

Tentamen Katalyse

21 oktober 2013

Lees alle vragen aandachtig door, voordat je
met antwoorden begint!

1. Belangrijke opmerking – Er zijn 3 vragen (voor ieder cursusonderdeel 1 vraag). Maak iedere vraag op een ***apart vel*** en zorg ervoor dat op ieder vel je ***naam en studentnummer*** geschreven staat.
2. Suggestie – maak een planning om zeker te zijn dat er voor iedere vraag voldoende tijd is.
3. Collegekaart graag op tafel leggen voor registratie.

Succes!

Prof. B.M. Weckhuysen, Prof. R.J.M. Klein Gebbink and Dr. P.C.A. Bruijninx

Oktober 2013

Vraag 1 - Heterogene katalyse

1. Zeoliet Katalyse

De alkylering van ethylbenzeen (EBE) met etheen (ET) over zeoliet ZSM-5 resulteert in de selectieve vorming van 1,4-diethylbenzeen (DEBE) bij 280°C en 5 atm. De kinetische uitdrukking van dit katalytisch proces ziet er als volgt uit:

$$r = k \times [K_{ET} \times p_{ET} \times p_{EBE}] / [1 + K_{ET} \times p_{ET}]$$

De activeringsenergie van dit katalytisch proces bedraagt 65 kJ.mol⁻¹.

- Wat is het reactiemechanisme van dit katalytisch proces op basis van deze kinetische uitdrukking? Wat zijn de mogelijke individuele reactiestappen van dit proces? Leg ze uit aan de hand van de concepten actieve plaats en chemisorptie.
- Wat is de actieve plaats in dit katalysatormateriaal en hoe kan deze plaats ontstaan in een zeolietmateriaal?
- Wat is de rol van zeoliet ZSM-5? Wat weet je over dit zeolietmateriaal? In wat verschilt dit materiaal van de zeolieten A en Y?
- Waarom maak je met deze katalysator enkel 1,4-diethylbenzeen en geen 1,2- of 1,3-diethylbenzeen? Wat zou er gebeuren wanneer we zeoliet ZSM-5 vervangen door de zeolieten A en Y?
- Experimenteel onderzoek geeft aan dat de maximale alkyleringssnelheid bereikt wordt bij een Si/Al verhouding van 25. Hoe verklaar je deze optimale Si/Al verhouding?
- Bereken de tijd om een volledige bezetting te hebben van het actieve oppervlak van het zeolietmateriaal wetende dat bij een

Si/Al verhouding van 25 de afstand tussen de actieve plaatsen 14 nm is en dat de *sticking coefficient* van etheen 0.25 bedraagt.

- g. Bereken de activeringsenergie van de niet-gekatalyseerde reactie wanneer je weet dat de reactiesnelheid bij 280°C 5000 malen kleiner is dan die van de gekatalyseerde reactie. Neem hierbij aan dat de pre-exponentiele factor A identisch is voor de gekatalyseerde en niet-gekatalyseerde reactie.

$$\{Z_w = p/[2\pi m k T]^{1/2} = (2.63 \times 10^{24} \text{ m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}) \times [p \text{ (Pa)} / \{T \text{ (K)} \times M \text{ (g} \cdot \text{mol}^{-1})\}]^{1/2}; 1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}; m_C = 12; m_H = 1; \text{ and } R = 8.31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\}$$

2. Metaal Katalyse

Een autokatalysator voor een benzinemotor bestaat uit de edelmetalen Pt en Rh, die aangebracht worden op een complex anorganisch dragermateriaal bestaande uit aluminium oxide, cerium oxide en barium oxide. Deze katalysator wordt ook wel een driewegskatalysator genoemd. De eerste reactie is de oxidatie van CO met O₂ tot CO₂; de tweede reactie is de ontbinding van NO tot N₂ en O₂, terwijl de derde reactie de oxidatie van C_nH_{2n+2} (nemen we als voorbeeld methaan) met O₂ tot CO₂ behelst.

- a. Indien u weet dat deze drie verschillende reacties elk van het type Langmuir- Hinshelwood is schrijf dan de verschillende elementaire reactiestappen neer voor dit katalytisch proces.

