

## Hydroformylácia propylénu za použitia jej vysokovrúcich produktov ako rozpúšťadla

V. MACHO, E. J. MISTRÍK

*Výskumný ústav pre petrochémiu, Nováky*

Diskontinuitnými pokusmi sa skúmala kinetika hydroformylácie propylénu a jej selektivita pri teplote 120—180 °C a tlaku okolo 200 a 245 .at (CO : H<sub>2</sub> = 1 : 1) pri koncentrácii 0,1 % váh. kobaltu na propylén. Celkovú

rýchlosť vyjadruje rovnica  $\log k = 19,285 - \frac{8625,55}{T}$

Obsah butyraldehydov v produkte so stúpajúcou teplotou je od 94 do 69 % váh. a butanolov od 5 do 25 % váh.

V predchádzajúcej práci [1] sme skúmali hydroformyláciu propylénu za prítomnosti izobutyraldehydu ako rozpúšťadla. V ďalších prácach [2, 3] sme ako rozpúšťadlo použili toluén, butanoly, étery, acetály, ketóny a vysokovrúce hydrogenované produkty, pripravené hydrogenáciou na nikelnatochromitom katalyzátore [4]. Zistili sme tiež optimálne množstvo rozpúšťadla [2], zhodnotili sme výsledky iných autorov a poukázali sme na výhody i nedostatky pri použití jednotlivých rozpúšťadiel. Vysokovrúci podiel (b. v. 180—200 °C), oddelený z produktov hydroformylácie, už dávnejšie sa použil ako rozpúšťadlo [5], avšak donedávna nebolo známe [6], že by vysokovrúce nehydrogenované produkty oddelené z produktov hydroformylácie našli širšie uplatnenie v priemyselne uskutočňovanej hydroformylácii propylénu alebo iných olefínov. Podrobnejším štúdiom sme zistili, že pre hydroformyláciu propylénu sú vhodné také vysokovrúce produkty, ktoré neboli pripravované za prítomnosti dehydratačných a iných kyslých katalyzátorov alebo vysokých teplôt [6]. Za takýchto podmienok totiž pravdepodobne dochádza k dehydratacii aldolov na  $\alpha,\beta$ -nenasýtené aldehydy a alkoholov na étery. Tento výklad sa zdá správny, najmä ak berieme do úvahy výsledky vplyvu  $\alpha,\beta$ -nenasýtených aldehydov samotných alebo ich zmesí s alkoholmi na hydroformyláciu propylénu [7].

V tejto práci sme venovali pozornosť predovšetkým štúdiu vplyvu teploty na hydroformyláciu propylénu za použitia vysokovrúcich produktov (nehydrogenovaných) ako rozpúšťadla, pričom osobitnú pozornosť sme venovali selektivite hydroformylácie na *n*-butyraldehyd a izobutyraldehyd.\*

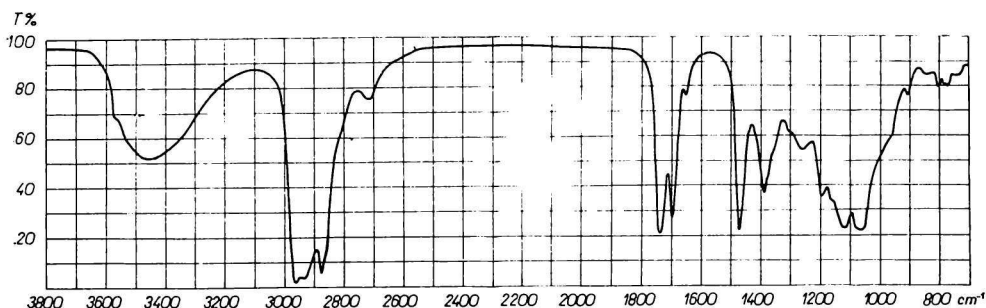
\* Použité skratky: *n*BA *n*-butyraldehyd, *i*BA izobutyraldehyd, VVP vysokovrúce produkty.

