

7 Syntézy s CO (případně CO₂)

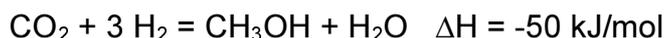
Jedná se o reakce, kde z těchto nejjednodušších uhlíkatých sloučenin připravujeme molekuly složitější (výstavbové reakce), Jelikož platí, že CO i CO₂ jsou termodynamicky nejstabilnější sloučeniny uhlíku a že uhlík v nich je ve svém nejvyšším oxidačním stupni, jsou tyto reakce vždy spojeny s redukcí těchto oxidů.

Oxid uhelnatý, ať už samotný, či ve směsi s vodíkem je surovinou pro výrobu: methanolu, kyseliny akrylové (Reppeho proces), kyseliny octové, butanolu. Dále slouží při hydroformylačních reakcích, karbonylacích a při Kochově reakci.

7.1 Methanol

Patří mezi základní suroviny průmyslové chemie. V roce 1978 se ho ve světě vyrobilo asi 11 mil. tun.

Methanol se vyrábí ze syntézního plynu různými postupy, kde jako katalyzátor se používá směs modifikovaných oxidů kovů na bázi ZnO/Cr₂O₃ nebo CuO/ZnO (obrázek 7.1).



Obrázek 7.1 Syntéza methanolu

Syntézní plyn musí mít správné složení. Použije-li se k výrobě syntézní plyn ze zemního plynu bohatého na vodík, neodpovídá složení syntézního plynu potřebné stechiometrii a v takovém případě se do reakční směsi přidává oxid uhličitý, který spotřebuje více vodíku při své redukcí na methanol. Přidavkem CO₂ se tak upravuje poměr CO/H₂.

Z technologického hlediska existují principiálně dva postupy – vysokotlaký a nízkotlaký.

Vysokotlaký způsob firmy BASF se uskutečňuje při 320 – 380⁰C, tlaku asi 34 MPa na katalyzátoru ZnO/Cr₂O₃ (poměr Zn/Cr = 70/30). Do vrstvy katalyzátoru se musí přivádět v několika místech studený syntézní plyn, aby nedocházelo k překročení vhodné reakční teploty (příliš vysoká teplota nepříznivě ovlivňuje rovnováhu). Reakční doba je asi 1 – 2 sekundy, která je poměrně krátká, aby se potlačila tvorba dalších produktů. Konverze je nízká, 12 – 15 %.

Po ochlazení reakčních zplodin methanol zkondenzuje, nezreagovaný syntézní plyn se recykluje a methanol se oddělí od vedlejších produktů (dimethylether, methylformiát, alkoholy) destilací na dvou kolonách.

Reaktor je patrový z ušlechtilých ocelí tak, aby se co nejvíce potlačila tvorba Fe(CO)₅, který katalyzuje methanizační reakci.

Z výše uvedeného důvodu byly vyvinuty vysokotlaké procesy pracující s menším parciálním tlakem CO (pouze 2 MPa) aby nedocházelo k tvorbě pentakarbonylu železa. Reaktor pak není tak investičně nákladný.

Nízkotlaký proces vyvinutý firmou ICI pracuje při 240 – 260⁰C, tlaku 10 MPa. Pracuje se na katalyzátorech na bázi oxidů Cu, Zn, Al. Syntézní plyn nesmí obsahovat síru a chlor. Podobně jako u vysokotlakého procesu se do reaktoru v několika místech přivádí studený plyn. Vyrobený methanol je velmi čistý, až 99,99 %.

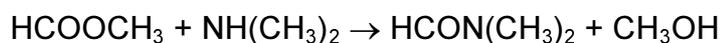
Oddestilovaná HCOOH se čistí destilací v nerezových kolonách, kde chladiče jsou uvnitř ze stříbra či grafitu.

Dnes se ale může konstatovat, že 60% veškeré vyrobené HCOOH pochází z oxidace primárních benzínů nebo butanu při výrobě kyseliny octové, od které se jako vedlejší produkt získá destilací a rektifikací.

Použití HCOOH

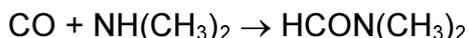
Nejvíce se jí spotřebuje v zemědělství k podpoře mléčného kvašení při výrobě zelených silážních krmiv.

