

## Vplyv diolefinov na oxosyntézu

V. MACHO, E. J. MISTRÍK, J. STŘEŠINKA

*Výskumný ústav pre petrochémiu, Nováky*

Zo všetkých nečistôt, ktoré prichádzajú do úvahy pri oxosyntéze, najväčšia pozornosť sa dosiaľ venovala vplyvu diolefinov. Je to vcelku pochopiteľné, pretože olefiny získané krakovaním vyšších uhľovodíkov môžu obsahovať až do 10 % diolefinov [1, 2]. Pred použitím takto získaných olefinov na oxonáciu treba z nich odstrániť ľahko polymerizovateľné zložky, a to buď pomocou silných kyselín ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $C_{10}H_7SO_3H$ ), alebo katalyzátorov iónovej polymerizácie ( $AlCl_3$ ,  $ZnCl_2$ , hlinitokremičitany), aby po prečistení maleínanhydridové číslo nepresahovalo 1—3 [2]. Vo všeobecnosti sa odporúča odstraňovať zo surovín polymerizovateľné diolefiny a iné viacnásobne nenasýtené látky [3, 4] alebo kompenzovať ich inhibičný vplyv zvýšeným obsahom kobaltu [4], prípadne prísadami organických peroxydov [1]. Zdá sa, že najvhodnejšia je selektívna hydrogenácia diolefinov na monoolefiny či už vodíkom alebo jeho zmesou s kyslíčnikom uhoľnatým za použitia hydrogenačných katalyzátorov, neschopných vytvárať s kyslíčnikom uhoľnatým karbonyly [5—8]. Je však známe [7, 9, 10], že konjugované diolefiny možno úspešne oxonovať za podmienok jednostupňovej oxosyntézy, t. j. pri teplote 185—220 °C a tlaku 300—400 atp, pričom vzniká aldehyd a najmä alkohol len o jeden uhlík bohatší než použitý diolefin, pretože jedna dvojitá väzba sa hydrogenuje a druhá oxonuje [11, 12]. Napríklad furán nereaguje s kyslíčnikom uhoľnatým a s vodíkom pri teplote 125 °C [10], ale pri 185 °C ľahko vstupuje do reakcie za tvorby tetrahydrofurfurylalkoholu [11, 13]. Oxonáciou 1,3-butadiénu sa získa predovšetkým *n*-valéraldehyd [12—14]. Z nekonjugovaných diolefinov možno dialdehydy získať [16, 17] pri teplote okolo 150 °C a za prítomnosti polymerizačného inhibítora. Zvýšením teploty nad 180 °C vznikajú až glykoly [18]. Z polybutadiénového i polyizoprenového kaučuku sa tvoria polyaldehydy, resp. zodpovedajúce alkoholy [15].

Naproti tomu je už aj kvantitatívne známy [5, 8] vplyv konjugovaných diolefinov, ako sú butadién, izoprén, piperylén a ďalšie, na inhibičnú dobu oxonácie olefinov  $C_7$ . Kým za prítomnosti 1 % diénu je inhibičná doba 1 hodina, pri 3 % je 1 1/2 hodiny a pri 5 % je viac než 10 hodín [5]. Pozoruhodná, ale neoprávnená (pozri v tab. 2 výsledky našich pokusov č. 24—27) je zmienka o tom [19], že malé množstvá diolefinov škodia oxosyntéze, zatiaľ čo suroviny s vysokým obsahom diolefinov sa ľahko oxonujú.

Napokon popri štúdiu reakcií diolefinov s karbonylmi rozličných kovov [20—22] sa študovali aj reakcie oktokarbonylu dvojkobaltu a hydrotetra-karbonylu kobaltu s alifatickými diolefinmi i vo vzťahu k hydroformylácii

[23—25]. Zistilo sa, že 1,3-butadién dáva s hydrotetrakarbylom kobaltu komplex  $C_4H_7Co(CO)_3$  [26, 27].

Z uvedeného prehľadu je síce zrejmé, že prímäsi konjugovaných diolefinov spôsobujú inhibíciu oxosyntézy, avšak podrobným štúdiom sme jednak tieto závery potvrdili, jednak okrem iného sme zistili ich obmedzenú platnosť a najmä sme určili podmienky, za ktorých sa odstráni alebo podstatne zníži inhibičný účinok diolefinov.

## Experimentálna časť

### Použité látky

*Izoprén* — b. v.  $34\text{ }^\circ\text{C}/742\text{ tor}$ ;  $d_4^{20} = 0,6849$ ;  $n_D^{20} = 1,4188$ .

