

Kumulatívny účinok rozličných prímiesí v propyléne z pyrolýzy na jeho hydroformyláciu

V. MACHO, E. J. MISTRÍK, J. STŘEŠINKA

*Výskumný ústav pre petrochémiu,
Nováky*

Venované prof. dr. inž. Milošovi Markovi k 60. narodeninám

Študuje sa kumulatívny účinok prímiesí 0,8 % váh. alénu a 1,8 % váh. metylacetylénu v nerafinovanej propylén—propánovej zmesi samotnej alebo v zmesi s čistým propylénom, ako aj kumulatívny účinok izoprénu a amoniaku na hydroformyláciu propylénu. V prípade použitia kobaltu vo forme kobaltnej soli uvedené prímiesi spôsobujú inhibíciu. Pre závislosť inhibičnej doby (I) od reakčnej teploty (T) hydroformylácie nerafinovanej propylén—propánovej zmesi vo vysokovrúciach hydrogenovaných produktoch ako rozpúšťadla za použitia 0,2 % váh. kobaltu vo forme stearanu kobaltného platí empirická rovnica:

$$\log I = 7,84 + \frac{4125}{T}.$$

Inhibičná doba závisí aj od druhu rozpúšťadla. V prípade inertného rozpúšťadla, ako je toluén, je inhibícia až sedemkrát vyššia. Predovšetkým však závisí od formy katalyzátora; v prípade použitia kobaltu vo forme oktokarboxylu dvojkobaltu prebieha hydroformylácia takmer bez inhibície.

V predchádzajúcich prácach [1—9] sme za použitia prevažne modelových látok podrobne študovali vplyv rozličných prímiesí na hydroformyláciu olefínov. Z hľadiska teoretického, najmä však praktického je dôležité poznať kumulatívny účinok rozličných prímiesí, najmä takých, aké sa vyskytujú v priemyselne vyrábaných olefínoch. Zaujímavé bolo zistiť i súčasný vplyv konjugovaných diolefinov a amoniaku za použitia kobaltu ako katalyzátora vo forme kobaltnej soli, keďže ich vplyv na hydroformyláciu je takmer protichodný. Zatiaľ čo diolefíny majú iba typický inhibičný účinok [7, 9], amoniak urýchľuje tvorbu katalyticky aktívnych karbonylov kobaltu ako vlastných katalyzátorov hydroformylácie z kobaltnej soli [4, 5], čím odstraňuje inhibíciu, ale na druhej strane pri vyššej koncentrácii spôsobuje retardáciu hydroformylácie [4, 5].

Napokon v tejto práci sme prehĺbili štúdium vplyvu niektorých rozpúšťadiel na hydroformyláciu propylénu za súčasnej prítomnosti alénu a metylacetylénu ako prímiesí.

Experimentálna časť

Použité látky

Nerafinovaná zmes propylén—propánu z pyrolýzy obsahovala 0,05 % váh. etylénu, 83,5 % váh. propylénu, 13,8 % váh. propánu, 0,8 % váh. alénu, 1,8 % váh. metylacetylénu, 13,8 mg/kg merkaptánov a 0,336 mg/kg karbonylsulfidu. Nerafinovaná zmes propylén—propánu sa analyzovala chromatograficky [10].

Toluén, ch. č. (Lachema, n. p.).

n-Butanol p. a. (Lachema, n. p.).

Vysokovrúce produkty (VVP), získané z produktov hydroformylácie propylénu; frakcia o b. v. 38—180 °C/20 torr, ρ (20 °C) = 0,8588 g/cm³, obsah aldehydov 6,4 % váh. CHO a viazaných vo forme acetátov 2,1 % váh. CHO, obsah alkoholov 3,5 % váh. OH, brómové číslo 20,6 g Br₂/100 g.

Čiastočne hydrogenované vysokovrúce produkty (HVVP I); frakcia o b. v. 95—202 °C/20 torr, ρ (20 °C) = 0,8507 g/cm³, n_D^{20} = 1,2457, obsah aldehydov 0,4 % váh. CHO, obsah alkoholov 4,7 % váh. OH, brómové číslo 12,5 g Br₂/100 g, číslo kyslosti 4,8 mg KOH/g, číslo zmydelnenia 61,2 mg KOH/g.

