

LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

ÚLOHA VNITŘNÍ DIFUZE PŘI HYDROGENACI BUTANALU, 2-METHYLPROPANALU A 2-ETHYL-2-HEXENALU V AUTOKLÁVU NA MĚDĚNÉM KATALYZÁTORU

JIRÍ HANKA a HANA MALČEKOVÁ*

Ústav organické technologie, Vysoká škola chemicko-technologická, Technická 5, 166 28 Praha 6

Došlo dne 21.I.1999

Klíčová slova: vnitřní difuze, hydrogenace, butanal, 2-methylpropanal, 2-ethyl-2-hexanal, měděný katalyzátor

Obsah

1. Úvod
2. Laboratorní experimenty
 - 2.1. Autokláv pro měření s nedrceným katalyzátorem
 - 2.2. Rychlostní konstanta hydrogenace
3. Výsledky experimentů
 - 3.1. Kinetika hydrogenace aldehydů
 - 3.2. Posouzení vlivu vnitřní difuze na rychlost hydrogenace
4. Závěr

1. Úvod

Důležitou cestou pro syntézu C3- a vyšších alkoholů představuje katalytická hydroformylace 1-olefinů. Produktem reakce je směs aldehydů, majících vždy o jeden atom uhlíku v molekule více než výchozí olefin. Tyto aldehydy jsou v navazujícím stupni hydrogenovány na příslušné alkoholy. Získané alkoholy jsou destilačně rafinovány na rektifikačních kolonách.

Pro výrobu butanolu a 2-methylpropanolu je výchozí surovinou propylen. Aldolizací butanalu a následnou hydrogenací lze dospět k 2-ethylhexanolu. Všechny tyto tzv. oxo-alkoholy (pocházející z oxo-procesu) se používají buď přímo nebo po esterifikaci karboxylovými kyselinami jako výborná rozpouštědla tuků, pryskyřic nebo jako změkčovadla plastů.

V akciové společnosti Chemopetrol Litvínov probíhá výroba oxoalkoholů podle technologie^{1,2} firmy Mitsubishi (Japonsko). Hydrogenace jednotlivých aldehydů je prováděna v adiabatických reaktorech se zkrápěnou vrstvou nikl-chromitého katalyzátoru při tlaku 9,5 MPa a v teplotním rozmezí 90 až 170 °C. Vedlejšími produkty reakce jsou příslušné dialkyl-ethery, hemi- a diacetyly, neboť reakce je vedena s použitím reakčního produktu - alkoholu jako rozpouštědla.

* nyní Rhodia ČR, Praha

K hydrogenaci aldehydů lze použít různých typů katalyzátorů³, reakci lze provádět také v plynné fázi^{4,5}, mechanismus reakce je diskutován také v monografii⁶. V naší předcházející studii⁷ byl proveden kinetický test s průmyslově používanými nikl-chromitými katalyzátory. Byl potvrzen jednotkový reakční řád vzhledem k oběma reakčním složkám - aldehydu a vodíku.

Předmětem předložené práce je prověření možnosti použití měděného katalyzátoru CHEROX 4600 pro hydrogenaci oxo-aldehydů a posouzení vlivu tvarování katalyzátoru do formy tablet a Rashigových kroužků na účinnost a výkon reaktoru se stacionárním ložem katalyzátoru. Účinnostní faktor katalyzátoru ve tvaru Rashigových kroužků jsme dříve analyzovali v práci⁸.

2. Laboratorní experimenty

Hydrogenované látky 1-butanal, 2-methyl-1-propanal, 2-ethyl-2-hexenal a odpovídající rozpouštědla butanol, 2-methylpropanol, 2-ethylhexanol byly dodány v čistotě min. 99 % z Chemopetrol a.s. Litvínov. Všechny aldehydy byly před experimenty destilovány v inertní atmosféře. Použitý vodík byl elektrolytický, Linde a.s. Praha. Jako vnitřní standart při chromatografické analýze byl zvolen *cis*-dekahydronaftalen (dekalin), Sigma-Aldrichs.r.o. Praha.

Použitý měděný katalyzátor stejného složení byl k dispozici z Chemopetrol a.s. Litvínov ve tvaru stejně velkých tablet a Rashigových kroužků, vlastnosti obou forem katalyzátoru jsou uvedeny v tabulce I.

