

Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

Katedra Technologii Chemicznej

LABORATORIUM TECHNOLOGII CHEMICZNEJ

Instrukcja do ćwiczenia

# SELEKTYWNOŚĆ KATALIZATORÓW

Instrukcję opracował: dr inż. Piotr Winiarek

# 1. Wprowadzenie

## 1.1. Cel ćwiczenia

Celem niniejszego ćwiczenia jest wykazanie kluczowej roli katalizatora w przemianach związków chemicznych a także demonstracja praktycznego wykorzystania metod katalizy heterogennej w laboratorium chemicznym. Na przykładzie przemian alkoholu izopropylowego w tych samych warunkach lecz w obecności różnych katalizatorów, ujawniona zostanie najcenniejsza ich własność: selektywność. Ponadto studenci zostaną zapoznani z użyteczną metodą obliczania parametrów termodynamicznych procesu (procedura van Krevelena-Chermina).

## 1.2. Podstawy teoretyczne ćwiczenia

### 1.2.1. Katalizatory

Katalizator to substancja, której obecność w układzie reakcyjnym powoduje zmianę szybkości reakcji chemicznej i która nie pojawia się w produktach reakcji. Definicja podana przez Ostwalda w 1894 r. stanowi, że katalizator to substancja, która, dodana w niewielkich ilościach do reagentów, zmienia szybkość reakcji i nie występuje w jej produktach. Z punktu widzenia termodynamiki katalizator nie powoduje żadnych komplikacji w stosunkach energetycznych układu. Energia swobodna, ciepło reakcji i zmiany entropii pozostaną dla określonej reakcji bez zmiany, niezależnie od tego czy przebiega ona samorzutnie, czy też jest przyspieszana bądź opóźniana przez katalizator. Ponieważ katalizator nie zmienia energii swobodnej reakcji, nie może zmieniać i stałej równowagi. Wynika stąd, że jeżeli katalizator przyspiesza reakcję biegnącą z lewa na prawo, to musi też przyspieszać i reakcję odwrotną z prawa na lewo tak, aby stosunek  $k_1/k_2 = K$  pozostał wartością stałą.

Jeżeli substrat reakcji może w warunkach reakcji reagować w kilku możliwych termodynamicznie kierunkach, to katalizator może przyspieszać bieg reakcji w jednym określonym kierunku. Tę cechę katalizatorów nazywamy **selektywnością**. Stanowi ona najcenniejszą własność katalizatorów.

Gdy katalizator tworzy odrębną, najczęściej stałą fazę układu, mówimy o katalizie wielofazowej, inaczej heterogennej. Aktywność katalityczna zależy od struktury ciał stałych.

Katalizatory można podzielić na:

1. Przewodzące prąd elektryczny (metale i półprzewodniki)
2. Izolatory.

Pierwsza grupa katalizuje procesy oksydacyjno-redukcyjne w najszerszym tego słowa znaczeniu, tj. reakcje zachodzące z przeniesieniem elektronu pomiędzy substratami. Do tej grupy zalicza się reakcje: uwodornienia, odwodornienia, utlenienia, dysproporcjonowania, rozpad

substancji z wydzieleniem tlenu, synteza i rozpad amoniaku, reakcje tlenku węgla z wodorem, itd. Najczęściej stosowane metale to: Fe, Ni, Pd, Pt, Ag, Cu, natomiast najczęściej używane półprzewodniki to: NiO, ZnO, MnO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub>, WS<sub>2</sub>.

Druga grupa związków, izolatory, katalizuje reakcje związane z wymianą protonów, a więc reakcje jonowe przebiegające według mechanizmu katalizy kwasowo-zasadowej. Należą tu reakcje: odwodnienia, kondensacji, hydrolizy, krakingu i izomeryzacji. Typowymi katalizatorami tych procesów są kwasy, zasady i sole. Najczęściej stosowane katalizatory tej grupy to Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO.

Omawiany podział jest podziałem zgrubnym. W rzeczywistości pomiędzy tymi dwoma grupami istnieje dość ścisły związek: silne kwasy są utleniaczami, a zasady działają redukująco. Dość częsty jest również przypadek, że złożone reakcje katalityczne przebiegają w pewnych stadiach jako utleniająco-redukujące, w innych natomiast jako kwasowo-zasadowe.

