

RENEŠANCE VYUŽITÍ ACETYLENU: TECHNOLOGIE 1,4-BUTANDIOLU

JAKUB JANUŠČÁK, MARTIN KINDL, ONDŘEJ
MATUŠKA, PAVEL KUKULA a PETR KAČER

Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Technická
5, 166 28 Praha
Petr.Kacer@vscht.cz

Došlo 5.12.16, přijato 12.1.17.

Klíčová slova: Reppeho proces, but-2-yn-1,4-diol,
butan-1,4-diol, BDO

Obsah

1. Úvod
2. Využití but-2-yn-1,4-diolu a butan-1,4-diolu
3. Technologie výroby butan-1,4-diolu
 - 3.1 Reppeho proces
 - 3.2 Proces využívající buta-1,3-dien
 - 3.3 Proces založený na *n*-butanu/maleinanhydridu
 - 3.4 Proces založený na propylenoxidu/allylacetátu
 - 3.5 Biotechnologický postup výroby butan-1,4-diolu
4. Závěr

1. Úvod

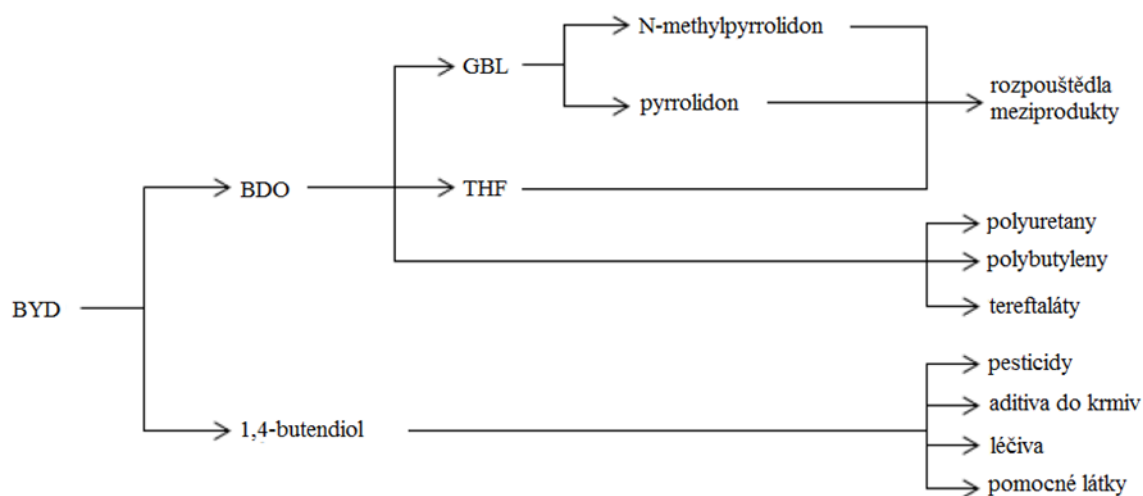
Acetylen byl objeven v roce 1836 Edmundem Davym. Molekula acetyleny obsahuje dva uhlíky a dva vodíky, tvoří lineární molekulu s trojnou vazbou mezi uhlíky. Jedná se tedy o nejjednodušší alkyn. Čistý acetylen je bezbarvý plyn bez zápachu, technický acetylen obvykle zapáchá po česneku z důvodu přítomnosti nečistot. Standardní slučovací entalpie acetyleny je cca 226 kJ/mol, proto je jeho výroba značně energeticky náročná a probíhá za teplot nad 1000 °C. Trojná vazba mezi uhlíky je značně reaktivní pro celou řadu reakcí, např. anti-markovnikovské hydratace^{1,2}. Vysoká energie vazby je ale také příčinou nestability acetyleny, což může být zdrojem bezpečnostních problémů. Obzvláště při práci za zvýšeného tlaku existuje riziko exotermního rozkladu acetyleny na vodík a uhlík a rozmezí výbušné koncentrace acetyleny ve vzduchu je velmi široké (1,5–80,5 %). Tyto vlastnosti velice znesnadňují jeho použití. Při hoření uvolňuje acetylen velké množství energie (cca 1556 kJ/mol) a hoří plamenem o teplotě až 3300 °C, proto se používá na svařování a řezání plamenem. Hlavně v odlehklých oblastech bez

