

PREMENY ACETÁLOV A ESTEROV ZA PODMIENOK OXOSYNTÉZY

V MACHO, M. MARKO, M. ČIHA

Výskumný ústav pre petrochémiu v Novákoch

Pri oxosyntéze *n*-butyraldehydu a izobutyraldehydu (v ďalšom *n*BA a *i*BA) z propylénu, kyslíčnika uhoľnatého a vodíka vznikajú okrem príslušných alkoholov ešte ďalšie látky, a to najmä následnými reakciami, ktoré vytvárajú tzv. vysokovrúci podiel. Tento pozostáva prevažne z acetálov, dehydratovaných aldolov, esterov a rozličných kondenzačných produktov butyraldehydov [1—3]. Z patentovej literatúry [4, 5] je známe, že vysokovrúce produkty z oxosyntézy možno sčasti opäť previesť na aldehydy pri teplote 150—450 °C alebo za prítomnosti katalyzátorov pri teplote 100—350 °C a tlaku 1—20 atm. Napríklad vysokovrúce produkty z oxonácie propylénu sa rozkladajú na hlinitokremičitanoch pri 230—240 °C. Za podobných podmienok, ale pri teplotách 375—600 °C možno pyrolyzovať acetály za odštiepenia príslušného alkoholu [4, 6, 7]. Ďalej je známe, že z acetálov a iných zlúčenín s éterickou väzbou pod tlakom vodíka a za prítomnosti vody a hydrogenačného katalyzátora pri teplote 100—200 °C vznikajú zlúčeniny obsahujúce hydroxylovú skupinu [8]. Takisto surové aldehydy z oxosyntézy možno zbaviť nielen rozpustených karbonylov kobaltu a železa, ale aj acetálov, a to účinkom vody pri teplote 100—250 °C [9]. Okrem toho z acetálov, podobne ako z nenasýtených alkoholov a ich derivátov, možno karbonyláciou kyslíčnikom uhoľnatým a za katalytického účinku karbonylov kobaltu a železa pri 150—300 °C získať produkty, ktoré sa dajú použiť ako plastifikátory, pracie alebo povrchove aktívne látky [10]. Pri oxonácii olefínov C₇ sa dokonca zistilo, že acetály vzniknuté z aldehydov a alkoholov C₈ sa za podmienok oxosyntézy takisto rozkladajú [11], pričom vznikajú nenasýtené étery. Z nich sa oxonáciou ďalej tvoria zlúčeniny, klasifikované ako oxo-éteralkoholy. Tieto možno tiež použiť na syntézu neionogénnych pracích prostriedkov [12]. Okrem toho je známe [13], že za podmienok jednostupňovej oxosyntézy oktanolov pri teplote 180—220 °C a dostatočnom tlaku syntézneho plynu na udržanie stability oktokarbonylu dvojkobaltu prebieha hydrogenolýza acetálov.

V tejto práci sa zaoberáme sledovaním premien acetálov a čiastočne i esterov za podmienok dvojestupňovej oxosyntézy, t. j. pri teplotách 120—170 °C. Získané výsledky sú dôležité nielen pre poznanie tvorby vedľajších produktov pri oxosyntéze butyraldehydov, ale aj pre objasnenie nami pozorovanej anomálie, keď pri použití butylalkoholov ako rozpúšťadla v diskontinuitných pokusoch so stúpajúcou teplotou nevzrastal alebo dokonca klesal obsah vysokovrúceho podielu [3].