Dále slouží k desinfekci, ke konzervaci potravin, do pufrů na ustalování pH. V organické syntéze se používá hlavně k výrobě dimethylformamidu (obrázek 7.4).



Obrázek 7.4 Výroba dimethylformamidu z mravenčanu methylnatého

Dimethylformamid lze vyrobit i přímo reakcí oxidu uhelnatého s dimethylaminem (obrázek 7.5).



Obrázek 7.5 Výroba dimethylformamidu z oxidu uhelnatého

Reakce se uskutečňuje při 80 – 100°C v kapalně fázi tvořené methanolem, za tlaku 2 – 10 MPa opět za katalýzy CH₃ONa.

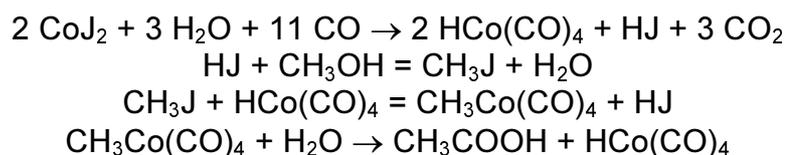
7.3 Kyselina octová

Výroba kyseliny octové z oxidu uhelnatého je karbonylací methanolu (obrázek 7.6).



Obrázek 7.6 Výroba kyseliny octové z oxidu uhelnatého

Tato výroba se mohla uskutečnit teprve až po vyřešení problémů s korozí zavedením konstrukce reaktorů z ocelí legovaných Ni a Mo. Karbonylace probíhá v kapalně fázi při 250°C a tlaku 68 MPa. Jako katalyzátor se přidává malé množství CoJ₂. Mechanismus katalýzy je na obrázku 7.7.



Obrázek 7.7 Princip funkce katalyzátoru při výrobě kyseliny octové

Selektivita procesu vztažená na methanol je 90 %, 70 % vztažená na CO (tvorba CO₂). Čistá kyselina octová 99,8 % se získá destilací na pěti kolonách.

Jiné katalyzátory jsou na bázi Rh (viz přednáška o katalýze), to je ovšem podstatně dražší katalyzátor než kobaltový.

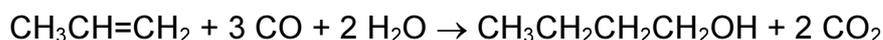
7.4 Butanol

Tento nasycený C₄ alkohol se vyrábí:

- 1/ Reppeho karbonylací propylenu.
- 2/ Hydroformylací propylenu a následnou hydrogenací.
- 3/ Aldolovou kondenzací CH₃CHO a následnou hydrogenací vzniklého CH₃CH=CHCHO.
- 4/ Fermentací cukru nebo škrobu.

První dva postupy spadají do této kapitoly pojednávající o reakcích CO. Druhé dva postupy nechť čtenář nastuduje v příslušné literatuře.

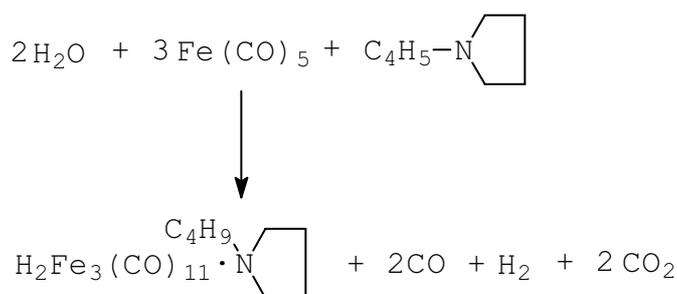
Karbonylace propylenu se provádí v přítomnosti Fe(CO)₅ (obrázek 7.8).



$$\Delta H = -239 \text{ kJ/mol}$$

Obrázek 7.8 Výroba butanolu karbonylací propylenu

Princip funkce katalyzátoru je ten, že z pentakarbonylu železa a N-butylpyrrolidonu se utvoří komplex, který přenáší CO a zároveň hydrogenuje (obrázek 7.9).

