

Príspevok k štúdiu hydrogenácie α,β -nenasýtených aldehydov na zinkových kovových skeletových katalyzátoroch

E. J. MISTRÍK, J. NEVYDAL, V. MACHO

Výskumný ústav pre petrochémiu, Nováky

Študovala sa selektivita hydrogenácie α,β -nenasýtených aldehydov na zinkovom kovovom skeletovom katalyzátore za atmosferického tlaku v plynnej a v kvapalnej fáze pri 200 at. Závislosť rýchlostnej konštanty od množstva katalyzátora je lineárna.

Hydrogenáciou α,β -nenasýtených aldehydov vznikajú len nasýtené aldehydy a alkoholy.

Pri hydrogenácii nenasýtených acyklických karbonylových zlúčenín sa vodík prednostne viaže na dvojitú väzbu $C=C$ a len potom na karbonylovú skupinu $>C=O$. Niekedy v závislosti od reakčných podmienok a od vlastností katalyzátora nastáva súčasne hydrogenácia nenasýtenej uhlíkovej väzby a karbonylovej skupiny.

Prídavkom malých množstiev síranu železnatého a octanu zinočnatého do platinovej černe alebo do platiny na nosiči zníži sa selektívne aktivita katalyzátora, potlačí sa hydrogenácia väzby $C=C$ a nenasýtený aldehyd sa hydrogenuje na nenasýtený alkohol [1—4]. Za katalytického pôsobenia kysličníka zinočnatého sa estery kyseliny olejovej selektívne hydrogenujú na oleoylalkohol [5].

Snadnosť hydrogenácie závisí od aktivačnej energie, ktorá je potrebná na prekonanie energetickej bariéry pri tvorbe a rozpade prechodného komplexu hydrogenovaných skupín a katalyzátora [6, 7]. Pri nikelnatých katalyzátoroch je hodnota tejto energie nižšia pre komplexy uhlíkatých väzieb než pre komplexy karbonylových skupín, kým pri zinkových katalyzátoroch je to naopak [7]. Preto možno predpokladať, že so zinkovými katalyzátormi sa budú α,β -nenasýtené aldehydy selektívne hydrogenovať na nenasýtené alkoholy. Tieto hydrogenácie opísali L. Ch. Frejdlin a spolupracovníci [7—9]. Dali by sa využiť predovšetkým na prípravu a výrobu alylalkoholu z akroleínu a krotylalkoholu z krotónaldehydu.

Experimentálna časť

Použité látky a katalyzátory

Akroleín (z dovozu) sa destiloval v dusíkovej atmosfére; b. v. = 51,5—53 °C/742,1 torr, $d_4^{20} = 0,7220$ g/cm³, brómové číslo 276,5 g Br₂/100 g.

Krotónaldehyd (výrobok Východočeských chemických závodov, n. p., Synthesia, Semtín) sa pred použitím rektifikoval v dusíkovej atmosfére; b. v. = 101–103 °C/760 torr, $d_4^{20} = 0,8406$ g/cm³, $n_D^{20} = 1,4350$, brómové číslo 223,5 g Br₂/100 g, karbonylové číslo 765,0.

2-Etylhexén-2-al-1 sa pripravil aldolizáciou *n*-butyraldehydu; b. v. = 67–69 °C/19 torr, $d_4^{20} = 0,8506$ g/cm³, $n_D^{20} = 1,4520$; brómové číslo 119,8 g Br₂/100 g, karbonylové číslo 411,0.

Krotylalkohol sa pripravil podľa Meerveina—Ponndorfa z krotónaldehydu [10]; b. v. = 118–122 °C/759 torr, $d_4^{20} = 0,8514$, $n_D^{20} = 1,4270$, brómové číslo 221,7 g Br₂/100 g.

Etylhexanol-1 (z dovozu), predestilovaný; b. v. = 95–97 °C/27 torr, $d_4^{20} = 0,8341$ g/cm³, $n_D^{20} = 1,4310$.

n-Butyraldehyd sa vyrobil hydroformyláciou propylénu a predestiloval sa v dusíkovej atmosfére; b. v. = 74–75 °C/757,9 torr, $d_4^{20} = 0,8015$, $n_D^{20} = 1,3809$.