*1,3-Butadién* — b. v.  $-4,5\text{ }^\circ\text{C}/742\text{ tor}$ ; chromatograficky a ani z infračerveného absorpčného spektra sa nezistila prítomnosť cudzej látky.

*1,5-Hexadién* (dialyl) — b. v.  $59,6\text{ }^\circ\text{C}/751\text{ tor}$ ;  $n_D^{20} = 1,4042$ .

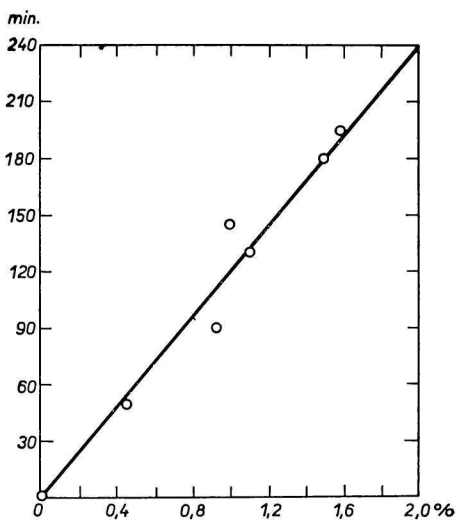
*Benzín č. 1* — z tepelného krakovania *n*-alkánov, frakcia  $59-128\text{ }^\circ\text{C}/752\text{ tor}$ , t. j. s obsahom  $C_6-C_7$  olefinov; brómové číslo 176,4; diénové číslo 6,47 g J/100 g benzínu (stanovené fotometricky v ultrafialovej oblasti);  $n_D^{20} = 1,4059\text{ g/cm}^3$ ;  $d_4^{20} = 0,7033$ .

*Benzín č. 2* — frakcia  $49-149\text{ }^\circ\text{C}/753\text{ tor}$ ; brómové číslo 161,9; diénové číslo 3,88 g J/100 g benzínu (stanovené maleinanhidridovou metódou);  $d_4^{20} = 0,6989\text{ g/cm}^3$ .

*Hydrogenované vysokovráce produkty (HVVP)* z produktov oxonácie propylénu sme už špecifikovali [28]. Podobne aj ostatné látky a pracovný postup sme už opísali [29, 30]. Výnimky budú uvedené v ďalšom texte.

## Výsledky a diskusia

Vplyv izoprénu ako konjugovaného diolefinu na oxonáciu propylénu pri teplote  $150\text{ }^\circ\text{C}$  a s 0,2 % váh. kobaltu (počítané na propylén) vo forme stearanu kobaltnatého v toluéne ako rozpúšťadle sa prejavuje kvalitatívne rovnako ako vplyv acetylénu a jeho homológov [30]. To znamená, že izoprén predlžuje iba inhibičnú dobu (obr. 1), nespôsobuje však retardáciu, ani predčasné zastave-



Obr. 1. Inhibičná doba oxonácie propylénu pri teplote  $150 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$  a 0,2 % váh. kobaltu vo forme stearanu v závislosti od množstva pridaného izoprénu.

nie oxonácie v diskontinuitných pokusoch a vylučovanie karbonylov kobaltu z reakčného prostredia v podobe nerozpustných komplexov.

Zo závislosti inhibičnej doby oxonácie propylénu od množstva pridaného izoprénu, znázornenej na obr. 1, vidieť, že so stúpajúcim obsahom izoprénu inhibičná doba lineárne vzrastá. Kým pri 0,2 % váh. izoprénu je 25 minút, pri 1 % je okolo 120 a pri 2 % váh. je 240 minút.

Výsledky oxonácie propylénu s ďalšími typmi diolefinov v rozličných rozpúšťadlách sú zhrnuté v tab. 1. Z tejto vidieť, že podobne ako izoprén aj ďalšie diolefiny s konjugovanými dvojitými väzbami (1,3-butadién, cyklopentadién, furán) spôsobujú inhibíciu oxosyntézy. Naproti tomu však prímеси tiofénu a najmä diolefinov s nekonjugovanými dvojitými väzbami (1,5-hexadién) nemajú inhibičný účinok. Ďalej je pozoruhodné zistenie, že pri rovnakom obsahu konjugovaného diolefinu, v našom prípade izoprénu, je v alkohole ako rozpúšťadle (v násade váhový pomer propylén : rozpúšťadlo = 1 : 1) — za inak rovnakých reakčných podmienok — inhibičná doba takmer trikrát kratšia než pri použití toluénu. Skutočnosť, že pri použití tzv. Lewisových zásad ako rozpúšťadiel alebo prísad do rozpúšťadiel sa skracaie inhibícia oxonácie olefinov s prímесami diolefinov, možno takisto technicky využívať [31].

