

## Hydroformylácia olefínov za prítomnosti kyselín

V. MACHO, L. KOMORA

*Výskumný ústav pre petrochémiu,  
Nováky*

Dialyloxalát sa hydroformyluje s nízkou konverziou, pretože kyselina oxalová alebo jej poloester napádajú katalyzátor. V práci sa skúma vplyv karbónových kyselín (izomaslová, mravčia, octová, akrylová, adipová, oxalová) na hydroformyláciu propylénu pri teplote  $150 \pm 2$  °C s 0,2 % hmot. kobaltu na propylén vo forme oktokarbonylu dvojkobaltu v prostredí toluénu a acetónu. So stúpajúcim množstvom kyselín  $c$  (% hmot./propylén) klesá konverzia  $P$  (%) propylénu na produkty hydroformylácie. V prípade kyseliny izomaslovej platí vzťah  $P = 97 - 0,7c$  a v prípade kyseliny oxalovej vzťah  $P = 97 - 16c$ .

Väčší počet prác [1—10] sa zaoberá vplyvom amoniaku a zásad na hydroformyláciu olefínov. Okrem mnohých poznatkov, ktoré sa získali, dôležité bolo zistenie, že ak sú tieto zásady veľmi slabé alebo ak sú aj silné, ale sa použijú iba ich nepatrné, prísne kontrolované množstvá, môžu mať dokonca pozitívny účinok na hydroformyláciu, pretože urýchľujú predovšetkým tvorbu vlastného hydroformylačného katalyzátora z kobaltnatých solí organických kyselín. Naproti tomu nevenovala sa dosiaľ pozornosť vplyvu kyselín, hoci pomerne podrobne sa skúmala tvorba oktokarbonylu dvojkobaltu, resp. hydrotetrakarbonylu kobaltu z kobaltnatých solí za podmienok hydroformylácie [11—13]. Je tomu tak zrejme z toho dôvodu, že kyseliny vo väčších množstvách sú málo pravdepodobnou prímiesou v reakčnom prostredí hydroformylácie, pretože sa im vo všeobecnosti vyhýbame predovšetkým pre ich značný korozívny účinok na aparatury; niekedy sa zasa používajú veľmi slabé organické kyseliny, ktoré málo ovplyvňujú, ako podrobne študujeme v tejto práci, aj vlastnú hydroformyláciu.

Čiastočný negatívny účinok kyselín i na priebeh hydroformylácie propylénu sme síce už dávnejšie [14] pozorovali v súvislosti so štúdiom korozívnych účinkov prímiesi kyseliny octovej v reakčnom prostredí na aparaturu, ale obzvlášť výrazný bol tento problém pri štúdiu hydroformylácie dialylesteru kyseliny oxalovej [15] a sčasti aj pri pokusoch o hydroformyláciu  $\alpha,\beta$ -nena-sýtených kyselín.

### Experimentálna časť

#### *Použité látky*

*Dialyloxalát* — pripravený podľa [16]; b. v. 100 °C/7 torr;  $n_D^{20} = 1,4441$ ; číslo zmydelnenia 664,5; brómové číslo 190; obsah vody 0,1 % hmot.

*Kyselina adipová* — b. t. 151—154 °C; čistota 99 %.

*Kyselina izomaslová* — číslo kyslosti 638,1; neobsahujúca peroxidy;  $n_D^{20} = 1,3920$ .

*Kyselina mravčia* — čistota 83,3 % hmot. (zvyšok je voda);  $d_4^{20} = 1,3325$  g/cm<sup>3</sup>;  $n_D^{20} = 1,3857$ .

*Kyselina octová* (ľadová) — čistota 98 %, obsah vody 0,2 % hmot.;  $d_4^{20} = 1,0532$ ;  $n_D^{20} = 1,3710$ .

*Kyselina oxalová bezvodá* — pripravená z kryštalickej kyseliny čistoty p. a.