W odniesieniu do ciał stałych stosuje się definicję kwasów i zasad według Lewisa i Brønsteda. Powierzchnie obdarzone centrami stanowiącymi źródło protonów lub będące akceptorami elektronów są kwasowe, zaś zasadowe - posiadające centra będące akceptorami protonów lub donorami elektronów. Pod pojęciem kwasowość (zasadowość) rozumie się stężenie powierzchniowych centrów kwasowych (zasadowych) wyrażone w mol/g lub mol/m<sup>2</sup>.

Dla dokładniejszego określenia własności kwasowych bądź zasadowych katalizatorów należy zbadać moc, ilość i charakter centrów. Moc centrów kwasowych (zasadowych) powierzchni ciała stałego określa się jako zdolność do przekształcenia zaadsorbowanej zasady w sprzężony z nią kwas (kwasu w sprzężoną z nim zasadę) i wyraża funkcją kwasowości Hammetta H<sub>0</sub>.

Ilość i moc centrów kwasowych katalizatorów oznacza się przez pomiar ilości zasady zaadsorbowanej na powierzchniach próbek. Stosowane są tu metody: miareczkowanie ciała stałego roztworem aminy w benzenie, adsorpcja zasad gazowych, pomiar przesunięć pasm charakterystycznych w widmie IR, metody kalorymetryczne itd.. Moc centrów najczęściej jest określana metodą adsorpcji barwnych wskaźników. Substancje te charakteryzują się tym, że zmiana ich formy z zasadowej na kwasową (lub odwrotnie) towarzyszy zmianie barwy. Ponadto przemiana ta zachodzi dla ściśle określonej, znanej mocy kwasowej (zasadowej) środowiska. Te własności wskaźników pozwalają z dobrą dokładnością określić moc centrów obecnych na powierzchni ciała stałego. Możliwe jest również określenie ilości centrów kwasowych (zasadowych) o określonej mocy, miareczkując te centra aminą (kwasem benzoowym) w obecności wyżej wspomnianych wskaźników.

### **1.2.2. Przemiany alkoholi**

Wobec katalizatorów stałych alkohol może ulegać następującym przemianom:

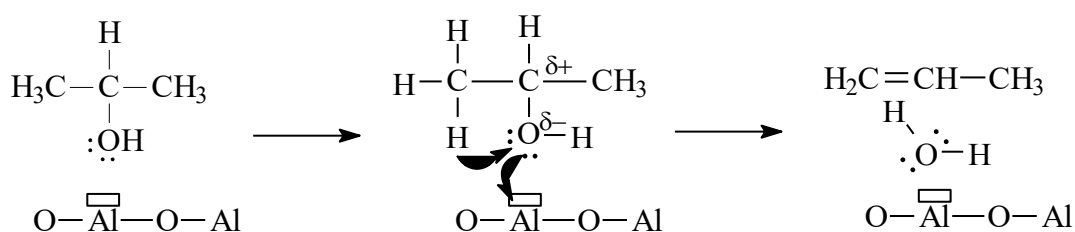
a) odwodornienie z utworzeniem aldehydu lub ketonu;

b) odwodnienie prowadzące do powstania olefiny lub eteru.

W wysokich temperaturach może zachodzić również głębszy rozpad cząsteczki alkoholu z rozerwaniem wiązania C-C i utworzeniem parafin, CO, CO<sub>2</sub>, i innych produktów rozpadu. W obecności niektórych katalizatorów zachodzą też reakcje następcze, takie jak: izomeryzacja, kondensacja aldolowa, wymiana wodoru.

W powyższym ćwiczeniu do badań wybrano jako substancje modelową alkohol izopropylowy.