elektrické energie je jeho role nenahraditelná, například při konstrukci těžebních zařízení, potrubí apod. Prvním procesem průmyslové organické syntézy využívajícím acetylen byl výroba acetaldehydu hydratací acetyleny, zavedená v roce 1916. To odstartovalo „boom“ acetylenové chemie v první polovině dvacátého století. Acetylen se stal jednou z nejdůležitějších surovin organické technologie, v té době založené na uhlí. S rozvojem petrochemie v druhé polovině dvacátého století využívání acetyleny upadalo ve prospěch ethyleny a propyleny, které jsou jednak levnější, ale také jednodušší k manipulaci. S rozvojem kapacit pro přepravu ropy a budováním rafinerií i v oblastech bez výskytu ropy byla většina procesů založených na acetyleny postupně utlumena³. Dnes je použití acetyleny v chemickém průmyslu omezeno na specifické oblasti a procesy. Největším průkopníkem v oblasti využití acetyleny pro syntézu organických chemikálií je dnes bezesporu Čína. To je způsobeno směsicí geopolitických, ekonomických a sociálních důvodů. Čína má velice omezené zásoby ropy a je prakticky čistým dovozcem, naopak disponuje obrovskými zásobami kvalitního a levného uhlí. V současné době navíc probíhá masivní odstavení uhelných elektráren ve prospěch jaderných, což má za následek další zlevnění už tak levného uhlí. Uhlé oblasti často leží v málo rozvinutých oblastech v čínském vnitrozemí, proto je čínskou vládou silně podporované budování průmyslových kapacit v těchto oblastech.

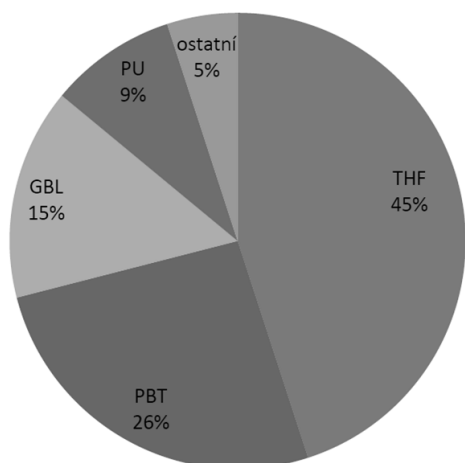
Největší množství acetyleny je v současnosti využíváno při výrobě vinylchloridu adicí chlorovodíku. Druhým významným procesem je výroba butan-1,4-diolu (BDO) dvoustupňovou syntézou, reakcí acetyleny a dvou molekul formaldehydu a následnou hydrogenací vznikajícího but-2-yn-1,4-diolu (BYD) na BDO.

2. Využití but-2-yn-1,4-diolu a butan-1,4-diolu

První masivní průmyslová výroba BYD, potažmo BDO, byla vyvinuta Waltrem Juliem Reppem v 30. letech 20. století⁴. Cílem bylo vyrobit buta-1,3-dien pro výrobu syntetické pryže, hydrogenací BYD na BDO a jeho následnou dehydratací na butadien. Tento průmyslový proces měl pro Německo enormní význam v průběhu druhé světové války, jelikož prakticky veškeré zdroje přírodního kaučuku, používaného pro výrobu např. pneumatik, byly kontrolovány britským impériem. Dnes je dostatečné množství butadienu získáváno z petrochemických zdrojů a BYD je využíván hlavně při výrobě plastických hmot, rozpouštědel a syntetických vláken. Meziproduktem je obvykle opět BDO. Přehled produktů vyráběných z BYD je znázorněn na obr. 1.

Obr. 1. Produkty vyráběné⁵ z BYDTabulka I
Přehled výrobních kapacit⁶ BDO

Stát	Společnost	Proces	Kapacita [kt/rok]
USA	BASF	Reppe/acetylen	136
	Invista	Reppe/acetylen	109
	International Specialty Products	Butan/Maleinanhydrid	63
	Lyondell chemicals	Propylenoxid	55
Saudská arábie	Gulf advanced chemicals	Butan/Maleinanhydrid	75
Německo	BASF	Reppe/acetylen	190
	International Specialty Products	Reppe/acetylen	90
Nizozemsko	Lyondell chemicals	Propylenoxid	125
Čína	Shanxi Sanwei group	Reppe/acetylen	155
	Xinjiang Markor Chemical	Reppe/acetylen	60
	China national Blue Star Group	Butan/Maleinanhydrid	55
	Dairen Chemicals	Reppe/acetylen	36
	Sinopec Shengli Oil	Butan/Maleinanhydrid	60
	Shandong Jiatal Petrochemicals	Butan/Maleinanhydrid	13
	Sichuan Tianhua	Reppe/acetylen	25
	Malajsie	BASF Petronas	Butan/Maleinanhydrid
Taiwan	Dairen Chemicals	Allylacetát	220
	TCC Chemicals	Butan/Maleinanhydrid	30
	Nan Ya Plastics	Butadien	60
Korea	BASF	Butadien	30
	Korea PTG	Butan/Maleinanhydrid	30
Japonsko	BASF	Reppe/acetylen	25
	Mitsubishi Chemicals	Butadien	100

Obr. 2. Spotřeba BDO na jednotlivé produkty⁶

Drtivá většina BYD je hydrogenována na BDO, ze kterého jsou vyráběny koncové produkty jako rozpouštědla a plasty. Hlavními produkty vyráběnými z BDO jsou tetrahydrofuran (THF), γ -butyrolakton (GBL) a polybutylentereftalát (PBT), dále je pak používán v dalších plastech, jako jsou polyuretany (PU) a polyester (PES). Spotřeba BDO na jednotlivé produkty je znázorněna na obr. 2.