Hydrogenované vysokovrúce produkty (HVVP II); frakcia o b. v. 80—200 °C/20 torr, ρ (20 °C) = 0,8624 g/cm³, n_D^{20} = 1,4331, obsah alkoholov 7,2 % váh. OH, brómové číslo 6,7 g Br₂/100 g, číslo kyslosti 2,6 mg KOH/g, číslo zmydelnenia 58,5 mg KOH/g.

Stearan kobaltnatý, oktokarbonyl dvojkobaltu, amoniak, izoprén a syntézny plyn (CO : H₂ = 1 : 1) sme už špecifikovali [4, 7].

Pracovný postup

Do jednolitrového rotačného autoklávu z nehrdzavejúcej ocele sa navážilo 50 g rozpúšťadla a obvykle 0,1 g kobaltu vo forme oktokarbonylu dvojkobaltu alebo stearanu kobaltnatého, ďalej 50 g nerafinovanej zmesi propylén—propánu samotnej alebo so známym množstvom čistého propylénu. Potom sa voviedol syntézny plyn (CO : H₂ = 1 : 1) obvykle do tlaku okolo 165 kp/cm² a začalo sa za ustavičnej rotácie autoklávu s vyhrievaním. Asi za 40 minút sa dosiahla požadovaná reakčná teplota (obvykle 150 °C). Okamih dosiahnutia tejto teploty sa považuje za počiatok merania. Teplota i tlak sa zaznamenávali v 5 až 15 minútových intervaloch. Koniec inhibičnej doby sa prejavil poklesom tlaku. Meranie sa ukončilo vtedy, keď prestal pokles tlaku. Reakčnú rýchlosť sme pozorovali z poklesu tlaku a rýchlostné konštanty sme vypočítavali zo známej [11] kinetickej rovnice:

$$k = \frac{2,303}{t} \log \frac{p_0 - p_k}{p_t - p_k}$$

kde t = doba (v min.),

p_0 = počiatočný tlak (v kp/cm²).

p_k = tlak na konci pokusu.

p_t = tlak v dobe t .

Uvedenou kinetickou rovnicou pre prvý poriadok sa však riadi iba priebeh hydroformylácie propylénu bez prímies amoniaku.

Výsledky a diskusia

Najprv sme uskutočnili sériu pokusov hydroformylácie nerafinovanej zmesi propylén—propánu z pyrolýzy, a to buď samotnej, alebo v zmesi s čistým propylénom za použitia toluénu ako rozpúšťadla (toluén možno považovať za inertné rozpúšťadlo pre hydroformyláciu) a kobaltu jednak vo forme stearanu kobaltnatého, jednak vo forme oktokarbonylu dvojkobaltu. Dosiahnuté výsledky, ako aj reakčné podmienky sú uvedené v tab. 1, v ktorej vidieť, jednak ako vzrastá inhibičná doba hydroformylácie so stúpajúcim množstvom nerafinovanej zmesi propylén—propánu v reakčnom prostredí za použitia toluénu ako rozpúšťadla a kobaltu vo forme stearanu kobaltnatého, jednak ako v prípade použitia kobaltu vo forme oktokarbonylu dvojkobaltu i samotná nerafinovaná zmes propylén—propánu sa hydroformyluje takmer bez inhibície. Z toho vyplýva, že prímеси alénu a metylacetylénu inhibujú predovšetkým tvorbu vlastného hydroformylačného katalyzátora z kobaltnatých solí.

V ďalších sériách pokusov sme ako rozpúšťadlá použili vysokovrúce produkty (VVP), čiastočne hydrogenované vysokovrúce produkty (HVVP I), hydrogenované vysokovrúce produkty (HVVP II) a *n*-butanol. Podobne ako v prí-

Tabuľka 1

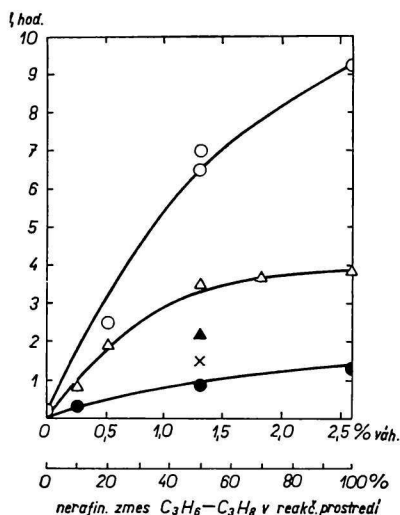
Vplyv množstva prímеси v nerafinovanom propylén—propáne, ako aj formy použitého katalyzátora na hydroformyláciu propylénu za použitia toluénu ako rozpúšťadla