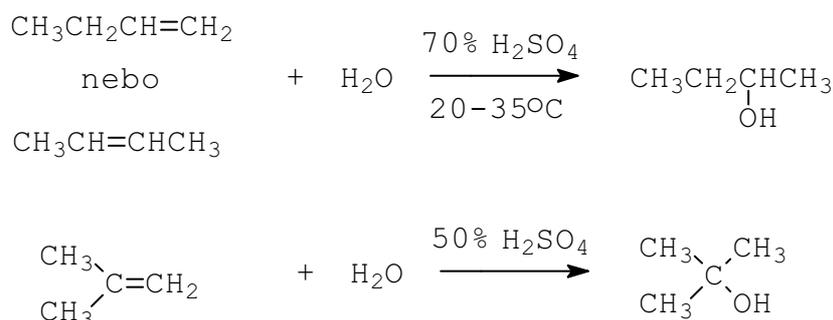


Obrázek 7.9 Příprava hydrogenačního a karbonylačního katalyzátoru

Pracuje se za tlaku 1 – 1,5 MPa v kapaln  fazi za homogenn  katalýzy p  teplotě 90 – 110 C. Vzniká směs 85 % n-butanolu, 15 % izobutylalkoholu. Celkov  selektivita na butanoly je 90 %. Katalyzátor se odd l  z reakční směsi a vrací se do procesu.

Hydroformylace propylenu spadá do tzv. oxoreak i a je předmětem následující kapitoly.

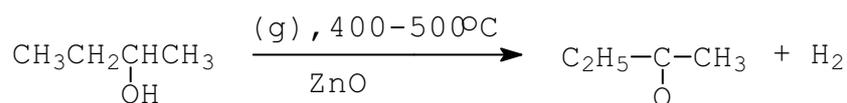
Sekund rn  a terci rn  butylalkohol se také získávají podobn  jako ethanol či 2-propanol hydratací butenu (obrazek 7.10).



Obrázek 7.10 Výroba butanol 

Hydratační postupy se ale dnes j z nepou ivaj  a butanoly se získávají oxidačními postupy.

Sekund rn  butylalkohol se hlavn  vyu iv  k výrobě methyl-ethyl-ketonu, a to katalytickou dehydrogenac i (obrazek 7.11).

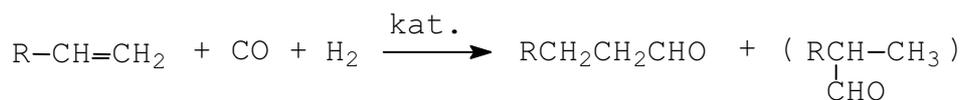


Obr zek 7.11 V roba methyl-ethyl-ketonu

7.5 Hydroformylace (oxoreakce)

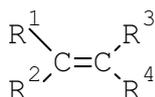
Jedn  se o prodlou en  řet zce olefin  o jeden uhl kov  atom za vzniku aldehydů. Výchozími sloučeninami jsou syntézní plyn a olefin. Aldehydy nejsou kone n m produktem a pou ivaj  se k výrobě alkoholů (butanol, 2-ethylhexanol) a kyselin.

V praxi se pou ivaj  olefiny C₂ – C₂₀. Pokud je dvojn  vazba na konci řetězce, vzniknou vždy dva aldehydy (obrazek 7.12).



