poprawki		$\Delta G_T (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$		
<i>RTlnσ</i> (σ=2)		5,74 T		
sprzężenie wiązań podwójnych		-16748		
SUMA:		108024	+	148,12 T

$$\Delta G_T(1,3 \text{ butadien}) = 108024 + 148,12T$$

Zmiana potencjału termodynamicznego reakcji opisana jest równaniem:

$$\Delta G_r = \sum \Delta G_T(\text{produkt}) - \sum \Delta G_T(\text{substrat})$$

Dla reakcji biegnącej w fazie gazowej zależność termodynamicznej stałej równowagi (K) od zmian potencjału termodynamicznego reakcji opisana jest następującym równaniem:

$$\Delta G_r = -RT \ln K$$

2. Przedmiot i cel ćwiczenia

Przedmiotem ćwiczenia jest przeprowadzenie syntez dwóch katalizatorów, z których pierwszy będzie stosowany w reakcji ketonizacji kwasu propionowego (nośnikowy katalizator tlenkowy), a drugi w reakcji odwodornienia cykloheksanolu (nośnikowy katalizator metaliczny). Obydwie reakcje będą prowadzone w układzie przepływowym, w reaktorze rurowym wypełnionym złożem katalizatora, odpowiednio w obszarach temperatur 573-673 K i 473-573 K.

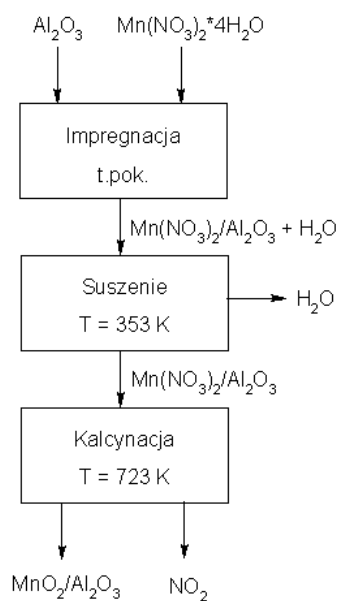
Celem ćwiczenia jest:

- zapoznanie się z wybranymi metodami preparatyki katalizatorów heterogenicznych;
- zapoznanie się z metodyką prowadzenia reakcji katalitycznej w warunkach przepływowych;
- przeprowadzenie reakcji ketonizacji kwasu propionowego do 3-pentanonu w układzie przepływowym (w skali laboratoryjnej) i określenie wpływu temperatury reakcji na konwersję substratu;
- przeprowadzenie reakcji dehydrogenacji cykloheksanolu do cykloheksanonu w układzie przepływowym (w skali laboratoryjnej) i określenie wpływu temperatury reakcji na wydajność i czystość produktu;
- przeprowadzenie analizy termodynamicznej obydwu procesów z wykorzystaniem do obliczeń procedury van Krevelena i Chermiana.

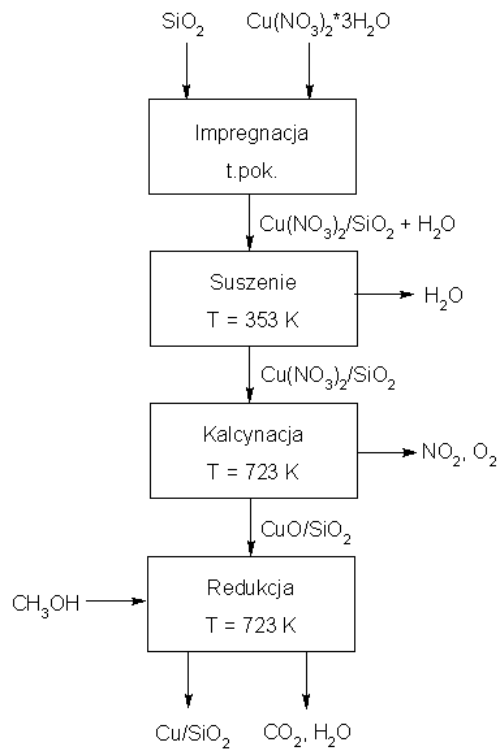
3. Wykonanie ćwiczenia

W pierwszym tygodniu zajęć grupa studencka dzieli się na dwie podgrupy. Pierwsza podgrupa wykonuje syntezę katalizatora $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, druga podgrupa – syntezę Cu/SiO_2 . Jednocześnie w pierwszym tygodniu zajęć studenci wykonują obliczenia termodynamiczne (zadanie będzie podane na zajęciach przez prowadzącego).

Syntezy katalizatorów nośnikowych zostaną przeprowadzone zgodnie z poniższymi schematami ideowymi (Schemat 1 i 2).