Aktivace katalyzátoru spočívala nejprve v postupné redukci oxidu měďnatého vodíkem s následující pasivací stopami kyslíku v dusíku. Operace byla prováděna v elektrické skleněné peci za atmosferického tlaku. Po přenesení vzorku katalyzátoru do autoklávu byla před zahájením experimentu provedena jeho aktivace při teplotě 200 °C a tlaku vodíku

Tabulka I
Vlastnosti měděného katalyzátoru (37,9 % hm. CuO)

Parametr	CHEROX	
	46-00	46-01
Tvar	tableta	Rashigův kroužek
Průměr částice [mm]	4,6	4,6
Průměr otvoru [mm]	—	1,8
Výška částice [mm]	4,5	4,5
Hmotnost částice [mg]	92	70
Sypná hustota [kg.m ⁻³]	857	631
Zdánlivá hustota [kg.m ⁻³]	1286	1146
Břítová pevnost [MPa]	28	24

1 MPa. Časový sled redukce, pasivace a aktivace katalyzátoru, složení plynné fáze a teploty jsou uvedeny v tabulce II.

Tabulka II
Podmínky redukce, pasivace a aktivace katalyzátoru

Reakce	Teplota [°C]	Doba [h]	Složení plynu [% obj.]		
			H ₂	N ₂	O ₂
Redukce	220	3	10	90	—
		1	25	75	—
		1	50	50	—
		1	100	-	—
Pasivace	220 → 20	12	0	100	stopy
Aktivace	200	2	100	-	-

2.1. Autokláv pro měření s nedrceným katalyzátorem

K experimentům byl použit ocelový promíchávaný autokláv systému Berty⁹ se stacionárním ložem katalyzátoru. Autokláv byl vybaven elektricky vyhřívaným pláštěm, regulátorem teploty a tlaku, příslušnými armaturami a měřicími čidly. Pracovní objem autoklávu činil 300 ml, frekvence otáčení turbínového míchadla 2000 ot.min⁻¹ zajišťovala dostatečně intenzivní promíchávání reakční směsi a eliminaci vlivu vnějšího přenosu hmoty na rychlost hydrogenace⁹.

Při měření rychlosti hydrogenace byl zvolen následující postup: Po umístění definovaného množství katalyzátoru do koše v difuzoru míchadla (cca 6 g) byl autokláv vypláchnut vodíkem a katalyzátor zaktivován při teplotě 200 °C a tlaku 1 MPa po dobu 2 hodin. Po aktivaci katalyzátoru a vychladnutí

autoklávu byla do reakčního prostoru připuštěno 275 ml reakční směsi, obsahující 10 % hmot. aldehydu, 5 % hmot. vnitřního standardu (dekalin) a 85 % hmot. příslušného alkoholu jako rozpouštědla. Autokláv byl znovu vypláchnut vodíkem a při tlaku 1 MPa vyhřát na zvolenou reakční teplotu za současného promíchávání reakční směsi. Po dosažení reakční teploty byl tlak v autoklávu zvýšen na pracovní tlak 7 MPa a tento okamžik byl zaznamenán jako počátek reakce, která trvala další dvě hodiny. Během této doby byly v pravidelných intervalech 15 min odebrány vzorky reakční směsi, které byly analyzovány metodou plynové chromatografie.

Analýza vzorků byla prováděna na plynovém chromatografu CHROM 5 (Laboratorní přístroje Praha) s plamenno-ionizační detekcí za těchto podmínek: kolona s 15 % CARBOWAX 6000 na CHROMATON N-AW-HMDS, délky 2,5 m, průměru 3 mm, teplota 140 °C, integrátor CI-100 (Laboratorní přístroje, Praha).

2.2. Rychlostní konstanta hydrogenace

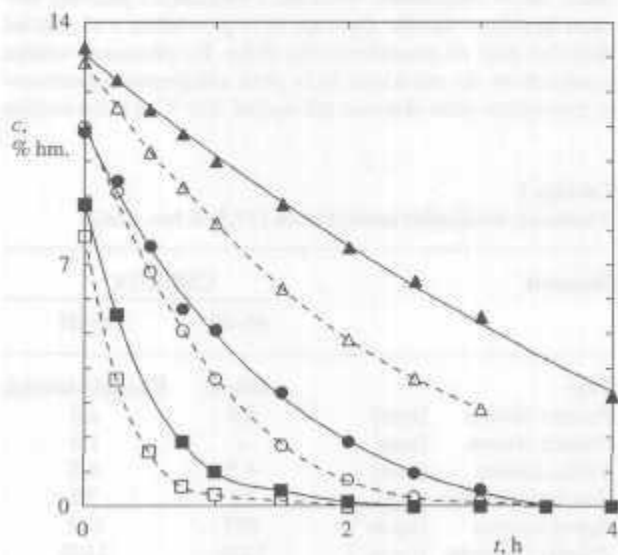
Rychlostní konstanta hydrogenace byla určována za předpokladu jednotkového reakčního řádu vzhledem k oběma reakčním složkám postupem podle práce¹⁰, kterým byla korigována změna objemu reakční směsi, vyvolaná pravidelným vzorkováním během experimentu. Z hmotnostní bilance reakčního systému vyplývá soustava diferenciálních rovnic:

