

KINETICKÝ POHLED NA KATALYZÁTOR PRO SYNTÉZU BUT-2-YN-1,4-DIOLU

JAROSLAV AUBRECHT^a, QUIDO SMEJKAL^b,
JAKUB JANUŠČÁK^a, PAVEL KUKULA^c,
ONDŘEJ MATUŠKA^a a PETR KAČER^a

^a Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6, ^b EnProCo-Berlin GmbH, Volmerstraße 7a, 124 89 Berlín, Německo, ^c Ranido s.r.o., Thákurova 531/4, 160 00 Praha 6
Petr.Kacer@vscht.cz

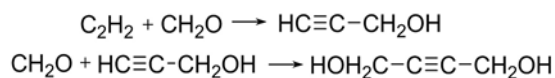
Došlo 5.11.16, přijato 12.12.16.

Klíčová slova: kinetická studie, Reppeho reakce, but-2-yn-1,4-diol

Úvod

Katalýza hraje v dnešní době podstatnou roli napříč všemi odvětvími chemického průmyslu. Uplatnění homogenní katalýzy můžeme například najít ve farmaceutickém průmyslu¹ a katalýzu heterogenní v průmyslu petrochemickém². Sloučeniny obsahující ve své struktuře trojnou vazbu C≡C vystupují v řadě reakcí vedoucích k důležitým meziproductům organické syntézy. Alkyny slouží například jako výchozí substráty pro anti-Markovnikovskou hydrataci, kdy terminální alkyny reakcí s vodou v přítomnosti homogenních katalyzátorů přechází na aldehydy³. Acetylen, tedy nejjednodušší alkyn, slouží také jako výchozí látka pro přípravu but-2-yn-1,4-diolu (BYD) pomocí Reppeho syntézy⁴. BYD je velmi široce využívaný v chemii herbicidů, plastifikátorů, pryskyřic nebo polyuretanů, ale majoritní část je následnou hydrogenací převáděna na but-2-en-1,4-diol⁵ a butan-1,4-diol (BDO)⁶. Reppeho syntéza BYD je založena na alkylationi formaldehydu acetylenem v poměru acetylen:formaldehyd 1:2. Reakce je katalyzovaná *in situ* generovaným nerozpustným acetylidem měďným, který vzniká z prekursoru katalyzátoru, jenž je na bázi oxidu měďnatého (20–35 %) a oxidu bismutitého (3–5 %) na pevném nosiči, nejčastěji křemičitanu hořečnatém, a probíhá v suspenzi katalyzátor-formaldehyd⁷ (obr. 1).

Průmyslová výroba probíhá v kaskádě míchaných průtočných reaktorů, tvořenou většinou třemi stupni



Obr. 1. Schéma Reppeho syntézy

s postupným přidáváním katalyzátoru i acetyleny. Uspořádání procesu se ovšem může lišit jak počtem stupňů kaskády, tak i použitými procesními podmínkami. Kromě hlavního produktu BYD vzniká také prop-2-yn-1-ol (propargyl alkohol), avšak pouze v míře pod 1 %. V průmyslu se běžně používají reakční teploty do 150 °C a tlak přibližně 600 kPa, nicméně je snaha pracovat za co nejmírnějších reakčních podmínek s teplotou pod 100 °C z důvodu bezpečnosti. Dvoustupňová technologie výroby BDO, využívající Reppeho syntézu v prvním stupni pro přípravu BYD, je licencována ve dvou variantách: proces INVISTA s katalyzátorem bez nosiče a proces ISP s nosičovým katalyzátorem. Hlavní rozdíl mezi těmito technologiemi spočívá v hydrogenační sekci, která v případě procesu INVISTA využívá reaktorů s pevným ložem, kdežto proces ISP používá pro hydrogenaci reaktory se suspendovaným katalyzátorem (typicky Raneyovým niklem). V současné době využívají tuto technologii s nosičovým katalyzátorem pouze dva výrobci BDO v Evropě: ISP a BASF⁸. Většina BDO se Reppeho syntézou však vyrábí v Číně, kde jsou velmi levné suroviny, především uhlí, ze kterého se vyrábí jak formaldehyd, tak acetylen. Světová výrobní kapacita BDO je odhadována na 2,5 milionu tun ročně, z toho připadá více než polovina na kapacity postavené v Číně. Kapacity spojené s výrobou BYD v Číně, využívající Reppeho proces, se odhadují na více než 1 milion tun ročně. Zbytek představují alternativní výrobní postupy⁹. V současné době se pro výrobu BDO procesem ISP využívá především komerční katalyzátor firmy BASF. Ve spolupráci se společností Ranido byly připraveny vzorky katalyzátorů (KAT1 a KAT2), které byly následně testovány při alkylationi formaldehydu acetylenem.

