

## Úvodní slovo

Ocitáme se na prahu 21. století uprostřed 2. industriální revoluce. Naše země prošla desetiletým obdobím transformace „socialistického“ centrálně plánovaného hospodářství. Dostali jsme tuto šanci a bylo pouze na nás, jak ji využijeme. Výsledky některých průmyslových odvětví ukazují, že očekávání bylo možná nad síly a zkušenosti tehdejších manažerů, kterým bylo vedení firem svěřeno.

Přestože jsme o tom všichni mluvili, málokdo si uměl představit, co to znamená sloužit zákazníkovi, co to znamená mít svoji existenci závislou na prodeji a nikoli na výrobě na sklad. První překvapení nastalo, když naše zboží nebylo jediné na trhu, žádná všemocná ruka neplánovala odbytí a naopak dokonce naši východní sousedé poznali, že si za peníze mohou koupit, co chtějí a ne to, co jim kdo nařídí.

Ocitáme se v období skepse a rozčarování. Skepse na straně bohaté západní Evropy, kdy si mnoho tamních lidí uvědomuje, že ty nejlepší časy už pominuly – Evropa výrazně ztrácí za Spojenými státy. Rozčarování na straně chudší východní Evropy, že zadarmo už nebude nic a za peníze všechno. A mít peníze, znamená mít práci a mít práci, znamená přinášet přidanou hodnotu firmě.

Jak jsem se již zmínil, ocitáme se uprostřed 2. industriální revoluce. Pro toto období platí také jedna definice. Jediná konstanta je změna. Tato změna musí vést k lepšímu. Osobně v tomto přístupu vidím obrovskou šanci pro naše lidi. Mnohokrát jsme dokázali, že naši odborníci vynikají svými schopnostmi, pracovitostí a pružným přístupem, zvláště je-li dán dostatečný prostor pro tvořivost.

Se změnami, vyvolávanými příchodem nových převratných technologií ve všech oborech lidské činnosti, se dnes potýkají všechna průmyslová odvětví na světě a všechny firmy. Je na nás, abychom se do tohoto úchvatného procesu dokázali zapojit jako právoplatní Evropané. Chce to jen odvalu, sebevědomí, píli a samozřejmě trochu štěstí.

Jiří Michal  
předseda představenstva  
a generální ředitel Lěčiva a.s.

## Praktické využití pokroků v chemii přírodních chmelových látek

Počátky exaktního zkoumání chemie chmele se datují z konce minulého století, kdy byla objevena kyselá povaha etherického extraktu chmele. Skutečné pokroky v objasnění chemického složení této nenahraditelné přírodní suroviny využíváné při výrobě jednoho z nejtradičnějších a nejrozšířenějších nápojů v historii lidské populace, byly odstartovány v období před a záhy po 2. světové válce. Teprve výrazné zdokonalení separačních a analytických technik včetně instrumentálního vybavení laboratoří zaměřených na výzkum přírodních látek umožnily objasnit chemismus chmelových látek v průběhu pivovarského procesu. Ačkoliv zásadní poznatky v této oblasti byly objasněny v německých, belgických a anglických laboratořích, nemalou měrou přispěli k poznání chemické podstaty chmelových látek i čeští vědci, zejména ve 40. až 60. letech. Výzkum chemie chmelových látek v naší zemi byl podložen tradiční vysokou úrovní produkce nejkvalitnějších chmelových odrůd ve světovém měřítku.

Chmel (*Humulus lupulus*) se používá k výrobě piva od nepaměti. Objasnění chemické struktury nejdůležitějších složek chmele ukázalo na zásadní význam dvou skupin přírodních látek. První tvoří látky pryskyřičného charakteru, zvané chmelové pryskyřice, a druhou těkavé látky terpenického charakteru. V chmelových pryskyřicích byla postupně objasněna struktura několika desítek chemických individuál, z nichž ty, jež jsou dnes nazývány  $\alpha$ -hořké kyseliny, jsou původcem hořké chuti piva. Terpenoidní látky chmele jsou na druhé straně tvůrci typického chmelového aroma, které z části ovlivňují i aroma piva. Přesná struktura humulonů, o empirickém vzorci  $C_{21}H_{30}O_6$ , nejdůležitější složky  $\alpha$ -hořkých kyselin, byla určena kombinací chemických, spektrometrických a chirooptických technik jako  $(-)(6R)$ -2-(3-methylbutanoyl)-4,6-bis(3-methylbutenyl)-3,5,6-trihydroxycyklohexa-2,4-dienon. V přírodních  $\alpha$ -hořkých kyselinách se vyskytuje v heterogenní směsi s dalšími dvěma až pěti analogy, lišícími se postranním acylovým řetězcem na 2. uhlíku cyklohexadienonového jádra. Humulon a jeho analogy podléhají v průběhu pivovarského procesu chemickým přeměnám, z nichž převažuje izomerace šestiuhlíkatého cyklického jádra na pětiuhlíkaté cyklopentenonové jádro za současného prodloužení postranního řetězce na 4. uhlíku, nazývaných iso- $\alpha$ -hořké kyseliny. Teprve tyto látky jsou nositeli hořké chuti piva. Z jejich struktury je zřejmá značná chemická nestabilita i omezená rozpustnost ve vodném prostředí, což má za následek relativně nízké využití cenné přírodní suroviny, které při tradiční pivovarské technologii nepřesahuje zpravidla 30 %. Druhou nejpočetněji zastoupenou složkou chmelových pryskyřic jsou  $\beta$ -hořké kyseliny, lišící se od  $\alpha$ -hořkých kyselin přítomností dalšího postranního isopentenylového řetězce a tím i absencí hydroxylové skupiny na 4. uhlíku jádra. Tento rozdíl ve struktuře má za následek mnohem nižší rozpustnost  $\beta$ -hořkých kyselin ve vodném prostředí a tím i jejich téměř řádově nižší i odlišné uplatnění v pivovarském procesu.

Skutečnost nízké efektivity využití hořkých kyselin i jejich značná nestabilita i částečná nestabilita izomeračních produktů, spolu se všeobecnou transformací zastaralých technologií v moderní technologii, s racionálním využíváním surovin, zasahuje od 80. let i do vysoce tradiční průmyslové sféry, jakou vždy bylo pivovarování. Poznatky výzkumných laboratoří zaměřené na účinnou izomeraci, zvýšení chemické stability i zlepšení rozpustnosti v mírně kyselém vodném prostředí vedly v posledních letech k průmyslové produkci chemicky upravených chmelových výrobků, jež se z komerčního hlediska zpravidla rozdělují na výrobky izomerované, redukováné a hydrogenované, dostupné na trhu ve formě extraktů i relativně čistých směsí upravených hořkých kyselin více či méně rozpustných ve vodě a aplikovatelných v různých stádiích technologie.

Izomerované chmelové výrobky obsahují převážně iso- $\alpha$ -hořké kyseliny a zahrnují izomerované granulované chmele připravované tepelnou úpravou jemně rozemletého chmele po přidávku 10 % katalyzátoru oxidu hořečnatého a izomerované extrakty získávané z přírodního chmele superkritickou či subkritickou extrakcí oxidem uhličitým a následnou izomerací  $\alpha$ -hořkých kyselin v mírně alkalickém prostředí za katalýzy dvojmocnými kovy. Nejčistší formu představují reextrakcí získávané draselné či hořečnaté sole iso- $\alpha$ -hořkých kyselin do-

konale rozpustné v pivo. Účinnost využití těchto výrobků v pivovarském procesu je výrazně vyšší než u přírodního chmele.

Redukované a hydrogenované chmelové výrobky obsahují produkty různého stupně redukce či hydrogenace molekul iso- $\alpha$ -hořkých kyselin. Redukuje se karbonylová skupina v postranním isohexenylovém řetězci a redukují se dvojně vazby v postranních isopentenylových řetězcích. Nejčastěji jsou na trhu tetrahydro- a hexahydro-iso- $\alpha$ -hořké kyseliny, opět v různých stupních čistoty. Kromě vysokého stupně využití umožňují tyto výrobky chránit pivo před vznikem vedlejších nepříjemných příchutí po expiraci na světle, mají intenzivnější hořkost, zřetelně zlepšují pěnivost piva, jejich nevýhodou však je jiný charakter hořkosti a tudíž změna chuťového profilu konečného výrobku.

Aplikace chemicky upravených chmelových výrobků v pivovarské výrobě je v některých státech legislativně omezena, přesto se jejich výroba a nabídka neustále rozšiřuje, i když v některých tradičních pivovarských zemích jen velmi opatrně, či zatím ne. Zkušenosti s jejich uplatněním jsou proto zatím sbírány zejména ze zámoří. Obavy ze zániku tradičního chmelářství následkem lavinovitěho rozšíření chemicky upravených

chmelových výrobků jsou dosud neopodstatněné. Jednak proto, že výroba takovýchto produktů vychází z chmelových pryskyřic získávaných z přírodního chmele, jednak proto, že tyto výrobky zahrnují jen jednu z obou nejdůležitějších skupin přírodních složek chmele. V chemii chmelových silic, zahrnujících převážně monoterpenické a sekviterpenické uhlovodíky a produkty jejich oxidačních přeměn, byly sice též učiněny značné pokroky, ale jejich praktické využití je limitováno dosud omezenými znalostmi o jejich konkrétní roli v utváření aroma piva. Hlavním důvodem je přílišná složitost směsi přírodních chmelových silic, v nichž bylo dosud identifikováno několik set chemických individuů. V časovém horizontu nejbližších let lze proto předpokládat trvající potřebu produkce kvalitních chmelových odrůd s jemným aroma na jedné straně a s vysokým obsahem  $\alpha$ -hořkých kyselin na druhé straně. Nové poznatky v chemii chmelových látek budou stále více rozšiřovat sortiment chmelových výrobků a umožňovat sládkům vývoj stále nových druhů piv specifických vlastností podle měnících se požadavků mnohdy nevyzpytatelného trhu.

Jaroslav Čepička

Časopis Chemické listy již tradičně věnuje červencové číslo chemickému průmyslu a průmyslově orientovanému výzkumu. Shodou okolností právě v této době slaví své sedmdesáté narozeniny chemický technolog světového formátu, vysokoškolský učitel, který významným způsobem ovlivnil náš i slovenský chemický průmysl, prof. Ing. Josef Pašek, DrSc. z Ústavu organické technologie VŠCHT v Praze.

Redakční kruh s potěšením uvítal, že náplň červencového čísla zajistili především spolupracovníci a bývalí žáci prof. Paška. Rádi bychom jim proto za jejich příspěvky poděkovali a zároveň se tak prostřednictvím časopisu připojili k početným gratulantům.

Za Ústav organické technologie  
prof. Ing. Libor Červený, DrSc.

Za redakční kruh Chemických listů  
prof. RNDr. Bohumil Kratochvíl, CSc.

## HYDROGENACE ALKYLSUBSTITUOVANÝCH FENOLŮ

JIŘÍ TOBIČÍK a LIBOR ČERVENÝ

Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 6, 166 28 Praha 6

Došlo dne 13.IV. 2000

Klíčová slova: alkylfenoly, hydrogenace, alkylcyklohexanol, alkylcyklohexanon, stereoselektivita

## Obsah

1. Úvod
2. Hydrogenace alkylfenolů
3. Stereochemický průběh hydrogenace cykloalkanů
4. Závěr

## 1. Úvod

Alkylfenoly jsou cennými surovinami pro výrobu odpovídajících alkylcyklohexanonů a alkylcyklohexanolů, respektive jejich esterů. Ty nacházejí využití v oblasti chemických specialit, zejména v průmyslu látek vonných a chuťových, farmaceutickém průmyslu a jinde. Ceněny jsou např. vonné vlastnosti některých *cis*-izomerů alkylcyklohexanolů, které vznikají ve větší či menší míře vedle *trans*-izomerů. Poměr *cis/trans*-izomerů je ovlivněn mnoha faktory (typ katalyzátoru, rozpouštědlo, reakční podmínky).

Již od 20. let tohoto století se řeší problematika stereoselektivity hydrogenace substituovaných fenolů. Nejširšího využití dosáhly katalyzátory na bázi platinových kovů, niklu a kobaltu. V práci jsou shrnuty literární poznatky o stereoselektivních hydrogenacích alkylfenolů. Pozornost je věnována selektivě tvorby alkylcyklohexanonů a jejich následné hydrogenaci a selektivě tvorby *cis*-alkylcyklohexanolů vedle příslušných *trans*-izomerů.

## 2. Hydrogenace alkylfenolů

Na řadě kovových katalyzátorů mohou být různě substituované fenoly hydrogenovány s vysokou selektivitou na příslušné cyklohexanol<sup>1-6</sup>. Reakce může probíhat přes odpovídající cyklohexanon, který je někdy žádaným produktem. Konečným produktem je směs *cis*- a *trans*-alkylcyklohexanolů. Obecné schéma hydrogenace alkylfenolů je následující (schéma 1).

V systému paralelních a následných reakcí lze tedy definovat dva typy selektivity. Selektivita tvorby alkylketonů při hydrogenaci alkylfenolů a selektivitu s ohledem na poměr *cis/trans*-alkylcyklohexanolů při hydrogenaci alkylfenolů resp. alkylcyklohexanonů.

Nejvyšší selektivitu tvorby ketonů vykazují palladiové katalyzátory<sup>3,7-14</sup>. Rh a Ru jsou vhodné pro hydrogenace aromátů, které je žádoucí vést při šetrných reakčních podmínkách, což obvykle není případ alkylfenolů<sup>15</sup>. Ni může být rovněž vhodným katalyzátorem, pokud se ovšem neuplatní jeho hydrogenolytické účinky<sup>15</sup>. Časté je rovněž použití platiny jakožto univerzálního katalyzátoru<sup>15,16</sup>.

Rychlost hydrogenace alkylfenolů klesá s velikostí alkyllové skupiny<sup>17,18</sup>. Pro kresoly se rychlost zvyšuje<sup>9,19</sup> v řadě *ortho* < *meta* < *para*. Při hydrogenaci alkylfenolů na Rh/C a Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bylo zjištěno, že tvorba ketonu je závislá na použitém nosiči<sup>18</sup>. Tvorba ketonu je preferována při sterickém stínění hydroxyskupiny objemným *ortho*-substituentem<sup>8</sup>.

Hydrogenací kresolů vznikají *cis*- a *trans*-methylcyklohexanol<sup>10,11,20</sup>. Poměr *cis:trans* závisí na mnoha faktorech. Stereochemie hydrogenace je ovlivňována katalyzátorem, rozpouštědlem, reakčními podmínkami a také pozicí a velikostí alkyllového substituentu<sup>21</sup>. Poměr izomerů získaných hydrogenací kresolů na Pd a Pt je podobný<sup>10,11,14</sup> poměru získanému z odpovídajícího ketonu. Při hydrogenaci kresolů na Ru a Rh katalyzátorech bylo zjištěno, že větší množství *trans*-methylcyklohexanolu vztaženo na *cis*-izomer se tvoří hydrogenací odpovídajícího methylcyklohexanonu než z výchozího kresolu<sup>13,14,19</sup>. To je v rozporu s prací<sup>22</sup>, v níž bylo prokázáno, že *cis*-izomer vzniká jako hlavní produkt hydrogenace alkylcyklohexanonu, resp. jeho enol formy, kdežto *trans*-izomery jsou spíše výsledkem přímé hydrogenace alkylfenolů. Také při

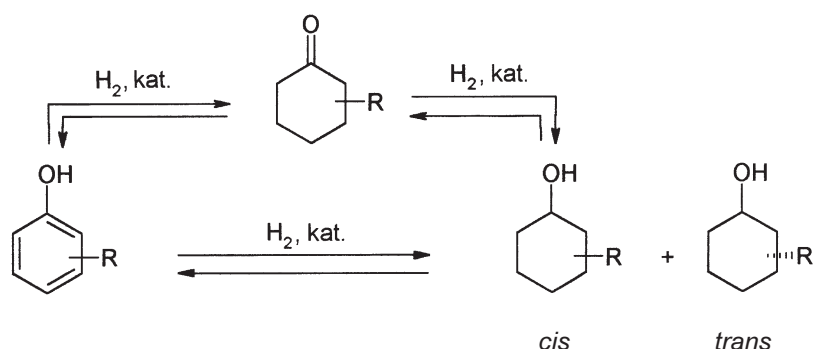


Schéma 1

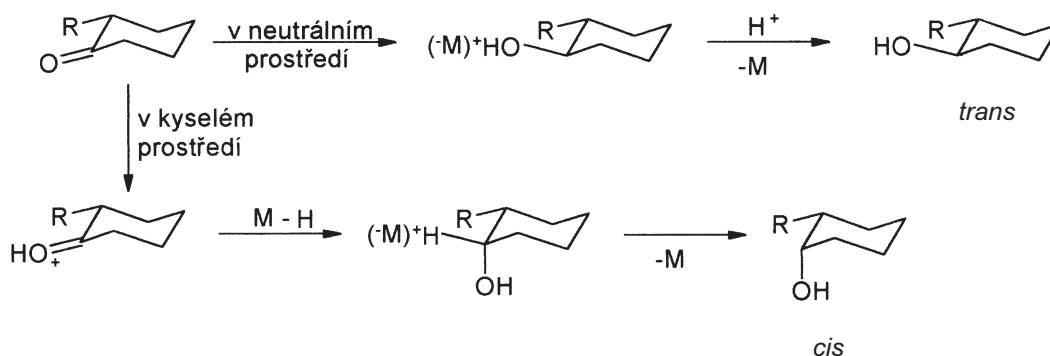


Schéma 2

hydrogenaci substituovaných cyklohexanonů na Pt katalyzátoru získal Vavon<sup>16</sup> produkt bohatší na *cis*-izomer.

Dle Skity<sup>23</sup> se *cis* produkt tvoří spíše v kyselém a *trans* v neutrálním nebo alkalickém<sup>24,25</sup> prostředí. Neexistuje obecné pravidlo popisující vliv rozpouštědla ve spojení s působením katalyzátoru. Při hydrogenaci na Rh katalyzátoru se více projevuje vliv použitého rozpouštědla<sup>26</sup> v porovnání s Ru katalyzátorem<sup>27</sup>. Na Rh se stereoselektivita zvyšuje s rostoucí permitivitou rozpouštědla. Poměr *cis*–*trans*-izomerů klesá se vzrůstající reakční teplotou<sup>27</sup>.

Poměr *cis/trans*-izomerů 4-*tert*-butylcyklohexanolu, vzniklý hydrogenací 4-*tert*-butylfenolu závisí na typu katalyzátoru<sup>28–31</sup>, pro niklové byl 1:2 a pro palladiové 1:1. Zvýšením množství katalyzátoru, teploty či dodatečným udržováním reakční směsi při podmínkách, za kterých byla hydrogenace vedena nedocházelo ke změně poměru *cis/trans*-izomerů<sup>32</sup>, i když by měl být při vyšších teplotách preferován termodynamicky stabilnější produkt.

Při hydrogenaci 4-*tert*-butylfenolu<sup>33</sup> na Rh/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v isopropylalkoholu byl sledován vliv přídavku kyseliny octové na složení produktů. Se vzrůstající koncentrací kyseliny docházelo ke zvyšování obsahu *cis*-4-*tert*-butylcyklohexanolu. Autoři tento jev vysvětlili tím, že přidáním kyseliny octové dochází ke zvýšení koncentrace H<sup>+</sup> ( $\sigma^+$ -parciální kladný náboj) na povrchu katalyzátoru. Ty mohou být koordinovány k OH skupině 4-*tert*-butylfenolu interakcí volných elektronových párů kyslíku, které fixují OH skupinu v určité pozici. V takovém případě ztrácí OH skupina schopnost rotace kolem vazby C–O, což inhibuje transformaci *cis*-4-*tert*-butylcyklohexanolu na *trans*-izomer.

### 3. Stereochemický průběh hydrogenace alkylcyklohexanonů

Pro pochopení vlivu řady faktorů na stereochemii hydrogenace alkylfenolů je užitečné věnovat se těmto vlivům též při hydrogenaci alkylcyklohexanonů. Studium faktorů, ovlivňujících poměr *cis*- a *trans*-izomerů při hydrogenaci cyklických ketonů, je věnována pozornost již po dlouhou dobu.

Podle pravidla<sup>23,34</sup> Auwerse-Skity vede hydrogenace alkylcyklohexanonů na Pt katalyzátoru v kyselém prostředí ke směsi produktů bohatší na *cis*-izomer, kdežto hydrogenací na Raneyově-niklu v neutrálním nebo alkalickém prostředí je získáván hlavně *trans*-izomer. Later se Skitou<sup>35</sup> a jiní<sup>36–40</sup> potvrdili, že poměr izomerů není ovlivněn jen pH prostředí, ale také teplotou, tlakem a vlastnostmi katalyzátoru.

Brewster<sup>41</sup> navrhl empirické pravidlo: v neutrálním prostředí je adsorbovaný vodík koordinován k atomu kyslíku v ekvatoriální poloze, a proto výsledná OH skupina bude ekvatoriální (tvoří se *trans*-izomer), zatímco v kyselém prostředí je keton protonován, adsorbovaný vodík je koordinován k atomu uhlíku karbonylové skupiny v ekvatoriální poloze a výsledná OH skupina bude axiální (tvoří se *cis*-izomer) (viz schéma 2).

Barton<sup>42</sup> modifikoval toto empirické pravidlo: katalytická hydrogenace v silně kyselém prostředí (rychlá hydrogenace) poskytuje OH skupinu v axiální poloze jak pro stíněné, tak nestíněné ketony, zatímco v neutrálním prostředí (pomalá reakce) se tvoří OH skupina v ekvatoriální poloze pro nestíněné ketony a axiální OH skupina pro stíněné ketony.

Wicker<sup>23</sup> vzal v úvahu obecně uznávanou teorii *cis* adice vodíku na dvojnou vazbu<sup>43–45</sup> a objasnil vznik axiálních izomerů následovně: cyklohexanon obsahující ekvatoriální substituent se adsorbuje v nejméně stíněné poloze v židličkové konformaci na povrchu katalyzátoru. Je známo, že židličková konformace cyklohexanu<sup>42</sup> je stabilnější než vaničková, přičemž energetická bariéra oddělující tyto dvě formy je nízká. V židličkové konformaci cyklohexanu jsou rozlišeny dva typy geometricky odlišných C–H vazeb. Šest z těchto vazeb leží paralelně k trojčetné ose symetrie kruhu a byly nazvány „axiální“. Ostatních šest C–H vazeb, které nejsou orientovány tímto způsobem, nazýváme „kvatoriální“. Substituované cyklohexany přijaly konformaci, v které je maximální počet substituentů v ekvatoriální poloze. Takové konformační preference nepochybně vycházejí z ne vazebných interakcí. Adice vodíku probíhá z nejméně stíněné strany karbonylové vazby a tedy za vzniku axiální OH skupiny. Podle Siegela<sup>45</sup> stereochemie hydrogenace není určena jen sterickým stíněním mezi katalyzátorem a reaktantem, ale také sterickými interakcemi substituentu a ostatních atomů kruhu a také orientací karbonylové skupiny na povrchu katalyzátoru. Pokud je substituovaný cyklohexanon adsorbován beze změny konformace, tedy karbonylová skupina je spojena s povrchem ve dvou bodech (C a O atom karbonylu), v nejméně stíněném uspořádání, adice vodíku ze směru katalyzátoru vede ke vzniku ekvatoriální C–H vazby.

Augustine<sup>46</sup> rozvinul diskusi o hydrogenaci 4-substituovaných cyklohexanonů (schéma 3). V kyselém prostředí je protonovaný keton adsorbován na méně stíněné straně a odejme hydridový ion z katalytického povrchu za tvorby axiální OH skupiny. V alkalickém prostředí se adsorbuje enolátový anion na méně stíněné straně, přijme vodík z katalytického povrchu a poté proton z roztoku za vzniku ekvatoriální OH skupiny.

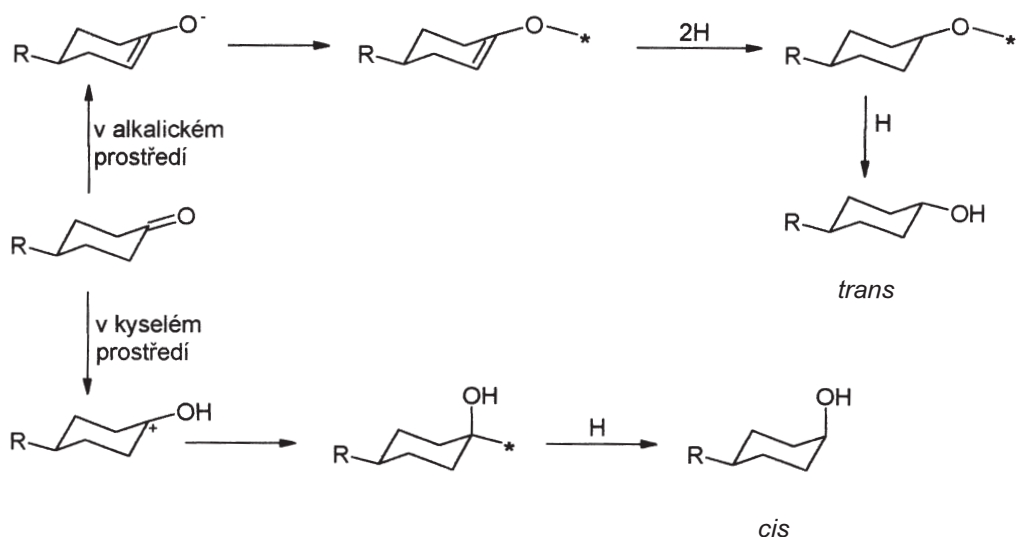


Schéma 3

Cornet a Gault<sup>47</sup> studovali hydrogenaci a deuteraci 2-methylcyklopentan-1-onu a 2-methylcyklohexan-1-onu v plynné fázi na různých katalyzátorech a zjistili, že počáteční poměr izomerů je téměř nezávislý na katalyzátoru a teplotě. Hydrogenace je doprovázena izomerizací, která probíhá přes  $\pi$ -allylový triadsorbovaný útvar I, v němž \* symbolizuje aktivní místo na povrchu katalyzátoru.

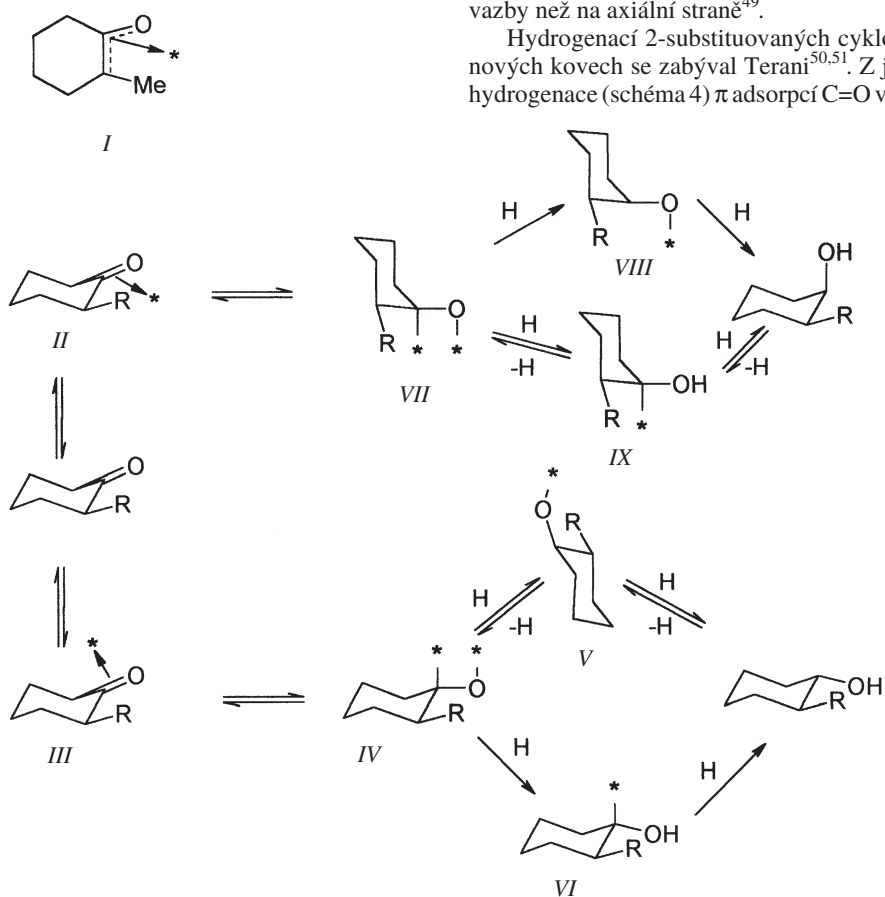


Schéma 4

Vznik izomerních alkoholů je přičítán faktu, že jak karbonylové, tak i  $\alpha$ -uhlíkové atomy v předpokládaném triadsorbovaném útvaru mohou být atakovány vodíkem (atomárním nebo molekulárním) z obou stran kruhu.

Mitsui<sup>48</sup> se domníval, že se cyklohexanony, obsahující substituent v ekvatoriální poloze, adsorbují na katalyzátoru v židličkové konformaci. V souladu s teorií sterického stínění probíhá adsorpce snáze na ekvatoriální straně karbonylové vazby než na axiální straně<sup>49</sup>.

Hydrogenací 2-substituovaných cyklohexanonů na platinových kovech se zabýval Terani<sup>50,51</sup>. Z jeho pohledu začíná hydrogenace (schéma 4)  $\pi$  adsorpcí C=O vazby, kdy se vytvoří



dva  $\pi$ -adsorbované komplexy *II* a *III* v závislosti na tom, která strana se přibližuje katalytickému povrchu.  $\pi$ -Adsorbovaná částice *III* se nejprve přemění na diadsorbovaný komplex *IV*, který poté sorpci vodíku poskytne monoadsorbované útvary *V* a *VI*, přičemž možnost vzniku *VI* byla zamítnuta z důvodu sterického stínění mezi povrchem katalyzátoru a axiálními vodíky uhlíků C(3) a C(5). Přidáním vodíku přejde monoadsorbovaný komplex *V* na *trans*-izomer. Podobně  $\pi$ -adsorbovaná částice *II* poskytne prostřednictvím diadsorbovaného komplexu *VII* monoadsorbované útvary *VIII* a *IX*, ze kterých je pro následnou hydrogenaci preferován útvar *IX*, který vede ke vzniku *cis*-izomeru.

Data (tabulka I) získaná z hydrogenací ketonů<sup>52,53</sup> ukazují pokles adsorpčních a reakčních parametrů Taftovy rovnice (rov. 1, resp. 2) se zvyšováním *d* charakteru kovu.

$$\log K_A^{\text{rel}} = \rho_a^* \sigma^* \quad (1)$$

$$\log k^{\text{rel}} = \rho_r^* \sigma^* \quad (2)$$

kde  $\rho_a^*$  a  $\rho_r^*$  jsou adsorpční resp. reakční parametry vystihující druh a podmínky reakce,  $\sigma^*$  konstanta vyjadřující polární vliv substituentů,  $K_A^{\text{rel}}$  adsorpční konstanta substituované látky vztahovaná na adsorpční konstantu nesubstituované látky a  $k^{\text{rel}}$  je rychlostní konstanta substituované látky, vztahovaná na rychlostní konstantu nesubstituované látky.

Záporné hodnoty adsorpčního parametru indikují, že záporný náboj na karbonylové skupině, která je adsorpčním centrem v molekule ketonu, se zvyšuje s rostoucí elektropozitivitou alkylové skupiny. Můžeme tedy předpokládat, že aktivní místo na povrchu katalyzátoru nese opačný náboj k náboji adsorpčního centra molekuly ketonu.

Vlivy substituentů byly sledovány také při hydrogenaci alkylsubstituovaných alifatických a cykloalifatických ketonů, přičemž cyklické ketony byly reaktivnější než alifatické ketony se stejným počtem uhlíkových atomů<sup>54</sup>.

Studium konkurenční hydrogenace cyklohexanonu a methylcyklohexanonů na platinových kovech odhalilo, že rychlosti hydrogenace substituovaných cyklohexanonů jsou nižší než samotného cyklohexanonu (s výjimkou 4-methylcyklohexanonu na Pd)<sup>55</sup>. Pokles rychlosti byl tím větší, čím blíže byl methyl karbonylové skupině (v případě platiny bylo pořadí opačné). Bylo zjištěno<sup>56-59</sup>, že pořadí reaktivit při hydrogenaci 2-substituovaných cyklohexanonů je 2-H > 2-Me ~ 2-Et ~ 2-Pr > 2-iPr > 2-tBu.

Se zvětšováním objemu ekvatoriálního alkylsubstituentu v daném místě kruhu roste i množství axiálního alkoholu. Pokud je substituent více vzdálen od karbonylové skupiny, je

Tabulka I

Korelace mezi *d*-charakterem kovu a adsorpčními a reakčními parametry Taftových rovnic (1) a (2) pro hydrogenace ketonů

Kov (cit. <sup>52,53</sup> )	<i>d</i> -charakter [%]	$\rho_a^*$	$\rho_r^*$
Cu	36	-0,52	3,36
Pt	44	-1,06	2,90
Rh	50	-1,84	2,53

vliv tohoto efektu slabší. Jestliže kruh obsahuje také axiální substituent na  $\beta$ -uhlíku, tvoří se selektivně axiální alkohol.

Jestliže karbonylová sloučenina obsahuje substituent, který může interagovat s katalyzátorem svými nevezlebnými elektronovými páry (amino-, hydroxy-, alkoxy skupina, karboxylová skupina, aromatický kruh), distribuce izomerů v produktu se může lišit od očekávání učiněného na základě sterického stínění. Tento jev je znám jako kotvící efekt<sup>60</sup>, efekt polární skupiny<sup>61</sup>, přitažlivý sterický efekt<sup>62</sup>.

Jsou-li methyly v 2- nebo 4-methylcyklohexan-1-onech vyměněny za MeO skupiny, poměr axiálních alkoholů se značně zvýší<sup>61</sup> (tabulka II), zvláště při hydrogenacích na Pt, Ir a Pd. To je pravděpodobně následkem faktu, že MeO skupiny podporují adsorpci z ekvatoriální strany karbonylové skupiny díky jejich vazbě k povrchu. Podobně při hydrogenaci 2-hydroxycyklohexan-1-onu se předpokládá, že ekvatoriální OH skupina interaguje s povrchem<sup>62</sup>, ačkoliv vliv tohoto kotvícího efektu zde není zcela objasněn (tabulka III).

Vlivy rozpouštědel se mohou uplatnit mnoha způsoby, které nelze jednoduše odlišit jeden od druhého. Adsorbují se na povrchu katalyzátoru (zvláště obsahují-li polární skupinu<sup>64</sup>) a tím snižují počet aktivních center, jinak důležitých pro adsorpci vodíku a reaktantu, indukují vedlejší reakce a interagují s reaktantem a tím mění sílu adsorpce.

Změny v poměru *cis/trans* způsobené rozpouštědlem při hydrogenaci substituovaných cyklohexanonů<sup>61</sup> jsou zachyceny v tabulce IV. Rozdílný poměr izomerů je přisuzován rozdílné solvataci karbonylové skupiny adsorbovaných ketonů.

Tabulka II

Poměr *cis/trans*-izomerních alkoholů při hydrogenaci substituovaných cyklohexanonů na různých katalyzátorech v ethanolu (tlak 101,325 kPa H<sub>2</sub>, 298 K)

Katalyzátor	Cyklohexanon (cit. <sup>61</sup> )			
	2-Me	2-MeO	4-Me	4-MeO
Ru	1,3	2,2	2,0	2,5
Rh	2,0	2,2	3,0	3,9
Pd	1,5	3,6	1,4	3,7
Os	2,7	2,8	1,1	1,9
Ir	1,4	8,2	1,1	6,3
Pt	3,5	30,0	1,7	17,0

Tabulka III

Poměr *cis/trans*-izomerních alkoholů při hydrogenaci substituovaných cyklohexanonů na různých katalyzátorech

Katalyzátor	Cyklohexanon	
	2-OH (cit. <sup>63</sup> )	2-Me (cit. <sup>48</sup> )
Ra-Ni	2	2,2
5 % Ru/C	2,6	-
5 % Rh/C	1,2	2,3
5 % Pd/C	0,7	0,66
5 % Pt/C	0,65	3,5

Tabulka IV

Poměr *cis/trans*-izomerních alkoholů při hydrogenaci substituovaných cyklohexanonů na Pt v různých rozpouštědlech

Rozpouštědlo	Cyklohexanon (cit. <sup>61</sup> )			
	2-Me	2-MeO	4-Me	4-MeO
Ethanol	3,5	30	1,7	17
Isopropylalkohol	6,7	50	2,4	17
<i>terc</i> -Butylalkohol	13	67	3,5	22
Diisopropylether	4,5	28	1,7	19

Tabulka V

Poměr *cis/trans*-izomerních alkoholů při hydrogenaci 4-*terc*-butylcyklohexanonu v různých rozpouštědlech

Rozpouštědlo (cit. <sup>66</sup> )	Pd	Pt
<i>terc</i> -Butylalkohol	1,1	0,25
Isopropylalkohol	0,8	0,32
Tetrahydrofuran	0,25	0,61
Cyklohexan	1,0	0,72

Procento axiálního izomeru se znatelně liší. Hydrogenací 4-*terc*-butyl-cyklohexanonu<sup>65</sup> na Pd nebo Pt v různých rozpouštědlech<sup>66</sup> (tabulka V) se získá značně odlišné množství axiálního izomeru.

Pokud je do daného systému přidána kyselina, měl by se podíl axiálních izomerů zvýšit, kdežto přidáním báze je upřednostňována tvorba ekvatoriálního izomeru.

Když byly hydrogenovány alkylsubstituované cyklohexanony na Raneyově-niklu v ethanolu, přídavek báze vždy vedl ke vzniku axiálního izomeru<sup>67</sup>. Hydrogenace 4-alkylsubstituovaných cyklohexanonů na Pt katalyzátoru nadto poskytla<sup>68</sup> více axiálního alkoholu při přidání NaOH.

Vliv teploty je takový<sup>15</sup>, že termodynamicky stabilnější izomer, tj. *trans*, se tvoří při hydrogenaci za vyšších teplot, jako následek termodynamického řízení reakce.

Při nízkých tlacích je reakce adsorbovaného ketonu a vodíku pomalá (rychlost určující krok), zatímco při vysokém tlaku je povrchová reakce rychlá (adsorpce ketonu určuje rychlost)<sup>69</sup>.

Na Rh katalyzátorech<sup>32,70,71</sup> se s růstem tlaku zvyšuje obsah *cis*-izomeru, kdežto *trans*-izomery jsou výsledkem přímé hydrogenace.

#### 4. Závěr

Přehled se zabývá katalytickými hydrogenacemi alkylsubstituovaných fenolů. Cílem bylo shrnout obecné poznatky z této oblasti heterogenní katalýzy a pokusit se formulovat obecná pravidla, popisující vlivy jednotlivých faktorů na stereoselektivitu hydrogenace. Mezi nejužívanější katalyzátory patří především nikl a platinové kovy, kde palladiové katalyzátory poskytují nejvyšší výtěžky alkylcyklohexanonů, které

jsou meziproducty hydrogenací. Vznik těchto meziproductů ovlivňuje konečný poměr *cis/trans*-izomerů alkylcyklohexanolů. Největší vliv na poměr *cis/trans*-izomerů produktů má přítomnost kyselin a bází. Nezanedbatelný je také vliv alkylových substituentů, které svou objemností podporují buď vznik substituovaného cyklohexanonu, nebo substituovaného cyklohexanolu. Vliv tlaku a teploty na stereoselektivitu hydrogenace alkylsubstituovaných fenolů není tak výrazný jako vliv ostatních faktorů. Studium mechanismu hydrogenace alkylsubstituovaných fenolů není díky následnosti reakčních kroků jednoduché a zasluží si více pozornosti. Důležitost tohoto problému podtrhují jeho teoretické i praktické aspekty.

