

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze

Fakulta chemické technologie

Výzkumný záměr

MSM 223100001

Katalytické procesy v chemii a chemické technologii.

Zpráva za rok 2001

1. Úvod.

V průběhu roku byly katalytické procesy studovány z širokého spektra aspektů. Jde například o jejich aplikace do syntéz chemických specialit i vývoj velkokapacitních technologií, jejich optimalizaci a dále na studium vícefázových katalytických reaktorů s důrazem na procesy šetrné k prostředí i na technologie související s ochranou životního prostředí. V oblasti organické chemie je důraz položen na teoretické aspekty - kvantově chemické a spektrální metody včetně jejich aplikací, řešení reakčních mechanismů i studium vztahu mezi strukturou na jedné straně a reaktivitou či fyzikálními, biologickými vlastnostmi na straně druhé. Byly studovány heterocyklické, makrocyklické i fluor-obsahující sloučeniny z hlediska jejich přípravy, reaktivity i aplikačních možností.

Katalytický výzkum byl zaměřen na vývoj nových typů katalyzátorů určených především pro hydrogenace, dehydrogenace a kyselé katalyzované reakce, nosičové katalyzátory s kovovou nebo oxidickou aktivní složkou a zeolity. Nezbytnou součástí je jejich matematické modelování a optimalizace, vyhodnocení kinetiky reakcí a parametrické citlivosti, dynamika a transportní jevy ve vícefázových katalytických reakčních systémech i tepelné efekty reakcí. Výzkum byl zaměřen na elektrochemické metody a elektrochemické inženýrství, zvláště při ochraně životního prostředí, při zavádění ekologických technologií, při studiu nových zdrojů energie a při charakterizaci korozně namáhaných materiálů. Velmi důkladně byly studovány sloučeniny povahy komplexů (například přechodových kovů), které v posledních desetiletích přinesly revoluční změny do syntetických katalytických procesů. S využitím znalosti mechanismů účinku těchto látek byly navrženy nové struktury s předvídatelnými vlastnostmi. To umožnilo konkrétní aplikace v oblasti chemie nadmolekulárních struktur (micelární katalýza, molekulární receptory nabitých i nenabitých částic, kapalně krystalové, rozpoznání chirálních sloučenin, enantioselektivní katalyzované reakce).

2. Získané výsledky

2.1. Katalytické děje k organické technologii

Výzkum byl zaměřen především na katalytické procesy, přičemž největší pozornost byla věnována hydrogenacím. Vývoj katalyzátorů se soustředil především na systémy Ru-Sn, selektivní při katalytických hydrogenacích nenasycených karbonylových sloučenin ve smyslu preferenční hydrogenace C=O vazby, enantioselektivní niklové katalyzátory, modifikované kyselinou vinnou a měděné nosičové katalyzátory. Zkušenosti v oblasti výzkumu, vývoje a aplikace heterogenních katalyzátorů byly podkladem při koncipování prognózy a návrhů opatření pro zajištění perspektivy produkce katalyzátorů v ČR.

Vedle modelových substrátů, umožňujících studium vlastností nejrůznějších typů katalyzátorů, byly vyvíjeny i konkrétní procesy, např. hydrogenace dicyklopentadienu a následné isomerace vzniklého tricyklohexanu na adamantan, hydrogenace cinnamaldehydu na cinnamylalkohol, hydrogenace methylesteru skořicové kyseliny a následná transesterifikace allylalkoholem na allylcyklohexylpropionát, redukční methylace benzylaminu formaldehydem a další. Pozornost byla věnována kinetickým modelům Langmuirova-Hinshelwoodova typu, studiu transportních dějů v pevných částicích, adsorpčním schopnostem pevných sorbentů, možnostem využití sol-gel metody pro přípravu fotoaktivních kovových oxidů aj. Pokračoval výzkum katalytických oxidačních procesů, orientovaných na odstraňování obtížně odbouratelných organických látek z průmyslových odpadních vod. Jedná se o fenolické látky a barvářské meziprodukty. Výsledky tohoto směru výzkumu mají především ekologický dopad. Velká pozornost byla věnována oběma krokům

anthrachinonového způsobu výroby peroxidu vodíku, hydrogenaci derivátů anthrachinonu a oxidaci příslušných hydrochinonů, včetně podrobného studia reakcí vedlejších látek.