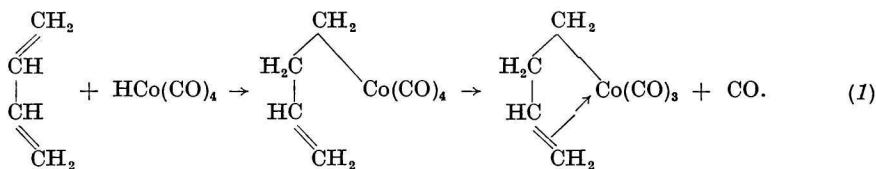
Tabuľka 1

Oxonácia propylénu pri teplote  $150 \pm 2$  °C za použitia rozličných diolefinov ako prímесí, rozličných rozpúšťadiel a stearanu kobaltnatého ako katalyzátora

Prísada diolefinu		% váh. kobaltu na propylén	Rozpúšťadlo	Vlastná inhibičná doba oxonácie v minútach
druh	% váh. na propylén			
1,3-butadién	0,2	0,2	toluén	30
1,3-butadién	0,4	0,2	toluén	75
cyklopentadién	1,6	0,2	toluén	115
furán	1,4	0,2	toluén	140
tiofén	0,95	0,2	toluén	0
tiofén	6,0	0,2	izobutanol	0
1,5-hexadién	0,22	0,2	toluén	0
1,5-hexadién	0,99	0,2	izobutanol	0
1,5-hexadién	3,99	0,2	izobutanol	0
izoprén	1,06	0,2	toluén	145
izoprén	1,01	0,2	izobutanol	50
izoprén	1,56	0,2	izobutanol	45
izoprén	1,56	0,2	toluén s 20 % izobutanolu	50
izoprén	1,24	0,1	2-etylhexanol	40
izoprén	1,64	0,1	toluén	225
izoprén	1,63	0,1	HVVP	75

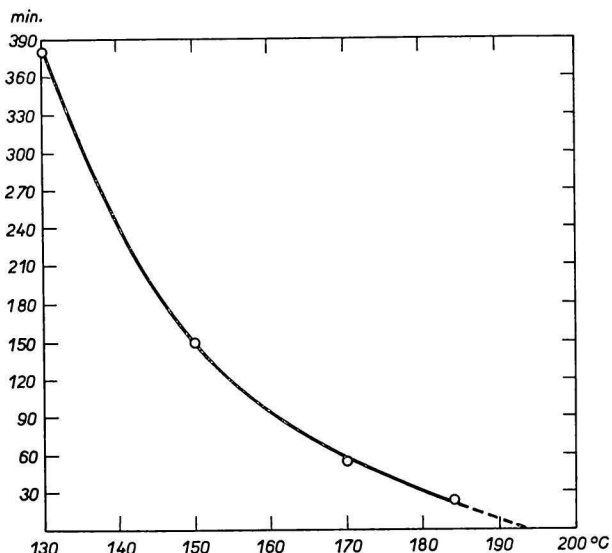
Z výsledkov v tab. 1 vyplýva, že 1,5-hexadién nespôsobuje inhibíciu oxosyntézy ani pri teplote 150 °C pravdepodobne preto, že diolefiny s izolovanými dvojíťmi väzbami na rozdiel od konjugovaných diolefinov nevytvárajú stabilné, ale iba labilné komplexy s hydrotetrakarbylom kobaltu. Tieto sa za podmienok oxosyntézy rýchlo rozpadávajú za tvorby dialdehydov, pričom sa katalyzátor regeneruje asi tak ako v prípade oxonácie monoolefinov. Ak by však bola možná izomerizácia, resp. posun dvojitej väzby v nekonjugovanom diéne za vzniku konjugovaného systému, prípadne ak by sa za podmienok oxonácie diolefin s izolovanými dvojíťmi väzbami rozkladal na konjugované diény, môžeme popri tvorbe dialdehydov (glykolov) predpokladať aj vznik monotopických aldehydov (alkoholov).

