

Szilárdsv-katalizátorok készítése és alkalmazása Friedel-Crafts típusú acilezési reakciókban

PhD tézisek

Készítette:
Biró Katalin

Témavezetők:
Dr. Békássy Sándor
egyetemi magántanár

Dr. François Figueras
directeur de recherche au CNRS

Konzulens:
Dr. Ágai Béla
egyetemi docens

**Budapesti Műszaki és
Gazdaságtudományi Egyetem
2002**

Bevezetés

Napjainkban az alkalmazott technológiákban mindinkább előtérbe kerülnek a környezetbarát ipari eljárások, ezáltal környezetünkbe kevesebb szennyező anyag kerül. E technológiák nagy hangsúlyt fektetnek a gyártási melléktermékek mennyiségének csökkentésére és szakszerű megsemmisítésére.

Korunk fejlődésének meghatározó iránya az anyag- és energiafelhasználás csökkentése a termelés hatékonyságának növelésével.

A hagyományos acilezési eljárásokban Friedel-Crafts katalizátorként használt átmenetifém- és földfém-halogenidek a katalitikus folyamat után nem regenerálhatók. A szintézisek során nagy mennyiségben használják fel ezen halogenideket, de megnyugtató megsemmisítésük, újrafelhasználásuk a mai napig nincs megoldva. Ezért nagy jelentőségű a többször felhasználható, valódi katalitikus hatást mutató anyagok kutatása és kifejlesztése.

A szilárd sav-katalizátorok jelentős szerepet játszanak számos vegyi folyamatban. A szilárd savak katalitikus tulajdonságaikat nagy fajlagos felületüknek és belső járataikban levő speciális környezetüknek köszönhetik. Mivel savasságuk a belső szerkezetükre korlátozódik, könnyen kezelhetők és roppant hatékonyak.

A szilárd savak a reakció befejeztével könnyen eltávolíthatók a reakcióelegyből, pl. egyszerű mechanikai szűréssel, illetve többször felhasználhatók. Az utóbbi években egyre szélesebb teret nyert az ipari alkalmazásban a szilárd savak felhasználása szintézisben. Szerkezeti sajátosságaiknak köszönhetően megnövelik a kémiai reakciók sebességét, a kémiai reakciókat a kiindulási anyagra vonatkoztatott nagyobb konverzióval és szelektivitással lehet vezetni és segítségével a gyakran ártalmas, mérgező melléktermékek mennyiségét minimálisra lehet csökkenteni.

Kutatómunkámban azt tűztem ki célul, hogy új, heterogén katalitikus módszert dolgozzak ki benzo-15-koronaéter-5 koronaéter Friedel-Crafts típusú acetilezésére. Munkám során két típusú, irodalmi adatok szerint acilezésre alkalmasnak látszó katalizátorral foglalkoztam: a már ismert szerkezetű montmorillonit alapú katalizátorokkal, valamint a várhatóan alkalmas szulfatált cirkónium-oxid katalizátorral. Utóbbi esetben céлом volt a katalizátorok előállítási módjainak vizsgálata és szerkezetüknek jellemzése. Mindkét típusú katalizátornál összefüggést kerestem a katalitikus aktivitás és a szerkezeti jellemzők között.

Vizsgálati módszerek

A katalizátorok szerkezetének tanulmányozására műszeres vizsgálatokat – kémiai analízis, termikus analízis, fajlagos felület mérése, hőmérsékletprogramozott ammónia termodeszorpció (TPD-NH₃) és reflexiós Fourier transzformációs infravörös spektroszkópia (DRIFTS) – végeztem. A reakciókat nagyhatékonyságú folyadékkromatográfia (HPLC) segítségével követtem nyomon.

Eredmények

1. Megállapítottam, hogy jellegzetes különbségek vannak az egylépéses és a kétlépéses módszerrel készített szulfatált cirkónium-oxid katalizátorok szerkezete és tulajdonságai között.