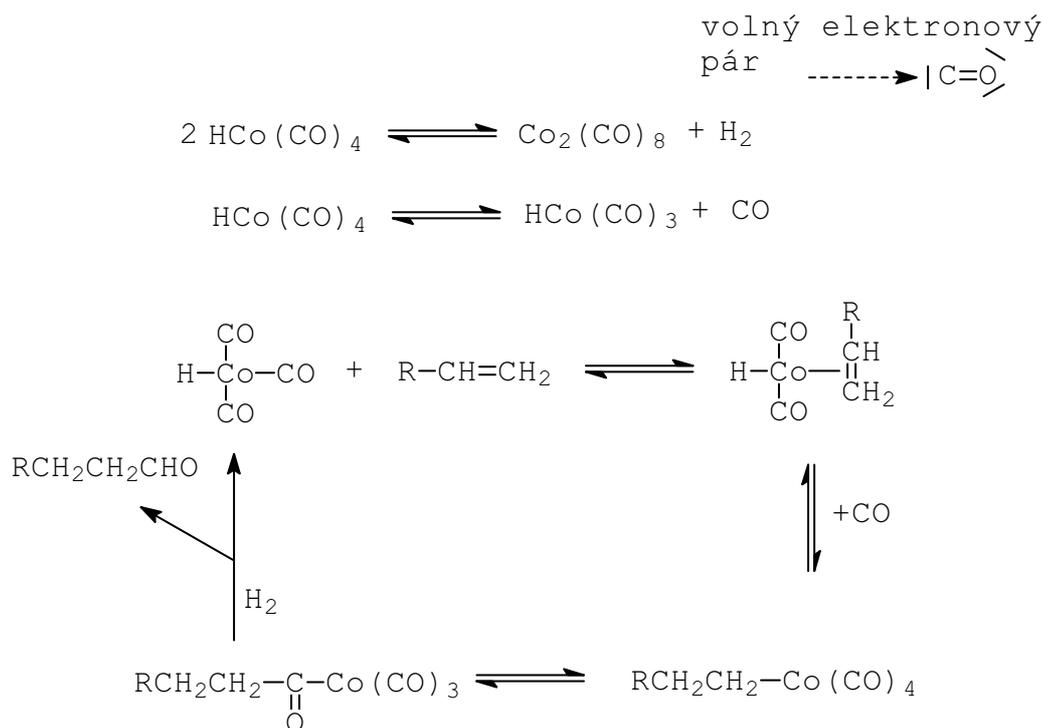
Obrázek 7.12 Výroba methyl-ethyl-ketonu

Má-li olefin dvojnou vazbu uvnitř řetězce, můžeme opět získat směs aldehydů. Často izomerizací dochází k posunu dvojně vazby na konec řetězce a tak vznikou další aldehydy. Nejlépe podléhají hydroformylaci nerozvětvené α -olefiny (není stérických zábran), naopak následující sloučeniny



hydroformylovat nelze.

Hydroformylace je obvykle homogenně katalyzovaná reakce komplexu Co, Rh, Ru. Z ekonomického hlediska se nejvíce v průmyslu používají komplexy Co. Kobalt se obvykle nasadí jako rozpustná sůl, kdy v reakční směsi reakcí s CO vznikne aktivní sloučenina (obrázek 7.13).



Obrázek 7.13 Princip funkce katalyzátoru při hydroformylacích olefinů

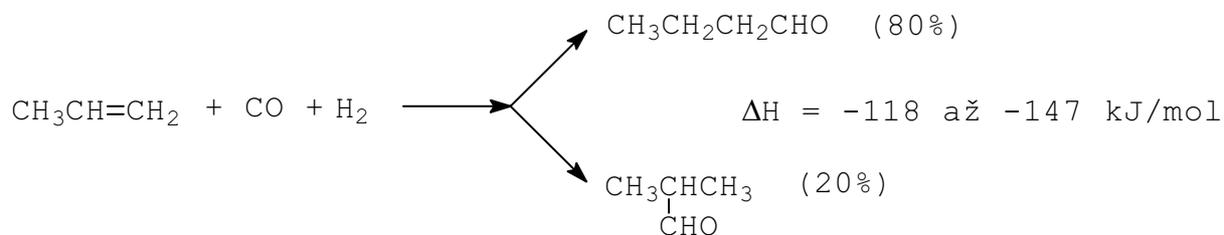
Hydrid tetrakarbonylkobaltu odštěpuje jednu molekulu CO a hydrid trikarbonylkobaltu má ve své molekule jedno volné koordinační místo, na které váže molekulu olefinu (ligand, dává elektrony) a vytváří π -komplex, který přesmykne na σ -komplex za další adice molekuly CO. Katalyzátor lze modifikovat výměnou ligandů použitím terciárních aminů nebo fosfinů. Použitím například triarylfosfinu (protože jsou objemné)

dostáváme větší podíl aldehydů s přímým řetězcem. Kobalt lze nahradit Rh, zmenšujeme tím ale naopak podíl nerozvětvených aldehydů.

$[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$ je oranžová sloučenina s teplotou tání 51°C . Nad 53°C se rozkládá, ve vakuu sublimuje. Jedna z metod přípravy je následující: 4 – 8 kg Raney Co (40 % Co + 60 % Al, zpracování jako u Ra-Ni) se vloží do autoklávu z nerezové oceli spolu se 145 l etheru. Posléze se zavede oxid uhelnatý pod tlakem asi 23 MPa. Směs se zahřívá za míchání 5 – 6 hodin na 150°C . Po ochlazení se reakční směs odstředí a získá se asi 160 l červenohnědé kapaliny obsahující 8,9 kg $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Lze konstatovat, že k oxonacím nad 150°C a tlaku asi 21 MPa je možné použít každé soli kobaltu. Teprve pracujeme-li pod tuto teplotu, musíme použít dikobaltooktakarbyl.