#### LITERATURA

- Smith H. A.: *Catalysis 5* (Emmet P. H., ed.). Reinhold, New York 1957.
- Augustine R. L.: *Catalytic Hydrogenation*. Marcel Dekker, New York 1965.
- Kieboom A. P. G., van Rantwijk F.: *Hydrogenation and Hydrogenolysis in Synthetic Organic Chemistry*. Delft University, Delft 1977.
- Rylander P. N.: *Catalytic Hydrogenation in Organic Synthesis*. Academic Press, New York 1979.
- Rimek H. J., v knize: *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl, ed.), 4/1c. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1980.
- Nishimura S., Taguchi H.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 36, 353 (1963).
- Matsumoto, M., Suzuki, T., Suzuki, S.: *Kogyo Kagaku Zasshi* 72, 881 (1969); *Chem. Abstr.* 71, 80460d (1969).
- Czerkaev V. G., Shutikova L. A.: *Int. Congr. Essent. Oils* 7, 513 (1979).
- Růžička V., Vrbský I., Medonos V.: *Sb. Vys. Sk. Chem. Technol. Praze, Org. Chem. Technol.* 15, 21 (1970).
- Tagaki Y., Nishimura, S., Taya K., Hirota K.: *J. Catal.* 8, 100 (1967).
- Tagaki Y., Nishimura S., Hirota K.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 43, 1846 (1970).
- Tagaki Y., Nishimura S., Hirota, K.: *J. Catal.* 12, 214 (1968).
- Repellin M., Lamartine R., Perrin R., Bertholon G.: *Compt. Rend. Acad. Sci. Paris, Ser. C*, 285, 109 (1977).
- Zymalkowski, F., Strippel G.: *Arch. Pharm.* 298, 604 (1965).
- Bartók M.: *Stereochemistry of Heterogeneous Metal Catalysis*. Wiley, New York 1985.
- Vavon G.: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1926, 666.
- Kut O. M., Gut G.: *Chimia* 34, 250 (1980).
- Samczenko N. P., Pavlenko N. V.: *React. Kinet. Catal. Lett.* 18, 155 (1981).
- Bond G. C.: *Catalysis by Metals*. Academic Press, London 1962.
- Gomez R., Del Angel G., Corro G.: *Nouv. J. Chim.* 4, 219 (1980).
- Oshima M., Yoshimoto J.: *DE* 2,909,663; *Chem. Abstr.* 92, 6149b (1980).
- Silberová B., Červený L.: *React. Kinet. Catal. Lett.* 67, 29 (1999).
- Skita A.: *Liebigs Ann. Chem.* 431, 1 (1923).
- Wicker R. J.: *J. Chem. Soc.* 1956, 2165.

25. Wicker R. J.: *J. Chem. Soc.* 1956, 3299.
26. Takagi Y.: *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. (Jpn.)* 64, 39 (1970).
27. Freidlin L. K., Litvin L. F., Yakubenok V. V., Vaisman I. L.: *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1976, 976.
28. Sekiguchi M., Tanaka M.: JP 11021268; *Chem. Abstr.* 130, 124833 (1999).
29. Sekiguchi M., Tanaka S., Tsukasa M.: WO 9903815; *Chem. Abstr.* 130, 111841 (1999).
30. Sekiguchi M., Tanaka S.: US 5977402; *Chem. Abstr.* 131, 300793 (1999).
31. Konuspaev S. R.: *Dokl. Nats. Akad. Nauk Resp. Kaz.* 4, 50 (1994).
32. Krestina T. B., Koshel G. N., Shutova I. V., Egorova L. M.: *Izv. Vysh. Ucheb. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* 36, 31 (1993).
33. Pak A. M., Sokolskij D. V., Kuznetsova R. C. Konuspaev S. R. Zhabenkov Ch. N.: *React. Kinet. Catal. Lett.* 33, 31 (1987).
34. von Auwers K.: *Liebigs Ann. Chem.* 420, 84 (1920).
35. Skita A., Faust, W.: *Chem. Ber.* 64, 2878 (1931).
36. Anziani P., Cornubert R.: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1945, 359.
37. Cornubert R., Barraud G., Cormier M., Descharmes M., Eggert H. G.: *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1955, 400.
38. Hückel W., Kurz J.: *Chem. Ber.* 87, 1003, (1954).
39. Hückel W., Naher G.: *Chem. Ber.* 91, 792 (1958).
40. Hückel W., Neidlein R.: *Chem. Ber.* 91, 1391 (1958).
41. Brewster J. H.: *J. Am. Chem. Soc.* 76, 6361, (1954).
42. Barton D. H. R.: *J. Chem. Soc.* 1953, 1027 (1953).
43. Linstead R. P., Doering W. E. Davies S. B., Levine P., Whetstone R. R.: *J. Am. Chem. Soc.* 64, 1985 (1942).
44. Farkas A., Farkas L.: *Trans. Faraday Soc.* 33, 837 (1937).
45. Siegel S.: *J. Am. Chem. Soc.* 75, 1317 (1953).
46. Augustine R. L., Migliorini D. C., Foscante R. E., Sodano C. S., Sisbarro M. J.: *J. Org. Chem.* 34, 1075 (1969).
47. Cornet D., Gault F. G.: *J. Catal.* 7, 140 (1967).
48. Mitsui S., Saito H., Yamashita Y., Kaminaga M., Senda Y.: *Tetrahedron* 29, 1531 (1973).
49. Eliel E. L.: *The Stereochemistry of Carbon Compounds* str. 243. McGraw-Hill, New York 1962.
50. Teratani S., Tanaka K., Ogawa H., Taya K.: *J. Catal.* 51, 372 (1978).
51. Teratani S., Tanaka K., Ogawa H., Taya K.: *J. Catal.* 70, 347 (1981).
52. Simonkova J., Ralkova A., Kochloefl K.: *J. Catal.* 29, 412 (1973).
53. Iwamoto I., Yoshida Y., Aonuma T.: *Nippon Kagaku Zasshi* 92, 504 (1971); *Chem. Abstr.* 75, 75949 (1971).
54. Jenck J., Germain J. E.: *J. Catal.* 65, 141 (1980).
55. Tanaka K., Takagi Y., Nomura O., Kobayashi J.: *J. Catal.* 35, 24 (1974).
56. Chihara T., Tanaka K.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52, 507 (1979).
57. Chihara, T.; Tanaka, K.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52, 512, (1979).
58. Chihara T., Tanaka, K.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 52, 633 (1979).
59. Chihara T., Tanaka K.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 53, 3270 (1980).
60. Rader C. P., Wicks G. E., Young R. L., Aaron H. S.: *J. Org. Chem.* 29, 2252 (1964).
61. Nishimura S., Katagiri M., Kunikata Y.: *Chem. Lett.* 1975, 1235 (1975).
62. Chihara T., Tanaka K.: *Chem. Lett.* 1977, 843 (1977).
63. Chen C. Y., Huang S. C., Chen S. C.: *J. Chin. Chem. Soc.* 22, 335 (1975).
64. Thompson H. W., McPherson E., Leuces B. L.: *J. Org. Chem.* 41, 2903 (1976).
65. Sekiguchi M., Tanaka S.: EP 755910; *Chem. Abstr.* 126, 185831 (1999).
66. Nishimura S., Ishige M., Shiota M.: *Chem. Lett.* 1977, 535.
67. Horiuti J., Polanyi M.: *Trans. Faraday Soc.* 30, 1164 (1934).
68. Sugahara M., Tsutchida S., Anazawa, I.: *Chem. Lett.* 1974, 1389.
69. Selyakh I. V., Dolgov B. N.: *Zh. Prikl. Khim.* 38, 2034 (1965).
70. Konuspaev S. R., Nurbaeva R. K., Zhabenkov Ch. N., Imankulov T. S.: *Izv. Akad. Nauk Kaz. SSR, Ser. Khim.* 2, 49 (1990).
71. Konuspaev S. R., Zhabenkov Ch. N., Imankulov T. S., Nurbaeva R. K.: *Kinet. Katal.* 34, 82 (1993).

**J. Tobičik and L. Červený** (*Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Hydrogenation of Alkyl-Substituted Phenols**

The review deals with catalytic hydrogenation of alkyl-substituted phenols. Its aim was to summarize general findings from this field of heterogeneous catalysis and to try to formulate general rules describing the effects of various factors on stereoselectivity of the hydrogenation. Nickel and platinum metals rank among the most frequently used catalysts, the palladium catalysts affording the highest yields of alkylcyclohexanones, hydrogenation by-products. Their formation affects the final ratio of *cis/trans* isomers of alkylcyclohexanols but acids and bases exert the greatest influence. The influence of alkyl substituents, which, in dependence on their bulkiness, promote either the formation of a substituted cyclohexanone or cyclohexanol, cannot be neglected either. The influence of pressure and temperature on the stereoselectivity of hydrogenation of alkyl-substituted phenols is not so pronounced as the influence of the other factors. Although mechanistic studies of hydrogenation of alkyl-substituted phenols are not simple due to consecutive reaction steps, they deserve more attention. The importance of the problem is due to its theoretical and practical aspects.



# PŘÍMÁ KATALYTICKÁ PŘEMĚNA METHANU NA VYŠŠÍ UHLOVODÍKY

**BOHUMIL BERNAUER<sup>a</sup>,  
ILONA JANOUŠKOVCOVÁ<sup>a</sup>, MARTIN MAREČEK<sup>a</sup>  
a ZDENĚK SOBALÍK<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>Ústav anorganické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, e-mail: Bohumil Bernauer@vscht.cz, <sup>b</sup>Ústav fyzikální chemie J. Heyrovského, Akademie věd České republiky, Dolejškova 3, 180 00 Praha 8

Došlo dne 13.IV.2000

Klíčová slova: zemní plyn, katalýza, uhlovodíky, chemické technologie

## Obsah

1. Úvod
2. Termodynamika reakcí methanu na vyšší uhlovodíky
3. Přímá přeměna methanu za použití oxidačních činidel
  - 3.1. Selektivní oxidace
  - 3.2. Oxidativní aromatizace
  - 3.3. Selektivní chlorace
  - 3.4. Oxochlorace
4. Přímá přeměna methanu bez použití oxidačních činidel
  - 4.1. Reakce alkanů s alkeny (coupling)
  - 4.2. Aromatizace
5. Závěr

## 1. Úvod

Přeměně lehkých alkanů na produkty vyšší užitné hodnoty je v posledních letech věnováno mnoho pozornosti, protože tímto postupem je možno připravit významné petrochemické a chemické produkty. Velký důraz je kladen na reakce methanu, který je dostupnou surovinou. Prokázané světové zásoby zemního plynu (převážně methanu) jsou odhadovány na  $1,41 \cdot 10^{14} \text{ m}^3$  (cit.<sup>1</sup>) a při předpokládané spotřebě s nárůstem

Tabulka I

Přehled technologií zpracování zemního plynu.

### Přímé procesy

Přímá selektivní oxidace na methanol (formaldehyd)  
Selektivní oxidace na C2-uhlovodíky  
Amoxidace methanu na HCN podle Andrussova  
Acetylenové štěpení  
Pyrolýza (příprava sazí)  
Oxyhydrohalogenace  
Příprava sirouhlíku

### Nepřímé procesy (s použitím syntézního plynu)

Fischerův-Tropschův proces  
syntéza methanolu s návaznou konverzí methanolu na vyšší uhlovodíky (MTG proces)  
příprava vodíku parním reformingem a syntézního plynu pro výrobu  $\text{NH}_3$

2 % ročně postačí toto množství na příštích 60 let (cit.<sup>2</sup>). Asi 7 % světové produkce zemního plynu je zpracováváno v chemickém průmyslu, většina je používána jako palivo pro topení a výrobu energie<sup>69</sup>. Zemní plyn je dopravován buď plynovody při tlaku 6 až 8 MPa nebo v kapalném stavu při teplotě 111 K speciálními tankery. Náklady na transport zemního plynu na evropské trhy některým z uvedených způsobů představují až 25–30 % jeho ceny v závislosti na vzdálenosti spotřebitele od těžebního ložiska.

Konverze methanu na cennější chemické látky nebo kapalná paliva je v současnosti realizována pomocí procesů, jejichž přehled je uveden v tabulce I.

Lokální a geopolitické faktory, zejména ozbrojené konflikty, vyvolaly v období 2. světové války a v dalších desetiletích značné zvýšení zájmu o syntézu kapalných paliv z výchozích surovin jakými jsou uhlí nebo zemní plyn. V úvahu přicházely dva velkokapacitní procesy, jejichž ekonomický význam byl a dosud je omezen na nestandardní situace, kdy dostupnost kapalných paliv byla pro některou zemi omezena. Jde především o Fischerovu-Tropschovu (FT) syntézu, která vychází z plynné směsi  $\text{CO} + \text{H}_2$  (syntézní plyn), vyráběné reakcí vodní páry, nejčastěji za přítomnosti kyslíku, s uhlím nebo zemním plynem v závislosti na dostupnosti těchto surovin. FT syntéza, byla vyvinuta F. Fischerem a H. Tropschem v 30. letech v Německu a sloužila k výrobě kapalných paliv během války. V současnosti se k tomuto účelu FT syntéza využívá v Jihoafrické republice (proces Sasol) a v Malajsii (proces MDS firmy Shell). Druhý ze jmenovaných způsobů je dvoustupňový proces, kdy v prvním stupni se vyrobí ze syntézního plynu methanol, který se ve druhém stupni přeměňuje v přítomnosti ZSM-5 zeolitu na směs lineárních alkanů. Technologie realizující druhý stupeň je označována jako proces MTG – Methanol To Gasoline a byla vyvinuta firmou Mobil Oil<sup>69</sup>.

V průběhu posledního desetiletí je v základním i aplikovaném výzkumu věnována zvláštní pozornost přímé přeměně methanu na vyšší uhlovodíky spíše než nepřímým metodám, jako např. Fischerův-Tropschův proces nebo syntéza methanolu, které lze považovat za klasické technologie zpracování uhlikatých surovin. Zatím jsou však přímé procesy znevýhodněny oproti nepřímým vzhledem k jejich nižší selektivitě,

a proto hledání nových alternativ u přímých procesů se ukazuje jako nejslibnější při vývoji nových chemických technologií zpracování methanu. Katalytická konverze methanu na aromatické uhlovodíky (zejména benzen) není pouze slibný směr pro využití zemního plynu, ale rovněž významný výzkumný problém v heterogenní katalýze a chemické technologii.

Tato práce si klade za cíl shrnout poznatky dosažené v oblasti katalytické transformace methanu na vyšší uhlovodíky a upozornit na možnosti jejich praktického uplatnění.

## 2. Termodynamika reakcí methanu na vyšší uhlovodíky

Pro uskutečnění reakcí methanu poskytující vyšší uhlovodíky bez vzniku vedlejších produktů (zejména vody a  $\text{CO}_2$ ) je potřeba vysokých teplot<sup>3</sup>. Například konverze methanu na acetylen a směs acetylen–ethylen může být dosažena při teplotách 1500–2000 K. K uskutečnění reakcí alkanů s větším počtem atomů uhlíku na vyšší uhlovodíky a aromáty postačují teploty nižší. Reakce alkanů, jejichž produkty jsou aromatické uhlovodíky, jsou termodynamicky tím výhodnější, čím vyšší je počet atomů uhlíku v alkanu. Termodynamické studie ukazují, že ethan může z methanu vznikat při relativně nízkých teplotách pouze s použitím oxidačního činidla jako je kyslík nebo chlor, ale v obou případech je termodynamicky upřednostněn vznik ethylenu. Přímá přeměna methanu na ethylen parciální oxidací nebo parciální chlorací je dobře proveditelná, vyžaduje však použití velmi selektivních katalyzátorů a striktní kontrolu parametrů procesu, aby se předešlo úplné oxidaci nebo chloraci. Pro selektivní odštěpení vodíku z methanu je alternativním postupem reakce methanu s nenasyceným uhlovodíkem za vzniku vazby C–C. Reakce methanu s acetylenem, resp. methanu s alkeny je vhodným postupem, při kterém reakční teplota není příliš vysoká. Například rovnovážná konverze methanu při reakci mezi methanem a acetylenem, resp. ethylenem za vzniku propylenu a propanu je při stechiometrickém poměru reaktantů při teplotě 500 K a tlaku 101 kPa 100 %, resp. 17 %.

Přímá přeměna methanu na ethan (ethylen) a aromatické uhlovodíky (benzen) je termodynamicky méně výhodná a pro dosažení konverze  $\text{CH}_4$  vyšší než 10 % je třeba použít teplot nad 1000 K. Aby bylo možné exaktně určit rovnovážné stupně přeměny uvedených reakcí v závislosti na teplotě, byly provedeny termodynamické výpočty rovnovážného složení soustavy methan, vodík, ethan, ethylen, propan, propylen, benzen a toluen. Výsledky výpočtů získané pomocí modulu RGIBBS, který je součástí simulačního programu MAX (cit.<sup>67,68</sup>), jsou prezentovány na obr. 1–4. Byly vypočteny celkové rovnovážné konverze methanu a rovnovážné výtěžky jednotlivých složek v závislosti na teplotě v intervalu 300–1600 K pro 3 úrovně celkového tlaku 1, 10 a 100 barů (obr. 1–3). Dále bylo vypočteno rovnovážné složení v závislosti na složení pro výše uvedený systém s uvážením tvorby elementárního uhlíku (grafit) (obr. 4). Z uvedených závislostí vyplývá, že celková rovnovážná konverze methanu se v oblasti teplot 1000 K pohybuje v okolí 10 % při celkovém tlaku v soustavě 1 bar a s rostoucím celkovým tlakem klesá na hodnoty přibližně 5 % (10 bar) a 3 % (100 bar). Je tedy zřejmé, že zpracování methanu by vyžadovalo vyšší teploty a jak vyplývá z obr. 4, tvorba elementárního uhlíku může být zdro-

jem dezaktivace katalyzátoru. Při nižších teplotách je produktem prakticky pouze ethan, ale s rostoucí teplotou se silně zvyšuje rovnovážný výtěžek benzenu. Zvyšování tlaku je pochopitelně nepříznivé jak pro celkovou konverzi methanu, tak pro výtěžky příslušných uhlovodíků.

Reakce, jejichž jedním z reaktantů je methan, probíhají ve většině případů pomalu, s výjimkou úplné oxidace a radikálové chlorace. V posledních letech je velká pozornost věnována výběru dostatečně aktivních katalyzátorů pro různé reakce methanu. Bylo zjištěno, že methan může být reverzibilně disociativně adsorbován na povrchu mnoha kovů a jejich oxidů. V přítomnosti deuteria může probíhat H/D výměna<sup>4,5</sup> a na povrchu kovů vznikají adsorbované  $\text{CH}_x$  radikály jako významné meziprodukty. Podobnými reakcemi dochází ke vzniku karbaniontů na kovových oxidech, zvláště pak na izolantech, jako je alumina<sup>5</sup> a MgO (cit.<sup>5,6</sup>). Na povrchu MgO mohou při dostatečně vysokých teplotách za přítomnosti vodíku vznikat methylové radikály<sup>7</sup> a tyto radikály jsou pak desorbovány do plynné fáze. Methylové radikály mohou vznikat odštěpením vodíku i na Mo/SiO<sub>2</sub> pomocí povrchových iontů  $\text{O}^-$  již při teplotách blízkých normálnímu bodu varu dusíku<sup>8</sup>.

## 3. Přímá přeměna methanu za použití oxidačních činidel

### 3.1. Selektivní oxidace

Jako hlavní oxidační činidla jsou při reakcích nižších uhlovodíků používány  $\text{O}_2$  a  $\text{N}_2\text{O}$ . V tabulce II jsou přehledně uvedeny práce zabývající se selektivní oxidací nižších alkanů.

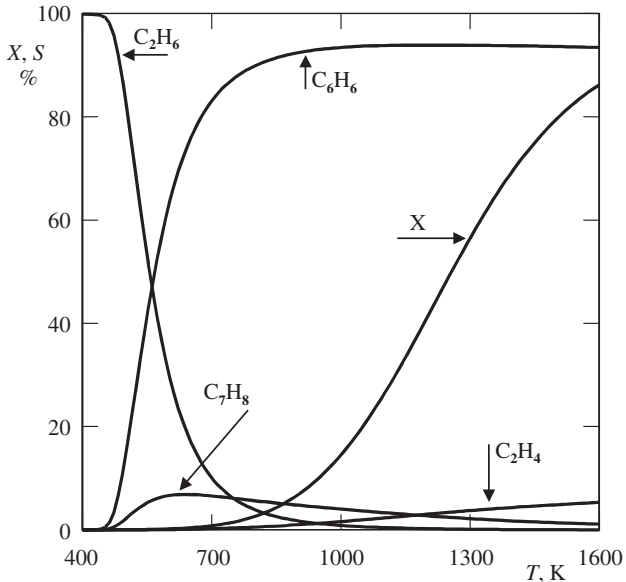
Tak např. Lunsford a spolupracovníci se detailně zabývali selektivní oxidací methanu<sup>8,9</sup> a ethanu<sup>10,11</sup> na katalyzátorech Mo/SiO<sub>2</sub> s použitím  $\text{N}_2\text{O}$  jako oxidačního činidla. Vyšší selektivity k produktům byly zjištěny při použití ethanu jako výchozí látky. Při 7 % konverzi ethanu lze dosáhnout 70 % selektivity pro  $\text{CH}_3\text{CHO}$  a  $\text{C}_2\text{H}_4$ , zatímco v případě 6 % konverze methanu je selektivita k  $\text{CH}_3\text{OH}$  pouze 57 %.

Selektivní parciální oxidací methanu  $\text{N}_2\text{O}$  na zeolitech typu ZSM-5 vznikají přechodné kyslíkaté sloučeniny, které dále podléhají přeměně na uhlovodíky, především  $\text{C}_2$ – $\text{C}_3$  olefiny a  $\text{C}_6$ – $\text{C}_{12}$  aromáty. Tímto způsobem může být dosaženo vysoké selektivity (30–40%), zejména při velmi nízkých konverzích methanu (1–2 %) (cit.<sup>12,13</sup>). Pokles selektivity na vyšší uhlovodíky může být následkem rozkladu formaldehydu za vzniku CO a  $\text{H}_2$ . V práci<sup>14</sup> byly studovány i jiné katalyzátory, jako  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , MgO, BaO/MgO, Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd-Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/aktivní uhlí, Pd/SiO<sub>2</sub>. Velmi vysokých selektivit na formaldehyd je možno dosáhnout např. pomocí katalyzátoru Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>.

V současné době je možné pozorovat snahu o využití kyslíku na místo  $\text{N}_2\text{O}$  při selektivní oxidaci methanu. Hlavní požadované produkty jsou na jedné straně sloučeniny obsahující jeden atom uhlíku, jako methanol a formaldehyd a na druhé straně sloučeniny se dvěma atomy uhlíku, především ethan a ethylen. Konverzi methanu na  $\text{C}_1$  složky je věnována práce Fostera<sup>15</sup> a vznikem  $\text{C}_2$  produktů byla věnována studie<sup>16</sup>, kde se autoři zabývají prověřením katalytických vlastností kovových oxidů pro reakci methanu a kyslíku za vzniku  $\text{C}_2$  produktů. Dalšími katalyzátory využívanými v parciální oxidaci me-

thanu jsou oxidy kovů alkalických a vzácných zemin dopované alkalickým kovem, např. Li/MgO, Na/MgO, K/MgO, Li/CaO, Na/CaO (cit.<sup>17,18</sup>), La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cit.<sup>19</sup>) a LaAlO<sub>3</sub> (cit.<sup>20</sup>). Na těchto katalyzátorech vznikají především C<sub>2</sub> uhlovodíky a malá množství oxidů uhlíku.

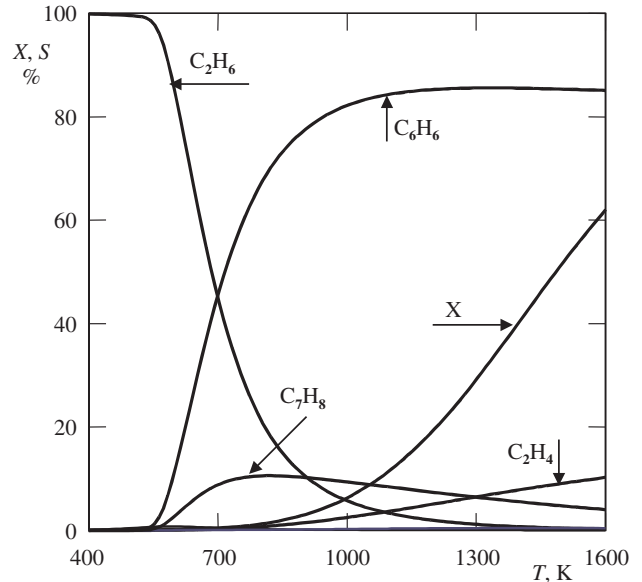
Pozoruhodná studie Koeniga<sup>21</sup> ukázala, že methan může být konvertován na methanol s 92 % selektivitou při relativně nízké teplotě (230–350 °C) při použití stechiometrické směsi methanu s oxidačním činidlem Fe<sub>2</sub>(SO)<sub>3</sub> a slitinou Pd-Ag na grafitu ve funkci katalyzátoru. Proces vede k redukcí Fe<sup>3+</sup> na Fe<sup>2+</sup> a zpětná oxidace probíhá v odděleném reaktoru.



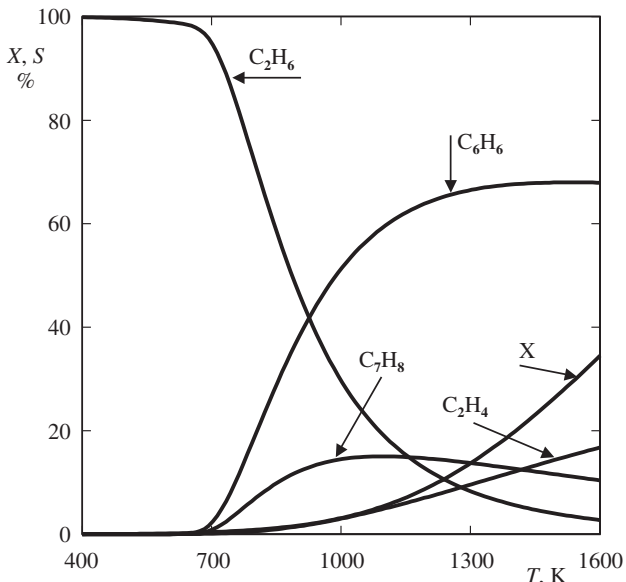
Obr. 1. Závislost celkové rovnovážné konverze methanu ( $X$ ) a rovnovážných selektivit ( $S$ ) vyšších uhlovodíků v závislosti na teplotě při celkovém tlaku 1 bar

Han a spolupracovníci<sup>36</sup> se zabývali studiem přímé parciální oxidace methanu kyslíkem s přidavkem propanu nebo propenu (0,4 mol.%) na zeolitu HZSM-5 při 723 K, tlaku 0,7 MPa a prostorové rychlosti 4600 hod<sup>-1</sup>. Za těchto podmínek se pohybuje selektivita k vyšším uhlovodíkům v rozmezí 10–18 %, selektivita k methanolu a ostatním kyslíkatým derivátů je 0,5–3,0 % při celkové konverzi methanu přibližně 6 %.

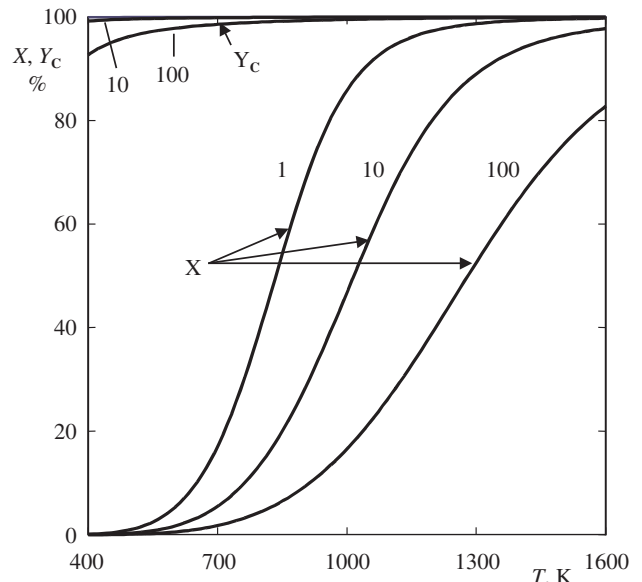
Oxidativní dehydrogenací alkanů na nižší alkeny se zabývali Wang a kol.<sup>49</sup> Byla zkoumána konverze C<sub>3</sub>–C<sub>9</sub> alkanů na zeolitech typu ZSM-5. Nízké olefiny, které jsou primárními produkty, mají na zeolitech tendenci dále reagovat na aromáty.



Obr. 2. Závislost celkové rovnovážné konverze methanu ( $X$ ) a rovnovážných selektivit ( $S$ ) vyšších uhlovodíků v závislosti na teplotě při celkovém tlaku 10 bar



Obr. 3. Závislost celkové rovnovážné konverze methanu ( $X$ ) a rovnovážných selektivit ( $S$ ) vyšších uhlovodíků v závislosti na teplotě při celkovém tlaku 100 bar



Obr. 4. Závislost celkové rovnovážné konverze methanu ( $X$ ) a rovnovážného výtěžku elementárního uhlíku ( $Y_c$ ) na teplotě při různém celkovém tlaku (1–1 bar, 10–10 bar, 100–100 bar)

Tabulka II

Přehled prací s tematikou selektivní oxidace methanu a nižších alkanů

Oxidační činidlo	Katalyzátory	Reakční podmínky	Produkty oxidace <sup>a</sup>	Cit.
N <sub>2</sub> O	Mo/SiO <sub>2</sub>	623–1073 K; 100 kPa	CH <sub>3</sub> CHO, C <sub>2</sub> <sup>+</sup> , CO <sub>x</sub>	8–11
	ZSM-5	773–1298 K; 100–600 kPa	nižší olefiny, aromáty	12,13
O <sub>2</sub>	MgO, BaO, Pd, Pd-Ag,	728–1298 K; 100–600 kPa	HCOH, CO, H <sub>2</sub>	14
	oxidy kovů	673–1373 K; 100–300 kPa	C <sub>2</sub> <sup>+</sup> , CO <sub>x</sub>	15,16
	MgO, CaO + A <sup>b</sup>	1073–1273 K; 100–160 kPa	C <sub>2</sub>	17,18
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , LaAlO <sub>3</sub>	1073–1273 K; 100 kPa	C <sub>2</sub>	19,20
	Pd-Ag	503–623 K; 200 kPa	CH <sub>3</sub> OH	21
	oxidy Sn, Sb, Ce, Pb, In, Mn <sup>c</sup>	793–1393 K; 100–800 kPa	C <sub>2</sub> –C <sub>7</sub> , CO <sub>x</sub>	22–28
	ZnTiO <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> -Li <sup>d</sup>	658–1073 K; 100–350 kPa	alkeny	29–31
ZSM-5	723 K; 700 kPa	C <sub>2</sub> , C <sub>3</sub> , CH <sub>3</sub> OH	36	

<sup>a</sup> Při všech studovaných reakcích vzniká i odpovídající množství vody, <sup>b</sup> přísávek Li, Na, K, <sup>c</sup> nekatalytická heterogenní reakce, <sup>d</sup> oxidativní dehydrogenace alkanů

Pro zvýšení selektivity na alkeny jsou používány modifikované katalyzátory K/HZSM-5 a Ba/HZSM-5, které umožňují provádět reakce za relativně nízké teploty (873 K). Přítomnost K a Ba vede ke zvýšení dehydrogenační aktivity. Hlavními produkty reakce jsou C<sub>2</sub>–C<sub>4</sub> olefiny. Při použití modifikovaných katalyzátorů a propanu jako výchozí látky lze dosáhnout selektivity k alkenům až 70,4 %.

Ekonomická studie procesů selektivní oxidace (ARCO GTG, CSIRO/BHP a proces firmy Union Carbide) a MTG procesu firmy Mobil Oil provedená Poirerem a spol.<sup>69</sup> ukazuje na nižší tepelnou účinnost selektivní oxidace (56–62 %) v porovnání s více jak 65 % u MTG procesu. Selektivní oxidace je méně výhodná i po stránce investičních nákladů vzhledem k větším nárokům na výměnu tepla mezi procesními proudy.

### 3.2. Oxidativní aromatizace

Oxidativní oligomeraci methanu na aromáty se zabývá práce Claridge a spol.<sup>37</sup> Bylo zjištěno, že za zvýšeného tlaku a teploty (0,1–1,6 MPa, 1223–1273 K) vznikají aromatické produkty, především benzen a toluen se selektivitou 22–30 %, ale také CO<sub>x</sub>, ethylen, ethan a C<sub>3</sub><sup>+</sup>. Meziproduktem reakce je ethylen. Proces může probíhat i bez použití katalyzátorů v křemenném trubkovém reaktoru, ale při výběru vhodného katalyzátoru lze dosáhnout zvýšení výtěžku a selektivity aromátů, popř. snížení reakční teploty. Katalyzátor K/BaCO<sub>3</sub> je velice aktivní pro oxidativní coupling methanu na ethylen za atmosférického tlaku<sup>46</sup>, vznikají však také stopy aromátů, a to při teplotách nižších než 1023 K, zatímco bez použití katalyzátoru je třeba teplot nad 1123 K a tlaku vyššího než 0,6 MPa. Účinným katalyzátorem pro oxidativní aromatizaci methanu je NaCl/MnO<sub>2</sub>, zatímco samotný MnO<sub>2</sub> dává výtěžky požadovaných produktů nižší než bez užití katalyzátoru<sup>47,48</sup>, což je autory interpretováno tak, že katalyzátory na bázi oxidů kovů bez přísádky halogenidů alkalických kovů mohou oxidovat vzniklé uhlovodíky na CO<sub>x</sub> neselektivními oxidačními centry. V případě MeCl/MnO<sub>2</sub> (Me = Na, Li) může chlor tato aktivní centra částečně zablokovat a radikály chloru se mohou podílet i na reakcích v plynné fázi. V případě katalyzátoru LiCl/MnO<sub>2</sub> bylo dosaženo selektivity k C<sub>2</sub> uhlovodíkům 75 %.

### 3.3. Selektivní chlorace

Selektivní chloraci methanu dochází ke vzniku monochlormethanu, který je dále možno převést hydrolyzou na methanol<sup>2</sup>, která může zahrnovat přímou konverzi monochlormethanu na uhlovodíky s počtem atomů uhlíku větším než 2. Olah a spolupracovníci<sup>33</sup> popisují selektivní monochloraci methanu na kyselých katalyzátorech na nosiči, jako FeO<sub>x</sub>-Cl/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TaOF<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrOF<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SbF<sub>5</sub>/grafit, nebo platinových a palladiových katalyzátorech jako Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a Pd/BaSO<sub>4</sub>. Byl pozorován vznik malého množství dichlormethanu, ale více chlorované deriváty se netvoří. Katalytická hydrolyza chlorderivátů methanu na katalyzátorech z oxidů a hydroxidů kovů na  $\gamma$ -alumině vede ke vzniku směsi methanolu a dimethyletheru<sup>33</sup>. Chlorderiváty mohou být také konvertovány na převážně nižší uhlovodíky na WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cit.<sup>34</sup>) nebo vysoce kyselých katalyzátorech obsahujících vodíkové nebo kovové kationty (např. Cu<sup>2+</sup>) (cit.<sup>35</sup>).

### 3.4. Oxochlorace

V tomto přístupu je využívána směs O<sub>2</sub> a HCl. Jako katalyzátory jsou používány tzv. katalyzátory Deaconova typu, jejichž hlavní složkou je CuCl, na krystalických aluminosilikátech, převážně HZSM-5 (cit.<sup>2,38</sup>). V prvním kroku dochází ke vzniku chlormethanu, který následně reaguje na uhlovodíky (počet atomů uhlíku větší než 2) a chlorovodík, který lze recyklovat. Nevýhodou je, že v korozivním prostředí HCl + H<sub>2</sub>O dochází ke zhoršení kvality katalyzátoru.

## 4. Přímá konverze methanu bez použití oxidačních činidel

### 4.1. Reakce alkanů s alkeny (coupling)

Produkty reakce alkanů (převážně methanu) s alkeny jsou vyšší nasycené uhlovodíky. Tyto reakce byly zkoumány s použitím dvou typů katalyzátorů – superkyselin a kovových komplexů, přičemž užití superkyselin je více rozšířeno<sup>2</sup>. Me-



than může být konvertován na vyšší uhlovodíky přímo pomocí superkyseliny, např.  $\text{SbF}_5\text{-HF}$ ,  $\text{SbF}_5\text{-FSO}_3\text{H}$  (cit.<sup>39</sup>). Produkty jsou nižší alkeny a alkeny, ale výtěžky jsou malé a proces je nekatalytický, protože dochází k redukci přítomné kyseliny. Tyto superkyseliny mají však potenciální využití při reakcích nižších alkanů s alkeny katalytickým způsobem. Bylo demonstrováno, že směs  $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_4$  může být konvertována na propan se 40–60 % selektivitou za použití  $\text{TaF}_5\text{-HF}$ , obdobně, směs  $\text{C}_2\text{H}_6\text{-C}_2\text{H}_4$  poskytuje n-butan<sup>40</sup>. Reakce byly nejčastěji prováděny při teplotě 313 K a tlaku 1 MPa. Je používán poměrně vysoký poměr množství katalyzátoru k množství reaktantu.

Použití superkyseliny vyžaduje dodržování následujících podmínek<sup>41</sup>:

- musí být zabráněno oligomeraci alkenů, proto se používá vysoký poměr alkanů k alkenům (3:1–50:1),
- produkty alkylace musí být rychle odstraňovány z reakční směsi, aby nedocházelo k redukci alkenů. Z tohoto důvodu je vhodné použít kontinuální průtočné uspořádání,
- odštěpení vodíku z reagujících alkanů je poměrně obtížné, nejvhodnějšími reaktanty jsou methan a ethan.

Jako tuhé superkyselé katalyzátory byly dále použity  $\text{TaF}_5$  na fluorované alumině<sup>42,43</sup> a síran zirkonia<sup>44</sup>, které dávají obdobné výtěžky produktů. Při reakci methanu a ethylenu je hlavním produktem isobutan, jehož selektivita se pohybuje kolem 50 % při 573 K a 1,95 MPa. Nevýhodou katalyzátoru na bázi síranu zirkonia je jeho rychlá dezaktivace. Pro coupling jsou vhodné i některé přechodné kovy, především Ni (cit.<sup>45</sup>).

#### 4.2. Aromatizace

Jak již bylo řečeno, přeměna nižších alkanů na aromatické uhlovodíky je z termodynamického hlediska tím snazší, čím vyšší je počet atomů uhlíku v reaktantu. Základními kroky reakce jsou dehydrogenace a oligomerace, které zahrnují dehydrocyklooligomeraci, vedlejšími reakcemi jsou krakování a hydrogenolýza. Jako výchozí látky mohou být použity nižší alkeny a alkeny, možnými produkty jsou aromáty, vodík a (jako vedlejší produkty) nižší alkeny a alkeny.