*Kyselina akrylová* — čistota 96 %; brómové číslo 153,1 g Br<sub>2</sub>/100 g.

*Toluén a acetón* — čistota p. a.

*Oktokarbonyl dvojkobaltu* — pripravený podľa [17], prekryštalizovaný z petroléteru; čistota p. a., spektrálne čistý.

Zmes kysličníka uhoľnatého s vodíkom (syntézny plyn) a propylén sme už špecifikovali [6].

### Pracovný postup

Štúdium hydroformylácie propylénu za prítomnosti rozličných kyselín v reakčnom prostredí sa uskutočnilo pomocou jednolitrového rotačného autoklávu, do ktorého sa spravidla navážilo 44 g toluénu alebo acetónu, ďalej skúmaná kyselina a do špeciálne upravenej skúmavky 6 g toluénu obvykle s 0,290 g oktokarbonylu dvojkobaltu ako katalyzátora, ktorý sa nadávkoval do reakčného prostredia po dosiahnutí požadovanej teploty. Po uzavretí autoklávu a odstránení vzduchu sa navážilo 50 g propylénu a viedol sa syntézny plyn do tlaku 155—165 at. Potom sa autokláv vyhriev na teplotu 150 °C a začalo sa s jeho rotáciou. Tlak i reakčná teplota sa zaznamenávali v 5 až 10 minútových intervaloch. Po skončení pokusu tlaku sa autokláv doplnil syntéznym plynom na 200 at a ešte jednu hodinu sa udržiaval za ustavičnej rotácie pri teplote 150 °C. Potom sa autokláv odstavil, po vychladnutí sa produkt vybral. Z váhy získaného produktu sa vypočítala konverzia propylénu na produkty hydroformylácie a táto sa ešte skontrolovala s údajom vypočítaným z poklesu tlaku.

### Výsledky a diskusia

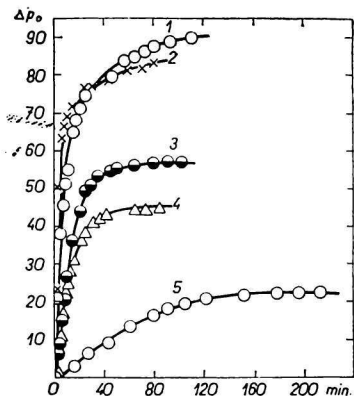
#### *Hydroformylácia propylénu za prítomnosti karbónových kyselín*

Za účelom preskúmania vplyvu rozličných kyselín na hydroformyláciu uskutočnili sa pokusy za použitia propylénu ako modelového olefinu pri teplote okolo 150 °C. Priebeh hydroformylácie propylénu za použitia 0,2 % hmot. kobaltu (na hmotnosť propylénu), použitého vo forme oktokarbonylu dvojkobaltu, v závislosti od rôznych množstiev kyseliny izomaslovej v reakčnom prostredí graficky znázorňuje obr. 1.

Dosiahnuté výsledky vplyvu množstva kyseliny izomaslovej za uvedených podmienok na konverziu propylénu na produkty hydroformylácie sú znázornené na obr. 2.

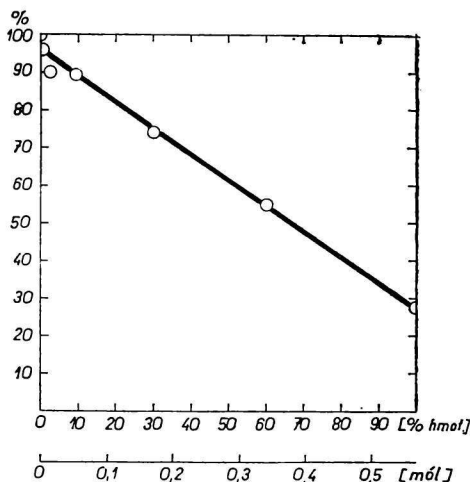
Do určitej miery prekvapujúce bolo zistenie, že pri teplote okolo 150 °C a za prítomnosti 60 % hmot. kyseliny izomaslovej so stúpajúcim množstvom katalyzátora sa len pomaly zvyšovala konverzia propylénu na produkty hydro-