V prípade 1,3-butadiénu predpokladajú H. B. Jonassen a R. I. Stearns [26] tvorbu tohto komplexu:



Nech už uvažujeme ktorúkoľvek v literatúre [23—27] predpokladanú štruktúru komplexov konjugovaných diolefinov s hydrotetrakarbylom kobaltu, je isté, že oxosyntéza môže prebiehať len vtedy, keď sa tento rozpadne, resp. sa z neho regeneruje oktokarbonyl dvojkobaltu alebo hydrotetrakarbyl kobaltu. Predstavujeme si analogický mechanizmus rozkladu komplexov karbonylov kobaltu s konjugovanými diénmi, aký sme uviedli v práci o vplyve acetylénu a jeho homológov na oxosyntézu [30]. To znamená, že tvorba komplexu, ktorý je rozpustný v organických rozpúšťadlách, je rovnovážna reakcia, i keď pri teplotách do 150 °C takmer úplne posunutá na stranu tvorby komplexu. Veľmi pomaly sa uvoľňujúci hydrotetrakarbyl kobaltu podstatne rýchlejšie reaguje späť s komplexmi za súčasnej hydrogenácie dvojíťých väzieb viazaných diolefinov, čím postupne dochádza k nevratnému rozpadu komplexov. Len čo sa jedna dvojíťá väzba zhydrogenuje, vzniká tým už komplex monoolefinu, ktorý sa rýchlo rozkladá za tvorby aldehydu a regenerácie katalyzátora. So stúpajúcou teplotou stabilita komplexov diénov s katalyticky aktívnymi karbonylmi klesá, takže pri teplote nad 190 °C je už veľmi nízka (obr. 2), a preto môže rýchlo prebiehať aj oxonácia konjugovaných diolefinov.

Vplyv teploty na inhibičnú dobu oxonácie olefinov v benzíne č. 2, obsahujúcom prímiesi diolefinov, sme preskúmali za použitia stearanu kobaltnatého v množstve 0,1 % váh. kobaltu na váhu benzínu (obr. 2). Napríklad pri teplote 130 °C celková inhibičná doba oxonácie je 380 minút, pri 170 °C je okolo 55 minút a pri 195 °C možno už s určitosťou očakávať oxonáciu bez



Obr. 2. Inhibičná doba oxonácie olefínov v benzíne č. 2, obsahujúcom diolefiny, v závislosti od reakčnej teploty.

inhibície. Tieto výsledky poukazujú na neschopnosť existencie stabilných komplexných zlúčenín karbonylov kobaltu s diolefinmi prítomnými v benzíne pri teplotách nad 190 °C, resp. na ich zánik už uvedeným mechanizmom.

Skutočnosť, že tiofén nespôsobuje inhibíciu, zdá sa nám pochopiteľná s ohľadom na jeho aromatický charakter. Na jeho zrušenie napríklad hydrogenáciou je zrejme potrebná väčšia energia, než by bola potrebná na hydrogenáciu monoolefinu alebo alifatického diénu. Preto môže tiofén dávať adičné reakcie, medzi ktoré patrí aj adícia karbonylov kobaltu, len pokiaľ to dovoľí jeho aromatický charakter. Ak sa predsa pri teplotách nad 180 °C podarí narušiť aromatický charakter tiofénu, napríklad hydrogenáciou katalyzovanou hydrotetrakarbylom kobaltu, prebehne táto až do vzniku tetrahydrotiofénu. Intermediárne vzniknutý dihydrotiofén je zrejme taký nestabilný, že sa rýchlejšie zhydrogenuje, než by cez komplexy s karbonylmi kobaltu hydroformyloval. Situáciu možno čiastočne porovnať s heterogénne katalyzovanou hydrogenáciou benzénu napríklad na niklovom katalyzátore, ktorú nie je možné zastaviť tak, aby vznikal cyklohexadién alebo cyklohexén. V reakčnom produkte je cyklohexán alebo cyklohexán prítomný spolu s benzénom [32]. Treba si ešte všimnúť, že z termodynamického hľadiska je preferovaná hydrogenácia olefínov pred hydroformyláciou [11]. Avšak v skutočnosti pri obvyklých teplotách oxosyntézy z kinetických dôvodov hydrogenácia olefínov takmer vôbec neprebíha. Je to tak preto, lebo hydrotetrakarbyl kobaltu je pri nízkych teplotách ako homogénny hydrogenačný katalyzátor pre olefiny málo aktívny.

Ak je v systéme prítomný práškovitý kobalt, tento sa ako heterogénny hydrogenačný katalyzátor nemôže uplatniť, lebo sa otrávi kyslíčnikom uholnatým.

Z výkladu je takisto zrejmé, prečo nie je možné benzén s najvýraznejším aromatickým charakterom za podmienok oxosyntézy ani oxonovať, ani hydrogenovať.

