

KATALYZÁTOR PRO SYNTÉZU ISOPROPOXIDU HLINITÉHO

MIROSLAV RICHTER

Fakulta životního prostředí Univerzity J. E. Purkyně, Králova výšina 3132/7, 400 96 Ústí n.L.

Miroslav.Richter@ujep.cz

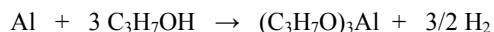
Došlo 27.8.07, přepracováno 4.2.08, přijato 6.2.08.

Klíčová slova: katalyzátor, isopropoxid hlinitý, chlorid hlinitý

Úvod

V rámci výzkumu speciálních keramických materiálů¹ byla ověřena klasická metoda přípravy isopropoxidu hlinitého – jednoho z alkoholátů hlinitých, které jsou běžně laboratorně připravovány a průmyslově vyráběny.

Dle údajů dostupných v literatuře^{2–7} je isopropoxid hlinitý laboratorně připravován a průmyslově vyráběn z práškového nebo granulovaného hliníku různé zrnitosti. Hliník je rozpouštěn v bezvodém propan-2-olu. Reakce je realizována za minimálně 30% přebytku propan-2-olu při teplotě bodu varu reakční směsi. Teplota se pohybuje dle koncentrace roztoku mezi 83 až 85 °C. Reakce se běžně provádí za přítomnosti chloridu rtuťnatého jako katalyzátoru. Při dávkování obvykle postačuje 5 hm.% katalyzátoru vzhledem ke hmotnosti reagujícího hliníku. Průběh chemické reakce je popsán stechiometrickou rovnicí:



Nevýhodou uvedeného způsobu přípravy je právě použití chloridu rtuťnatého jako katalyzátoru. Rtuť a její sloučeniny jsou klasifikovány jako látky nebezpečné, velmi toxické. Proto podléhají speciálním předpisům týkajících se evidence jejich užití, skladování a veškerého nakládání s nimi. Během syntézy znečišťují sloučeniny rtuti všechny reagující i reakcí vznikající látky a reakční aparaturu. Existuje trvalé riziko jejich úniku do pracovního a životního prostředí v důsledku poruch a netěsností aparatury. Zbytek hliníku z rozkladu je klasifikován jako nebezpečný odpad dle zákona o odpadech. Všechny materiály kontaminované rtutí proto musí být ukládány na skládkách nebezpečných odpadů, což je spojeno s vysokými poplatky za uložení.

Proto veškeré laboratorní výzkumné práce komplikovalo použití katalyzátoru na bázi rtuti. Navíc byl do systému reagujících sloučenin vnášen další chemický prvek, který je v meziproduktech nežádoucí. Potenciální uživatel vyvíjené technologie projevil zájem o náhradu chloridu rtuťnatého jiným, nertuťovým katalyzátorem. Proto bylo rozhodnuto o vyzkoušení jiných chemikálií, které by vykazovaly katalytické účinky.

Experimentální část

Chemikálie

V laboratorních podmínkách^{4,6} byly používány výhradně laboratorní chemikálie běžně dostupné na trhu v ČR. Práškový hliník čistoty min. 99,0 %, byl produkt firmy ACROS ORGANICS, New Jersey, USA, dodaný firmou MERCK. Bezvodý propan-2-ol (IPA) čistoty p.a. (min. 99,7 %) dle PND 31-807-78 byl dodáván Lachemou, o.p. Brno, závod Neratovice. Jako katalyzátor byl v první fázi pokusů použit chlorid rtuťnatý čistoty p.a. (min. 99,0 %) dodávaný firmou PENTA, výrobní divizi Chrudim. Ve druhé fázi pokusů byl jako katalyzátor použit bezvodý chlorid hlinitý (min. 98,0 %) dodávaný firmou MERCK.

Pracovní postup

Při přípravě isopropoxidu hlinitého bylo zpravidla dávkováno 300 ml propan-2-olu na 15,0 g práškového hliníku. Přebytek propan-2-olu byl proti stechiometrickému poměru vyšší o 135 %. Toto dávkování je výhodné jak z hlediska chemismu procesu, tak s ohledem na nižší viskozitu reakční směsi.

Jak již bylo uvedeno, v první fázi pokusů byl jako katalyzátor použit chlorid rtuťnatý. Zpravidla bylo dávkováno 0,50 g HgCl₂ na 15,0 g práškového hliníku. Ve druhé fázi pokusů bylo k reagujícím složkám dávkováno 1,0 až 1,5 g bezvodého chloridu hlinitého.

