

Hydroformylácia olefínov za prítomnosti α,β -nenasýtených aldehydov

V. MACHO

Výskumný ústav pre petrochémiu, Nováky

α,β -Nenasýtené aldehydy majú pravdepodobne v dôsledku tvorby pomerne stabilných komplexných zlúčenín s karbonylmi kobaltu inhibičný i retardačný účinok na hydroformyláciu. Pri ich obsahu nad 30 % na váhu propylénu je hydroformylácia prakticky neuskutočniteľná. Avšak pozitívny účinok majú najmä prímеси alkoholov, lebo reakciou s α,β -nenasýtenými aldehydmi sa ruší ich konjugovaný systém a tým sa znižuje alebo odstraňuje ich brzdiaci účinok.

Aldehydy, vznikajúce za podmienok hydroformylácie olefínov, aldolizujú, prípadne sa dehydratujú na príslušné α,β -nenasýtené aldehydy [1—3]. V produktoch hydroformylácie propylénu sme okrem iných zlúčenín identifikovali aj 2-etylhexén-2-al a 2-etyl-4-metylpentén-2-al [3, 4]. Pri štúdiu možnosti hydroformylácie krotónaldehydu sa zistilo [1, 5—7], že α,β -nenasýtené aldehydy i ketóny sa pri teplotách 100—125 °C len redukujú na príslušné aldehydy a ketóny a pri 160—185 °C sa už hydrogenujú na príslušné alkoholy. Ak sa však α,β -nenasýtené aldehydy prevedú na acetály, môžu sa hydroformylovať [1, 8, 9] podobne ako α,β -nenasýtené kyseliny [10—12] a alkoholy, najmä však ich estery [10, 13, 14]. Príčiny takéhoto vplyvu konjugácie, v dôsledku ktorej prebieha hydrogenácia dvojitej väzby pred hydroformyláciou alebo namiesto hydroformylácie, nepodarilo sa uspokojivo vysvetliť [1]. Objasnenie týchto otázok je nielen teoretický, ale aj pre prax zaujímavé, lebo umožňuje vysvetliť niektoré anomálie pri použití vysokovrúcich nehydrogenovaných produktov oxosyntézy ako rozpúšťadiel pre hydroformyláciu plyných olefínov [15]. Zaujímavé môže byť aj porovnanie účinku konjugovaných diolefínov [16] a α,β -nenasýtených aldehydov ako ďalších konjugovaných zlúčenín na hydroformyláciu propylénu.

V tejto práci preto skúmame kvantitatívne závislosti vplyvu α,β -nenasýtených aldehydov na hydroformyláciu propylénu a pokúšame sa vysvetliť spomenuté i ďalšie javy.

Experimentálna časť

Použité látky

2-Etylhexén-2-al, b. v. 71,0 — 71,2 °C/20 torr; $d_4^{20} = 0,8520$ g/cm³; $n_D^{20} = 1,4520$; čistota vypočítaná z brómového čísla je 95,8 % a z karbonylového čísla 97,2 %. Chromatograficky sa však nezistila prítomnosť inej látky.

Krotónaldehyd, b. v. 101—104 °C/748 torr; $n_D^{20} = 1,4379$; čistota vypočítaná z brómového čísla je 98,0 % a z karbonylového čísla 97,3 %. Obsah vody je 1,3 % váh.

n-Butanol (Lachema) čistoty p. a.

Ostatné látky sme už špecifikovali [17, 18].

