

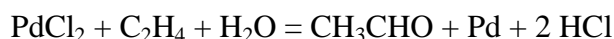
IX. Átmenetifém katalízis.

IX.2. A Wacker-féle eljárás laboratóriumi modellezése

1. BEVEZETÉS

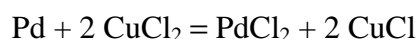
A Wacker eljárás az acetaldehid ipari előállításának egyik legelterjedtebb módszere. Az eljárást 1956-ban fejlesztették ki és a fémorganikus kémia ipari alkalmazásának egyik mérföldköve. Az eljárás alapja, hogy eténből kiindulva vizes közegben palládium-diklorid és réz-diklorid jelenlétében keletkezik az acetaldehid. Más alkének oxidációja ketonokat (pl. propéné acetont) eredményez. Nemvizes közegben is lejátszódnak hasonló reakciók, de ilyenkor természetesen a termék más. Ecetsavban az etén vinil-acetáttá alakul, míg alkoholokban vinil-éterek keletkeznek.

Az eljárás történelmi előzménye, hogy Phillips már 1894-ben kimutatta, hogy palládium-klorid vizes oldatán etént átbuborékolgatva acetaldehid és palládium keletkezik.



Az eljárás kémiai alapja, hogy az etén vizes oldatban koordinál a palládium(II)-höz és a koordinált etén nukleofilekkel támadható. A koordinált alkének általános tulajdonsága, hogy nukleofilek (OH⁻, MeO⁻, MeCO₂⁻, Cl⁻) támadására érzékenyek. A palládium alkén komplexei a megfelelő platinavegyületeknél is reaktívabbak. Az oszlopon belül a platina(II) alkén komplexei ([PtCl₃(alkén)]⁻, [PtCl₂(alkén)]₂, és [PtCl₂(alkén)₂]) a legstabilisabbak, míg a nikkell hasonló komplexei jóval kevésbé stabilisak. A komplexeket általában fém(II)-sóból helyettesítéssel állítják elő őket. A Zeise-só pl. a K₂PtCl₄ híg sósavas oldatának eténnel való összerázásakor keletkezik.

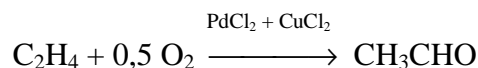
Az acetaldehid ipari gyártása szempontjából fontos, hogy nem szükséges külön előállítani a palládium(II)-alkén komplexet, hanem az eténnel a palládium(II)-só vizes oldatán való átbuborékolgatásával közvetlenül keletkezik (PdCl₂(H₂O)(C₂H₄)). A reakció sebességmeghatározó lépése az OH⁻ ionnak (vagy a víznek) az alkénnel lejátszódó nukleofil támadása. A reakció végbemeneteléhez igen kis OH⁻ koncentráció (pH=4) is elegendő. Az eddig vázolt sztöchiometrikus reakció katalitikus folyamattá alakítható a reakció során keletkező palládium folyamatos visszaoxidálásával. A Wacker-eljárásban ezt réz(II)-klorid alkalmazásával valósítják meg:



A réz(I)-klorid ugyanakkor levegő átfúvatással gyengén savas közegben réz(II)-kloriddá oxidálható vissza, így az eljárás mindkét fémsóra nézve katalitikus mennyiséget igényel:

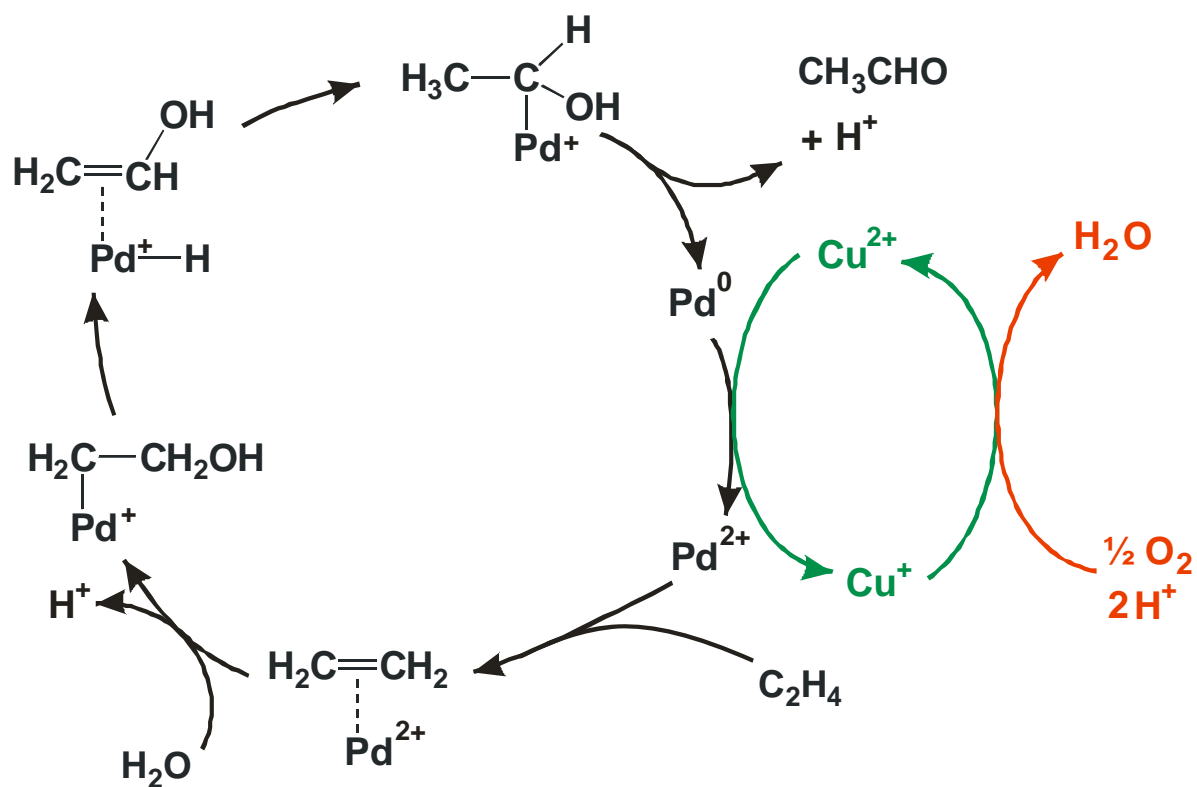


A fenti reakciók alapján a pszeudo-katalitikus folyamat bruttó egyenlete a következő:



A Wacker eljárás azért is népszerű, mert viszonylag kis palládium koncentráció is elegendő, és az eljárás során, ha hatékony a gázelnyeletés, az etén teljes mennyisége, mellékreakciók nélkül acetaldehiddé alakul át.

A Wacker-eljárás körfolyamatát a IX.2./1. ábra szemlélteti.



IX.2./1. ábra Wacker-eljárás körfolyamata

2. ELVÉGZENDŐ FELADAT

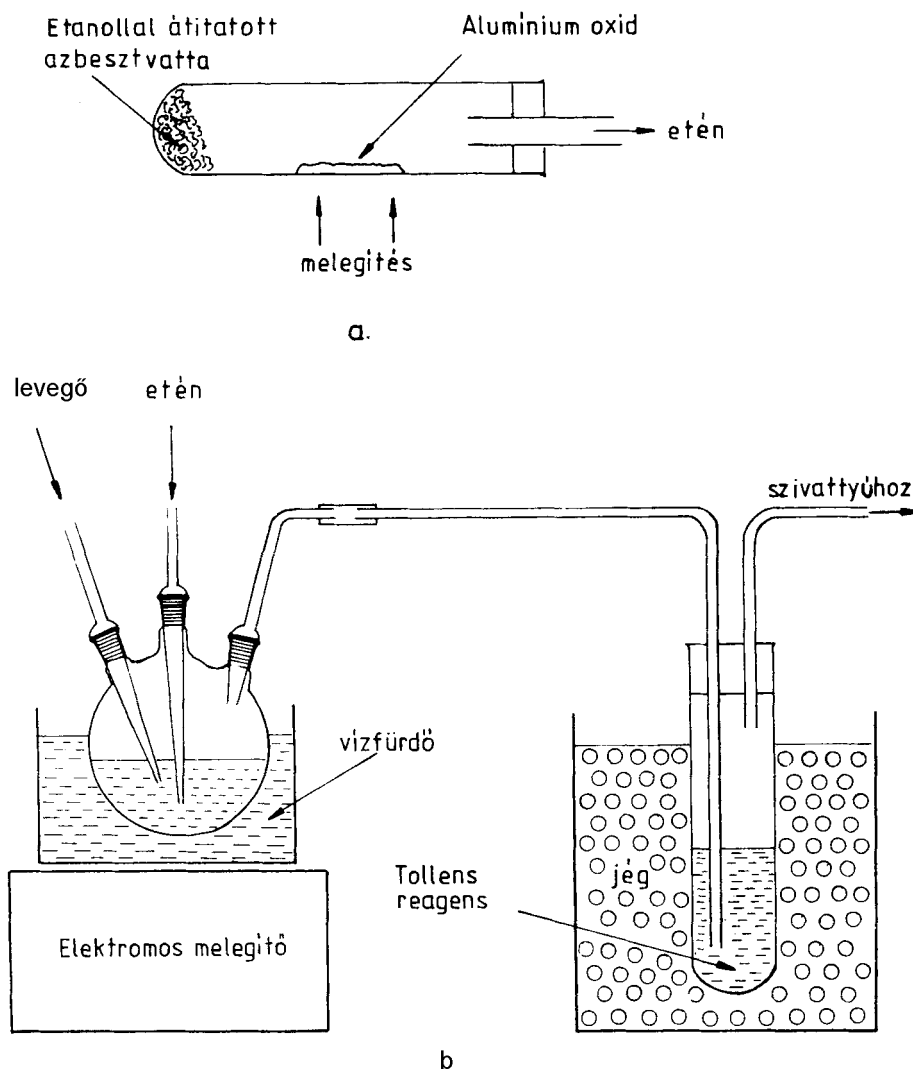
- Az etén előállítása
- Az etén oxidációja
- Az acetaldehid kimutatása