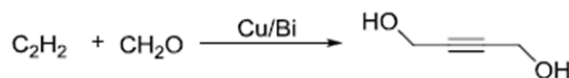
3. Technologie butan-1,4-diolu

Geograficky je asi 60 % BDO vyráběna v asijsko-pacifickém regionu, hlavními producenty jsou Čína, Japonsko a Taiwan. Zbylá kapacita je přibližně ekvivalentně rozdělena mezi Evropu a Ameriku, majoritně Německo a Spojené státy. Vyjmenované země v roce 2011 produkovaly přibližně 83 % světové produkce BDO. Největšími výrobci BDO jsou firmy BASF, Dairen Chemical Corp, International Specialty Products, Xinjiang Markor Chemical, Shanxi Sanwei, Lyondell Chemie Nederland BV, Nan Ya Plastics Corp, Blue Star Nanjing New Materials, Mitsubishi Chemical Corp, Sinopec Shengli Oil, Sichuan Tianhua Fubang Chemical Industry, Gulf Advanced Chemical Industries and LyondellBasell Chemical⁷.

V průběhu vývoje chemie založené na ropě bylo vyvinuto i několik procesů pro výrobu BDO. Jejich výhodou je použití levnějších výchozích materiálů, např. propylenu či butanu. K nevýhodám patří vyšší investiční náklady na zařízení, větší počet operací a také nutnost použití vyšších teplot. Acetylenový proces navíc vyniká výbornou selektivitou na BDO. Na přelomu tisíciletí bylo stále největší množství BDO vyráběno z acetyleny. Zastoupení jednotlivých států, společností a jednotlivých technologií je shrnuto v tab. I.

3.1. Reppeho proces

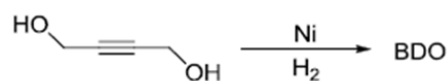
Reppeho proces je relativně jednoduchý dvoustupňový proces, patentovaný firmou Gen Aniline & Film Corp⁴. V prvním kroku je připraven BYD ethynylací formaldehydu acetylenem (obr. 3). Reakce je prováděna v kapalně fázi, probubláváním vodného roztoku formaldehydu o koncentraci 20–40 % acetylenem. V technické praxi je reakce prvního řádu k formaldehydu a nultého řádu k acetyleny⁸.



Obr. 3. Ethynylace formaldehydu acetylenem

Reakce je katalyzována acetylidem měďným, který vzniká *in situ* z prekursoru, kterým je obvykle oxid měďnatý. Oxid měďnatý, v koncentraci 20–35 %, je obvykle nanesen na silikátovém nosiči, nejčastěji křemičitanu hořečnatém⁹, ale je možné použít i katalyzátor bez nosiče¹⁰. Katalyzátor obvykle obsahuje určité množství oxidu bizmutu (2–5 %), který zabraňuje vzniku nežádoucích polymerů acetyleny^{11,12}. Ve starších technologiích byl používán reaktor s pevným ložem katalyzátoru (fixed-bed reactor). V novějších technologiích je obvykle použit práškový katalyzátor a kaskáda průtočných reaktorů (CSTR) nebo reaktorů s fluidním ložem. Hlavní výhodou těchto technologií je, z bezpečnostního hlediska, snížení potřebného tlaku acetyleny. Další výhodou je lepší přestup tepla v objemu reaktoru a malá tlaková ztráta^{5,13}. Reakce je obvykle prováděna za teploty 80–100 °C a tlaku 1–2 bar. Důležitým parametrem je také pH, které se udržuje na hodnotě 5–7 alkalickým pufrům, který neutralizuje kyselinu mravenčí vznikající oxidací formaldehydu^{9,10}. Po odfiltrování katalyzátoru je získán produkt obsahující 33–55 % BYD (podle koncentrace použitého formaldehydu), 1–3 % propargylalkoholu, max. 1 % nezreagovaného formaldehydu a 1–2 % vedlejších produktů, kterými jsou obvykle výševroucí kondenzační produkty a formiát sodný, vzniklý reakcí pufru s kyselinou mravenčí⁵. Povrch katalyzátoru bývá deaktivován polymery acetyleny, povrch je však možné regenerovat spálením úsad i acetylidu měďného za vzniku CuO. To je však možné provádět pouze s nosičovým katalyzátorem, který se nerozkládá tak bouřlivě jako čistý acetylid. Vzniklý BYD je v dalším kroku hydrogenován na BDO (obr. 4).

