

## HYDROFORMYLÁCIA PROPYLÉNU ZA PRÍTOMNOSTI IZOBUTYRALDEHYDU AKO ROZPŮŠŤADLA

VENDELÍN MACHO

Výskumný ústav pre petrochémiu v Novákoch

Hydroformyláciou propylénu kysličníkom uhoľnatým a vodíkom za katalytického účinku hydrotetrakarbylu kobaltu vzniká v podstate zmes *n*-butyraldehydu a *izobutyraldehydu* (v ďalšom *n*BA a *i*BA) o rôznom zložení. Okrem toho obsahuje niečo butanolov, dehydratovaných aldolov, poloacetálov, acetálov, esterov a iných zlúčenín, vzniknutých prevažne následnými reakciami butyraldehydov a tvoriacich tzv. vysokovrúci podiel. Obsah *n*BA a *i*BA, resp. ich váhový pomer v produkte závisí od reakčných podmienok hydroformylácie propylénu [1—3]. Je však pozoruhodné, že pri oxonácii propylénu tvorba *n*BA sa zvyšuje v priamom pomere k množstvu *i*BA, pridaného do reakcie [4]. Pritom nielenže sa odporúča recyklovať nežiadúci izomér, ale aj použiť také rozpúšťadlo, ktoré obsahuje prísadu acetálu nežiadúceho izoméru [4, 5].

Našou úlohou bolo jednak zistiť, či prídavok *i*BA ovplyvní primárnu tvorbu *n*BA a *i*BA, ako aj tvorbu vysokovrúciach produktov pri oxonácii propylénu, jednak overiť náš predpoklad o nemožnosti existencie rovnováhy  $nBA \rightleftharpoons iBA$  a tým v podstate preveriť i vyššie uvedené údaje literatúry, čo má nemalý teoretický a najmä technický význam.

### Experimentálna časť

#### Použité látky

*Izobutyraldehyd*, ako aj *n-butyraldehyd* sa pred použitím rektifikovali, odoberali sa frakcie o bode varu zodpovedajúcom čistým látkam. Vo frakcii *n*-butyraldehydu sa chromatograficky [6] nezistila prítomnosť *izobutyraldehydu* a naopak.

Špecifikácie *propylénu*, *syntézneho plynu* a *toluénu* sú uvedené v práci [7].

#### Pracovný postup

Do pollitrového trepacieho autoklávu z nehrdzavejúcej ocele sa dalo 15 g roztoku oktokarbylu dvojkobaltu v toluéne (obsah 0,05 g kobaltu) a prípadne známe množstvo *izobutyraldehydu*. Autokláv sa uzavrel a opatrne preflúkal vodíkom, aby sa odstránil vzduch. Potom sa z tlakovej bombičky navážilo 50—51 g propylénu a voviedol sa syntézny plyn približne do tlaku 130 atp. Za ustavičného pohybu sa autokláv pomocou odporového vinutia elektricky vyhrieval až na reakčnú teplotu 150 °C. Teplota sa merala termočlánkom umiestneným v strede autoklávu a regulovala sa padáčikovým regulátorom. Tlak sa udržiaval okolo 200 atp dopĺňaním syntézneho plynu z tlakového zásobníka. Pokus sa ukončil po 60 minútach od dosiahnutia reakčnej teploty asi 150 °C a produkt

sa vypustil cez chladič do vopred odváženej fľaše. Z jeho váhy sa vypočítala konverzia propylénu a potom sa produkt analyzoval. Diferenciálnou destiláciou sa oddelila frakcia o b. v. do 125 °C, ktorá pozostávala prevažne z butyraldehydov, ďalej z butanolov a toluénu. Zvyšok o b. v. nad 125 °C za normálneho tlaku je vysokovrúci podiel oxosyntézy. Vo frakcii do 125 °C sa chromatograficky [6] stanovil obsah  $nBA$  a  $iBA$ .