formylácie. Kým pri použití 0,1 % hmot. kobaltu (počítané na propylén) vo forme oktokarbonylu dvojkobaltu sa dosiahla konverzia 39 %, pri 0,14 % hmot. bola konverzia 47 % a pri 0,2 % hmot. kobaltu 55 %. Ďalším zvyšovaním obsahu kobaltu až do koncentrácie 0,5 % hmot. sa už konverzia prakticky ďalej nezvyšovala.



Obr. 1. Priebeh hydroformylácie propylénu pri teplote  $150 \pm 2$  °C za použitia 0,2 % hmot. kobaltu vo forme oktokarbonylu dvojkobaltu v závislosti od množstva pridanej kyseliny izomaslovej (počítané na hmotnosť propylénu).

1. bez kyseliny izomaslovej (referenčný pokus);
2. pridané 1,4 % hmot. kyseliny izomaslovej; 3. pridané 30 % hmot. kyseliny izomaslovej; 4. pridané 60 % hmot. kyseliny izomaslovej; 5. pridané 100 % hmot. kyseliny izomaslovej.



Obr. 2. Konverzia propylénu (presnosť  $\pm 3$  %) na produkty hydroformylácie v závislosti od množstva kyseliny izomaslovej (% hmot. na propylén) v reakčnom prostredí.

Prehľad ďalších výsledkov vplyvu rozličných karbónových kyselín na hydroformyláciu propylénu vidieť v tab. 1. Z výsledkov je zrejmé, že silnejšie kyseliny, resp. kyseliny s vyššou disociačnou konštantou výraznejšie znižujú konverziu propylénu, pričom v prípade nasýtených monokarbónových kyselín pri ich použití v ekvivalentných množstvách (vzhľadom na disociačnú konštantu a molekulovú váhu) sa dosahujú relatívne podobné konverzie (59—39 %). V prípade kyseliny akrylovej hydroformylácia prakticky neprebíhala, čo zrejme súvisí okrem sily kyseliny aj s tým, že ide o  $\alpha, \beta$ -nenasýtenú kyselinu, kto-

Tabuľka 1

Hydroformylácia propylénu (50 g = 1,188 mólu) za prítomnosti rozličných karbónových kyselín pri teplote  $150 \pm 2$  °C a za použitia 0,2 % hmot. kobaltu (na propylén) vo forme oktokarbonylu dvojkobaltu ako katalyzátora

Kyselina	mól . 10 <sup>-3</sup>	Rozpúšťadlo		Konverzia propylénu (%)	Doba hydroformylácie (min.)	
		toluén (g)	acetón (g)		vlastná hydroformylácia	celková doba pokusu
izomaslová	170	50	0	74	50	80
izomaslová	340	50	0	55	43	100
octová	280	50	0	39	170	240
acetanhydrid	140	50	0	97	40	90
mravčia	22	50	0	43	190	330
akrylová	93	50	0	1,5	—	150
adipová	125	50	0	5	100	240
adipová	34	50	0	11*	18	255
oxalová	0,08	50	0	97	90	150
oxalová	0,17	50	0	99	70	160
oxalová	0,8	50	0	92	135	195
oxalová	1,1	6	44	98	140	195
oxalová	5,6	6	44	83	130	190
oxalová	11	6	44	62	170	280

\* Poznámka: Konverzia sa vypočítala z poklesu tlaku.

rá má navyše pravdepodobne analogické účinky, aké sme zistili pri  $\alpha, \beta$ -nena-sýtených aldehydoch za podmienok hydroformylácie [17]. V jednom prípade na porovnanie s kyselinou octovou sme použili acetanhydrid, pričom hydroformylácia prebehla prakticky s úplnou konverziou zrejme preto, že sa pracovalo v nevodnom prostredí. Potvrdila sa tým aj oprávnenosť používania acetanhydridu ako rozpúšťadla pri príprave oktokarbonylu dvojkobaltu z octanu kobaltnatého a zmesi kyslíčnika uhoľnatého s vodíkom [18].