A gyakorlat tervezett ideje kb. 3 óra

3. SZÜKSÉGES ESZKÖZÖK

A IX.2./2. ábrán látható berendezés

Szervetlen, fémorganikus és katalízis gyakorlatok



IX.2./2. ábra Wacker-eljárás kísérleti berendezései. a: etén előállítás, b: etén katalitikus oxidációja

4. FELHASZNÁLT ANYAGOK – BIZTONSÁGI TUDNIVALÓK

anyag	móltóm.	ρ (gcm ⁻³)	op., fp (°C)	felhasznált (mmol)	bemérendő (g, cm ³)	R kódok	S kódok
Etanol	46,1	0,785	-130/78		Kb. 20 cm ³	11	7-16
Alumínium-oxid	101,96	3,970			Kb. 5 g	20-37	22-38-36
CuCl ₂ ·2H ₂ O	170,5	–	620	27,27	4,0 g	20/21/22-36/37/38	45-26-28-36/37/39
Na ₂ PdCl ₄	294,4	–		0,68	0,200 g		

5. A KÍSÉRLET RÉSZLETES LEÍRÁSA, A MUNKA MENETE

Az etén laboratóriumi előállítása etanol dehidratálásával történik. Erre többféle módszer ismeretes. A gyakorlaton alkalmazott eljárás során forró alumínium-oxiddal vonjuk el a vizet.

Egy nagy kémcső aljára (lásd a IX.2./1.a ábrát) helyezünk annyi etanollal átitatott azbesztvattát, hogy az kitöltse a kémcső térfogatának kb. 1/5 részét. A kémcsövet ezután fogjuk be vízszintesen és helyezünk annak a nyílásához közelebb eső felébe 2-3 vegyszeres kanálnyi alumínium-oxidot.

Szervetlen, fémorganikus és katalízis gyakorlatok

Csatlakoztassuk a kémcsövet egy csap közbeiktatásával egy gázbürettához, majd a benne lévő alumínium-oxidot Bunsen égővel óvatosan, állandó mozgás közben melegítjük. Ha már kb. 200 cm³ etén fejlődött, akkor fejezzük be a melegítést, zárjuk el a csapot, és a kémcsövet válasszuk le a gázbürettáról. Az így tárolt etént használjuk fel a további kísérletekhez. Szereljük össze a IX.2./1.b ábrán látható berendezést. A háromnyakú csiszolatos gömblombikba töltünk kb. 2/3 részig "katalizátor"-oldatot (0,2 g vagyis 0,68 mmol Na₂PdCl₄ és 4,0 g vagyis 27,74 mmol CuCl₂ 100 cm³ desztillált vízben). A lombik alatti vízfürdőt melegítjük forrásig, és lassan buborékolatassuk át a forró oldaton kb 100 cm³ etént, majd további 10 percig melegítjük az oldatot. Ezután csatlakoztassuk a berendezést vízszivattyúhoz, és 10 percen keresztül szívassunk át levegőt az oldaton. Ennek során a réz(I)-klorid oxidálódik, ugyanakkor az acetaldehid a Tollens-reagenst tartalmazó jéggel hűtött oldatba kerül. A vízszívó vákuum megszüntetése után a reagenst tartalmazó kémcsövet tegyük meleg vízfürdőbe. A keletkező ezüsttükör aldehid jelenlétére utal.

A Tollens-reagenst nem szabad huzamosabb ideig tárolni, mivel állás közben robbanásra hajlamos vegyületek képződnek benne. Frissen kell előállítani, és használat után ki kell önteni! A Tollens-reagenst úgy készítjük, hogy 2 cm³ 5%-os AgNO₃-oldathoz 1 csepp híg NaOH-oldatot, majd ehhez kb. 2%-os NH₃-oldatot adunk mindaddig, amíg az előzőleg kivált csapadék fel nem oldódik. Az ammónia felesleg kerülendő! A kísérlet során használt "katalizátor"-oldat ismételtel felhasználható, tehát ne öntsük ki, hanem öntsük vissza az eredeti tároló edénybe, mivel a PdCl₂ igen drága vegyszer. A termelés szempontjából az etén elnyelésének hatékonysága a meghatározó.

6. KÉRDÉSEK

1. Ismertesse az etilén oxidációjának – Pd(II) katalízisen alapuló – mechanizmusát!
2. Az 1. kérdésre adott válasz alapján értelmezze az etilén oxidációjára meghatározott kinetikai egyenletet: $d[\text{CH}_3\text{CHO}]/dt = k\{[\text{C}_2\text{H}_4][\text{PdCl}_4^{2-}]/[\text{H}^+][\text{Cl}^-]^2\}$
3. Ha a reakciót nehézvízben végzi, mi lesz a termék?