Oxonace propylenu se provádí tak, že do nerezového vysokotlakého reaktoru se nasadí kobalt nejlépe ve formě hydroxidu (ale může se použít i práškový kov) a v kapalně fázi tvořené propylenem se za tlaku 25 – 30 MPa, teploty $140 - 180^\circ\text{C}$ přivádí oxonační plyn ($\text{CO} + \text{H}_2$). Vzniká směs butyr- a isobutyraldehydu (obrázek 7.14).



Obrázek 7.14 Výroba butyraldehydů

Selektivita na butyraldehydu je asi 80 %. Kapalný produkt se nejprve oddělí od katalyzátoru a k tomu existují v podstatě dva postupy.

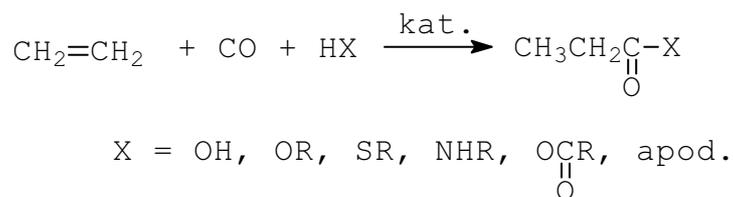
1/ Tlak reakční směsi se sníží na 2 MPa a zvýší se teplota. Tím dojde k termolýze na kovový kal kobaltu, který se oddělí, vyčistí, regeneruje a vrací do reakce.

2/ Kobalt se převede do vodného roztoku působením kyslíku (vzduchu) a kyselin (kyselina octová), odkud se vysráží NaOH jako $\text{Co}(\text{OH})_2$. Po vyčistění se opět vrací do reakce.

Kapalný produkt zbavený katalyzátoru se nakonec dělí destilací za atmosferického tlaku.

7.6 Karbonylace olefinů

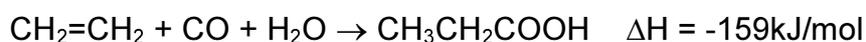
Jedná se o reakci olefinů s CO za přítomnosti dalších protických činidel (HX) za katalýzy karbonylů kovů (Ni, Co, Fe, Rh, Ru, Pd) a patří do skupiny Reppeho reakcí (obrázek 7.15).



Obrázek 7.15 Karbonylace ethylenu

Je-li $\text{X} = \text{OH}$ (čili $\text{HX} = \text{voda}$), potom mluvíme o hydrokarboxylacích (zavádění skupiny COOH).

Příkladem je **výroba kyseliny propionové** (obrázek 7.16).

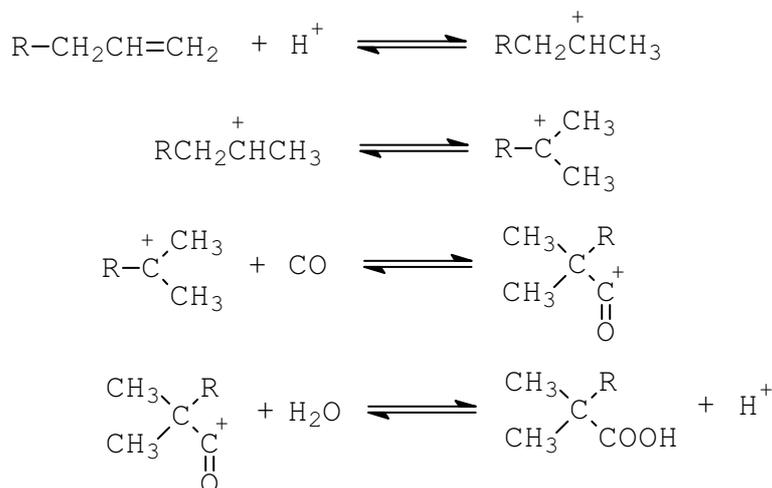


Obrázek 7.16 Výroba kyseliny propionové

Reakce se provádí v kapalně fázi, kde kapalně medium vytváří vyráběná kyselina, do které se při $270 - 320^\circ\text{C}$, tlaku $20 - 24 \text{ MPa}$ zavádí ethylen, CO a H_2 za homogenní katalýzy $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (vzniká z nasazeného propionanu nikelnatého). Selektivita procesu je 95%. Po reakci se karbonyly niklu převedou zpět na propionany působením vzduchu a vrací se do reakce.