## Experimentálna časť

### Použité látky

Vysokovrúce produkty — nehydrogenované, získané z produktov hydroformylácie propylénu; frakcia o b. v. 38—200 °C/20 torr;  $d_4^{20} = 0,8671$  g/cm<sup>3</sup>, obsah aldehydov 7,8 % CHO (stanovené oximačnou metódou v alkoholickom prostredí); brómové číslo 17,9 g Br<sub>2</sub>/100 g; číslo kyslosti 4,6 mg KOH/g a esterové číslo 82,5 mg KOH/g; obsah alkoholov 4,4 % OH. Z tohto množstva sa chromatografickou analýzou [8, 9] zistilo 2,1 % váh. *n*-butanolu a 1,9 % váh. izobutanolu. Uvedenou metódou sa zistili len stopy butyraldehydov vo VVP. Infračervené absorpčné spektrum VVP pripravené pomocou spektrografu UR 10 (VEB Carl Zeiss, Jena) za použitia 0,018 mm kvvety z NaCl vidieť na obr. 1.

Ostatné použité látky sme už špecifikovali [1, 3].



Obr. 1. Infračervené absorpčné spektrum vysokovrúceho produktu o b. v. 38—200 °C/20 torr.

### Pracovný postup

Pracovný postup sme pomerne podrobne opísali v predchádzajúcich prácach [1, 3]; výnimky budú uvedené v ďalšom texte. Treba k nemu dodať, že vsádzka do pollitrového trepacieho (115 kmitov/min.) autoklávu bola 50 g propylénu, 50 g vysokovrúceho produktu a 0,145 g oktokarbynylu dvojkobaltu (0,05 g kobaltu, t. j. 0,1 % váh. na propylén). Pri požadovanej reakčnej teplote sa udržiaval celkový tlak 200 alebo  $245 \pm 10$  at (CO : H<sub>2</sub> = 1 : 1). Pokusy, počítajúc reakčnú dobu od dosiahnutia požadovanej teploty, boli 60 minútové, pričom konverzia propylénu na produkty hydroformylácie sa vypočítala z váhy získaného produktu. Z výsledkov konverzie propylénu v pokusoch uskutočňovaných pri teplotách v rozsahu 122—147 °C sme vypočítali aj hodnoty rýchlostných konštánt hydroformylácie propylénu. Vychádzali sme zo známych údajov [10], že hydroformylácia s ohľadom na olefin je reakciou prvého poriadku, a použili sme pritom známe kinetické rovnice [11]. Rýchlostné konštanty  $k$  sme vypočítali z rovnice

$$k = \frac{2,303}{t_2 - t_1} \log \frac{a - x_1}{a - x_2},$$

v ktorej v našom prípade  $t_1 = 0$  (min.);  $t_2 = 60$  (min.);  $x_1$  je konverzia v čase  $t_1$ , t. j. 0 % a  $x_2$  v čase  $t_2$ . Pri znázornení závislosti  $\log k$  od prevrátených hodnôt reakčných teplôt

$1/T$  sme priebeh priamky vypočítali metódou najmenších štvorcov. Takto sme spresnili priebeh krivky, znázorňujúcej konverziu propylénu v percentách ( $x_2$ ) v závislosti od reakčnej teploty.