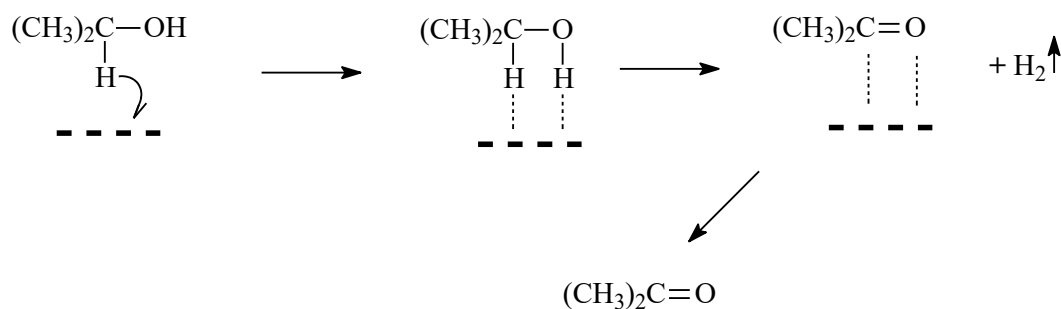
**Odwodnienie alkoholu zachodzi na kwasowych centrach powierzchni** zarówno typu Lewisa jak i Brønsteda. Poniżej przedstawiono schemat odwodnienia alkoholu izopropylowego w obecności tlenku glinu (kwas Lewisa).



Rozróżnia się dwa typy odwodnienia:

- jednocząsteczkowe, w którym woda eliminuje się z jednej cząsteczki alkoholu, a produktem odwodnienia jest cząsteczka olefiny;
- dwucząsteczkowe, w którym woda eliminuje się z dwóch cząsteczek alkoholu, a produktem odwodnienia jest eter.

**Odwodornienie alkoholu zachodzi z udziałem elektronów lub dziur, a więc na powierzchniach półprzewodnikowych bądź metalicznych.** Jeden z możliwych mechanizmów odwodornienia alkoholu izopropylowego jest następujący:



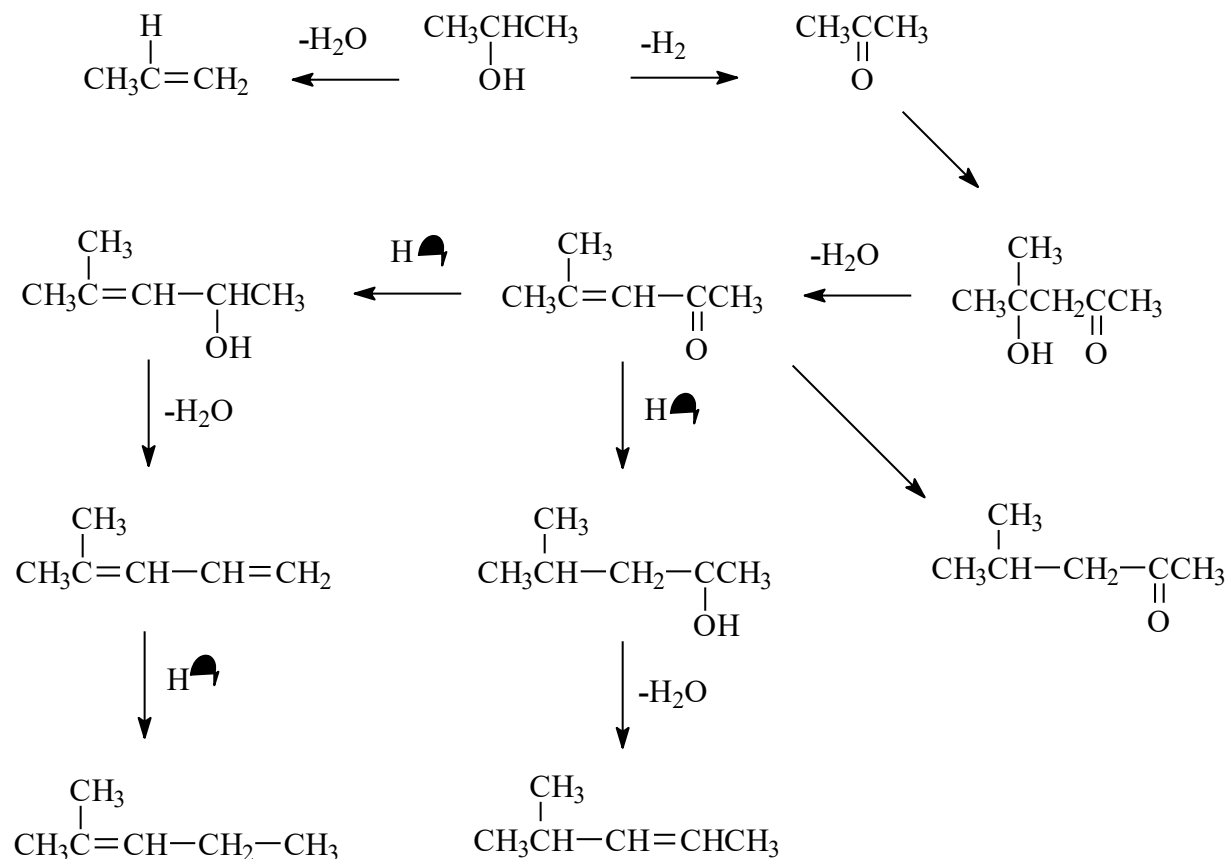
- adsorpcja alkoholu z przekazaniem do powierzchni katalizatora elektronu od atomu wodoru, związanego z atomem węgla,
- polaryzacja wiązania O-H i związanie z powierzchnią katalizatora hydroksylowego atomu wodoru,