Hydrogenace probíhá ve vodné fázi, přičemž je možné hydrogenovat přímo reakční směs z předchozího kroku

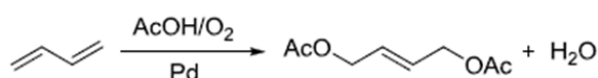


Obr. 4. Hydrogenace BYD na BDO

po zbavení iontů pomocí ionexů. Katalyzátorem hydrogenace je většinou nikl modifikovaný mědí a vanadem, depopovaný na silice, ale je možné použít také katalyzátor na bázi palladia^{14,15}. Měď má jen velmi malý vliv na aktivitu katalyzátoru, zabraňuje však tvorbě nežádoucích vedlejších produktů, např. γ -hydroxybutyraldehydu, a tím zvyšuje výtěžek BDO. V reaktoru je katalyzátor umístěn typicky v pevném loži, reakce probíhá za teploty cca 150 °C a tlaku 200–300 bar. Hydrogenaci je také možné vést ve dvou stupních, přes vznik but-2-en-1,4-diolu za mírnějších podmínek. Produkty hydrogenace se následně dělí rektifikací¹⁶. Obě reakce dvoustupňové technologie se vyznačují vysokou selektivitou. To přispívá k celkové ekonomické efektivitě procesu, navzdory acetylenu jako dražší výchozí surovině. Dnes je touto technologií stále vyráběna majorita BDO, cca 39 %. Proces je rozšířen hlavně v Německu, Číně a USA.

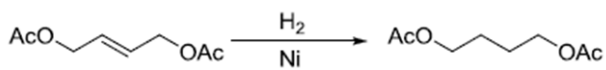
3.2. Proces využívající buta-1,3-dien

První alternativní technologie BDO byla vyvinuta firmou Mitsubishi Chemicals^{17,18}. Pozoruhodně je zde výchozí surovinou butadien, který byl dříve vyráběn právě z BDO. Proces se skládá ze tří kroků. Prvním krokem je acetoxidace butadienu na 1,4-diacetoxy-but-2-en (obr. 5). Reakce probíhá v plynné fázi v reaktoru s pevným ložem nosičového katalyzátoru na bázi palladia s příměsí telluru, bismutu, selenu nebo antimonu.



Obr. 5. Acetoxidace butadienu na 1,4-diacetoxy-but-2-en

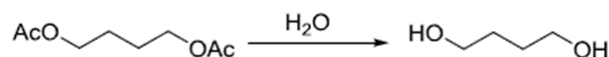
Novější katalyzátory obsahují často zlato jako promotor. Acetoxidační katalyzátory bývají také často impregnovány octanem draselným. Reakce je vedena za teploty 80 °C a tlaku 3 bar. Vzniklý 1,4-diacetoxy-but-2-en je hydrogenován na 1,4-diacetoxybutan na niklovém katalyzátoru, dopovaným zinkem nebo vanadem (obr. 6).



Obr. 6. Hydrogenace 1,4-diacetoxy-but-2-enu na 1,4-diacetoxybutan

Je možné použít také Raneyův nikl, preferovány jsou ale nosičové katalyzátory. Nosičem může být silika, alumina, křemelina nebo i aktivní uhlí. Hydrogenaci je možné provádět také na aktivnějším palladiovém katalyzátoru, díky mnohem nižší ceně a větší odolnosti proti katalytickým jedům je však používán nikl. Reakce je vedena v kapalně fázi v reaktoru s pevným ložem katalyzátoru (ve formě tablet) nebo v CSTR s použitím práškového kataly-

zátoru. Hydrogenace¹⁷ je prováděna za tlaku 50–100 bar a teploty kolem 120 °C. V posledním kroku, který je znázorněn na obr. 7, je 1,4-diacetoxybutan hydrolyzován na BDO a kyselinu octovou na kyselém katalyzátoru, kterým je zpravidla kopolymer sulfonovaného styrenu s divinylbenzenem.



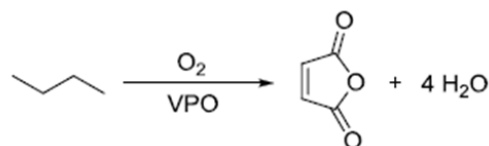
Obr. 7. Hydrolýza 1,4-diacetoxybutanu na BDO

Hydrolýza je prováděna v reaktoru s pevným katalytickým ložem za teploty 40–100 °C. Za příliš nízké teploty není reakční rychlost dostatečná a za vyšších teplot dochází ke zvýšené degradaci katalyzátoru a vymývání kyselých složek do produktu. V následujícím destilačním kroku to má za následek dehydratační cyklizaci BDO na THF. K vyplavování sulfoskupin do produktu dochází v menší míře i za nižších teplot. Je-li požadován velice čistý BDO, např. pro polymerační aplikace, je nutné směs po hydrolýze ještě zbavit sulfoskupin pomocí slabě bazického anexu, např. kopolymeru styrenu s divinylanilinem. Produkty se dělí destilací, přičemž kyselina octová je recyklována do acetoxidačního kroku. V dnešní době je touto technologií vyráběno přibližně 10 % celosvětové produkce BDO. Většímu rozšíření brání hlavně použití relativně drahé petrochemické suroviny, butadienu, jako výchozí látky.