- b. Wat is volgens u de snelheidsbepalende stap voor elk van deze drie reacties?
- c. Schrijf voor de reactie CO met O₂ tot CO₂ de kinetische reactievergelijking en beargumenteer de orde in O₂ bij lage partiële druk van CO.
- d. Bij het pas opstarten van de motor werkt de katalytische omzettingen nog niet zoals het moet. De autokatalysator bevat nu niet enkel Pt en Rh metaal maar ook nog wat Pt en Rh oxide. Hierdoor verandert het mechanisme van de eerste en derde reactie. Meer specifiek gaat CO and C_nH_{2n+2} volgens het Eley-Rideal mechanisme reageren. Er is dus een fractie van het Pt en Rh dat reageert volgens het Langmuir-Hinshelwood, een andere fractie reageert volgens Eley-Rideal. Wat is hiervan het gevolg voor de reactieorde in O₂? Welke parameters zou je kunnen beïnvloeden om de katalysator optimaal te laten werken?
- e. Pt en Rh zijn actieve metalen voor de hoger beschreven oppervlaktereacties. Wat heeft dit te maken met het concept 'Volcano plot' en leg dit uit in relatie tot de elementaire reactiestappen onder (a)?
- f. Wat is de rol van het complex anorganisch dragermateriaal, bestaande uit aluminium oxide, cerium oxide en barium oxide, in deze katalytische processen? Waarom wordt er cerium oxide en barium oxide toegevoegd aan het aluminium oxide?

Vraag 2 – Homogene katalyse

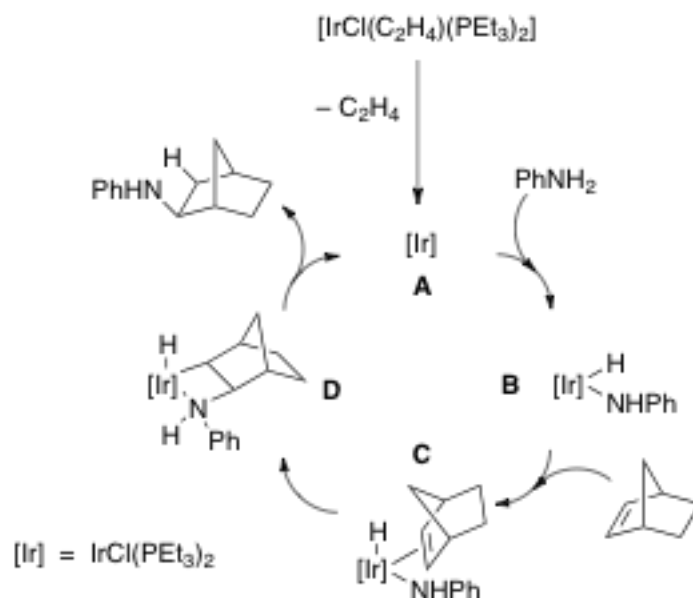
Amines zijn belangrijke chemicaliën voor zowel de bulkchemie als de farmaceutische industrie, waarin zij o.a. als basen en als chemische bouwstenen gebruikt worden.

Om amines te kunnen synthetiseren zou de zgn. hydro-aminering van olefines een efficiënte en duurzame optie zijn. De overall reactievergelijking van de hydro-aminering van een olefine, zoals hieronder weergegeven, is analoog aan die van de hydrogenering en de hydrosilylering van een olefine.



Hoewel hydro-amineringen nog niet op industriële schaal worden uitgevoerd, wordt er veel onderzoek gedaan naar homogene katalysatoren voor dit type reactie.

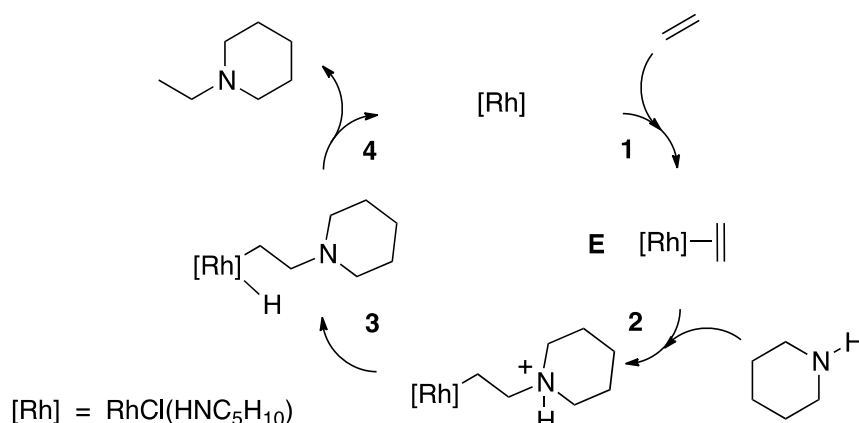
Zo is het iridium complex $[\text{IrCl}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PEt}_3)_2]$ in staat de hydro-aminering van norborneen met aniline te katalyseren. Het mechanisme van deze reactie is hieronder weergegeven.