### Výsledky a diskusia

Z tab. 1, v ktorej sú zhrnuté dosiahnuté výsledky, vidieť, že so stúpajúcim obsahom pridávaného  $iBA$  podľa očakávania klesá pomer  $nBA/iBA$  vo frakcii vydestilovanej do 125 °C. Ak však odpočítame z celkového stanoveného  $iBA$  z každej frakcie do 125 °C množstvo  $iBA$ , ktoré sme pridali do pokusu, výsledný pomer  $nBA/iBA$  by mal správne vyjadrovať váhový pomer týchto aldehydov vzniknutých oxosyntézou. Tak sa javí, že pomer  $nBA/iBA$  vzrastá so stúpajúcim množstvom pridávaného  $iBA$ . Avšak so vzrastaním pomeru aldehydov stúpa aj obsah vysokovrúceho podielu. Kým v oxoprodukte z referenčného pokusu (pokus 2), ktorý sa robil pri priemernej teplote 152,7 °C, tvorí pomer  $nBA/iBA$  1,42 a obsah vysokovrúceho podielu 10,8 % váh., za prídavku 20 % (pokus 4) *izobutyraldehydu* (počítané na váhu propylénu) pri teplote 151 °C je pomer  $nBA/iBA$  2,08 a obsah vysokovrúceho podielu 14,2 % váh. a už za prítomnosti 90 %  $iBA$  (pokus 10), pri priemernej teplote 153,5 °C je 3,31 a vysokovrúci podiel tvorí 22,1 % váh.

Z výsledkov v tab. 1 je zrejmé, že  $iBA$  ovplyvňuje následné reakcie. Preto sa domnievame, že množstvo primárne vzniknutého  $nBA$  a  $iBA$  nezávisí od druhu a obsahu rozpúšťadla, teda ani v prípade *izobutyraldehydu*, ale že môže ovplyvniť následné reakcie, prípadne samotné rozpúšťadlo môže reagovať so syntéznym plynom za podmienok oxosyntézy. Pri použití *izobutyraldehydu*, podľa našich predstáv, ide v podstate o nasledujúci mechanizmus. So začatím oxosyntézy prebiehajú aj následné reakcie, ako je hydrogenácia butyraldehydov, aldolizácia, acetalizácia atď. Spočiatku je v nadbytku pridaný  $iBA$ , ktorý sa preto vo väčšom množstve hydrogenuje, aldolizuje a acetalizuje, čiže vysokovrúce produkty sa tvoria prevažne z  $iBA$ . S postupujúcou hydroformyláciou propylénu pribúda aj  $nBA$ , avšak rovnovážne následné reakcie sa spomaľujú, čím sa vlastne časť  $nBA$  pred nimi uchráni. Tým je umožnený zvýšený pomer  $nBA/iBA$  v oxoprodukte, získanom za prítomnosti  $iBA$  ako rozpúšťadla. Avšak pri stanovení pomeru  $nBA/iBA$  sme zo všetkého  $iBA$  zisteného vo frakcii do 125 °C odpočítali to množstvo, ktoré sa použilo do pokusu. Tak v skutočnosti odčítujeme viac, ako je z pridávaného  $iBA$  prítomné, zanedbávame, že i pridávaný  $iBA$  podlieha následným reakciám. Dôkazom toho je vysoký pomer  $nBA/iBA$  pri teplotách 159–160 °C za použitia 50–70 %  $iBA$  na propylén a obsah 25–35 % vysokovrúceho podielu.

Jednoznačným dôkazom väčšej tvorby  $nBA$  hydroformyláciou propylénu

Tabuľka 1

Vplyv izobutyraldehydu ako rozpúšťadla na hydroformyláciu propylénu

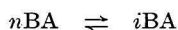
Číslo pokusu	Vsádzka			Priemerná teplota °C	Konverzia propylénu v %	Frakcia s b. v. do 125 °C			Pomer <i>n</i> BA/ <i>i</i> BA po odpočítaní pridaného <i>i</i> BA	Obsah vysoko vrúceho podielu v % váh.
	propylén g	toluén g	<i>i</i> BA v % váh. na propylén			<i>n</i> BA	<i>i</i> BA	<i>n</i> BA/ <i>i</i> BA		
1	50	15	0	149,0	91,5	52,6	33,6	1,565	1,56	10,0
2	50	15	0	152,7	68,4	46,5	32,7	1,420	1,42	10,8
3	50	15	16	150,5	58,4	43,0	36,6	1,175	1,70	9,7
4	50	15	20	151,1	68,9	40,0	32,4	1,235	2,06	14,3
5	50	15	30	150,4	82,8	42,9	38,8	1,106	1,94	19,0
6	50	15	46	160,5	70,0	33,3	43,1	0,772	2,14	26,9
7	50	15	50	159,3	85,2	35,1	43,4	0,808	2,02	25,8
8	50	15	70	159,6	82,2	32,6	42,4	0,769	5,35	34,2
9	50	15	72	154,1	91,0	29,5	42,3	0,697	3,90	35,0
10	50	15	90	153,5	78,8	30,9	48,6	0,636	3,31	22,1