V posledních letech je nejvyšší pozornost věnována dehydrogenaci a aromatizaci methanu bez použití oxidačních činidel na modifikovaných HZSM-5 katalyzátorech s iontem přechodného kovu. Zeolit HZSM-5 zde hraje roli tuhého kyselého média. Toto kyselé prostředí je nezbytné pro aktivaci methanu bez užití oxidačních činidel. Jako aktivní složka byly používány různé látky. Marcewski a Marcewska<sup>50,51</sup> se zabývali transformací methanu na aromáty s použitím katalyzátorů obsahujících platinu, jako je Pt/HZSM-5. Tyto bifunkční katalyzátory umožňují aktivaci methanu při jeho transformaci na nižší uhlovodíky (převážně  $\text{C}_2$ ) a katalyzují další reakce, zejména vznik aromatické formy.

Konverzí lehkých alkanů (jmenovitě propanu) na bifunkčních Pt/HZSM-5 katalyzátorech se zabývají další práce<sup>59-61</sup>. Platina katalyzuje dehydrogenaci propanu na propen, dále probíhá oligomerace na vyšší alkeny, následuje vznik aromátů na kyselých aktivních centrech zeolitu. Vyšší alkeny jsou za vysokých teplot (>673 K) rozkládány na ethan a methan, zatímco aromáty jsou za těchto teplot stabilní. Hlavními produkty jsou tedy methan, ethan a aromatické uhlovodíky, převážně benzen, toluen a xylen<sup>60</sup>. Ethan může být konvertován

na aromáty na Pt/HZSM-5 obdobným mechanismem při teplotách v okolí 873 K (cit.<sup>61</sup>). Buckles a spolupracovníci<sup>55,62</sup> navrhli možný mechanismus aromatizace propanu na Ga/HZSM-5 katalyzátorech. Jsou zde zdůrazněny indukce vazby C–H, polarizace v molekuly propanu, vyvolaná přítomností Ga a přímá účast kyselých aktivních center zeolitu v reakci. Bylo zjištěno, že methan může poskytovat vyšší alifatické uhlovodíky a aromáty při vysokých selektivitách (k aromátům až 95 %) reakcí s alkeny nebo vyššími alkeny při poměrně nízkých teplotách (673–873 K) na H-galliumaluminosilikátech typu ZSM-5 (cit.<sup>57,58</sup>). Přídavek alkenů nebo vyšších alkanů zvyšuje konverzi  $\text{CH}_4$  v závislosti na druhu přidávaného vyššího uhlovodíku a selektivita k aromátům je též výrazně zvýšena. Tato metoda představuje ekologicky čistý proces používající poměrně nízké teploty pro konverzi methanu na vyšší uhlovodíky bez vzniku nežádoucích  $\text{CO}_x$ .

Bayense a spolupracovníci<sup>63</sup> se zabývali rozdílnými rysy mezi průběhem aromatizace propanu na MFI galliumsilikátech typu ZSM-5 (H(Ga) ZSM-5, H-GaMFI) a na klasických aluminosilikátech HZSM-5. Použití galliumaluminosilikátů má za následek mírné snížení konverze propanu, ale výrazné zvýšení selektivity k aromátům. Aktivními centry pro dehydrogenaci jsou koordinačně nenasyčené Ga složky, které jsou schopny přijímat hydridové ionty odštěpené z alkanů v kombinaci se silně kyselými aktivními centry zeolitu. Koordinačně nenasyčené Ga složky mohou být přítomny jak v mřížce zeolitu, tak vysoce dispergované vně mřížky zeolitu. Pro dehydrocyklizaci vznikajících vyšších alkenů na aromáty jsou preferovány Ga složky v blízkosti kyselých center. Nevýhodou použití galliumsilikátů oproti klasickým aluminosilikátům je rychlejší dezaktivace katalyzátoru. Na druhé straně lze dosáhnout při využití galliumaluminosilikátů (H-GaAIMFI) velmi vysoké selektivity pro aromatizaci nižších alkanů<sup>58</sup> (90 % při 873 K). Bylo opět zjištěno, že pro získání vysoké konverze a selektivity k aromátům musí katalyzátor obsahovat silně kyselá aktivní centra o vysoké hustotě a také vysoce dispergované aktivní Ga složky v těsné blízkosti kyselých center zeolitu, je tedy třeba udržovat rovnováhu mezi kyselou a dehydrogenační funkcí<sup>58,64-66</sup>.

Další kovové prvky plnicí dehydrogenační funkci jsou např. Cu, Cr, Fe, Zn, Mn, Mo, V, W. Neoxidativní aromatizaci na katalyzátorech typu TMI/H-ZSM-5 (TMI = Mo, Fe, V, W, Cr) se zabýval Weckhuysen a kol.<sup>70,71</sup> Metodou fotolektronové spektroskopie byly určeny stavy iontů přechodného kovu, které jsou aktivní pro tuto reakci. V případě molybdenu se jedná o karbid –  $\text{Mo}_2\text{C}$ , zatímco v ostatních případech se jedná o oxidy –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  a  $\text{WO}_2$ . Všechny uvedené katalyzátory mohou aktivovat  $\text{CH}_4$  a jejich katalytická aktivita klesá v pořadí  $\text{Mo (18,3)} > \text{W (10,8)} > \text{Fe (5,7)} > \text{V (3,9)} > \text{Cr (1,5)}$ , kde údaje v závorkách označují rychlosti reakce methanu (počet zreag. molekul  $\text{CH}_4$ /atom kovu/h). Katalytická účinnost je také silně závislá na metodě přípravy. Aktivita katalyzátorů připravených impregnací je vždy vyšší než aktivita katalyzátorů připravených iontovou výměnou v pevné fázi s použitím těkavých chloridů příslušných přechodných kovů. U impregnovaných materiálů jsou ionty přechodného kovu lokalizovány především na vnějším povrchu katalyzátoru, zatímco v případě katalyzátorů připravených iontovou výměnou v pevné fázi se nacházejí především v pórech zeolitu a snižují Brønstedovu kyselost. Aktivitu katalyzátorů lze zvýšit redukcí pomocí CO. Produkty reakce byly převážně



benzen, naftalen, toluen a alifatické uhlovodíky. Nejvyšší selektivita k aromátům byla dosažena při teplotě 1023 K a atmosférickém tlaku s použitím Mo/H-ZSM-5 připraveného impregnací, a to 72,2 % při celkové konverzi methanu 7,9 % (cit.<sup>70</sup>).

Katalytická reakce methanu na aromáty byla studována tzv. tepelně programovanou reakcí v křemenném průtočném trubkovém reaktoru s katalyzátorem. Bylo zjištěno, že konverze CH<sub>4</sub> a selektivita k aromátům roste, zatímco selektivita k C<sub>2</sub> klesá se vzrůstající teplotou reakce<sup>52,53</sup>, což odpovídá zjištěným termodynamickým trendům (obr. 1). Konverze methanu a selektivita k aromátům klesá se zvyšováním zatížení katalyzátoru a selektivita pro C<sub>2</sub> a poměr ethylen : ethan roste. To naznačuje, že meziproduktem je ethylen, jehož další transformací vznikají aromáty. Konverze methanu vykazuje maximum při obsahu molybdenu 2–3 % hm. (cit.<sup>53</sup>). S rostoucím obsahem Mo dále klesá a nejnižší úroveň dosahuje při obsahu 6 %. Při vyšším obsahu Mo se konverze methanu již významně nemění. Selektivita k C<sub>2</sub> se zvyšuje s rostoucím obsahem Mo a dosahuje maxima při 6 %, zatímco selektivita k aromátům vykazuje zcela opačný trend, což opět potvrzuje, že počátečním produktem je ethylen. Jestliže obsah Mo dosáhne 6 %, dojde ke snížení počtu Brønstedovských kyselých center a kanálky zeolitu mohou být blokovány ukládáním složek obsahujících molybden, jak ukazují XRD a BET měření. Kalcinační teplota má podobný vliv jako obsah molybdenu. Konverze CH<sub>4</sub> a selektivita k aromátům klesá a selektivita k C<sub>2</sub> stoupá s rostoucí teplotou kalcinace. Vysoké kalcinační teploty a vysoký obsah molybdenu jsou tedy omezující faktory pro přípravu katalyzátorů, protože způsobují akumulaci Mo složek v kanálkách zeolitu a blokuji kyselá centra zeolitu.

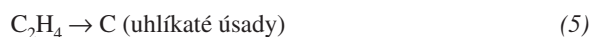
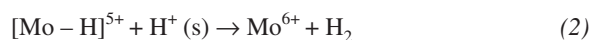
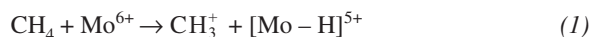
V literatuře jsou uváděny tři druhy interakcí mezi zeolitem a kationty kovu. Jsou to: *i*) výměna kationtů Mo s H<sup>+</sup>, *ii*) pronikání Mo iontů do struktury zeolitu a *iii*) migrace Mo v kanálkách během přípravy katalyzátoru a v průběhu vlastní reakce. Dong a spolupracovníci<sup>54</sup> studovali disperzi MoO<sub>3</sub> na zeolitu ZSM-5. Vzorek byl připraven reakcí mezi MoO<sub>3</sub> a ZSM-5. Bylo zjištěno, že z důvodů silné interakce mezi MoO<sub>3</sub> a zeolitem, je MoO<sub>3</sub> dispergován během kalcinace do struktury zeolitu ve formě amorfní povrchové složky. Autoři navrhli, že se zde vyskytují dvě různé povrchové složky: Mo<sup>6+</sup> – v tetraedrické a oktaedrické koordinaci. Zdá se, že část Mo<sup>6+</sup> iontů může být vyměněna s protony, ale většina bude migrovat a dobře se rozptylovat ve stěnách pórů zeolitu. Jestliže je obsah Mo nad 6 %, Mo bude v kanálkách tvořit krystalitu MoO<sub>3</sub>, které mohou blokovat póry a způsobit tak pokles specifického povrchu a katalytické aktivity. Vlivem typu nosiče na katalytickou aromatizaci methanu se zabývali Liu a kol.<sup>72</sup> Použili jako nosič HZSM-5, FSM-16, mordenit, USY, SiO<sub>2</sub> a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a zjistili že při 973 K s použitím Mo-HZSM-5 lze dosáhnout 70 % selektivity na aromáty (benzen, naftalen) s celkovou konverzí CH<sub>4</sub> 5–12 %. Na ostatních typech nosičů se počáteční selektivita pohybovala v okolí 20 % a velmi rychle se snižovala vznikajícími uhlíkatými úsadami.

Možnost použití permselektivních membrán na bázi SrZr<sub>0,95</sub>Y<sub>0,05</sub>O<sub>3</sub> k odstranění vodíku z reakční směsi je naznačen v práci<sup>73</sup>. Autoři dospěli k závěru, že tok vodíku použitou membránou není postačující k tomu, aby úbytek vodíku významně změnil složení reakční směsi a přispěl tak ke zvýšení konverze methanu.

Z hlediska mechanismu dehydrogenace a aromatizace methanu na Mo/HZSM-5 katalyzátorech je pravděpodobné, že

tato reakce bude probíhat analogickým mechanismem jako aromatizace nižších alkanů na Ga(Zn)/HZSM-5 katalyzátorech. Mechanismus této reakce byl nejpodrobněji studován v pracích<sup>55,62</sup>. Wang a spolupracovníci<sup>53,56</sup> na základě těchto poznatků navrhli mechanismus aromatizace CH<sub>4</sub> na Mo/HZSM-5. Z důvodu velké stability C–H vazby v molekule CH<sub>4</sub> jsou pro její polarizaci nezbytné kationty ve vysokých oxidačních stavech (Mo<sup>6+</sup>). Významnými faktory pro aktivaci methanu jsou: přítomnost iontů Mo<sup>6+</sup>, specifická porézní struktura a kyselý charakter zeolitu ZSM-5. Na základě studia vlivu prostorové rychlosti nástříku CH<sub>4</sub> na průběh reakce bylo zjištěno, že meziproduktem je ethylen a aromáty vznikají jeho následnou oligomerací. Předpokládá se, že k aktivaci CH<sub>4</sub> dochází přes formu CH<sub>3</sub><sup>+</sup> za účasti kyselých aktivních center zeolitu a Mo složek v jeho kanálkách. To znamená, že heterolytické štěpení methanu probíhá v „tuhém kyselém roztoku“ zeolitu.

Navrhovaný mechanismus reakce je následující:



Wang a spolupracovníci<sup>56</sup> se dále zabývali studiem aromatizace methanu na katalyzátorech W/HZSM-5 a Mo-W/HZSM-5. Bylo zjištěno, že aktivita a stabilita katalyzátoru Mo/HZSM-5 je zvýšena přidávkem W, protože wolframový ion snižuje rychlost tvorby elementárního uhlíku (rovnice 5), které má za následek dezaktivaci katalyzátoru. Katalyzátor W/HZSM-5 vykazuje pro aromatizaci CH<sub>4</sub> nízkou aktivitu, zato má výbornou selektivitu pro aromatizaci ethanu, proto může být potencionálně využit pro syntézu aromátů, jestliže máme k dispozici jako výchozí látku ethan.

## 5. Závěr

V uvedeném přehledu jsou prezentovány některé rozdílné přístupy k přímé katalytické přeměně nižších alkanů s důrazem na reakce methanu, který je běžně dostupnou surovinou. V posledních deseti letech se pozornost obrací od nepřímých metod zpracování methanu (procesy využívající syntézní plyn) k přímé konverzi methanu na vyšší uhlovodíky. Metody přímého zpracování methanu lze rozdělit do dvou hlavních skupin: konverze methanu v přítomnosti oxidačních činidel (selektivní oxidace, selektivní chlorace, oxochlorace, oxidační aromatizace) a neoxidativní konverze methanu (reakce s alkeny – tzv. coupling, aromatizace).

Hlavními oxidačními činidly pro selektivní oxidaci jsou N<sub>2</sub>O a O<sub>2</sub>. Při použití N<sub>2</sub>O jsou hlavními produkty methanol a formaldehyd, které mohou při výběru vhodného katalyzátoru (např. zeolity typu ZSM-5, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SnO<sub>2</sub>) podléhat konverzi na C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> olefiny a C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> aromáty. Jestliže je oxidačním činidlem kyslík, hlavními produkty jsou na jedné straně sloučeniny obsahující jeden atom uhlíku (methanol, formaldehyd)

a na druhé straně sloučeniny se dvěma atomy uhlíku (ethan, ethylen).

Selektivní chlorace methanu vede ke vzniku monochlor-methanu, který je možno převést hydrolyzou na methanol nebo na nižší uhlovodíky za vhodných katalytických podmínek ( $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Aromatizace methanu s použitím oxidačních činidel probíhá při zvýšené teplotě a tlaku za vzniku převážně benzenu a toluenu přes meziprodukt ethylen.

Produkty reakcí methanu s alkeny (coupling) jsou vyšší alkyly. Reakce byly zkoumány s použitím superkyseliny (např.  $\text{SbF}_5\text{-HF}$ ) a kovových komplexů.

V posledních letech je nejvyšší pozornost věnována dehydrogenaci a aromatizaci methanu bez použití oxidačních činidel na modifikovaných HZSM-5 katalyzátorech obsahujících ion přechodného kovu s tím, že nejaktivnějším katalyzátorem s nejvyšší selektivitou pro aromatizaci methanu je Mo/HZSM-5. Jedná se o bifunkční katalyzátor se silně kyselými aktivními centry a dehydrogenační funkcí. Methan je aktivován za účasti kyselých center zeolitu přes formu  $\text{CH}_3^+$ . Meziproduktem je ethylen a jeho následnou reakcí vznikají aromatické uhlovodíky, zejména benzen, toluen, xylen a naftalen. Vedlejšími produkty jsou lehké alkyly, alkeny a vodík.

*Tato práce byla podporována Grantovou agenturou České Republiky v rámci projektu 104/99/0432 a MŠMT ČR projekt CEZ: MSM223100001.*

#### LITERATURA

- Borges H.: *Doktorská disertační práce*. Universite Claude Bernard, Lyon 1995.
- Scurrall S.: *Appl. Catal.* 32, 1 (1987).
- Stull R., Westrum E. F. Jr., Sinke G. C.: *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*. Wiley, New York 1969.
- Kemball C.: *Catal. Rev.* 5, 33 (1971).
- Robertson P. J., Scurrall M. S., Kemball C.: *J. Chem. Res. (S)*, 36 (1997); *(M)*, 0501 (1977).
- Hog M. F., Klabunde K. J.: *J. Am. Chem. Soc.* 108, 2114 (1986).
- Driscoll D. J., Martir W., Wang J-X., Lunsford J. H.: *J. Am. Chem. Soc.* 107, 58 (1985).
- Liu H. F., Liu R. S., Kiew K. Y., Johnson R.E., Lunsford J. H.: *J. Am. Chem. Soc.* 106, 4117 (1984).
- Liu R. S., Iwamoto M., Lunsford J. H.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1982, 78.
- Lunsford J. H., Ward M. B., Yang T-J.: *Chemical Uses of Molybdenum., Proc 3rd Int. Conf.* (Barry H. F., Mitchell P. C. H., ed.) 1979, 166.
- Mendelovici L., Lunsford J. H.: *J. Catal.* 94, 37 (1985).
- Shepelev S. S., Yove K. G.: *Kinet. Katal.* 25, 284 (1984).
- Anderson J. R., Tsai P.: *Appl. Catal.* 19, 141 (1985).
- Solymosi F., Tombácz I., Kutsan G.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1985, 1455.
- Foster U. R.: *Appl. Catal.* 19, 1 (1985).
- Keller G. E., Bhasin M. M.: *J. Catal.* 73, 9 (1982).
- Ito T., Lunsford J. H.: *Nature* 314, 721 (1985).
- Kimble J. B., Kolts J. H.: *Spring National Meeting AIChE, New Orleans 1986*.
- Lui C-H, Campbell K. D., Wang J-X., Lunsford J. H.: *J. Phys. Chem.* 90, 534 (1986).
- Imai H., Tagawa T.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1986, 52.
- Koenig G.: 3 101 024 (1982).
- Jones C. A., Leonard J. J., Sofranko J. A.: US 4 444 984 (1984).
- Jones C. A., Leonard J. J., Sofranko J. A.: US 4 443 664 (1984).
- Jones C. A., Leonard J. J., Sofranko J. A.: US 4 443 645 (1984).
- Jones C. A., Leonard J. J., Sofranko J. A.: US 4 443 647 (1984).
- Jones C. A., Leonard J. J., Sofranko J. A.: US 4 443 648 (1984).
- Jones C. A., Leonard J. J., Sofranko J. A.: US 4 443 649 (1984).
- Jones C. A., Leonard J. J., Sofranko J. A.: US 4 495 374 (1985).
- Eastman A.D.: US 4 327 328 (1982).
- Eastman A. D., Kimble J. B.: US 4 450 313 (1984).
- Eastman A. D., Kolts J. H.: US 4 310 717 (1982).
- Argent A., Harrison P. G.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1986, 1058.
- Olah G. A., Gupta B., Farina M., Felberg J. D., Ip W. M., Husain A.: *J. Am. Chem. Soc.* 107, 7097 (1985).
- Olah G. A.: US 4 373 109 (1983).
- Jones C., Sofranko A.: WO 85/02608 .
- Han S., Martenal D. J., Palermo R. E., Pearson J. A., Walsh D. E.: *J. Catal.* 136, 578 (1992).
- Claridge J. B., Green M. L. H., Tsang S. C., York A. P. E.: *Appl. Catal.* A89, 103 (1992).
- Jone C., Lenoard J. J., Sofranko J. A., Withers H. P.: US 4 513 092 (1985).
- Olah G. A.: *J. Am. Chem. Soc.* 90, 2726 (1986).
- Siskin M., Mayer I.: US 4 094 924 (1978).
- Sommer J., Muller M., Laali K.: *Nouv. J. Chim.* 6, 3 (1982).
- Olah G. A.: EP 73 673 (1983).
- Olah G. A.: US 4 465 893 (1984).
- Tanabe K., Yamaguchi Y., Aikiyama K., Mitoh A., Iwabuchi K., Isogai K.: *Proc. 8th Int. Congr. Catal., West Berlin 1984*, sv. V., str. 601.
- Löffler I. D., Maier W. F., Andrade J. G., This I., Schleyer P. von Ragné: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1984, 1177.
- Aika K., Moriyama T., Tagasaki N., Iwamatson E.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1986, 1210.
- Burch R., Squire G. D., Tsang S. C.: *Appl. Catal.* 43, 105 (1988).
- Burch R., Tsang S. C.: *Appl. Catal.* 65, 259 (1990).
- Wang L., Xie M., Tao L.: *Catal. Lett.* 28, 61 (1994).
- Marcewski M., Marcewska H.: *React. Kinet. Catal. Lett.* 53, 33 (1993).
- Marcewski M., Marcewska H., Mazowicka K.: *React. Kinet. Catal. Lett.* 54, 81 (1994).
- Wang L., Tao L., Xie M., Xu G.: *Catal. Lett.* 53, 35 (1993).
- Xu Y., Lin S., Wang L., Xie M., Guo X.: *Catal. Lett.* 30, 135 (1995).
- Dong Y., Liu S., Zhang Q., Lin J., Yang K.: *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)* 8, 66 (1992).
- Buckles G., Hutchings G. J., Williams C. D.: *Catal. Lett.* 11, 89 (1991).
- Wang L., Xu Y., Xie M., Lin S., Tao L., Xu G.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* 94, 495 (1995).

57. Choudhary V. R., Kinage A. K., Choudhary T. V.: *Science* 275, 1286 (1997).
58. Choudhary V. R., Kinage A. K., Sivadinarayana C., Guisnet M.: *J. Catal.* 158, 23 (1996).
59. Engelen C. W. R., Wolthuizen J. P., Van Hoff J. H. C.: *Appl. Catal.* 19, 153 (1985).
60. Inui T., Okazumi F.: *J. Catal.* 90, 366 (1984).
61. Chu P.: US 4 120 910 1978.
62. Buckles G., Hutchings G. J., Williams C. D.: *Catal. Lett.* 8, 115 (1991).
63. Bayense C. R., Van der Pol A. J. H. P., Van Hooff J. H. C.: *Appl. Catal.* 72, 81 (1991).
64. Meriaudeau P., Naccache C.: *Catalysts Deactivation* (Bartholomew C. H., Bhutt J. B., ed.). Elsevier, Amsterdam 1991.
65. Gianetto G., Montes A., Guep N. S., Florentino A., Cartraud P., Guisnet M.: *J. Catal.* 145, 86 (1993).
66. Choudhary V. R., Kinage A. K., Sivadinarayana C., Devadas P., Sausare S. D., Guisnet M.: *J. Catal.* 158, 34 (1996).
67. MAX: *Reference Manual*, Aspen Technology, Massachusetts 1992.
68. Poživil M., Vaněk T., Bernauer B.: *Procesní inženýrství*. VŠCHT, Praha 1997.
69. Poirier G., Sanger A. R., Smith K. J.: *Can. J. Chem. Eng.* 69, 1027 (1991).
70. Weckhuysen M., Wang D., Rosynek M. P., Lunsford J. H.: *J. Catal.* 175, 338 (1998).
71. Weckhuysen M., Wang D., Rosynek M. P., Lunsford J. H.: *J. Catal.* 175, 347 (1998).
72. Liu S., Wang L., Ohniski R., Ichikawa M.: *J. Catal.* 181, 175 (1999).
73. Borry R.W., Lu E.C., Kim Y.-H., Iglesia E.: *Stud. Surf. Sci. Catal.* 119, *Proceedings of the 5<sup>th</sup> Natural Gas Conversion Symposium* (Parmaliana A., ed.). Elsevier, Amsterdam 1998.

**B. Bernauer<sup>a</sup>, I. Janoušková<sup>a</sup>, M. Mareček<sup>a</sup>, and Z. Sobalík<sup>b</sup>** (<sup>a</sup>*Department of Inorganic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*, <sup>b</sup>*J. Heyrovsky Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Direct Catalytic Conversion of Methane to Higher Hydrocarbons**

The review deals with methods of direct catalytic conversions of methane to higher aliphatic and aromatic hydrocarbons. The methane conversion may proceed in oxidative environment or in the absence of oxidation agents. The oxidative methods include selective oxidation with oxygen or N<sub>2</sub>O, oxidative aromatization, selective chlorination and oxochlorination. Direct routes of the methane conversion without using oxidation agents are represented by reactions with alkenes (coupling) and aromatization. Special attention is devoted to catalytic nonoxidative aromatization of methane on modified HSZM-5 catalysts containing transition-metal cations.

## POZVÁNKA NA SEMINÁŘ – MIKROELEMENTY 2000

Česká společnost chemická – odborná skupina pro potravinářskou a agrikulturní chemii, Ústav analytické chemie a Ústav chemie a analýzy potravin VŠCHT Praha

*Vás zvou na*

### **XXXIV. seminář o metodice, stanovení a významu stopových prvků v biologickém materiálu**

**5.–7.9.2000 Liblice**

Organizační zabezpečení:

dr. R. Koplík (Richard.Koplik@vscht.cz), dr. E. Čurdová (Eva.Curdova@vscht.cz)  
a 2 THETA – Ing. V. Helán (2theta@grendel.cz) <http://2theta.omnis.cz>

# VLIV TVARU ČÁSTICE KATALYZÁTORU NA JEJÍ ÚČINNOST PŘI UPLATNĚNÍ VLIVU TRANSPORTNÍCH JEVŮ

JAN MARTINEC a JIŘÍ HANIKA

Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6

Věnováno prof. Ing. Josefu Paškovi, DrSc. k jeho 70. narozeninám

Došlo dne 2.III.2000

Klíčová slova: tvarované katalyzátory, vnitřní a vnější difuze, hydrodynamika

## Obsah

1. Úvod
2. Účinnost a selektivita tvarovaných částic katalyzátoru za podmínek vlivu vnitřní difuze
  - 2.1. Izotermní případ
  - 2.2. Neizotermní případ
  - 2.3. Soustava následných reakcí
3. Vliv vnější difuze na účinnost tvarované částice katalyzátoru
4. Závěr

## 1. Úvod

Tvarované částice katalyzátorů dnes nacházejí uplatnění v řadě průmyslových procesů, přičemž hlavní oblastí využití tvarovaných katalyzátorů je v současnosti velkokapacitní hydrorafinace ropných produktů. Používány jsou částice s příčným průřezem ve tvaru tří- či čtyřlístku, hvězdy, částice s otvorem ve středu průřezu apod. K výhodám vedoucím k častému použití takovýchto katalyzátorů patří nižší tlaková ztráta pevného katalytického lože v porovnání s ložem tvořeným válcovými částicemi ekvivalentních rozměrů<sup>1,2</sup>. Vyšší mezerovitost katalytické vrstvy tvořené tvarovanými částicemi dále způsobuje vyšší zádrž kapaliny v třífázových reaktorech<sup>3</sup>. Tvarované částice katalyzátoru se dále vyznačují vysokou hodnotou poměru vnějšího povrchu částice ke jejímu objemu. V důsledku zkrácení difuzních drah reaktantů a produktů v porézní struktuře katalyzátoru tak tvarované částice vykazují nižší míru uplatnění vnitřní difuze na reakční rychlost a selektivitu v systémech reakcí probíhajících za podmínek vlivu transportních jevů<sup>4,5</sup>. Tato vlastnost tvarovaných katalyzátorů pak nabývá na významu především v případě silně tepelně zabarvených exotermních reakcí, kdy nedostatečná rychlost odvodu tepla z objemu částice může způsobit přehřívání částice a vést tak k výraznému zhoršení selektivitu, k existenci vícenásobných ustálených stavů či k odpaření kapalně reakční směsi s rizikem vzniku horkých zón ve zkrápleném reaktoru, urychlení deaktivace katalyzátoru apod. Jistou nevýhodou tvarova-

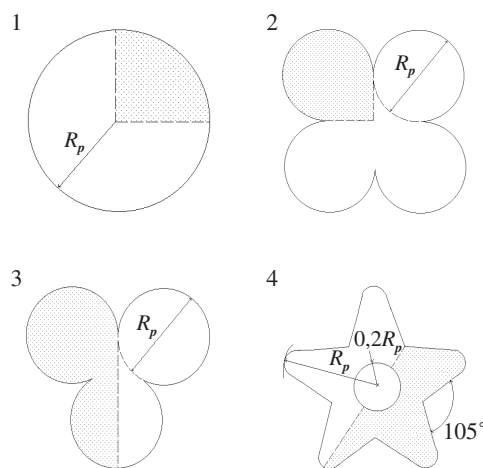
ných katalyzátorů může být jejich nižší sypaná hustota a tedy menší množství katalyzátoru, které lze umístit do daného objemu reaktoru<sup>6</sup>.

První část příspěvku je věnována kvantitativnímu posouzení vlivu vnitřní difuze na účinnost a selektivitu tvarovaných částic katalyzátoru pro různé reakční systémy. Ve druhé části je pak diskutován vliv tvaru částice na její účinnost za podmínek vlivu vnější difuze a uvedeny jsou výsledky získané matematickým studiem obtékání tvarované částice katalyzátoru reakční směsí. Tvar průřezů částic zahrnutých do studie je znázorněn na obr. 1. Vyznačen je charakteristický rozměr  $R_p$ , který byl použit pro porovnání vlastností částic různých tvarů. Šrafováním je vyznačena oblast bilancovaná při simulaci.

## 2. Účinnost a selektivita tvarovaných částic katalyzátoru za podmínek vlivu vnitřní difuze

Kvantitativní posouzení vlivu vnitřní difuze na účinnost a selektivitu tvarovaných částic katalyzátoru je umožněno na základě řešení reakčně-difuzních modelů, které mají formu soustavy parciálních diferenciálních rovnic. Tvar těchto modelů pro některé geometrie částic a řadu systémů reakcí uvádí Aris<sup>8</sup>. Vliv vnitřní difuze na účinnost izotermní částice katalyzátoru s příčným průřezem ve tvaru čtyřlístku pro případ jednoduché reakce prvního řádu popisuje Hanika<sup>4</sup>. Analogickému reakčně-difuznímu systému pro případ částic katalyzátoru s příčným průřezem ve tvaru hvězdy a hvězdy s axiálním otvorem jsou věnovány práce<sup>5,9</sup>. Problematikou simultánní reakce a difuze v tvarovaných částicích katalyzátorů se dále zabývají autoři prací<sup>10,11</sup>. Numerické algoritmy řešení takovýchto modelů shrnuje např. Kubíček<sup>12</sup>.

Při řešení reakčně-difuzního modelu byly přijaty následující zjednodušující předpoklady. Difuze byla popsána Fickovým zákonem s efektivními difuzními koeficienty reakčních



Obr. 1. Příčné průřezy částic katalyzátoru; 1 – válcová částice, 2 – čtyřlístek, 3 – třílístek, 4 – hvězda s otvorem<sup>7</sup>. Vyznačen je charakteristický rozměr  $R_p$ , šrafováním je označena bilancovaná oblast průřezu



složek nezávislymi na koncentraci a teplotě. Řešen byl dvojrozměrný model zanedbávající transport hmoty a tepla v axiálním směru částice, který tak popisuje chování neomezeně dlouhé částice, resp. částice s podstatně větší délkou, než je její průměr. Zanedbán byl odpor proti přestupu hmoty a tepla při vnějším povrchu částice. Modelována byla izotropní částice katalyzátoru s konstantním aktivním profilem. Studovány byly monomolekulární nevratné reakce beze změny molového čísla. Rychlost reakcí byla popsána kinetikou mocnino-  
vého typu.

Stacionární neizotermní model simultánní reakce a difuze má formu soustavy nelineárních eliptických parciálních diferenciálních rovnic. Okrajové podmínky vyplývají ze symetrie příčného průřezu částice, pro popis koncentrace a teploty při vnějším povrchu částice byly použity okrajové podmínky Dirichletova typu<sup>13</sup>.

Pro řešení modelu byla použita metoda sítí s ekvidistantní sítí v obou směrech. Zakřivený okraj tvarovaných částic byl nahrazen schodovitou funkcí v souladu s použitým výpočetním schématem. Model byl řešen Jacobiho iteračním algoritmem<sup>12</sup>, pro řešení soustavy nelineárních algebraických rovnic byla použita Newtonova-Raphsonova metoda<sup>12</sup>.

Účinnost částice katalyzátoru byla popsána hodnotou účinnostního faktoru vnitřní difuze definovaného jako poměr střední reakční rychlosti v částici katalyzátoru ku rychlosti v kinetické oblasti:

$$\eta = r / r^o$$

Běžnou formou prezentace účinnosti katalyzátoru je uvedení závislosti účinnostního faktoru na Thieleho modulu, který je pro případ nevratné reakce s mocninovou kinetikou definován následujícím vztahem:

$$\Phi = R_p \sqrt{\frac{\rho_a k^o (C^o)^{m-1}}{D_e}}$$

### 2.1. Izotermní případ

Spočtené závislosti účinnostního faktoru na Thieleho modulu pro případ jednoduché reakce prvního řádu probíhající v izotermních částicích katalyzátoru různých tvarů jsou uvedeny na obr. 2. Křivky účinnostního faktoru pro jednotlivé tvary částic mají shodný tvar. Hodnota účinnostního faktoru se v kinetické oblasti blíží jedné, v difuzní oblasti je účinnostní faktor nepřímo úměrný Thieleho modulu a v logaritmických souřadnicích tak křivka účinnostního faktoru přechází v difuzní oblasti v přímku, jejíž směrnice je shodná pro všechny studované geometrie částic. Tvarované částice však vykazují vyšší hodnotu účinnostního faktoru při dané hodnotě Thieleho modulu ve srovnání s válcovou částicí stejného charakteristického rozměru. Hodnota účinnostního faktoru roste při dané hodnotě Thieleho modulu v řadě příčných průřezů: kruh < čtyřlístek < třílístek < hvězda s otvorem tak, jak narůstá poměr vnějšího povrchu částice ku jejímu objemu. Rozdíl mezi hodnotou účinnostního faktoru válcové částice a částice s nejvyšší účinností, která má průřez ve tvaru hvězdy s otvorem, činí v difuzní oblasti ( $\Phi = 10$ ) cca 80 % rel.

Charakteristický rozměr částic je také často definován jako poměr objemu částice ku jejímu vnějšímu povrchu:  $R_p = V_p/A_p$ . Vzhledem k nízké hodnotě tohoto poměru v případě tvarovaných částic katalyzátoru jsou v takovém případě porovnávány částice nestejně velikosti – menší válcová částice je srovnávána s většími tvarovanými extrudáty. V důsledku toho dochází ke zmenšení rozdílu v účinnosti částic jednotlivých tvarů. U válcových a čtyřlístkových částic byla potom pozorována prakticky shodná účinnost, účinnější zůstávají třílístkové částice a nejvyšší hodnoty účinnostního faktoru byly opět spočteny pro částice s příčným průřezem ve tvaru hvězdy s otvorem. Diference v účinnosti válcové částice a částice s průřezem ve tvaru hvězdy s otvorem však při takto definovaném charakteristickém rozměru činila v difuzní oblasti ( $\Phi = 10$ ) pouze cca 10 % rel.

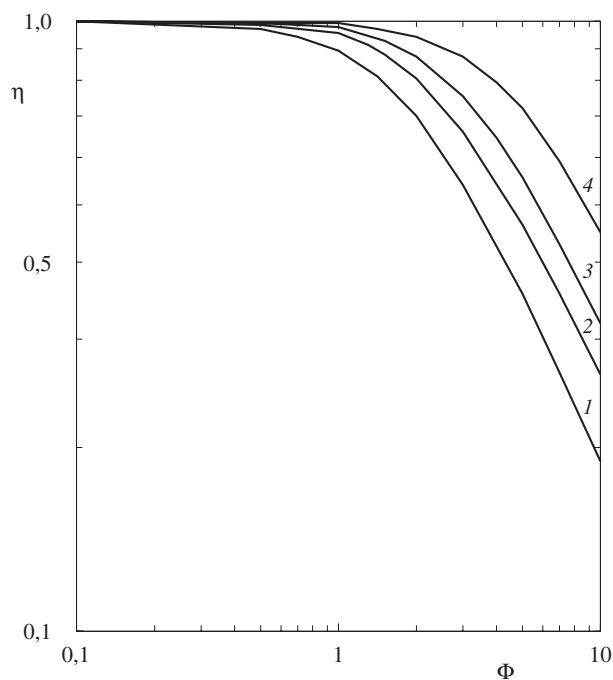
Pro jednotlivé tvary částic katalyzátoru je možné určit hodnotu charakteristického rozměru vyznačeného na obr. 1, pro kterou vykazují všechny částice shodnou hodnotu účinnostního faktoru:

Tvar částice	váleček	čtyřlístek	třílístek	hvězda s otvorem
$R_p/R_p(\text{váleček})$	1	1,32	1,68	2,51

Uvedené hodnoty byly získány jako poměr charakteristického rozměru tvarovaných částic ku charakteristickému rozměru válcové částice se stejnou účinností. Pozorována přitom nebyla závislost těchto hodnot na Thieleho modulu.

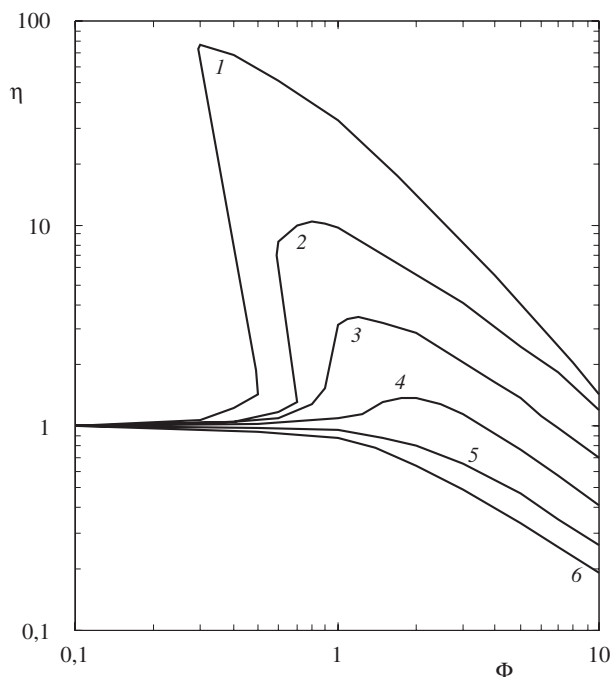
### 2.2. Neizotermní případ

Pozornost byla dále věnována řešení neizotermního modelu jednoduché reakce probíhající v tvarované částici kataly-



Obr. 2. Závislost účinnostního faktoru jednoduché reakce probíhající v izotermní částici katalyzátoru na Thieleho modulu; 1 – váleček, 2 – čtyřlístek, 3 – třílístek, 4 – hvězda s otvorem;  $m = 1$

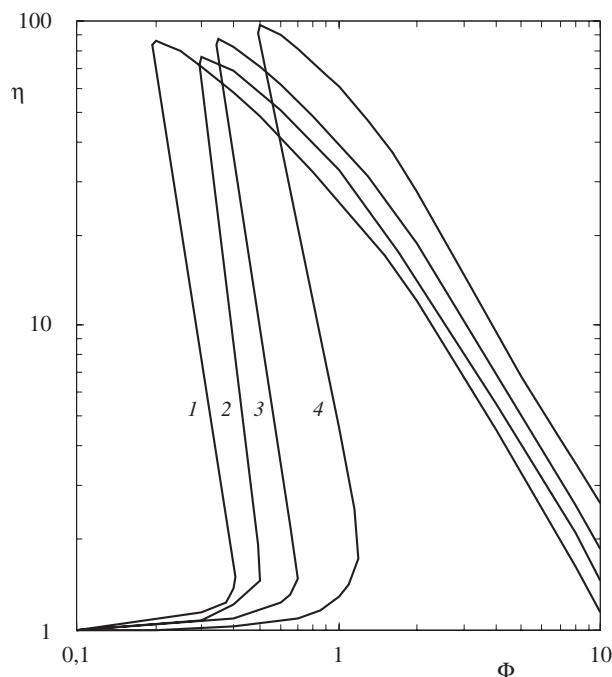




Obr. 3. Závislost účinnostního faktoru na Thieleho modulu pro neizotermní čtyřlístkovou částici katalyzátoru; 1 –  $\beta = 0,5$ ; 2 –  $\beta = 0,3$ ; 3 –  $\beta = 0,2$ ; 4 –  $\beta = 0,1$ ; 5 –  $\beta = 0$ ; 6 –  $\beta = -0,1$ ; jednoduchá reakce,  $\gamma = 25$ ,  $m = 1$

zátoru. Formulace příslušných diferenciálních rovnic s okrajovými podmínkami pro nevratnou reakci byla dříve publikována<sup>14</sup>. Vliv parametrů neizotermního modelu na závislost účinnostního faktoru na Thieleho modulu je demonstrován na obr. 3 na příkladu čtyřlístkové částice katalyzátoru. V případě exotermních reakcí, pro něž je charakteristická kladná hodnota parametru reakčního tepla  $\beta$ , nabývá účinnostní faktor na určitém intervalu Thieleho modulu hodnot vyšších než 1. Příčinou je nárůst teploty v objemu částice katalyzátoru kompenzující pokles koncentrace výchozího reaktantu. Maximální hodnota účinnostního faktoru přitom narůstá s rostoucí hodnotou parametru reakčního tepla  $\beta$  a bezrozměrné aktivační energie reakce  $\gamma$ . Při vysokých hodnotách těchto parametrů může dojít až k existenci vícenásobných ustálených stavů. Na obr. 3 je tato situace reprezentována křivkami účinnostního faktoru 1 a 2. Rozsah a poloha oblasti existence vícenásobných ustálených stavů pro dané parametry modelu závisí na tvaru příčného průřezu částice katalyzátoru. Hodnoty Thieleho modulu, při kterých existují vícenásobné ustálené stavy rostou v řadě příčných průřezů: kruh < čtyřlístek < třílístek < hvězda s otvorem. Pozorována nebyla závislost maximální hodnoty účinnostního faktoru na tvaru částice. Hodnoty parametrů  $\gamma$  a  $\beta$  pro vybrané chemické reakce uvádí ve své práci např. Hlaváček se spolupracovníky<sup>15</sup>.