Podobne ako pri sledovaní vplyvu acetylenických zlúčenín na oxosyntézu [30] aj v prípade diolefinov sme zistili rozdiel v dĺžke pri inhibícii oxosyntézy, závislý od formy katalyzátora. Avšak v prípade diolefinov je tento rozdiel podstatne vyšší, čo napokon vyplýva z výsledkov v tab. 2. V tejto tabuľke vidieť, že pri rovnakom obsahu diolefinov (až do koncentrácie 20 % váh. izoprénu) a pri konštantnom množstve kobaltu za použitia oktokarbylyl dvojokobaltu v porovnaní so stearanom kobaltnatým sa inhibičná doba skrúti aspoň na tridsatinu. Tak v skutočnosti za použitia kobaltu vo forme stearanu kobaltnatého vyše 95 % celkovej inhibičnej doby je potrebné na tvorbu karbylov kobaltu z kobaltnatej soli a iba do 5 % inhibičnej doby na spomínanú tvorbu komplexných zlúčenín oktokarbylyl dvojokobaltu, resp. hydro-tetrakarbylyl kobaltu s diolefinmi. Toto zistenie technického významu je

Tabuľka 2

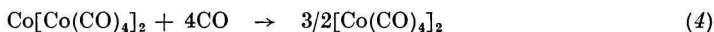
Porovnanie vplyvu diolefinov na inhibičnú dobu oxonácie pri teplote  $150 \pm 2^\circ\text{C}$  za použitia stearanu kobaltnatého alebo oktokarbylyl dvojokobaltu ako katalyzátora

Číslo pokusu	Oxonovaný olefin	Rozpúšťadlo	Katalyzátor		Pridaný diolefin		Vlastná inhibičná doba oxonácie v minútach
			forma	% váh. kobaltu na olefin	druh	% váh. na olefin	
17	propylén	toluén	Co-stearát	0,2	izoprén	0,45	50
18	propylén	toluén	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>	0,2	izoprén	0,50	0
19	propylén	toluén	Co-stearát	0,2	izoprén	1,06	145
20	propylén	toluén	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>	0,2	izoprén	1,22	<5
21	propylén	toluén	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>	0,2	izoprén	1,60	≤5
22	propylén	toluén	Co-stearát	0,2	izoprén	1,59	195
23	propylén	toluén	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>	0,2	izoprén	4,65	10
24	propylén	toluén	Co-stearát	0,2	izoprén	7,97	1240
25	propylén	toluén	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>	0,2	izoprén	8,12	40
26	propylén	toluén	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>	0,2	izoprén	20,0	135 ± 10
27	propylén	toluén	Co-stearát	0,2	izoprén	20,0	>25 hodín
28	C <sub>6</sub> —C <sub>8</sub> *	alkány C <sub>6</sub> —C <sub>8</sub>	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>	0,1**	—	diénové číslo 6,47	12
29	C <sub>6</sub> —C <sub>8</sub> *	alkány C <sub>6</sub> —C <sub>8</sub>	Co-stearát	0,1**	—	diénové číslo 6,47	320

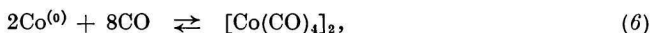
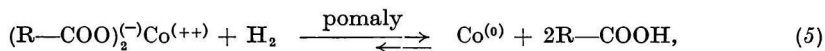
\* Benzín č. 1.

\*\* Obsah kobaltu v % váh. na benzín.

zaujímavé i po teoretickej stránke. Domnievame sa, že podporuje aj známe [33, 34] tvrdenie



o autokatalytickej tvorbe oktokarbonylu dvojkobaltu, resp. hydrotetrakarbonylu kobaltu z kobaltnatých solí. Treba však spomenúť, že primárna redukcia kobaltnatej soli vodíkom prebieha veľmi pomaly. Ak sa aj vytvorí nepatrné množstvo práškovitého kobaltu, z ktorého za podmienok oxosyntézy čoskoro vzniká oktokarbonyl dvojkobaltu a hydrotetrakarbonyl kobaltu, tieto za prítomnosti diolefinov prednostne s nimi reagujú, pričom vytvárajú pomerne stabilné komplexné zlúčeniny, neschopné redukovať kobaltnatú soľ, ani katalyzovať hydroformyláciu. Prípadné nepatrné rovnovážne množstvo hydrotetrakarbonylu kobaltu sa spotrebováva predovšetkým na reakciu s komplexmi za súčasnej hydrogenácie jednej dvojitej väzby diolefinu (druhá dvojitá väzba zoxonuje), čím postupne dochádza k ireverzibilnému rozpadu komplexov. Len čo sa tieto rozložia, uvoľnený hydrotetrakarbonyl kobaltu vyredukuje ešte zvyšný kobalt z kobaltnatej soli za súčasnej tvorby oktokarbonylu dvojkobaltu a hydrotetrakarbonylu kobaltu:



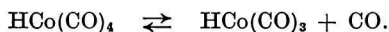
Tým sa okamžite začne oxonácia olefinov bez retardácie\*.