Významně pokročil výzkum vícefunkčních katalytických reaktorů, v nichž vedle vlastní chemické přeměny probíhá současně separace reakčních komponent. Byly studovány esterifikace kyseliny octové nižšími alifatickými alkoholy (etanol, butanol, 2-methylpropanol), katalyzované silně kyselými iontoměničemi v uspořádání reaktivní destilace. K posunutí chemické rovnováhy těchto reakcí do vysokého stupně konverze se využívá skutečnosti, že reakční produkty (ester a voda) spolu vytvářejí heterogenní azeotropickou směs s nižším bodem varu než mají výchozí reakční složky. Umělé neuronové sítě byly využity k identifikaci provozních parametrů pyrolýzy uhlovodíků. Pozornost byla věnována také informatice a jejímu využití v chemii

2.2. Katalytické děje k anorganické technologii a ochraně životního prostředí.

V oblasti membránových dějů pokračoval výzkum elektrodialýzy oplachových vod v galvanotechnice za účelem získání a navrácení základního kovu i ostatních složek lázně zpět do procesu. V rámci tohoto úkolu byla také řešena problematika limitních proudů při elektrodialýze. Do skupiny membránových dějů patří také nově rozpracovaná metodika elektrodeionizace jako procesu založeného na kombinaci elektrodialýzy a iontové výměny na iontoměničích. Proces byl konkrétně rozpracován pro přípravu velmi čisté vody.

V průtočné cele typu Wicke – Kallenbach byly studovány permeační vlastnosti zeolitických membrán pro systém vodík-methan v závislosti na teplotě a složení vstupní směsi za účelem určení hodnot difusních koeficientů plynných složek v krystalech zeolitů. Experimentální výsledky byly porovnávány se simulačními výpočty založenými na aplikaci Stefan - Maxwellových relací popisujících multikomponentní difuzi v porézních látkách. S pomocí matematických modelů byl studován transport látek v porézní struktuře zeolitu uvažující sterické efekty při současné adsorpci a difuzi v mikroporézní zeolitické struktuře. Byla vyvinuta průtočná aparatura vybavená on-line chromatografickou analýzou plynných směsí a experimentálně byla sledována kinetika reakcí probíhající při procesu. Byly připraveny a testovány nové katalyzátory typu Mo/HZSM-5, Co/HZSM5 a směsné katalyzátory Mo-Co/HZSM5. Byl studován vliv kyselosti zeolitu, způsobu přípravy katalyzátoru, obsahu Mo a Co na konverzi methanu a selektivitu procesu na jednotlivé produkty. V oblasti matematického modelování tohoto procesu byla provedena termodynamická studie a byl vyvinut matematický model membránového reaktoru spolu s efektivní numerickou technikou řešení modelových rovnic, založenou na metodě konečných prvků a orthogonální kolokace.

V oblasti optimalizace bylo provedeno studium kinetiky rozpouštění magnezitu Medvedza kyselinou dusičnou. Jedná se o výchozí technologickou operaci při výrobě sloučenin hořčíku majících velký význam v oblasti průmyslových hnojiv a chemických specialit. Experimenty byly provedeny ve vsádkovém izotermním reaktoru pro počáteční fázi rozkladu s monofrací částic magnezitu. Experimentální data byla zpracována pomocí rovnic odvozených na základě modelové představy nezreagovaného jádra s použitím kinetické rovnice exponenciálního typu. Byla provedena studie zaměřená na získání informací potřebných k modelování změn, ke kterým dochází při sulfidaci sorbentu na bázi oxidu zinečnatého. sulfanem. Z reakčních izoterm a odhadnutých hodnot efektivních difuzních koeficientů odpovídajících rozměrům pórů daného vzorku byly získány hodnoty koncentračních gradientů v ústí pórů zrn sorbentu. Jejich posouzení vedlo k závěru, že za použitých podmínek se sulfidační reakce uskutečňuje v kinetické oblasti.

Byla studován mechanismus extrakce solí Cr(VI) síranem primárního aminu Primenu JMT. Byl studován vliv ředidel a vliv modifikátoru na rovnováhu procesu a na stabilitu extrakčního činidla.

Byl vyvinut matematický model technologie koncentrovaného oxidu dusnatého, umožňující simulaci a optimalizaci výrobní nebo poloprovozní jednotky. V rámci srovnávací studie nových druhů iontoměničových membrán byly studovány materiály na bázi sulfonovaného polyfenylenoxidu. Tento polymer však sám o sobě nevykazuje dostatečnou chemickou a mechanickou stabilitu a bylo proto využito intermolekulární komplexace jeho řetězců pomocí poly(2-butylanilinu) a poly[2,2'-(m-fenylen)-5,5'-bibenzimidazolu]. Pro vlastní použití v nízkoteplotním palivovém článku však vykazuje být vhodnějším polymer komplexovaný poly[2,2'-(m-fenylen)-5,5'-bibenzimidazolem].