Elektrolytický vodík sa pripravil amalgámovou elektrolýzou chloridu sodného (CHZWP, n. p., Nováky); obsah kyslíka maximálne 0,1 % obj., ortuti maximálne 0,25 mg/m³ a vody 2–3 g/m³.

Zinočnato-hlinitý kovový skeletový katalyzátor sa pripravil vylúhovaním drviny zliatiny 48,70 % zinku a 51,55 % hliníka (spektrálne kvalitatívne stanovená meď, nikel, horčík, kremík a vápnik) o zrnitosti 1,2–2,0 mm s 3 % hydroxidom sodným pri 25–27 °C [7]. Vylúhovaním sa rozpustilo 85 % hliníka. Aktivovaná zliatina sa premyla destilovanou vodou do neutrálnej reakcie na fenoltaleín a uchovávala sa pod destilovanou vodou. Pre každú hydrogenáciu sa pripravil čerstvý katalyzátor. Hydrogenácie v kvapalnej fáze sa uskutočnili s práškovitým katalyzátorom, ktorý sa pripravil rovnakým spôsobom.

Raneyov nikel sa pripravil dvojnásobným vylúhovaním práškovitej zliatiny nikel—hliník o obsahu 51,2 % niklu s 30 % hydroxidom sodným. Vylúhovaná zliatina sa premyla destilovanou vodou do neutrálnej reakcie na fenoltaleín.

Pracovný postup

Kontinuitné hydrogenácie v plynej fáze sa robili v integrálnom reaktore o vnútornom priemere 12 mm, s náplňou katalyzátora 7 cm³. Reakčná zmes sa predhrievala na keramickej náplni v reaktore pred katalyzátorom. Teplota reaktora sa udržiavala temperovaním v triglykolovom kúpeli na požadovanej hodnote s presnosťou $\pm 0,8$ °C. Pred vlastnou hydrogenáciou sa katalyzátor sušil a aktivoval pri reakčnej teplote v prúde vodíka počas 3 hodín.

Hydrogenácie v kvapalnej fáze sa vykonali vo vysokotlakovom kývacom autokláve o obsahu 0,25 l, so 44 výkyvmi za minútu v uhle 60° od roviny. Teplota sa regulovala s presnosťou ± 1 °C.

Rýchlostné konštanty hydrogenácií v kvapalnej fáze sa vypočítali podľa kinetickej rovnice pre reakcie prvého poriadku z poklesu tlaku vodíka v hraniciach maximálne do 20 at pri jednom meraní.

Reakčné podmienky pre jednotlivé hydrogenácie sú uvedené v tab. 1 až 6.

Analytické metódy

Kvantitatívna analýza reakčných zmesí sa vykonala chromatografiou plyn—kvapalina. Kolóna o priemere 6 mm a dĺžke 300 cm sa naplnila pórovinou so 7 % polyetylén glykolidipátu. Nosným plynom bol vodík v množstve 300 cm³/hod. Ako detektor sa použila tepelnovodivostná cela. Teplota kolóny pri analýze hydrogenátov akroleínu a krotón-

aldehydu bola 80 °C a hydrogenátov 2-etylhexén-2-alu-1 130 °C. Pre kvantitatívne vyhodnotenie sa použila priama kalibrácia štandardmi.

Karbonylové číslo sa stanovilo oximačnou metódou, brómové číslo bromid-bromičnanovou metódou.