$$d(c \cdot V) / dt = k w_{\text{cat}} P_{\text{H}_2} c \quad (1)$$

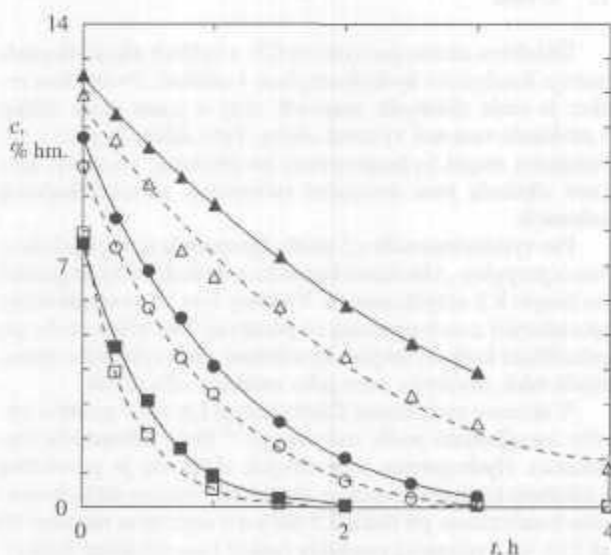
$$dV/dt = -A \quad (2)$$

s okrajovými podmínkami:

(3)



Obr. 1. Časová závislost koncentrace butanalů v reakční směsi při jeho hydrogenaci na měděném katalyzátoru ve tvaru tablet (—) a Rashigových kroužků (---); tlak: 7 MPa; teplota: A 100 °C; O 130 °C; • 160 °C



Obr. 2. Časová závislost koncentrace 2-methylpropanalů v reakční směsi při jeho hydrogenaci na měděném katalyzátoru ve tvaru tablet (—) a Rashigových kroužků (---); tlak: 7 MPa; teplota: A 100 °C; O 130 °C; • 160 °C

Veličina A je konstantou a její hodnota při experimentech činila $20 \text{ ml} \cdot \text{h}^{-1}$. Integrací soustavy diferenciálních rovnic získáme vztah mezi konverzí hydrogenace a časem, který byl použit k lineární regresi transformovaných experimentálních dat:

$$-\ln(1-x) = [(w_{\text{cat}} P_{\text{H}} k - A) / A] \ln[V_0 / (V_0 - At)] \quad (4)$$

3. Výsledky experimentů

3.1. Kinetika hydrogenace aldehydů

Na obrázcích 1 a 2 jsou uvedena naměřená data hydrogenace butanalů a 2-methylpropanalů při různých teplotách pro obě formy tvarovaného katalyzátoru. Ve všech případech byl pozorován rychlejší pokles koncentrace aldehydu v reakční směsi s časem pokud byl použit katalyzátor stejné hmotnosti ve tvaru Rashigových kroužků ve srovnání s tabletovaným katalyzátorem. Oba obrázky také jasně dokumentují vliv teploty na rychlost hydrogenace. Podobné výsledky byly změřeny také při hydrogenaci 2-ethyl-2-hexenalů za stejných podmínek.

Primární experimentální data byla vyhodnocena s využitím rovnice (4), která uvažuje rovnoměrný úbytek objemu reakční směsi, způsobený pravidelným vzorkováním reakční směsi v autoklávu během experimentu. Lineární regresi byly určeny efektivní rychlostní konstanty hydrogenace aldehydů na tvarovaném katalyzátoru při různých teplotách měření. Hodnoty konstant jsou uvedeny v tabulce III.

Jak je z uvedených dat patrné, rychlostní konstanta hydrogenace všech aldehydů je podstatně vyšší (v průměru 1,8 krát) v případě použití katalyzátoru ve tvaru Rashigových kroužků ve srovnání s válcovými tabletami. Tato skutečnost je způsobena značným vlivem vnitřní difuze na průběh reakce. Reakční rychlost je v takovém případě tím větší, čím je větší vnější povrch částic katalyzátoru.