### Výsledky a diskusia

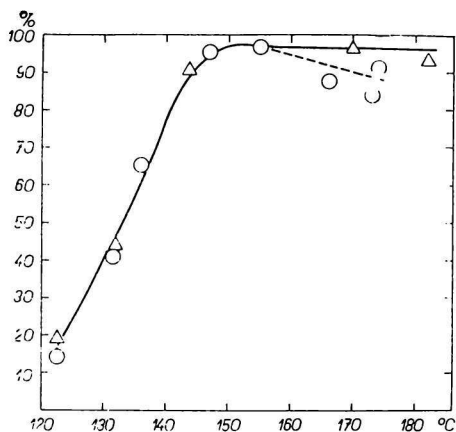
Na infračervenom absorpčnom spektre frakcie o b. v. 38—200 °C/20 torr vysokovrúceich produktov vidieť zreteľné absorpčné maximá funkčných skupín, ktoré sme stanovili aj chemicky. Na prítomnosť aldehydov, resp. formylovej skupiny poukazujú maximá pri vlnočtoch 1740, 2710 a 2870  $\text{cm}^{-1}$  a na  $\alpha,\beta$ -nenasýtené aldehydy maximá pri 1700 a 1655  $\text{cm}^{-1}$  [12], o čom sme sa presvedčili aj pridávaním 2-etylhexén-2-alu do VVP a prípravou spektier týchto zmesí. Absorpcie stúpali najmä pri vlnočtoch 1655, 1700 a 2710  $\text{cm}^{-1}$ . Podobným spôsobom sme dokázali aj prítomnosť mravčanov, vznikajúcich hydroformyláciou [13] aldehydov:



resp. dvojitej ( $\sigma,\pi$ )-väzby  $\text{C}=\text{O}$ , ktorým zodpovedá maximum absorpcie pri 1190  $\text{cm}^{-1}$ . Alkoholom zodpovedá najmä absorpcia okolo 3450  $\text{cm}^{-1}$  a asi 1040—1150  $\text{cm}^{-1}$ . Okrem týchto vidieť na obr. 1 absorpcie, ktoré poukazujú na prítomnosť éterov, esterov, acetálov a uhlíkatej kostry molekúl. Tieto sme však bližšie neidentifikovali, lebo o nich vieme [2], že v podstate nemajú vplyv na priebeh a výsledok hydroformylácie propylénu. Podobné infračervené absorpčné spektrum a iba nepatrne odlišné výsledky chemických analýz mali aj produkty destilačného zvyšku (získaného z oxoproduktov po oddestilovaní butyraldehydov a butanolov), t. j. frakcia o bode varu nad 130 °C za atmosférického tlaku, z ktorej sa ďalej za zníženého tlaku vydestilovali uvedené VVP (frakcie o b. v. 38—200 °C/20 torr). Štúdium zloženia produktov hydroformylácie propylénu, ktorým sme sa zaoberali [14, 15], vykonali aj iní autori [16].

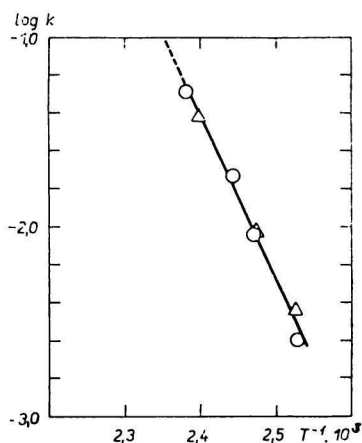
Na obr. 2 vidieť výsledky vplyvu reakčnej teploty na konverziu propylénu na produkty hydroformylácie. Výsledky sa získali v diskontinuitných pokusoch (60 minút od dosiahnutia reakčnej teploty) za použitia VVP ako rozpúšťadla (vo vsádzke do autoklávu váhový pomer  $\text{C}_3\text{H}_6$  VVP = 2) a 0,1 % váh. kobaltu vo forme oktokarbonylu dvojkobaltu pri stálom tlaku 200 at alebo  $245 \pm 10$  at ( $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$ ).

Najvyššia konverzia asi 96 %, ktorá je priamo úmerná reakčnej rýchlosti, dosahuje sa za uvedených podmienok pri teplote okolo 150 °C. Nepatrný pokles konverzie pri teplotách nad 160 °C a tlaku okolo 200 at súvisí s poklesom stability oktokarbonylu dvojkobaltu a tým aj hydrokarbonylu kobaltu ako hydroformylačného katalyzátora, o čom svedčia i výsledky pokusov uskutoč-



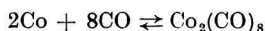
Obr. 2. Konverzia propylénu na produkty hydroformylácie v závislosti od reakčnej teploty (reakčná doba 60 minút).