- Beschrijf de verschillende elementaire stappen die plaats vinden in dit mechanisme en geef aan of en hoe de oxidatietoestand van iridium in elke stap verandert.
- Geef voor de intermediären **A** en **C** aan wat het aantal valentie-electronen op iridium is en laat zien hoe je dit aantal bepaald hebt. (Iridium staat in groep IX van periodiek systeem.)

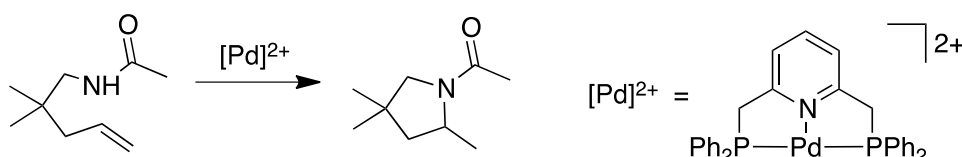
- c) Bovenstaande figuur toont de vorming van een enkel product in de reactie. Welk ander product kan er in deze reactie gevormd worden?

De hydro-aminering van etheen met piperidine tot ethylpiperidine wordt gekatalyseerd door RhCl_3 . Zoals in onderstaand schema is aangegeven neemt het rhodium complex $[\text{RhCl}(\text{HNC}_5\text{H}_{10})]$ als katalytisch actief intermediair aan de reactie deel ($\text{HNC}_5\text{H}_{10} = \text{piperidine}$).



- d) Beschrijf de interactie tussen rhodium en het etheenligand in intermediair **E** en gebruik naast tekst ook figuren om het antwoord duidelijk te maken.
 e) Leg uit welke elementaire stappen er plaats vinden bij **2** en **4**.

Via een soortgelijk mechanisme kan het bis-kationische $\text{Pd}(\text{II})$ complex $[\text{Pd}]^{2+}$ onderstaande reactie katalyseren. Deze reactie leidt tot de vorming van een cyclisch product via een intramoleculaire hydro-aminering.

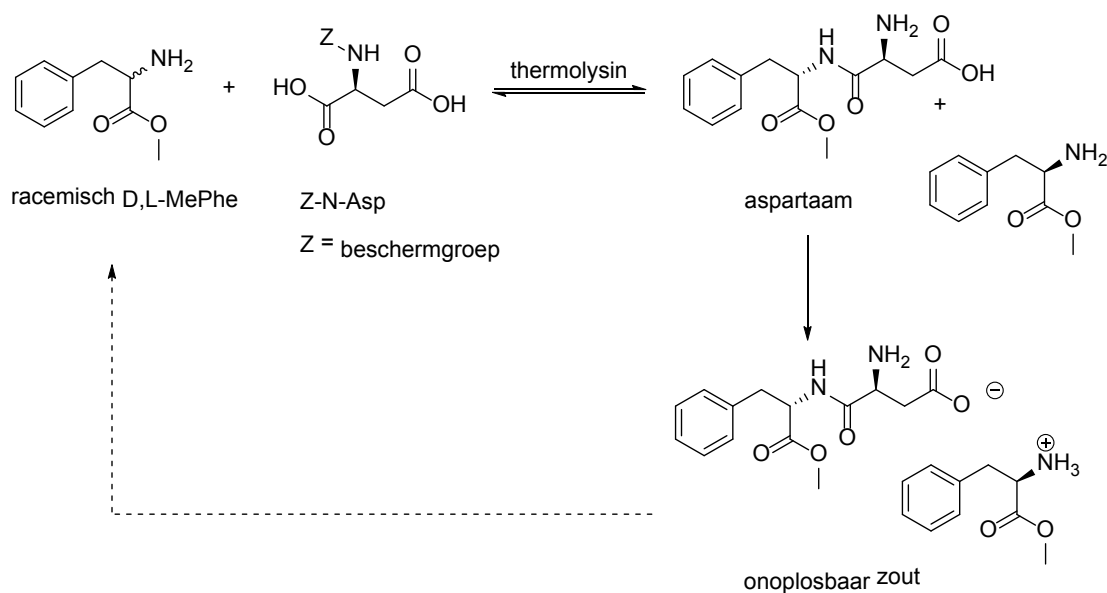


- f) Verklaar waarom deze reactie wel verloopt met het bis-kationische complex $[\text{Pd}]^{2+}$, maar niet met het overeenkomstige neutrale $\text{Pd}(0)$ complex.
 (Maak bij deze vraag gebruik van het antwoord bij vraag d).
 g) Welke problemen voorzie je bij deze reactie? Denk daarbij vooral aan de vorming van andere producten en de wijze