Hodnoty rychlostních konstant, uvedené v tabulce III jsou vztaheny na jednotku hmotnosti katalyzátoru. Z praktických důvodů je však třeba zvážit skutečnost, že katalyzátor ve tvaru

Tabulka III

Rychlostní konstanty hydrogenace aldehydů na měděném katalyzátoru při různých teplotách; ($P = 7 \text{ MPa}$)

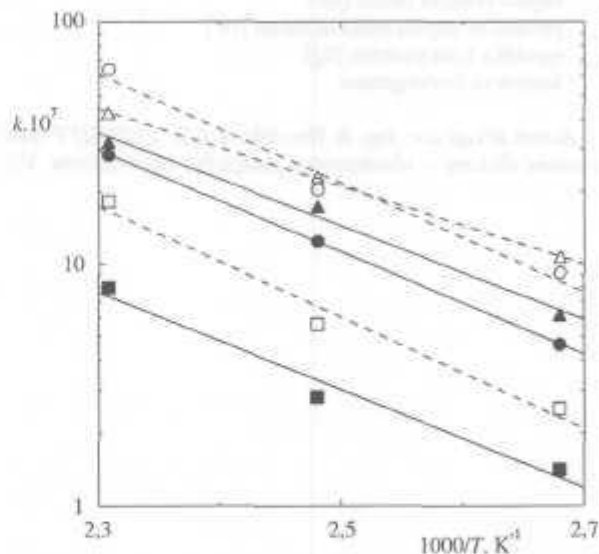
Látka	Teplota [°C]	$k \cdot 10^7 [\text{m}^3 \cdot \text{i} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}]$	
		tablety	Rashigovy kroužky
Butanal	100	4,6	9,1
	130	12,4	20,3
	160	28,4	64,2
2-Methylpropanal	100	6,1	10,6
	130	17,3	22,9
	160	32,2	42,6
2-Ethyl-2-hexenal	100	1,4	2,5
	130	2,8	5,6
	160	8,0	18,3

Rashigových kroužků má nižší sypanou hustotu ve srovnání s katalyzátorem ve tvaru válcovitých tablet stejného průměru a výšky. Poměr sypaných hustot obou katalyzátorů činí 0,74; to znamená, že aktivita lože katalyzátoru ve tvaru Rashigových kroužků je o třetinu větší ($1,8 \cdot 0,74$) ve srovnání s ložem válcovitého katalyzátoru stejného objemu, pokud je výkon lože vztážen na jeho objem.

Přestože experimenty byly prováděny pouze pro 3 úrovně teploty, bylo možné s využitím Arrheniovy rovnice (viz obrázek 3) odhadnout zdánlivé aktivační energie hydrogenace, které se pohybovaly v rozmezí 37 až $44 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Tento interval odpovídá experimentální chybě stanovení reakčních rychlostí. Na základě provedených pokusů nebyl zjištěn výrazný rozdíl mezi hodnotami aktivačních energií ani pro jednotlivé aldehydy, ani pro oba tvary částic použitého katalyzátoru.

3.2. Posouzení vlivu vnitřní difuze na rychlost hydrogenace

Při hydrogenacích organických látek v kapalně fázi byl pozorován silný vliv vnitřní difuze¹¹⁻¹³. Jak vyplývá z teorie¹², reakční rychlost je v takovém případě nepřímo úměrná rozměru částice katalyzátoru, resp. poměru jejího objemu ke geometrickému povrchu. Pro měděný katalyzátor, tvarovaný do tablet a Rashigových kroužků, byl vypočítán poměr objemů (1,18), vnějších povrchů (0,83) a efektivních průměrů (1,43), které byly uvažovány jako průměr kuličky stejného objemu, jaký má částice katalyzátoru. Poslední poměr je za předpokladu stejné aktivity a transportních vlastností obou katalyzátorů rovný poměru Thieleho modulů¹⁴ a velmi dobře odpovídá reciproké hodnotě poměru rychlostních konstant, změřených na obou částicích katalyzátoru (1,37). Rychlostní konstanta hydrogenace, vztahená na jednu částici byla určena jako součin konstanty k a hmotnosti částice katalyzátoru. Shodný výsledek indikuje existenci silného vlivu



Obr. 3. Teplotní závislost rychlostních konstant hydrogenace k [$\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$] butanalů (O), 2-methylpropanalů (A) a 2-ethyl-2-hexenalů (•) na měděném katalyzátoru ve tvaru tablet (—) a Rashigových kroužků (---); tlak: 7 MPa

vnitřní difuze na hydrogenaci aldehydů, při kterém je poměr rychlostních konstant roven poměru účinnostních faktorů¹⁴. Tomu odpovídají hodnoty účinnostního faktoru menší než cca 0,1. Rychlost procesu není možné v tomto případě příliš urychlit zvýšením aktivity katalyzátoru, ale naopak je vhodné zvýšit vnější (geometrický) povrch lože katalyzátoru, tj. buď snížit velikost částic katalyzátoru a/nebo inovovat jejich tvar.

