

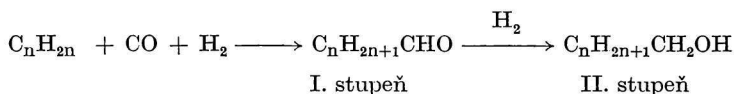
VPLYV KYSLÍKA NA OXOSYNTÉZU

M. ČIHA, V. MACHO, J. STŘEŠINKA

Výskumný ústav petrochémie v Novákoch

Oxosyntéza alebo aj hydroformylácia je moderná priemyselná organická syntéza aldehydov a alkoholov, najmä vyšších, z olefinov, kysličníka uhoľnatého a vodíka.

Syntéza alkoholov prebieha v jednom [1, 2] alebo v dvoch stupňoch [3, 4] za použitia kobaltových katalyzátorov a tlaku okolo 200 atp, pri teplote 120—200 °C podľa schémy



Dôležité je poznať vplyv i nepatrných množstiev nečistôt na oxosyntézu, najmä kyslíka, ktorý sa do reakcie môže dostať ako súčasť syntézneho plynu alebo rozpustený v olefine. Avšak okrem práce M. I. Siličovej a I. P. Sidorova [5], kde je niekoľko údajov o vplyve kyslíka na konverziu propylénu v butyraldehyd, neboli publikované podrobnejšie práce o vplyve kyslíka na oxosyntézu.

V predloženej práci sa zaoberáme sledovaním vplyvu kyslíka pri oxonácii olefinov C_6 — C_7 na aldehydy C_7 — C_8 .

Experimentálna časť

Použité suroviny

Benzín z Fischer—Tropschovej syntézy (dovoz), frakcia 51—92,5 °C pri 743 mm Hg, $d_4^{20} = 0,6744$; $n_D^{20} = 1,3868$; jódové číslo = 79,3, t. j. s obsahom 28,2 % váh. olefinov C_6 — C_7 (počítané na $\text{C}_{6,5}$), vypočítaným z bromového čísla, stanoveného bromid—bromičnanovou metódou.

Stearát kobaltnatý pripravený z kyseliny stearovej a octanu kobaltnatého p. a. s obsahom 10,53 % váh. kobaltu.

Kysličník uhoľnatý a elektrolytický vodík so stopami kyslíka, kvantitatívne nestanoviteľnými bežnými analytickými metódami.

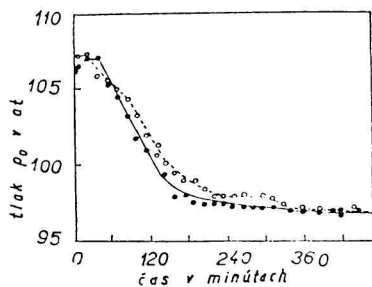
Pracovný postup

Do jednolitrového rotačného autoklávu sa vsypalo potrebné množstvo stearátu kobaltnatého a vložila sa tenkostenná ampula so známym obsahom kyslíka. Nato sa autokláv uzavrel a opatrným prefúkaním vodíkom sa odstránil vzduch. Potom sa do neho pretlakom vodíka nastreklo 100 g benzínu — tak isto vodíkom vopred prefúkaného — pomocou zvláštnej pipety. Nakoniec sa natlačilo 55 atp vodíka a 55 atp kysličníka uhoľnatého a spustila sa rotácia a vyhrievanie. Asi po 75 minútach sa dosiahla zvolená reakčná teplota 150 °C. Táto sa udržiavala s presnosťou ± 2 °C dotiaľ, kým neprebekla oxosyntéza,

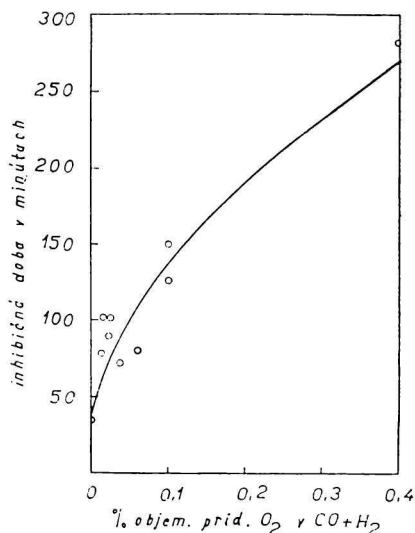
čo sa prejavilo zastavením poklesu tlaku. Teplota i tlak sa odčítavali v 10 až 15 minútových intervaloch. Za začiatok merania sa zvolil okamih, keď teplota autoklávu vystúpila na $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tento okamih zodpovedá nulovému času na obrázkoch.