Výsledky a diskusia

Hydrogenáciou α,β -nenasýtených aldehydov (tab. 1) pri teplote okolo 120 °C v plynnej fáze a za atmosferického tlaku sme získali len príslušné nasýtené aldehydy a alkoholy. Nenasýtený alkohol nevzniká. Chromatografickú analýzu produktov ukazuje obr. 1. Na chromatograme *II* hydrogenátu krotónaldehydu nie je prítomný krotylalkohol. Pridaním krotylalkoholu do hydrogenátu sa objaví príslušný pik, ako vidieť na chromatograme *III*. Podobné

Tabuľka 1

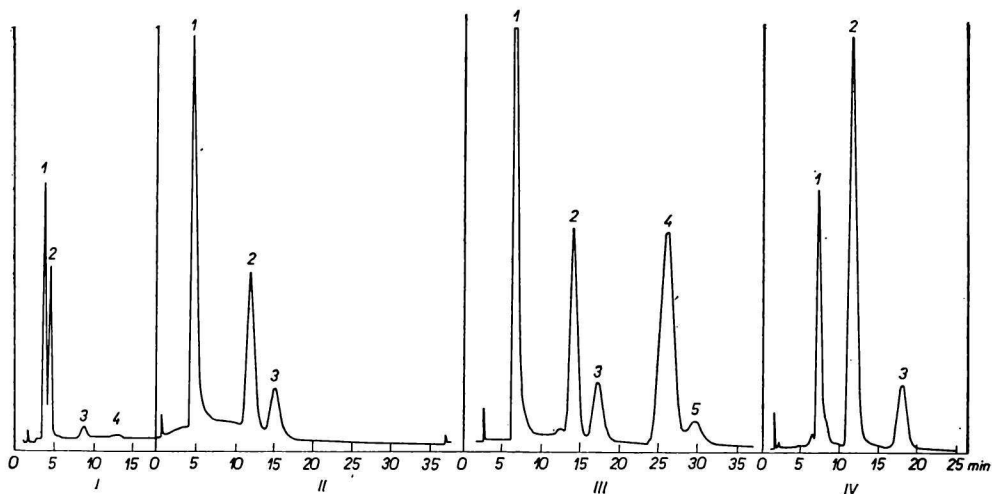
Hydrogenácia α,β -nenasýtených aldehydov na zinkovom kovovom skeletovom katalyzátore za atmosferického tlaku v plynnej fáze

Zlúčenina	Reakčná teplota (°C)	Mólový nadbytok H_2 v reakčnej zmesi	Kontakt-ný čas (s)	Zloženie produktu % váh.			
				nenasýtený		nasýtený	
				aldehyd	alkohol	aldehyd	alkohol
akroleín	120,2	15,8	0,61	28,3	stopy	58,5	1,1
krotónaldehyd	119,8	17,3	0,58	46,7	0	41,3	3,6
2-etyl-2-hexenal-1	120,4	18,8	0,49	54,5	0	25,0	14,0

Tabuľka 2

Hydrogenácia α,β -nenasýtených aldehydov na zinkovom kovovom skeletovom katalyzátore v kvapalnej fáze pri tlaku vodíka 200 at, 0,6 mólu aldehydu, 0,75 g hydrochinónu, 4,7 g katalyzátora, doba reakcie 60 minút

Zlúčenina	Reakčná teplota (°C)	Zloženie produktu % váh.			
		nenasýtený		nasýtený	
		aldehyd	alkohol	aldehyd	alkohol
akroleín	111,2	63,8	0	9,7	0
akroleín	170,0	Hydrogenácia nastala, produkt spolymerizoval			
krotónaldehyd	91,9	66,5	0	17,7	0
krotónaldehyd	149,5	10,3	0	68,3	1,1
2-etylhexén-2-al-1	110,0	Hydrogenácia nenastala			
2-etylhexén-2-al-1	169,8	64,6	0	28,0	stopy



Obr. 1. Chromatografická analýza produktov hydrogenácie α,β -nenasýtených aldehydov na zinkovom kovovom skeletovom katalyzátore za atmosferického tlaku v plynnej fáze. I. hydrogenácia akroleínu; II. hydrogenácia krotónaldehydu; III. produkt II s prídavkom krotylalkoholu; IV. hydrogenácia 2-etylhexén-2-alu-1.

1. nasýtený aldehyd; 2. α,β -nenasýtený aldehyd; 3. nasýtený alkohol; 4. nenasýtený alkohol; 5. neidentifikované nečistoty krotylalkoholu.

výsledky so zinkovým katalyzátorom ako pri hydrogenácii v plynnej fáze sme dosiahli aj pri hydrogenácii α,β -nenasýtených aldehydov v kvapalnej fáze pri tlaku vodíka 200 at (tab. 2).