Poznámka: *i*BA = izobutyraldehyd; *n*BA = *n*-butyraldehyd.

v *i*BA ako rozpúšťadla by bolo, ak by váhový pomer  $\frac{n\text{BA}}{i\text{BA} + \text{vysokovrúci podiel}}$  bol vyšší, ako je obvyklý za použitia inertných rozpúšťadiel (toluén) a za inak rovnakých reakčných podmienok (pomer *n*BA/*i*BA sa pohybuje od 1,4 do 1,6). Avšak v produktoch z pokusov uvedených v tab. 1 okrem pokusov 6 a 10 (kde bol 1,5) pomer *n*BA/*i*BA sa pohybuje od 0,9 do 1,3 (v pokuse 9 je 0,89 a v pokuse 4 je 1,28).

Pre celkom exaktné bilancovanie by bolo potrebné zistiť množstvo vysokovrúceho podielu vzniknutého pomocou označených molekúl.

Napokon sme experimentálne preskúmali možnosti rovnováhy, resp. vzájomnej izomerizácie



za hydroformylačných podmienok. Vykonali sme preto pokusy s čistým *n*BA, ako aj s *i*BA za týchto podmienok: tlak syntézneho plynu 200 atp (CO : H<sub>2</sub> = = 1 : 1) pri teplote 150 °C a koncentrácii 0,2 % váh. kobaltu vo forme okto-karbonylu dvojkobaltu na váhu *n*BA, resp. *i*BA. Vzorku čistého *n*BA sme chromatograficky analyzovali [6] pred vložením do autoklávu, potom pri dosiahnutí reakčnej teploty 150 °C, ďalej po jednej hodine a po štyroch hodinách. Medzitým sa odoberali vzorky a analyzovali iba oximačnou metódou na obsah *n*BA. Pokusom sa síce zistil značný úbytok *n*BA a vznik *n*-butanolu a vysokovrúceho podielu (pri dosiahnutí 150 °C 82,3 % váh. *n*BA, po jednej hodine 60,2 % a po štyroch hodinách 24 % váh. *n*BA), avšak *i*BA sa nezistil. Podobne sme skúmali chovanie *i*BA, ale ani po štyroch hodinách vystavenia hydroformylačným podmienkam sa v produkte nezistil *n*BA. To opäť dokazuje správnosť nášho tvrdenia, že samotný prídavok *n*BA, resp. *i*BA neovplyvňuje primárnu tvorbu *n*BA a *i*BA hydroformyláciou propylénu. Ďalej naznačuje, že vlastná hydroformylácia je prakticky nerovnovážna, resp. nevratná reakcia. Tým však nepopierame vratnosť reakcií medzi katalyticky aktívnymi karbonylmi kobaltu a ich východiskovými zložkami, prípadne medzi katalyticky aktívnymi karbonylmi kobaltu s kyslíčnikom uhoľnatým na jednej strane a ich komplexnou zlúčeninou s olefínmi na druhej strane. Podľa našich predstáv posledná fáza reakčného mechanizmu, t. j. reakcia medzi komplexnou zlúčeninou, vzniknutou z katalyticky aktívnych karbonylov s olefínmi, a kyslíčnikom uhoľnatým na jednej strane a finálnymi aldehydmi (napríklad *n*BA + *i*BA) a zvyškami katalyzátora na druhej strane je reakciou prakticky nerovnovážnou a nevratnou. Avšak čo sa týka následných, t. j. sekundárnych reakcií aldehydov za podmienok hydroformylácie (homogénne katalyzovaná hydrogenácia na alkoholy, Tiščenkova reakcia, aldolizácia s dehydratáciou aldolov, acetalizácia, polymerizácia atď.), mnohé z nich sú rovnovážne reakcie.

Ďakujem inž. M. Šingliarovi a M. Sojkovej za urobenie chromatografických analýz a prof. dr. inž. M. Markovi za pripomienky k práci.

## Súhrn

Diskontinuitnými izochrónnymi pokusmi (60 minút) hydroformylácie propylénu pri teplote okolo 150 °C sa zistilo, že so stúpajúcim obsahom použitého izobutyraldehydu (*i*BA) ako rozpúšťadla stúpa výťažok *n*-butyraldehydu (*n*BA) v produkte, ale súčasne vzrastá obsah vysokovrúceho podielu (VVP). Pri použití 0,1 % váh. kobaltu na propylén a bez prídania *i*BA je váhový pomer *n*BA/*i*BA 1,42 a 10,8 % VVP, pri pridaní 20 % *i*BA je *n*BA/*i*BA 2 a 14,2 VVP a pri 90 % *i*BA je *n*BA/*i*BA 3,3 a 22,1 % váh. VVP. Nezistila sa rovnováha *n*BA  $\rightleftharpoons$  *i*BA. Prídavok *i*BA neovplyvňuje primárnu tvorbu *n*BA a *i*BA, ale čiastočne ich šetrí pred následnými rovnovážnymi reakciami.

## ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЕ ПРОПИЛЕНА В ПРИСУТСТВИИ ИЗОБУТИРАЛЬДЕГИДА В КАЧЕСТВЕ РАСТВОРИТЕЛЯ

ВЕНДЕЛИН МАХО

Научно-исследовательский институт петрохимии в Новаках

Прерывными изохронными опытами (60 минут) гидроформилирования пропилена при температуре близкой 150° обнаружилось, что с повышением количества применяемого *изобутиральдегида* (*и*BA) в качестве растворителя увеличивается выход *н-бутиральдегида* (*н*BA) в продукте, но одновременно возрастает доля высококипящих продуктов (ВВП). Если взять весовых 0,1% кобальта по отношению к пропилену и не прибавлять *и*BA, то весовое отношение *н*BA/*и*BA 1,42 и 10,8% ВВП; если прибавить 20% *и*BA, то отношение *н*BA/*и*BA равно 2 и ВВП составляют 14,2%, а при 90% *и*BA получается *н*BA/*и*BA 3,3 и весовых 22,1% ВВП. Равновесие *н*BA  $\rightleftharpoons$  *и*BA не было установлено. Прибавление *и*BA не влияет на первичное образование *н*BA и *и*BA, но частично их удерживает перед последующими равновесными реакциями.

Поступило в редакцию 17. 1. 1962 г.

## HYDROFORMYLIERUNG VON PROPYLEN IN GEGENWART VON ISOBUTYRALDEHYD ALS LÖSUNGSMITTEL

VENDELÍN MAČHO

Forschungsinstitut für Petrochemie in Nováky

Durch diskontinuierliche isochrone Versuche (60 Min.) der Hydroformylierung von Propylen bei einer Temperatur um 150 °C wurde festgestellt, dass mit einem steigenden Gehalt an angewandtem *Isobutyraldehyd* (*i*BA) als Lösungsmittel die Ausbeute an *n*-Butyraldehyd (*n*BA) im Produkt ansteigt, dass aber zugleich auch der Gehalt an dem hochsiedenden Anteil (im Originaltext VVP) anwächst. Bei Anwendung von 0,1 Gew.-% Kobalt, berechnet auf das Propylen, und ohne einer Zugabe von *i*BA beträgt das Gewichtverhältnis *n*BA/*i*BA 1,42, bei einem Gehalt von 10,8 Gew.-% VVP; bei einer Zugabe von 20 % *i*BA erhält man *n*BA/*i*BA mit 2, bei 14,2 % VVP, und bei 90 % *i*BA beträgt das Verhältnis *n*BA/*i*BA 3,3, bei 22,1 % VVP. Es wurde kein Gleichgewicht

$n\text{BA} \rightleftharpoons i\text{BA}$  festgestellt. Ein Zusatz von  $i\text{BA}$  beeinflusst nicht die primäre Bildung von  $n\text{BA}$  und  $i\text{BA}$ , aber er schont diese vor den Gleichgewichts-Folgereaktionen.

In die Redaktion eingelangt den 7. 1. 1962

#### LITERATÚRA

1. Rudkovskij D. M., Trifel A. G., Aleksejeva K. A., Chim. promyšlennost', No 8, 652 (1959). — 2. Macho V., Chem. průmysl 11, 630 (1961); 12, 240 (1962). — 3. Francúzsky patent 1 256 184 (1961). — 4. Hagemeyer H. H. Jr., Hull D. C., USP 2 790 832 (1957). — 5. Sherwood P. W., Petr. Eng. 30, No 2, C-16-C-18; No 3, C-26-C-23 (1958), cit. v knihe: *Chimičeskaja pererabotka topliva IL*, Moskva 1959, 425. — 6. Šingliar M., Brida J., Bobák A., Chem. průmysl 10, 530 (1960). — 7. Macho V., Chem. zvesti 16, 73 (1962).

Do redakcie došlo 17. 1. 1962

*Adresa autora:*

*Inž. Vendelín Macho, C. Sc., Nováky, Výskumný ústav pre petrochémiu.*