Reakční směs byla po navážení složek dávkována do skleněné baňky s magnetickým míchadlem, opět zvažena a umístěna na elektrickou topnou plochu. Na hrdlo rozkladné baňky byl připojen zpětný vodní chladič s teploměrem. Za stálého míchání byla reakční směs ohřívána k teplotě bodu varu, která je cca 83 °C. Ještě před dosažením teploty bodu varu se začaly uvolňovat bubliny vodíku. Chemická reakce rozpouštění hliníku v propan-2-olu je exotermní a reakční směs se intenzivně zahřívá. Při katalýze chloridem rtuťnatým je průběh reakce rychlejší než v případě použití bezvodého chloridu hlinitého. To dokládají dále uvedené výsledky. Před dosažením bodu varu směsi bylo vypnuto topení nebo intenzita vytápění snížena. Od začátku rozkladu byla do zpětného chladiče puštěna chladící voda. Chladný kondenzát propan-2-olu ze zpětného chladiče postačuje pro chlazení reagující směsi a potlačení pění. Za trvalého míchání byl hliník rozpouštěn po dobu 3 h.

Pak byl v laboratorní destilační aparatuře za atmosférického tlaku z reakční směsi oddestilován přebytek propan-2-olu. Dále byl za sníženého tlaku oddestilován isopropoxid hlinitý. V rozkladné nádobě zbýval pouze tuhý podíl nerozpuštěného hliníku a katalyzátoru. Tento zbytek byl opět zvažován. Z rozdílu hmotností před reakcí a po reakci s destilacemi byla vypočítána účinnost rozpouštění hliníku. Příklady dosažených účinností rozkladu jsou uvedeny v tab. I–III.

Výsledky a diskuse

V první fázi pokusů při použití katalyzátoru chloridu rtuťnatého bylo dosaženo průměrné účinnosti rozkladu 90,6 %, jak je uvedeno v tab. I.

Laboratorně bylo opakovaně ověřeno, že výše uvedenou reakci rozpouštění práškového hliníku v bezvodém propan-2-olu lze katalyzovat také bezvodým chloridem hlinitým (AlCl_3) zcela bez přítomnosti chloridu rtuťnatého. Tím se zabrání tomu, aby byl do systému reagujících látek vnášen další chemický prvek, což je výhodné pro čistotu připravovaného isopropoxidu hlinitého a dalších z něho připravovaných produktů. Použitá metodika rozpouštění a vyhodnocení výsledků byla stejná jako v případě použití chloridu rtuťnatého. Dosažené výsledky uvádí tab. II.

Pokud byl použit jako katalyzátor bezvodý chlorid hlinitý, byla účinnost rozkladu průměrně 81,0 %, tj. o 9,6 % nižší než v případě použití chloridu rtuťnatého. S ohledem na možné úspory propan-2-olu bylo zkoušeno snížení přebytku propan-2-olu ze 135 % na polovinu zdvojnásobením dávky práškového hliníku, při dávkování

Tabulka I

Účinnost rozpouštění práškového hliníku v propan-2-olu za přítomnosti HgCl_2

Vzorek	Vstup Al + kat. [g]	Výstup Al + kat. [g]	Účinnost [%]
1	15,0 + 0,05	1,80	88,04
2	15,0 + 0,05	1,78	88,17
3	15,0 + 0,5	1,36	91,23
4	15,0 + 0,5	1,19	92,32
5	15,0 + 0,7	1,27	91,91
6	15,0 + 1,1	1,29	91,98

Tabulka II

Účinnost rozpouštění práškového hliníku v propan-2-olu za přítomnosti AlCl_3

Vzorek	Vstup Al + kat. [g]	Výstup Al + kat. [g]	Účinnost [%]
1	15,0 + 1,0	3,30	79,37
2	15,0 + 1,0	3,01	81,19
3	15,0 + 1,0	3,74	82,19
4	15,0 + 1,0	2,60	83,75
5	15,0 + 1,0	2,80	82,50
6	15,0 + 1,0	2,57	83,93
7	15,0 + 1,5	3,40	79,39
8	15,0 + 1,5	3,30	80,00
9	15,0 + 1,0	3,09	80,63
10	15,0 + 1,5	3,10	81,21
11	15,0 + 1,5	3,80	76,96

Tabulka III

Účinnost rozpouštění práškového hliníku v propan-2-olu za přítomnosti AlCl_3

Vzorek	Vstup Al + kat. [g]	Výstup Al + kat. [g]	Účinnost [%]
1	30,0 + 1,5	8,20	73,97
2	30,0 + 1,5	7,80	75,24
3	30,0 + 1,5	8,40	73,33
4	30,0 + 1,5	7,93	74,82

katalyzátoru 1,5 g a stejných reakčních podmínkách. Výsledky jsou uvedeny v tab. III.