A kétlépéses eljárással készült katalizátorok

- a DTG-görbék szerint csak egyféle szulfátcsoporthoz tartoznak, amely magasabb hőmérsékleten bomlik,
- kéntartalma nagyobb, ugyanakkor kalcinálás során ennek nagyobb hányada (87%) bomlik el,
- kalcinálás után nem tartalmaznak erősen savas, szulfátcsoporthoz rendelhető OH-csoportokat,
- a benzol adszorpcióját követő IR-felvételek szerint kalcinálás után az erősebben savas diszulfát-csoportot csak kisebb arányban tartalmazzák, mint a kevésbé savas monoszulfátot.

Az egylépéses eljárással készült katalizátorok

- kalcinálás előtt is kétféle szulfátcsoporthoz tartoznak,
- kalcinálás után az erősebben savas diszulfát-csoportot tartalmazzák nagyobb arányban,
- Zr-atomokhoz kapcsolódó OH-csoportjainak sűrűsége megfelel a HX-zeoliténak.

2. Megállapítottam, hogy a kétlépéses módszerrel készült szulfatált cirkónium-oxidok kevésbé savas karakterével összhangban van az, hogy ezek a katalizátorok anizol és benzo-koronaéter ecetsavanhidriddel végzett acetilezésében egyaránt kevésbé aktívak, mint a szol-gél módszerrel készültek.

3. Kimutattam, hogy az egylépéses eljárás két változatának terméke között is vannak érdemi különbségek:

- ha a kénsav a vízzel együtt kerül a cirkónium-propoxidhoz, nem teljes a hidrolízis, marad szerves anyag a gélben (függetlenül az alkalmazott oldószer minőségétől). A *n*-

propanolban így készült, kalcinálás utáni termék összes savas helyének a legnagyobb a saverőssége (TPD-NH₃), ami közepes erősségű savas helyeket jelent,

- ha a kénsav a cirkónium-propoxidban van oldva és utána kerül hozzá a víz, lényegesen nagyobb felületű, heterogén pórusedoszlású termék keletkezik és ebben van a legtöbb savas centrum.

A H₂SO₄ tehát nem csak S-forrás, hanem jelenlétével közrejátszik a hidrolízis mechanizmusában.

4. Preparatív módszert dolgoztam ki benzo-15-korona-5 heterogén katalitikus acetilezésére acetil-kloriddal. Számításokkal igazoltam, hogy a folyamat nem diffúziógátolt. Ennek ellenére nincs összefüggés a katalizátorok (K10 és ioncserélt származékai) savassága és aktivitása között. Legjobb teljesítményt a változó vegyértékű fémet tartalmazó Sn²⁺-K10 és Fe³⁺-K10 mutattak, utóbbi 55% preparatív termelést eredményezett. A változó vegyértékű fémekkel cserélt katalizátorok nagy aktivitása alapján – irodalmi analógiákat követve – a reakcióra egy gyökös redox lépéssel induló mechanizmust javasoltam.
5. Benzo-15-korona-5 acetil-kloridos acetilezésében a melléktermékek mennyisége a reakció előrehaladásával nő. Célzott kísérletekkel igazoltam, hogy konszekutív mellékreakciók zajlanak le. LC-MS módszerrel meghatároztam a legnagyobb mennyiségű melléktermék szerkezetét: a termékből gyűrűfelhasadással és továbbacileződéssel képződő triacetil-származékot.
6. A benzo-15-korona-5 acetilezésére ecetsavanhidriddel is dolgoztam ki módszert, ez oldószer nélkül, tiszta ecetsavanhidridben forrásponton ad jó eredményt. A legaktívabb katalizátor az Sn²⁺-K10 volt, 57% preparatív termeléssel. A reakcióban csak kevés melléktermék képződött, a triacetil-származék nem keletkezett. Az ioncserélt K10 katalizátorok különböző hőmérsékletű hőkezelésével kimutattam, hogy a katalizátorok aktivitását a Brønsted-savasságuk határozza meg.
7. A szulfatált cirkónium-oxid katalizátorok eltérő teljesítményt nyújtottak a kétféle koronaéter acetilezésben, de közülük mindkét reakcióban a szol-gél módszerrel készült (cirkónium-propoxid + kénsav elegyhez adagolt víz) katalizátorok voltak a legjobbak, gyakorlatilag függetlenül a készítésükhöz felhasznált oldószertől. E katalizátorok ecetsavanhidriddel jól megközelítették a legjobb Sn²⁺-K10 teljesítményét, összhangban a Brønsted-savasság döntő szerepével, ugyanakkor acetil-kloriddal alacsony aktivitást mutattak, így közvetve alátámasztják a gyökös redox lépéssel induló javasolt mechanizmust.

