

Krzysztof ALEJSKI<sup>1</sup>, Magdalena EMMONS<sup>1</sup>, Marek LUKOSEK<sup>2</sup>, Piotr WESOŁOWSKI<sup>1</sup>

e-mail: krzysztof.alejski@put.poznan.pl

<sup>1</sup> Instytut Technologii i Inżynierii Chemicznej, Wydział Technologii Chemicznej, Politechnika Poznańska, Poznań<sup>2</sup> Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej BLACHOWNIA, Kędzierzyn-Koźle

## Wpływ hydrodynamiki na proces otrzymywania i charakterystykę heterogenicznych glinowo-magnezowych katalizatorów oksyetylenowania

### Wstęp

Oksyetylenowanie jest szeroko stosowanym procesem służącym do otrzymywania niejonowych związków powierzchniowo czynnych, mających bardzo szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach przemysłu.

Proces oksyetylenowania polega na bezpośrednim wprowadzeniu tlenu etylenu do hydrofobowego substratu, którym może być zarówno hydrofob posiadający labilny wodór (alkohole tłuszczowe) jak i substrat go pozbawiony (estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych).

Korzyści wynikające ze stosowania estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych, jako hydrofobowego substratu związane są z tym, iż są to pochodne odnawialnych surowców, jakimi są oleje roślinne i tłuszcze. Otrzymywane są w jednoetapowym procesie transestryfikacji, co daje możliwość wyeliminowania kosztownego procesu hydrogenolizy w przypadku stosowania alkoholi tłuszczowych, jako hydrofobowego substratu.

Oksyetylenowane estry metylowe wyższych kwasów tłuszczowych charakteryzują się właściwościami powierzchniowo czynnymi zbliżonymi do odpowiednich oksyetylenowanych alkoholi tłuszczowych i w wielu zastosowaniach mogą je zastąpić. Ulegają one łatwiej biodegradacji w związku z obecnością w cząsteczkach liniowych łańcuchów alkilowych. Obecność grupy estrowej zapewnia przynależność do związków przyjaznych środowisku [1].

Główną trudnością w przeprowadzeniu bezpośredniego oksyetylenowania estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych jest konieczność zastosowania odpowiednio aktywnego i selektywnego katalizatora. Jednocześnie katalizator ten musi być łatwo usuwalny z produktu, aby nie stał się jego zanieczyszczeniem.

W badaniach skupiono się na preparatyce glinowo-magnezowego tlenkowego katalizatora heterogenicznego, o których wiadomo, że wykazuje aktywność w procesie oksyetylenowania estrów metylowych wyższych kwasów tłuszczowych [2].

Procedura otrzymywania katalizatorów odbija się bardzo silnie na rozkładzie wielkości powstających cząstek, stopniu rozwinięcia powierzchni jednostkowej katalizatorów, strukturze wewnętrznej i rozkładzie wielkości porów oraz charakterystyce powierzchni aktywnej. Wymienione parametry są kluczowe z punktu widzenia aktywności i selektywności katalizatora.

Dotychczas przeprowadzone badania pozwoliły określić parametry pozwalające na otrzymanie katalizatora o dużej aktywności, dającego możliwość syntezy produktu o stosunkowo szerokim rozkładzie homologów.

W niniejszej pracy podjęto problem określenia wpływu warunków hydrodynamicznych podczas procesu współstrącania katalizatora, realizowanego w skali wielkolaboratoryjnej, na jego właściwości fizykochemiczne oraz aplikacyjne. Analizowano także wpływ zawartości sodu w otrzymanych katalizatorach na ich aktywność.

### Metodyka badań

#### Preparatyka tlenkowych katalizatorów glinowo-magnezowych

Preparatyka tlenkowych katalizatorów glinowo-magnezowych odbywała się poprzez współstrącanie mieszaniny wodorotlenków z roztwo-

rów azotanów glinu i magnezu, sączenie próżniowe otrzymanej mieszaniny poreakcyjnej, suszenie osadu oraz kalcynację.

Współstrącanie wodorotlenków glinowo-magnezowych przebiegało w reaktorze cylindrycznym o średnicy 375 mm zaopatrzonego w mieszadło śmigłowe o średnicy 125 mm oraz cztery przegrody. Ze względu na stopniowe dozowanie reagentów objętość mieszaniny zwiększała się w trakcie trwania procesu, w związku z tym stosunek  $H/D$  zmieniał się w zakresie 0,5–1. Stosowana liczba *Reynoldsa* mieściła się w zakresie 30000–190000. Współstrącanie realizowano poprzez jednoczesne wprowadzanie do reaktora wypelnionego wodą demineralizowaną strumienia azotanów glinu i magnezu o stosunku molowym 1:5 oraz strumienia węglanu sodu, przy jednoczesnym mieszaniu układu reakcyjnego. Reagenty wprowadzano za pomocą precyzyjnych pomp dozujących. Podczas trwania procesu pH utrzymywano na stałym poziomie równym 10 przez dozowanie roztworu wodorotlenku sodu. Proces przebiegał w temperaturze 19°C. Otrzymane wodorotlenki glinowo-magnezowe poddawano kalcynacji w temperaturze 800°C.