Zinkový kovový skeletový katalyzátor má podstatne nižšiu aktivitu v porovnaní s bežnými katalyzátormi pre hydrogenáciu karbonylových zlúčenín, ako je napríklad Raneyova meď [11, 12]. So stúpajúcou molekulovou váhou aldehydu pri hydrogenácii v plynnej fáze klesá celkový obsah produktov hydrogenácie v hydrogenáte, najmä nasýtených aldehydov, pričom obsah nasýtených alkoholov sa mierne zvyšuje (tab. 1).

Ak sa porovnávajú naše výsledky hydrogenácie krotónaldehydu v plynnej fáze na zinkovom katalyzátore pri 60–100 °C (tab. 3) s výsledkami L. Ch. Frejdlina [8], ktoré sú uvedené v tab. 4, vidieť dobrú zhodu výsledkov, dosiahnutých pri stanovení aldehydov podľa karbonylových a brómových čísel (tab. 3), pri zanedbaní analytických chýb metód, najmä pri stanovení brómového čísla. Výsledky chromatografickej analýzy, ktoré udávajú celkový vyšší obsah aldehydov, ukazujú (tab. 3), že v hydrogenáte nie je prítomný krotylalkohol. So stúpajúcou teplotou rastie súčasne aj podiel vedľajších vyššievrúcich produktov v hydrogenáte.

Na vyhodnotenie selektivity hydrogenácie krotónaldehydu na krotylalkohol použil Frejdlin stanovenie karbonylového čísla a hydrogenáciu s Raneyovým

Tabuľka 3

Hydrogenácia krotónaldehydu na zinkovom kovovom skeletovom katalyzátore
za atmosferického tlaku pri teplote 60–100 °C

Reakčná teplota (°C)	Mólový nadbytok H ₂ v reakčnej zmesi	Kontakčný čas (s)	Zloženie produktu % váh. chromatografická analýza		Zloženie produktu % váh.	
			<i>n</i> -butyraldehyd	krotónaldehyd	aldehydy* podľa karbonylového čísla	aldehydy* podľa bromového čísla
60,3	19,3	0,80	20,5	75,0	89,5	87,7
80,1	18,9	0,82	21,1	70,2	87,5	88,9
100,5	21,0	0,81	26,7	62,0	75,5	77,1

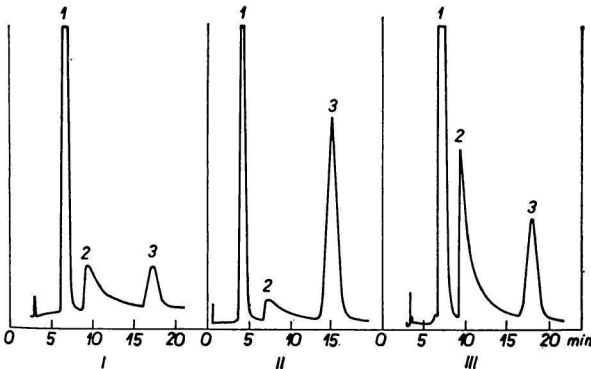
* Aldehyd ako krotónaldehyd.

Tabuľka 4

Hydrogenácia krotónaldehydu na zinkovom kovovom skeletovom katalyzátore
pri teplote 60–120 °C podľa L. Ch. Frejdlina [8]

Číslo pokusu	Reakčná teplota (°C)	Stanovené v hydrogenáte % váh.		Zloženie hydrogenátu % váh.		
		aldehydy* (oximačne)	nenасыtené látky* (hydrogenáciou)	krotónaldehyd	krotylalkohol	<i>n</i> -butyraldehyd
1	60	85,7	100,0	82	11	0
2	80	80,5	100,0	74	18	0
3	100	74,0	89,6	61	25	9
4	120	86,0	78,5	61	14	21

* Počítané na krotónaldehyd.