Porovnáním výsledků uvedených v tab. II a III je patrné další snížení účinnosti rozkladu průměrně o 5,7 % při dávce katalyzátoru 1,5 g. S ohledem na růst viskozity roztoku a nižší účinnost nebylo dále sníženo dávkování propan-2-olu do rozkladu používáno.

Závěr

Bylo prokázáno, že reakci práškového hliníku s propan-2-olem lze úspěšně katalyzovat bezvodým chloridem hlinitým. Dávkování katalyzátoru musí být 6 až 10 hm.% vzhledem ke hmotnosti reagujícího hliníku. Účinnost rozpouštění a tím výtěžnost chemické reakce je při použití bezvodého chloridu hlinitého jako katalyzátoru o 9,6 % nižší, než je v případě použití chloridu rtuťnatého při shodných fyzikálně-chemických podmínkách reakce. Orientačně bylo ověřeno, že ani prodloužením doby rozkladu na 5 h nedošlo k významnému zvýšení účinnosti rozkladu. Důvodem je pravděpodobně to, že při použití AlCl_3 je rychlost vratné reakce vyšší než při použití HgCl_2 .

Testy účinnosti a rychlosti rozkladu práškového hliníku ve propan-2-olu s uvedenými katalyzátory nebyly realizovány za zvýšeného tlaku a teploty v autoklávu, kdy lze očekávat dosažení srovnatelných účinností rozpouštění hliníku na úrovni 80 % v kratším reakčním čase.

Naprostým vyloučením sloučenin rtuti z procesu laboratorní přípravy nebo průmyslové výroby isopropoxidu hlinitého je zcela vyřešen problém nebezpečných, vysoce toxických sloučenin rtuti. Je tak odstraněno riziko kontaminace všech použitých materiálů, meziproduktů, výrobků a aparatur sloučeninami rtuti. Poplatky za ukládání odpadů jsou použitím nertuťového katalyzátoru výrazně sníženy. Je eliminováno riziko poškození pracovního a životního prostředí sloučeninami rtuti.

K rozkladu byl rovněž používán propan-2-ol oddestilovaný z reakční směsi. Pokud obsahoval v důsledku sorpce atmosférické vlhkosti více vody než originální alkohol (do 0,2 % H_2O), bylo možné jej dosušit zvýšením dávky chloridu hlinitého v množství cca 0,5–1,0 g před dávkováním práškového hliníku. K rozkladu práškového hliníku je tedy možné použití regenerovaného propan-2-olu bez rizika hydrolyzy připravovaného isopropoxidu hlinitého.

LITERATURA

1. *International Chemical Safety Cards*. BGVV, Berlin 1997.
2. Austin G. T.: *The Industrially Significant Organic Chemicals*. McGraw-Hill, New York 1974.
3. Červinka O., Dědek V., Ferles M.: *Chemie organických sloučenin I*. SNTL, Praha 1991.
4. Červinka O., Dědek V., Ferles M.: *Organická chemie*. Informatorium, Praha 1991.
5. Gauckler L. J.: *Ingenierkeramik 2. Herstellung von Keramik, Band 1*, Vorlesung WS 2000/2001, Zürich 2001.
6. Richter M.: *Disertační práce*, Fakulta chemicko-technologická Univerzity Pardubice, Pardubice 2001.
7. http://en.wikipedia.org/wiki/Aluminium_isopropoxide, staženo 11. prosince 2007.

M. Richter (*Faculty of Environment, J. E. Purkyně University, Ústí nad Labem*): **A New Catalyst for the Synthesis of Aluminum Isopropoxide**

Aluminum reacts with excess anhydrous propan-2-ol at the boil in the presence of a catalyst. The toxic mercury (II) chloride catalyst can be replaced by anhydrous aluminum trichloride. The yields of the reaction are somewhat lower but the catalyst is hazardless.



Americké vědecké informační středisko, o.p.s.

Kontakt:

AMVIS, o. p. s.

Senovážné nám. 24

110 00 Praha 1

e-mail: amvis@amvis.cz

VÝZVA

k podávání žádostí o podporu
česko-americké vědeckotechnické spolupráce

Uzávěrka přihlášek je 10. července 2009.

Bližší informace na www.amvis.cz