Propylén (g)		Prímеси alénu a metylacetylénu		Katalyzátor		Priemerná teplota (°C)		Inhi- bičná doba (min.)	Rých- lostná konštanta $k \cdot 10^2$ (min ⁻¹)
čistý pro- pylén	nerafi- novaná zmes pro- pylén— propánu	(g)	% váh. na uhlovo- díkovú reakčnú zmes	druh	váha Co (g)	počas inhi- biecie	počas vlast- nej hy- drofor- my- lácie		
50	0	0,0	0,0	stearan kobaltnatý	0,1	150	149,5	~ 15	7,5
50	0	0,0	0,0	Co ₂ (CO) ₈	0,1	—	149,8	0	6,6
40	10	0,26	0,52	stearan kobaltnatý	0,1	150	152,6	150	5,2
25	25	0,65	1,3	stearan kobaltnatý	0,1	151	153,4	390	4,3
25	25	0,65	1,3	stearan kobaltnatý	0,1	150	153,1	420	6,4
25	25	0,65	1,3	Co ₂ (CO) ₈	0,1	—	150,5	~ 5	5,3
10	40	1,04	2,08	Co ₂ (CO) ₈	0,1	—	151	< 5	7,6
0	50	1,30	2,6	stearan kobaltnatý	0,1	150	153,7	550	6,6
0	50	1,30	2,6	Co ₂ (CO) ₈	0,1	—	150,1	~ 5	7,2

pade toluénu aj pri použití týchto rozpúšťadiel i so samotným nerafinovaným propylén—propánom sme v prípade upotrebenia kobaltu vo forme oktokarbynylu dvojkobaltu takisto nepozorovali inhibičnú dobu. Navyše na rozdiel od toluénu aj pri použití kobaltu vo forme stearanu kobaltnatého za inak rovnakých podmienok s uvedenými rozpúšťadlami je inhibičná doba podstatne kratšia. Dosiahnuté výsledky vplyvu rozličných množstiev nerafinovaného propylén—propánu v zmesi s čistým propylénom na inhibičnú dobu hydroformylácie za použitia 0,2 % váh. kobaltu vo forme stearanu kobaltnatého v závislosti od druhu rozpúšťadla sú graficky znázornené na obr. 1.

Obr. 1. Závislosť inhibičnej doby hydroformylácie propylénu pri teplote $150 \pm 2^\circ\text{C}$ za použitia 0,2 % váh. kobaltu vo forme stearanu kobaltnatého od množstva nerafinovanej zmesi propylén—propánu, resp. celkového obsahu alénu a metylacetylénu, ako aj od druhu rozpúšťadla v reakčnom prostredí.

○ toluén; △ HVVP I; ● HVVP II;
▲ VVP; × *n*-butanol.



Na obr. 1 vidieť markantný rozdiel v dĺžkach inhibície, ktorý závisí aj od druhu rozpúšťadla. Relatívny pomer dĺžok inhibičnej doby za uvedených podmienok v závislosti od druhu použitého rozpúšťadla vychádza približne takto:

$$\text{toluén} : \text{HVVP I} : \text{VVP} : n\text{-butanol} : \text{HVVP II} = 10 : 5 : 3,3 : 2,3 : 1,5.$$

Podobne ako v prípade zistenia, že použitím vopred pripraveného oktokarbynylu dvojkobaltu ako katalyzátora aj samotný nerafinovaný propylén—propán sa hydroformyluje takmer bez inhibície, aj v prípade aplikácie rozpúšťadiel, obsahujúcich alkoholy, potvrdzujú sa výsledky našich dávnejších pozorovaní [7, 12, 13]. Navyše sa rozširuje ich platnosť, pretože exaktne sme preukázali pozitívny účinok alkoholov na skracovanie inhibičnej doby, spôsobenej predovšetkým konjugovanými diolefinmi [7]. Ukazuje sa pravdepodobným, že tzv. Lewisove bázy tým, že sú schopné vytvárať s oktokarbyny-