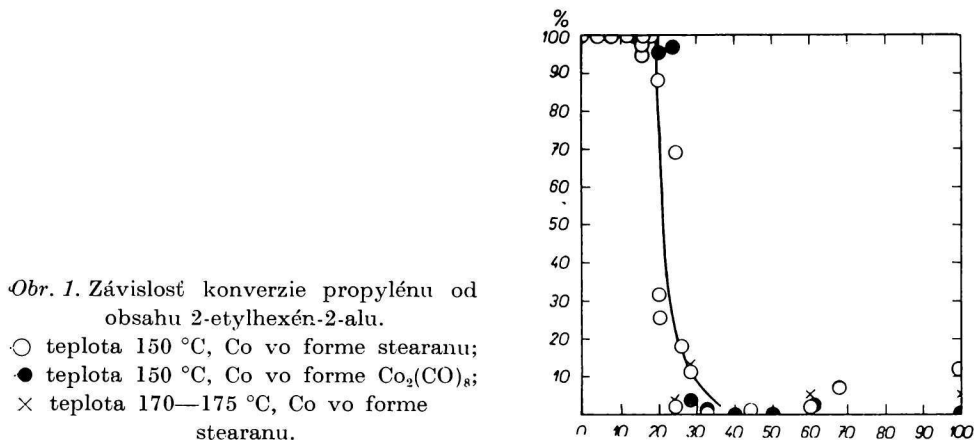
Pracovný postup

Do pollitrového autoklávu z nehrdzavejúcej ocele sa dalo skúmané množstvo α,β -nenasýteného aldehydu, prípadne aj *n*-butanolu a toluén sa dovážil do 25 g, ďalej 0,05 g kobaltu vo forme stearanu kobaltnatého alebo oktokarbonylu dvojkobaltu. Po uzavretí autoklávu a odstránení vzduchu sa navážilo 25—26 g propylénu a voviedol sa syntézny plyn ($\text{CO} : \text{H}_2 = 1 : 1$) do tlaku 145 at. Po dosiahnutí reakčnej teploty 150 alebo 170 až 175 °C bol celkový tlak v autokláve 220—240 at. Za začiatok merania sa zvolil okamih dosiahnutia zvolenej reakčnej teploty. Teplota i tlak sa zaznamenávali v 5 až 15 minútových intervaloch. Keď prestal pokles tlaku, dopustil sa syntézny plyn asi na 200 at a pokračovalo sa v meraní dotiaľ, kým sa ďalšie klesanie tlaku nezastavilo. Doba pokusov v závislosti od reakčnej rýchlosti bola obvykle 2 až 8 hodín. Po vychladnutí autoklávu sa konverzia propylénu na produkty hydroformylácie vypočítala z váhy získaného produktu.

Priebeh pokusov sa sledoval zo spotreby syntézneho plynu, prejavujúcej sa poklesom tlaku. Tlak p_0 (pre teplotu 0 °C) sa vypočítal z nameraných hodnôt tlaku podľa stavovej rovnice ideálnych plynov. Zanedbala sa kompresibilita, tlak spôsobený propylénom (kritická teplota propylénu je 92 °C) i rozpúšťadlami a zväčšovanie objemu kvapalnej fázy v dôsledku tvorby butyraldehydov, pretože ide o porovnanie priebehu reakcií za daných podmienok.

Výsledky a diskusia

Ako modelový α,β -nenasýtený aldehyd sme najprv preskúmali 2-etylhexén-2-al, ktorý sa nachádza v produktoch a najmä v destilačných zvyškoch produktov hydroformylácie propylénu. Výsledky vplyvu 2-etylhexén-2-alu na konverziu propylénu pri teplote 150 °C a 170—175 °C vidieť na obr. 1, z ktorého je zrejмый jednak náhly pokles konverzie asi od koncentrácie 20 % 2-etylhexén-2-alu na váhu propylénu, jednak to, že od obsahu 30 % váh. hydroformylácia prakticky neprebíha, a to nezávisle od formy použitého katalyzátora. Táto ovplyvňuje výsledky v podstate len okolo 25 % 2-etylhexén-2-alu (hra-

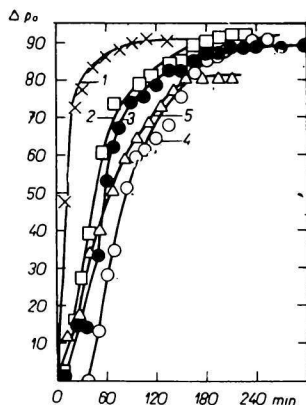


ničná koncentrácia). Avšak prítomnosť 2-etylhexén-2-alu aj v množstvách pod 20 % váh. má vplyv na rýchlosť hydroformylácie (obr. 2).

Na obr. 2 vidieť retardačný a čiastočne inhibičný účinok 2-etylhexén-2-alu. Okrem toho kým kinetiku referenčného pokusu možno vyjadriť rovnicou prvého poriadku a pre rýchlostnú konštantu za uvedených podmienok platí $k = 6,5 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, priebeh ostatných pokusov v podstate nevyhovuje rovnici prvého poriadku. To nasvedčuje, že buď prebiehajú aj simultánne reakcie, alebo sa otravuje vlastný hydroformylačný katalyzátor. Ako vyplýva aj z výsledkov na obr. 1, rozhodujúcim činiteľom je katalyzátor, lebo simultánne reakcie, spojené so spotrebou aspoň jednej zo zložiek syntézneho plynu (hydrogenácia 2-etylhexén-2-alu na 2-etylhexanal), sú v porovnaní s účinkom otravy katalyzátora zanedbateľné.