- pobranie od powierzchni dwóch elektronów, utworzenie cząsteczki wodoru i jej desorpcja,
- desorpcja cząsteczki acetonu (etap limitujący szybkość reakcji).

**Kondensacja aldolowa** jest jedną z możliwych reakcji następczych. Aceton dimeryzuje do alkoholu dwuacetonowego. Alkohol ten może odwadniać się z utworzeniem tlenku mezytylu.

**Reakcja przeniesienia wodoru** od donora do akceptora wodoru, np. od alkoholu izopropylowego do tlenku mezytylu może prowadzić do utworzenia kolejnych produktów ubocznych reakcji (keton metylo-izobutyłowy), keton diizobutyłowy, metylopenteny, itp.).

Poniżej przedstawiono schemat możliwych przemian alkoholu izopropylowego:



### 1.1.3. Procedura Van Krevelena-Chermina

Podstawowym zagadnieniem dla chemika przygotowującego się do wykonania reakcji jest określenie najkorzystniejszych warunków, w jakich należy daną reakcję przeprowadzić. Kluczem do uzyskania takiej informacji jest znalezienie zależności potencjału termodynamicznego od temperatury i na tej podstawie wyznaczenie stałej równowagi oraz równowagowego stopnia przemiany. Wielkości te określają kres górny wydajności reakcji dla danych warunków prowadzenia procesu. Dla wielu reakcji chemicznych wartości takie są oznaczone i publikowane. Jeżeli jednak nie dysponujemy danymi literaturowymi określającymi zależność  $\Delta G^\circ = f(T)$ , musimy sięgnąć do

metod półempirycznych, pozwalających określić przybliżone wartości potencjału termodynamicznego dla różnych temperatur. Jedną z takich metod jest procedura van Krevelena-Chermina. Jest to metoda prosta, nie wymagająca znajomości żadnych dodatkowych danych termodynamicznych poza publikowaną przez autorów listą współczynników, tzw. inkrementów. Procedura zapewnia dość dobrą dokładność szacowania: autorzy oceniają błąd wyliczenia potencjału termodynamicznego na +/- 0,6 kcal/mol.

Procedura vanKrevelena-Chermina opiera się na wyliczeniu potencjału termodynamicznego tworzenia wszystkich związków chemicznych, biorących udział w reakcji, w funkcji temperatury. Zakłada się liniową zależność potencjału termodynamicznego tworzenia związku chemicznego od temperatury, co wyraża równanie:

$$\Delta G^\circ(T) = A + B \cdot 10^{-2} \cdot T$$

Autorzy metody zwracają na duże odstępstwa od liniowości w szerokim zakresie temperatur i proponują osobne przeprowadzenie obliczeń dla dwóch zakresów: poniżej 600K i powyżej 600K.