3.3. Proces založený na *n*-butanu/maleinanhydridu

Technologie využívající maleinanhydrid k produkci BDO, THF a GBL byla vyvinuta firmou Davy Process Technology (tehdy patřící pod Kvaerner Process Technology), která po sérii akvizicí dnes patří pod Johnson Matthey¹⁹. Primární surovinou této technologie je *n*-butan, nebo směs *n*-butanu s buteny. Vyšší obsah isobutanu v surovině je nežádoucí, neboť při vedení procesu velice rychle dochází k oxidaci isobutanu na oxid uhličitý a vodu, čímž se zvyšuje exotermicita. První reakcí je selektivní oxidace *n*-butanu na maleinanhydrid (MAN) (obr. 8) katalyzovaná směsným oxidem vanadu a fosforu (VPO catalyst)^{20–22}.

Předpokládá se, že aktivní složkou katalyzátoru v oxidačním procesu je vanadylpyrofosfát (VO)₂P₂O₇, který je oxidován na vanadylfosfát VOPO₄. Po přenosu

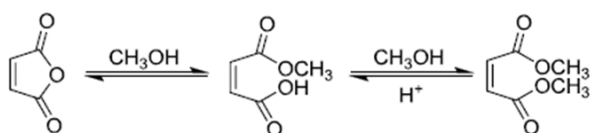


Obr. 8. Oxidace butanu na maleinanhydrid

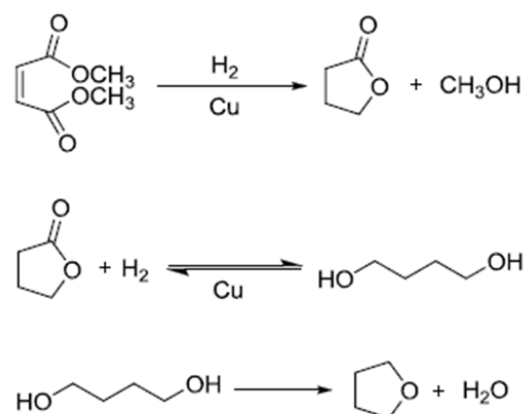
kyslíku na butan je redukován zpět na pyrofosfát. Konverze butanu se pohybuje kolem 80 % a výtěžek MAN v rozmezí 50–60 %. Zpočátku byly využívány trubkové reaktory s pevným ložem katalyzátoru, které byly později nahrazeny fluidními z důvodu lepšího přenosu tepla (nehrozí tedy přehřátí), většího výkonu a také snadnější regenerace katalyzátoru. Nejnovější technologie využívají reaktor s pohyblivým ložem katalyzátoru (tzv. typ „riser“) k samotné oxidační reakci a fluidní reaktor k regeneraci (reoxidaci) katalyzátoru (podobné uspořádání jako v katalytickém krakování). Doba zdržení katalyzátoru v oxidačním reaktoru je 20–30 s, v regeneračním reaktoru i několik minut. Teplota v oxidačním reaktoru²¹ se pohybuje kolem 350–450 °C a tlak cca 2 bar. V regeneračním reaktoru je teplota většinou vyšší o několik desítek stupňů Celsia. Vzniklý MAN se z reakční směsi může vypírat vodou, přičemž vzniká kyselina maleinová, tato je opět dehydratována na surový MAN, který je oddělen destilací. Další možností je například absorpce MAN z plynné fáze do vhodného vysokovroucího organického rozpouštědla, čistý maleinanhydrid se pak získá destilací. Surový MAN je také možné zchlazením plynného proudu zkondenzovat.

Ve druhém kroku je MAN esterifikován methanolem na dimethylester kyseliny maleinové (DMM) (obr. 9).

První technologie využívaly místo methanolu ethanol. Esterifikace je vedena ve dvou stupních, přičemž v prvním stupni reaguje roztavený MAN s methanolem na monomethylester kyseliny maleinové (MMM) za teploty do 150 °C a tlaku 2–4 bar. Vzniklá směs je smíchána s recyklovanou směsí MMM a DMM obsahujícím katalyzátor, kterým jsou C₁₀–C₁₃ alkybenzensulfonové kyseliny. Směs je dále vedena přes tepelný výměník do horní třetiny esterifikační kolony. Koncentrace katalyzátoru (vyjádřeno jako –SO₃H) v esterifikační koloně je přibližně 0,5 hm.%. Do spodní části kolony je přiváděn proud plynného methanolu. Esterifikace probíhá za teploty 100–130 °C a tlaku 1 bar. Při průchodu patrovou kolonou je MMM esterifikován na DMM. Páry suchého methanolu odvádí z esterifikační kolony reakční vodu. Směs MMM a DMM postupující dolů kolonou přichází do styku se stále sušším methanolem a tím je efektivně posouvána rovnováha esterifikační reakce. Methanol z hlavy esterifikační kolony je zbaven vody v destilační koloně a je recyklován. Proud odváděný z paty esterifikační kolony obsahuje kromě DMM ještě methanol, katalyzátor a malé množství MMM. Ve stripovací koloně je oddělen methanol, který se recykluje. Surový DMM se čistí destilací. Z paty kolony je odváděn zbytkový DMM, MMM a katalyzátor, který je recyklován²³.