Pri dikarbónových kyselinách sa stretávame s určitými anomáliami. Zatiaľ čo v prípade kyseliny adipovej sa v porovnaní s monokarbónovými kyselinami podľa uvedených kritérií dosahujú podstatne nepriaznivejšie výsledky, v prípade pomerne silnej kyseliny oxalovej je to naopak. Najprv sme sa domnievali, že to spôsobuje nízka rozpustnosť kyseliny oxalovej v toluéne ako rozpúšťadle, a preto sme použili tiež acetón, v ktorom sa nami skúmané množstvá kyseliny oxalovej dokonale rozpustili. Tieto rozdiely súvisia pravdepodobne so zmenou sily kyselín v nevodnom prostredí v závislosti od teploty.

Pri použití väčších množstiev kyseliny oxalovej získané produkty neobsahovali rozpustené zlúčeniny kobaltu, čo zrejme súvisí s nízkou rozpustnosťou oxalátu kobaltnatého. Napríklad v produkte z pokusu, v ktorom sa použilo 1 % hmot. kyseliny oxalovej, sme po oddelení usadeniny a jej vysušení ana-

lyticky zistili 89 % hmot. oxalátu kobaltnatého a 6,5 % hmot. voľnej kyseliny oxalovej.

Z dosiahnutých výsledkov vyplýva, že kyseliny majú retardačný účinok na hydroformyláciu.

Ako vidieť z výsledkov na obr. 2, ako aj z výsledkov uvedených v tab. 1, so stúpajúcim množstvom kyselín  $c$  (% hmot./propylén) klesá konverzia  $P$  (%) propylénu na produkty hydroformylácie. V prípade kyseliny izomaslovej platí za uvedených podmienok vzťah  $P = 97 - 0,7c$  a v prípade kyseliny oxalovej vzťah  $P = 97 - 16c$ .

Aby sa dosiahlo rovnaké zníženie konverzie (napríklad na 39 %), treba pridať rôzne množstvo kyselín v závislosti od ich sily. Ak teda zoradíme karbónové kyseliny podľa ich zvyšujúceho účinku na pokles konverzie propylénu za uvedených podmienok, dostávame v hmotnostnom vyjadrení vzťah

$$\begin{aligned} \text{kyselina izomaslová} : \text{kyselina octová} : \text{kyselina oxalová} : \text{kyselina mravčia} &= \\ &= 1 : 2,5 : 23 : 37,6 \end{aligned}$$

a v molárnom vyjadrení vzťah

$$\begin{aligned} \text{kyselina izomaslová} : \text{kyselina octová} : \text{kyselina mravčia} : \text{kyselina oxalová} &= \\ &= 1 : 1,7 : 19,8 : 23,2. \end{aligned}$$

Dosiahnuté výsledky ďalej poukazujú na technologické možnosti rozkladu karbonylov kobaltu („dekobaltizácia“) silnejšími kyselinami, na možnosti hydroformylácie olefínov za prítomnosti kyselín, ako aj samotných nenasýtených kyselín (okrem  $\alpha, \beta$ -nenasýtených kyselín). V prípade nenasýtených kyselín je potrebné počítať s vyšším obsahom katalyzátora, než je obvyklé pri hydroformylácii olefínov.

## ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТ

V. Махо, Л. Комора

Научно-исследовательский институт петрохимии,  
Новоки

Гидроформилирование диаллилуксалаата протекает с малой конверсией, т. к. щавелевая кислота или ее полуэфир атакуют катализатор. В работе изучается влияние карбоновых кислот (изомасляной, муравьиной, уксусной, акриловой, адипиновой, щавелевой) на гидроформилирование пропилена при температуре  $150 \pm 2^\circ \text{C}$  с 0,2 % *вес.* кобальта/пропилен (в виду дикообальттокарбонила) в среде толуола и ацетона. С увеличением количества кислот  $c$  (% *вес.*) понижается конверсия  $P$  (в %) пропилен в продукты гидроформилирования. В случае изомасляной кислоты действительно уравнение:  $P = 97 - 0,7c$  а для щавелевой:  $P = 97 - 16c$ .

Preložila T. Dillingrová

## HYDROFORMYLATION VON OLEFINEN BEI ANWESENHEIT VON SÄUREN

V. Macho, L. Komora

Forschungsinstitut für Petrochemie,  
Nováky

Die Hydroformylation von Diallyloxalat ergibt nur eine niedrige Ausbeute, da der Katalysator durch Oxalsäure und ihren Monoestern angegriffen wird. Es wird der Einfluß von Karbonsäuren (Isobuttersäure, Ameisensäure, Essigsäure, Akrylsäure, Adipinsäure, Oxalsäure) auf die Hydroformylation von Propylen (mit 0,2 Gew. % Kobalt) bei Temperatur  $150 \pm 2^\circ$  studiert. (Das Kobalt befindet sich in Form von Dikobaltoctacarbonyl im Milieu von Toluol und Azeton.) Die Konversion des Propylens  $P$  (%) zu den Produkten der Hydroformylation fällt mit steigender Konzentration der Säuren  $c$  (Gew. %/Propylen). Für die Isobuttersäure wurde die Beziehung erhalten:  $P = 97 - 0,7c$ ; für die Oxalsäure:  $P = 97 - 16c$ .

Preložil V. Jesenák

### LITERATÚRA

1. Wender I., Sternberg H. W., Orchin M., *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 3041 (1953).
2. Bhattacharyya S. K., Subba Rao B. C., *Petroleum*, April (1956); *J. Sci. Ind. Research* **11 B**, 80 (1952).
3. Fasce E. V., Mertzweiller J. K., U. S. pat. 2 705 729 (1955).
4. Iwanaga R., Fuji T., Wakamatsu H., Kato J., Yoshida T., *Kogyo Kagaku Zasshi* **63**, 1754 (1960).
5. DAS 1 076 658 (1960).
6. Macho V., *Chem. zvesti* **16**, 73 (1962).
7. Macho V., Čiha M., Čs. pat. 103 977 (1962).
8. Macho V., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **36**, 157 (1963).
9. Macho V., *Habilitačná práca*. Chemická fakulta SVŠT, Bratislava 1964.
10. Macho V., Marko M., Čiha M., Strěšinka J., Čs. pat. 104 691 (1962).
11. Chini P., *Chim. e Ind.* **42**, 133, 137 (1960).
12. Rudkovskij D. M., Gankin V. J., *Oksosintez*, 79. Gostoptechizdat, Leningrad 1963.
13. Gankin V. J., Rozovskij A. J., Rudkovskij D. M., *Neftechimija* **5**, 58 (1965).
14. Macho V., Čiha M., Neuvěřejnené výsledky.
15. Macho V., Komora L., Čs. prihl. vynálezu PV-513-66.
16. Adkins H., Krsek G., *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 348 (1948).
17. Macho V., *Chem. zvesti* **18**, 890 (1964).
18. Szabó P., Markó L., Bor G., *Chem. Techn.* **13**, 549 (1961).

Do redakcie došlo 3. 5. 1966  
V revidovanej podobe 16. 11. 1966

*Adresa autorov:*

*Ing. Vendelín Macho, CSc., Ing. Ladislav Komora, Výskumný ústav pre petrochémiu, Nováky.*