Wartości współczynników A i B oblicza się następująco: każdy ze związków jest „rozkładany” na grupy funkcyjne, wchodzące w skład tego związku. Dla przykładu alkohol izopropylowy rozkłada się na następujące składniki: 2 grupy CH<sub>3</sub>, 1 grupa CH, 1 grupa OH. Każda z tych grup wnosi swój udział do stałych A i B; udziały te są wyznaczone przez autorów tej metody i opublikowane. Tak więc:

$$A_{\text{związku}} = \sum A_{\text{grup}}$$

$$B_{\text{związku}} = \sum B_{\text{grup}}$$

Dodatkowo, dla związków o skomplikowanej budowie, uwzględnia się poprawki związane z budową cząsteczki np. z tworzeniem się pierścieni, występowaniem podstawników w pierścieniach i sposobem ich połączenia z pierścieniem, występowaniem rozgałęzień w łańcuchach węglowodorowych, itp. Jeśli dla danego związku występuje kilka poprawek, wówczas ostateczne A<sub>popr</sub> (B<sub>popr</sub>) jest równe A<sub>popr</sub> (B<sub>popr</sub>) pochodzących od każdej poprawki.

Nadto dla każdego związku wprowadza się poprawkę związaną z symetrią cząsteczki, równą:

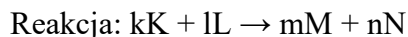
$$SYM = R \cdot T \cdot \ln p$$

gdzie R jest stałą gazową, a p liczbą nierozróżnialnych pozycji, które cząsteczka zajmuje w przestrzeni w wyniku obrotów wokół jej osi symetrii.

Ostatecznie:

$$\Delta G^\circ(T) = A_{\text{związku}} + B_{\text{związku}} \cdot 10^{-2} \cdot T + A_{\text{popr}} + B_{\text{popr}} \cdot 10^{-2} \cdot T + SYM$$

Po obliczeniu wartości  $\Delta G^\circ(T)$  dla każdego ze związków biorących udział w reakcji, potencjał termodynamiczny reakcji oblicza się następująco:



$$\Delta G(T) = m\Delta G^{\circ}_M(T) + n\Delta G^{\circ}_N(T) - k\Delta G^{\circ}_K(T) - l\Delta G^{\circ}_L(T)$$

Wyliczenia stałych równowagi oraz równowagowego stopnia przemiany prowadzimy w oparciu o wyliczone wartości potencjału termodynamicznego oraz korzystając ze stechiometrycznego zapisu równania reakcji.

Tabelę współczynników grupowych dla grup funkcyjnych istotnych dla potrzeb niniejszego ćwiczenia zamieszczono na końcu instrukcji. Wartości zamieszczone w tabeli wyrażone są w kcal/mol.

### 1.3. Postawienie problemu badawczego

W pierwszym etapie ćwiczenia studenci zapoznają się z metodą van Krevelena-Chermina obliczając dane termodynamiczne dla reakcji odwodornienia oraz jedno- i dwucząsteczkowego odwodnienia alkoholu izopropylowego. Drugi etap ćwiczenia to obserwacja, jaki wpływ na kierunek reakcji ma rodzaj stosowanego katalizatora. Związek modelowy, alkohol izopropylowy będzie poddawany przemianom w tych samych warunkach prowadzenia procesu w obecności kilku katalizatorów o cechach: kwasowych, zasadowych, metalicznych. Dla porównania zostanie przeprowadzona także reakcja bez obecności katalizatora.

## 2. Aparatura

Pomiary aktywności katalitycznej badanych katalizatorów w przemianach alkoholu izopropylowego będą prowadzone w układzie przepływowym z nieruchomym złożem katalizatora, pod ciśnieniem atmosferycznym. Schemat aparatury przedstawiono na rysunku zamieszczonym na końcu instrukcji. Aparatura ta składa się z następujących elementów:

1. szklanej rurki katalitycznej
2. kwarcowego pieca z nawiniętą spiralą grzewczą
3. termopary sterującej połączonej z regulatorem temperatury
4. termopary pomiarowej
5. pompy dozującej
6. chłodnicy z odbieralnikiem.

Zasadniczym elementem tego układu jest szklany reaktor przepływowy (rurka katalityczna) (1), wewnątrz którego umieszcza się katalizator. Reaktor jest ogrzewany za pomocą kwarcowego pieca (2) z nawiniętą spiralą grzewczą. Stałą temperaturę zapewnia układ regulacji składający się z termopary sterującej (3), umieszczonej w przestrzeni między piecem a rurką katalityczną oraz z regulatora temperatury. Takie usytuowanie termopary sterującej zabezpiecza układ przed przegrzaniem złoża katalizatora. Pomiar temperatury złoża jest prowadzony przy pomocy termopary Fe-Ko (4) umieszczonej centrycznie w środku reaktora. Dozowanie stałych ilości

izopropanolu zapewnia pompa infuzyjna (5), umożliwiającą podawanie od 1 do 990 cm<sup>3</sup>/godz. cieczy. Po przejściu przez reaktor produkty ciekłe są wykraplane w chłodnicy wodnej (6) i zbierane w odbieralniku. Gazowe produkty reakcji opuszczają układ przez licznik pęcherzyków.