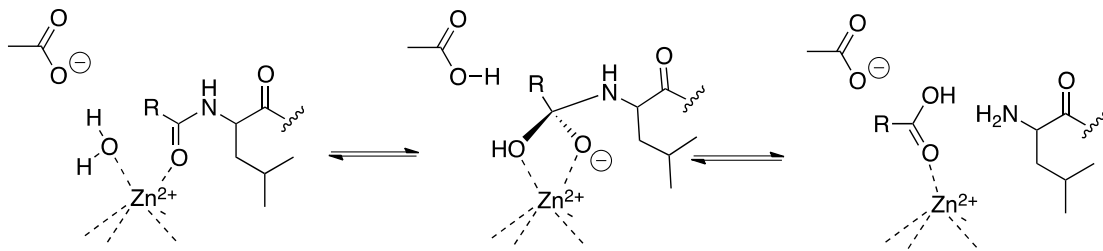
waarop deze kunnen vormen. (Bedenk dat het reactiemechanisme grote gelijkenis heeft met het Rh-mechanisme dat boven weergegeven is).

Vraag 3 - Biokatalyse

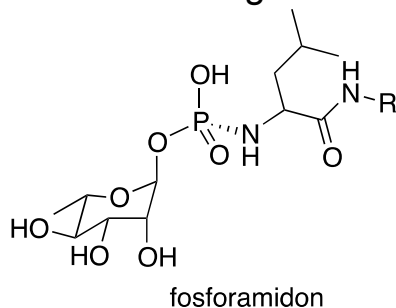
1. De zoetstof aspartaam wordt industrieel op grote schaal gemaakt uit een amine-beschermd asparaginezuur (Z-N-Asp, Z = beschermgroep) en een racemisch mengsel van phenylalanine methyl ester (D,L-MePhe). Deze reactie wordt gekatalyseerd door het enzym thermolysine.



- Dit proces is een voorbeeld van een kinetische resolutie. Leg uit wat hiermee bedoeld wordt (1) en geef aan wat er gebeurt in het proces dat is aangegeven met een stippellijn (2).
- De condities van het aspartaamproductieproces zijn zo gekozen dat het product aspartaam een onoplosbaar zout vormt met D-MePhe. Leg uit waarom dit gunstig is voor het proces.
- Thermolysine heeft als natuurlijke functie het klieven van peptide bindingen in polypeptides. Het mechanisme voor deze reactie is hieronder weergegeven. Het enzym versnelt de reactie met een factor 10^{11} (de 'rate enhancement') in vergelijking met de niet-gekatalyseerde hydrolyse van een peptide-binding. Beschrijf op gedetailleerde wijze en met specifieke verwijzing naar het mechanisme hoe het enzym dit voor elkaar krijgt.



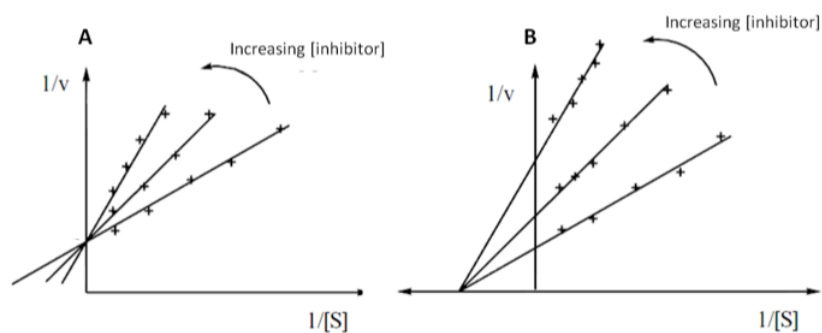
- d. De werking van thermolysine wordt sterk geremd door de natuurstof fosforamidon. Deze inhibitor bindt sterk aan het actieve centrum van het enzym. De structuur van fosforamidon is hieronder weergegeven. Leg uit waarom juist deze verbinding zo sterk bindt aan het enzym.



- e. Hieronder zijn twee Lineweaver-Burk plots weergegeven, waarin de concentratie aan enzymremmer (inhibitor) wordt gevarieerd. Hoort grafiek A of grafiek B bij de inhibitie van thermolysine door fosforamidon? Leg uit.

Lineweaver-Burk Plot:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \frac{1}{[S]}$$



- f. Thermolysin kan worden geïmmobiliseerd. Beschrijf twee methodes voor de immobilisatie van een enzyme en bespreek de voor- en nadelen van immobilisatie in het algemeen en de gekozen methodes in het bijzonder.