Obr. 9. Esterifikace maleinanhydridu methanolem



Obr. 10. Přeměna DMM na GBL, BDO a THF

Třetím krokem je hydrogenace C=C dvojných vazeb a současně probíhající hydrogenolýza DMM na butyrolakton (GBL). Reakce probíhá v plynné fázi na měďnatochromitě, či měďnato-manganatě katalyzátoru za tlaku vodíku 25–75 bar a teploty 150–240 °C. Obvykle jsou používány adiabatické reaktory s pevným ložem katalyzátoru²⁴. Vznikající methanol je recyklován do esterifikačního kroku. Současně probíhá i hydrogenace GBL na BDO a dehydratace BDO na THF (viz obr. 10).

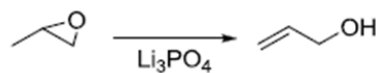
Úpravou reakčních podmínek a využíváním recyklů jednotlivých produktů je možné získat různá zastoupení GBL, BDO a THF a tak pružně reagovat na požadavky trhu.

Mezi hlavní výhody procesu patří nízká cena a pohodlná dostupnost suroviny a možnost vyrábět všechny hlavní produkty v jednom kroku. Po Reppeho procesu je tato technologie druhá nejrozšířenější a představuje cca 28 % světové produkce BDO. Zařízení využívající tuto technologii patří k nejnovějším a většina nových kapacit pro výrobu BDO je založena právě na této technologii.

3.4. Proces založený na propylenoxidu/allylacetátu

Technologie založené na využití propylenoxidu jsou komerčně provozovány firmou Lyondell Chemie v Nizozemsku a USA. Proces byl poprvé komercializován firmou Arco v 80. letech²⁵. Potřebný propylenoxid je vyráběn z dostupného propylenu.

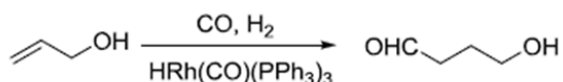
Nejdříve je propylenoxid isomerován na Li₃PO₄ katalyzátoru za vzniku allylalkoholu (obr. 11). Reakce je obvykle vedena v plynné fázi v reaktoru s pevným ložem katalyzátoru za teploty 250–350 °C.



Obr. 11. Isomerace propylenoxidu na allylalkohol

Konverze²⁶ propylenoxidu je kolem 70 %, selektivita na allylalkohol je až 97 %. Reakci je možné provádět také v kapalné fázi v CSTR, v rozpouštědle s vysokým bodem varu (např. 1,4-difenybenzen apod.) a jemně mletým Li_3PO_4 jako katalyzátorem. Konverze i selektivita jsou v tomto případě nižší než u ostatních technologií, je však možné dosáhnout většího výkonu reaktoru při stejných rozměrech^{27,28}.

Dalším krokem je hydroformylace allylalkoholu na 4-hydroxybutanal (obr. 12), vyvinutá firmou Kuraray²⁹. Reakce je katalyzovaná komplexem rhodia s fosfinovými ligandy typu $\text{PR}'\text{R}''\text{R}'''$. Ligandy R' , R'' a R''' mohou být stejné nebo různé, alkyly nebo arily.

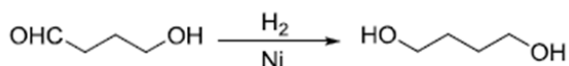


Obr. 12. Hydroformylace allylalkoholu na 4-hydroxybutanal

V původním patentu firmy Kuraray byl preferován trifenyfosfin hlavně díky dostupnosti a ceně. Dnes už je v patentové literatuře k nalezení nespočetné množství různých fosfinových ligandů, nyní jsou často používané bidentátní ligandy XANTPHOS [4a,9a-dihydro-9,9-dimethyl-4,5-bis(difenyfosfino)xanten], DIPHOS [1,2-bis(difenyfosfino)ethan], DIOP [2,3-*O*-isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(difenyfosfino)butan], T-BDCP [*trans*-1,2-bis((difenyfosfino)methyl)cyclopropan], BISBI [2,2'-bis((difenyfosfino)methyl-1,1'-bifenylyl)], nebo [*trans*-1,2-bis(bis(3,5-di-*n*-alkylfenyl)fosfinomethyl)cyclobutan]^{30,31}. Reakce je vedena v kapalné fázi za teploty 320–350 °C a tlaku do 10 bar, jako rozpouštědlo se používá aromatický uhlovodík, který dobře rozpouští katalyzátor (toluen, xylen apod.)²⁹. Hydroformylaci je možné provádět v CSTR reaktoru, v probublávané věži, nebo v jejich kombinaci. Časté je uspořádání prvního CSTR reaktoru, kde proběhne podstatná část konverze, s následným doreagováním do konverze větší než 97 % v probublávané věži. Vzniklý 4-hydroxybutanal je extrahován vodou a organická část obsahující katalyzátor je recyklována.