Warunki prowadzenia reakcji:

temperatura: 350 i 450°C;

ciśnienie atmosferyczne

ilość katalizatora: 5g;

granulacja katalizatora: 0,5÷1 mm;

obciążenie katalizatora substratem: 2g/g<sub>kat.</sub> w ciągu godziny;

stosowane katalizatory: kwarc, Ni/MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu/SiO<sub>2</sub>.

### 3. Metody analityczne

Analizę ciekłych i gazowych produktów wykonuje się za pomocą chromatografu gazowego typ Agilent N6890. Produkty rozdzielane są na kolumnie kapilarnej HP-FFAP. Warunki analizy:

temperatura komory nastrzykowej	250°C
temperatura komory termostatu	70°C – 230 °C
temperatura detektorów	250°C
nadciśnienie helu (gaz nośny)	0,7 atm
przepływ wodoru	35ml/min.
objętość próbki do analizy	0,4 μl

Chromatograf został wyposażony w dwa detektory: ciepłno-przewodnościowy (TCD, katarometr) i płomieniowo-jonizacyjny (FID). FID nie wykrywa obecności niektórych związków chemicznych, np. CO<sub>2</sub>, czy H<sub>2</sub>O, dlatego do oznaczenia stężenia wody w produktach reakcji stosuje się detektor TCD.

### 4. Zadania do wykonania

W ramach ćwiczenia grupa ma do wykonania następujące zadania:

- obliczenie parametrów termodynamicznych reakcji odwodornienia oraz jedno- i dwucząsteczkowego odwodnienia alkoholu izopropylowego
- wyskalowanie pompy infuzyjnej

Pompę infuzyjną skaluje się „na wypływ”, oznaczając czas uzyskania z niej stałej objętości (np. 1 ml) alkoholu dla kilku różnych nastaw pompy. Z tych danych sporządza się krzywą kalibra-



cyjną. Z tej krzywej odczytuje się wartość nastawy pompy, dla której uzysk cieczy z pompy będzie zapewniał obciążenie katalizatora  $1 - 3 \text{ g/g}_{\text{kat}} \cdot \text{godz}$ .

- przeprowadzenie serii reakcji katalitycznych

Katalizator umieszcza się w rurce katalitycznej i aktywuje się go w strumieniu powietrza w temperaturze  $450^{\circ}\text{C}$  w ciągu 4 godzin. Po tym czasie obniża się temperaturę układu do  $350^{\circ}\text{C}$ , odcina dopływ powietrza i rozpoczyna dozowanie alkoholu izopropylowego. Przez pierwsze 15 minut reakcji produktów nie zbiera się; jest to czas aktywacji katalizatora i ustalania się stanu równowagi w reakcyjnym reaktorze przepływowym. Właściwy pomiar wykonuje się w ciągu następnych 15 minut: należy wówczas zebrać produkty reakcji, oznaczyć ich masę i wykonać ich analizę chromatograficzną. Takie same czynności wykonać dla reakcji przeprowadzonej w temperaturze  $450^{\circ}\text{C}$ . Dla każdego pomiaru należy oznaczyć:

1. ilość wprowadzonego substratu;
2. ilość i jakość produktów reakcji w funkcji temperatury;
3. stopień przemiany alkoholu izopropylowego.

Po oznaczeniu składu wszystkich mieszanin poreakcyjnych należy wykonać analizę czystego alkoholu izopropylowego.