Posun oblasti existence vícenásobných ustálených stavů vlivem tvarování částice katalyzátoru je zachycen také na obr. 4. Znázorněno je zde řešení neizotermního modelu pro vybranou dvojici hodnot  $\beta$  a  $\gamma$  pro čtyři různé geometrie částice katalyzátoru. Také zde je patrný posun oblasti existence vícenásobných ustálených stavů do oblasti vyšších hodnot Thieleho modulu v případě tvarovaných částic. Je-li charakteristický



Obr. 4. Vliv tvaru neizotermní částice katalyzátoru na závislost účinnostního faktoru na Thieleho modulu; 1 – váleček, 2 – čtyřlístek, 3 – třílístek, 4 – hvězda s otvorem; jednoduchá reakce,  $m = 1$ ,  $\beta = 0,5$ ,  $\gamma = 25$

rozměr  $R_p$  definován jako poměr objemu částice ku jejímu povrchu a jsou-li tedy porovnávány větší tvarované částice s menšími částicemi válcovými, oblast Thieleho modulu, na které nabývá účinnostní faktor hodnoty vyšší než 1 a také oblast existence vícenásobných ustálených stavů se výrazně neliší pro všechny studované geometrie částic.

### 2.3. Soustava následných reakcí

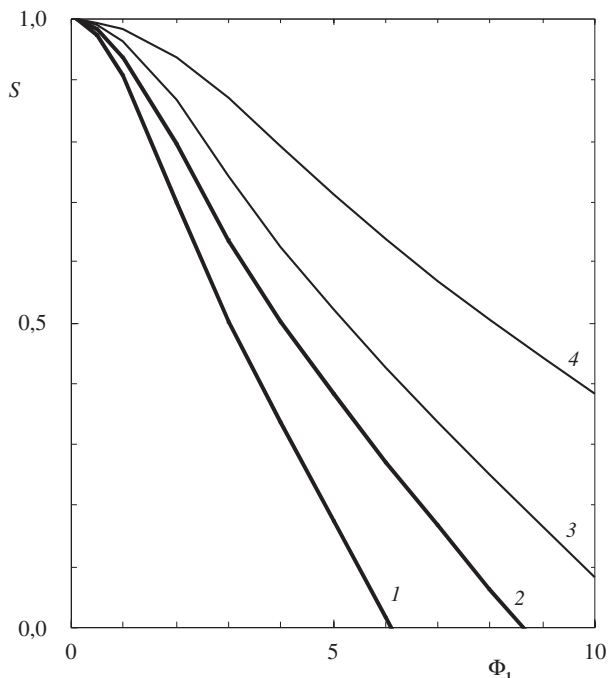
Na obr. 5 je porovnána selektivita v systému následných reakcí probíhajících v izotermních částicích čtyř různých tvarů. Uvedeny jsou závislosti selektivity na Thieleho modulu výchozí reakce. Selektivita byla definována jako střední hodnota poměru rozdílů rychlostí výchozí a následné reakce k rychlosti výchozí reakce. S rostoucí hodnotou Thieleho modulu dochází v souladu s teorií k poklesu selektivity. Selektivita přitom roste při dané hodnotě Thieleho modulu v řadě příčných průřezů: kruh < čtyřlístek < třílístek < hvězda s otvorem, přičemž rozdíl v selektivitě částice s nejvyšší a nejnižší selektivitou přesahuje v difuzní oblasti 100 % rel. Rozdíl v selektivitě částic jednotlivých tvarů je ještě zesílen v případě neizotermních částic katalyzátoru, ve kterých probíhají exotermní následné reakce, kdy vlivem nárůstu teploty v částici dochází k urychlení reakcí a tedy k zesílení vlivu vnitřní difuze.

Tvar spočtených koncentračních profilů výchozího reaktantu a meziprojektu následných reakcí je na příkladu čtyřlístkové částice katalyzátoru nekonečné délky ilustrován na obr. 6. Uvedena jsou koncentrační pole získaná řešením izotermního modelu pro hodnoty Thieleho modulu  $\Phi_1 = \Phi_2 = 7$ . Pro profil koncentrace meziprojektu je typický „kloboukovitý“ tvar s ma-

ximem ležícím mimo střed částice a lokálním minimem ve středu příčného průřezu.

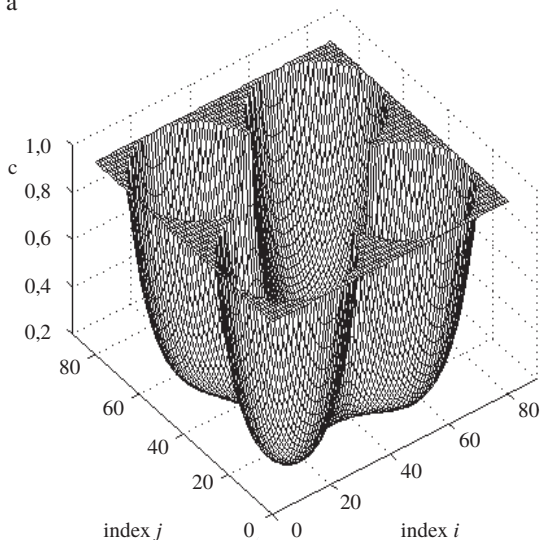
### 3. Vliv vnější difuze na účinnost tvarované částice katalyzátoru

Při řešení výše diskutovaného modelu popisujícího vliv vnitřní difuze na účinnost a selektivitu tvarovaných částic katalyzátoru byl zanedbán vliv vnější difuze na tvorbu kon-



Obr. 5. Závislost selektivity v systému následných reakcí na Thieleho modulu výchozí reakce; 1 – váleček, 2 – čtyřlístek, 3 – třílístek, 4 – hvězda s otvorem; izotermní částice,  $m_1 = m_2 = 1$ , poměr rychlostních konstant  $k_1/k_2 = 1$

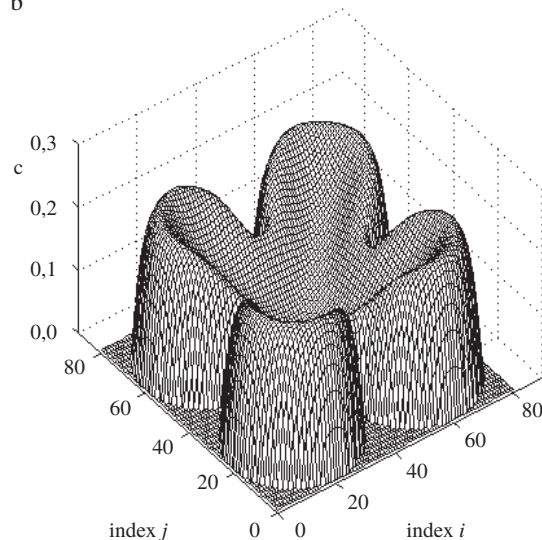
a



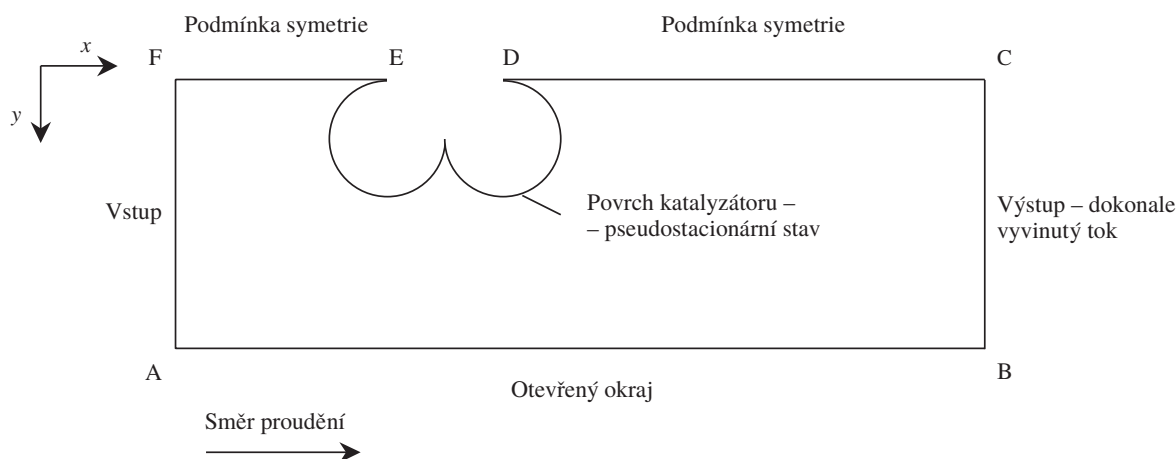
centračních a teplotních gradientů v okolí částice. V případě tvarovaných částic katalyzátoru je výpočet těchto gradientů komplikován nepravidelností tvaru částic. Rychlost proudění tekutiny obtékající takovéto částice a tedy gradient koncentrace, resp. teploty se mění v závislosti na poloze na vnějším povrchu částice. Např. v případě tří- či čtyřlístkové částice lze očekávat, že intenzita proudění bude vyšší na „vrcholech“ lístků a nižší v „zářezech“ mezi jednotlivými lístky příčného průřezu. Pozornost byla proto věnována studiu obtékání tvarované částice katalyzátoru tekutinou s cílem popsat kvantitativně vliv vnější difuze na rychlost povrchové reakce.

Řešen byl dvojrozměrný nestacionární izotermní model proudění viskózní, nestlačitelné tekutiny kolem jediné izolované částice katalyzátoru, na jejímž povrchu probíhá povrchová reakce prvního řádu. Model je tvořen Navierovými-Stokesovými rovnicemi<sup>16</sup> doplněnými rovnicí kontinuity v kombinaci s látkovou bilancí reaktantu. Řešen byl transformovaný model využívající konceptu vířivosti a proudové funkce<sup>17</sup>. Model byl doplněn příslušnými okrajovými podmínkami, které jsou společně s tvarem bilancované oblasti schematicky znázorněny na obr. 7. Předpokládán byl symetrický tok kolem částice s osou symetrie kolmou na axiální osu symetrie částice. Tento zjednodušující předpoklad je možné přijmout<sup>18</sup> pouze v případě nízkých hodnot Reynoldsova čísla  $Re < 500$ , tedy v případě laminárního proudění. Model byl doplněn vhodnými počátečními podmínkami. Model byl řešen metodou sítí s konstantním integračním krokem v obou prostorových souřadnicích. Nepravidelný okraj částice katalyzátoru byl i v tomto případě aproximován schodovitou funkcí. Modelováno bylo obtékání válcové částice katalyzátoru a čtyřlístkové částice pro dvě různé orientace částice vůči směru proudění. Pro řešení parabolických parciálních diferenciálních rovnic modelu byla použita explicitní metoda, eliptická rovnice obsažená v modelu byla řešena Jacobiho iteračním algoritmem. Výpočet byl ukončen po dosažení ustáleného stavu charakterizovaného dosažením minimální požadované změny koncentrace, vířivosti a proudové funkce během jednoho časového kroku.

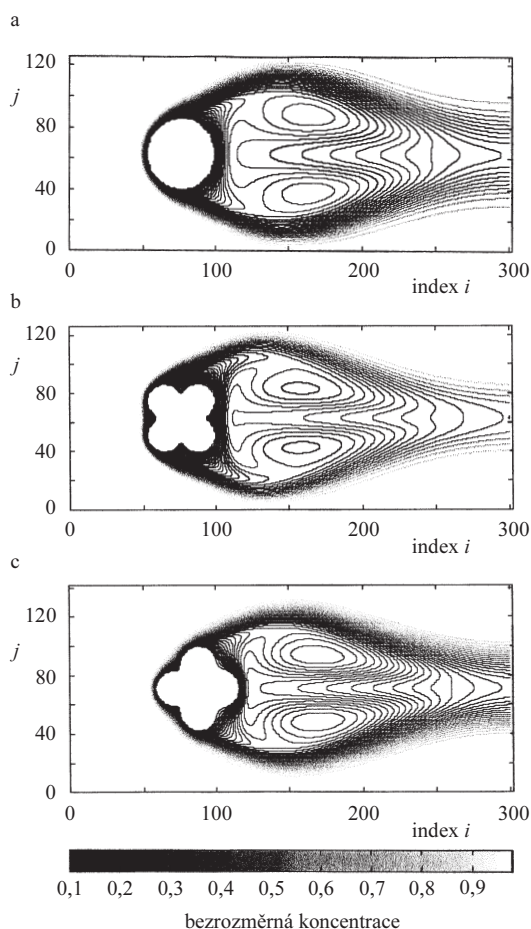
b



Obr. 6. Koncentrační pole výchozího reaktantu (a) a meziproductu (b) v izotermní čtyřlístkové částici katalyzátoru; následné reakce,  $\Phi_1 = \Phi_2 = 7$ ,  $m_1 = m_2 = 1$ ,  $k_1/k_2 = 1$



Obr. 7. Tvar bilancované oblasti a okrajové podmínky použité při modelování obtékání částice katalyzátoru s příčným průřezem ve tvaru čtyřlístku



Obr. 8. Stacionární koncentrační pole v okolí částic katalyzátoru obtékávaných tekutinou;  $Re = 100$ ,  $Sc = 1$ ,  $\Phi_S = 10$ ,  $t = 50$

Model byl řešen pro různé kombinace parametrů modelu, kterými jsou Reynoldsovo číslo  $Re$ , Schmidtovo číslo  $Sc$  a reakční parametr  $\Phi_S$ , který je analogií Thieleho modulu použitého v předchozím textu věnovaném problematice vnitřní difuze.

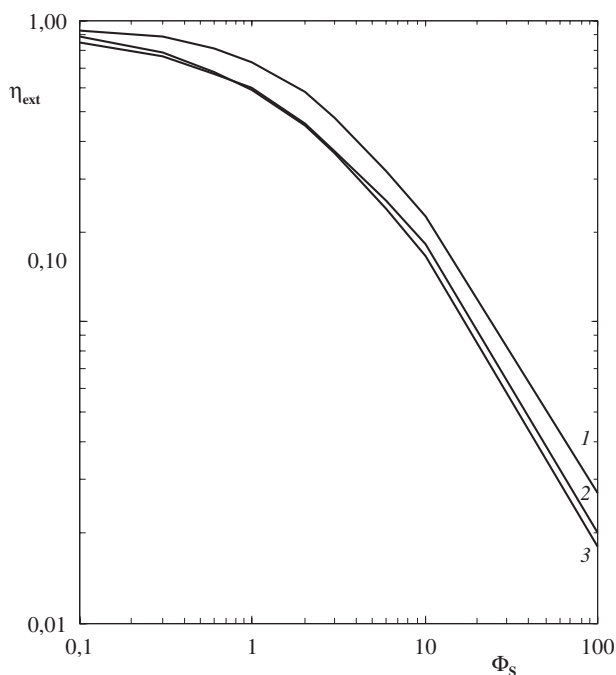
Účinnost částice byla popsána hodnotou účinnostního faktoru vnější difuze definovaného jako poměr střední rychlosti povrchové reakce ku hypotetické rychlosti reakce při koncentraci na vstupu do bilancované oblasti:

$$\eta_{\text{ext}} = r_s / r_s^0$$

Stacionární pole koncentrace v okolí válcové částice katalyzátoru a v okolí čtyřlístkové částice pro její dvě různé orientace vůči směru proudění jsou zachycena na obr. 8. Patrná je existence vírů vznikajících při dané intenzitě proudění za částicemi. Na obr. 8b, 8c znázorňujících koncentrační pole v okolí čtyřlístkové částice je dobře patrná existence oblastí s nízkou koncentrací v „zářezích“ mezi jednotlivými lístky příčného průřezu. Špatná dostupnost těchto míst a nízká intenzita proudění v těchto „zářezích“ je příčinou nižší účinnosti čtyřlístkové částice katalyzátoru v porovnání s částicí válcovou, jak bude ukázáno níže.

Na obr. 9 je v logaritmických souřadnicích vynesena závislost hodnoty účinnostního faktoru vnější difuze na reakčním parametru  $\Phi_S$ . Porovnává se zde účinnost válcové částice katalyzátoru s účinností čtyřlístkové částice shodného charakteristického rozměru při dvou různých orientacích částice vůči směru proudění. Křivky účinnostního faktoru vnější difuze mají shodný charakter s křivkami účinnostního faktoru vnitřní difuze, které byly získány při studiu vlivu vnitřní difuze na rychlost jednoduché reakce probíhající v izotermní částici (viz obr. 2). Účinnostní faktor vnější difuze se blíží jedné v oblasti nízkých hodnot reakčního parametru  $\Phi_S$  (kinetická oblast), pro vysoké hodnoty reakčního parametru se křivka účinnostního faktoru asymptoticky blíží k nule. Na studovaném intervalu hodnot reakčního parametru  $\Phi_S$  vykazují válcové částice vyšší účinnost v porovnání se čtyřlístkovou částicí při obou směrech proudění. Rozdíl mezi účinností válcových a čtyřlístkových částic v difuzní oblasti činí cca 40 % rel. Tato diference v účinnosti je způsobena existencí pro proudění obtížně dostupných „zářezů“ v příčném průřezu čtyřlístkové částice katalyzátoru.

Vliv hodnoty Reynoldsova kritéria na účinnost tvarovaných částic katalyzátoru je znázorněn na obr. 10. Vynesena je zde závislost účinnostního faktoru vnější difuze na hodnotě Reynoldsova čísla při konstantní hodnotě Schmidtova čísla



Obr. 9. Závislost účinnostního faktoru vnější difuze na hodnotě reakčního parametru  $\Phi_s$ ; 1 – váleček, 2 – čtyřlístek (osa symetrie proudění protíná lístek příčného průřezu), 3 – čtyřlístek (osa symetrie proudění protíná „zářez“ mezi lístky); stacionární stav,  $Re = 100$ ,  $Sc = 1$

$Sc = 1$  a reakčního parametru  $\Phi_s = 10$ . Hodnota účinnostního faktoru roste s rostoucí hodnotou Reynoldsova čísla. Důvodem je vznik vírů za obtékanou částicí a zúžení oblasti se sníženou koncentrací v bezprostředním okolí částice katalyzátoru. Na studovaném intervalu Reynoldsova čísla  $Re = 10$ – $200$  byla opět pozorována vyšší účinnost válcové částice ve srovnání se čtyřlístkovou částicí shodného charakteristického rozměru.

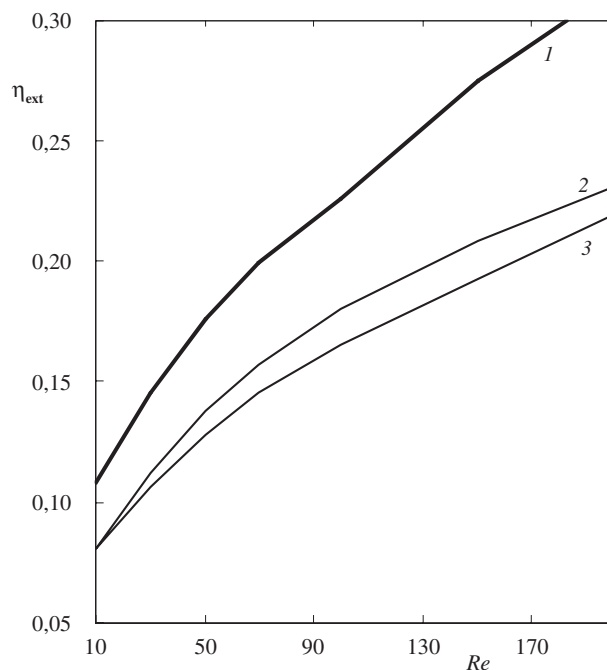
#### 4. Závěr

Tvarováním částice katalyzátoru je možné snížit míru uplatnění vlivu vnitřní difuze na rychlost a selektivitu v systému reakcí bez nutnosti redukce velikosti částic spojené se zvýšením tlakové ztráty pevného katalytického lože. Rozdíly v účinnosti a selektivitě částic jednotlivých tvarů jsou přitom výrazné především v difuzní oblasti. Použití částic katalyzátoru netradičního tvaru může mít naopak negativní vliv na účinnost katalyzátoru za podmínek vlivu vnější difuze. Matematické modely řešené v této práci byly značně zjednodušeny a spočtená data se tak mohou značně lišit od chování reálných katalyzátorů používaných v průmyslových reaktorech. Získané poznatky však umožňují kvantitativní porovnání účinnosti tvarovaných katalyzátorů za zvolených modelových podmínek.

Celková účinnost katalyzátoru je součinem faktorů účinnosti vnitřní a vnější difuze:

$$\eta_c = \eta \eta_{\text{ext}}$$

V třífázových reaktorech je navíc účinnost katalyzátoru ovlivňována intenzitou smočení vnějšího povrchu částic ka-



Obr. 10. Závislost účinnostního faktoru vnější difuze na hodnotě Reynoldsova čísla; 1 – váleček, 2 – čtyřlístek (osa symetrie proudění protíná lístek příčného průřezu), 3 – čtyřlístek (osa symetrie proudění protíná „zářez“ mezi lístky); stacionární stav,  $Sc = 1$ ,  $\Phi_s = 10$

palinou. Celková účinnost částice katalyzátoru daného tvaru tak může v závislosti na rychlosti reakce a vnitřní difuze, režimu proudění a intenzitě smočení katalytického povrchu nabývat rozličných hodnot. Vzhledem k tomu je výběr vhodného tvaru a velikosti částic katalyzátoru optimalizačním problémem vyžadujícím experimentální ověření.

#### S y m b o l y

$C^o$	koncentrace při vnějším povrchu, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$
$D_e$	efektivní difuzní koeficient, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$D_{AB}$	difuzní koeficient reaktantu A v rozpouštědle B, $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
$E_a$	aktivační energie reakce, $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
$k^o$	rychlostní konstanta při teplotě $T^o$ , $\text{mol}^{1-m} \cdot \text{m}^{3m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}_{\text{kat}}^{-1}$
$k_s$	rychlostní konstanta povrchové reakce, $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
$m$	reakční řád, –
$R$	univerzální plynová konstanta, $8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
$r$	rychlost reakce, $\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$r^o$	rychlost reakce na vnějším povrchu částice, $\text{mol} \cdot \text{g}_{\text{kat}}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$r_s$	rychlost povrchové reakce, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
$r_s^o$	rychlost povrchové reakce při koncentraci na vstupu do bilancované oblasti, $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
$Re = R_p U^o / \nu$	Reynoldsovo číslo, –
$R_p$	charakteristický rozměr částice, m
$S = r_1 / (r_1 + r_2)$	selektivita následných reakcí, –

$Sc = v/D_{AB}$	Schmidtovo číslo, –
$T^o$	teplota při vnějším povrchu částice, K
$t = \tau U^o/R_p$	bezrozměrný čas, –
$U^o$	rychlost proudění na vstupu do bilancované oblasti, $m \cdot s^{-1}$
$\beta = (\Delta H_r D_e C^o)/(\lambda_e T^o)$	parametr reakčního tepla, –
$\Delta H_r$	reakční entalpie, $J \cdot mol^{-1}$
$\Phi = R_p (k^o (C^o)^{m-1}/D_e)^{0.5}$	Thieleho modul, –
$\Phi_s = R_p k_s/D_{AB}$	reakční parametr, –
$\gamma = E_a/(RT^o)$	bezrozměrná aktivační energie, –
$\eta$	účinnostní faktor vnitřní difuze, –
$\eta_c$	celková účinnost částice katalyzátoru, –
$\eta_{ext}$	účinnostní faktor vnější difuze, –
$\lambda_e$	efektivní tepelná vodivost, $W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$
$\nu$	kinematická viskozita, $m^2 \cdot s^{-1}$
$\rho_a$	zdánlivá hustota katalyzátoru, $kg_{kat} \cdot m^{-3}$
$\tau$	čas, s

Autoři děkují Grantové agentuře ČR za finanční podporu výzkumu (grant č. 104/96/0453). Práce byla rovněž podpořena v rámci výzkumného záměru CEZ: MSM-223100001.

## LITERATURA

1. Moyse B. M.: Oil Gas J. 82 (Dec. 31), 164 (1984).
2. Hanika J., Martinec J., Dropka N.: Chem. Listy 90, 873 (1996).
3. Pereira C. J., Cheng W. C., Beeckman J. W., Suarez W.: Appl. Catal. 42, 47 (1988).
4. Hanika J.: Collect. Czech. Chem. Commun. 55, 2161 (1990).
5. Dropka N., Hanika J.: Congress EUROACAT-II (Maas-tricht 1995), Book of Abstracts, str. 85.
6. Cooper B. H., Donniss B. B. L., Moyse B.: Oil Gas J. 84 (Dec.8), 39 (1986).
7. Hanika J., Dropka N., Martinec J., Kubíček M.: Hem. Ind. 50, 521 (1996).
8. Aris R.: *The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts*. Clarendon Press, Oxford 1975.

9. Hanika J., Dropka N., Kubíček M.: Collect. Czech. Chem. Commun. 61, 564 (1996).
10. Mukkavilli S., Tavlarides L., Wittmann C. V.: Chem. Eng. Sci. 42, 27 (1987).
11. Wohlfahrt K.: Chem. Eng. Sci. 37, 283 (1982).
12. Kubíček M.: *Numerické algoritmy řešení chemicko-inženýrských úloh*. SNTL, Praha 1983.
13. Rektorys K.: *Přehled užité matematiky*, 4. vydání. SNTL, Praha 1981.
14. Martinec J., Hanika J.: Collect. Czech. Chem. Commun. 62, 223 (1997).
15. Hlaváček V., Kubíček M., Marek M.: J. Catal. 15, 17 a 31 (1969).
16. Wendt J. F., Anderson J. D., Degrez G., Dick E.: *Computational Fluid Dynamics: An Introduction*, 2. vyd. Springer-Verlag, Heidelberg 1996.
17. Roache P. J.: *Computational Fluid Dynamics*. Hermosa, Albuquerque 1985.
18. Susumu Kotake, Kunio Hijikata, Toru Fusegi: *Numerical Simulations of Heat Transfer and Fluid Flow on a Personal Computer (Transport Processes in Engineering Series)*, sv. 3. Elsevier, Amsterdam 1993.

**J. Martinec and J. Hanika** (Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague): **The Effect of the Particle Shape and Transport Phenomena on Catalyst Activity**

The paper deals with simulation of a simultaneous reaction and diffusion in an isothermic or non-isothermic shaped catalyst particle under conditions of the internal diffusion influence. The effect of external diffusion on the rate of a surface reaction occurring on the fluid-locked shaped catalyst particle was studied theoretically. Shaped catalysts with a cross-section shape of four- or three-leafed clover, utilized mainly in the processing of oil products, show an advantageous ratio of the external particle surface to its volume. In their use, the reaction rate and selectivity are less influenced by transport phenomena in comparison with spherical or cylindrical catalytic particles of comparable size.



# ŘÍZENÍ STRUKTURY OXIDU TITANIČITÉHO METODOU SOL-GEL POMOCÍ INVERZNÍCH MICEL

PETR KLUSOŇ a PETR KAČER

Ústav organické technologie, Fakulta chemické technologie,  
Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28  
Praha 6

Věnováno prof. Ing. Josefu Paškovi k 70. narozeninám

Došlo dne 31.III.2000

Klíčová slova: metoda sol-gel, sol-gel v prostředí inverzních micel, fotoaktivita oxidu titaničitého, nanostrukturované tenké vrstvy TiO<sub>2</sub>

## 1. Úvod

Částice kovových oxidů připravených metodou sol-gel zpravidla vykazují značnou strukturní a fázovou uniformitu<sup>1</sup>. Nejrozšířenější variace metody sol-gel bývá spojována s hydrolyzou kapalných kovových alkoxydů<sup>2,3</sup>. Výchozí alkoxyd je transformován (hydrolyza a polykondenzace) na polymerní gel<sup>1,4,5</sup> obsahující zesíťované řetězce –O–kov–O–. Vlastnosti gelu a konečného produktu (kovového oxidu) do značné míry závisejí na uspořádání a kinetice gelace. Struktura kovového oxidu je určována i způsobem, jakým se dále zpracovává polymerní gel. Je-li produktem oxid titaničitý (ve formě anatasu) lze, vzhledem k jeho fyzikálně-chemickým vlastnostem, uvažovat o celé řadě specifických aplikací. Jejich praktická realizovatelnost však závisí na parametrech a mikrostruktuře připraveného materiálu. Právě metoda sol-gel může vést k TiO<sub>2</sub> se značně vysokým povrchem, velmi malými částicemi uniformní velikosti a tvaru, s definovanou mesoporézní strukturou a úzkou distribucí. Polymerní gely lze v počáteční fázi gelace nanášet i na povrch vhodného nosiče (křemen, sklo) a připravit tak transparentní tenké vrstvy o tloušťce (v závislosti na počtu potahovacích cyklů a složení gelu) od několika nm do několika mikrometrů<sup>6,7</sup>. Převážná většina aplikací oxidu titaničitého vychází z jeho polovodičových vlastností<sup>8-11</sup>. Jestliže částice TiO<sub>2</sub> absorbuje foton (v případě anatasu záření s vlnovou délkou kratší než  $\lambda = 365$  nm) dojde k přeskočení elektronu z valenčního pásu přes zakázané pásmo do pásma vodivostního<sup>12</sup>. Fotoexcitovaný elektron s redukčními vlastnostmi za sebou (ve valenčním pásu) zanechává elektronovou vakanci (elektronovou díru), která má silné oxidační účinky<sup>4,12</sup>. Fotoaktivní oxid titaničitý se používá ve formě tenkých vrstev, nanostrukturovaných membrán, vláken, lamel, uniformních koloidních částic, atd. v palivových článcích, fotovoltaických článcích, jako koloidní nebo tenkovrstvé transparentní elektrody a mikroelektrody (např. Grätzelova cela) v elektrochemii a elektrokatalýze, v mikrooptice a elektrooptice a jako fotoaktivní oxidační nebo redukční katalyzátor pro reakce v plynné i kapalně fázi<sup>1,3,4,6-26</sup>.

## 2. Oxid titaničitý metodou sol-gel v inverzně micelárním prostředí

Nejpoužívanějším alkoxydem pro přípravu částic<sup>1</sup> TiO<sub>2</sub> metodou sol-gel bývá tetraisopropoxid titaničitý (TIOP). Tato sloučenina, stejně jako většina ostatních alkoxydů tranzitních

Obr. 1. Schematické znázornění inverzní micely surfaktantu Triton X-100 v cyklohexanu s nízkým molárním poměrem voda/surfaktant

Obr. 2. Schematické znázornění inverzní micely surfaktantu Triton X-100 v cyklohexanu s vysokým molárním poměrem voda/surfaktant

Obr. 3. SEM mikrografie surového gelu<sup>41</sup>

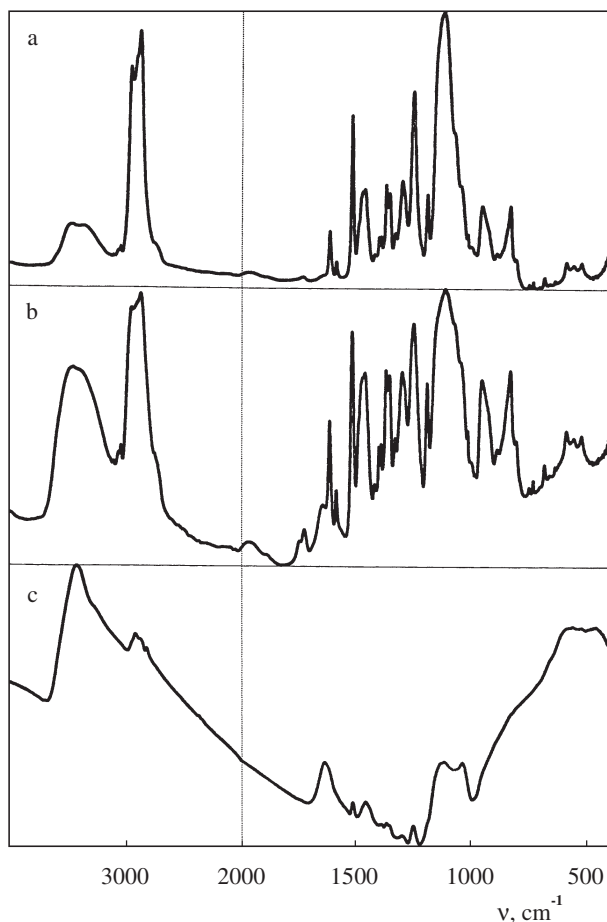
kovů, rychle hydrolyzuje za vzniku sraženiny, a to i v přítomnosti vzdušné vlhkosti<sup>1,4,26-28</sup>. Protože částice tvořící sraženinu jsou velké a strukturně nehomogenní je účelné tento proces omezit a výrazně zpomalit ve prospěch polykondenzace<sup>1,7</sup>. Ve srovnání s jinými postupy<sup>6,13,22,25,29-31</sup> je zvláště vhodná tzv. metoda sol-gel řízená přítomností inverzně uspořádané micely vhodného surfaktantu, v angličtině zpravidla uváděná<sup>1,7,27,32</sup> pod označeními „the surfactant mediated sol-gel method“ nebo „sol-gel with surfactant templating“. Tento postup umožňuje značnou kontrolu kinetiky hydrolyzy (omezená dostupnost molekul vody) a je možné i vhodnou volbou struktury surfaktantu a složením reakční směsi ovlivňovat tvar, velikost a strukturu výsledných částic. Malé (definované) množství vody obsažené uvnitř inverzní micely (agregát složený z molekul surfaktantu, jehož hydrofilní řetězce směřují dovnitř micely) slouží k hydrolyze TIOP v omezeném rozsahu a v prostoru přesně určeném typem molekuly povrchově aktivní látky a strukturou jimi tvořené inverzní micely. Převažující fází je organické nepolární rozpouštědlo (např. cyklohexan), které nemůže s molekulami vody výrazněji soutěžit v solvaci hydrofilních skupin tenzidu. S postupující gelací vznikají částice s velikostí, tvarem a strukturou danými vlastnostmi surfaktantu (micely) a molárním poměrem voda/surfaktant<sup>1,7</sup>. Tvar částic se v závislosti na tvaru prostoru vymezeného pro gelaci uvnitř micely může lišit<sup>1,33,34</sup> od monodisperzních koulí o velikosti několika nm až po dlouhé částice s vysokým stupněm prostorové orientace (např. lamelární uspořádání). Hodnota zmíněného poměru voda/surfaktant ovlivňuje nejenom kinetiku gelace, ale i tvar vznikajících částic. Obrázek 1 znázorňuje schematicky případ, kdy je molární poměr voda/surfaktant tak nízký, že molekuly vody jsou aso-

Obr. 4. SEM mikrografie tenké vrstvy TiO<sub>2</sub> na povrchu křemenné destičky<sup>41</sup>

ciovány pouze s koncovými skupinami hydrofilního řetězce. Ve druhém případě (obrázek 2) jsou solvatovány všechny hydrofilní skupiny polyoxyethylenového řetězce. Navzdory tomu, že oba obrázky představují pouze schematické znázornění a v žádném případě nevystihují uspořádání skutečné micely, jsou na těchto příkladech rozdílné prostory vymezené pro hydrolyzu dobře patrné. Micely (nereálně nízké agregační číslo) jsou v obou schématech tvořeny molekulami neionogenního surfaktantu Triton X-100<sup>35-39</sup> v cyklohexanu.

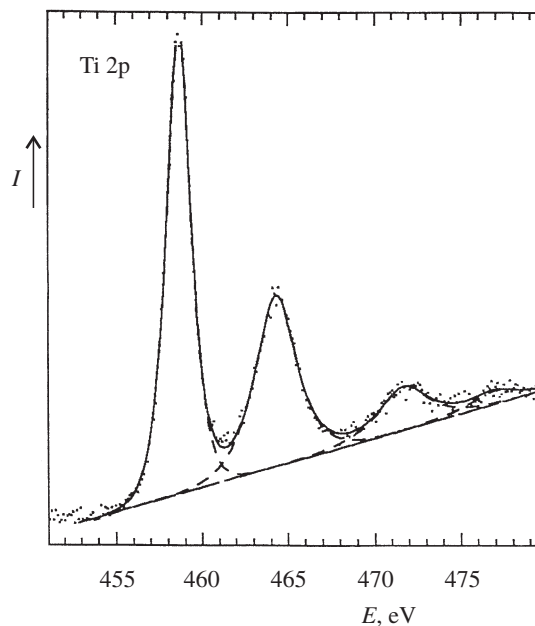
Tato sloučenina se sumárním vzorcem C<sub>33</sub>H<sub>60</sub>O<sub>10,5</sub> obsahuje ve své molekule dlouhý polyoxyethylenový řetězec zakončený hydroxylovou skupinou. Při hodnotách<sup>34,40</sup> molárního poměru voda/surfaktant  $R = 0$  až 1 jsou molekuly vody přednostně asociovány s koncovou hydroxyskupinou. Teprve při vyšších hodnotách dochází k postupné solvaci i dalších skupin v hydrofilní části molekuly. Micela tohoto surfaktantu (netvoří sférické micely) má zdánlivý hydrodynamický průměr spočítaný pro sférické částice ze Stokesovy a Einsteinovy rovnice<sup>34,40</sup> přibližně  $D_h \sim 61,0$  nm při  $R \sim 1$  (303 K) s agregačním číslem asi 40.