Aby sme overili uvedené hypotézy, urobili sme ďalšiu sériu pokusov, v ktorých sme ako katalyzátor použili kovový kobalt v práškovitej forme. Tento sme pripravili dokonalým rozkladom karbonylov kobaltu a starostlivým vypraním prášku petroléterom za neprístupu vzduchu.

Dosiahnuté výsledky sme zhrnuli do tab. 3, z ktorej je zrejmý značný rozdiel v inhibičných dobách oxonácie v závislosti od formy použitého katalyzátora. Napríklad pri oxonácii olefinov  $\text{C}_6-\text{C}_8$  v benzíne za prítomnosti diolefinov

*Poznámka pri korektúre:*

\* Nevylučuje sa možnosť, že vlastným oxonačným katalyzátorom je hydrotrikarbonyl kobaltu, ktorý je v rovnováhe s hydrotetrakarbonylom kobaltu:



Tabuľka 3

Vplyv formy katalyzátora na inhibičnú dobu oxonácie za prítomnosti diolefinov pri reakčnej teplote  $150 \pm 2$  °C

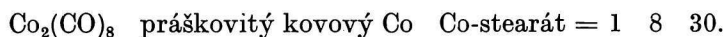
Oxonovaný olefín	Rozpúšťadlo	Katalyzátor		Pridaný diolefin		Vlastná inhibičná doba oxonácie v minútach
		forma	% váh. kobaltu na olefín	druh	množstvo, diénové číslo alebo % váh.	
C <sub>8</sub> —C <sub>8</sub> *	alkány	Co-stearát	0,18**	—	diénové číslo 6,47	295
C <sub>8</sub> —C <sub>8</sub> *	C <sub>6</sub> —C <sub>8</sub>	Co-stearát	0,18**	—	diénové číslo 6,47	290
C <sub>8</sub> —C <sub>8</sub> *	alkány	práškovitý kovový kobalt	0,18**	—	diénové číslo 6,47	80
C <sub>8</sub> —C <sub>8</sub> *	C <sub>6</sub> —C <sub>8</sub>	práškovitý kovový kobalt	0,18**	—	diénové číslo 6,47	90
C <sub>8</sub> —C <sub>8</sub> *	alkány	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>	0,18**	—	diénové číslo 6,47	15
C <sub>8</sub> —C <sub>8</sub> *	C <sub>6</sub> —C <sub>8</sub>	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>	0,18**	—	diénové číslo 6,47	10
propylén	toluén	práškovitý kovový kobalt	0,2	—	% váh. na olefín 0,000	0
propylén	toluén	práškovitý kovový kobalt	0,2	izoprén	1,69	23
propylén	toluén	práškovitý kovový kobalt	0,2	izoprén	1,68	20
propylén	toluén	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>	0,2	izoprén	1,75	2
propylén	toluén	Co-stearát	0,2	izoprén	1,50	185

\* Benzín č. 1 s obsahom C<sub>6</sub>—C<sub>8</sub> olefinov.

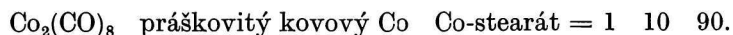
\*\* Obsah kobaltu v % váh. na benzín.

Práškovitý kovový kobalt s rozmerom častíc maximálne 20 μ; z celkového množstva prášku asi 50 % častíc malo rozmer do 2,8 μ.

a 0,18 % váh. kobaltu je pomer inhibičných dôb v závislosti od formy katalyzátora približne tento:



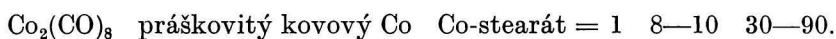
V prípade oxonácie propylénu za prítomnosti 0,2 % váh. kobaltu a 1,5—1,75 % izoprénu vychádza:





## Súhrn

Diskontinuitnými pokusmi oxonácie propylénu pri teplote 150 °C sa zistil inhibičný účinok konjugovaných diolefinov. Za použitia 0,2 % váh. kobaltu na propylén a toluénu ako rozpúšťadla inhibičná doba so stúpajúcim obsahom izoprénu lineárne vzrastá; pri 0,2 % váh. izoprénu inhibícia je 25 minút a pri 2 % okolo 240 minút. So stúpajúcou teplotou inhibícia klesá a pri teplote nad 190 °C celkom zaniká. Inhibičná doba sa zníži aj použitím alkoholov ako rozpúšťadla. Podstatný vplyv na dĺžku inhibičnej doby má forma katalyzátora. Pri použití oktokarbonylu dvojkobaltu v porovnaní so stearanom kobaltnatým sa inhibičná doba skrúti aspoň na tridsatinu. Za prítomnosti diolefinov a za použitia stearanu kobaltnatého pripadá z celkovej inhibičnej doby oxonácie olefinov vyše 95 % na tvorbu katalyticky aktívnych karbonylov kobaltu a len do 5 % na reakcie medzi diolefinmi a karbonylmi. Medzi dĺžkami inhibície pri stálom obsahu diolefinov a v závislosti od formy katalyzátora pri teplote oxonácie 150 °C možno uviesť približný vzťah:



Vysvetľuje sa mechanizmus účinku diolefinov nielen konjugovaných, ktoré spôsobujú inhibíciu, ale aj s izolovanými dvojitými väzbami (1,5-hexadién) alebo prevažne s aromatickým charakterom (tiofén), ktoré neinhibujú oxosyntézu.

## ВЛИЯНИЕ ДИОЛЕФИНОВ НА ОКСОСИНТЕЗ

В. Махо, Э. Ю. Мистрик, Й. Стрешинка

Исследовательский институт петрохимии, Новаки

Прерывными опытами оксонации пропилена при температуре 150°C было определено ингибиционное действие сопряженных диолефинов. При применении 0,2 % вес. кобальта на пропилен и толуена в качестве растворителя время ингибиции с повышающимся содержанием изопрена повышается прямолинейно; при 0,2 % вес. изопрена ингибиция составляет 25 минут и при 2 % около 240 минут. С повышением температуры ингибиция падает и при температуре выше 190°C совсем исчезает. Время ингибиции понижается также при применении спиртов в качестве растворителя. Основное влияние на длительность ингибиции зависит также от формы катализатора. При применении дикообальтокарбонила в сравнении со стеараном кобальта время ингибиции сокращается минимально на одну тридцатую. В присутствии диолефинов и применении стеарана кобальта приходится из всего времени ингибиции оксонации олефинов свыше 95 % на возникновение каталитически активных карбониллов кобальта, а лишь 5 % на реакцию между диолефинами и карбонилами. Между продолжительностью торможения при постоянном содержании диолефинов и в зависимости от формы катализатора при температуре оксонации 150°C можно привести приблизительное соотношение:

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$  : порошкообразный металлический Co Co-стеарат = 1 8—10 30—90.

Объясняется механизм действия диолефинов не только сопряженными, способствующими ингибицию, но также изолированными двойными связями (1,5-гексадиен) или преимущественно с ароматическим характером (тиофен), которые не тормозят оксосинтез.

## EINFLUSS VON DIOLEFINEN AUF DIE OXOSYNTHESE

V. Macho, E. J. Mistrík, J. Střešinka

Forschungsinstitut für Petrochemie, Nováky

Durch diskontinuierliche Versuche der Oxidierung von Propylen bei einer Temperatur von 150 °C wurde eine inhibierende Wirkung der konjugierten Diolefine festgestellt. Unter Verwendung von 0,2 Gew.-% Kobalt, berechnet auf das Propylen, und von Toluol als Lösungsmittel wuchs die Inhibitionsdauer mit steigendem Gehalt an Isopren linear an; bei einem Gehalt von 0,2 Gew.-% Isopren beträgt die Inhibition 25 Min., und bei 2 % etwa um 240 Min. Mit steigender Temperatur sinkt die Inhibition, und bei einer Temperatur von über 190 °C verschwindet sie zur Gänze. Die Inhibitionsdauer wird auch durch Verwendung von Alkoholen als Lösungsmittel erniedrigt. Einen wesentlichen Einfluss auf die Länge der Inhibitionsdauer übt die Form des Katalysators aus. Bei Verwendung von Dikobaltoctocarbonyl im Vergleich zum Kobalt(II)-stearat wird die Inhibitionsdauer wenigstens auf ein Dreissigstel verkürzt. In Gegenwart von Olefinen und bei Benutzung von Kobalt(II)-stearat entfällt von der Gesamtinhibitionsdauer der Oxidierung der Olefine mehr als 95 % auf die Bildung von katalytisch aktiven Carbonylen des Kobalts, und nur bis zu 5 % auf die Reaktion zwischen Diolefinen und Carbonylen. Zwischen den Längen der Inhibition bei einem konstanten Gehalt an Diolefinen und in Abhängigkeit von der Form des Katalysators bei einer Temperatur der Oxidierung von 150 °C kann man folgende annähernde Beziehung anführen:

$\text{Co}_2(\text{CO})_8$  : pulverförmiges metallisches Co : Co-Stearat = 1 : 8—10 : 30—90.

Es wird der Mechanismus der Wirkung erläutert, u. zw. nicht nur der konjugierten Olefine, die die Inhibition bewirken, sondern auch solcher mit isolierten Doppelbindungen (1,5-Hexadien), oder mit überwiegend aromatischem Charakter (Thiophen), die die Oxosynthese nicht inhibieren.

## LITERATÚRA

1. Buchmann F. J., Mertzweiler J. K., Fasce E. V., U. S. pat. 2 796 436 (1957).
2. N. V. de Bataafsche Petroleum Maatschappij, Brit. pat. 698 554 (1953).
3. Nienburg H., NSR pat. 800 400 (1950).
4. Hurd V. N., Gwynn B. H., *Oil Gas J.*, No. 24, 199 (1959).
5. Esso Research and Engineering Co., Brit. pat. 747 493 (1956).
6. Harvey P. G., Taylor A. W. C., U. S. pat. 2 752 397 a U. S. pat. 2 752 396 (1956).
7. Harvey P. G., Ackroyd N., U. S. pat. 2 694 091 (1954).
8. Esso Research and Engineering Co., DAS 1 116 645 (1961).
9. Hess L. G., Cox N. R., U. S. pat. 2 912 464 (1959).

10. Adkins H., Krsek G., *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 3051 (1959).
11. Orchin M., v knihe: *Kataliz, katalizatory organických reakcij*, 149—181. Izdatelstvo inostrannoj literatury, Moskva 1955.
12. Brooks R. E., U. S. pat. 2 517 383 (1950).
13. Wender I., Levine R., Orchin M., *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4375 (1950).
14. Gresham W. F., Hill A. I., Jr., U. S. pat. 2 640 074 (1953).
15. Natta G., Pino P., *Chim. è Ind.* **63**, 467 (1950).
16. Ruhrchemie A. G., Brit. pat. 750 144 (1956).
17. Büchner K., Roelen O., Meis J., NSR pat. 928 645 (1955).
18. Esso Research and Engineering Co., Brit. pat. 728 913 (1955).
19. Fasce E. V., Mertzweiller J. K., U. S. pat. 2 705 729 (1955).
20. Bird C. W., Cokson R. C., Hudec I., *Chem. Ind.* **1960**, 20.
21. Fischer E. O., Kögler H. P., Kuzel P., *Chem. Ber.* **93**, 3006 (1960).
22. Cais M., Kozikowski J., *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 5667 (1960).
23. Stearns R. I., *Dissert. Abstr.* **19**, 2457 (1959); *Chem. Abstr.* **53**, 14 925 f (1959).
24. Winkhaus G., Wilkinson G., *J. Chem. Soc.* **1961**, 602.
25. Prichard W. W., U. S. pat. 2 600 571 (1952).
26. Jonassen H. B., Stearns R. I., *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 2586 (1958).
27. Moore D. W., Jonassen H. B., Joyner T. B., Bertrand A. J., *Chem. Ind.* **1960**, 1304.
28. Macho V., Mistrík E. J., Střešinka J., *Chem. průmysl* **13**, 343 (1963).
29. Macho V., *Chem. zvesti* **16**, 73 (1962).
30. Macho V., Marko M., Čiha M., *Chem. zvesti* **15**, 830 (1961).
31. Macho V., Marko M., Čiha M., Střešinka J., Čs. pat. 104 691 (1962).
32. Marko M., *Organická chémie*, 100, 187. Štátne nakladateľstvo technickej literatúry, Bratislava 1955.
33. Rudkovskij D. M., Gankin V. J., súkromné oznámenie.
34. Chini P., *Chim. è Ind.* **42**, 133, 137 (1960).

Do redakcie došlo 14. 4. 1963

*Adresa autorov:*

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