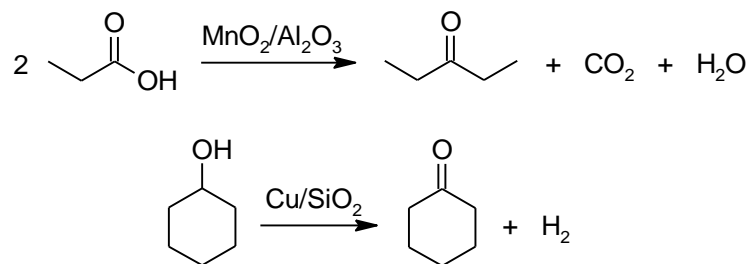


Schemat 1. Schemat ideowy syntezy katalizatora $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.



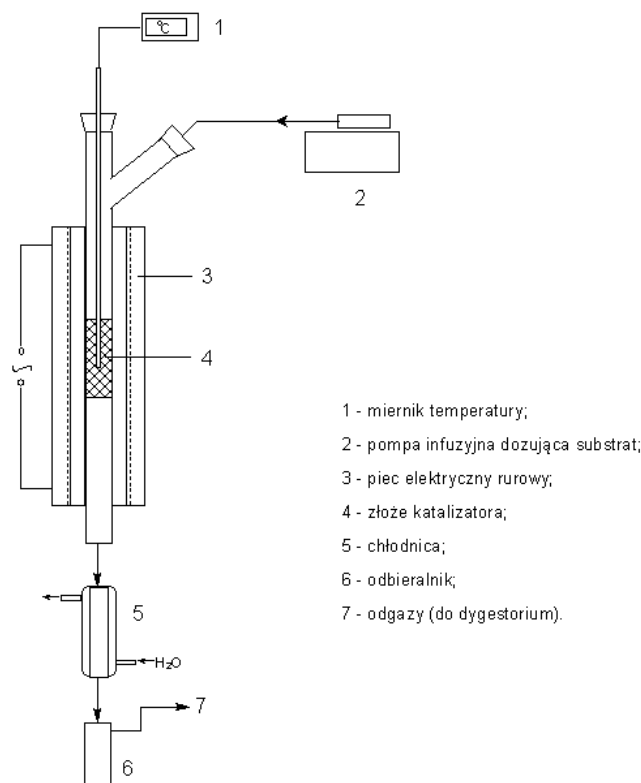
Schemat 2. Schemat ideowy syntezy katalizatora Cu/SiO₂.

Otrzymane katalizatory zostaną wykorzystane w dwóch reakcjach katalitycznych: w reakcji ketonizacji kwasu propionowego (MnO₂/Al₂O₃) i w reakcji odwodornienia cykloheksanolu (Cu/SiO₂). Testy katalityczne będą prowadzone w drugim tygodniu zajęć. Każda podgrupa prowadzi jedną reakcję, w zależności od syntezowanego katalizatora. Równania reakcji są następujące:



Badanie przebiegu reakcji jest prowadzone w typowym zestawie laboratoryjnym do badań katalitycznych (Schemat 3). W szklanym reaktorze rurowym ogrzewanym elektrycznie (piec) umieszczony jest 1,00 g katalizatora o granulacji ziarna 0,4–0,6 mm. Temperatura złoża jest kontrolowana przy pomocy termopary. Substrat podawany jest od góry reaktora przy pomocy pompy infuzyjnej o zmiennym przepływie objętościowym. Reaktor połączony jest z chłodnicą wodną, w której kondensują się produkty reakcji. Ciekła mieszanina poreakcyjna zbierana jest w odbieralniku, a niekondensujące się produkty opuszczają zestaw przez licznik pęcherzyków.

Reakcja ketonizacji jest prowadzona w zakresie temperatur od 573 do 673 K. Reakcja odwodornienia cykloheksanolu – w temperaturach od 473 do 573 K. Podczas zajęć prowadzący poda szczegóły dotyczące prowadzenia reakcji (temperatury, nastawy pompy, sposób zbierania próbek).



Schemat 3. Zestaw laboratoryjny do badań katalitycznych – reaktor przepływowy ze stałym złożem katalizatora.

Konwersję kwasu propionowego w reakcji ketonizacji wyznacza się metodą miareczkowej analizy alkacymetrycznej (miareczkowanie 0,1 M KOH, wobec fenoloftaleiny jako wskaźnika).

Analizę składu ciekłych mieszanin poreakcyjnych powstałych w wyniku odwodornienia cykloheksanolu przeprowadza się przy użyciu chromatografu KONIK HRGC (kolumna TR WAX o długości 30 m). Warunki analizy zawarte są w metodzie LABOR_new.knk.