Vodný extrakt je upraven pomocí anexů (styren-DVB s primárním nebo sekundárním aminem), nebo katexů (styren-DVB se sulfoskupinami) s protony nahrazenými ionty sodíku, draslíku nebo amonnými ionty. Následně je extrakt obsahující 4-hydroxybutanal hydrogenován na BDO Raneyovým niklem (obr. 13).

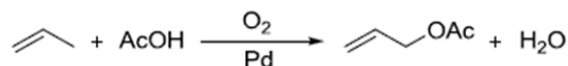
Předpokládá se, že iontoměnič odstraňuje z extraktu zbytky fosforu z katalytického komplexu, což má smysl v prodloužení životnosti hydrogenačního katalyzátoru³².



Obr. 13. Hydrogenace 4-hydroxybutanal na BDO

Hydrogenace je obvykle vedena v kontinuálním míchaném reaktoru za teploty 100–200 °C a tlaku 70–200 bar.

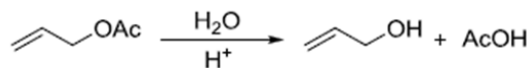
Analogickou technologií je proces využívaný firmou Dairen Chemicals na Taiwanu, který vychází také z propyleny. Propylen je acetoxidován na palladiovém katalyzátoru na allylacetát (obr. 14). Reakce³³ probíhá v plynné fázi v reaktoru s pevným ložem katalyzátoru za teploty 140 až 200 °C a tlaku 5–10 bar.



Obr. 14. Acetoxidace propyleny na allylacetát

Allylacetát je hydrolyzován na sulfonovaném styren-DVB katexu na allylalkohol za teploty 80–120 °C (obr. 15). Hydrolyza je prováděna v koloně, kde současně dochází k destilaci, jedná se tedy o reaktivní destilaci. Z hlavy kolony je odváděn azeotrop allylacetát:voda 84:16 hm.%, z paty kolony je odváděn allylalkohol, voda a kyselina octová. Tato směs je dále dělena na koloně, odkud je dále získávána azeotropická směs allylalkohol:voda 73:27 hm.%. Kyselina octová je recyklována do acetoxidačního kroku³⁴. Další postup je analogický s technologií používanou firmou Lyondell.

Technologie, které vychází z propyleny, těží z dostupné a levné suroviny a na celkové výrobní kapacitě BDO se podílejí zhruba 23 %.



Obr. 15. Hydrolyza allylacetátu na allylalkohol

3.5. Biotechnologický postup výroby butan-1,4-diolu

Jedním z nejnovějších příspěvků v technologiích BDO je biotechnologický proces vyvinutý v roce 2009 americkou firmou Genomatica. Proces využívá geneticky upravené organismy k produkci 4-hydroxybutanové kyseliny, GBL a BDO. Vstupní surovinou jsou cukry, sacharosa z řepky či třtiny nebo dextrosa vyráběná z kukuřice³⁵. Proces byl v roce 2012 otestován produkcí cca 2000 kg BDO, který byl kompletně využitý ve výrobě koncových produktů firmami Lanxess, Toray a Far Eastern.

V roce 2012 BASF koupil od firmy Genomatica licenci na stavbu linky pro výrobu BDO z obnovitelných zdrojů na základě této technologie. Předpokládá se také stavba provozu o kapacitě 18 kt/rok partnerskou firmou Novamont³⁶.

4. Závěr

Poptávka po BDO roste tempem 4–6 % ročně. Hlavní podíl na vzrůstu má výroba plastů jako PBT a umělých vláken, hlavně Spandexu, pro jehož výrobu se používá THF. Je pravděpodobné, že nové kapacity budou založené hlavně na butanu nebo propylenu. Zajímavé bude sledovat vývoj v oblasti produkce BDO z obnovitelných zdrojů. Výroba BDO na bázi acetyleny je dnes stále nejrozšířenější proces, je však postupně utlumován, hlavně ve vyspělých ekonomikách. Je ale také pravděpodobné, že tento proces si ještě dlouho udrží více než 30% podíl na výrobě BDO. Nahrává tomu totiž fakt, že ceny ropy kolísají mnohem více než ceny uhlí a také zásoby ropy jsou daleko menší než zásoby uhlí.