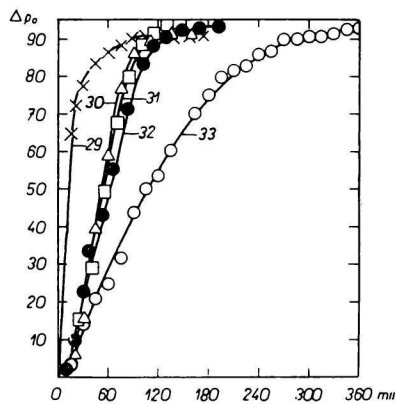
Za účelom širšieho preskúmania platnosti našich pozorovaní, že α, β -nenасыtené aldehydy majú retardačný účinok na hydroformyláciu, resp. pri veľkom obsahu ju prakticky znemožňujú, preskúšali sme vplyv krotónaldehydu. Dosiahnuté výsledky sme zhrnuli v tab. 1 a niektoré z nich sme znázornili na obr. 3.

Z týchto výsledkov vidieť, že podobne ako 2-etylhexén-2-al aj krotónaldehyd má retardačný účinok na hydroformyláciu. Vo váhovom vyjadrení množstva



Obr. 2. Kinetika hydroformylácie propylénu pri teplote $150 \pm 2^\circ \text{C}$ v závislosti od množstva pridaného 2-etylhexén-2-alu a za použitia kobaltu vo forme stearanu kobaltnatého.

1. bez 2-etylhexén-2-alu (referenčný); 2. pridané 8 % 2-etylhexén-2-alu; 3. pridané 12 % 2-etylhexén-2-alu; 4. pridané 16 % 2-etylhexén-2-alu; 5. pridané 20 % 2-etylhexén-2-alu/propylén a Co vo forme $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.



Obr. 3. Priebeh hydroformylácie propylénu v závislosti od množstva pridaného krotónaldehydu.

29. bez krotónaldehydu (referenčný) a Co vo forme stearanu; 30. 8,8 % váh. krotónaldehydu a Co vo forme stearanu; 31. 10 % váh. krotónaldehydu a Co vo forme stearanu; 32. 16 % váh. krotónaldehydu a Co vo forme $\text{Co}_2(\text{CO})_8$; 33. 20 % váh. krotónaldehydu a Co vo forme $\text{Co}_2(\text{CO})_8$.

Tabuľka 1

Vplyv krotónaldehydu na hydroformyláciu propylénu pri teplote $150 \pm 2^\circ\text{C}$

Obsah krotónaldehydu, % váh./propylén	Forma použitého katalyzátora	Konverzia propylénu (%)	Doba hydroformylácie		
			inhibičná doba (min.)	doba vlastnej hydroformylácie (hod.)	celková doba pokusu (hod.)
0,0*	stearan kobaltnatý	úplná	0	1	1 1/2
8,8	stearan kobaltnatý	úplná	10	1 1/2	4
10	stearan kobaltnatý	úplná	10	2	3 1/2
16	stearan kobaltnatý	0	—	—	11 1/4
20	stearan kobaltnatý	0	—	—	8
56	stearan kobaltnatý	0	—	—	4
60	stearan kobaltnatý	0	—	—	8
16	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	úplná	0	2 1/4	3 1/4
20	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	úplná	0	3 1/4	5
40	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	0	—	—	8
100	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	0	—	—	8

* Poznámka: V tomto pokuse sa ako rozpúšťadlo použil *n*-butanol p. a.

krotónaldehydu je jeho účinok v porovnaní s 2-ethylhexén-2-alom pochopiteľne vyšší. Z tab. 1 vidieť rozdiel v účinku 16—20 % krotónaldehydu v závislosti od formy katalyzátora. Kým pri použití oktokarbonylu dvojkobaltu, dokonca aj pri 20 % krotónaldehydu hydroformylácia propylénu prebehne s úplnou konverziou, zatiaľ ani pri 16 % krotónaldehydu, ale použitie kobaltu vo forme stearanu kobaltnatého sa za 11 hodín nezačne. Tento účinok sa do určitej miery podobá vplyvu formy katalyzátora na inhibičnú dobu za prítomnosti konjugovaných diolefinov [16] alebo acetylenických zlúčenín [18].

Na obr. 3 vidieť zreteľne retardačný účinok krotónaldehydu aj v pokusoch, v ktorých sa dosiahla úplná konverzia propylénu. Retardačný účinok uvedených α,β -nenasýtených aldehydov zrejme spočíva v ich reakcii s katalyticky aktívnymi karbonylmi na katalyticky neúčinné komplexné zlúčeniny.