Aby wyznaczyć skład mieszaniny poreakcyjnej należy wyznaczyć ułamki molowe składników w niej występujących. W tym celu pola powierzchni sygnałów poszczególnych substancji (cykloheksanolu, cykloheksanonu i cykloheksenu), uzyskane w wyniku analizy chromatograficznej próbki, należy odnieść do sumarycznej powierzchni wszystkich sygnałów w mieszaninie, a uzyskane wartości pomnożyć przez wartości współczynników korekcyjnych tych substancji. Wartości liczbowe współczynników korekcyjnych składników mieszaniny są wyznaczone niezależnie, na podstawie analizy

chromatograficznej mieszanin tych składników o znanym składzie (mieszanki kalibracyjne). Wartości współczynników korekcyjnych są następujące:

$$f_k (\text{cykloheksanol}) = 1,00;$$

$$f_k (\text{cykloheksanon}) = 0,97;$$

$$f_k (\text{cykloheksen}) = 0,91.$$

Dla pozostałych substancji obecnych w mieszaninie należy przyjąć, że współczynnik korekcyjny

$$f_k (\text{inne}) = 1,00.$$

4. Zadania do wykonania

W ramach ćwiczenia należy wykonać następujące zadania:

- przeprowadzić syntezę dwóch katalizatorów: 20 % wag. $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ oraz 15 % wag. Cu/SiO_2 ;
- przeprowadzić reakcję ketonizacji kwasu propionowego w układzie przepływowym wobec 20 % wag. $\text{MnO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ jako katalizatora, w zakresie temperatur 573-673 K co 50 deg przy obciążeniu złoża katalizatora równym 3 cm^3 substratu na gram katalizatora na godzinę;
- przeprowadzić reakcję odwodornienia cykloheksanolu w układzie przepływowym wobec 15 % wag. Cu/SiO_2 jako katalizatora, w zakresie temperatur 473-573 K co 50 deg przy obciążeniu złoża katalizatora równym 3 cm^3 substratu na gram katalizatora na godzinę;
- wykonać oznaczenia stopnia przemiany kwasu propionowego w reakcji metodą miareczkowej analizy alkacymetrycznej;
- wykonać analizy chromatograficzne mieszanin poreakcyjnych, powstałych w przemianach cykloheksanolu, określić ich skład, wyznaczyć stopień przemiany substratu i selektywność reakcji;
- wykonać obliczenia zmian potencjału termodynamicznego obydwu prowadzonych reakcji w funkcji temperatury metodą van Krevelena i Chermiana;
- wyznaczyć wartości termodynamicznej stałej równowagi i określić zależności stopnia przemiany substratu od temperatury dla obydwu reakcji.

UWAGA! Studenci są zobowiązani znać wzory służące do obliczenia stopnia przemiany (konwersji) substratu i selektywności reakcji.

5. Zasady bhp

W trakcie wykonywania ćwiczenia obowiązują ogólne przepisy dotyczące pracy w laboratoriach chemicznych Politechniki Warszawskiej.

UWAGA! Studenci nie posiadający fartucha laboratoryjnego i okularów ochronnych nie będą mogli brać udziału w zajęciach.

6. Literatura

1. Barbara Grzybowska-Świerkosz „Elementy katalizy heterogenicznej” PWN 1993.
2. J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, “Chemia organiczna”, WNT 2009.
3. A. I. Vogel, „Preparatyka organiczna”, WNT 2006.

ZAŁĄCZNIK A

Procedura van Krevelena-Chermina – udziały grup (wybrane).

Grupa	$\Delta G_T (J \cdot mol^{-1})$			
CH ₄	-79553	+	93,4	T
-CH ₃	-48151	+	95,9	T
-CH ₂ -	-22191	+	104,7	T
>CH-	-3140	+	125,6	T
>C<	12561	+	152,8	T
=CH ₂	24703	+	33,5	T
=CH-	37683	+	37,7	T
=C<	41870	+	58,6	T
=C=	146545	-	16,7	T
≡CH	113049	-	32,2	T
≡C-	113049	-	25,1	T
H ₂ O	-242846	+	48,2	T
-OH	-175854	+	50,2	T
-O-	-117236	+	58,6	T
H ₂ C=O	-98395	+	19,7	T
-HC=O	-121423	+	23,0	T
>C=O	-125610	+	39,8	T
HCOOH	-364269	+	90,4	T
-COOH	-395672	+	104,7	T
-COO-	-334960	+	113,0	T
CO	-111374	-	88,8	T
CO ₂	-393578	-	2,5	T
SO ₂	-297277	-	11,7	T
SO ₃	-395672	+	83,3	T
NO	90021	-	12,6	T
NO ₂	33496	+	62,0	T

ZAŁĄCZNIK B

Procedura van Krevelena-Chermina – poprawki związane z budową związków (wybrane).

Poprawka	$\Delta G_T (J \cdot mol^{-1})$		
Pierścień (niearomatyczny)			
C-3	104675	-	125,6 T
C-4	104675	-	113,0 T
C-5	20935	-	104,7 T
C-6	-4187	-	69,1 T
Sprzężenie wiązań podwójnych			
z innym wiązaniem podwójnym	-16748		
z pierścieniem aromatycznym	-8374		
z wiązaniem –C=O	-4187		