4. Závěr

Na základě provedených měření lze konstatovat, že studovaný měděný katalyzátor je dostatečně aktivní, přičemž intenzifikaci hydrogenace aldehydů z oxo-procesu lze uskutečnit zmenšením velikosti částic katalyzátoru a případně vhodným tvarováním použitého katalyzátoru, vedoucím ke zvýšení vnějšího, geometrického povrchu jeho částic. Při praktické aplikaci těchto výsledků je nezbytné dále zvážit otázku mechanické pevnosti katalyzátoru, viz tabulka I; poněkud nižší mechanická pevnost Raschigových kroužků v porovnání s tabletami může vést k nižší životnosti katalyzátoru v průmyslových podmínkách.

Použití symboly

A	časová změna objemu reakční směsi [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$]
c	koncentrace aldehydu v reakční směsi [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]
c_0	počáteční koncentrace aldehydu v reakční směsi [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]
d	efektivní průměr částice katalyzátoru [m]
k	zdánlivá rychlostní konstanta [$\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$]
m	hmotnost částice katalyzátoru [kg]
p_{H}	parciální tlak vodíku [MPa]
t	čas [s]
T	teplota [K]
V	objem reakční směsi [m^3]
V_0	počáteční objem reakční směsi [m^3]
w_{cat}	navážka katalyzátoru [kg]
x	konverze hydrogenace

Autoři děkují doc. Ing. B. Dvořákovi, CSc. z VŠCHT Praha za cenné diskuse o vlastnostech použitého katalyzátoru. Vý-

zkum vlivu tvarování katalyzátoru na jeho účinnost byl finančně podpořen Grantovou agenturou ČR, grant č. 104/96/0453.

LITERATURA

1. Huml M., Kubička R., Macek V.: Chem. Prum. 38, 617 (1988).
2. Huml M., Černý J.: Chem. Prum. 36, 520 (1986).
3. Kusz P., Andrysiak A., Witkos J.: Chemik 35, 10 (1982).
4. Palla Carreiro J. A. S., Baerns M.: Actas Simpl. Iberoam. Catal. 1, 761 (1984).
5. Sporka K., Růžička V.: Collect. Czech. Chem. Commun. 33, 1247 (1965).
6. Kazunori T., v knize: *Catalytic Hydrogenation* (Červený L., ed.), Stud. Surf. Sci. Catal. 27, 79 (1986).
7. Hanika J., Hušková H.: Technol. Today 3, 115 (1992).
8. Hanika J., Sporka K.: Chem. Eng. Sci. 47, 2739 (1992).
9. Prchlík J., Sporka K., Hrozinka L.: Chem. Listy 79, 1189 (1985).
10. Hanika J., Sporka K., Fryčková J., Hartman R., Janáček L.: Chem. Prum. 37, 80 (1987).
11. Hanika J., Chlumská J., Růžička V.: Collect. Czech. Chem. Commun. 45, 1684 (1980).
12. Hanika J., Sporka K.: Chem. Prum. 34, 182 (1984).
13. Hanika J., Ehlová V.: Collect. Czech. Chem. Commun. 54, 3003 (1989).
14. Aris R.: *The Mathematical Theory of Diffusion and Reaction in Permeable Catalysts*, sv. 1. Clarendon Press, Oxford 1975.

J. Hanika and H. Malčková (Department of Organic Technology, Institute of Chemical Technology, Prague): **The Role of Internal Diffusion in the Hydrogenation of Butanal, 2-Methylpropanal and 2-Ethylhex-2-enal in Autoclave on a Copper Catalyst**

The rate of hydrogenation of butanal, 2-methylpropanal and 2-ethylhex-2-enal was studied on a copper catalyst in the shape of tablets and Raschig rings at 100 to 160 °C and 7 MPa was studied. It was found that the reaction is strongly affected by internal diffusion since the catalyst particles with a larger external surface (Raschig rings) were markedly more active. A first-order rate law with respect to the hydrogenated aldehydes has been confirmed.