Výsledky a diskusia

Priebeh dvoch reprodukovateľných pokusov bez pridania kyslíka, s obsahom $0,124\%$ váh. kobaltu na váhu olefinov, je znázornený na obr. 1. Tlak p_0



Obr. 1. Reprodukovanosť dvoch referenčných pokusov oxonácie olefinov C_6-C_7 pri $150 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Obr. 2. Vplyv kyslíka na inhibičnú dobu.

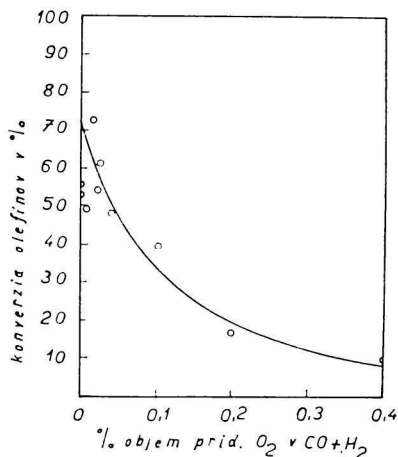
sa vypočítal z nameraných hodnôt v atp podľa stavovej rovnice ideálnych plynov, pričom sa zanedbala kompresibilita, pretože ide o *porovnanie* priebehu reakcií za udaných podmienok.

Odchýlky v priebehu kriviek na obr. 1 sú spôsobené zotrvačnosťou pri vyhrievaní, premenlivou rozpustnosťou syntézneho plynu v kvapaline tým, že sa vznikom aldehydov mení jej kvalita, a asi 3% chybou pri odčítavaní tlaku z manometra (mŕtvy chod). Pomerne dlhá inhibičná doba (pri porovnávacích pokusoch) je spôsobená tým, že sa ako katalyzátor zvolil stearát kobaltnatý. Hoci vlastným katalyzátorom oxosyntézy sú karbonyly kobaltu, ktoré sa zo solí kobaltu za reakčných podmienok len vytvárajú, považovali sme tento postup pre väčšie série pokusov za exaktnejší než použitie vopred pripraveného oktokarbonylu dvojkobaltu, pretože nie je stály.

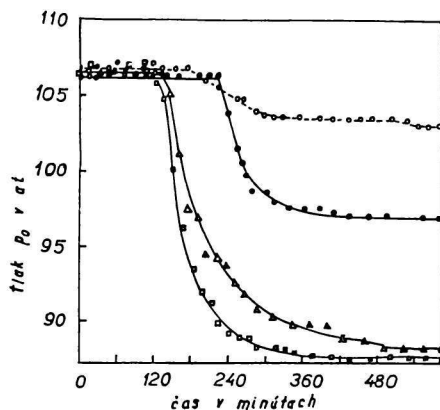
Na obr. 2 vidíme, ako sa pri rovnakom obsahu $0,124\%$ váh. kobaltu na olefiny predlžuje so stúpajúcim obsahom pridaného kyslíka inhibičná doba oxosyntézy.

Škodlivý účinok kyslíka na konverziu pri oxosyntéze z olefinov C_6-C_7 vynikne z obr. 3.

Konverzia sa sledovala z úbytku obsahu olefinov a nie z množstva vzniknutých aldehydov a alkoholov C_7-C_8 , ktoré čoskoro po svojom vzniku podliehajú sčasti acetalizácii, aldolizácii a iným zmenám, znižujúcim výťažok aldehydov C_7-C_8 . Tento postup je možný, pretože hydrogenizácia a polymerizácia olefinov za podmienok oxosyntézy je prakticky zanedbateľná, resp. všetky vedľajšie produkty vznikajú za rovnakej spotreby reakčných zložiek ako vlastné aldehydy C_7-C_8 .



Obr. 3. Konverzia olefinov C_6-C_7 na aldehydy C_7-C_8 v závislosti od prídavného O_2 v syntéznom plyne $CO + H_2$.