lom dvojkobaltu alebo s hydrotetrakarbonylom kobaltu intermediárne nestabilné, prípadne aj stabilné, ale katalyticky účinné karbonyly kobaltu, obmedzujú možnosť vytvárať simultánnou reakciou komplexné zlúčeniny s diolefinmi i s ďalšími prísadami. Dôsledkom toho je potom skracovanie inhibičnej doby. Okrem toho sme zistili, že už pri teplote miestnosti reaguje oktokarbonyl dvojkobaltu za uvoľňovania kyslíčnika uhoľnatého s butanolmi, butyraldehydmi, krotónaldehydom, 2-etylhexén-2-alom, akrylonitrilom a pod.; počas 20 až 30 minút jeden mól oktokarbonylu dvojkobaltu uvoľní v prostredí uvedených rozpúšťadiel až šesť mólov kyslíčnika uhoľnatého za tvorby komplexných zlúčenín ružovohnedého sfarbenia, zatiaľ čo v prostredí toluénu alebo *n*-hexánu sa za rovnakú dobu uvoľní asi jeden mól a až približne za jednu hodinu sa uvoľnia dva móly kyslíčnika uhoľnatého za tvorby trikarbonylu kobaltu.

Za účelom overenia uvedenej hypotézy uskutočnili sme niekoľko pokusov hydroformylácie čistého propylénu za použitia 0,2 % váh. kobaltu vo forme stearanu kobaltnatého a toluénu ako rozpúšťadla spolu s prísadami izoprénu a amoniaku. Výsledky sme zhrnuli v tab. 2, v ktorej sú pre porovnanie uvedené aj výsledky inhibičnej doby a konverzie hydroformylácie propylénu, dosiahnuté so samotným izoprénom [7] a amoniakom [4, 5].

Tabuľka 2

Súčasný vplyv amoniaku a izoprénu na hydroformyláciu čistého propylénu pri teplote $150 \pm 2^\circ\text{C}$ a 0,2 % váh. kobaltu vo forme stearanu kobaltnatého (počítané na váhu propylénu) za použitia toluénu ako rozpúšťadla

Prísesi			Vlastná inhibičná doba (min.)	Vlastná doba hydrofor- mylácie (min.)	Konver- zia propy- lénu (%)	Inhibičná doba a konverzia so samotnými prísadami			
izoprén (% váh.)	amoniak (% váh.)	váhový pomer NH ₃ /Co				izoprén		amoniak	
						min.	%	min.	%
0,00	0,000	—	0	40	99,5	30	úplná	30	100
1,04	0,133	0,66	65	240	98,5	118	úplná	0	100
1,47	0,218	1,09	80	180		175	úplná	0	99
1,51	0,228	1,51	110	—	71	180	úplná	0	93

Poznámka: váh. prísady je počítané na váhu propylénu.

Ako vidieť v tab. 2, inhibičná doba spôsobená izoprénom ako modelovým konjugovaným diolefinom sa skráti takmer na polovicu účinkom súčasne prítomného amoniaku. Zvýši sa však retardácia hydroformylácie, ktorá sa napokon zastaví ešte pred dosiahnutím úplnej konverzie. Pokles konverzie je dokonca väčší než pri použití samotného amoniaku pravdepodobne preto, že

počas inhibičnej doby časť vznikajúceho hydrotetrakarbonylu reaguje s amoniakom skôr, než stihne všetok katalyzovať ďalšiu tvorbu hydrokarbonylu kobaltu z kobaltnej soli (autokatalytická tvorba [7, 15]). Na druhej strane za prítomnosti amoniaku (zásad) môžu prebiehať už uvedené reakcie, prípadne môže dochádzať účinkom amoniaku k rýchlejšej tvorbe hydrokarbonylu kobaltu z kobaltnej soli mechanizmom, ktorý sme opísali [4, 5]. Výsledkom týchto dejov je skrátenie inhibície spôsobenej izoprénom za prítomnosti amoniaku na polovicu. Po ukončení inhibície rýchlosť hydroformylácie nemohla byť v dôsledku prítomnosti amoniaku taká ako bez neho, lebo postupne viazal katalyticky aktívne karbonyly na neúčinné komplexné zlúčeniny. Dôkazom toho sú nižšie výsledky konverzie propylénu pri kumulatívnom účinku izoprénu a amoniaku v porovnaní s pokusmi so samotným amoniakom.