Pro vyhodnocení naměřených kinetických dat se využívají dvě metody – diferenciální a integrální. První zmíněná najde uplatnění spíše v komplikovaných modelech a ke svému uplatnění potřebuje široký soubor dat a detailní znalost průběhu reakce v závislosti na koncentraci reaktantů. Druhá metoda, integrální, se využívá v situaci, kdy jsou naměřeny závislosti koncentrací reaktantů na čase, bohužel je nutné znát řád reakce, který je však možné během řešení postupně zpřesňovat. Z dostupných zdrojů vyplývá, že acetylen vystupuje v reakční směsi s nulovým řádem reakce, a proto rychlost reakce nezávisí na jeho koncentraci^{10,11}. Obtížnější situace je však v případě reakčního chování formaldehydu, který obvykle nemá celistvý reakční řád. Tento komplikovaný reakční systém byl popsán Langmuirovým-Hishelwoodovým modelem. Jeho matematickou diskriminací byl zjištěn řád reakce 0,4–0,5 vzhledem k formaldehydu^{11,12}.

Experimentální část

Aparatura

Reakce byla prováděna ve skleněném reaktoru o objemu 50 ml, který byl opatřen kapilárami pro vstup plynů, septem pro odběr vzorků a zpětným chladičem. Reaktor

byl standardně provozován při teplotě 90 °C, která byla zajištěna temperovanou lázní. Míchání reakční směsi bylo zajištěno magnetickým míchadlem.

Příprava katalyzátoru

Vzhledem k prozatímní tajnosti přípravy katalyzátoru je možno pouze uvést, že katalyzátor byl připraven z homogenní směsi malachitu a křemičitanu hořečnatého, která byla impregnována směsí pentahydrátu dusičnanu bismutitého, kyseliny dusičné a vody. Po impregnaci a homogenizaci byl prekurzor kalcinován a finalizován pro následné použití.

Postup kinetického testování

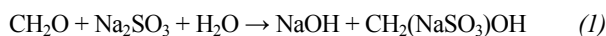
Aktivace katalyzátoru probíhá za teploty 90 °C, atmosférického tlaku a rychlosti otáčení míchadla 1100 ot./min, kdy působením formaldehydu a acetyleny dochází k přeměně oxidu měďnatého na acetylidy měďný. Experiment byl sestaven ze tří reakčních cyklů, kdy během prvních dvou cyklů (aktivačních) došlo k maximální aktivaci katalyzátoru, tj. vzniku acetylidu měďného. Ve třetím cyklu bylo provedeno samotné kinetické měření. Tento postup byl zvolen na základě praktických zkušeností, kdy použitý katalyzátor vykazuje nejvyšší aktivitu v průběhu třetího reakčního cyklu. Do reaktoru byl předložen práškový katalyzátor ($m = 3,2$ g). Ke katalyzátoru byl přidán vodný roztok formaldehydu (36–38 hm.%, $V = 35$ ml), u něž bylo pH upraveno octanovým pufrem na hodnotu 5, protože při velmi nízkém pH dochází k rozkladu katalyzátoru, a naopak při vysokém pH k rozkladu produktu¹³. Následně byl reaktor inertizován dusíkem po dobu 30 min a byl zahájen ohřev na teplotu 90 °C. Poté byla reakce zahájena přívodem acetyleny do reakční směsi (průtok 30 ml min⁻¹, p_{atm}). Acetylen byl přiváděn kontinuálně po dobu 9 hodin. Poté byla reakce ukončena vypnutím přívodu acetyleny a opětovnou inertizací dusíkem po dobu 30 min. Před zahájením následujícího cyklu byla reakční směs odsáta z reaktoru přes fritu a nahrazena čerstvým roztokem formaldehydu. Tento postup byl pro aktivaci katalyzátoru opakován celkem dvakrát. Ve třetím cyklu byla následně naměřena jednotlivá kinetická data dle stejného postupu, avšak při různých reakčních teplotách (90, 80 a 70 °C), přičemž v průběhu byly přes septum odebírány vzorky reakční směsi (cca 250 μ l), které byly poté analyzovány.