Některé vlastnosti surového gelu jsou dobře patrné<sup>41</sup> z obrázku 3. Gel usušený ve vakuu při teplotě 372 K se vyznačuje značnou transparentností a homogenitou povrchu. To vše jsou vlastnosti nezbytné pro přípravu tenkých transparentních vrstev s minimálním rozsahem povrchových defektů. Příkladem je vysoce transparentní tenká vrstva o tloušťce asi ~120 nm připravená opakovaným namáčením (dip coating) křemenné destičky v gelujícím roztoku (počáteční fáze) na obrázku 4 (po termickém zpracování). Surové amorfní gely se dále upravují tak, aby byl získán TiO<sub>2</sub> se strukturou anatasu. Tato krystalo-



Obr. 5. IR spektra čistého surfaktantu Triton X-100 (a), typického surového gelu (b) a gelu po superkritické extrakci (c)<sup>41</sup>

grafická fáze je totiž na rozdíl od rutilu, brookitu a amorfni formy výrazně fotoaktivní, což souvisí s vysokou (ireverzibilní) hydroxylací povrchu. Nejjednodušším způsobem je termické zpracování<sup>1,7,27,32,33</sup>, při kterém dojde k rozkladu organického podílu a zároveň, při vhodné zvolené teplotě, ke vzniku elementárních krystalitů anatasu. Teplotní meze fázových přechodů mezi amorfni formou, anatasem a rutilem jsou dosti široké a závisí též na zvoleném teplotním gradientu a na fyzikálně chemických vlastnostech prekurzoru. Přímé termické zpracování má řadu úskalí. Jsou to především značný rozsah krystalizace a ztráta mikrostruktury<sup>11,18,20,21,29,30</sup> při teplotách nutných pro totální rozklad organického podílu. Tuto skutečnost můžeme opět dokumentovat<sup>41</sup> na příkladu částic gelu připraveného v prostředí inverzní micely surfaktantu Triton X-100. Gel zpracovaný při teplotě 473 K je amorfni (pseudoamorfni) a jeho specifický povrch určený metodou BET činí 487 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Při teplotě 723K je struktura anatasu již dobře patrná s  $S(\text{BET}) = 679 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Ovšem, jak bylo prokázáno<sup>41</sup> termogravimetrickou analýzou a hmotnostní spektrometrií, teplota nutná pro totální rozklad surfaktantu je asi 923 K. Při této teplotě stále ještě nedochází ke vzniku rutilu, ale hodnota specifického povrchu je již výrazně nižší právě vzhledem ke značnému rozsahu krystalizace. Rutil se objevuje jako fázová příměs při teplotě 1023 K, a při teplotě 1123 K jde



Obr. 6. XPS spektrum linky Ti 2p (cit.<sup>41</sup>) (intenzita  $I$  proti vazebné energii  $E$ )

již o fázi převažující. Hodnota  $S(\text{BET})$  při této teplotě činí pouhých 187 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

### 3. Využití superkritické extrakce

V této souvislosti se jako vhodná metoda pro výrazné snížení obsahu organických látek ve struktuře gelu před vlastním termickým zpracováním jeví superkritická extrakce<sup>42-44</sup>. Postup založený na využití superkritické tekutiny představuje zajímavý fyzikálně chemický systém. Některé vlastnosti superkritických tekutin, jako např. úplná mísitelnost s permanentními plyny a velikost difuzních koeficientů připomínají standardní plyny, vysoká hustota umožňující rozpouštění celé řady složitých organických látek je spíše vlastností kapalin. Vhodným médiem pro tento proces je superkritický oxid uhličitý (kritický bod -7,4 MPa a 304 K).

Surový gel zpracovaný superkritickou extrakcí oxidem uhličitým se výrazně mění. Dochází k podstatnému snížení obsahu organických látek, což se vizuálně projevuje přeměnou gelu na jemný prášek (aerogel). Názorně je tato změna doložena<sup>41</sup> IČ spektry na obrázku 5. První z nich představuje spektrum čistého surfaktantu Tritonu X-100, druhé typického surového gelu (sušeného při 372 K) a třetí gelu po superkritické extrakci. „Otisk palce“ surfaktantu v počátečním gelu je evidentní stejně jako výrazné snížení jeho koncentrace v gelu po superkritické extrakci. Ve třetím spektru jsou již patrné intenzivní a široké pásy charakteristické pro Ti–O vibrace (pod 900 cm<sup>-1</sup>). Intenzita a síla těchto pásů je tak výrazná, že poskytuje jasný důkaz existence Ti–O vibrací v důsledku přítomnosti polymerní struktury –Ti–O–Ti–O–Ti–O– nebo oxidu titaničitého.

Analýza<sup>41</sup> XPS spekter povrchů (do hloubky ~5 nm) gelů po superkritické extrakci naznačuje, že hodnoty vazebných energií (pro Ti 2p a O 1s) a struktura Ti 2p spektra jsou

mu termickému rozkladu. První linky (XRD) charakteristické pro anatas se začínají objevovat až při teplotě 773 K a jsou výrazně difuznější než linky pocházející od krystalitů anatasu získaného přímým rozkladem při 723 K. Specifický povrch gelu po superkritické extrakci se pohybuje okolo  $630 \pm 5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , který se po termickém zpracování při 773 K zvyšuje na  $S_{\text{BET}} = 781 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Na obrázku 8 jsou srovnány<sup>41</sup> dvě adsorpční izotermy  $\text{N}_2$  změřené při 77K na gelu po superkritické extrakci a na  $\text{TiO}_2$  s označením P-25 od firmy Degussa, který patří v současné době k nejrozšířenějším foto-oxidačním katalyzátorům na bázi anatasu. Plocha povrchu materiálu P-25 činí<sup>45</sup>  $47,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Ze srovnání obou izoterem je zřejmé, že disperzita superkriticky extrahovaného gelu je extrémně vysoká.

#### 4. Závěr

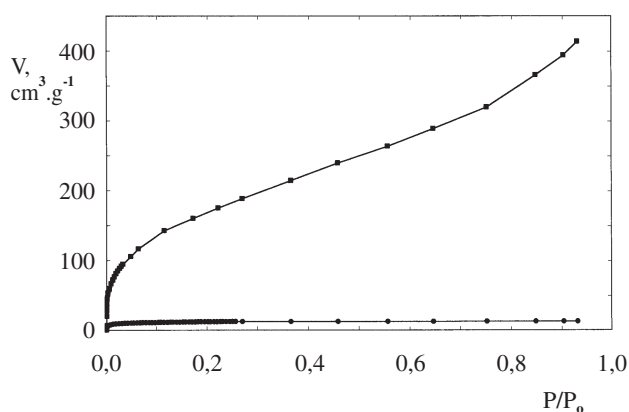
Metoda sol-gel vedená v prostředí inverzní micely doplněná superkritickou extrakcí představuje perspektivní postup pro přípravu oxidu titaničitého s mimořádně vysokým povrchem a s definovatelnou (nastavitelnou) mikrostrukturou. Výsledkem je kvalitativně nový materiál zcela odlišný ve svých fyzikálně chemických vlastnostech od v současnosti běžně používaného  $\text{TiO}_2$ . Tyto vlastnosti představují výrazné rozšíření jeho stávajících aplikačních možností.

*Autoři děkují dr. Z. Bastlovi z Ústavu fyzikální chemie J. Heyrovského AV ČR za změření XPS spekter a jejich interpretaci.*

#### LITERATURA

1. Papoutsis D., Lianos P., Yianoulis, Koutsoukos P.: *Langmuir* 10, 1684 (1994).
2. Zhao G., Utsumi S., Kozuka H., Yoko T.: *J. Mater. Sci.* 33, 3655 (1998).
3. Fendler J. H.: *Curr. Opin. Colloid Surface Sci.* 1, 202 (1996).
4. Lopez T., Sanchez E., Bosch P., Meas Y., Gomez R.: *Mater. Chem. Phys.* 32, 141 (1992).
5. Peres-Durand S., Rouviere J., Guizard C.: *Colloids Surf., A* 98, 251 (1995).
6. Tada H., Tanaka M.: *Langmuir* 13, 360 (1997).
7. Stathatos E., Lianos P., DelMonte F., Levy D., Tsiourvas D.: *Langmuir* 13, 4295 (1997).
8. Pelizzetti E., Minero C., Borgarello E., Tinucci L., Serpone N.: *Langmuir* 9, 2995 (1993).
9. Rivera A. P., Tanaka K., Hisanaga T.: *Appl. Catal., B* 3, 37 (1993).
10. Lichtin N. N., Avudaitchai M.: *Res. Chem. Intermed.* 20, 755 (1994).
11. Ohtani B., Ogawa Y., Nishimoto S.: *J. Phys. Chem.* 101, 3746 (1997).
12. Ferry J. L., Glaze W. H.: *Langmuir* 14, 3551 (1998).
13. Anderson C., Bard A. J.: *J. Phys. Chem.* 99, 9882 (1995).
14. Ohko Y., Fujishima A., Hashimoto K.: *J. Phys. Chem.* 102, 1724 (1998).
15. Matthews R. W.: *J. Phys. Chem.* 91, 3328 (1987).
16. Muggli D. S., Lowery K. H., Falconer J. L.: *J. Catal.* 180, 111 (1998).

Obr. 7. SEM mikrografie tenké vrstvy gelu po superkritické extrakci na povrchu PVA folie<sup>41</sup>



Obr. 8. Adsorpční izotermy dusíku změřené na povrchu gelu (■) po superkritické extrakci a na povrchu (●) oxidu titaničitého P-25 (cit.<sup>41</sup>)

analogické s hodnotami ( $E_{\text{B}} = 458,6 \text{ eV}$ ) a strukturou spektra anatasu (obrázek 6). To naznačuje, že v rámci struktury aerogelu, který nebyl teplotně zpracováván se již vyskytuje tetrahedrální forma oxidu titaničitého organizovaná do struktury identické s anatasem. Význam tohoto závěru je značný, neboť by v případě přítomnosti fotoaktivního anatasu bez potřeby výraznější teplotní úpravy bylo možné použít jako nosiče tenkých vrstev i teplotně málo odolné plastické hmoty. Příklad<sup>41</sup> gelu naneseného na povrchu PVA folie a zpracovaného superkritickou extrakcí je ukázán na obrázku 7.

Gely po superkritické extrakci zpracované termicky jsou odolnější<sup>41</sup> ke krystalizaci než surové gely podrobené přímé-



17. Ohya Y., Saiki H., Tanaka T., Takahasi Y.: *J. Am. Ceram. Soc.* 79, 825 (1996).
18. Xu Q., Anderson M. A.: *J. Am. Ceram. Soc.* 76, 2095 (1995).
19. Shin H., De Guire M. R., Heuer A. H.: *J. Appl. Phys.* 83, 3311 (1998).
20. Suresh C., Biju V., Mukundan P., Warriar K. G. K.: *Polyhedron* 17, 3131 (1998).
21. Tsai S. J., Cheng S.: *Catal. Today* 33, 227 (1997).
22. Yoko T., Hu L., Kozuka H., Sakka S.: *Thin Solid Films* 283, 188 (1996).
23. Vinodgopal K., Hotchandani S., Kamat P. V.: *J. Phys. Chem.* 97, 9040 (1993).
24. Terabe K., Kato K., Miyazaki H., Yamaguchi S., Imai A., Iguchi Y.: *J. Mater. Sci.* 29, 1617 (1994).
25. Pelizzetti E., Minero C., Borgarello E., Tinucci L., Serpone N.: *Langmuir* 9, 2995 (1993).
26. Fernandez A., Lassaletta G., Jimenez V. M., Justo A., Gonzales-Felipe A. R., Herrmann J. M., Tahiri H., Ait-Ichou Y.: *Appl. Catal.*, B 7, 49 (1995).
27. Peres-Durand S., Rouviere J., Guizard C.: *Colloids Surf.*, A 98, 251 (1995).
28. Puccetti G., Leblanc R. M.: *J. Phys. Chem. B* 102, 9002 (1998).
29. Keddie J. L., Braun P. V., Giannelis P.: *J. Am. Ceram. Soc.* 77, 1592 (1994).
30. So W. W., Park S. B., Moon S. J.: *J. Mater. Sci. Lett.* 17, 1219 (1998).
31. Imai H., Hirashima H., Awazu K.: *Thin Solid Films* 351, 91 (1999).
32. Fujii H., Ohtaki M., Eguchi K.: *J. Am. Chem. Soc.* 120, 6832 (1998).
33. Herrmann J. M., Tahiri H., Ait-Ichou Y., Lassaletta G., Gonzales-Felipe A. R., Fernandez A.: *Appl. Catal. B* 13, 219 (1997).
34. Zhu D. M., Feng K. I., Schelly Z. A.: *J. Phys. Chem.* 96, 2382 (1992).
35. Mitsuda K., Kimura H., Murahasi T.: *J. Mater. Sci.* 24, 413 (1989).
36. Brown W., Rymden R., van Stam J., Almgren M., Svensk G.: *J. Phys. Chem.* 93, 2512 (1989).
37. Jha R., Ahluwalia J. C.: *J. Phys. Chem.* 95, 7782 (1991).
38. Anderson B., Olofsson G.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans 1* 84, 4087 (1988).
39. Funasaki N., Hada S., Neya S.: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 62, 1725 (1989).
40. Zhu D. M., Schelly Z. A.: *Langmuir* 8, 48 (1992).
41. Kluson P., Kacer P., Cajthaml T., Kalaji M.: nepublikované výsledky.
42. Bach I., Cole-Hamilton D. J.: *Chem. Commun.* 66, 1463 (1998).
43. Jessop P. G., Hsiao Y., Ikariya T., Novori R.: *J. Am. Chem. Soc.* 118, 344 (1996).
44. Kroscher O., Koppel R. A., Froba M., Baiker A.: *J. Catal.* 178, 284 (1998).
45. Kavan L., Grätzel M., Rathovský J., Zukal A.: *J. Electrochem. Soc.* 143, 394 (1996).

**P. Klusoň and P. Kačer** (*Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Preliminary Specification of the Structure of Photoactive TiO<sub>2</sub> by the Surfactant-Mediated Sol-Gel Method**

Small titania particles with very high surface areas could be generated from titanium(IV) isopropoxide within templates of reverse micelles of a surfactant by the sol-gel method. Aggregates of non-ionic surfactant Triton TX-100 in cyclohexane are given as an example of a suitable reverse micelle environment. Well transparent crude gels obtained by hydrolysis of the initial alkoxide could be decomposed either directly to photoactive anatase or first treated with supercritical fluid extraction to significantly reduce the content of organics in the gel structure. The effect of temperature on the extent of TiO<sub>2</sub> crystallisation is discussed. A synthetic route to the anatase form of TiO<sub>2</sub> with a very high specific surface area and a well developed mesoporous and microporous structure is presented.

## RAFINACE C4 FRAKCE LINEÁRNÍCH ALFA-OLEFINŮ

VRATISLAV HLUBUČEK, BOHUSLAV KUKLÍK  
a OTAKAR ZDEBSKI

Spolana a.s., Neratovice

Věnováno prof. Ing. Josefu Paškovi, DrSc. k 70. narozeninám

Došlo dne 17.II.2000

Katalytická syntéza lineárních alfa-olefinů (LAO) vychází z ethyleny a poskytuje relativně čisté a selektivní produkty. Používají se jako výchozí surovina k široké škále produktů od detergentů, syntetických olejů, papírenských klíždil až po vrtné kapaliny při těžbě ropy. Nízké frakce C4 a C6 se používají při kopolymerační výrobě polyethylenu. A to je i případ spolanské C4 frakce LAO. Řadu let se prodávala, tak jak byla produkována, tedy až s 70 ppm butadienu. Před čtyřmi lety to však najednou začalo vadit. Některé firmy totiž byly schopny dodávat but-1-en s nižším obsahem butadienu a proč toho tedy nevyužít? Každý technolog rád kývne, když jde o snížení obsahu nežádoucí příměsi. Dnes se již těžko dozvíme, zda hlavní důvody byly opravdu technologické nebo šlo spíše o obchodní konkurenční boj. Obchodníci avizovali akutní nebezpečí ztráty trhů a žádali urychlené řešení rafinace C4 frakce a snížení obsahu butadienu někam do rozmezí 20–30 ppm. Tato frakce je více než 99 hm.% but-1-enem a kromě zmíněného butadienu obsahuje cca 0,15 % butanu a řádově desetinu procenta *cis*- a *trans*-butenů. Úkol tedy zněl z každého milionu molekul odstranit co nejvíce z těch sedmdesáti butadienových a přitom neublížit tomu takřka milionovému zbytku. Ostatně obchodníci jsou takto zvyklí formulovat své požadavky. Začali jsme tedy hledat schůdné způsoby. Rektifikační dělení nepřipadalo v úvahu, protože při relativní těkavosti 1,035 by byla situace horší, než v případě získávání těžké vody. Ani extraktivní rektifikace nebyla tím pravým, nehledě na zanášení další cizí látky, když tržní požadavky jsou tak přísné. Nejprve bylo hledáno v oblasti molekulových sít. Ne, že by řešení bylo technicky zcela neschůdné, ale nevyházela ekonomika. Každý separační proces má úměrový charakter. Čím ostřejší dělení nebo čím nižší je koncentrace odstraňované látky, tím větší či víceúrovňový musí být aparát. Proto bylo třeba před konvenční separaci vložit nějakou nelineární transformaci nežádoucí příměsi – butadienu. Touto transformací byla selektivní katalytická hydrogenace butadienu. Ta převede butadien na but-1-en nebo přinejhorším na butan, který již ve směsi obsažen je. Následující rektifikací se pak vylepší složení produktu z hlediska butanu a *cis*- a *trans*-butenů.

Koncepce řešení byla tedy na světě, ale nastala další potíž. Obchodníci požadovali, aby rafinační uzel stál a fungoval nejpozději do roka a půl. Na nějaké poloprovozní ověření nebyl čas. Protože pro tlakové hydrogenace plyných či kapalných složek jsme neměli vybavení, zadali jsme otestování šesti komerčních hydrogenačních katalyzátorů firem Mallinckrodt Chemical Inc., Calsicat (USA), Süd-Chemie A.G., BASF A.G a Leuna Werke A.G. externě do Výzkumného a vývojového centra Chemopetrol Litvínov. To, že musely být

vyrobeny speciální zásobníky pro převoz C4 frakce, byl celkem rutinní problém. Protože se jednalo o trubkový reaktor, kde bylo vždy jen 25 cm<sup>3</sup> katalyzátoru, byl i nástřik C4 frakce malý. A k tomuto malému nástřiku (100–600 g.h<sup>-1</sup>) bylo třeba dávkovat vodík v molárním poměru k obsaženému butadienu (70 ppm) v rozsahu 1,5 až 16. To opět znamenalo k milionu molekul C4 frakce umět připojit cca stovku či tisícovku vodíkových. To vše ještě za zvýšeného tlaku (tedy 0,4–2,4 cm<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> H<sub>2</sub> při 1 MPa). Jediné, co nás utěšovalo, bylo vědomí, že v provozním zařízení už to takový problém nebude. Na nástřikované 2 t.h<sup>-1</sup> C4 frakce je to už docela slušně měřitelné množství vodíku. Pro větší schůdnost byla proto většina testů provedena při ředění vodíku dusíkem na obsah vodíku pod 1 %. Protože v provozní aparatuře se s použitím ředění dusíkem neuvažovalo (nebylo nutné a vadilo by), trvali jsme na závěr na několika potvrzujících pokusech na vybraném katalyzátoru bez použití dusíku s vodíkem předem rozpuštěným v C4 frakci. Naštěstí se předchozí výsledky potvrdily. Měli jsme tedy katalyzátor, který dovedl snížit obsah butadienu v C4 frakci z původních 70 ppm až někam pod 20 ppm, aniž významným způsobem poškodil zbývající složení. Pochopitelně, že v určité míře probíhala i izomerace but-1-enu na but-2-eny, ale její rozsah byl ještě přijatelný.

Nyní přišlo další dilema. Udělat skok ze zkušebního reaktoru s 25 cm<sup>3</sup> katalyzátoru k provoznímu, kde ho bude pár set litrů. Museli jsme na chvíli zapomenout na pokoru k zvětšování měřítka heterogenně katalyzovaných reaktorů. Jen jsme si říkali, že to velké měřítko je pro nás vlastně přívětivé. Veškerý potřebný vodík je schopný se za daných podmínek rozpustit v nástřiku, zejména, když mu pomůžeme statickým směšovačem umístěným v potrubí pár metrů před vstupem do reaktoru. Na lože katalyzátoru pak bude proudit homogenní kapalná směs a nebude se zde vyskytovat trojfázové prostředí. Takže proudění a styk s katalyzátorem bude nakonec homogennější, než v malém zkušebním loži s bublinami dusíku. Také životnost a stabilita aktivity katalyzátoru byly otázkou, na kterou těch pár desítek hodin provozu během testů nemohlo dát relevantní odpověď. Opět jsme se utěšovali, že na rozdíl od klasické C4 frakce, známé z petrochemie, kde se také toho butadienu hydrogenují celá procenta, máme velmi čistou surovinu, prostou všech katalytických jedů. Pro zjednodušení a zlevnění jsme nakonec zvolili koncepci jediného reaktoru. Reaktor jsme navrhli tak, abychom do něho mohli přidat ještě trochu katalyzátoru, pokud by výsledky neodpovídaly výpočtům. I když Spolana vyrábí vodík elektrolýzou, zvolili jsme vzhledem k jeho malé spotřebě svazek tlakových lahví od firmy Linde, protože provádět dosušování a demerkurizaci by se v tak malém množství nevyplatilo.

Teď přišla řada na následnou rektifikační kolonu. Jejím úkolem bylo dočistit reakční směs od přebytečných but-2-enů a snížit obsah butanu, jejichž obsah se mírně zvýšil i v průběhu hydrogenace. I když nejde o nijak exotickou směs, problémem byl v tom, že v té části superdočišťování, kde jsme se pohybovali my, nebyla k dispozici rovnovážná data. Nakonec se sháněla přes přímý telefonát až na Sibiř. Pracovní tlak kolony bylo třeba optimalizovat z hlediska dělení, které se zlepšovalo

s klesajícím tlakem a rozumné teploty v kondenzátoru pro chlazení vodou. Jako vhodný se jevil tlak 500 kPa. V koloně o výšce 45 m a průměru 1,3 m byla použita orientovaná výplň Mellapack od firmy Sulzer.

Realizační fáze probíhala díky zkušenostem pracovníků výstavby a provozu LAO velmi hladce. Jistě k tomu přispěl i zkušený investor Škoda Praha. Část přípojek a základů byla provedena o pravidelné jarní odstávce a hlavní stavba byla realizována v prodloužené podzimní odstávce. Všechny aparátory, kromě tělesa kolony, které vyrobily strojírný Ondřejovice a výplně s distributory od fy Sulzer, byly vyrobeny ve Spolaně v údržbářských dílnách. Velmi zajímavá chvíle přišla, když speciální velkojeřáb usazoval kolonu vyrobenou ze dvou dílů na místo instalace. V té chvíli těm dvěma kaskadérům, co se v podzimním větru snažili houpat se horní díl spojit masivními šrouby s tím spodním, snad nikdo nezavídal. Po ukončení komplexních zkoušek bylo počátkem prosince 1997 přistoupeno k najíždění provozu. Nejprve byla zprovozněna rektifikační kolona, ověřena v režimu pod totálním refluxem, později i v separačním průtočném režimu. Poté bylo přistoupeno k naplnění a aktivaci hydrogenačního katalyzátoru v reaktoru. V průběhu těchto zkoušek se projevíly některé problémy s ventily a ohřívačem plynu, které však byly díky aktivnímu přístupu provozu a výstavby operativně vyřešeny. V pátek 5.12.1997 tak mohlo být přistoupeno k první zkušební hydrogenaci a to pod plným nástříkem 2,8 t.h<sup>-1</sup>. Již za úvodní nízké teploty bylo dosaženo snížení koncentrace butadienu pod 36 ppm. Při dalším režimu po několik dní za teplot 30–45 °C pak dokonce až pod 20 ppm. Stejně důležité bylo, že přitom nedocházelo ve významné míře k nežádoucí izomerizaci but-1-enu a nárůstu butanu. Chemičtí inženýři z odboru inženýrských služeb si konečně mohli zhluboka oddychnout. Velký skok z laboratorního reaktoru s 25 cm<sup>3</sup> katalyzátoru k provoznímu zařízení se vydařil bez ztráty květin, natož zaměstnání.

Od počátku roku 1998 je uzel rafinace C4 frakce LAO v rutinním bezproblémovém provozu. Také aktivita katalyzátoru je stále uspokojivá. Výsledkem této úspěšné investiční akce bylo nejen snížení obsahu butadienu v produkovaném but-1-enu k hranici 20 ppm, ale díky následné separaci i celko-

vé zlepšení jeho kvality. Obsah but-2-enů byl snížen více než 8× a butanu více než 2×. Složení současné obchodní specifikace ilustruje následující tabulka:

Látka	Jednotka	Limit	Typický obsah
But-1-en	min hm. %	min. 99,6	99,9
Butadien	ppm	max. 30	22
But-2-eny ( <i>cis+trans</i> )	max hm. %	max. 0,05	0,02
Butan a isobutan	max hm. %	max. 0,2	0,1

Použití řešení tedy nejen odstranilo nežádoucí butadien, ale díky koloně zlepšilo složení i z hlediska dalších nečistot. Jeho geneze představuje typický příklad ze života, tedy rozhodování za neúplných informací v časovém stresu s hledáním akceptovatelné míry rizika.

A jak souvisí tato problematika s jubileem a celoživotním dílem profesora Paška, jemuž je tento článek i celé číslo časopisu věnováno? Je prostě jeho součástí. Vždycky nás totiž učil logicky myslet a rozlišovat podstatné a důležité od toho ostatního. A o to v životě jde.

**V. Hlubuček, B. Kuklík, and O. Zdebski** (*Spolana Comp. Neratovice*): **Refinement of C4 Fraction of Linear alpha-Olefins**

The paper describes the genesis of a typical industrial investment motivated by process improvement. Traces of butadiene were reduced by selective hydrogenation and further quality improvement was achieved by subsequent rectification. The catalytic process reactor was designed on the basis of bench-scale experiments. There was a setback in obtaining relevant liquid-vapor equilibrium data for the rectification design. This story with a happy ending is a typical example of the decision making based on limited information and accepting a reasonable risk.

## NOMENKLATURA A TERMINOLOGIE

### METROLOGICKÁ TERMINOLOGIE V CHEMII

#### TERMINOLOGICKÁ KOMISE\*

Tato publikace je výsledkem práce terminologické komise, která byla ustavena v roce 1999 Českou společností chemickou a Asociací chemických společností. V komisi jsou rovněž zástupci České společnosti pro biochemii a molekulární biologii.

Terminologickými otázkami metrologie v chemii je třeba se intenzivně zabývat, neboť existují závažné neshody mezi způsobem českých překladů mezinárodních anglických termínů do češtiny, zvolených Českým normalizačním institutem, a praxí chemické veřejnosti v České republice<sup>1</sup>. Je nutno přiznat, že problémy terminologie v chemické metrologii byly zmíněny naposled před více než deseti lety<sup>2</sup>. Závažnost rozdílných přístupů je patrná zvláště při naplňování tří norem ČSN, které byly v posledních letech publikovány, a které jsou překlady norem ISO nebo *Mezinárodního slovníku základních a všeobecných termínů v metrologii*<sup>3</sup>. Jedná se o normy ČSN ISO 3534-1, ČSN ISO 5725-1 až 6 a ČSN 01 0115 (překlad *Mezinárodního slovníku základních a všeobecných termínů v metrologii*).

Jako stěžejní terminologický dokument je považován *International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology* (VIM). Terminologie a překlady tohoto dokumentu do národních verzí jsou pak přejímány do dalších národních norem. Jak v tomto dokumentu, tak ani v žádné ze shora zmiňovaných norem není v národní příloze či jinde jakákoli zmínka odrážející skutečnost, že použitý překlad, odvozený ze zvyklostí fyzikálních měření, se u některých základních termínů zásadně liší od tradičně požívané terminologie v oblasti chemických měření. Česká verze tak předkládá k použití pro chemii nepřijatelný způsob překladu některých základních metrologických termínů. Dále, překlad novější verze ISO 5725 není konzistentní s překladem starší verze (ČSN 01 0251), ve které pro anglický termín *precision* byl použit český ekvivalent „vzájemná shoda“ (!), kdežto v novější verzi je použit termín „shodnost“. Shodnost má ale v českém jazyce jiný význam. V české verzi VIM (ČSN 01 0115) je v poznámce uvedeno, že termín *precision* se nebude překládat, protože to není nutné. Normy ČSN ISO 3534-1 v odstavci 3.11, ČSN ISO 5725-1 v odstavci 3.6 a ČSN ISO 10 012-1 v odstavci 3.6 tento termín definují.

Pro zabezpečení jakosti chemických měření jsou důležité dva anglické termíny, jež tvoří páteř celého strukturovaného systému měření: *trueness* (true value) a *precision*. Termín *accuracy* postupně pozbývá v oblasti měření látkového množství na významu (zasedání ISO/REMCO, Ženeva, 1998). Je-li však se však dosud používá, je nutné ho uvažovat i v terminologických úvahách.

Národní terminologický systém musí být kompaktní, tzn. musí dovolovat jednoznačný překlad nejenom podstatných jmen, ale i tvorbu přídavných jmen a příslovcí. Nedovedeme si totiž představit, že např. anglický termín *precise* bychom překládali a používali v českém tvaru „shodnostní“, *imprecise* jako „neshodnostní“, *precisely* jako „shodnostně“.

Náš příspěvek k terminologii v chemické metrologii vychází z anglických verzí *International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology* (VIM):1993, a z normy ISO 3534-1:1993 *Statistics-Vocabulary – Part 1: Probability and General Terms*. Při překladu a výkladu jednotlivých termínů jsme využili českých překladů, tj. normy ČSN 01 015:1996 a ČSN ISO 3534-1:1994. V mnoha případech jsme překlad zpřesnili, doplnili o vysvětlující příklad a v několika případech jsme pro překlad použili termínů, které jsou v chemii dlouho zavedené. Pro výklad některých pojmů jsme rovněž využili materiály, které shromažďuje a publikuje v časopise *Accreditation and Quality Assurance* pracovní skupina pro vzdělávání a výchovu EURACHEM<sup>4</sup>. Následující přehled uvádí některé vybrané základní metrologické pojmy. Tučně jsou uvedeny české pojmy, dále anglická verze (A), výklad pojmu a kursivou pak další případná vysvětlení a ilustrační příklady.

#### Přehled pojmů

##### Měření

A: Measurement

Set of operations having the object of determining a value of a quantity.

Soubor činností, jejichž cílem je stanovit hodnotu veličiny.

##### Pravdivost

A: Trueness

The closeness of agreement between the average value obtained from a large series of test results and an accepted reference value.

Těsnost souhlasu mezi průměrnou hodnotou získanou z velkého počtu výsledků měření a dohodnutou referenční hodnotou.

*Pravdivý výsledek je zatížen nulovou systematickou chybou. Mírou pravdivosti je odchylka (vychýlení). Průměrnou hodnotou je v definici myšlena střední hodnota základního souboru.*

##### Skutečná hodnota

A: True value

The value which characterizes a quantity perfectly defined in the conditions which exist when that quantity is considered.

\* Terminologická komise: doc. RNDr. Jiří Barek, CSc., doc. Ing. Pavel Jánoš, CSc., Ing. Ivan Koruna, CSc., prof. RNDr. Milan Meloun, DrSc., Ing. Zbyněk Plzák, CSc., Ing. František Skácel, CSc., prof. Ing. Miloslav Suchánek, CSc., Ing. Jan Tichý, Ing. Jan Vilímeček, doc. Ing. Dr. František Vlácil, CSc., doc. MUDr. Tomáš Zima, DrSc.



Hodnota charakterizující dokonale definovanou veličinu za podmínek, při nichž je tato veličina uvažována.

*Je to hodnota, která by mohla být získána dokonalým měřením. Skutečné hodnoty jsou však v principu nedostupné.*

#### Konvenční skutečná hodnota

A: Conventional true value

A value of a quantity which, for a given purpose, may be substituted for the true value.

Hodnota veličiny, kterou můžeme pro daný účel nahradit skutečnou hodnotou veličiny.

#### Dohodnutá referenční hodnota

A: Accepted reference value

A value that serves as an agreed-upon reference for comparison and which is derived as:

- a theoretical or established value, based on scientific principles;
- an assigned or certified value, based on experimental work of some national or international organisation;
- a consensus or certified value, based on collaborative experimental work under the auspices of a scientific or engineering group;
- when a), b), and c) are not available, the experimentation of the (measurable) quantity, i.e. the mean of a specified population of measurements.

Hodnota, která slouží jako schválená referenční hodnota ke srovnání, a která se získá jako:

- teoretická nebo zavedená hodnota, založená na vědeckých principech (viz skutečná hodnota);
- určená nebo certifikovaná hodnota založená na experimentální práci národní nebo mezinárodní organizace;
- dohodnutá nebo certifikovaná hodnota založená na experimentální spolupráci pod dohledem (vedením) vědecké nebo inženýrské skupiny (viz konvenční skutečná hodnota);
- střední hodnota specifikovaného souboru měření, nejsou-li hodnoty podle a), b) a c) dosažitelné.

#### Zjištěná hodnota

A: Observed value

The value of a characteristic obtained as the result of a single observation.

Hodnota určité charakteristiky, získaná jako výsledek jediného pozorování.

#### Výsledek zkoušky

A: Test result

The value of a characteristic obtained by carrying out a specified test method.

Hodnota určité charakteristiky, získaná použitím konkrétní zkušební metody.

*Zkušební metoda má specifikovat provedení jednoho nebo více pozorování a jako výsledek zkoušky se uvede jejich aritmetický průměr nebo jiná vhodná funkce (např. jejich medián nebo výběrová směrodatná odchylka). Může se vyžadovat použití korekcí na normální podmínky, např. korekci objemů plynů na normální teplotu a tlak. Výsledkem zkoušky tedy může být hodnota vypočtená z několika pozorovaných údajů. V jed-*

*noduchém případě je výsledkem zkoušky jediná pozorovaná hodnota.*

#### Výsledek měření

A: Result of a measurement

Value attributed to a measurand, obtained by measurement.

Hodnota, přisuzovaná měřené veličině, získaná měřením.

*Je-li použit pojem „výsledek měření“, mělo by být zřejmé, zda se jedná o:*

- údaj na stupnici přístroje
- nekorigovaný výsledek
- korigovaný výsledek

*a zda se jedná o aritmetický průměr několika hodnot. Úplný údaj výsledku měření obsahuje informaci o nejistotě měření.*

#### Chyba výsledku

A: Error of result

The test result minus the accepted reference value (of the characteristic).

Rozdíl mezi výsledkem zkoušky a dohodnutou referenční hodnotou pro měřenou veličinu.

*Chyba je dána součtem náhodných a systematických chyb; je-li měření opakováno, každý individuální výsledek je spojen se vlastní chybou. Pokud není referenční hodnota známa, stává se chyba výsledku idealizovaným pojmem.*

*Příklad: dohodnutá referenční hodnota obsahu Cd ve vzorku půdy je 2,50  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , individuální měření poskytlo výsledek 2,52  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , chyba výsledku je 0,02  $\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ .*

#### Náhodná chyba výsledku

A: Random error of result

A component of the error which, in the course of a number of test results for the same characteristic, varies in an unpredictable way.

Složka chyby, která se v případě řady výsledků zkoušky zaměřené na tutéž veličinu, mění nepředvídatelným způsobem.

*Výsledek měření minus střední hodnota, která by se získala při nekonečně velkém souboru měření těžce veličiny prováděných za podmínek opakovatelnosti. Náhodná chyba se rovná rozdílu chyby a systematické chyby. Vzhledem k tomu, že může být uskutečněn pouze konečný počet měření, je možné určit pouze odhad hodnoty náhodné chyby.*

#### Systematická chyba výsledku

A: Systematic error of result

A component of the error which, in the course of a number of test results for the same characteristic, remains constant or varies in a predictable way.

Složka chyby, která v případě řady výsledků zkoušky zaměřené na tutéž veličinu, zůstává konstantní nebo se mění předvídatelným způsobem.

*Střední hodnota, která by se získala při nekonečně velkém souboru měření stejné veličiny získané za podmínek opakovatelnosti, minus skutečná hodnota měřené veličiny. Systematická chyba je rovna rozdílu chyby a náhodné chyby. Stejně jako skutečná hodnota, nemohou být systematická chyba a její příčiny poznatelné.*

**Odchylka, vychýlení**

A: Bias

The difference between the expectation of the test results and an accepted reference value.

Rozdíl mezi střední hodnotou výsledků zkoušky a dohodnutou referenční hodnotou.

*Odchylka (vychýlení) je celková systematická chyba (v protikladu k náhodné chybě). Na odchylce se může podílet více složek systematické chyby. Větší systematická chyba přijaté referenční hodnoty se projevuje větší hodnotou odchylky (vychýlení). Dohodnutou referenční hodnotou může být konvenční skutečná hodnota.*

**Správnost**

A: Accuracy

The closeness of agreement between a test result and the accepted reference value.

Těsnost souhlasu mezi jediným výsledkem měření a dohodnutou referenční hodnotou měřené veličiny.

*Příklad: předpokládejme, že máme sérii velkého počtu výsledků (např. větší než 30) získaných nezávislým měřením.*

Průměrná hodnota (ztotožněná s odhadem střední hodnoty základního souboru s normálním rozdělením) je 2,125; dohodnutá referenční hodnota budíž 2,350; pravdivost vyjádřená odchylkou (vychýlením): 2,125 – 2,350 = –0,225; správnost určitého individuálního výsledku (náhodně vybraného, např. 2,15) vyjádřená jeho chybou: 2,15 – 2,35 = –0,20, atd.

**Přesnost**

A: Precision

The closeness of agreement between independent test results obtained under stipulated conditions.

Těsnost souhlasu mezi nezávislými výsledky zkoušky získanými za předem dohodnutých podmínek.

*Přesnost vyjadřuje míru rozptýlení výsledků pozorování okolo střední hodnoty. Přesnost závisí pouze na rozdělení náhodných chyb a nemá vztah ke skutečné hodnotě. Výrok o přesnosti může být vztažen na jakýkoli soubor měření uskutečněných za daných experimentálních podmínek, které mohou být zvoleny libovolně (opakovatelnost, reprodukovatelnost). Přesnost souboru měření může být vyjádřena kvantitativně některou z výběrových charakteristik rozptýlení, např. jako výběrová směrodatná odchylka, rozpětí, mezikvartilové rozpětí, apod.*

**Opakovatelnost**

A: Repeatability

Precision under repeatability conditions.

Přesnost za podmínek opakovatelnosti.

*Opakovatelnost vyjadřuje těsnost souhlasu mezi výsledky nezávislých měření stejného analytu provedených stejnou metodou, stejným experimentátorem, na stejném přístroji, na stejném místě, za stejných podmínek v krátkém časovém intervalu. Opakovatelnost je vlastností metody, ne výsledku.*

*Příklad: Následná měření za popsanych podmínek poskytla 8 výsledků, z nichž byl vypočten odhad směrodatné odchylky. Její 2,8násobek udává opakovatelnost na 5 % hladině významnosti. Analytik stanovil opakovatelnost 2 mg.ml<sup>-1</sup> a naměřil v krátkém intervalu dva opakované výsledky 50 a 56 mg.ml<sup>-1</sup>. Pak lze na základě opakovatelnosti zpochybnit jejich věrohodnost. Náhodná chyba 6 mg.ml<sup>-1</sup> je málo pravděpodobná.*

**Podmínky opakovatelnosti**

A: Repeatability conditions

Conditions where independent test results are obtained with the same method on identical test item in the same laboratory by the same operator using the same equipment within short intervals of time.