Az értekezés témakörében megjelent közlemények

1. Békássy, S., Biró, K., Cseri, T., Ágai, B., Figueras, F.: Modified clay catalysts for acylation of crown compounds.
Stud. Surf. Sci. Catal. **108** (1997) 83-89
2. Biró, K., Figueras, F., Márquez Alvarez, C., Békássy, S., Valyon, J.: Characterization of sulfated zirconias by DTA-TG and DRIFT spectroscopy.
J. Therm. Anal. Cal. **56** (1999) 345-353
3. Biró, K., Békássy, S., Ágai, B., Figueras, F.: Heterogeneous catalysis for the acetylation of benzo crown ethers.
J. Mol. Catal. A: Chemical **151** (2000) 179-184
4. Biró, K., Békássy, S., Ágai, B., Figueras, F.: Heterogeneous catalytic acylation of benzo crown ether using acetic anhydride.
Synth. Commun. **30** (2000) 4159-4165
5. Hell, Z., Békássy, S., Ágai, B., Biró, K., Cwik, A., Farkas, J., Finta, Z., Horváth, Z.: Application of solid acids and bases in fine chemistry for cleaner processes.
Proceedings of the 1st International Symposium on Tools of Sustainability, Budapest, 2001.
6. Biró, K., Figueras, F., Békássy, S.: Acylation of B15C5 crown ether by acetic anhydride in the absence of solvent, on sulfated zirconias prepared in different conditions.
Appl. Catal. A: General **229** (2002) 235-243

Az értekezés témájában elhangzott előadások

1. Békássy, S., Biró, K., Cseri, T., Ágai, B., Figueras, F.: Modified clay catalysts for acylation of crown compounds. 4th International Symposium on Heterogeneous Catalysis and Fine Chemicals, Basel, 1996.
2. Biró, K., Békássy, S., Ágai, B., Tóth, F., Figueras, F.: Solid acid acylation catalysts for benzo crown compounds. Third European Congress on Catalysis, Kraków, 1997.
3. Biró, K., Figueras, F., Marquez Alvarez, C., Békássy, S., Valyon, J.: Characterization of sulfated zirconias by DTA-TG and DRIFT spectroscopy. 7th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, Balatonfüred, 1998.
4. Békássy S., Biró K., Ágai B., Figueras F.: Benzo-koronaéterek heterogén katalitikus acetilezése. Az Erdélyi Magyar Műszaki Tudományos Társaság Vegyészkonferenciája, Kolozsvár, 1998.
5. Biró, K., Békássy, S., Ágai, B., Figueras, F.: Efficient heterogeneous catalysis for the acylation of crown ethers. Fourth European Congress on Catalysis, Rimini, 1999.

6. Farkas J., Biró K., Békássy S., Ágai B., Vodnár J., Figueras F.: Alapreakciók megvalósíthatósága szilárdsav katalizátorok alkalmazásával. BME Ipari Nyílt Napok, Budapest, 1999.
7. Hell, Z., Békássy, S., Ágai, B., Biró, K., Cwik, A., Farkas, J., Finta, Z., Horváth, Z.: Application of solid acids and bases in fine chemistry for cleaner processes. 1st International Symposium on Tools of Sustainability, Budapest, 2001.