- pokusy pri celkovom tlaku  
200 ± 10 at;
- △ pokusy pri celkovom tlaku  
245 ± 10 at.



Obr. 3. Závislosť rýchlostnej konštanty hydroformylácie propylénu od teploty.

ňovaných pri celkovom tlaku okolo 245 at, keď aj pri teplotách asi 180 °C sa dosahuje konverzia 95 %. Je to tak preto, že vyšší tlak kyslíčnika uhoľnatého posúva rovnováhu



na stranu tvorby oktokarboxylu dvojkobaltu a tlak, zodpovedajúci jeho maximálnej koncentrácii, je nepriamo úmerný teplote [17, 18].

S ohľadom na pomerne dlhú reakčnú dobu, resp. príliš vysokú konverziu sme mohli pre výpočet celkovej rýchlostnej konštanty brať len výsledky získané po reakčnú teplotu 147 °C. Pri tejto sa dosiahla už 95,4 % konverzia. Pri vyšších teplotách by bolo treba robiť kratšie pokusy, čo by však s propylénom bolo ťažšie a málo presné. S menšou presnosťou je možné extrapoláciou odčítať príslušné hodnoty rýchlostných konštant  $k$  pre vyššie teploty na obr. 3, na ktorom je znázornená závislosť logaritmu celkovej rýchlostnej konštanty od prevrátenej hodnoty absolútnej teploty. Pre aktivačnú energiu  $E$  vychádza hodnota  $39 \pm 1$  kcal/mól a pre rýchlostné konštanty  $k$  platí rovnica

$$\log k = 19,285 - \frac{8625,55}{T},$$

resp. v exponenciálnom tvare:

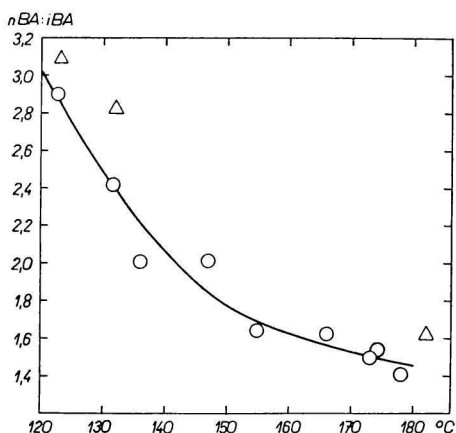
$$k = 1,92 \cdot 10^{19} \cdot e^{-\frac{39\,000}{RT}}$$

Pre porovnanie treba uviesť, že za použitia toluénu pri teplotách okolo 120 °C bola reakčná rýchlosť väčšia než pri použití vysokovrúcich produktov. Súvisí to pravdepodobne so schopnosťou  $\alpha,\beta$ -nenасыtených aldehydov vo vysokovrúcich produktoch reagovať s katalyticky aktívnymi karbonylmi kobaltu na neúčinné komplexné zlúčeniny [7], ktoré sú pri nízkych teplotách hydroformylácie dostatočne stabilné.