W czasie sprawdzianu wstępnego przed przystąpieniem do ćwiczeń oraz przy odbiorze sprawozdania omawiane są następujące zagadnienia:

- podstawowe informacje nt. katalizy heterogenicznej
- metody otrzymywania alkoholi
- alkohole jako półprodukty przemysłu chemicznego
- podstawy chromatografii gazowej
- bezpieczeństwo pracy w laboratorium chemicznym

## **5. Sposób opracowania i analiza wyników**

Uzyskane wyniki należy przedstawić w formie sprawozdania zawierającego:

- informacje podstawowe: temat ćwiczenia, skład grupy wykonującej ćwiczenie, data
- wstęp: 4-5 zdań w języku polskim, nie przepisanych z instrukcji i zawierających cel ćwiczenia i sposób jego osiągnięcia
- część termodynamiczna: zestawione w tabeli zaprezentowanej poniżej wyniki obliczeń potencjału termodynamicznego, stałej równowagi oraz równowagowego stopnia przemiany dla reakcji i warunków ich prowadzenia podanych przez prowadzącego. Pod ta-

belą należy umieścić wnioski wynikające z przeprowadzonych obliczeń w nawiązaniu do warunków reakcji testowych, przeprowadzonych w ramach niniejszego ćwiczenia

Reakcja	T / K	$\Delta G^\circ$ / kJ/mol	$K_p$	$\alpha$ / %

- wyniki reakcji testowych: zestawione w tabeli:

Katalizator	T / K	Organiczne składniki mieszaniny poreakcyjnej /%				$\alpha$ / %	Uwagi
		propylen	aceton	2-propanol	kondensaty		
bez katalizatora	623						
	723						
$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	623						
	723						

Skład organicznych składników mieszaniny poreakcyjnej wyznacza się z chromatogramu każdej z próbek, pamiętając o tym, że ilość oznaczanej substancji jest proporcjonalna do pola powierzchni jej piku. Współczesne chromatografy wyposażone są w urządzenia i oprogramowanie umożliwiające całkowanie sygnału detektora (integrator). Po wyskalowaniu integratora, jako wynik analizy otrzymuje się bezpośrednio stężenia lub ilości badanych substancji w próbce. W kolumnie „kondensaty” umieszcza się sumy stężeń wszystkich substancji różnych od propylenu, acetonu i 2-propanolu.

Stopień przemiany 2-propanolu ( $\alpha$ ) wyznacza się z definicji:  $\alpha = n/n_0$ , gdzie  $n_0$  to początkowa liczba moli substratu, a  $n$  to liczba moli substratu, który przereagował. Wartość  $n_0$  reprezentuje pole powierzchni piku czystego alkoholu izopropylowego ( $S_0$ ). Liczbę moli przereagowanego substratu reprezentuje różnica  $S_0 - S_x$ , gdzie  $S_x$  jest polem pod pikiem 2-propanolu w danej analizie. Zatem  $\alpha = 100 \cdot (S_0 - S_x)/S_0$

W kolumnie Uwagi należy zamieścić informację o tym, czy w trakcie reakcji obserwuje się wydzielanie gazu i czy to wydzielanie jest intensywne. W kolumnie tej można umieścić także inne obserwacje poczynione w trakcie prowadzenia reakcji.

- wnioski z przeprowadzonych badań i obliczeń.

**Termin złożenia sprawozdania – najpóźniej tydzień po wykonaniu zadania.**

## 6. Zasady bhp, ppoż. i pwybuch.

Ćwiczący nie stykają się w trakcie wykonywania ćwiczenia z substancjami o wysokiej toksyczności, dlatego w trakcie ćwiczenia obowiązują ogólne przepisy dotyczące pracy w laboratoriach Politechniki Warszawskiej.