Uvedené poznatky o pozitívnom účinku tzv. Lewisových báz možno využiť aj v iných analogických prípadoch, napríklad pri hydroformylácii takých zlúčenín s dvojitou väzbou, ktoré prítomnosťou ďalšej dvojitej alebo trojitej väzby, resp. funkčnej skupiny vytvárajú relatívne stabilné komplexné zlúčeniny. Tým fakticky retardujú hydroformyláciu. Svedčia o tom aj výsledky hydroformylácie akrylonitrilu na β -kyanopropiónaldehyd [16, 17], z ktorých vyplýva, že hydroformylácia úspešne prebieha najmä pri použití acetónu, dioxánu, etylglykoléteri a metylglykoléteri ako rozpúšťadiel. Ako sme zistili, zatiaľ čo pri použití oktokarbonylu dvojkobaltu a hydrochinónu bez rozpúšťadla akrylonitril skôr polymerizuje, než stihne prebehnúť hydroformylácia, pri použití acetónu ako rozpúšťadla za inak rovnakých podmienok akrylonitril takmer kvantitatívne zhydroformyluje.

V ďalšom sme za použitia 0,2 % váh. kobaltu vo forme stearanu kobaltného a HVVP II ako rozpúšťadla preskúmali vplyv teploty na inhibičnú dobu hydroformylácie nerafinovaného propylén-propánu. Podobne ako v prípade diolefinov [7, 9, 14] je závislosť logaritmu inhibičnej doby od prevrátenej hodnoty reakčnej teploty lineárna (obr. 2).

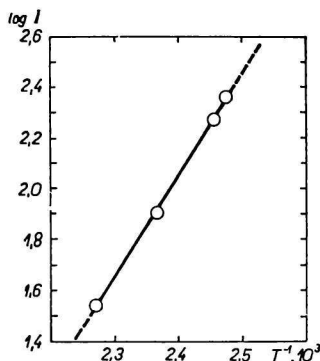
Pre závislosť inhibičnej doby od teploty (pre rozsah 120–175 °C) za uvedených podmienok vychádza empirická rovnica:

$$\log I = -7.84 + \frac{4125}{T}$$

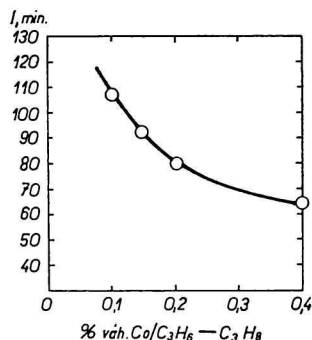
kde I = inhibičná doba (v min.).

T = reakčná teplota (v °K).

Za inak podobných podmienok ako pri štúdiu vplyvu teploty preskúmali sme aj vplyv množstva katalyzátora, použitého vo forme stearanu kobaltného, na inhibičnú dobu pri reakčnej teplote 150 ± 2 °C. Výsledky sme graficky znázornili na obr. 3.



Obr. 2. Závislosť inhibičnej doby od reakčnej teploty hydroformylácie nerafinovanej zmesi propylén—propánu v HVVP II ako rozpúšťadla za použitia 0,2 % váh. kobaltu vo forme stearanu kobaltnatého.



Obr. 3. Závislosť inhibičnej doby hydroformylácie nerafinovaného propylénu od množstva kobaltu, použitého vo forme stearanu kobaltnatého, pri reakčnej teplote $150 \pm 2^\circ \text{C}$ a za použitia HVVP II ako rozpúšťadla.

Záver

Diskontinuitnými pokusmi hydroformylácie nerafinovanej zmesi propylén—propánu sme preukázali možnosti jej hydroformylácie. Kumulatívny účinok prímеси alénu a metylacetylénu v propyléne v množstve 0 až 2,6 % váh. sa prejavil prakticky iba v inhibícii tvorby karbonylov kobaltu z kobaltnatej soli. V prípade použitia vopred pripraveného oktokarbonylu dvojkobaltu pri teplote okolo 150°C prebieha hydroformylácia takmer bez inhibície. To možno ľahko uskutočniť aj v kontinuitnej hydroformylácii buď dávkovaním propylénu s prímесami do reakčného prostredia, obsahujúceho karbonyly kobaltu, alebo ich osobitnou prípravou v rozpúšťadle. Ďalej sa preukázalo, že alkoholy a ďalšie tzv. Lewisove bázy urýchľujú tvorbu karbonylov kobaltu z kobaltnatých solí, resp. obmedzujú inhibičný účinok diolefinických a acetylenických prímесí.