7.7 Kochova syntéza karboxylových kyselin (alifatických s terciárním uhlíkem)

Reakci olefinů s CO a vodou lze katalyzovat i kyselí (H₃PO₄, H₂SO₄, HF, apod.), kde dochází k tvorbě karbkationtu, který se stabilizuje izomerizací a který reaguje s CO a posléze s vodou za vzniku rozvětvených karboxylových kyselin (obrázek 7.17).



Obrázek 7.17 Kochova syntéza

Například v kaskádě míchaných reaktorů se zavádí CO do olefinu při teplotě 20 – 80°C, tlaku 2 – 10 MPa za katalýzy H₃PO₄.BF₃. V prvním stupni se aduje CO, ve druhém stupni se přidává H₂O a to v přebytku.

Reakční směs se po ochlazení rozdělí na dvě fáze. Vodná vrstva, která obsahuje katalyzátor se oddělí a vrací do procesu. Organická fáze se čistí destilací.

Vyrobené Kochovy kyseliny se používají hlavně k výrobě vinylesterů (RCOOCH=CH₂) a glycidylesterů RCOOCH₂CH(O)CH₂, které se používají k výrobě nátěrových hmot. Díky sterickým zábranám jsou tyto hmoty velmi termicky a hydrolyticky stabilní, obtížně podléhají oxidačním reakcím.

7.8 Syntézy s CO₂

Přeměna CO₂ na jiné organické sloučeniny (opět ve všech případech redukce) vyžaduje vzhledem k nízké vnitřní energii oxidu uhličitého dodat energii, formou záření, vysokou teplotou či přidávkem vodíku, který jej redukuje na CO.

Nutnost zpracovávat CO₂ vyplývá z jeho stále rostoucí koncentrace v ovzduší (tabulka 7.1).

Tabulka 7.1 Obsah CO₂ v atmosféře

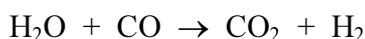
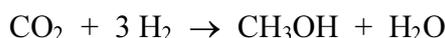
Rok	CO ₂ /ppm/
1958	317,3
1970	327,5
1980	341,3
1990	356,9
2050	odhad 600 - 700

Je samozřejmé, že organické výroby nemůžou zvrátit tento trend, protože produkce oxidu uhličitého energetikou a automobily je obrovská. Na druhou stranu je nutné vidět, že až dojdou zásoby fosilních surovin, bude oxid uhčitý primárním zdrojem chemického průmyslu. Cesty budou dvě.

Tou prvou je využití (vyšší) CO₂ ve fotosyntéze (biokatalyzátory, genetické manipulace, apod.), kde vzniklá biomasa bude zdrojem organických sloučenin a zčásti také energetickým zdrojem.

Druhý způsob, který nás zajímá, je v použití CO₂ jako chemické suroviny, ovšem za předpokladu dostatečného množství elektrické energie jako zdroje vodíku.

Příkladem je **výroba methanolu** (obrázek 7.18), kde meziproduktem je oxid uhelnatý.



Obrázek 7.18 Výroba methanolu z oxidu uhlíkatého

Výrobu lze uskutečnit na katalyzátoru (oxidy Cu-Zn-Al) při teplotě 220 - 280°C a tlaku 4-6 Mpa.

Velmi podobně lze vyrábět i ethanol (ve směsi s dalšími produkty) a to na železných katalyzátorech.

V současnosti, kdy jsou ještě k dispozici značné zásoby zemního plynu, lze uvažovat o tzv. **suchém reformování**, jako zdroji syntézního plynu (obrázek 7.19).



Obrázek 7.19 Výroba syntézního plynu z oxidu uhlíkatého

Reakci lze uskutečnit na katalyzátorech na bázi Ni a Rh nanesených na SiO₂, či Al₂O₃, případně na zeolitech (vypadá to, že je nutná součinnost kyselého katalyzátoru, jako zdroje protonů).

Poznámka: redukci CO₂ na CO lze uskutečnit pouhým vodíkem, opět ovšem platí, že musíme mít nějaký zdroj vodíku. Zde elektrolýzu vody může například doplnit fotolýza vody slunečním zářením za účasti vhodných kovokomplexních barviv (viz přednášky z barviv pro 4. ročník - Funkční barviva).