S ohľadom na tvorbu vysokovrúcich produktov vznikajúcich predovšetkým následnými reakciami butyraldehydov, ako je hydrogenácia na butanoly, aldolizácia, tvorba esterov, mravčanov, poloacetálov a acetálov, z ktorých väčšinu tvoria rovnovážne reakcie, bolo možné predpokladať, že najmä výsledky selektivity hydroformylácie na *n*-butyraldehyd budú rovnaké alebo lepšie než pri použití toluénu a vysokovrúcich hydrogenovaných produktov. Použitím VVP ako rozpúšťadla sa v skutočnosti vnáša do reakčného prostredia zmes spomenutých látok, čím sa bráni priebehu rovnovážnych následných reakcií vznikajúcich butyraldehydov. Tieto predpoklady sa splnili, ako vidieť z výsledkov na obr. 4, kde je znázornená závislosť váhového pomeru *n*BA : *i*BA v produkte od reakčnej teploty hydroformylácie propylénu. S toluénom ako rozpúšťadlom pomer *n*BA : *i*BA s teplotou lineárne klesal od 1,95 pri 120 °C a 1,4 pri 150 °C po 0,85 pri 180 °C [14]. Za použitia VVP pri teplote 125 °C je pomer *n*BA : *i*BA asi 2,8, pri 150 °C 1,7 a pri 180 °C okolo 1,5. Výsledky získané hydroformyláciou pri celkovom tlaku okolo 245 at sú pochopiteľne vyššie a sú v kvalitatívnej zhode s výsledkami štúdia vplyvu tlaku na tvorbu *n*BA a *i*BA za použitia toluénu ako rozpúšťadla. So stúpajúcim tlakom syntézneho plynu vzrastá pomer *n*BA : *i*BA v reakčnom produkte [3].

Treba dodať, že obsah butyraldehydov v produkte (po odpočítaní vysokovrúcich produktov ako rozpúšťadla) v závislosti od teploty bol 69—94 % váh. So stúpajúcou teplotou, najmä však od teploty 160 °C obsah butyraldehydov v produkte klesá a vzrastá obsah butanolov (pomer *n*-butanol : izobutanol sa pohybuje v rozsahu 0,9—1,2) asi od 1,3 do 3,8 % váh. a takisto vysokovrúceho podielu asi od 5 do 25 %.

Z týchto výsledkov vyplýva, že VVP, hoci obsahujú i  $\alpha,\beta$ -nenасыtené alde-



Obr. 4. Vážený pomer *n*-butyraldehyd : izobutyraldehyd v produkte hydroformylácie propylénu v závislosti od reakčnej teploty.

hydy, ako sú 2-etylhexén-2-al a 2-etyl-4-metylpentén-2-al, ale zároveň aj alkoholy, je možné ako z hľadiska selektivity, tak aj reakčnej rýchlosti výhodne použiť ako rozpúšťadlo pre hydroformyláciu propylénu. Uvedenými výsledkami sa potvrdzujú tiež závery, že retardačný účinok  $\alpha,\beta$ -nenасыtených aldehydov možno kompenzovať alkoholmi [7].

## ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЕ ПРОПИЛЕНА С ПРИМЕНЕНИЕМ ЕГО ВЫСОКОКИПАЩИХ ПРОДУКТОВ В КАЧЕСТВЕ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

В. Махо, Э. Ю. Мистрик

Исследовательский институт нефтехимии, Новакы

Отдельными опытами, продолжающимся 60 минут после достижения требуемой температуры реакции, и применяя 0,1 % весовых кобальта в виде дикобальтоктокарбонила и негидрированные высококипящие продукты в качестве растворителей при давлении 200—245 атм ( $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$ ), изучалась кинетика гидроформилирования пропилена в зависимости от температуры. Одновременно исследовался и состав продуктов. При температуре 125° превращение пропилена в продукты гидроформилирования составляет около 24 %, при 150° 97 %, а при более высоких температурах практически не изменяется. Отношение *n*-бутиральдегид : изобутиральдегид (*n*БА : *i*БА) в продукте составляет 2,8 при 125°, 1,8 при 150° и 1,5 при 175°. При повышении температуры содержание бутиральдегидов в продукте изменяется в пределах от 94 до 69 %, а бутанолов от 5 до 25 %. Остаток является высококипящей частью. Подтвердилось, что если высококипящие продукты содержат, кроме  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных альдегидов и других веществ, еще и спирты, то их можно применять в качестве растворителя.