Obr. 2. Chromatografická analýza produktov hydrogenácie krotónaldehydu v 96 % etanole pri 20 °C v kvapalnej fáze s Raneyovým niklom.

I. pri 747 torr; II. produkt I s prídavkom *n*-butanolu; III. pri 5 at.

1. *n*-butyraldehyd; 2. neidentifikovaná zložka; 3. *n*-butanol.

niklom pri 20 °C, čím sa stanovoval nenasýtený alkohol [7]. Hydrogenácie krotónaldehydu v kvapalnej fáze s 5 % Raneyovho niklu pri atmosferickom tlaku a pri tlaku vodíka 5 at ukázali, že nie sú selektívne pre väzby C=C. Okrem kvantitatívnej hydrogenácie väzby C=C nastáva aj okolo 60 % hydrogenácia karbonylovej skupiny, a tým určená spotreba vodíka nie je ekvivalentná nenasýtenosti. Zložky a analýzu hydrogenátu na katalyzátore Raneyov nikl znázorňuje chromatogram na obr. 2.

Z našich výsledkov (tab. 1 až 3) vidieť, že v prípade α,β -nenasýtených aldehydov nepôsobí zinkový kovový skeletový katalyzátor ako selektívny hydrogenačný katalyzátor pre karbonylové skupiny pri zachovaní väzby C=C. Okrem prednostnej hydrogenácie nenasýtených uhlíkových väzieb môže sčasti nastať aj hydrogenácia karbonylovej skupiny.

Zinkový kovový skeletový katalyzátor má aj relatívne nízku aktivitu. Zistili sme, že jeho aktivita pri uchovávaní pod vodou za neprístupu vzduchu, ale aj pri používaní veľmi rýchle klesá (obr. 3). Konverzia krotónaldehydu na butyraldehyd pri hydrogenácii v plynenej fáze po 6 hodinách klesne takmer 22 krát, pričom *n*-butanol neobsahuje hydrogenát vôbec.

Tabuľka 5

Hydrogenácia krotónaldehydu v kvapalnej fáze pri počiatočnom tlaku vodíka 200 at s 10 % zinkového kovového skeletového katalyzátora v rozmedzí teplôt 90–150 °C

Reakčná teplota (°C)	Zloženie produktu % váh.			$\frac{1}{T} \cdot 10^3$ (°K ⁻¹)	$k \cdot 10^3$ (min ⁻¹)	log <i>k</i>
	krotónaldehyd	<i>n</i> -butyraldehyd	<i>n</i> -butanol			
91,9	66,5	17,7	0	2,74	4,8	—2,32
111,1	50,0	26,0	0	2,60	11,9	—1,92
127,4	21,5	51,8	0	2,49	25,9	—1,59
149,5	10,3	68,3	1,1	2,37	45,1	—1,35

Tabuľka 6

Hydrogenácia krotónaldehydu v kvapalnej fáze pri teplote 111,6 ± 0,3 °C a počiatočnom tlaku 200 at s 5–15 % váh. zinkového kovového skeletového katalyzátora

Zinkový katalyzátor % váh. na krotónaldehyd	Reakčná teplota (°C)	$k \cdot 10^3$ (min ⁻¹)
5	111,8	2,9
10	111,9	6,5
15	111,3	8,4