Chemikálie

Acetylen technický (SIAD), dusík 4.0 (SIAD), 36 až 38 hm.% roztok formaldehydu (PENTA), octan sodný p.a. (Lachema), kyselina chlorovodíková 35 % p.a. (PENTA), siřičitan sodný p.a. (PENTA), fenolftalein p.a. (Lachema), malachit, kyselina dusičná, pentahydrát křemičitanu hořečnatého a křemičitan hořečnatý (nelze zveřejnit výrobce).

Analýza

Prvkové složení katalyzátorů bylo stanoveno atomovou absorpční spektrometrií. Úbytek formaldehydu byl sledován pomocí kyselé titrace hydroxidu sodného, který je generován po přidání roztoku siřičitanu sodného dle rovnice (1).



Programy

Pro vyhodnocení naměřených kinetických dat byl použit program Wolfram Mathematica 10.4, ve kterém byl napsán vlastní kód výpočtu a regresní program ERA 3.0 využívající prediktor-korektor metodu podle Adamse-Moultona¹⁴.

Výsledky a diskuse

Vývoj katalyzátoru probíhal optimalizací poměru všech výchozích komponent katalyzátoru, úpravou výrobních podmínek i použitím výchozích látek od různých dodavatelů, které se lišily např. velikostí částic i cenou. Složení katalyzátorů, fyzikální vlastnosti a jejich distribuce velikostí částic jsou popsány v tabulce I.

Pro základní kinetickou studii bylo nutné naměřit průběh reakce, kdy je sledován úbytek formaldehydu v závislosti na čase (obr. 2), jak tomu bývá i při velkokapacitním provozu.

Z naměřených kinetických dat a po aplikaci integrální metody, tedy řešením kinetické rovnice (2), která představuje úbytek formaldehydu v reakčním systému, je možné popsat naměřená data a získat rychlostní konstantu.

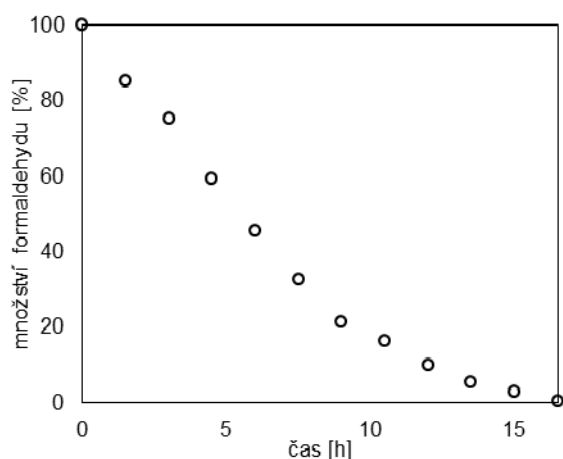
$$r_{\text{formaldehyd}} = \frac{dC_{\text{formaldehyd}}}{dt} = \frac{dC_{\text{acetylen}}}{dt} = -k \cdot c_{\text{formaldehyd}}^n \cdot c_{\text{acetylen}}^m \quad (2)$$

Pro výpočet bylo nutné navrhnout jednotlivé řady reakce. Acetylen vystupuje s nulovým řádem ($m = 0$) z důvodu výskytu v systému v přebytku. V případě formaldehydu byl testován postupně druhý ($n = 2$), první ($n = 1$)

Tabulka I

Složení a fyzikální vlastnosti katalyzátorů

Parametr	KAT1	KAT2
Cu, hm. %	41,8	39,1
Bi, hm. %	2,4	2,3
Sypná hustota, g l ⁻¹	997	1000
Specifický povrch, m ² g ⁻¹	8	8
DP 10, μ m	3	13
DP 50, μ m	17	30
DP 90, μ m	34	50



Obr. 2. Úbytek formaldehydu v čase

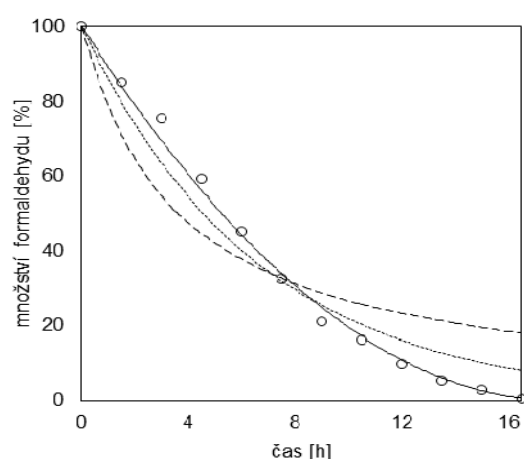
a poloviční ($n = 0,5$) řád reakce a byla řešena diferenciální rovnice (3) s počáteční podmínkou, že množství formaldehydu na počátku reakce je 100 %.