Podmínky, při nichž tentýž pracovník získá nezávislé výsledky zkoušky toutéž metodou, na téže položce (např. vzorku), v téže laboratoři, v krátkém časovém období a při použití téhož laboratorního vybavení.

**Směrodatná odchylka za podmínek opakovatelnosti**

A: Repeatability standard deviation

The standard deviation of test results obtained under repeatability conditions.

Výběrová směrodatná odchylka výsledků měření získaných za podmínek opakovatelnosti.

**Mez opakovatelnosti**

A: Repeatability limit

The value less than or equal to which the absolute difference between two test results obtained under repeatability conditions may be expected to be with a probability of 95 %.

Hodnota, o níž lze s 95 % pravděpodobností předpokládat, že bude pod ní ležet nebo jí bude rovna absolutní hodnota rozdílu mezi dvěma výsledky zkoušek, které byly získány za podmínek opakovatelnosti.

**Reprodukovatelnost**

A: Reproducibility

Precision under reproducibility conditions.

Přesnost za podmínek reprodukovatelnosti.

*Reprodukovatelnost vyjadřuje těsnost souhlasu mezi výsledky měření stejného analytu ve vzorcích stejného materiálu, jsou-li jednotlivá měření prováděna za různých podmínek (experimentátor, přístroj, místo, podmínky, čas), avšak stejnou metodou.*

*Příklad: V mezilaboratorních testech byly zaslány laboratorním vzorky povrchové vody ke stanovení dusičnanů. Každá laboratoř poskytla jeden výsledek, z nichž byla vypočtena směrodatná odchylka, jejíž 2,8násobek udává reprodukovatelnost na 5 % hladině významnosti. Je-li reprodukovatelnost metody x, pak jsou zpochybnitelné výsledky dvou laboratoří lišící se o více než x.*

**Podmínky reprodukovatelnosti**

A: Reproducibility conditions

Conditions where test results are obtained with the same method on identical test item in different laboratories with different operators using different equipment.

Podmínky, při nichž získají různí pracovníci výsledky zkoušky toutéž metodou, na téže položce (např. vzorku), v různých laboratořích, při použití různého laboratorního vybavení.

**Směrodatná odchylka za podmínek reprodukovatelnosti**

A: Reproducibility standard deviation

The standard deviation of test results obtained under reproducibility conditions.

Výběrová směrodatná odchylka výsledků měření získaných za podmínek reprodukovatelnosti.

### Mez reprodukovatelnosti

A: Reproducibility limit

The value less than or equal to which the absolute difference between two test results obtained under reproducibility conditions may be expected to be with a probability of 95 %.

Hodnota, o níž lze s 95 % pravděpodobností předpokládat, že bude pod ní ležet nebo jí bude rovna absolutní hodnota rozdílu mezi dvěma výsledky zkoušek, které byly získány za podmínek reprodukovatelnosti.

### Návaznost

A: Traceability

Property of the result of a measurement or the value of a standard whereby it can be related with a stated uncertainty, to stated references, usually national or international standards (i.e. through an unbroken chain of comparisons).

Vlastnost výsledku měření nebo hodnoty etalonu, kterou může být určen vztah k uvedeným referencím, zpravidla národním nebo mezinárodním etalonům, neporušeným řetězcem porovnávání, jejichž nejistoty jsou uvedeny.

### Nejistota měření

A: Uncertainty of measurement

Parameter associated with the result of a measurement, that characterises the dispersion of the values that could reasonably be attributed to the measurand.

Parametr přidružený k výsledku měření, který charakterizuje míru rozptýlení hodnot, jež by mohly být důvodně přisuzovány k měřené veličině.

*Nejistota vymezuje hranice, v nichž je výsledek považován za správný, tj. přesný a pravdivý. Nejistota obecně zahrnuje mnoho složek. Některé z nich mohou být získány ze statistického rozdělení výsledků série měření, charakterizovaných výběrovou směrodatnou odchylkou. Ostatní složky, popsané rovněž výběrovými směrodatnými odchylkami, se vyhodnocují z předpokládaných rozdělení na základě zkušeností nebo doplňkových informací.*

*Celková nejistota se vyčíslí jako příspěvek všech faktorů. Jejich příspěvky se vyjadřují jako směrodatné odchylky vybraných pozorování (pro náhodné složky) nebo z jiných zdrojů informací (pro systematické složky). Kombinovaná standardní nejistota se vypočte propagací rozptýlů všech složek a vyjadřuje se jako směrodatná odchylka. Kombinovaná standardní nejistota násobená faktorem 2 vyjadřuje (přibližně) 95 % hladinu spolehlivosti skutečné hodnoty.*

### Standardní nejistota

A: Standard uncertainty

$u(x_i)$  – uncertainty of the result of a measurement expressed as a standard deviation.

$u(x_i)$  – nejistota výsledku měření vyjádřená jako směrodatná odchylka.

### Kombinovaná standardní nejistota

A: Combined standard uncertainty

$u_c(y)$  – standard uncertainty of the result of a measurement when the result is obtained from the values of a number of other quantities, equal to the positive square root of a sum of terms, the terms being the variances or co-variances of these other quantities weighted according to how the measurement result varies with these quantities.

$u_c(y)$  – standardní nejistota výsledku měření, je-li výsledek získán z hodnot odpovídajících několika dalším veličinám. Tento výsledek je roven kladné hodnotě druhé odmocniny součtu výrazů, jimiž jsou hodnoty rozptýlů nebo kovariancí těchto dalších veličin s přiřazenou vahou tak, aby odrážely změny výsledku ve vztahu k těmto veličinám.

### Rozšířená nejistota

A: Expanded uncertainty

$U$  – quantity defining an interval about a result of a measurement that may be expected to encompass a large fraction of the distribution of values that could reasonably be attributed to the measurand.

$U$  – veličina definující interval hodnot zahrnující výsledek měření, o němž lze předpokládat, že obsahuje velký podíl z rozdělení hodnot, které by mohly být důvodně přiřazeny k měřené veličině.

*Uvedený podíl může být považován za pravděpodobnost pokrytí nebo úroveň spolehlivosti tohoto intervalu. Přiřazení určité úrovně spolehlivosti intervalu definovanému rozšířenou nejistotou si vyžaduje existenci explicitních nebo implicitních předpokladů o pravděpodobnostním rozdělení výsledků měření a jeho kombinované standardní nejistoty. Úroveň spolehlivosti přiřazená tomuto intervalu může být určena s takovou mírou, s jakou jsou takové předpoklady oprávněné. Rozšířená nejistota  $U$  je vypočítána z kombinované standardní nejistoty  $u_c$  a koeficientu rozšíření  $k$  pomocí vztahu:*

$$U = k \cdot u_c$$

### Koeficient rozšíření

A: Coverage factor

$k$  – numerical factor used as a multiplier of the combined standard uncertainty in order to obtain an expanded uncertainty.

$k$  – číselný koeficient, jímž násobíme kombinovanou standardní nejistotu, abychom získali rozšířenou nejistotu.

*Běžné hodnoty koeficientu rozšíření jsou 2 nebo 3.*

### Validace

A: Validation

Confirmation by examination and provision of objective evidence that the particular requirements for a specified intended use are fulfilled.

Potvrzení zkoumáním a následným poskytnutím objektivního důkazu o splnění požadavků pro specifikované zamýšlené použití.

*Objektivním důkazem je informace, jejíž pravdivost může*

být prokázána na základě skutečností získaných pozorováním, měřením, zkoušením nebo jinými prostředky.

Validace je proces ujištění, že analytická metoda nebo postup jsou vhodné pro zamýšlený účel. Validace metody pomocí laboratorní studie zjišťuje, že metoda splňuje požadavky pro zamýšlené analytické použití. Vlastnosti metody se vyjadřují v pojmech analytických charakteristik: přesnost, správnost, mez detekce, mez stanovitelnosti, selektivita, specifická, rozsah, linearita, robustnost. Analytik musí také prokázat, že je schopen validovanou metodu používat a získat deklarované charakteristiky analytického chování. Každá analytická metoda musí být validována před použitím a jakoukoliv její změnou. Na příklad zavedená metoda stanovení olova v odpadních vodách nemusí být použitelná pro stanovení v pitných vodách. Důvodem mohou být příliš vysoké meze detekce a stanovitelnosti pro novou matici.

### Citlivost

A: Sensitivity

The change in the response of a measuring instrument divided by the corresponding change in the stimulus.

Podíl změny odezvy měřicího zařízení a odpovídající změny podnětu.

Citlivost analytické metody je rovna směrnici kalibrační závislosti. Není-li kalibrační závislost lineární, mění se citlivost s koncentrací analytu. Je-li citlivost závislá také na matici, není kalibrace na čisté látky postačující.

### Mez detekce

A: Limit of detection

The detection limit of an individual analytical procedure is the lowest amount of an analyte in a sample which can be detected but not necessarily quantified as an exact value.

Mez detekce určitého analytického postupu je definován jako nejmenší množství analytu ve vzorku, které může být detekováno, nikoliv však nezbytně stanoveno jako exaktní hodnota.

### Mez stanovitelnosti

A: Limit of determination

The lowest concentration of an analyte that can be determined with acceptable precision (repeatability) and accuracy under the stated conditions of the test.

Nejnižší koncentrace analytu, která může být stanovena s přijatelnou přesností (opakovatelností) a správností za uvedených podmínek zkoušky.

### Linearita

A: Linearity

Defines the ability of the method to obtain test results proportional to the concentration (content) of analyte.

Definuje schopnost metody poskytnout výsledky zkoušky přímo úměrné koncentraci (obsahu) analytu.

### Robustnost

A: Robustness, ruggedness

The robustness of an analytical procedure is a measure of its capacity to remain unaffected by small, but deliberate

variations in method parameters and provides an indication of its reliability during normal usage.

Robustnost analytického postupu je mírou jeho schopnosti chovat se netečně vůči malým, ale promyšleným změnám parametrů metody, a udává jeho spolehlivost při běžném používání.

### Kalibrace

A: Calibration

The set of operations that establish, under specified conditions, the relationship between values of quantities indicated by a measuring instrument or measuring system, or values represented by a material measure or a reference material, and the corresponding values realized by standards.

Soubor úkonů, kterými se za specifikovaných podmínek stanoví vztah mezi hodnotami veličin, které jsou indikovány měřicím přístrojem nebo měřicím systémem nebo hodnotami reprezentovanými zhmotnělou mírou nebo referenčním materiálem, a odpovídajícími hodnotami, které jsou realizovány etalony.

Matematicky kalibrace spočívá v určení funkční závislosti  $S = f(c)$ , ve které  $S$  je měřený signál a  $c$  je koncentrace nebo obsah stanovovaného analytu. Funkční závislost může být lineární nebo nelineární.

### Kalibrační křivka

A: Calibration curve

Graphical representation of measuring signal as a function of quantity of analyte.

Graf měřeného signálu jako funkce koncentrace nebo obsahu analytu.

### Referenční materiál

A: Reference material

Material or substance one or more of whose property values are sufficiently homogeneous and well established to be used for the calibration of an apparatus, the assessment of a measurement method, or for assigning values to materials.

Materiál nebo látka, jejíž jedna nebo více hodnot vlastností je dostatečně homogenní a dobře stanovená, aby mohl(a) být použit(a) ke kalibraci přístroje, posouzení měřicí metody nebo k přiřazení hodnot materiálům.

Termín „referenční materiál“ se používá pro materiály, které jsou často nazývány standardy k měření, např. chemické látky použité pro kalibrační a identifikační účely. Při používání pojmu „standard“ je nutná opatrnost, protože je běžně používán ve dvojnásobném kontextu. Termín může znamenat „standard k měření“ ve smyslu referenční materiál nebo se může vztahovat k normám (written standards) jako jsou normalizované metody. Mezi nimi je třeba vždy jasně rozlišovat.

### Certifikovaný referenční materiál

A: Certified reference material

Reference material, accompanied by a certificate, one or more of whose property values are certified by a procedure, which establishes its traceability to an accurate realisation of the unit in which the property values are expres-



sed, and for which each certified value is accompanied by an uncertainty at a stated level of confidence.

Referenční materiál doprovázený certifikátem, jehož jedna nebo více hodnot vlastností je certifikována postupem, který vytváří návaznost na správnou realizaci jednotky, v níž jsou hodnoty vlastností vyjádřeny, a jehož každá certifikovaná hodnota je doprovázena nejistotou při uvedených hladině spolehlivosti.

#### Metoda standardního přídatku

A: Standard addition method

An alternative calibration procedure is the standard addition method. An analyst usually divides the unknown sample into two portions, so that a known amount of the analyte (a spike) can be added to one portion. These two samples, the original and the original plus spike, are then analyzed. The difference in analytical response between the spiked and unspiked samples is due to the amount of analyte in the spike. This provides a calibration point to determine the analyte concentration in the original sample.

Alternativní kalibrační postup. Analytik obvykle rozdělí neznámý vzorek na dvě části a k jedné z nich přidá známé množství analytu (přídavek). Tyto dva vzorky (původní a s přídavkem) se analyzují. Předpokládá se, že rozdíl analytické odezvy mezi vzorkem s přídavkem a vzorkem bez přídavku je způsoben přidaným množstvím analytu. Takto se určí kalibrační bod pro stanovení koncentrace analytu v původním vzorku.

#### Standardní roztok

A: Standard solution

Any solution for which the true value of a concentration is known.

Roztok, jehož skutečná koncentrace je známa.

#### Měřená veličina

A: Measurand

A quantity subjected to measurement.

Veličina, jež je předmětem měření (pozorování).

V chemických měřeních je důležitou měřenou veličinou

*látkové množství, které je vyjadřováno v jednotce mol. Správné použití tohoto pojmu vyžaduje specifikaci analytu. Tou může být jednotlivá chemická sloučenina, skupinový parametr, soubor sloučenin nebo vlastnost vzorku.*

*Příklady jsou:* benzen, celkový organický uhlík (TOC), adsorbovatelné organické halogenované sloučeniny (AOX) nebo fenolový index. Jako parametry analytického cíle musí být definovány pojmy: stanovená látka nebo analyt a vzorek. Dále může být definována matrice vzorku a speciace analytu. Příkladem může být: stanovení látkového množství olova (analyt) ve formě olovnatých iontů (speciace analytu) ve vzorku říčního sedimentu (vzorek) s velkým obsahem organických látek (matrice vzorku).

#### Závěr

Věříme, že práce terminologické komise se stane podkladem široké diskuse odborné veřejnosti. Tuto diskusi považujeme za důležitou i proto, že ve světové metrologické komunitě se rozbíhá diskuse o revidované podobě *Mezinárodního metrologického slovníku*. Jeho převzetí do systému českých technických norem bude vhodným důvodem nejen pro sjednocení terminologie používané odbornou veřejností v různých oborech, ale i k odstranění různých výkladů shodných pojmů ve stávajících technických normách. Vzhledem k tomu, že právě tato činnost je jednou z hlavních funkcí Českého normalizačního institutu, neunikne tato diskuse jistě ani jeho pozornosti.

*Připomínky k tomuto článku a k chemické terminologii zasílejte na adresu: Miloslav Suchánek, Ústav analytické chemie VŠCHT, 166 28 Praha 6, email: Miloslav.Suchanek@vscht.cz*

#### LITERATURA

1. Eckschlager K., v knize: *Chemometrie II*, str.173, Univerzita Karlova, Praha 1994.
2. Eckschlager K.: *Chem. Listy* 83, 1009 (1989).
3. ISO 1993 *International Vocabulary of Basic and General Terms in Metrology*.
4. Fleming J., Neidhart B., Wegscheider W.: *Accred. Qual. Assur. I*, 41, 135, 190, 233, 277 (1996); 2, 51, 160 (1997).

## LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

### MODIFIKOVANÉ ZEOLITICKÉ KATALYZÁTORY PRO SYNTÉZU ADAMANTANU

MARKÉTA NAVRÁTILOVÁ a KAREL SPORKA

Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6  
e-mail: marketa.navratilova@vscht.cz

Došlo dne 17.III.2000

Klíčová slova: adamantan, zeolit Y, iontová výměna, vápník, lanthan

### 1. Úvod

Adamantan je významným produktem v oblasti tzv. chemických specialit. Uplatnění nacházejí zejména jeho biologicky aktivní deriváty jako léčiva<sup>1</sup> a některé jeho sloučeniny se využívají při zlepšování vlastností polymerů<sup>2</sup>. V České republice je jediným výrobcem adamantanu Lachema a.s. Brno. Současná výroba adamantanu je odvozena ze Schleyerovy syntézy<sup>3</sup>. Výchozí surovinou je dicyklopentadien, který se s použitím běžných hydrogenačních katalyzátorů téměř se stoprocentním výtěžkem hydrogenuje na tricyklodekan. Dicyklopentadien se vyskytuje ve formě *exo* a *endo*-izomerů. Komerční dicyklopentadien obsahuje převážně *endo*-formu a protože při jeho hydrogenaci nedochází k izomeraci, je produktem *endo*-tricyklodekan (rovnice 1). Druhým stupněm syntézy adamantanu je izomerace *endo*-tricyklodekanu. Již první práce na toto téma prokázaly<sup>3,4</sup>, že se *endo*-tricyklodekan nejprve izomeruje na *exo*-tricyklodekan a ten se následně přeměňuje na adamantan (rovnice 2).

Výše uvedená izomerace je kysele katalyzovanou reakcí, a proto jsou klasickými katalyzátory hlinité halogenidy, které byly také úspěšně použity v průmyslové praxi<sup>5</sup>. V současné době, kdy jsou pozorně sledovány dopady průmyslových výrobních na životní prostředí, představuje používání těchto halogenidů značnou ekologickou zátěž; je tedy aktuální otázka jejich nahrazení jinými, méně problematickými katalyzátory.

Zeolity procházejí poslední desetiletí stálým rozvojem, který je způsoben především pestrou škálou jejich katalytických vlastností a snadnou modifikovatelností. V průmyslovém měřítku našly uplatnění především v oblasti kysele

katalyzovaných reakcí<sup>6</sup>. Syntézou adamantanu na zeolitických katalyzátorech se v 70. a 80. letech zabývala japonská firma Idemitsu Kosan Co. Ltd., která získané poznatky publikovala v patentech<sup>7-10</sup>. Přehled získaných poznatků o syntéze adamantanu na zeolitických katalyzátorech byl publikován v tomto časopise<sup>11</sup>.

Z dosud získaných výsledků<sup>12</sup> je patrné, že vhodným komerčně dostupným zeolitem pro syntézu adamantanu je především z hlediska aktivity zeolit Y v H<sup>+</sup> kationtové formě, který obsahuje dostatek Brønstedových kyselých aktivních center. Aktivitu i selektivitu zeolitu ovlivňuje modul zeolitu. Zároveň se však ukázalo, že pro případné průmyslové využití je zejména aktivita katalyzátoru nedostatečná a že zeolity pro syntézu adamantanu je vhodné modifikovat.

Cílem této práce bylo připravit modifikované zeolity a porovnat jejich katalytické působení s původními zeolity. Jako výchozí prekursor katalyzátorů byly použity komerční zeolity Y, které byly modifikovány iontovou výměnou. Vzhledem k tomu, že hlavními směry při modifikaci se zdají být výměna ionty kovů alkalických zemin a ionty vzácných zemin, jako zástupci těchto skupin byly vybrány ionty vápníku a lanthanu.

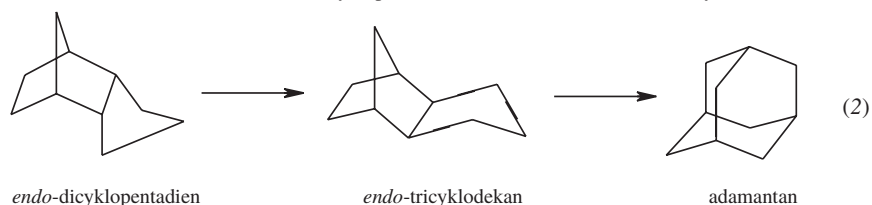
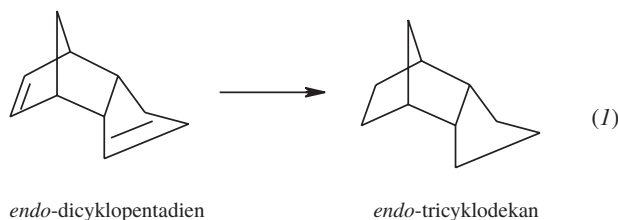
### 2. Experimentální část

#### Katalyzátory

Všechny použité katalyzátory byly připraveny z komerčních zeolitů NaY (obchodní označení 1464) firmy Tosoh a NH<sub>4</sub>Y (obchodní označení CBV 300) firmy Zeolyst International v práškové formě (tabulka I).

#### Příprava modifikovaných zeolitů

Zeolity CaNaY a LaNaY byly připraveny iontovou výměnou ze zeolitu NaY a zeolity CaNH<sub>4</sub>Y a LaNH<sub>4</sub>Y iontovou výměnou ze zeolitu NH<sub>4</sub>Y. Iontové výměny byly prováděny v roztoku dusičnanu vápenatého, resp. lanthanitého při teplotě 80 °C a na 1 g zeolitu bylo použito 100 ml roztoku. Před měřeními katalytické aktivity byly zeolity aktivovány na vzdu-



Tabulka I  
Charakteristiky zeolitů použitých pro syntézu adamantanu

Označení	Modul	Modifikace	$c(\text{Ca}, \text{La})^a$ $\cdot 10^3$	$n(\text{Ca}, \text{La})^b$ $\cdot 10^4$
NH <sub>4</sub> Y	2,6	–	0	0
CaNH <sub>4</sub> Y	2,6	Ca	7,84	7,84
LaNH <sub>4</sub> Y	2,6	La	7,27	7,27
NaY	2,8	–	0	0
CaNaY	2,8	Ca	8,33	8,33
LaNaY	2,8	La	7,19	7,19

<sup>a</sup> Počáteční koncentrace vápníku, resp. lanthanu v roztoku ( $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ), <sup>b</sup> látkové množství vápníku, resp. lanthanu v zeolitu ( $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}_{\text{kat}}$ )

chu při teplotě 550 °C (vyhřátí trvalo 15 min) po dobu 5 h. Zeolity CaNH<sub>4</sub>Y a LaNH<sub>4</sub>Y přitom přecházejí na CaHY a LaHY.

### Katalytická izomerace

Experimenty byly prováděny v míchaném autoklávu při teplotě 270 °C. Násadu tvořil *endo*-tricyklohexan (Aldrich) rozpuštěný v 250 ml cyklohexanu (Lachema). Poměr substrátu a katalyzátoru byl 1:1. Autokláv byl propláchnut a natlakován vodíkem. Celkový tlak 5 MPa zahrnoval tlak vodíku (2 MPa) a tenzi par rozpouštědla (při teplotě 270 °C má cyklohexan tenzi 3,2 MPa). V průběhu experimentu byly odebrány vzorky reakční směsi. Pro vyjádření aktivity a selektivity testovaných katalyzátorů byly definovány následující veličiny:

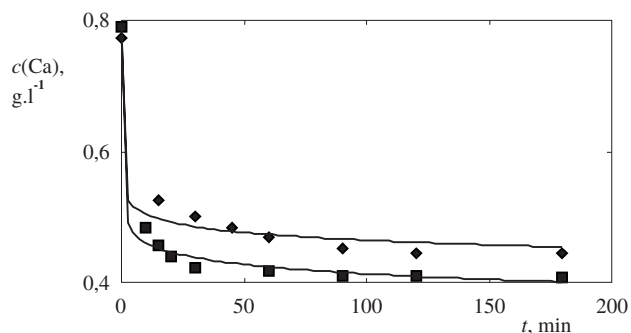
$$\text{konverze} = 100 - w(\text{endoTCD}) \quad (\%)$$

$$\text{selektivita na adamantan} = w(\text{ADM})/\text{konverze} \quad (\%)$$

kde  $w(\text{endoTCD})$  je obsah *endo*-tricyklohexanu v reakční směsi (hm.%) a  $w(\text{ADM})$  je obsah adamantanu v reakční směsi (hm.%).

### Analytické metody

Obsah vápníku a lanthanu v zeolitu byl určován nepřímo tak, že byl sledován úbytek vápníku, resp. lanthanu z roztoku při iontové výměně. Koncentrace vápníku i lanthanu v roztoku



Obr. 1. Průběh iontové výměny ionty vápníku na zeolitu NaY (■) a NH<sub>4</sub>Y (◆) (teplota 80 °C)

byla stanovována chelatometrickou titrací<sup>13</sup>. Vzorky reakční směsi byly analyzovány na plynovém chromatografu Finnigan, který byl vybaven kapilární kolonou DB-5 (délka 50 m, vnitřní průměr 0,32 mm, síla filmu 1 μm) a FID detektorem. Analýza byla prováděna izotermně při teplotě 140 °C a relativní retenční časy složek reakční směsi vzhledem k rozpouštědlu byly: cyklohexan (1 min), *trans*-dekalin (2,45 min), *exo*-tricyklohexan (2,52 min), adamantan (2,78 min) a *endo*-tricyklohexan (2,83 min).

## 3. Výsledky a diskuse

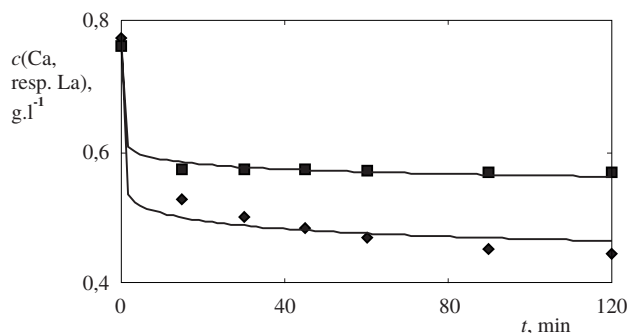
### 3.1. Iontová výměna

Iontovou výměnou byly připraveny modifikované zeolity CaNaY a LaNaY; zeolity CaHY a LaHY byly získány iontovou výměnou na zeolitu NH<sub>4</sub>Y, který při aktivaci přešel do formy HY. Iontová výměna přímo na komerčním zeolitu HY neprobíhala. To může být způsobeno stabilizačními úpravami výrobce, při kterých jednak mohla být porušena krystalinita zeolitu a jednak se kationty mohly přesunout do málo přístupných kationických poloh.

Průběh iontové výměny s vápníkem na zeolitech NaY a NH<sub>4</sub>Y dokumentuje obr. 1.

Z obrázku je zřejmé, že rozhodující část iontů se vymění v prvních cca deseti minutách a dále jsou pozorovány pouze malé změny v koncentraci vápníku v roztoku. Po dvou hodinách již zvolenou analytickou metodou nebyly prokázány žádné změny.

Na zeolitech NaY a NH<sub>4</sub>Y probíhá iontová výměna odlišně. Počáteční rychlost výměny u obou zeolitů je stejná, ale u zeolitu NH<sub>4</sub>Y se vymění méně iontů než u zeolitu NaY. Vzhledem k tomu, že byly iontové výměny prováděny za stejných podmínek (teplota, koncentrace vyměňovaných iontů v roztoku, poměr zeolitu k roztoku, typ zeolitu a jeho porézní struktura, poměr Si/Al a obsah kationtů v zeolitu), je třeba rozdíly hledat v charakteru vyměňovaných iontů. Oba ionty mají stejný oxidační stav, ale liší se velikostí<sup>14</sup>. Průměr sodného kationtu je 98 pm, zatímco průměr amonného kationtu je větší (143 pm), což může zhoršovat jeho pohyblivost. Dalším významným faktorem při iontové výměně je místo uložení kationtu. Obecně snáze vyměnitelné jsou kationty na různých místech uvnitř velké kavity ve struktuře zeolitu Y; kationty v hexagonálním hranolu, v malé kavitě a v kubooktaedru jsou při iontové výměně těžko vyměnitelné. Umístění kationtu



Obr. 2. Průběh iontové výměny ionty vápníku (◆) a lanthanu (■) na zeolitu NaY (teplota 80 °C)

$\text{NN}_4^+$  může být u zeolitu  $\text{NH}_4\text{Y}$  méně příznivé pro iontovou výměnu než umístění kationtu  $\text{Na}^+$  u zeolitu  $\text{NaY}$ .

Důležitým faktorem je také opracování zeolitu po syntéze (především termální nebo hydrotermální úpravy), o kterých však nejsou od výrobce k dispozici žádné informace. Protože však zeolity pocházejí od dvou různých výrobců, je pravděpodobné, že byly opracovány různými způsoby.

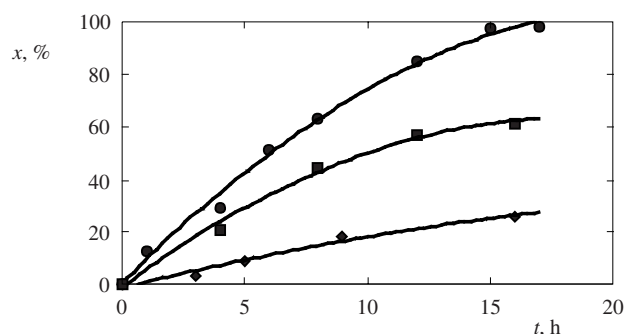
Stejně rozdíly jako při iontové výměně vápníkem na zeolitech  $\text{NaY}$  a  $\text{NH}_4\text{Y}$  byly zjištěny i při iontové výměně lanthanem.

Obrázek 2 dokumentuje rozdíly při iontové výměně vápníkem a lanthanem a potvrzuje známou skutečnost, že ionty s vyšším mocenstvím (v tomto případě ionty lanthanu) se vyměňují obtížněji.

### 3.2. Syntéza adamantanu na zeolitech Y modifikovaných vápníkem a lanthanem

Při sledování vlivu modifikace zeolitů  $\text{NaY}$  a  $\text{NH}_4\text{Y}$  na aktivitu a selektivitu při syntéze adamantanu byly použity zeolity uvedené v tabulce I. Obsah vápníku a lanthanu v zeolitu je uveden v molech prvku na gram katalyzátoru a je pro oba prvky přibližně stejný.

Porovnání aktivity modifikovaných zeolitů s odpovídajícími nemodifikovanými zeolity je na obr. 3 pro zeolity  $\text{NaY}$ – $\text{CaNaY}$ – $\text{LaNaY}$  a na obr. 4 pro zeolity  $\text{HY}$ – $\text{CaHY}$ – $\text{LaHY}$ . Závislosti konverze výchozího *endo*-tricyklohexanu na reakční době potvrzují již dříve zjištěnou skutečnost, že zeolity se sodným kationtem vykazují podstatně nižší aktivitu než s  $\text{H}^+$  kationtem<sup>7</sup>.

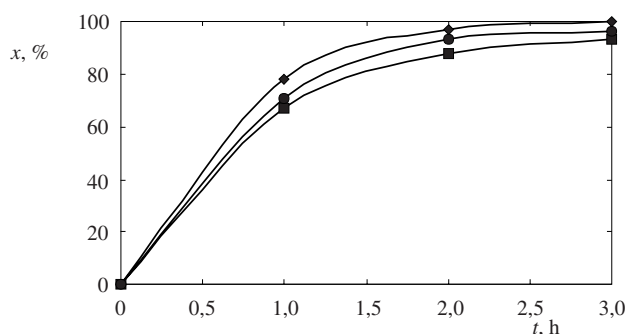


Obr. 3. Závislost konverze *endo*TCD ( $x$ , %) na reakční době pro zeolity  $\text{NaY}$  (◆)– $\text{CaNaY}$  (■)– $\text{LaNaY}$  (●) při syntéze adamantanu, teplota 270 °C, tlak 5 MPa, hm. poměr katalyzátor/substrát = 1

U zeolitů se sodným kationtem dochází při modifikaci ke zřetelnému zvýšení aktivity. Zavedením vícemocných iontů se dosahuje tvorby kyselých aktivních center v zeolitu. Hydratovaný vápenatý kationt kompenzuje dva sousední tetraedrální hliníkové atomy. Při tepelném opracování zeolitu pak dochází k odštěpení protonu z hydratovaného vápenatého iontu a vzniká kyselá hydroxylová skupina se skeletálním kyslíkem (schéma 1). Stejně děje probíhají i v případě lanthanu jen s tím rozdílem, že jeden atom lanthanu kompenzuje tři skeletální hliníkové atomy. Modifikované zeolity  $\text{CaNaY}$  a  $\text{LaNaY}$  vykazují vyšší kyselost než zeolit  $\text{NaY}$  a jsou proto aktivnější pro kyselé katalyzovanou izomeraci *endo*-tricyklohexanu na adamantan.

U zeolitů  $\text{HY}$  se modifikací mírně snižuje aktivita, což je způsobeno tím, že ionty vápníku i lanthanu se dostávají do zeolitu na úkor  $\text{H}^+$  kationtů a tím se snižují celkovou kyselost zeolitu. Při iontové výměně se vyměňují jednomocné amonné ionty za dvojmocné vápenaté nebo trojmocné lanthanité a při tepelném opracování se zbylé amonné ionty přeměňují na protony a tvoří se nové hydroxylové skupiny. U vícemocného iontu se však netvoří stejný počet hydroxylových skupin jako je mocenství přítomného iontu, a proto jsou modifikované zeolity méně kyselé než zeolit  $\text{HY}$ . Zajímavá je skutečnost, že aktivita zeolitu  $\text{LaHY}$  je vyšší než zeolitu  $\text{CaHY}$ . Tento jev by však bylo možné diskutovat až po změření koncentrací hydroxylových skupin pomocí IČ spektroskopie.

Izomerace *endo*-tricyklohexanu na zeolitech neprobíhá pouze směrem k *exo*-tricyklohexanu a adamantanu (rovnice 2), nýbrž zahrnuje celou řadu dalších reakcí. Nejvýznamnější je tvorba *trans*-dekalinu. V reakční směsi lze analyticky



Obr. 4. Závislost konverze *endo*TCD ( $x$ , %) na reakční době pro zeolity  $\text{HY}$  (◆)– $\text{CaHY}$  (■)– $\text{LaHY}$  (●) při syntéze adamantanu, teplota 270 °C, tlak 5 MPa, hm. poměr katalyzátor/substrát = 1

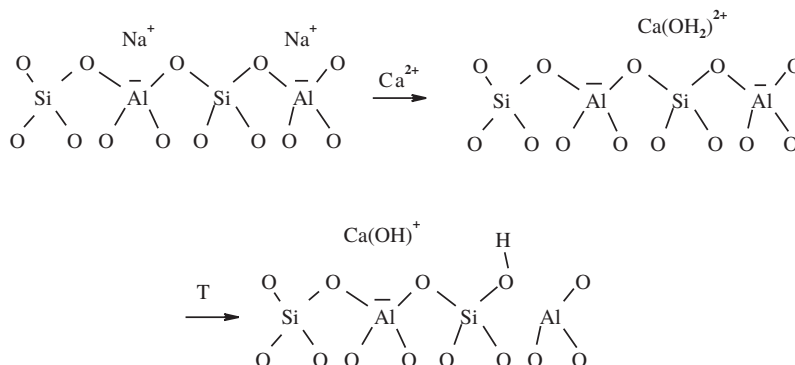


Schéma 1



Tabulka II

Složení reakčních směsí (v hm. %) a selektivita na adamantan ( $S_{ADM}$ ) při použití modifikovaných HY zeolitů (teplota 270 °C, tlak 5 MPa, hm. poměr substrát:katalyzátor = 1)

Zeolit	<i>endo</i> TCD <sup>a</sup>	<i>exo</i> TCD <sup>b</sup>	ADM <sup>c</sup>	<i>t</i> -DEK <sup>d</sup>	Ostatní	$S_{ADM}$ [%]
<i>konverze endoTCD 70 %</i>						
HY	30,0	63,3	3,5	3,2	–	5,0
CaHY	30,0	57,9	6,5	5,6	–	9,3
LaHY	30,0	59,8	5,7	4,5	–	8,1
<i>konverze endoTCD 90 %</i>						
HY	10,0	78,4	5,9	5,7	–	6,6
CaHY	10,0	69,5	10,5	8,6	1,4	11,7
LaHY	10,0	64,2	11,7	7,1	7,0	13,0

<sup>a</sup> *endo*-Tricyklodekan, <sup>b</sup> *exo*-tricyklodekan, <sup>c</sup> adamantan, <sup>d</sup> *trans*-dekalin

zachytit další látky, které mají menší molekulu než tricyklodekan a vznikají různými štěpnými reakcemi. Proto je vedle aktivity velmi významná i selektivita zeolitických katalyzátorů. Kinetický popis sledovaného systému následných reakcí je složitý a v tomto příspěvku není diskutován, pro selektivitu reakce je však významná skutečnost, že rychlost přeměny *exo*-tricyklodekanu (meziprodukt) je nižší než rychlost přeměny *endo*-tricyklodekanu (výchozí látka). Tabulka II udává složení reakčních směsí při použití zeolitů HY–CaHY–LaHY při stejných konverzích výchozího *endo*-tricyklodekanu. Výsledky experimentů ukazují, že přítomnost vápníku i lanthanu příznivě ovlivňuje selektivitu reakce na adamantan. Do jisté míry je tato skutečnost ovlivněna tím, že na zeolitech CaHY a LaHY reaguje meziprodukt *exo*-tricyklodekan rychleji, zároveň je však na těchto zeolitech vyšší poměr adamantan/*trans*-dekalin.

#### 4. Závěr

Při studiu iontové výměny na komerčním zeolitu Y ionty vápníku a lanthanu bylo zjištěno, že na zeolitu se sodným kationtem probíhá iontová výměna do vyššího stupně než na zeolitu s amonným kationtem. Modifikace vápenatými i lanthanitými ionty ovlivňuje aktivitu katalyzátorů při syntéze adamantanu tak, že aktivita zeolitů roste v řadě: NaY < CaNaY < LaNaY << CaHY < LaHY < HY. Přítomnost vápenatých i lanthanitých iontů v zeolitu HY zvyšuje selektivitu izomerace tricyklodekanu na adamantan. Z dosavadních výsledků vyplývá, že zeolitické katalyzátory lze využít pro syntézu adamantanu, nelze však dosud činit závěry o jejich možné průmyslové aplikaci.

*Autoři děkují Ministerstvu průmyslu a obchodu České republiky (grant PZ-CU/25) a Grantové agentuře České republiky (grant 104/99/0840) za finanční podporu.*

#### LITERATURA

1. Lachema a.s.: *Výrobní program čisté a speciální chemie*, Brno 1999.
2. Macháček V., Landová M.: Chem. Listy 76, 753, (1982).
3. Schleyer P. v. R.: J. Am. Chem. Soc. 79, 3292 (1957).
4. Schleyer P. v. R., Donaldson M. M.: J. Am. Chem. Soc. 82, 4645 (1960).
5. Hála S., Kuraš M., Landa S., Tichý Z. (VŠCHT Praha): CS 135 674 (1970); Chem. Abstr. 74, 124987.
6. Hagen J.: *Industrial Catalysis: A Practical Approach*. Wiley, Weinheim 1999
7. Honna K., Shimizu N., Kurisaki K. (Idemitsu Kosan Co., Ltd.): DE 2 419 620 (1974); Chem. Abstr. 82, 72578.
8. Honna K., Shimizu N., Kurisaki K. (Idemitsu Kosan Co., Ltd.): JP 75 112 348 (1975), Chem. Abstr. 83, 192684 (1975).
9. Honna K., Shimizu N., Kurisaki K. (Idemitsu Kosan Co., Ltd.): JP 75 149 659 (1975), Chem. Abstr. 84, 43 468 (1975).
10. Iida H., Honna K. (Idemitsu Kosan Co., Ltd.): JP 60 246 333 (1985), Chem. Abstr. 105, 6222 (1985).
11. Navrátilová M., Sporka K.: Chem. Listy 92, 998 (1998).
12. Navrátilová M., Sporka K.: Appl. Catal. A, v tisku.
13. Příbil R.: *Komplexometrie*. SNTL, Praha 1977.
14. Küster-Thiel: *Chemicko-analytické výpočetní tabulky*. Academia, Praha 1987.