*Preložila T. Dillingerová*

## HYDROFORMYLIERUNG VON PROPYLEN UNTER VERWENDUNG DEREN HOCHSIEDENDEN PRODUKTE ALS LÖSUNGSMITTEL

V. Macho, E. J. Mistrík

Forschungsinstitut für Petrolchemie, Nováky

Es wurde die Temperaturabhängigkeit der Kinetik der Propylen-Hydroformylierung untersucht, u. zw. durch diskontinuierliche 60minütige Versuche nach Einstellung der erforderlichen Temperatur und bei Anwendung von 0,1 Gew. % Kobalt in Form von Dikobaltoctocarbonyl, sowie auch bei Verwendung der nichthydrogenierten hochsiedenden Produkte der Hydroformylierung als Lösungsmittel, bei einem Druck von ca. 200 — 245 Atm ( $\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$ ). Gleichzeitig wurde auch die Zusammensetzung der Produkte untersucht. Bei einer Temperatur von 125 °C beträgt die Konversion des Propylens zu Hydroformylierungsprodukten ca. 24 %, und bei 150 °C 97 %. Das Verhältnis *n*-Butyraldehyd : Isobutyraldehyd im Produkt beträgt 2,8 bei 125 °C, 1,8 bei 150 °C und 1,5 bei 175 °C. Der Gehalt an Butyraldehyden im Produkt bewegt sich bei ansteigender Temperatur von etwa 94 % bis 69 % und der Gehalt an Butanolen von 5 % bis 25 %. Den

Rest bildet der hochsiedende Anteil. Es wurde bestätigt, daß man die hochsiedenden Produkte als Lösungsmittel verwenden kann, falls diese außer den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden und anderen Stoffen auch Alkohole enthalten.

Preložil M. Liška

#### LITERATÚRA

1. Macho V., *Chem. zvesti* **16**, 667 (1962).
2. Macho V., Mistrík E. J., Střešinka J., *Chem. průmysl* **13**, 343 (1963).
3. Macho V., *Chem. průmysl* **11**, 630 (1961).
4. Mistrík E. J., *Chem. průmysl* **13**, 622 (1963).
5. Taylor A. W. C., Lamb S. A., U. S. pat. 2 750 419 (1956).
6. Macho V., Střešinka J., Mistrík E. J., Čs. pat. 107 652 (1963).
7. Macho V., *Chem. zvesti* (v tlači).
8. Šingliar M., Brida J., Bobák A., *Chem. průmysl* **10**, 530 (1960).
9. Šingliar M., Ušakov A., *Chem. průmysl* **11**, 524 (1961).
10. Natta G., Ercoli R., *Chim. è Ind.* **34**, 503 (1952).
11. Jungers J. C. (red.), *Chemická kinetika*, 97. Nakladatelství ČSAV, Praha 1963.
12. Bellamy L. J., *The Infrared Spectra of Complex Molecules*. Wiley, New York 1954.
13. Markó L., Szabó P., *Chem. Techn.* **13**, 482 (1961).
14. Macho V., *Chem. průmysl* **12**, 240 (1962).
15. Macho V., Marko M., Čiha M., *Chem. zvesti* **16**, 65 (1962).
16. Matsuda A., Uchida H., *Rep. Gov. Chem. Ind. Res. Inst.* (Tokyo) **57**, 50/57 (1962); *Brennstoff-Chem.* **43**, 122 (1962).
17. Bertý J., Oltay E., Markó L., *Chem. Techn.* **9**, 283 (1957).
18. Rudkovskij D. M., Trifeľ A. G., Aleksejeva K. A., *Chim. promyšlennost* **1959**, 652.

Do redakcie došlo 3. 2. 1964

#### Adresa autorov:

Inž. Vendelín Macho, C. Sc., inž. Edmund Juraj Mistrík, C. Sc., Výskumný ústav pre petrochémiu, Nováky.