$$\frac{dC_{\text{formaldehyd}}}{dt} = -k \cdot c_{\text{formaldehyd}}^n \quad (3)$$

Byla získána rychlostní konstanta (tab. II) a křivka popisující druhý řád reakce v obr. 3. Z hodnoty spolehlivosti R a obr. 3 pro katalyzátor KAT1 je zřejmé, že vypočtený profil, popisující druhý řád reakce pro formaldehyd, neodpovídá kinetickým výsledkům. Stejným způsobem byl prověřen také první řád reakce ($n = 1$) a poloviční řád reakce ($n = 0,5$). Podle hodnoty spolehlivosti R (tab. II) i obr. 3 je patrné, že poloviční řád reakce pro formaldehyd nejlépe popisuje sledovanou chemickou reakci.

Pro vyhodnocení dalších kinetických parametrů je nutné studovat chování katalyzátoru při minimálně třech různých teplotách (70, 80 a 90 °C) tak, aby byla zjištěna teplotní závislost kinetických konstant a mohla být vypočtena aktivační energie reakce. Cílem těchto experimentů byl výpočet aktivační energie při reakčních podmínkách, které vedou k požadovaným konverzím formaldehydu nad 99 %. Pro účely této studie a z nedostatku předchozího katalyzátoru byl zvolen katalyzátor jiné šarže KAT2 (tab. I).

Z důvodu časové náročnosti experimentů byla měřena konverze formaldehydu po dobu 9 hodin. Vzhledem k výše uvedené diskusi a faktu, že při teplotě 90 °C je do-



Obr. 3. Křivka popisující závislost množství formaldehydu na čase pro jednotlivé řády reakce — poloviční řád reakce, první řád reakce, ---- druhý řád reakce

sahována komerčně požadovaná konverze formaldehydu, lze však i toto zjednodušení akceptovat a aktivační energii spolu s předexponenciálním faktorem vyhodnotit z počátečních reakčních rychlostí (obr. 4).

S využitím diferenciální rovnice polovičního řádu reakce a při aplikaci Arrheniovy rovnice (4):

$$k = k_0 e^{\frac{-E}{RT}} \quad (4)$$

lze následně dospět k diferenciální rovnici (5):

$$\frac{dC_{\text{formaldehyd}}}{dt} = -k_0 e^{\frac{-E}{RT}} c_{\text{formaldehyd}}^{0,5} \quad (5)$$

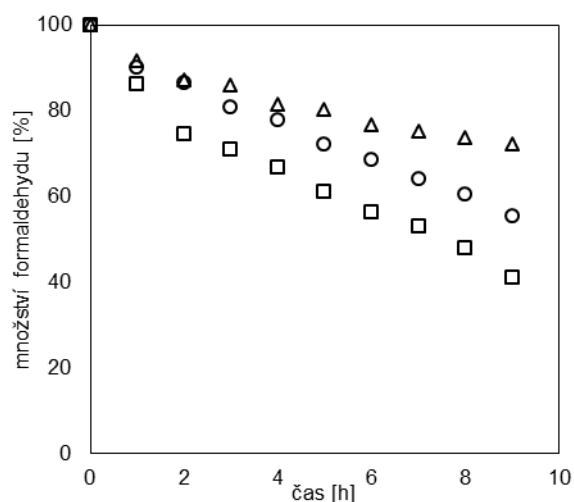
kteřá může být použita pro analýzu souboru naměřených kinetických dat. S využitím programu ERA 3.0 jsou následně vyčísleny hodnoty aktivační energie a předexponenciálního faktoru.

Po vyčíslení je hodnota aktivační energie 39,2 kJ/mol a hodnota předexponenciálního faktoru 415868 mol^{0,5}l^{-0,5}h⁻¹. Hodnota aktivační energie je v dobré shodě s literaturou⁴ a použitý kinetický model popisuje s vysokou přesností kinetickou realitu. Vzhledem k přebytku acetyleny v reakčním systému a téměř 100% konverzi formaldehydu je rovněž možné konstatovat, že chemická rovnováha nehraje v syntéze BYD významnější roli ani při nižších teplotách, kdy konverze dosahovala též více jak 99 %. Nyní je zapotřebí také konstatovat, že vnější difuze nemá vliv na selektivitu a aktivitu katalyzátoru, protože z literatury