**M. Navrátilová and K. Sporka** (*Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Modified Zeolitic Catalysts for the Adamantane Synthesis**

NaY and HY zeolites were modified by the ion exchange for Ca and La ions and used as catalysts for the adamantane synthesis by isomerization of *endo*-tricyclodecane. The presence of Ca and La ions enhances the NaY zeolite activity and slightly decreases the HY zeolite activity. CaHY and LaHY zeolites show a higher selectivity for adamantane.

## VLIV PŘENOSU KYSLÍKU A HYDRODYNAMIKY NA OXIDACI FENOLU VE ZKRÁPĚNÉM REAKTORU

VRATISLAV TUKAČ, JIŘÍ VOKÁL a JIŘÍ HANIKA

Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická 5, 166 28 Praha  
e-mail: vratislav.tukac@vscht.cz

Věnováno prof. Ing. Josefu Paškovi, DrSc. k 70. narozeninám

Došlo dne 10.I.2000

Klíčová slova: fenolové odpadní vody, katalytická mokrá oxidace, zkrápěný reaktor, omezení přenosem hmoty, katalyzátory CuO/silikát a aktivní uhlí

### Úvod

Likvidaci toxických, nebo baktericidních organických nečistot ve zředěných vodných roztocích lze s výhodou provádět tzv. mokrou oxidací. Tato oxidace vzduchem, nebo kyslíkem se uplatňuje zejména u odpadních vod z farmaceutických a barvářských výrobní. Produktem procesu při teplotách 125–320 °C a tlacích 0,5–20 MPa jsou biologicky odbouratelné látky, většinou nižší organické kyseliny, nebo až CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>O.

Výhodou procesu je, že z fenolických látek nevznikají dioxiny jako při spalování, nebo tzv. superkritické oxidaci<sup>2</sup>, nevýhodou je však energetická náročnost a korozivní prostředí.

Modifikací postupu využitím homogenní, nebo heterogenní katalýzy<sup>3,4</sup> lze dosáhnout zmírnění reakčních podmínek, dalšímu požadavku na zvýšení kapacity procesu lze vyhovět využitím kontinuálního reaktoru. Pro oxidaci roztoků polutantů, jejichž rychlost je často limitována rozpouštěním kyslíku a jeho transportem na povrch katalyzátoru<sup>5</sup>, je výhodný zkrápěný reaktor<sup>3</sup> vzhledem k dostupnému velkému mezifázovému povrchu katalytické náplně.

Pro stanovení celkové účinnosti a selektivity procesu mokré oxidace ve zkrápěném reaktoru je třeba studovat vzájemné interakce mezi katalytickým působením na mechanismus a rychlost oxidací, přenosem hmoty a tepla a hydrodynamikou v trojfázovém reakčním systému<sup>6</sup>.

Nejaktivější katalyzátory mokré oxidace obsahující jako aktivní složku měď<sup>4</sup>, jsou však málo stabilní kvůli jejímu rozpouštění v korozivní reakční směsi. Alternativou je použití různých typů aktivního uhlí<sup>7</sup>, které vykazují v suspenzi slabší katalytické účinky, ale nemají nevýhody kovových katalyzátorů. Naopak v třífázovém zkrápěném reaktoru se na extrudovaném aktivním uhlí dosahuje větších výkonů<sup>5,8</sup>.

Rychlost proudění kapalně fáze určuje také účinnost smočení<sup>9,10</sup> povrchu katalytické náplně a její nízká hodnota pro malé objemové rychlosti může zcela kompenzovat odpovídající dlouhou dobu zdržení reakční směsi v loži, při malých rychlostech je pomalý i transport kyslíku. Průtok kapaliny může být navíc značně zmenšen vypařením kapalně fáze do proudu plynu. Pro reaktory s poměrem průměru k velikosti částic náplně větším než 20, což přibližně platí v případě

ředění katalytického lože 1 mm skleněnými kuličkami, nemá stěnový tok a nerovnoměrná distribuce kapaliny významný vliv na výkon reaktoru<sup>11</sup>. Je-li však klíčový reaktant přítomen v plynné fázi, pak jeho transport může být rychlostí určujícím krokem<sup>5,12</sup> a celková rychlost oxidace může být v dokonale smočeném zředěném katalytickém loži menší, než v případě klasického lože s nerovnoměrným smočením částic katalyzátoru.

Cílem práce bylo stanovit vliv teploty a rychlosti proudění kapalně fáze na konverzi a rychlost katalytické mokré oxidace fenolu. Byla porovnána aktivita měděného oxidového nosičového katalyzátoru a extrudátů aktivního uhlí jako katalytické náplně, u níž nedochází k rozpouštění aktivních složek, zejména těžkých kovů v reakční směsi. Současně byla sledována interakce mezi kinetikou oxidace a hydrodynamicky závislou účinností smočení povrchu katalyzátoru a rychlostí transportu kyslíku v loži kontinuálního zkrápěného reaktoru.

### Experimentální část

Všechny chemikálie byly analytické p.a. čistoty: fenol (Reactivul Bukurešť), methanol (Penta Praha), destilovaná voda (VŠCHT Praha), kyslík (Linde-Technoplyn Praha). Jako oxidační katalyzátory byly použity a) rovnostranné tablety 4,6 mm, 33% CuO na silikátovém nosiči (Cherox 46-00, Chemopetrol Litvínov), porozita 45 %, měrný povrch 200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, sytná hustota 700 g.l<sup>-1</sup> a b) extrudované aktivní uhlí (Chemviron Carbon WS4 AWD, Chemviron Carbon GmbH, Německo), rozměr 3,6×7,6 mm, měrný povrch 1049 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, hustota (Hg) 650 g.l<sup>-1</sup>, sytná hustota 435 g.l<sup>-1</sup>, porozita 1,1 ml.g<sup>-1</sup>.

Proces byl studován v laboratorním zkrápěném reaktoru, který byl tvořen nerezovou trubkou o vnitřním průměru 17,9 mm a délce 540 mm, opatřenou osově umístěnou termočlávkovou sondou o průměru 3,2 mm. Otápění reaktoru bylo realizováno elektronicky řízenou elektrickou pecí. Výška lože katalyzátoru činila od 50 do 200 mm, nad a pod ložem byla nasypaná vrstva skleněných kuliček o průměru 3 mm. Pro zlepšení smočení povrchu částic katalyzátoru a eliminaci stěnového toku v reaktoru byla testována také lože katalyzátoru s volným prostorem mezi částicemi vyplněným drobnými 1 mm skleněnými kuličkami. Kyslík byl mísen s nastříkovanou kapalinou na výstupu z přehříváče kapaliny, za reaktorem byl oddělen v tlakovém separátoru fází a kapalina byla periodicky odpouštěna. Experimentální podmínky se pohybovaly v rozmezí teplot 130–170 °C, nastříků kapaliny 25–800 ml.h<sup>-1</sup>, při celkových tlacích 2–7 MPa a konstantním odplynem 400 ml.min<sup>-1</sup>. Koncentrace fenolu v nastříkované vodě činila 0,5 %, náplň katalyzátoru se pohybovala v rozmezí 1–11,7 g.

Reakční směs byla analyzována HPLC chromatografií s UV detektorem při 254 nm, s průtokem 0,3 ml.min<sup>-1</sup> mobilní fáze methanol–voda (2:3) a stacionární fází Tessek (150+150)×3 mm, Separon SGX C 18 se zrněním 7 µm.

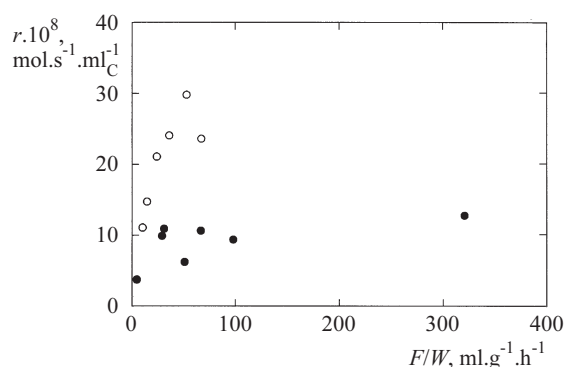
### Výsledky a diskuse

Sledovanými klíčovými faktory, významnými pro vyhodnocení experimentálních dat ze zkrápěného reaktoru a jejich zobecnění, jsou vedle stálosti aktivity a stability katalyzátoru,

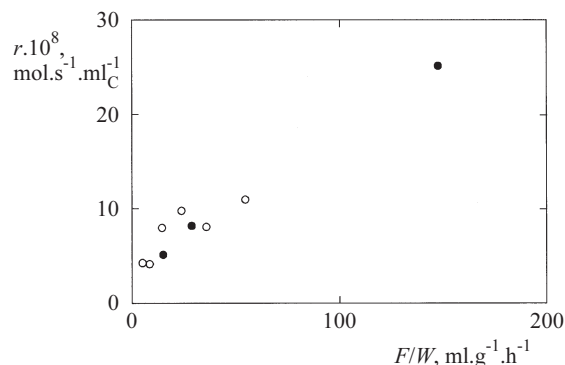
kvantifikace vlivu transportu hmoty, tepla a účinnosti smočení povrchu katalyzátoru na celkovou rychlost reakce a stanovení klíčového reaktantu a jeho přítomnosti v plynné nebo kapalné fázi.

Typické neideální chování zkrápeného reaktoru je zřejmé z obr. 1. Při konstantním nástřiku kapaliny a rostoucím množství katalyzátoru je rychlost reakce v širokém rozmezí hodnot podílu  $F/W$  téměř nezávislá na množství katalyzátoru, protože účinnost smočení povrchu katalyzátoru je vzhledem ke konstantní rychlosti proudění také téměř konstantní, kdežto v případě rostoucího nástřiku a konstantního množství katalyzátoru, také roste střední reakční rychlost díky lepší účinnosti smočení a rychlejšímu transportu kyslíku až do okamžiku, kdy nárůst zádrže kapaliny v loži začne představovat významný odpor přenosu hmoty.

Aby bylo možné eliminovat vliv nedokonalého smočení povrchu katalyzátoru a případné nerovnoměrné distribuce kapaliny byly provedeny experimenty s katalytickým ložem, kde mezery mezi částicemi katalyzátoru byly vyplněny 1 mm skleněnými kuličkami, které způsobují nárůst zádrže kapaliny a zajistí úplné smočení povrchu částic a rovnoměrné rozdělení reakční směsi na průřezu reaktoru. Na obr. 2 je ukázáno, že u katalytického lože zředěného skleněnými kuličkami jsou ex-



Obr. 1. Závislost rychlosti oxidace fenolu pro volně nasypané lože s konstantním množstvím katalyzátoru  $W$  (○) a pro lože s proměnným množstvím katalyzátoru (aktivní uhlí) o konstantním nástřiku (●) na souřadnici  $F/W$  při teplotě 165 °C



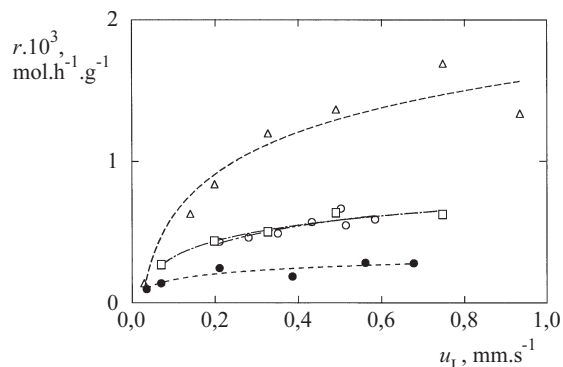
Obr. 2. Závislost rychlosti oxidace fenolu na souřadnici  $F/W$  pro lože zředěné kuličkami s konstantním množstvím katalyzátoru (aktivní uhlí)  $W$  (○) a pro lože s proměnným množstvím katalyzátoru o konstantním nástřiku (●) na souřadnici  $F/W$  při teplotě 150 °C

perimentální závislosti pro proměnné hodnoty nástřiku a množství katalyzátoru totožné a že ředění lože jemnými kuličkami eliminuje nedokonalé smočení a nerovnoměrnou distribuci kapaliny.

Závislost experimentálně stanovených rychlostí oxidace fenolu na mimovrstvové rychlosti proudění kapalné reakční směsi pro nosičový měděný katalyzátor a pro aktivní uhlí jsou uvedeny na obr. 3. Jsou zde také porovnávána volně sypaná lože a lože katalyzátoru zředěná kuličkami. Ze srovnání plyne několik závěrů: Celková rychlost oxidace fenolu závisí na rychlosti proudění kapaliny. To znamená, že pro lože zředěné kuličkami, kde je eliminováno nedokonalé smočení a distribuce kapaliny, závisí rychlost oxidace na rychlosti přenosu klíčového reaktantu na aktivní povrch katalyzátoru. Dále, lože zředěná kuličkami vykazují nižší střední rychlost proti srovnatelným hodnotám stanoveným u volně nasypaného katalyzátoru, kde lze předpokládat nedokonalé smočení jeho povrchu.

Klíčový reaktant je tedy přítomen v plynné fázi (kyslík) a rychlost jeho transportu je souměřitelná s rychlostí povrchové oxidace a může tedy limitovat celkovou rychlost reakce a tedy výkon reaktoru. Transport kyslíku u nedokonalě smočeného katalyzátoru může rychleji probíhat přímo přes nesmočený povrch, kde transportu nebrání povrchový film kapaliny. Konečně, nosičový měděný katalyzátor, který vykazoval vyšší oxidační aktivitu ve stavu suspenze proti práškovému aktivnímu uhlí, vykazuje ve zkrápeném systému mnohem nižší aktivitu proti extrudovanému aktivnímu uhlí, což může být zapříčiněno nižší porozitou a měrným povrchem jeho tablet. Výhodami extrudátů aktivního uhlí jako katalytické náplně oxidačního zkrápeného reaktoru jsou navíc dostatečný geometrický hydrofilní povrch pro mezifázový přestup hmoty, velký vnitřní aktivní povrch a sorbní mohutnost a eliminace problémů s poklesem aktivity rozpouštěním katalyticky aktivních složek klasických nosičových katalyzátorů, např. měděných, v kyselém reakčním prostředí.

Mokrý oxidace vodného roztoku organického polutantu zahrnuje dva následné kroky, přenos kyslíku z plynné fáze do kapalné, jeho rozpouštění a transport na povrch katalyzátoru a následně povrchovou chemickou reakci mezi rozpouštěným kyslíkem a organickou látkou. Koncentrace kyslíku v kapalné je dána transportními jevy přes mezifázová rozhraní, ovliv-



Obr. 3. Střední rychlost oxidace fenolu  $r$  vs. mimovrstvová rychlost kapaliny  $u_L$ ; teplota 168 °C, (○) volně sypané lože a (●) lože CuO/silikát zředěné kuličkami, (Δ) volně sypané lože a (□) lože aktivního uhlí zředěné kuličkami, průtok kyslíku 38 l.h<sup>-1</sup> a celkový tlak 5 MPa

něné účinností smočení náplně, a současně teplotně závislou rozpustností plynu ve vodě.

Lokální rychlost oxidace za ideálních podmínek bez vlivu transportu kyslíku lze vyjádřit rovnicí (1), kde  $\eta_c$  představuje míru smočení povrchu katalyzátoru, často vyjadřovanou<sup>10</sup> rovnicí (2):

$$-\frac{dC_{\text{Ph}}}{d(W/F)} = \eta_c k C_{\text{Ph}} P_{\text{O}_2}^n \quad (1)$$

$$\eta_c = 1,617 \text{ Re}^{0,146} \text{ Ga}^{-0,0711} \quad (2)$$

Rychlost oxidace fenolu ( $r$ ) závisí na účinnosti smočení katalyzátoru ( $\eta_c$ ), teplotně závislé rychlostní konstantě ( $k$ ) a podílu hmotnosti katalyzátoru ( $W$ ) ku objemovému nástřiku ( $F$ ), ( $C_{\text{Ph}}$ ) je koncentrace rozpuštěného fenolu a ( $P_{\text{O}_2}^n$ ) je parciální tlak kyslíku umocněný na řád rovný 0,5 a ( $\text{Re}$ ) je Reynoldsovo a ( $\text{Ga}$ ) Galileovo kritérium.

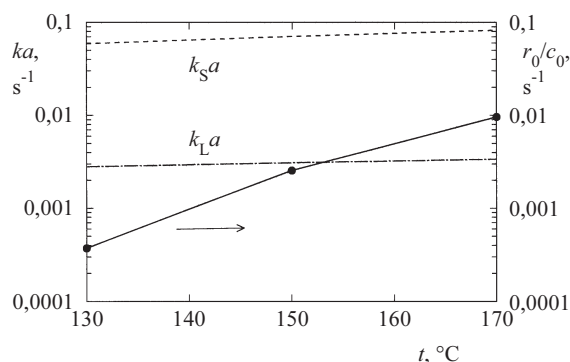
Aby bylo možné rozlišit mezi podmínkami, kdy je celková rychlost oxidace limitována buď transportem reaktantu, zde kyslíku, z plynné fáze na povrch katalyzátoru, nebo pouze reaktantem rozpuštěným v kapalně fázi a tedy smočeným povrchem katalyzátoru kapalinou, bylo na obr. 4 provedeno srovnání mezi experimentální celkovou rychlostí oxidace vztaženou na rovnovážnou koncentraci rozpuštěného kyslíku a koeficienty přenosu hmoty vypočtenými z obvyklých (Goto a Smith<sup>14</sup>) korelačních vztahů.

Objemový koeficient plyn–kapalina byl vypočten z rovnice (3):

$$\frac{k_L a}{D} = 1,9 \left( \frac{G_L}{\mu} \right)^{0,41} \left( \frac{\mu}{\rho D} \right)^{1/2} \quad (3)$$

Objemový koeficient kapalina–katalyzátor byl spočten podle vztahu (4):

$$\frac{k_S a_S}{D} = 45 \left( \frac{G_L}{\mu} \right)^{0,56} \left( \frac{\mu}{\rho D} \right)^{1/3} \quad (4)$$



Obr. 4. Porovnání teplotní závislosti koeficientů transportu kyslíku  $k_L a$  a  $k_S a$  se střední redukovanou rychlostí oxidace fenolu  $r_0/c_0$ ; nástřik 200 ml.h<sup>-1</sup>, volně sypané lože CuO/silikát, (---) objemový koeficient transportu plyn–kapalina, (---) objemový koeficient transportu kapalina–katalyzátor, (●) redukováná rychlost oxidace

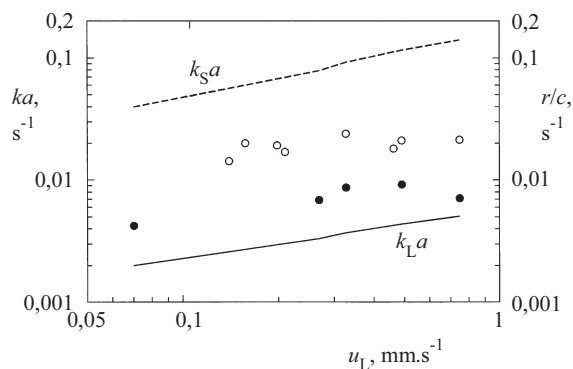
( $k_L$  resp.  $k_S$ ) představují transportní koeficienty kyslíku, ( $a_S$ ) mezifázová plocha, ( $D$ ) difuzivita kyslíku ve vodě, ( $G_L$ ) mimovrstvová rychlost kapaliny, ( $\mu$ ) viskozita a ( $\rho$ ) hustota vody.

Z teplotních závislostí koeficientů přenosu hmoty a redukované rychlosti oxidace plyne, že při nižší teplotě je rychlost oxidace nižší než jsou koeficienty přestupu a celková rychlost oxidace je řízena povrchovou reakcí, při vyšší teplotě nebo při použití aktivnějšího katalyzátoru je celková rychlost procesu určena rychlostí transportu kyslíku z plynné fáze na povrch katalyzátoru.

Ze závislostí prezentovaných na obr. 5, vypočtených koeficientů sdílení kyslíku mezi fázemi a jejich porovnání s hodnotami redukované celkové rychlosti oxidace spočtené ze změn chemické spotřeby kyslíku (CHSK) pro volně sypané lože aktivního uhlí a lože zředěné jemnými kuličkami plyne, že v případě zředěného lože katalyzátoru se hodnoty rychlostí blíží křivce odpovídající transportu mezi plynnou a kapalnou fází, tj., celková rychlost oxidace je limitována transportem plynného reaktantu, kdežto pro volně sypané lože vyšší hodnoty redukovanych rychlostí ukazují že celková rychlost oxidace není limitována transportem kyslíku přes fázové rozhraní plyn–kapalina.

## Závěr

Celková rychlost oxidace fenolu v trojfázovém zkrápěném reaktoru závisí na rychlosti proudění kapaliny, za což jsou odpovědné jak nedokonalé smočení povrchu katalyzátoru a distribuce kapaliny na průřezu lože, tak současně rychlosti přenosu klíčového reaktantu na aktivní povrch katalyzátoru. Protože lože zředěné kuličkami, které je dokonale smočené, vykazují nižší střední rychlost, oproti srovnatelným hodnotám stanoveným u volně nasypného katalyzátoru, lze předpokládat, že klíčový reaktant je přítomen v plynné fázi (kyslík) a rychlost jeho transportu je souměřitelná s rychlostí povrchové oxidace a může limitovat celkovou rychlost reakce a tedy výkon reaktoru. Naproti tomu transport kyslíku u nedokonalě smočeného katalyzátoru může probíhat rychleji přímo přes nesmočený povrch, kde transportu nebrání povrchový film kapaliny. Konečně, nosičový měděný katalyzátor ve zkrápě-



Obr. 5. Porovnání závislosti koeficientů sdílení kyslíku a redukované rychlosti oxidace (založené na CHSK) na mimovrstvové rychlosti proudění ( $u_L$ ) kapalně reakční směsi; teplota 170 °C, (○) volně sypané lože a (●) lože aktivního uhlí zředěné kuličkami, průtok kyslíku 38 l.h<sup>-1</sup> a celkový tlak 5 MPa



ném systému vykazuje mnohem nižší aktivitu proti extrudovanému aktivnímu uhlí, což může být zapříčiněno nižší porozitou a měrným povrchem jeho tablet. Z teplotních závislostí koeficientů přenosu hmoty a redukované rychlosti oxidace plyne, že při nižší teplotě je stanovená rychlost oxidace nižší než jsou vypočtené koeficienty přestupu a celková rychlost oxidace je tedy řízena povrchovou reakcí, při vyšší teplotě nebo při použití aktivnějšího katalyzátoru je celková rychlost procesu určena rychlostí transportu kyslíku z plynné fáze na povrch katalyzátoru. Pro dokonalejší využití katalytické náplně a současně dosažení vysoké rychlosti transportu kyslíku by bylo vhodné a nadějně zaměřit další pozornost na studium mokré oxidace za podmínek režimu pulzního toku fází, kdy dochází k periodickému obnovování smočeného povrchu katalyzátoru.

*Autoři děkují Grantové agentuře ČR za podporu v rámci grantu 104/99/1479.*

### S y m b o l y

$a$	efektivní mezifázová plocha, $m^{-1}$
$C$	koncentrace, $mol \cdot dm^{-3}$
$D$	difuzivita kyslíku ve vodě, $m^2 \cdot s^{-1}$
$F$	objemový nástřik kapaliny, $ml \cdot h^{-1}$
$G_L$	mimovrstvová rychlost kapaliny, $kg \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$
$Ga$	Galileovo kritérium
CHSK	chemická spotřeba kyslíku, $mg \cdot l^{-1}$
$k$	rychlostní konstanta reakce, $g^{-1} \cdot h^{-1} \cdot MPa^{-n}$
$k_L$	objemový koeficient přenosu hmoty plyn–kapalina, $m \cdot s^{-1}$
$k_S$	objemový koeficient přenosu hmoty kapalina–katalyzátor, $m \cdot s^{-1}$
LHSV	objemová rychlost kapaliny, $h^{-1}$
$n$	reakční řád vůči kyslíku
$P_{O_2}$	parciální tlak kyslíku, MPa
$r$	rychlost reakce, $mol \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$
Re	Reynoldsovo kritérium
$W$	hmotnost katalyzátoru, g
$x$	konverze
$\eta_c$	účinnost smočení
$\mu$	viskozita kapaliny, Pa.s
$\rho$	hustota kapaliny, $kg \cdot m^{-3}$

### I n d e x y

L	kapalina
S	katalyzátor
G	plyn
Ph	fenol
O	kyslík

### L I T E R A T U R A

- Mishra V. S., Mahajani V. V., Joshi J. B.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 2 (1995).
- Krajnc M., Levec J.: *AIChE J.* 42, 1977 (1996).
- Pintar A., Levec J.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 3070 (1994).
- Tukač V., Hanika J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 60, 482 (1995).
- Tukač V., Vokál J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 63, 1938 (1998).
- Tukač V., Hanika J.: *Int. Chem. Eng.* 29, 177 (1989).
- Tukač V., Hanika J.: *Collect. Czech. Chem. Commun.* 61, 1010 (1996).
- Fortuny A., Font J., Fabregat A.: *Appl. Catal. B*, 19, 165 (1998).
- Tukač V., Hanika J.: *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 71, 262 (1998).
- El-Hisnawi A. A., Dudukovic M. P., Mills P. L.: *ACS Symp. Ser.* 196, 431 (1982).
- Al-Dahhan M. H., Dudukovic M. P.: *AIChE J.* 42, 2594 (1996).
- Wu Y., Khadilkar M. R., Al-Dahhan M. H., Dudukovic M. P.: *Ind. Eng. Chem. Res.* 35, 397 (1996).
- Gotto S., Smith J. M.: *AIChE J.* 21, 706 (1975).

**V. Tukač, J. Vokál, and J. Hanika** (*Institute of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*): **The Effect of Oxygen Transport and Hydrodynamics on the Phenol Oxidation in a Trickle-Bed Reactor**

Hydrodynamics, uniform wetting of the catalyst surface and transport of reaction components show a strong influence on the overall performance of a trickle-bed reactor. The aim of the paper was finding limits for predominant effects of the catalyst wetting, oxygen transport and surface reaction in a catalytic wet oxidation of aqueous solutions of phenol, which is a typical bactericidal pollutant, undesirable in the environment. A three phase high-pressure laboratory tubular reactor 18 mm in diameter with catalyst bed length 200 mm was run at 130–170 °C, pressures 2–7 MPa and space velocity 1–20  $h^{-1}$ . Oxidation activities of two catalyst types, CuO on a silicate carrier (Cherox® 46-00) and extruded active carbon (Chemviron®) were compared. At a comparable loading, active carbon showed a higher catalytic activity. For elimination of the effect of nonuniform distribution of liquid and achieving a perfect wetting of the catalyst surface with liquid, the catalyst beds diluted with 1-mm glass spheres were also tested. However, under conditions, when the resulting oxidation rate is limited by the transport of a key component from the gas phase (oxygen), the uniform wetting of the catalyst surface with the reaction mixture leads to a lower performance of the oxidation reactor due to a lower interphase area caused by a higher liquid hold-up.



## STANOVENÍ OBSAHU SIROVODÍKU A THIOLŮ V PLYNNÝCH UHLOVODÍCÍCH

JAROSLAV POLÁK

Výzkumné vývojové centrum, Chemopetrol a.s., 436 70, Litvínov

Došlo dne 1.IX.1999

Klíčová slova: sirovodík, thiole, plynné uhlovodíky, stanovení

### Obsah

1. Úvod
2. Experimentální část
  - 2.1. Použité chemikálie a roztoky
  - 2.2. Použité přístroje
  - 2.3. Kalibrační měření
  - 2.4. Odběr a měření vzorků
3. Výsledky a diskuse
4. Závěr

### 1. Úvod

Stanovení obsahu sirných sloučenin v plynných uhlovodících je důležité jednak pro sledování petrochemických technologických procesů, též však pro kontrolu kvality běžně využívaných plynů, např. technického propan–butanu, užívaného do vařičů apod., při jehož spalování vznikají toxické oxidy síry.

Popsaná metoda vznikla z využití práce<sup>1</sup>, která se týkala stanovení celkového obsahu síry v organických látkách po redukcí Raneyovým niklem na sirovodík, jímáním H<sub>2</sub>S do sulfidového antioxidantu SAOB II a polarografickým stanovením vzniklého sulfidu. Sulfidový antioxidant jako absorpční roztok byl v naší laboratoři využíván především pro stanovení sirovodíku v různých plynech. V některých případech bylo zjištěno, že při aplikaci diferenční pulsní katodické rozpouštěcí voltametrie (DPCSV) se při pozitivnějších potenciálech, než je potenciál reakce sulfidů s ionty rtuti, objevuje velmi výrazný pík a byl učiněn předpoklad, že přísluší reakci thiolů. Pro potvrzení tohoto předpokladu byla učiněna řada experimentů, která prokázala jeho oprávněnost. Tak vznikla snadná a nenáročná metoda pro poměrně velmi přesné zjištění koncentrace sirovodíku a thiolů vedle sebe z jednoho měření.

### 2. Experimentální část

#### 2.1. Použité chemikálie a roztoky

Hydroxid sodný p.a. (Lachema), Chelaton III p.a. (Lachema), kyselina askorbová p.a. (Lachema), sulfid sodný p.a.

(Lachema), methanthiolát sodný (Aldrich, 95 %), ethanthiolát sodný (Aldrich, 90 %), butan-1-thiol (Aldrich, 99 %)

*Koncentrovaný sirmíkový antioxidant SAOB II.* Roztok I: 80 g NaOH + 67 g Chelatonu III rozpustíme v redestilované vodě a roztok doplníme do 1000 ml. *Roztok II:* 35 g kyseliny askorbové rozpustíme v redestilované vodě, doplníme do 1000 ml (roztok je vhodné uchovávat v chladničce).

*Pracovní roztok antioxidantu.* Do odměrné baňky (1000 ml) nalijeme cca 500 ml redestilované vody, přidáme 100 ml roztoku I, promícháme a pak přidáme 100 ml roztoku II. Po promíchání doplníme baňku po rysku. (V případě potřeby menšího objemu pracovního roztoku jednotlivé poměry úměrně upravíme.)

Roztok není stálý, jeho použitelnost je cca 8–10 hodin. Oxidace roztoku se projevuje změnou zabarvení od původního nažloutlého až do temně červeného. Stálost roztoku je možno zvýšit tím, že vodu, užitou k ředění, předem zbavíme kyslíku přibližně hodinovým zaváděním inertního plynu (např. argonu).

#### Standardní roztoky

*Zásobní standardní roztok sulfidu sodného.* V 1 mol.l<sup>-1</sup> NaOH byl rozpuštěn Na<sub>2</sub>S (do téměř nasyceného roztoku). Takto připravený roztok je poměrně dosti stálý (koncentrace sirmíku poklesne za 2 roky asi na polovinu vlivem jeho oxidace na elementární síru). Skutečná koncentrace S<sup>2-</sup> aniontu pak byla stanovena jednak argentometrickou titrací, jednak srážecím definovaného roztoku Pb<sup>2+</sup> a polarografickým stanovením úbytku olovnatých iontů. Obě metody poskytly shodné výsledky (koncentrace sulfidové síry v takto připraveném roztoku činila 55 g.l<sup>-1</sup> S).

*Pracovní standardní roztok sulfidu:* Dle předem stanovené koncentrace S<sup>2-</sup> v standardu bylo do pracovního roztoku antioxidantu odměřeno takové množství koncentrovaného standardu, aby výsledná koncentrace pracovního standardu činila 0,1 g.l<sup>-1</sup> S.

*Standardní roztoky thiolů.* Thioláty sodné byly naváženy (s respektováním deklarovaného obsahu) a rozpuštěny v pracovním roztoku antioxidantu. Navážky byly voleny tak, aby koncentrace výsledného roztoku činila 1 g.l<sup>-1</sup> S.

Podobným způsobem byl navážen butanthiol, který v antioxidantu zreagoval na příslušnou rozpustnou sůl. Různé typy thiolů byly voleny pro zjištění, zda struktura příslušných sloučenin neovlivní výrazně vlastní voltamperometrické měření (případně zda výška voltamperometrického píku závisí pouze na koncentraci merkaptanu a ne na jeho struktuře) a tedy zda prováděné analýzy nejsou zatíženy vážnější chybou.

#### 2.2. Použité přístroje

1. Elektrochemický analyzátor EP100 (fy HSC-Servis, 261 01, Příbram II, Dlouhá 142, ČR)
2. Statická rtuťová kapková elektroda SMDE1 (Laboratorní přístroje, Praha)
3. Elektroodový systém: visící rtuťová kapková elektroda (SMDE1 v režimu HMDE) proti pomocné platinové a referenční Ag/AgCl elektrodě.
4. Nádobky pro absorpci plynů do kapaliny o objemu cca 200 ml opatřené u konce probublávací trubice fritou (tzv. impingery)

-300mV

1999-08-26 15:54:06

Elektroda	HMDE	Technika	DP
Zapojenie	3el	Prúdový rozsah	4 $\mu$ A
Veľkosť kvapky	600 ms	Scan počiatok	-320 mV
Počet kvapiek	2	Scan koniec	-900 mV
Filter	2	Scan rýchlosť	10 mV/s
Polarizácia 1	-320 mV	Scan krok	5 mV
Doba 1	8 s	Počet cyklov	0
Miešanie 1	6	Polarizácia 4	-300 mV
Polarizácia 2	-320 mV	Doba 4	0 s
Doba 2	2 s	Miešanie 4	9
Miešanie 2	0	Amplitúda pulzu	-40 mV
Polarizácia 3	0 mV	Dĺžka pulzu	40 ms
Doba 3	0 s		
Miešanie 3	0		

Obr.1. Nastavení parametrů měření

### 2.3. Kalibrační měření

Na přístroji byly nastaveny parametry dle obr. 1.

Kalibrace metody byla provedena jednak pro každou látku zvlášť a dále též směsí jednotlivých standardních roztoků (pro ověření, zda přítomnost merkaptanu neovlivní výšku píku sulfidu a naopak).

Do polarografické nádoby bylo odměřeno 20 ml pracovního roztoku antioxidantu a po krátkém odstranění kyslíku argonem (doba probublání roztoku asi 60 s) bylo do nádoby přidáváno po 2  $\mu$ l standardního roztoku a po promíchání byla registrována voltamperická křivka. Regresní analýzou bylo zjištěno, že závislost výšky píku na koncentraci platí přibližně do hodnoty proudu 1  $\mu$ A (pro oba typy látek, sulfidy i thioly, což odpovídalo koncentraci siřnkové síry v nádobce 0,08  $\mu$ g.ml<sup>-1</sup> a merkaptanické síry 0,8  $\mu$ g.ml<sup>-1</sup>). Korelační koeficienty kalibračních měření získané lineární regresí metodou nejmenších čtverců měly pro merkaptany průměrnou hodnotu 0,9965 a pro sulfidy 0,9988.

Kalibrací bylo dále ověřeno, že struktura thiolů nemá výrazný vliv na odpovídající proudovou odezvu (rozdíly se pohybovaly v rozmezí 2 až 5 relativních procent, což mohlo být též způsobeno původním deklarovaným obsahem látky), a že parametry kalibrační přímky jsou shodné jak pro samotné látky, tak i pro směsný standard (sulfidu a thiolů).

Pro stanovení je vhodné užívat krátké doby akumulace (maximálně do 10 s). Při delší době akumulace je sice metoda citlivější, avšak proud píku sulfidu je již ovlivněn přítomností thiolu. Potenciály maximálních píků ( $E_p$ ) obou typů látek do určité míry závisí na jejich koncentraci v měřeném roztoku. Pík thiolů leží v oblasti kolem -500 mV a siřnků v okolí -700 mV.

### 2.4. Odběr a měření vzorků

V závislosti na technologii a charakteru vzorku je třeba volit různý způsob vzorkování. V provozu závodu Chemopetrol je plyn v technologickém zařízení bez výraznějšího přetlaku a v tomto případě je třeba provést vzorkování nasátím do skleněné vzorkovnice definovaného objemu opatřené dvěma kohouty (tzv. „myši“). Snazší je vzorkování (např. ve výrobě propan-butanu závodu Paramo Pardubice) kapalného plynu, který lze pod tlakem odebrat do normalizované kovové vzorkovnice.

#### 2.4.1. Odběr vzorků

a) Absorpce vzorku ze skleněné vzorkovnice:

Do impingeru odměříme přibližně 80 ml pracovního roztoku antioxidantu, vstupní trubici spojíme hadičkou (nejlépe tygonovou) s jedním koncem vzorkovnice, na jejíž druhý konec připojíme hadičkou vstup inertního plynu (např. argonu). Kohouty vzorkovnice otevřeme a průchod plynu zregulujeme jehlovým ventilem tak, aby se v impingeru tvořil souvislý proud drobných bublinek. (U vzorkovnice objemu 200 ml činí doba absorpce asi 5 minut.) Po ukončení absorpce roztok kvantitativně převedeme do 100 ml odměrné baňky, kterou antioxidantem doplníme po rysku.

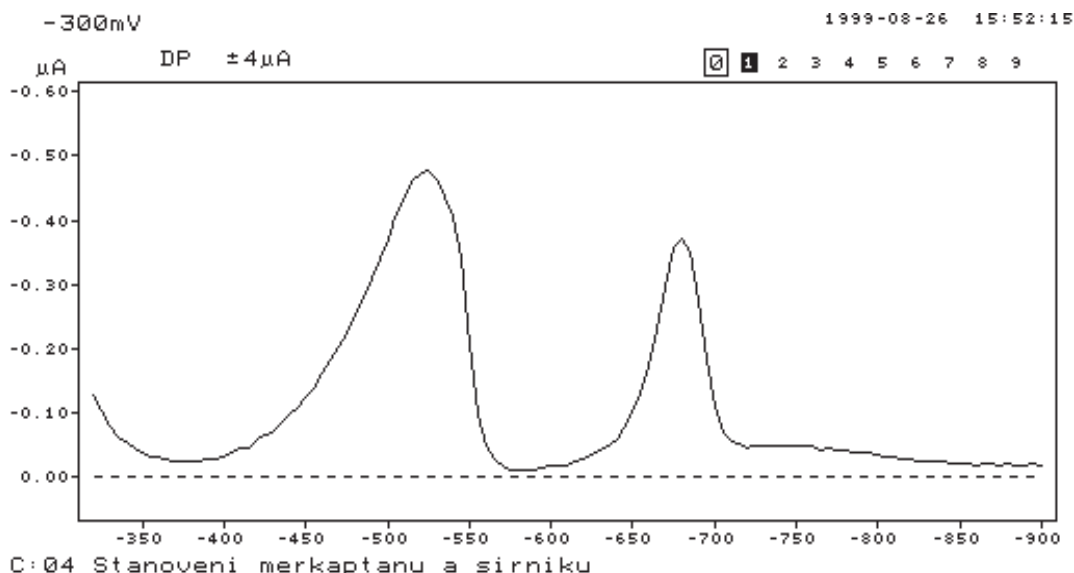
b) Absorpce vzorku z kovové vzorkovnice:

Vzorkovnici nejprve zvážíme (s přesností na setiny gramu) a pak její výstup spojíme hadičkou se vstupem do impingeru s antioxidantem (analogicky jako v předchozím případě), pouze zde není třeba užít k vytěsnění inertního plynu, proud plynného vzorku regulujeme ventilem na vzorkovnici. Po určité době (asi 10 minut) ventil vzorkovnice uzavřeme a jejím opětovným zvážením zjistíme hmotnost odebraného plynu.