Obr. 4. Kinetika oxonácie olefinov C_6-C_7 za prítomnosti 0,2 % obj. O_2 v $CO + H_2$.

- — 0,124 % váh. Co na váhu olefinov
- — 0,248 % váh. Co na váhu olefinov
- △ — 0,372 % váh. Co na váhu olefinov
- — 0,437 % váh. Co na váhu olefinov

Stupeň konverzie sa vždy stanovil až vtedy, keď oxosyntéza prestala prebiehať, t. j. keď sa skončil pokles tlaku v autokláve.

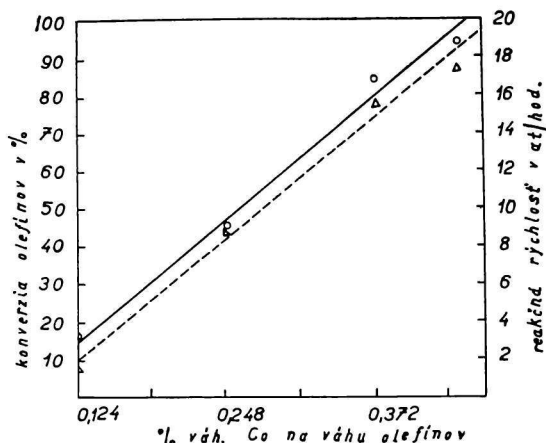
Na obr. 3 vidieť, že za použitia 0,124 % váh. kobaltu na váhu olefinov C_6-C_7 a pri obsahu 0,1 % obj. kyslíka v syntéznom plyne sa konverzia zníži asi o 50 % a pri 0,4 % obj. kyslíka oxonácia už prakticky neprebíha.

Skutočnosť, že sa oxosyntéza za prítomnosti kyslíka zastaví na určitom stupni ešte pred dosiahnutím úplnej konverzie, viedla nás k skúmaniu vplyvu množstva kobaltu na oxosyntézu za prítomnosti 0,2 % obj. kyslíka v syntéznom plyne.

Ukázalo sa, že so vzrastaním obsahu kobaltu sa skracuje indukčná doba a stúpa reakčná rýchlosť i konverzia (obr. 4 a 5).

Keby sme priamky na obr. 5 predĺžili, až pretnú os úsečiek, zistíme, že nulová reakčná rýchlosť a nulová konverzia zodpovedajú konečnej koncentrácii kobaltu. Možno to vysvetliť tým, že v použitých plynch boli stopy kyslíka, prípadne iných nečistôt, ktoré stačili deaktivovať práve uvedené množstvo kobaltu.

Kým za použitia 0,124 % váh. kobaltu na váhu olefinov a pri obsahu 0,2 % obj. kyslíka v syntéznom plyne je konverzia 16 %, pri dvojnásobnom

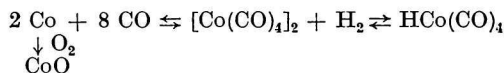


Obr. 5. Reakčná rýchlosť a konverzia olefinov C_6-C_7 za prítomnosti 0,2 % obj. O_2 v závislosti od obsahu Co.

○ — konverzia
△ — reakčná rýchlosť

obsahu je asi 46 % a pri trojnásobnom už 84 %. Z toho vyplýva, že pri diskontinuitných pokusoch sa škodlivý vplyv kyslíka na oxosyntézu dá do určitej miery kompenzovať zvýšením obsahu kobaltu.

Podľa našich predstáv kyslík obmedzuje tvorbu vlastného oxonačného katalyzátora takto:



Rovnováha sa posúva smerom k rozkladu oktokarbonylu dvojkobaltu i hydrotetrakarbonylu kobaltu. Pasivovaný kobalt alebo kysličník kobaltnatý sa nemôže pri 150 °C späť zredukovať a tak vytvárať so syntéznym plynom oktokarbonyl dvojkobaltu a hydrotetrakarbonyl kobaltu. Preto produkty, získané oxosyntézou za prítomnosti kyslíka, sú takmer úplne zbavené karboonylov kobaltu.