Stosowane systemy: mieszający, zasilający oraz pomiarowy pozwalały na prowadzenie syntez w stabilnych, kontrolowanych w ciągu całego procesu warunkach. Uzyskano w ten sposób wysoką powtarzalność syntez prowadzącą do wzrostu istotności uzyskiwanych wyników.

#### Charakterystyka otrzymanych katalizatorów

Uzyskiwane katalizatory charakteryzowano poprzez określenie składu chemicznego przy użyciu metody ICP, składu fazowego techniką WAXS z zastosowaniem dyfraktometru rentgenowskiego TUR-M-62, struktury oraz powierzchni właściwej BET przy pomocy analizatora struktury porowatej ASAP 2010, rozkładu wielkości cząstek metodą rozpraszania światła laserowego przy użyciu urządzenia *Mastersizer 2000*.

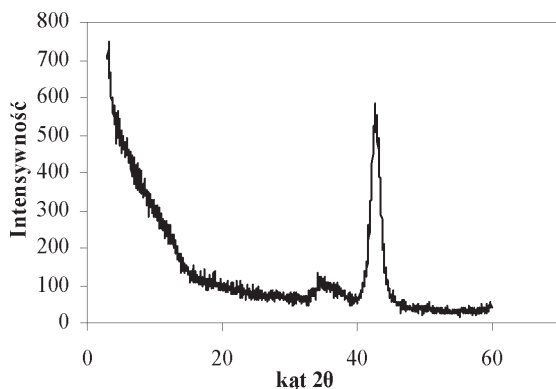
Aktywność uzyskiwanych katalizatorów badano w instalacji z półokresowym reaktorem ciśnieniowym (*Autoclave Engineers*, Erie, USA) o objętości dwóch litrów, który znajduje się w *Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej BLACHOWNIA* w Kędzierzynie-Koźlu. Reaktor zaopatrzone jest w mieszadło mechaniczne, płaszcz grzejny, węzownię chłodzącą oraz kapilarę węglaną pozwalającą na dozowanie w sposób okresowy czynnika oksyalkilującego. Dozowanie tlenu etylenu kontrolowane jest przez automatyczny system, zapewniający wprowadzenie odpowiedniej ich ilości w zależności od przyjętych wartości ciśnienia i temperatury w reaktorze.

Proces oksyetylenowania rozpoczynano wymieszanym hydrofobowego wsadu z katalizatorem i załadowaniem reaktora. Przed rozpoczęciem dozowania tlenu etylenu reaktor przedmuchiowano azotem a następnie zawartość suszono w celu usunięcia śladów wody z układu. Po zakończeniu wprowadzania tlenu etylenu mieszaninę reakcyjną wygrzewano aż do osiągnięcia odpowiedniej wartości ciśnienia w reaktorze, aby uzyskać maksymalne przereagowanie substratów. Ostatnim etapem procesu było wychłodzenie reaktora, przedmuchiwanie zawartości azotem, wyładowanie i zważenie produktu.

Skład frakcyjny uzyskiwanych produktów określano techniką chromatografii gazowej. Użyto chromatografu firmy *Hewlett Packard* (model 5890, seria 2).

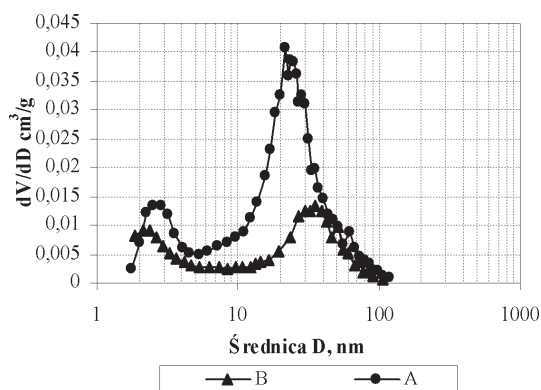
## Wyniki i wnioski

Na podstawie analizy składu katalizatorów metodą ICP można stwierdzić, że we wszystkich prezentowanych katalizatorach rzeczywisty stosunek molowy Al/Mg jest zbliżony do założonego. Dodatkowo tlenki glinowo-magnezowe otrzymane w warunkach omówionych powyżej wykazują obecność struktur krystalicznych pochodzących wyłącznie od tlenku magnezu (Rys. 1), za który odpowiedzialny jest pik przy kącie  $2\theta$  równym  $43,145^\circ$  pozostałe składniki mają charakter amorficzny.