Experimentálna časť

Pracovný postup

Do pollitrového trepacieho autoklávu sa dalo 30—50 g príslušného acetálu s obsahom 0,2—0,3 % váh. kobaltu vo forme oktokarbonylu dvojkobaltu, do toho prípadne známe množstvo destilovanej vody. Autokláv sa uzavrel a prefúkal vodíkom, aby sa odstránil vzduch. Potom sa do neho voviedol syntézny plyn približne do tlaku 130 atp. Za ustavičného pohybu sa autokláv pomocou odporového vinutia elektricky vyhrieval až na potrebnú reakčnú teplotu. Teplota sa merala termočlánkom umiestneným v strede autoklávu a regulovala sa na nastavenú teplotu padáčkovým regulátorom s presnosťou ± 3 °C. Tlak sa udržiaval pri 200 ± 5 atp dopĺňaním syntézneho plynu. Pokus sa ukončil obvykle po 60 minútach od dosiahnutia požadovanej reakčnej teploty a obsah autoklávu sa vypustil cez chladič a analyzoval sa. Z časti produktu sa diferenciálnou destiláciou oddelila frakcia s bodom varu do 125 °C, t. j. nízkovrúci podiel, ktorý sa zväžil a podrobil chromatografickej analýze. Kvantitatívne sa v ňom stanovoval obsah butyraldehydov a butylalkoholov. V jednom z pokusov sme chromatograficky identifikovali i ďalšie látky vznikajúce z acetálov za podmienok oxosyntézy.

Použité suroviny

Zmes kysličníka uhoľnatého a elektrolytického vodíka (syntézny plyn) v objemovom pomere 1 : 1 po prečistení obsahovala 0,3 % obj. kysličníka uhličitého a $0,04 \pm 0,01$ % obj. kyslíka.

Dusík (výrobok Moravských chemických závodov) obsahoval do 0,5 % obj. kyslíka.

Oktokarbonyl dvojkobaltu kryštalický, spektrálne čistý.

Izobutyrdiizobutylacetál o b. v. 87 °C/17 mm Hg; $n_D^{20} = 1,4080$; H₂O = 0,16 %; neobsahujúci aldehydy a alkoholy.

Butyrdiizobutylacetál s b. v. 203 °C/757 mm Hg; $n_D^{20} = 1,411$; H₂O = 0,03 %; jódové číslo 0,57.

Butyrdibutylacetál o b. v. 105—106 °C/15 mm Hg; $n_D^{20} = 1,4211$.

Izobutylbutyrát s b. v. 54 °C/17 mm Hg; $n_D^{20} = 1,4023$; H₂O = 0,20 % váh.

Výsledky a diskusia

Sledovali sme vplyv teploty a vody na rozklad acetálov za podmienok oxosyntézy. Výsledky vplyvu teploty na rozklad acetálov vidieť na obr. 1.

Z obr. 1 je zrejme, že pri reakčnej teplote 120 °C vznikne zo zmesi acetálov okolo 12 % nízkovrúceho podielu, pri 150 °C asi 28 % a pri 170 °C už 40 %.

V tab. 1 vidieť, ako prísada 10 % vody zvýši rozklad acetálov, zrejme spôsobený ich hydrolyzou na butyraldehydy a butylalkoholy.

Za účelom presného zistenia reakcií, ktorými nastáva rozklad acetálov z butyraldehydov a butylalkoholov za podmienok oxosyntézy, urobili sme pokusy pri teplote 150 °C s vodou i bez vody za prítomnosti 0,2 % váh. kobaltu vo forme oktokarbonylu dvojkobaltu a pri tlaku syntézneho plynu (v jednom prípade i dusíka) okolo 200 atp. Dosiahnuté výsledky sú uvedené v tab. 2.

Tabuľka 1

Premeny acetalov za podmienok oxosyntézy a za prídavku 10 % vody

Číslo pokusu	Acetál	Reakčná teplota °C	Koncentrácia Co, % váh.	Nízkoivrúci podiel, t. j. frakcia do 125 °C				
				z celkového produktu tvorí % váh.	Zloženie v % váh.			
					nBA	iBA	nBU	iBU
34	izobutyrdiizobutylacetál	150	0,2	57,5	0,0	15,3	0,0	56,25
37	zmes butyrdibutylacetálu s izobutyrdiizobutylacetálom (1 1)	149	0,3	55	2,2	3,2	28,2	37,1
39	butyrdiizobutylacetál	150	0,3	59	3,6	1,0	0,0	40,0
40	zmes butyrdibutylacetálu s izobutyrdiizobutylacetálom (1 1)	171,5	0,3	58	1,0	2,5	27,0	46,6

Poznámka: nBA, iBA = n-butyraldehyd, izobutyraldehyd; nEU, iEU = n-butyl alkohol, izobutylalkohol.