Súhrn

Kyslík má inhibičný i retardačný účinok na oxosyntézu a znižuje konverziu olefinov na aldehydy. Napríklad za použitia 0,124 % váh. kobaltu, počítané na váhu olefinov C_6-C_7 , a pri obsahu 0,1 % obj. kyslíka v syntéznom plyne

zniži sa konverzia asi o 50 % a pri 0,4 % obj. oxosyntéza už takmer neprebíha. Zvyšovaním obsahu kobaltu reakčná rýchlosť i konverzia lineárne vzrastá. Tým, že kyslík obmedzuje tvorbu karbonylov kobaltu, optimálne množstvo katalyzátora je určované aj čistotou surovín. Čím sú čistejšie, tým do určitej miery prebieha oxosyntéza za ináč rovnakých podmienok rýchlejšie a s väčšou konverziou, resp. tým menej katalyzátora potrebuje, aby prebehla rovnakou rýchlosťou a s rovnakou konverziou.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА ОКСОСИНТЕЗ

М. ЧИГА, В. МАХО, И. СТРЕШИНКА

Исследовательский институт петрохимии в Новаках

Выводы

Кислород имеет ингибиционное и ретардационное влияние на оксосинтез и понижает конверсию олефинов при переходе на альдегиды. Так при применении 0,124 % вес. кобальта, при пересчете на вес олефинов C_6-C_7 , и содержании 0,1 % объем. кислорода в газе, применяемом при синтезе, понижается конверсия приблизительно на 50 %, при 0,4 % объем. оксосинтез уже почти не проходит. Увеличиванием содержания кобальта скорость реакции и конверсия возрастают. Вследствии того, что кислород ограничивает возникновение карбониллов кобальта, оптимальное количество катализатора определяется и чистой сырьем. Чем чище вещества, тем быстрее и с большей конверсией проходит оксосинтез при одинаковых условиях и до определенных границ и тем меньше требуется катализатора для того, чтобы реакция прошла с одинаковой скоростью и конверсией.

Поступило в редакцию 12. 8. 1958 г.

EINFLUSS VON SAUERSTOFF AUF DIE OXOSYNTHESE

M. ČIHA, V. MACHO, J. STŘEŠINKA

Forschungsinstitut für Petrochemie in. Nováky

Zusammenfassung

Sauerstoff übt eine inhibierende und auch retardierende Wirkung auf die Oxosynthese aus und senkt die Konversion der Olefine zu Aldehyden. So z. B. tritt unter Verwendung von 0,124 Gew. % Kobalt, berechnet auf das Gewicht der Olefine C_6-C_7 , und bei einem Gehalt von 0,1 Vol. % Sauerstoff im Synthesegas eine Abnahme der Konversion etwa um 50 % ein, und bei 0,4 Vol. % verläuft die Oxosynthese beinahe nicht mehr. Durch eine Erhöhung des Kobaltgehalts steigt die Reaktionsgeschwindigkeit und ebenso die Konversion linear an. Dadurch, dass Sauerstoff die Bildung von Carbonylen des Kobalts beschränkt, wird die optimale Menge des Katalysators auch durch die Reinheit der Rohstoffe bestimmt. Je reiner diese sind, desto rascher verläuft bis zu einem gewissen Grade die Oxosynthese unter sonst gleichen Bedingungen, ausserdem auch mit grösserer Konversion, bzw. desto weniger Katalysator wird benötigt, damit die Oxosynthese mit gleicher Geschwindigkeit und Konversion verläuft.

In die Redaktion eingelangt den 12. 8. 1958

LITERATÚRA

1. Berty I., Markó L., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 3, 177—186 (1953). — 2. Berty I., Oltay E., Markó L., *Chem. Tech.* 5, 283—286 (1956). — 3. Assinger F., *Chemie und Technologie der Monoolefine*, Berlin 1957, 650—707. — 4. Orchin M., v knihe: *The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons III*, New York 1955, 341—361. — 5. Silič M. I., Sidorov I. P., *Chimija i chimičeskaja pererabotka neftannych uglevodorodov*, Moskva 1956, 544.

Došlo do redakcie 12. 8. 1958

Adresa autorov:

RNDr. Miloslav Čiha, inž. Vendelín Macho, inž. Josef Střešínska, Výskumný ústav petrochemie v Novákoch.