V oblasti ochrany životního prostředí pokračovala práce na projektu zabývajícím se redukcí kontaminace vod dusičnanovými ionty. Na základě porovnání elektrokatalytické aktivity byla vybrána měď jako nejvhodnější pro další fázi výzkumu a aktivita se soustředila na studium vlivu konstrukce laboratorního elektrolyzéro. V našich podmínkách redukce vede téměř kvantitativně na amoniak. Vzhledem k nezbytným malým rychlostem průtoku roztoku elektrodou se jako nevhodná pro zpracování velkých objemů vod ukázala být statická trojrozměrná elektroda ve formě grafitické plsti. Perspektivnější se ukázala být rotující trojrozměrná katoda v kaskádovém uspořádání. Byla studována použitelnost trojrozměrných katod k odstranění stopových koncentrací iontů těžkých kovů z odpadních vod. Vzhledem k nezbytným malým rychlostem průtoku roztoku elektrodou je však tato metoda nevhodná pro zpracování velkých objemů vod. V oblasti fotokatalytické degradace na vrstvě TiO₂ byl výzkum soustředěn na vliv vloženého vnějšího napětí a koncentrace kyslíku na rychlost degradace kyseliny šťavelové. Ukázalo se, že degradace probíhá i při nulové koncentraci kyslíku a elektrony vzniklé absorpcí fotonů se spotřebovávají na vývoj vodíku.

V oblasti elektrochemického inženýrství byl studován rovněž vliv intenzity přenosu hmoty mezi objemem elektrolytu a povrchem elektrody na proudovou účinnost elektrochemické syntézy železnanu. Byly stanoveny dílčí a celkové koeficienty přestupu hmoty a provedena korelace přestupu hmoty. Dále byl studován přestup hmoty při přirozené konvekci na objektech o komplexní geometrii (seříznutý kužel, nakloněné plochy). Získané korelace pro přestup hmoty budou sloužit k odhadu koeficientů přestupu tepla, které by byly přímým měřením obtížně získatelné.

V rámci výzkumu koroze Zr slitin byla měřena impedance vzorků různých slitin Zr exponovaných 147-630 dní v prostředí simulující primární chladicí okruh jaderných elektráren (VVER) a dále ve vodě s 210 ppm Li⁺. Měření impedance bylo provedeno v modelovém roztoku K₂SO₄. Byl sestaven schematický model pro oxidickou vrstvu na povrchu Zr slitin.

Výzkum rozměrově stálých anod byl zaměřen na studium podmínek přípravy aktivačních roztoků iridia a ruthenia. Studium elektrodových dějů vyústilo v řešení konkrétní průmyslové problematiky „Zvýšení účinnosti anodické oxidace mangananu na manganistan“.

Plnění úkolu výzkumných záměrů v oblasti elektrochemického leštění bylo zaměřeno na titan a jeho slitiny VT6 a VT8 v průmyslové praxi často využívaných. V oblasti teorie elektrochemického leštění bylo studováno chování povrchových vrstev titanu a jeho slitin v průběhu procesu.

2.3. Katalyzované organické reakce.

Problematika řešená v roce 2001 spadá do následujících tématických okruhů :

Návrh struktury a syntéza organických molekul s předvídatelnými vlastnostmi, zvláště povahy micelárních katalyzátorů, inklusních sloučenin, látek interkalujících do molekuly nukleových kyselin, heterocyklických sloučenin, fluorovaných derivátů typu antimetabolitů, komplexů přechodových kovů i analog nukleosidů, napjatých polycyklických systémů i ferroelektrických kapalných krystalů, makrocyclických sloučenin, zvláště calixarenů a porfyrinů.

Teoretické studie o povaze vlivu substituentů v aromatických a heterocyklických systémech, teoretické modelování a predikce interakce amidické funkce s anionty, i stereochemicky orientované studie stericky náročných heterocyklů.

Stálá pozornost byla věnována návrhu struktury i funkci metalomicelárních katalyzátorů a to jak z teoretických tak aplikačního hlediska.

3. Presentace výsledků

V této části uvádíme písemné práce publikované, nebo k publikaci ještě v roce 2000 přijaté do tisku podle členění, obvyklého na VŠCHT, dále přednášky a postery na konferencích v souhrnné podobě.

Publikačním výstupem tohoto VZ za rok 2001 je v souhrnu:

105 (39+36+30)	původních prací v zahraničních časopisech
87 (14+35+28)	přednášek na odborných konferencích
69 (16+35+18)	posterů na odborných konferencích
2	kurs na zahraničním pracovišti.
1	zahraniční konference organizovaná na VŠCHT

POZNÁMKA (v závorce jsou uvedeny separátně výsledky ústavů 105, 110 a 111)

4. Čerpání prostředků

Rozdělení prostředků na výzkumné záměry na FCHT v r.2001

VZ	ústav	investiční [tis. Kč]	mzdy [tis. Kč]	přímé věcné [tis. Kč]
223100001	105	0	701	688
	110	0	1337	1262,7
	111	0	1540	1547
	150	679	0	0
celkem VZ		679	3578	3497,7