Rys. 1. Przykładowy rentgenogram katalizatora glinowo-magnezowego

Rozkład średnic porów w otrzymanych katalizatorach jest bimodalny. Kompozytowe tlenki charakteryzują się porami o średnicach około 3 nm oraz średnicami w przedziale 10–40 nm. W przypadku tlenków z mniejszą zawartością sodu (Rys. 2) występuje wyraźne zwiększenie udziału objętościowego porów w zakresie 20–30 nm.

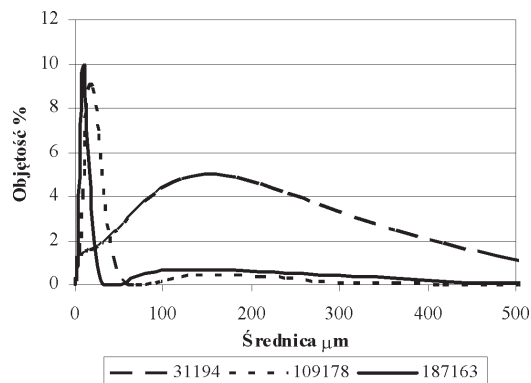


Rys. 2. Rozkład wielkości porów w otrzymanym katalizatorze przy liczbie Reynoldsa równej 31194: A – zawartość sodu 9%, B – zawartość sodu 18%

Analiza rozkładu wielkości cząstek katalizatora wykonana metodą rozpraszania światła laserowego prowadzi do wniosku, że we wszystkich przypadkach katalizator występuje w postaci cząstek wtórnych o średnicach w przedziale 1–50  $\mu\text{m}$  (Rys. 3). Przy niskich wartościach liczby Reynoldsa zakres średnic znacznie się poszerza w kierunku cząstek o większych średnicach.

Wielkości powierzchni właściwej wyznaczonej metodą BET są zależne od zawartości sodu w próbkach. Dane zamieszczone w tab. 1. wskazują, że tlenki, w których zawartość sodu jest niższa charakteryzują się większą powierzchnią.

Aktywności otrzymanych katalizatorów (Tab. 1) wyznaczone w bezpośrednich syntezach oksyetylatów są zależne zarówno od warunków



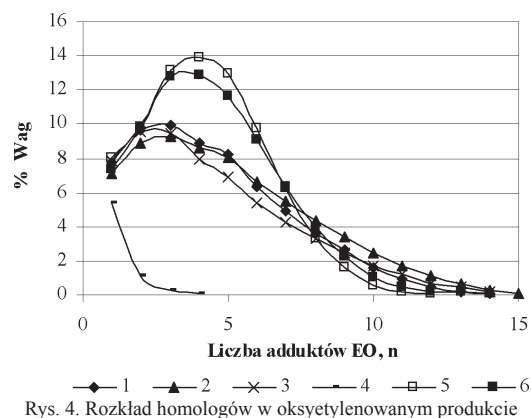
Rys. 3. Rozkład wielkości cząstek w otrzymanych katalizatorach w zależności od stosowanych liczb Reynoldsa w procesie współstrącania

Tab. 1. Dane dotyczące powierzchni właściwej oraz aktywności otrzymanych katalizatorów

Lp.	$Re^*$	Zawartość sodu [%]	Powierzchnia właściwa [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	Zawartość substratu w produkcie [%]	Czas reakcji [min]	Średnia aktywność [ $\text{mol}/\text{mol}\cdot\text{h}$ ]
1	31194	9	163	31,9	57	3,2
2	109178	11	156	28	87	2,1
3	187163	9	148	36,5	61	3
4	31194	18	82	91,5	Brak reakcji	–
5	109178	14	92	19,5	322	0,6
6	187163	13	100	20,5	393	0,5

\* Liczbę Reynoldsa liczono na fazę ciągłą, którą była woda demineralizowana.

hydrodynamicznych jak i zawartości sodu. Katalizatory otrzymane przy liczbie Reynoldsa około 100000 i z wyższą zawartością sodu wykazują wysoką selektywność (Rys. 4). Natomiast obniżenie zawartości sodu prowadzi do katalizatorów bardzo aktywnych, ale o niskiej selektywności. Otrzymane katalizatory pozwalają na syntezę oksyetylenowanego produktu charakteryzującą się brakiem czasu inicjacji. Z punktu widzenia bezpieczeństwa procesowego stanowi to istotną zaletę w stosunku do katalizatorów homogenicznych.



Rys. 4. Rozkład homologów w oksyetylenowanym produkcie

## LITERATURA

- [1] M.F. Cox, U. Weerasooriya: J. Am. Oil Chem. Soc. 74 nr 7 (1997).  
 [2] I. Hama, H. Sasamoto, T. Okamoto: J. Am. Oil Chem. Soc. 74, nr 7 (1997).

Praca realizowana w ramach projektu 32-267/10 DS