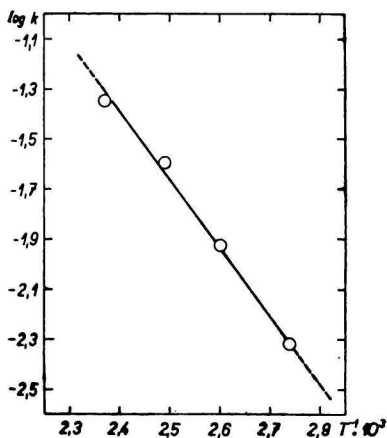
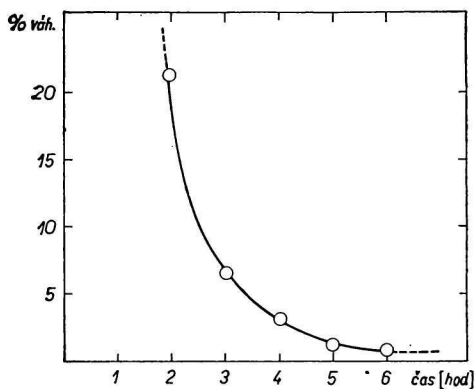
Hydrogenačnú rýchlosť a výťažok produktov možno pri používaní aj zinkového kovového skeletového katalyzátora so zvyšovaním teploty zväčšiť. Logaritmus rýchlostnej konštanty pri 200 at v kvapalnej fáze s 10 % zinkového katalyzátora v rozmedzí teplôt 90—150 °C lineárne stúpa (tab. 5, obr. 4).

Aktivačná energia hydrogenácie je $12,1 \pm 2,8$ kcal/mol.

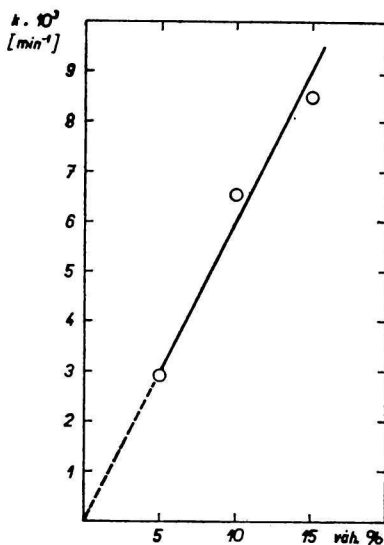
S množstvom zinkového katalyzátora a (v % váh.) sa rýchlostná konštantá hydrogenácie pri teplote okolo 111,5 °C lineárne zvyšuje (tab. 6, obr. 5)

Obr. 3. Pokles aktivity zinkového kovového skeletového katalyzátora v závislosti od času hydrogenácie krotónaldehydu v plynnej fáze pri teplote $69,5 \pm 1$ °C, kontaktom čase 0,9 sekúnd a mólovom nadbytku vodíka 14,1 v reakčnej zmesi.

% váh. *n*-butyraldehydu v hydrogenáte.



Obr. 4. Závislosť logaritmu rýchlostnej konštanty od prevrátenej hodnoty absolútnej teploty v rozsahu 90—150 °C a pri počiatocnom tlaku vodíka 200 at.



Obr. 5. Závislosť rýchlostnej konštanty hydrogenácie krotónaldehydu v kvapalnej fáze od množstva zinkového kovového skeletového katalyzátora pri teplote okolo 111,5 °C a počiatocnom tlaku 200 at.

přibližně podľa rovnice

$$k = 0,6 \cdot 10^{-3} a.$$

Zinkový kovový skeletový katalyzátor má nízku katalytickú aktivitu, keďže nemá schopnosť v dostatočnej miere chemisorbovať vodík a tvoriť s ním prechodné komplexy. Vonkajšie elektrónové obaly atómu zinku 3*p*, 4*s* sú vyplnené elektrónmi, v dôsledku čoho nemôžu prijímať elektróny atómu vodíka. Zinok a jeho zlúčeniny sú preto vhodné predovšetkým ako selektívne promótory iných veľmi aktívnych hydrogenačných katalyzátorov [1—4].

Chromatografické analýzy urobila M. Sojková pod vedením inž. A. Vanku, CSc., v chromatografickom oddelení Výskumného ústavu pre petrochémiu, Nováky.

ИЗУЧЕНИЕ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ α,β -НЕПРЕДЕЛЬНЫХ АЛЬДЕГИДОВ НА ЦИНКОВЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СКЕЛЕТАРНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Э. Ю. Мистрик, Й. Невидал, В. Махо

Научно-исследовательский институт петрохимии, Новáки

Изучалась селективность гидрогенизации α,β -непредельных альдегидов непрерывным методом в газовой фазе при температуре около 120° и атмосферном давлении на цинковом металлическом скелетарном катализаторе. При гидрогенизации образуется только предельный альдегид и спирт. Аналогично и при прерывной гидрогенизации в жидкой фазе при давлении водорода 200 атм образуется только предельный альдегид. Непредельные спирты в гидрогенизатах хроматографически не были идентифицированы. Цинковый скелетарный металлический катализатор при гидрогенизации быстро теряет активность, после 6 часов конверсия кротональдегида в *n*-бутиральдегид в 22 раза меньше.