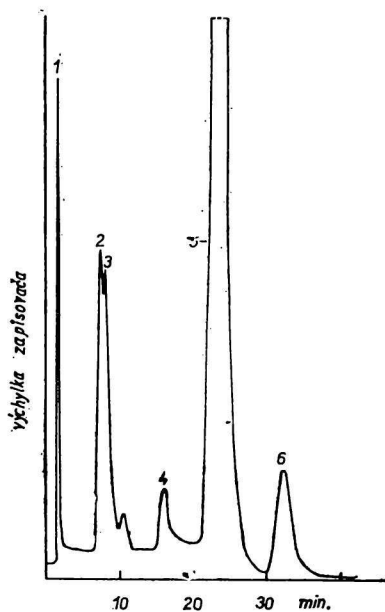
Tabuľka 2

Premeny izobutyrdiizobutylacetálu za rôznych reakčných podmienok

Číslo pokusu	Plyn	Reakčná doba v min.	Prídavok vody v % na acetál	Brómové číslo produktu	Nízkoivrúci podiel, t. j. frakcia do 125 °C		
					z celkového produktu tvorí % váh.	Zloženie v % váh.	
						iBA	iBU
33	CO + H ₂	60	0,0	4,3	17,5	—	41,0
34	CO + H ₂	60	10,0	1,6	57,5	15,3	56,2
35	N ₂	60	0,0	1,5	3,5	—	7,75
38	CO + H ₂	120	0,0	1,3	70	12,5	62,7

Z tab. 2 je zrejmé, že kým za podmienok oxosyntézy a prídavku 10 % vody sa za 60 minút rozloží 57,5 % izobutyrdiizobutylacetálu, bez vody sa rozloží 17,5 % a pod tlakom dusíka za inak rovnakých podmienok iba 3,5 %. Z týchto výsledkov, ako aj z analýzy nízkoivrúcich frakcií (t. j. frakcií do 125 °C; z produktu pokusu 38 sme kvalitatívne analyzovali frakciu až do 150 °C) sme zistili, že za prítomnosti vody je hlavnou reakciou hydrolyza izobutyrdiizobutylacetálu, ktorou vznikne izobutyraldehyd a izobutylalkohol. Ďalšou reakciou je hydrogenolýza na izobutylalkohol a diizobutyléter a konečne tepelný rozklad, pri ktorom sa tvorí izobutenylizobutyléter a izobutyl-

V nízkovrúcom podiele z rozloženého *izobutyrdiizobutylacetátu* za podmienok oxosyntézy (pokus 38 v tab. 2) sa nám podarilo (obr. 2) kvalitatívne dokázať *diizobutyléter*, *izobutenylizobutyléter*, *izobutyraldehyd* a *izobutylalkohol*. Na stanovenie sme použili chromatografickú metódu kvapalina—plyn [16] so 7 % polyetylénglykoladipátu na pórovine ako zakotvenej fáze v kolóne dlhej 3,6 m a s vodíkom ako nosným plynom pri teplote 80 °C. Zatiaľ pri použití 16,7 % polyetylénglykolu na Celite ako zakotvenej fáze pri teplote 110 °C sa nedá oddeliť *diizobutyléter* od *izobutyraldehydu*.



Obr. 2. Chromatogram rozdelenia nízkovrúceho podielu (frakcia do 150 °C) vzniknutého z *izobutyrdiizobutylacetátu* za podmienok oxosyntézy.

1. vzduch, 2. *diizobutyléter*, 3. *izobutyraldehyd*, 4. *izobutenylizobutyléter*, 5. *izobutylalkohol*, 6. *izobutyrdiizobutylacetál*.

Estery za podmienok oxosyntézy

Preskúšali sme aj chovanie esteru, a to *izobutylbutyrátu* za podmienok oxosyntézy (200 atp syntézneho plynu) pri teplote 150 °C, 0,2 % váh. kobaltu vo forme oktokarbonylu dvojkobaltu a dobe 60 minút. Zistili sme, že bez prídania vody nedochádza k rozkladu esteru. Ak sa však ako prísada použije 10 % vody na váhu esteru, za inak rovnakých podmienok nastáva čiastočná hydrolyza esteru. V našom prípade frakcia do 125 °C tvorila už 40 %. Keďže mechanizmus hydrolyzy esterov katalyzovanej kyselinami je dostatočne známy [17—19], nebudeme sa ním bližšie zaoberať.