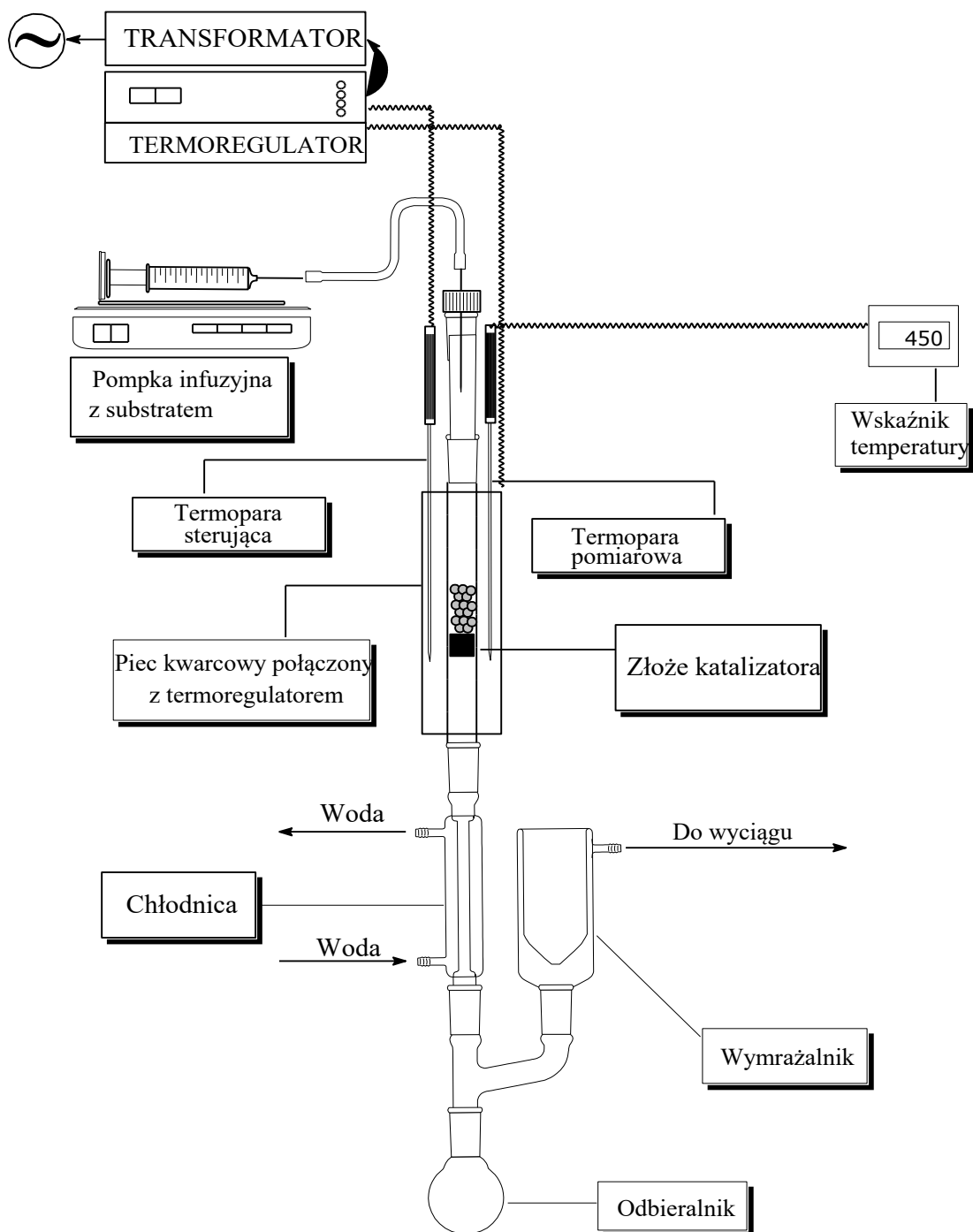
## 7. Tablice i wykresy pomocnicze

1. Tabela do obliczenia potencjału termodynamicznego metodą vanKrevelena- Chermína.

Grupa	A / kcal/mol	B / kcal/mol·K	A / kcal/mol	B / kcal/mol·K
	300-600K		600-1500K	
H <sub>2</sub>	0	0	0	0
-CH <sub>3</sub>	-10,833	2,176	-12,393	2,436
CH	-0,756	2,942	-0,756	2,942
C=O	-28,080	0,910	-28,080	0,910
-OH	-41,560	1,280	-41,560	1,280
H <sub>2</sub> O	-58,076	1,154	-59,138	1,316
-O-	-15,790	-0,850	-15,790	-0,850
H <sub>2</sub> C=CH	14,281	1,642	13,513	1,770

**UWAGA! 1 cal = 4,184 J**

## 2. Schemat układu reakcyjnego.



## 8. Literatura

1. G.C. Bond „Kataliza heterogeniczna”, Warszawa 1979.
2. K.Tanabe „Solid Acid and Bases”, Wiley, New York, 1999.
3. D.W.VanKrevelen and H.A.G. Chermin, *Chem.Eng.Sci.* **1,66** (1951).
4. Z. Witkiewicz „Podstawy chromatografii” WNT Warszawa 1992.