Гидрогенизация кротональдегида в жидкой фазе при 200 атм с цинковым катализатором является реакцией 1. порядка, скорость в зависимости от температуры описывается уравнением Аррениуса, энергия активации гидрогенизации равна $12,1 \pm 2,8$ ккал/моль.

Preložila T. Dillingarová

BEITRAG ZUM STUDIUM DER HYDRIERUNG VON α,β -UNGESÄTTIGTEN ALDEHYDEN AN METALLISCHEN ZINK-SKELETTKATALYSATOREN

E. J. Mistrík, J. Nevydal, V. Macho

Forschungsinstitut für Petrochemie, Nováky

Es wurde die Selektivität der kontinuierlichen Hydrierung von α,β -ungesättigten Aldehyden in Gasphase bei einer Temperatur um 120 °C und Atmosphärendruck an metallischen Zink-Skelettkatalysatoren untersucht. Durch die Hydrierung entsteht nur ein gesättigter Aldehyd und Alkohol. In ähnlicher Weise bildet sich auch bei der

diskontinuierlichen Hydrierung in flüssiger Phase unter 200 at Wasserstoffdruck nur ein gesättigter Aldehyd. Ungesättigte Alkohole wurden in den Hydrierungsprodukten chromatographisch nicht identifiziert. Der metallische Zink-Skelettkatalysator verliert bei der Hydrierung rasch an Aktivität; nach 6-stündiger Konversion von Krotonaldehyd in *n*-Butyraldehyd wurde eine Aktivität bis von einem 22 mal niedrigeren Wert festgestellt.

Die Hydrierung von Krotonaldehyd in flüssiger Phase bei 200 at an dem untersuchten Zink-Katalysator ist eine Reaktion der ersten Ordnung; die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit entspricht der Arrheniusschen Gleichung und die Aktivierungsenergie der Hydrierung beträgt $12,1 \pm 2,8$ kcal/Mol.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Tuley W. F., Adams R., *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 3061 (1925).
2. Adams R., Garwey B. S., *J. Am. Chem. Soc.* **48**, 477 (1926).
3. Bray R. H., Adams R., *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 2101 (1927).
4. Rylander P. N., Himmelstein N., Kirloy M., *Technical Bull. Engelhard Industries Inc.* **4**, 49 (1963).
5. Blizňak N. V., Čerkajev V. G. v knihe *Katalitičeskije reakcii v židkoi faze*, 161. Izdatelstvo Akademii nauk Kazachskoj SSR, Alma-Ata 1963.
6. Balandin A. A., *Ž. obšč. chim.* **12**, 337 (1942).
7. Frejdlin L. Ch., Gorškov V. I., *Dokl. Akad. nauk SSSR* **131**, 1109 (1960).
8. Frejdlin L. Ch., Sultanov A. S., Abidova M. F., *Izv. Akad. nauk SSSR, Otd. chim. nauk* **1958**, 378.
9. Frejdlin L. Ch. v knihe *Problemy i kinetika kataliza X*, 189. Izdatelstvo Akademii nauk SSSR, Moskva 1960.
10. Marko M., Krasnec L., *Základy preparatívnej organickej chémie I*, 295. Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava 1960.
11. Mistrík E. J., Čs. pat. 101 695 (1961).
12. Mistrík E. J., Čs. pat. 105 827 (1962).

Do redakcie došlo 23. 2. 1966

Adresa autorov:

Inž. Edmund Juraj Mistrík, CSc., inž. Vendelín Macho, CSc., Výskumný ústav pre petrochémiu, Nováky.

Inž. Jozef Nevydal, Slovakoľarma, n. p., Hlohovec.