Seznam zkratk

BDO	1,4-butandiol
BYD	but-2-yn-1,4-diol
CSTR	průtočný, ideálně míchaný reaktor
THF	tetrahydrofuran
GBL	γ -butyrolakton
PBT	polybutylentereftalát
PU	polyuretany
PES	polyestery
MAN	maleinanhydrid
VPO	katalyzátor směsných oxidů vanadu a fosforu
DMM	dimethylester kyseliny maleinové
MMM	monomethylester kyseliny maleinové
DVB	divinylbenzen

Tato práce byla uskutečněna v rámci Národního programu udržitelnosti (NPU I LO1215) MŠMT – 34870/2013 a projektu EUROSTARS E19766 REPPECAT.

LITERATURA

- Kindl M., Kačer P.: Chem. Listy 110, 684 (2016).
- Kindl M., Červený J., Kuzma M., Kačer P.: Chem. Listy 110, 832 (2016).
- Schobert H.: Chem. Rev. 114, 1743 (2014).
- Reppe W., Keyssner E. (Gen Aniline & Film Co.): US 2232867.
- Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Wiley-VCH, New York 2000.
- <http://www.chemicalweekly.com/Profiles/1,4-Butanediol.pdf>, staženo 9.11.2016.
- <http://mcgroup.co.uk/news/20140516/butanediol-bdo-production-volume-249-mln-tonnes.html>, staženo 9.11.2016.
- Shell Chemicals Magazine, No. 10, 2nd Quarter, 1998.
- Reiss W., Joschek H. I., Schnur R., Winderl S., Dehler J., Hoffman H. (BASF): US 4093668.
- Reiss W., Winderl S., Schroeder W., Hoffman H. (BASF): US 4067914.
- Kirchner J. R. (Du Pont): US 3650985.
- Yang G., Xu Y., Su X., Xie Y., Yang C., Dong Z., Wang J.: Ceram. Int. 40, 3969 (2014).
- Reiss W., Schnur R., Winderl S., Hoffman H., Zehner P. (BASF): US 3957888.
- Mueller H., Toussaint J., Schossig J. (BASF): US 4864066.
- Irgang M., Menger V., Miesen E., Stops P., Graf F. (BASF): US 5714644.
- Chow S. H. H., Verbsky J. D.: US 3852164.
- Ohno A., Onoda T., Shiraga K. (Mitsubishi Chem. Co.): US 3919294.
- Tanabe Y., Toriya J., Masato S., Shiraga K. (Mitsubishi Chem. Co.): US 4062900.
- Tuck M., William M., Hiles A. G. (Davy McKee London): WO 1991001960.
- Schneider R. A. (Chevron Res. Co.): US 3864280.
- Wroblecki J. T. (Monsanto): US 4456764.
- Contractor R. M. (Du Pont): EP A0189261A1.
- Bertola A., Hobe M. (BASF): US 6392088.
- Sharif M., Turner K. (Davy McKee London): EP 0143634.
- Zajacek J. G., Shum W. P. (Arco Chemical Technology): US 6127584.
- Denton W. I. (Olin Mathieson Chemical Corp.): US 2986585.
- Charles E., Degeorges M. E., Thizy A. (Progil): DE-AS 1197077.
- Rowten R. L. (Jefferson Chemical Co.): US 3238264.
- Matsumoto M., Miura S., Kikuchi K., Tamura M., Kojima H., Koga K., Yamashita S. (Kuraray Co., Dai-Cell Chemical Ind.): EP 129802.
- Shum W. P. (Arco Chemical Technology): US 6426437.
- White D. F. (Lyondell Chemical Technology): US 7279606.
- Mullin T. C. (Arco Chemical Technology): US 5504261.
- Chen S., Hsu L., Lin F., Jang P. (Dairen Chemical Corporation): EP 1112775.
- Chen S., Lin T., Hung S. (Dairen Chemical Corporation): US 0364655.
- Burk M. J., Van Dien S. J., Burgard A. P.; Niu W. (Genomatica Inc.): US 8067214.
- <http://www.genomatica.com/manufacturing/commercialization/>, staženo 9.11.2016

J. Januščák, M. Kindl, O. Matuška, P. Kukula, and P. Kačer (University of Chemistry and Technology in Prague): **Renaissance in the Use of Acetylene: Technology of 1,4-Butanediol**

In chemical industry, 1,4-butanediol represents one of many important intermediates. It is used as a starting material for the manufacture of various solvents and plastics, namely tetrahydrofuran, γ -butyrolactone and/or polybutylenterephthalates. Nowadays, there are several technologies of 1,4-butanediol. Major differences lie in the starting material used, process selectivity and economy. This paper is focused on mass production and the use of 1,4-butanediol. It is intended to serve as a review of various technologies of 1,4-butanediol.