Ďakujeme inž. M. Šingliarovi a M. Sojkovej za vykonanie chromatografických analýz.

Súhrn

Acetály sa za podmienok oxosyntézy nielen tvoria, ale sa súčasne aj rozkladajú, pričom hlavnými reakciami sú hydrolyza, hydrogenolýza a tepelný rozklad. Rýchlosť týchto reakcií lineárne stúpa v nami sledovaných

hraniciach od 120 °C do 170 °C. Kým pri 120 °C, tlaku 200 atp syntézneho plynu ($\text{CO} \quad \text{H}_2 = 1 \quad 1$) a 0,2—0,3 % kobaltu sa rozloží 12 % butyrdibutylacetálov, pri 150 °C sa rozloží 28 % a pri 170 °C už 40 %. Prídavkom vody sa zvýši rýchlosť rozkladu. Napríklad v prípade použitia *izobutyrdiizobutylacetátu*, ktorý sa vystaví vyššie uvedeným podmienkam oxosyntézy pri teplote 150 °C a 0,2 % kobaltu, získa sa po ukončení pokusu 17,5 % frakcie do 125 °C, s prídavkom 10 % vody a za inak rovnakých podmienok až 57,5 %. Avšak pri použití dusíka namiesto syntézneho plynu frakcia do 125 °C tvorí iba 3,5 %. Takto možno vzájomný pomer rýchlostí jednotlivých reakcií vyjadriť približným vzťahom:

$$\text{hydrolyza} \quad \text{hydrogenolyza} : \text{tepelný rozklad} = 16 \quad 5 \quad 1.$$

Vo frakcii do 150 °C, vzniknutej z *izobutyrdiizobutylacetátu*, chromatograficky sa identifikovali *izobutyraldehyd*, *diizobutyléter*, *izobutenylizobutyléter* a *izobutylalkohol*.

ПЕРЕМЕНЫ АЦЕТАЛОВ И ЭФИРОВ В УСЛОВИЯХ ОКСОСИНТЕЗА

V. MACHO, M. MARKO, M. ČIHA

Исследовательский институт для петрохимии в Новаках

Ацеталы в условиях оксосинтеза не только творятся, но одновременно и разлагаются, причем главными реакциями являются гидролиз, гидрогенолиз и термическое разложение. Скорость этих реакций равномерно увеличивается в границах исследованных нами условий от 120° до 170°. В то время как при 120° и давлении 200 атм. синтез газа ($\text{CO} \quad \text{H}_2 = 1 : 1$), 0,2—0,3 % кобальта раскладывается 12 % бутирдибутилацеталов, при 150° 28 % и при 170° уже 40 %. Придачей воды увеличивается скорость разложения. Так например, в случае применения *изобутирдиизобутил-ацетала*, который обрабатывается при вышеупомянутых условиях оксосинтеза при температуре 150° и 0,2 % кобальта, получается по окончании опыта 17,5 % фракции до 125°, при придаче 10 % воды при одинаковых условиях даже 57,5 %. Но при применении азота вместо синтез. газа фракция до 125° составляет только 3,5 %. Таким образом взаимное отношение скоростей отдельных реакций можно выразить приблизительно следующим выражением:

$$\text{гидролиз} \quad \text{гидрогенолиз} \quad \text{термическое разложение} = 16 \quad 5 \quad 1.$$

Во фракции до 150°, получившейся из *изобутирдиизобутилацетала*, были идентифицированы *изобутиральдегид*, *диизобутирэфир*, *изобутенилизобутилэфир* и *изобутиловый спирт*.

Поступило в редакцию 25. 8. 1961 г.