Při odběru vzorků též bylo sledováno, zda je nutno provádět absorpci do více impingerů spojených za sebou. Bylo zjištěno, že při zachování pomalého proudění plynu jsou analyzované látky (siřnovek a thioly) zachyceny v prvním impingeru kvantitativně a ve druhém již nebyly detegovány.

#### 2.4.2. Měření vzorků

Ve většině případů je obsah analytů ve vzorcích natolik vysoký, že pro stanovení je třeba roztoky po absorpci ředit. Do polarografické nádoby odměříme definovaný objem pracovního roztoku antioxidantu a po krátkém odstranění kyslíku zaznamenáme křivku samotného elektrolytu (pro kontrolu čistoty roztoku). Pak přidáme z roztoku po absorpci plynu definovaný objem vzorku (dle zkušeností 0,1 až 1 ml) a provedeme orientační měření (naměřené výšky píků by neměly přesáhnout hodnotu 1  $\mu$ A). Na základě tohoto prvního měření již napipetované množství vzorku pro stanovení úměrně upravíme. Pro orientaci uvedme, že obsah siřnoveku či thiolů se ve vzorcích může pohybovat v rozmezí od desetin do tisíců  $\mu$ g.l<sup>-1</sup>.



Obr. 2. Stanovení merkaptanů a sirovodíku ve vzorku plynu. Pík o  $E_p$  asi  $-520$  mV přísluší reakci thiolů, druhý pík ( $E_p$  přibližně  $-680$  mV) reakci sulfidu

### 3. Výsledky a diskuse

Pro ilustraci je na obrázku 2 znázorněno stanovení sulfidů vedle thiolů v reálném vzorku.

Poněvadž současné stanovení uvedených látek v plynném vzorku činí běžným analytickým metodám značné potíže (argentometrickou titrací ovlivňují obě látky), bylo využito pro porovnání výsledků plynové chromatografie, jejíž aplikace též nebyla zcela bez problémů. Přesto výsledky obou metod se nelišily o více než 15 % relativních.

Je třeba podotknout, že v plynných uhlovodících je (vlivem oxidace sirovodíku) též přítomna síra v elementární formě. Její polarografické stanovení je však velmi snadné a bylo již popsáno<sup>2-4</sup>.

Důležitým faktorem, který může ovlivnit správnost výsledku analýzy je stálost stanovených látek v roztoku anti-oxidantu. Opakovaným měřením roztoků bylo zjištěno, že po dobu asi 45 minut se koncentrace látek výrazně nemění. Po 3 hodinách stání dojde k poklesu naměřených voltametrických píků přibližně na tři čtvrtiny původní hodnoty. Stálost látek v roztoku též závisí na jejich koncentraci (koncentrovanější roztoky jsou stálejší), proto při provádění analýzy je důležité analyzovat vzorek co nejdříve po odběru plynu ze vzorkovnice.

### 4. Závěr

Popsaná metoda poskytuje dostatečně přesné výsledky stanovení obsahu sirovodíku a merkaptanů v plynných uhlovodících, např. propan-butanu. Pro jednoduchost provedení a dostupnost přístrojového vybavení je vhodná pro laboratoře,

kteří se touto problematikou zabývají. Mez detekce sulfidu (při delší době akumulace – asi 30 min) činí koncentrace asi  $0,1 \text{ mg.l}^{-1} \text{ S}^{2-}$ , (v měřeném roztoku), mez detekce thiolů je přibližně o jeden řád vyšší. Opakovaným stanovením obsahu sirovodíku a thiolů v propan-butanu (o koncentraci obou látek řádově jednotky ppm) a statistickým zpracováním výsledků analýz byla stanovena relativní směrodatná odchylka  $s_r$  naměřených hodnot, která činila 5 %, při počtu stanovení  $n = 10$ .

### LITERATURA

1. Aleixo L.M., Rath S., Godinho O.E.S., Ivaska A.U.: *Analyst* 113, 1427 (1988).
2. Polák J., Janáček L.: *Trends Anal. Chem.* 8, 145 (1989).
3. Polák J.: *Sborník prací z výzkumu chemického využití uhlí, dehtu a ropy* 21, 357 (1990).
4. Polák J.: *Chem. Listy* 84, 909 (1990).

**J. Polák** (*Research & Development Centre, Chemopetrol Comp., Litvínov*): **Determination of Hydrogen Sulfide and Thiols in Gaseous Hydrocarbons**

The method described in the paper solves a simple and accurate determination of hydrogen sulfide and mercaptans in gaseous hydrocarbon mixtures. The method is based on absorption of a sample in an antioxidant solution (alkaline solution of ascorbic acid with an admixture of Chelaton III) and subsequent parallel determination of the salts formed by cathodic stripping voltamperometry. A sufficient difference in potentials of both substance types (approx. 200 mV) enables the determination.

## REDUKTIVNÍ METHYLACE BENZYLAMINU FORMALDEHYDEM NA KATALYZÁTORECH RANEY-Ni A Pd/C

JIŘÍ VOLF, KAREL MATĚJOVIČ  
a MIROSLAV PETRISKO

Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-techno-  
logická, Technická 5, 166 28 Praha 6  
e-mail: Miroslav.Petrisko@vscht.cz

Věnováno prof. Ing. Josefu Paškovi, DrSc. k 70. narozeninám

Došlo dne 13.IV.2000

Klíčová slova: reduktivní alkylace, benzylamin, kovové katalyzátory

### Úvod

*N,N*-Dimethylbenzylamin je možné připravit řadou postupů, z nichž k neznámějším patří aminace benzylchloridu dimethylaminem, případně Eschweilerova-Clarkova methylace benzylaminu směsí formaldehydu a kyseliny mravenčí<sup>1</sup>. Methylace benzylchloridu patří k syntézám, které produkují odpady zatěžující životní prostředí, neboť při ní vznikají vodné roztoky chloridu sodného znečištěné organickými látkami. Rovněž při methylaci benzylaminu směsí formaldehydu a kyseliny mravenčí vzniká řada vedlejších produktů.

V naší práci jsme se zaměřili na katalytickou reduktivní methylaci benzylaminu formaldehydem. Protože formaldehyd patří k nejreaktivnějším karbonylovým sloučeninám, nelze reakci provést tak, že je hydrogenována směs formaldehydu a benzylaminu, neboť tyto látky spolu reagují za vzniku pestré směsi sloučenin, ve které dominují adukty triazinového typu<sup>2</sup> a polymerní látky. Použili jsme proto metodu, při které je reaktivní aldehyd dávkován za podmínek hydrogenace ke směsi výchozího aminu a katalyzátoru<sup>3,4</sup>. Tím je možné zcela potlačit reakce vedoucí k vyšemolekulárním produktům, neboť rychlost vzniku těchto látek je řízena kinetikou, ve které je koncentrace formaldehydu formálně vyššího řádu než 1. Při výzkumu katalytické methylace jsme se zaměřili na dva nejčastěji používané hydrogenační katalyzátory – Raneyův nikl a palladium na aktivním uhlí.

### Experimenty

#### Použité katalyzátory a chemikálie:

Benzylamin – VÚOS Pardubice, čistota 99,7 %  
Formaldehyd – 37 % vodný roztok, MCHZ Ostrava  
Vodík – elektrolytický, Linde Praha  
Raney nikl – Actimet M, Doduco, SRN  
Pd/C – obsah kovu 4 %, Duslo Šala a.s., Slovensko

#### Aparatura a pracovní postup

Experimenty byly prováděny ve vysokotlakém nerezovém reaktoru o objemu 250 ml, opatřeném vrtulovým magnetickým míchadlem, termočlávkovou sondou, odplynovacím ventilem, manometrem a sondou s jehlovým ventilem pro odběr vzorku. Reaktor byl vyhříván elektrickým topným pláštěm, teplota v reaktoru byla udržována na požadované hodnotě pomocí PID regulátoru. Do autoklávu byl předložen katalyzátor a benzylamin (60 g). Potom byla reakční směs vyhřáta ve vodíkové atmosféře na požadovanou teplotu. Po dosažení reakční teploty byl v autoklávu doplněn tlak vodíku na 6 MPa a bylo zahájeno dávkování vodného roztoku formaldehydu rychlostí cca 60 ml.min<sup>-1</sup>. Po ukončení dávkování byla reakční směs hydrogenována za reakčních podmínek 1 hodinu.

#### Analýzy

Organická fáze reakční směsi byla analyzována plynovou chromatografií. Použita byla skleněná náplňová kolona (2 m × 3 mm) obsahující fázi UCON 280 HBX (15 %) na Chromatonu N-AW-HMDS. Pracovalo se s teplotním programem od 100 °C s nárůstem teploty 10 °C.min<sup>-1</sup> do 210 °C. Identifikace složek reakční směsi byla prováděna na základě srovnání elučních časů se standardními látkami.

### Výsledky a diskuse

Výsledky experimentů, při nichž byl sledován vliv teploty na průběh methylace na palladiovém katalyzátoru jsou uvedeny v tabulce I. Reakční směsi obsahovaly *N,N*-dimethylbenzylamin a jediný vedlejší produkt – toluen, jehož množství s reakční teplotou narůstá.

Při reduktivní methylaci benzylaminu na Raneyově niklu toluen ve významnější míře nevzniká, reakční směs je ale oproti palladiu pestřejší. Zjistili jsme, že kromě výchozího benzylaminu a hlavního produktu *N,N*-dimethylbenzylaminu obsahuje reakční směs i *N*-methylbenzylamin, benzaldehyd, benzylalkohol, *N*-benzylidenbenzylamin, dibenzylamin a *N*-methylidibenzylamin. V tabulce II je uvedena závislost složení reakční směsi na množství dávkovaného formaldehydu. Z tabulky vyplývá, že *N*-methylbenzylamin jako meziprodukt je přítomen pouze v několika počátečních vzorcích. Hlavní vedlejší látkou v koncovém produktu je benzaldehyd a *N*-methylbenzylamin. Obsah benzylalkoholu je poměrně nízký, neboť hydrogenace benzaldehydu je brzděna přítomnými aminy. V tabulce III je uvedena závislost koncového složení reakčních směsí na navážce katalyzátoru. Je zřejmé, že koncentrace některých látek se stoupající navážkou klesá (BAL, X) u jiných narůstá (TOL MDBA).

Vznik vedlejších produktů při methylaci benzylaminu formaldehydem na Raneyově niklu je možné vystihnout reakčním schématem, ve kterém je klíčovým místem posun dvojné vazby<sup>4</sup> *N*-methylidenbenzylaminu za vzniku *N*-benzylidenmethylaminu. Jelikož je známo, že iminy vznikají rovnovážnými reakcemi, je zřejmé, že v přítomnosti značných kvant vody pocházející z roztoku formaldehydu může dojít k hydrolyze *N*-benzylidenmethylaminu na benzaldehyd a methylamin. Je-li v reakční směsi přítomen benzylamin, reaguje s benzaldehydem velmi rychlou reakcí, jejíž rovnováha je posunuta ve



prospěch *N*-benzylidenbenzylaminu. Hydrogenací tohoto iminu vznikne dibenzylamin. Ten je pak formaldehydem methylován na *N*-methylidibenzylamin. Methylamin vznikající při hydrolyze může poskytnout reakci s formaldehydem dimethylamin, případně trimethylamin. Migrace dvojné vazby iminu má zřejmě původ v jeho interakci s povrchem hydrogenačního katalyzátoru prostřednictvím vazby  $\text{N}=\text{C}$ -. Mechanismus této migrace si lze představit přes „polohydrogenované“ stavy iminu, obdobně jako je vysvětlována polohová izomerizace olefinů Horiutiho-Polanyi mechanismem<sup>5</sup>.

Výsledky uvedené v tabulkách II a III jsou v souladu s představami o vzniku vedlejších produktů. Na počátku je hlavním vedlejším produktem benzylidenbenzylamin, který je dále hydrogenován na dibenzylamin. Ten je formaldehydem methylován na *N*-methylidibenzylamin. Koncentrace dibenzyl-

aminu v reakční směsi je proto víceméně konstantní a nízká. Benzaldehyd reaguje s benzylaminem v rychlé rovnovážné reakci. Postupně s klesající koncentrací benzylaminu v reakční směsi se začíná objevovat volný benzaldehyd, který je ke konci zčásti hydrogenován na benzylalkohol. Vyšší koncentrace katalyzátoru, případně vyšší reakční teplota má za následek úbytek nenasyčených sloučenin a nárůst obsahu *N*-methylidibenzylaminu. Látka X, kterou se nepodařilo identifikovat, zřejmě rovněž obsahuje násobnou vazbu, neboť její koncentrace s navázkou katalyzátoru klesá. Zvýšená teplota způsobuje nárůst koncentrace toluenu.

Na palladiovém katalyzátoru je hlavním vedlejším produktem toluen, jehož koncentrace je řádově vyšší než u Raneyova niklu. Pestrá směs vedlejších produktů, pozorovaná u niklu zde nebyla zjištěna. Skutečnost, že v přítomnosti palladia je dominantním vedlejším produktem toluen, zatímco na niklovém katalyzátoru vznikají produkty, mající původ v migraci dvojné vazby iminu svědčí o tom, že charakter interakce reagujících látek s povrchem katalyzátoru je u niklu a palladia odlišný. K obdobným závěrům lze dojít i při porovnání výsledků hydrogenace benzonitrilu v přítomnosti Ni a Pd katalyzátorů. V těchto případech je produktem hydrogenace směs benzylaminu a dibenzylaminu. V přítomnosti palladia vzniká rovněž toluen, v koncentracích obdobných jako při methylaci benzylaminu<sup>6</sup>. Toluen může teoreticky vzniknout hydrogenolýzou kteréhokoliv derivátu benzylaminu přítomného v reakční směsi. Známou reakcí, využívanou například pro syntézu sekundárních aminů<sup>7</sup> nebo čistých optických izomerů<sup>8</sup>, je kysele

Tabulka I

Vliv teploty na složení produktu (TOL, DMBA v hm.%) methylace benzylaminu na Pd/C (60 g BA, 110 g roztoku HCHO, doba dávkování 110 minut,  $p\text{H}_2 = 6$  MPa, 1 g katalyzátoru)

Teplota [C°]	TOL	DMBA
100	15,4	84,6
120	21,0	79,0
140	27,2	72,8

Tabulka II

Závislost složení produktu na množství nadávkovaného formaldehydu a době reakce (60 g BA, doba dávkování 110 minut,  $p\text{H}_2 = 6$  MPa, 1 g Raney-Ni)

Čas [min]	HCHO [g]	Složení produktu [hm.%]									
		TOL	DMBA	BAL	MBA	BA	BOL	X	MDBA	DBA	BIBA
12	5	0	18	0	10,6	69,6	0	0	0,1	0,05	1,9
19	32	0	41,1	0	9,1	47,7	0	0	0,2	0,04	1,8
23	45	0,01	61,3	0	5,9	30,4	0	0	0,3	0,05	2
32	60	0,01	89,3	0	1,2	5,3	0	0	0,5	0,03	3,6
37	72	0,05	95,3	0,5	0,3	0,1	0	0,1	1	0,07	1,9
44	89	0,05	95,6	1,1	0,1	0	0,05	0,07	1,1	0,05	1,3
52	110	0,07	95,2	1,2	0	0	0,05	1,6	1,1	0,07	0,7
110	110	0,1	95,2	1,5	0	0	0,08	1,7	1,3	0,07	0,05

Tabulka III

Vliv teploty a navázky Raney-Ni na složení produktu (60 g BA, 100 g roztoku HCHO, doba dávkování 110 minut,  $p\text{H}_2 = 6$  MPa)

Teplota [C°]	Katalyzátor [g]	Složení produktu [hm.%]								
		TOL	DMBA	BAL	BOL	X	MDBA	DBA	BIBA	
100	0,5	0,07	94,2	1,4	0,07	0,4	0,9	0,04	0,05	
100	1	0,1	96,3	1,2	0,1	0,3	2	0,02	0,03	
100	2,5	0,3	96,9	0,2	0,1	0,1	2,3	0,03	0,03	
100	4	1,5	95,4	0,1	0,2	0,1	2,7	0	0,02	
120	1	1,3	95,8	0,2	0,3	0,07	2,3	0,02	0	
140	1	2,7	93,5	0,2	0,5	0	3,1	0	0,02	

katalyzované hydrogenolytické štěpení substituovaných benzylaminů na Pd katalyzátorech.

Hydrogenolytickými vlastnostmi jsou známy spíše niklové katalyzátory, jejichž použití je z důvodů hydrogenolýzy limitováno teplotou 200–250 °C. Naopak palladium je používáno u takových hydrogenačně-dehydrogenačních reakcí, kde z důvodů hydrogenolýzy nelze nikl použít. Vznik toluenu při methylaci benzylaminu na Pd není proto standardní hydrogenolýzou. Štěpení vazby C–N při vzniku toluenu je patrně dáno ovlivněním elektronové struktury reagující molekuly interakcí s povrchem kovového katalyzátoru, v důsledku které je tato vazba zeslabena. Nejpravděpodobnějšími centry adsorpce derivátů benzylaminu s povrchem katalyzátoru budou ty části molekuly, které disponují volnými elektrony, schopnými interakce s elektronovou strukturou katalyzátoru. Je to především aminová skupina, jejíž volný elektronový pár je schopen silných interakcí a  $\pi$ -elektrony dvojně vazby u iminového meziprojektu. Dalším centrem adsorpce může být aromatický kruh. Silná sorpce aminů na povrchu kovových katalyzátorů prostřednictvím volného elektronového páru je obecně známou skutečností. K té dochází zřejmě jak na palladiovém, tak na niklovém katalyzátoru. Pokud dojde vedle této sorpce také k silnější interakci aromatického kruhu s povrchem katalyzátoru, je zřejmé, že takováto dvoubodová sorpce může vést k výraznému oslabení vazby C–N na straně benzylu, neboť v důsledku sorpce bude docházet k elektronovým posunům směrem k povrchu katalyzátoru.

Z uvedené diskuse může být vyvozen závěr, že na palladiovém katalyzátoru dochází k adsorpci molekul derivátů benzylaminu jednak přes dusík aminoskupiny a jednak přes benzenové jádro. Na niklovém katalyzátoru zřejmě převažuje prostá sorpce aminoskupiny. O rozdílné interakci derivátů benzylaminu s povrchem niklu a palladia svědčí i to, že na niklu dochází k migraci dvojně vazby iminu, zatímco na palladiu nikoliv.

#### S e z n a m s y m b o l ů

BA	benzylamin
BAL	benzaldehyd

BOL	benzylalkohol
BIBA	<i>N</i> -benzylidenbenzylamin
DBA	dibenzylamin
DMBA	<i>N,N</i> -dimethylbenzylamin
MBA	<i>N</i> -methylbenzylamin
MDBA	<i>N</i> -methylidibenzylamin
TOL	toluen
X	neidentifikovaná látka

#### LITERATURA

1. Sokolovski M., Kochethona S., Dzhanatliene M. Z.: *Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* 33, 116 (1991).
2. Ernest J., Heřmánek S., Hudlický M.: *Preparativní reakce v organické chemii*, díl IV. ČSAV, Praha 1959.
3. Houben-Weyl: *Methoden der Organischen Chemie*, sv. XI/1. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1957.
4. Volf J., Pašek J., Beneš B.: *Chem. Prum.* 52, 623 (1977).
5. Horiuti L., Polanyi M.: *Trans. Faraday Soc.* 30, 1164 (1934).
6. Volf J., Pašek J.: nepublikované výsledky.
7. Buck J. S., Baltzly R.: *J. Am. Chem. Soc.* 63, 1964 (1941).
8. Frahm A. W., Knupp G.: *Tetrahedron Lett.* 22, 2633 (1981).

**J. Volf, K. Matějovič, and M. Petrisko** (*Institute of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague*): **Reductive Methylation of Benzylamine with Formaldehyde on Raney Ni and Pd/C Catalysts**

The synthesis of benzyl(dimethyl)amine by reductive methylation of benzylamine with formaldehyde over Pd/C and Raney-Ni catalysts was studied. It was found that over the palladium catalyst, the major by-product is only toluene, whereas over the nickel catalyst, small amounts of toluene are formed and the other by-products originating from the double bond migration in an imine intermediate. The observed differences suggest different interactions between the reactants and the palladium or nickel surface.

---

**RECENZE**


---

Lüllmann, K. Mohr, A. Ziegler,  
D. Bieger:

**Color Atlas of Pharmacology**

G. Thieme Verlag, Stuttgart 2000. Stran 386, cena 54,- DEM.

V roce 1990 a znovu 1994 vydalo nakladatelství Thieme německou původní verzi atlasu farmakologie tří prvních autorů zde recenzované knihy. Kniha obsahovala mnoho desítek barevných obrázků a schémat, jež probírají celý tento obor medicíny. Kapesní atlas prezentuje výklad farmakologie z hlediska jejich podávání, účinku, metabolismu i eliminace. Těmto posledním aspektům je věnována zvláštní pozornost, právě tak jako jejich klinickému využití v praktické medicíně. Atlas měl tvořit úvod do oboru pro studenty medicíny i pro praktiky, ale hlavně pro farmaceuty, chemiky a pracovníky ve výzkumu nebo výrobě, kteří se zabývají léčivou nebo fyziologicky aktivními látkami. Rychle se rozšířil a byl v dalších letech překládán do různých jazyků, nejen do angličtiny, francouzštiny, španělštiny, ale i třeba do japonštiny a polštiny. Recenzent se s tímto dílem setkal poprvé v podobě českého vydání (z 2. německého vydání jako Atlas farmakologie, Grada Publishing,

Praha 1994), které se velmi levně prodávalo nakonec v prodejních zlevněných knih. Stala se pro něho oblíbenou a užitečnou příručkou zvláště proto, poněvadž na rozdíl od mnoha učebnic farmakologie tato kniha pracuje soustavně s chemickými vzorci a chemickými rovnicemi. Dalším kladem je výtečná a nápaditá grafická úprava jednotlivých barevných tabulí (grafik Jürgen Wirth.) Ve svém základním pojetí obsahuje atlas oddíl Obecná farmakologie (asi na jedné třetině rozsahu), dále Systémová farmakologie ve zbytku knihy. V recenzovaném novém anglickém vydání se objevily jako novinka kromě jiných i údaje o antagonistech receptoru angiotensinu II, o nových antidiabetických, o imunomodulátorech, o antagonistech leukotrienu, dále odstavce o osteoporóze a o základech léčení antidoty.

Velmi kladným rysem jsou i rozsáhlé abecední rejstříky ve všech jazykových verzích.

Závěrem lze říci, že farmakologický kapesní atlas je velmi užitečnou příručkou, zvláště pro pracovníky, kteří se setkávají s farmakologickými problémy a nemají – kupř. jako chemici – příslušné hlubší znalosti této disciplíny.

*Jiří Volke*

---

### Upozornění na uveřejnění zákona č. 177/2000 Sb. ve Sbírce zákonů

Dne 10. května 2000 byl v částce 35 Sbírky zákonů uveřejněn zákon č. 117/2000 Sb., kterým se mění zákon č. 167/1998 Sb., o návykových látkách a o změně některých dalších zákonů, ve znění zákona č. 354/1999 Sb., a zákon č. 368/1992 Sb., o správních poplatcích, ve znění pozdějších předpisů. Tento zákon nabývá účinnosti dnem 30. června 2000 (s výjimkou čl. 1 bodu 22 13 odst. 2).

Ke stejnému datu, tj. 30. červnu 2000, očekáváme účinnost novely vyhlášky č. 304/1998 Sb., kterou se stanoví případy, kdy se nevyžaduje vývozní povolení k vývozu pomocných látek, podrobnosti o evidenci návykových látek, přípravků prekursorů a o dokumentaci návykových látek.

Do 30. května 2000 budou na internetových stránkách Ministerstva zdravotnictví ([www.mzcr.cz](http://www.mzcr.cz)) zveřejněny tiskopisy:

- Žádost o vydání povolení k zacházení s návykovými látkami, přípravky a prekursory (§ 8 odst. 7)
  - tiskopis č. 1 (upravený)
- Žádost o zrušení povolení k zacházení a návykovými látkami, přípravky a prekursory (§ 8 odst. 9)
  - tiskopis č. 3 (nový)
- Žádost o registraci výrobců, vývozců, dovozců a prodejců pomocných látek (§ 16)
  - tiskopis č. 26–29 (nový).

Změny v tiskopisech ročního hlášení budou uveřejněny v průběhu měsíce října 2000.

*Otakar Černý*

## DISKUSE

### Jednotka látkového množství stále kouzla nezbařená

V roce 1998 vyšel český překlad mezinárodní normy ČSN ISO 11260 (83 6225) *Kvalita půdy – Stanovení kationtové výměnné kapacity při pH půdy a výměnných kationtů za použití roztoku chloridu barnatého*. Český překlad názvu se poněkud liší od anglického originálu: „Soil quality – Determination of effective cation exchange capacity and base saturation level using barium chloride solution“. Zaujal mne výpočet a způsob vyjadřování výsledků, kdy jsem nevěřil svým očím. V této kapitole český překlad odpovídá anglickému originálu a zní: „Kationtová výměnná kapacita půdy se vyjadřuje v centimolech kladného náboje na kilogram ... Jednotka „centimolech kladného náboje na kilogram, uváděná ve zkráceném tvaru jako  $\text{cmol}^+/\text{kg}$  (!!!) se v absolutní hodnotě rovná dříve používané jednotce milielektrony (!!!) na 100 gramů“.

ČSN ISO 31-8 (01 1300) *Veličiny a jednotky – Část 8: Fyzikální chemie a molekulová fyzika* uvádí v definici jednotky mol, že při užití molu musí být elementární entity specifikovány. Mohou to být atomy, molekuly, ionty, elektrony, jiné částice nebo specifikované skupiny takových částic. Tato definice je od šedesátých let, kdy se ve světě přecházelo na Mezinárodní soustavu jednotek SI, stále stejná.

Od vyjadřování výměnné kapacity ve výše zmíněných „milielektronech“ bylo naštěstí upuštěno. Tento termín je zcela nesmyslný. Původní autoři měli zřejmě na mysli vyjadřování v molech elektronů [ $\text{mol}(\text{e}^-)$ ], což je sice možné a vyplývá i z definice molu, avšak pokud se při nějaké reakci vyměňují elektrony, pak jde o reakce oxidačně-redukční! A to není případ výměnné kapacity půd, kde jde především o výměnu iontů na hlinitokřemičitanech. Nositelem výměnných vlastností hlinitokřemičitanů jsou povrchové hydroxidové skupiny. Vzhledem k relativně nízkým hodnotám nulového bodu náboje většiny hlinitokřemičitanů vyměňují se v půdách především kationty za ionty  $\text{H}^+$ . Snaha o srovnatelnost hodnot výměnných kapacit vedla k jejich vyjadřování v látkovém množství iontů s nábojovým číslem jedna vyměnitelných 1 kg půdy. Protože jde o výměnu kationtů za ionty  $\text{H}^+$ , je nasnadě vyjadřovat kapacitu v látkovém množství  $\text{H}^+$  na 1 kg půdy.

Rovněž nesmyslný je podle mého názoru i způsob vyjadřování výměnné kapacity v molech kladného náboje, což se v textu normy zkracuje jako  $\text{mol}^+$ ! Kladný náboj není částice, ale je to proton  $\text{H}^+$ , hydratovaný molekulami vody na  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Z chemického hlediska je proto výhodnější a srozumitelnější použít zápis jako ion  $\text{H}^+$ .

Podle mého názoru lze způsob vyjádření výměnné kapacity půd (ale i jiných hmot) podstatě řešit dvojím způsobem: 1) Na začátku normy či jiné publikace definovat sorpční či výměnnou kapacitu jako látkové množství iontů s nábojovým číslem jedna (např.  $\text{H}^+$ ) zachycených za daných podmínek 1 kg půdy. Další možností je definice: ... jako látkové množství přepočtené na ekvivalentní látkové množství  $\text{H}^+$  nebo  $\text{OH}^-$ . Pak lze již v dalším textu uvádět hodnoty jen jako  $\text{mol}/\text{kg}$ ,  $\text{mmol}/\text{kg}$  aj., protože entita byla již předem definována. 2) V celém textu uvádět výměnnou kapacitu jednotkou s příslušnou entitou. Nejlépe jako  $\text{mmol}(\text{H}^+)$  na 1 kg půdy. Zápis jako  $\text{mmol}(\text{H}^+)/\text{kg}$  je sice možný, avšak u složených jednotek se nemá vkládat mezi jednotky další symbol (to se týká i v normě uvedené „jednotky“  $\text{mol}^+/\text{kg}$ ), takže pak lze např. psát: výměnná kapacita ( $\text{H}^+$ ) je 5  $\text{mmol}/\text{kg}$ .

Snaha za každou cenu zachovat číselné údaje na dosud obvyklý počet desetinných míst v dřívější „jednotce“ vede k používání jiných násobků jednotek než  $10^3$ , v daném případě centimolů na 1 kg. V oblasti chemie a fyzikální chemie jde o raritu. Pro srovnání např. v hydrochemii a analytice vody se původně vyjadřovala konduktivita v  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , nyní v  $\text{mS}/\text{m}$ , i když přepočítávací koeficient není jedna, ale deset. Také sumární koncentrace vápníku a hořčíku („tvrdość“) se dříve vyjadřovala ve stupních německých, potom v milivalech a nyní je v milimolech (tak je to nyní ve všech ISO, EN a ČSN normách týkajících se jakosti vody), i když jde pokaždé o jinou absolutní hodnotu. Uživatel se musí naučit trochu používat mozkové závity a přesedlat z tradice do reality. Kdybychom se stále orientovali na minulost, pak budeme dále měřit v sázích a větelích, místo v metrech a litrech.

Protože pracuji již velmi dlouho jako předseda normalizační komise č. 104 vím, že překlad norem ISO či EN musí odpovídat originálu. To překladatel uvedené normy splnil. Avšak Český normalizační institut (ČNI) má možnost na doporučení překladatele a zpracovatele doplnit překlad národními poznámkami, které některé nesrovnalosti vysvětlují a uvádějí na pravou míru. A právě taková „Národní poznámka“ mi v uvedené normě chybí.

Vážení zemědělci, protože my chemici se Vám nepletete do doживosti krav a posuzování úrodnosti půdy, nepleťte se nám do chemie a nechte si poradit. V každém případě bych si rád s původními tvůrci této normy připil na zdravý decinkou molu slivovice.

Pavel Pitter



---

**OBSAH**

<b>ÚVODNÍK</b>	409
<b>REFERÁTY</b>	
<b>Hydrogenacealkylsubstituovanýchfenolů</b> J. Tobičik a L. Červený	411
<b>Přímá katalytická přeměna metanu na vyšší uhlovodíky</b> B. Bernauer, I. Janoušková, M. Mareček a Z. Sobalík	417
<b>Vliv tvaru částice katalyzátoru na její účinnost při uplatnění vlivu transportních jevů</b> J. Martinec a J. Hanika	425
<b>Řízení struktury oxidititanitické metody sol-gel pomocí inverzních micel</b> P. Klusoň a P. Kačer	432
<b>Rafinace C4 frakce lineárních alfa-olefinů</b> V. Hlubuček, B. Kuklík a O. Zdebski	437
<b>NOMENKLATURA A TERMINOLOGIE</b>	
<b>Metrologická terminologie v chemii</b> Terminologická komise	439
<b>LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY</b>	
<b>Modifikované zeolitické katalyzátory pro syntézu adamantanu</b> M. Navrátilová a K. Sporka	445
<b>Vliv přenosu kyslíku a hydrodynamiky na oxidaci fenolu ve zkrápněném reaktoru</b> V. Tukač, J. Vokál a J. Hanika	449
<b>Stanovení obsahu sirovodíku a thiolů v plynných uhlovodících</b> J. Polák	453
<b>Reduktivní methylace benzylaminu formaldehydem na katalyzátorech Raney-Ni a Pd/C</b> J. Volf, K. Matějovič a M. Petrisko	456
<b>RECENZE</b>	459
<b>DISKUSE</b>	460

---

**CONTENTS**

<b>EDITORIAL</b>	409
<b>REVIEW ARTICLES</b>	
<b>Hydrogenation of Alkyl-Substituted Phenols</b> J. Tobičik and L. Červený	411
<b>Direct Catalytic Conversion of Methane to Higher Hydrocarbons</b> B. Bernauer, I. Janoušková, M. Mareček, and Z. Sobalík	417
<b>The Effect of the Particle Shape and Transport Phenomena on Catalyst Activity</b> J. Martinec and J. Hanika	425
<b>Preliminary Specification of the Structure of Photoactive TiO<sub>2</sub> by the Surfactant-Mediated Sol-Gel Method</b> P. Klusoň and P. Kačer	432
<b>Refinement of C<sub>4</sub> Fraction of Linear alpha-Olefins</b> V. Hlubuček, B. Kuklík, and O. Zdebski	437
<b>NOMENCLATURE AND TERMINOLOGY</b>	
<b>Metrological Terminology in Chemistry</b> Committee of Terminology	439
<b>LABORATORY EQUIPMENT AND METHODS</b>	
<b>Modified Zeolitic Catalysts for the Adamantane Synthesis</b> M. Navrátilová and K. Sporka	445
<b>The Effect of Oxygen Transport and Hydrodynamics on the Phenol Oxidation in a Trickle-Bed Reactor</b> V. Tukač, J. Vokál, and J. Hanika	449
<b>Determination of Hydrogen Sulfide and Thiols in Gaseous Hydrocarbons</b> J. Polák	453
<b>Reductive Methylation of Benzylamine with Formaldehyde on Raney Ni and Pd/C Catalysts</b> J. Volf, K. Matějovič, and M. Petrisko	456
<b>BOOK REVIEWS</b>	459
<b>DISCUSSION</b>	460

**BULLETIN ČESKÝCH CHEMICKÝCH  
SPOLEČNOSTÍ****BULLETIN OF THE CZECH CHEMICAL  
SOCIETIES**

Jak studenti hodnotili učitele na Vysoké škole chemicko-technologické	462	How Students Assessed the Teachers at the Prague Institute of Chemical Technology	462
Porovnání názvoslovných programů	463	Comparison of Nomenclature Programs	463
Ze života chemických společností	468	From the Chemical Societies	468
Chemik na studiích, cestách	471	Traveling Student, Chemist	471
Z vědeckých, odborných a zahraničních společností	472	From the Learned, Professional and Foreign Societies	472
Osobní zprávy	473	Personal News	473
Střípky a klípky o světových chemících	478	Biographical Sketches of World Chemists	478
Technické zajímavosti a služby	478	Technical Information, Tips and Services	478
Zákony, které ovlivní život chemiků	480	Laws for Chemists	480
Knihy	481	Books	481
Poezie	481	Poetry	481
Zajímavosti ze světa vědy a techniky	482	News from Science and Technology	482
Aprílový klub	483	Club of Jokes	483
Odborná setkání	783	Meetings and Conferences	483
Akce v ČR a v zahraničí	484	Meetings Calendar	484
Volná místa	486	Job Vacancies	486
Výročí a jubilea	486	Anniversaries and Jubilees	486

**CHEMICKÉ LISTY • ročník/volume 94 (2000), čís./no. 7 • LISTY CHEMICKÉ, roč./vol. 124, ČASOPIS PRO PRŮMYSL CHEMICKÝ, roč./vol. 110 • ČASOPIS ASOCIACE ČESKÝCH CHEMICKÝCH SPOLEČNOSTÍ • Bulletin roč./vol. 31 • Vydává Česká společnost chemická ve spolupráci s Vysokou školou chemicko-technologickou v Praze, s Českou společností průmyslové chemie a Ústavem organické chemie a biochemie AV ČR, za finanční podpory Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy (projekt PG 97142), Nadace Český literární fond a kolektivních členů ČSCH • Published by the Czech Chemical Society • VEDOUcí REDAKTOR/EDITOR-IN-CHIEF: B. Kratochvíl • REDAKTORI/EDITORS: J. Barek, Z. Bělohav, P. Drašar, J. Gut, J. Hetflejš, P. Chuchvalec, J. Podešva, P. Rauch, J. Volke, M. Bláhová (Bulletin), M. Ferles (Bulletin), B. Valter (Bulletin), I. Valterová (Bulletin), R. Liboska (webové stránky), P. Zámstný (webové stránky) • ZAHRAČIČNÍ A OBLASTNÍ REDAKTORI/FOREIGN AND REGIONAL EDITORS: F. Švec (USA), L. Opletal (Hradec Králové), J. Soušek (Olomouc), J. Šibor (Brno) • VÝKONNÁ REDAKTORKA/EDITORIAL ASSISTANT: C. Jirátoá • REDAKČNÍ RADA/ADVISORY BOARD: E. Borsig, M. Černá, L. Červený, E. Dibuszová, J. Hanika, J. Churáček, Č. Jech, J. Káš, J. Košťif, J. Koubek, L. Lapčik, J. Lederer, T. Míšek, J. Pacák, V. Pačes, O. Paleta, P. Pavlas, I. Stibor, V. Šimánek, R. Zahradník • ADRESA PRO ZASÍLÁNÍ PŘÍSPĚVKŮ, INZERCÍ, INFORMACE O PŘEDPLATNÉM, OBJEDNÁVKY A PRODEJ JEDNOTLIVÝCH ČÍSEL/MANUSCRIPTS IN CZECH, SLOVAK OR ENGLISH CAN BE SENT TO: Chemické listy, Novotného lávka 5, 116 68 Praha 1; tel./phone +420(2) 2108 2370, fax +420(2) 2222 0184, e-mail: jiratova@csvts.cz, IČO 444715 • SOUHRNY NA INTERNETU/PREPUBLISHED ABSTRACTS ON URL: [http://staff.vscht.cz/chem\\_listy/index.html](http://staff.vscht.cz/chem_listy/index.html) • TISK: PORS 052, Školní náměstí 11, 537 33 Chrudim; SAZBA: SF SOFT, Jinonická 329, 158 00 Praha 5 • Copyright © 2000 Chemické listy/Česká společnost chemická • Cena výtisku 100 Kč, roční předplatné 2000 (12 čísel) 940 Kč. Předplatné ve Slovenské republice 2200 Kč. Pro členy ČSCH je sleva 50 %, pro studenty 70 % • DISTRIBUTION ABROAD: KUBON & SAGNER, POB 34 01 08, D-80328 Munich, FRG; Annual subscription for 2000 (12 issues) DEM 440 • Podávání novinových zásilek povoleno ČP s.p. OZ VČ, č.j. PPI/5333/95 • This journal has been registered with the Copyright Clearance Center, 2322 Rosewood Drive, Danvers, MA 01923, USA, where the consent and conditions can be obtained for copying the articles for personal or internal use. • Pokyny pro autory najdete v čísle 7/97 na straně 492, nebo budou zaslány na požádání, zkratky odb. časopisů viz 10/97 str. 911 • Instructions for authors will be sent on request. • Chemické listy obsahující Bulletin jsou zasílány zdarma všem individuálním a kolektivním členům ČSCH a ČSPCH v ČR i zahraničí, do všech relevantních knihoven v ČR a významným představitelům české chemie a chemického průmyslu. V rámci dohod o spolupráci i členům dalších odborných společností. SAZBA BULLETINU: B. Valter.**