КУМУЛЯТИВНОЕ ДЕЙСТВИЕ РАЗЛИЧНЫХ ПРИМЕСЕЙ В ПРОПИЛЕНЕ ИЗ ПИРОЛИЗА НА ЕГО ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЕ

В. Махо, Э. Ю. Мистрик, Й. Стрешинка

Исследовательский институт для пэтрохимии,
Новики

В работе изучается кумулятивное действие примесей 0,8 % *вс.* аллена и 1,8 % *вс.* метилацетилена в неочищенной проплен—пропановой смеси самой или в смеси с чистым пропленом и также кумулятивное действие изопрена и аммиака на гидроформилиро-

вание пропилена. В случае применения кобальта в виде его двухвалентной соли приведенные примеси причиняют ингибиционный период. Для зависимости периода ингибиции (I) от реакционной температуры (T) гидроформилирования неочищенной пропилен—пропановой смеси во высококипящих гидрогенизированных продуктах в виде растворителя при применении 0,2 % *вс.* кобальта в виде стеарана двухвалентного кобальта имеет силу эмпирическое уравнение:

$$\log I = 7,84 + \frac{4125}{T}.$$

Период ингибиции также зависит от рода растворителя. В случае инертного растворителя, каким является толуол, ингибиционный период достигает даже семикратного повышения. Прежде всего зависит от формы катализатора; в случае применения кобальта в форме дикобальтоктокарбонила, гидроформилирование протекает практически без ингибиционного периода.

Preložil M. Fedoroňko

THE CUMULATIVE EFFECT OF VARIOUS ADMIXTURES IN PROPYLENE FROM PYROLYSIS UPON ITS HYDROFORMYLATION

V. Macho, E. J. Mistrík, J. Střešinka

Research Institute for Petrochemistry,
Nováky

The cumulative effect of admixtures 0.8 % of allene and 1.8 % (w) of methylacetylene in a notraffined propylene—propane mixture and in a mixture with pure propylene, respectively, were studied in addition to the cumulative effect of isoprene and ammonia upon the hydroformylation of propylene. Using cobalt in the form of cobaltous salts the listed admixtures inhibit the reaction. The dependence of the inhibition period (I) on the reaction temperature (T) of the hydroformylation of not-raffined propylene—propane mixture in high boiling hydrogenated products as solvents, and adding 0.2 % (w) cobalt in the form of cobaltous stearate, is expressed by the equation

$$\log I = 7.84 + \frac{4125}{T}.$$

The inhibition period depends on the solvent used. If inert solvent e. g. toluene is taken, the inhibition increases as high as seven times. Most important, however, is the form of the catalyst: if dicobaltoctocarbonyl is used, the hydroformylation proceeds nearly without any inhibition.

Preložil I. Kompiš

LITERATÚRA

1. Čiha M., Macho V., Střešinka J., *Chem. zvesti* **13**, 530 (1959).
2. Macho V., *Chem. zvesti* **15**, 181 (1961).
3. Macho V., Marko M., Čiha M., *Chem. zvesti* **15**, 830 (1961).
4. Macho V., *Chem. zvesti* **16**, 73 (1962).

5. Macho V., *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **36**, 157 (1963).
6. Macho V., *Chem. zvesti* **17**, 525 (1963).
7. Macho V., Mistrík E. J., Střešinka J., *Chem. zvesti* **17**, 629 (1963).
8. Macho V., *Chem. zvesti* **18**, 890 (1964).
9. Macho V., *Chimie et Industrie Congrès* **92**, No 3 bis, 159 (1964).
10. Hively R. A., *J. Chem. Eng. Data* **5**, 237 (1960).
11. Natta G., Ercoli R., *Chim. e Ind.* **34**, 503 (1952).
12. Macho V., Marko M., Čiha M., Střešinka J., Čs. pat. 104 691 (1962).
13. Macho V., Mistrík E. J., Střešinka J., Čs. pat. 109 648 (1963).
14. Krinkin D. P., Rudkovskij D. M., *Chim. promyšlennost* **1963**, 731.
15. Chini P., *Chim. e Ind.* **42**, 133, 137 (1960).
16. Jiro Kato, Hachiro Wakamatsu, Hitoshi Tshihara (Ajinomoto Co), Jap. pat. 2574 (1961).
17. Shinjiro Kodama, Isoji Taniguchi, Yoshinobu Takekami, Jap. pat. 7770 (1957); *Chem. Abstr.* **52**, 13777 g (1958).

Do redakcie došlo 26. 9. 1965

Adresa autorov:

Inž. Vendelín Macho, CSc., inž. Eduard Juraj Mistrík, CSc., inž. Jozef Střešinka, CSc., Výskumný ústav pre petrochémiu, Nováky.