UMWANDLUNGEN VON ACETALEN UND ESTERN UNTER BEDINGUNGEN DER OXOSYNTHESE

V. MACHO, M. MARKO, M. ČIHA

Forschungsinstitut für Petrochemie in Nováky

Unter den Bedingungen der Oxosynthese erfolgt nicht nur Bildung von Acetalen, sondern sie zersetzen sich gleichzeitig, wobei als Hauptreaktionen Hydrolyse, Hydroge-

nolyse und thermische Zersetzung auftreten. Die Geschwindigkeit dieser Reaktionen steigt in den von den Autoren untersuchten Grenzen von 120—170 °C linear an. Während bei 120 °C und einem Druck von 200 atü des Synthesegases ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$), und 0,2—0,3 % Kobalt sich 12 % Butyrdibutylacetale zersetzen, zersetzen sich bei 150 °C 28 %, und bei 170 °C bereits 40 %. Durch Wasserzusatz erhöht sich die Zersetzungsgeschwindigkeit. So erhält man z. B. im Falle der Verwendung von *Iso*-butyrdiisobutylacetal, welches den obenangeführten Bedingungen der Oxosynthese bei einer Temperatur von 150 °C und 0,2 % Kobalt ausgesetzt wird, nach Beendigung des Versuchs 17,5 % der Fraktion bis 125 °C, bei Wasserzusatz und unter sonst gleichen Bedingungen bis zu 57,5 %. Bei Verwendung von Stickstoff anstelle von Synthesegas hingegen bildet die Fraktion bis 125 °C nur 3,5 %. Somit kann man das gegenseitige Verhältnis der Geschwindigkeiten der einzelnen Reaktionen mit folgender angenäherten Beziehung zum Ausdruck bringen:

$$\text{Hydrolyse} : \text{Hydrogenolyse} \quad \text{Wärmezerfall} = 16 : 5 : 1.$$

In der aus *Iso*butyrdiisobutylacetal, Fraktion bis 150 °C, entstandenen wurden chromatographisch *Iso*butyraldehyd, *Diisobutyl*äther, *Iso*butylisobutenyläther und *Iso*butylalkohol identifiziert.

In die Redaktion eingelangt den 25. 8. 1961

LITERATÚRA

1. Wender I., Sternberg G. W., Orchin M., *Kataliz v neftechimičeskoj i neftepererabatyvajuščej promyšlennosti*, Moskva 1959, 88. — 2. Rudkovskij D. M., Trifel A. G., Aleksejeva K. A., *Chim. promyšlennost*, No 8, 652 (1959). — 3. Macho V., Kandidátska dizertačná práca, Výskumný ústav pre petrochémiu, Nováky 1961, 24—46, 59. — 4. Habeshaw J., *Brit. patent* 709 570 (1954). — 5. Habeshaw J., Rae R., *NSR patent* 921 934 (1955). — 6. Hagemeyer H. J., Jr., Perry M. A., *USP* 2 759 979 (1956). — 7. *Brit. patent* 811 939 (1959). — 8. *Austrál. patent* 157 679 (1954). — 9. *NSR patent* 879 837 (1955); *C. A.* 50, 5019e (1956). — 10. Blaser B., Stein W., *NSR patent* 965 697 (1957).
11. Bartlett J. H., Kirshenbaum I., Muessig C. W., *Ind. Eng. Chem.* 51, 257 (1959). — 12. Rudkovskij D. M., *Polučeníje kislorodsoderžaščich produktov iz nepredeľnych uglevodorodov metodom oksosinteza i vtoričnych produktov na ich osnove*, Leningrad 1960, 18. — 13. Berty J., Oltay E., Markó L., *Chem. Techn.* 5, 283 (1957). — 14. Orchin M., v knihe: *Kataliz i katalizatory v organičeskoj chimii*, Moskva 1955, 156, 158. — 15. Reppe W., Kroeper H., Pistor H. J., Weissbarth D., *Ann.* 582, 87 (1953). — 16. Šingliar M., dosiaľ neuvverejnené. — 17. Marko M., *Organická chémia*, Bratislava 1955. — 18. Reutov O. A., *Teoretičeskije problemy organičeskoj chimii*, Moskva 1956, 293—295. — 19. Ingold C. K., *Otázky struktury a mechanismu v organické chemii*, Praha 1957, 693.

Do redakcie došlo 25. 8. 1961

Adresa autorov:

Inž. Vendelín Macho, C. Sc., prof. dr. inž. Miloš Marko, RNDr. Miloslav Čiha Nováky, Výskumný ústav pre petrochémiu.