Tabulka II

Vypočtené reakční konstanty K a statistický parametr R

Katalyzátor	K [mol ^{0,5} l ^{-0,5} h ⁻¹]	R	K [h ⁻¹]	R	K [l mol ⁻¹ h ⁻¹]	R
	<i>poloviční řád reakce</i>		<i>první řád reakce</i>		<i>druhý řád reakce</i>	
KAT1	0,995	0,995	0,133	0,980	0,00227	0,940



Obr. 4. Kinetická data teplotní závislosti koncentrace formaldehydu na čase pro KAT2 □ teplota 90 °C, ○ teplota 80 °C, △ teplota 70 °C

a z experimentálních poznatků vyplývá, že rychlost míchání (od 900 ot./min) nemá vliv na rychlost reakce⁶. Roli vnitřní difuze lze také rovněž vyloučit, jelikož se pracuje s práškovým katalyzátorem o relativně malých velikostech zrna (viz distribuce velikosti částic v tab. I).

Závěr

Připravený heterogenní katalyzátor pro syntézu but-2-yn-1,4-diolu byl studován z hlediska reakční kinetiky a naměřená data byla vyhodnocena kinetickým přiblížením reakce polovičního řádu vzhledem k formaldehydu a nultého řádu vzhledem k acetylenu. Z naměřené teplotní závislosti byla stanovena aktivační energie (39,2 kJ/mol) spolu s předexponenciálním faktorem ($415868 \text{ mol}^{0,5} \text{ l}^{-0,5} \text{ h}^{-1}$). Výsledky této kinetické studie byly získány v rámci projektu REPPECAT.

Autoři by rádi poděkovali za finanční podporu Národním programu udržitelnosti I číslo LO-1215 (MŠMT - 34870/2013) a programu (EUROSTARS Project E!9766 REPPECAT). Das Projekt REPPECAT wird im Rahmen des europäischen Förderprogramms Eurostars“ durch-

geführt und der deutsche Partner aus Mitteln des Bundesministeriums für Bildung und Forschung gefördert.

LITERATURA

1. Januščák J., Václavík J., Šot P., Pecháček J., Vilhanová B., Kuzma M., Kačer P.: Chem. Listy 109, 492 (2015).
2. Zbuzek M., Herrador J. M. H., Černý R., Blažek J.: Chem. Listy 109, 424 (2015).
3. Kindl M., Kačer P.: Chem. Listy 110, 684 (2016).
4. Reppe W.: Liebigs Ann. 596, 1 (1955).
5. Joannet E., Horny C., Kiwi-Minsker L., Renken A.: Chem. Eng. Sci. 57, 3453 (2002).
6. Chu J. J., Li K. T., Wang I.: Appl. Catal. A. 97, 123 (1993).
7. Yuming G., Hengshui T., Yunfeng Z.: Guangdong Chem. Ind. 9, 53 (2008).
8. <http://www.chemicalweekly.com/Profiles/1,4-Butanediol.pdf>, staženo 9. 12. 2016.
9. <https://mcgroup.co.uk/news/20140516/butanediol-bdo-production-volume-249-mln-tonnes.html>, staženo 9. 12. 2016.
10. Kale S. S., Chaudhari R. V., Ramachandran P. A.: Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 20, 309 (1981).
11. Chang F. W., Chen J. M., Guo J. C.: Chem. Eng. Sci. 47, 3793 (1992).
12. Gupte S. P., Jadkar P. B., Chaudhari R. V.: React. Kinet. Catal. Lett. 24, 173 (1984).
13. Reppe W., Keyssner E. (Gen Aniline & Film Corp): US2232867.
14. <http://old.vscht.cz/kot/era/regrese.html>, staženo 9. 12. 2016.

J. Aubrecht^a, Q. Smejkal^b, J. Januščák^c, P. Kukuřla^c, O. Matuška^a, and P. Kačer^a (^a Department of Organic Technology, University of Chemistry and Technology, Prague, ^b EnProCo-Berlin GmbH, Berlin, Germany, ^c Ranido s.r.o., Prague, Czech Republic: **Kinetic View on a Catalyst for the Synthesis of But-2-yne-1,4-diol**)

Reppe's reaction is one of a C≡C single bond forming reaction which is often used in the synthesis of but-2-yne-1,4-diol from formaldehyde and acetylene. Most of the producers of but-2-yne-1,4-diol use only one type of commercially available catalyst for Reppe's process. In this work, a simplified kinetic behaviour of the reaction using the prepared catalyst is described and the kinetic parameters (reaction constant, activation energy and pre-exponential factor) are evaluated.