Zistili sme, že dokonca pri teplote miestnosti a za neprístupu vzduchu reaguje napríklad oktokarbonyl dvojkobaltu s 2-ethylhexén-2-alom a krotónaldehydom. Pri teplote okolo 25°C a za ustavičného miešania počas 10 až 15 minút v prostredí spomenutých α,β -nenasýtených aldehydov (v množstvách 10 g α,β -nenasýteného aldehydu a 0,1 g oktokarbonylu dvojkobaltu) uvoľní 1 mól oktokarbonylu dvojkobaltu až 6 mólov kyslíčnika uhoľnatého za tvorby komplexnej zlúčeniny ružovohnedého sfarbenia. Jej infračervené absorpčné spektrum v krotónaldehyde pri uvedenej koncentrácii, zaznamenané pomocou dvojlúčového spektrografu UR 10 (0,10 mm kvety z NaCl) v oblasti 1800 až 200 cm^{-1} , vykazuje absorpčné maximá (v zátvorke sú uvedené percentá absorpcie) pri vlnočtoch $\approx 1890\text{ cm}^{-1}$ (91 %), 1967 cm^{-1} (67 %), 2040 cm^{-1} (44 %), 2060 cm^{-1} (22 %). Za inak rovnakých podmienok, ale za použitia *n*-hexánu ako rozpúšťadla (inertné rozpúšťadlo) sa uvoľní sotva 1 mól kyslíčnika uhoľnatého a asi za 1 hodinu sa uvoľnia 2 móly za tvorby

trikarbonylu kobaltu. Podobne sme sa pokúsili pripraviť komplexné zlúčeniny 2-etylhexén-2-alu s karbonylmi kobaltu za tlaku syntézneho plynu asi 200 at, pri teplote okolo 20 °C i 150 °C. Ich infračervené absorpčné spektrá neboli však identické, čo poukazovalo buď na zmes komplexných zlúčenín, alebo na ich nestále zloženie. Na infračervenom absorpčnom spektre komplexnej zlúčeniny oktokarbonylu dvojkobaltu s 2-etylhexén-2-alom pripravovanej 1 hodinu pri 20 °C boli absorpčné maximá pri vlnôčtoch $\bar{\nu}$ 1860 cm⁻¹ (61 %), 1950 cm⁻¹ (79 %), 2035 cm⁻¹ (94 %), 2070 cm⁻¹ (92 %) a 2110 cm⁻¹ (19 %). Po troch hodinách od dosiahnutia teploty 150 °C zostali absorpčné maximá pri vlnôčtoch $\bar{\nu}$ 1950 cm⁻¹ (94 %) a 2020 cm⁻¹ (82 %).

Predpokladáme, že tieto komplexné zlúčeniny sú v rovnováhe s katalyticky aktívnymi karbonylmi. Nasvedčujú tomu aj naše pozorovania, že pri hraničných koncentráciách α,β -nenасыtených aldehydov sa pokles tlaku za inak rovnakých podmienok skončil pri vyššom tlaku (dosiahla sa nižšia konverzia) než pri pokusoch bez prídavku spomenutých aldehydov. Treba poznamenať, že parciálny tlak kyslíčnika uhoľnatého bol vo všetkých prípadoch dostatočný na udržanie stability oktokarbonylu dvojkobaltu. Predpokladáme, že pri vyššom tlaku kyslíčnika uhoľnatého tento vytláča z komplexnej zlúčeniny α,β -nenасыtený aldehyd za tvorby katalyticky aktívnych karbonylov.

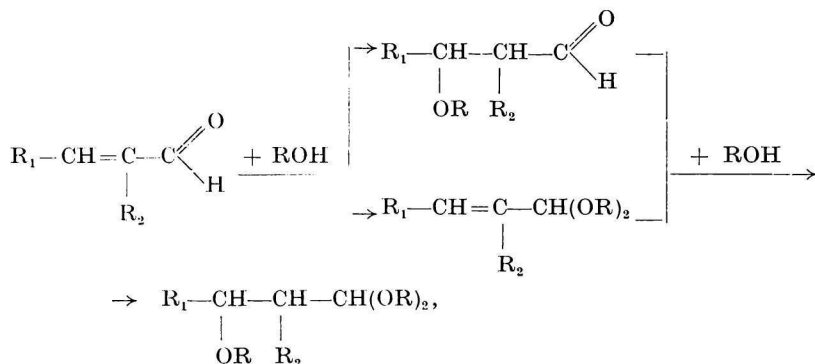
Z výsledkov v tab. 2 vidieť, ako sa chovali α,β -nenасыtené aldehydy za prítomnosti 0,2 a 0,8 % váh. kobaltu, pridaného vo forme kryštalického oktokarbonylu dvojkobaltu, pri teplote okolo 150 °C a tlaku syntézneho plynu 220 — 120 at. V pokusoch 22 a 23 bol v reakčnom prostredí prítomný aj propylén.

Výsledky v tab. 2 poukazujú jednak na značnú stálosť α,β -nenасыtených aldehydov za podmienok hydroformylácie, jednak na neschopnosť ich hydroformylácie. V skutočnosti sa iba hydrogenujú, pričom prednostne sa hydrogenuje dvojité väzba C=C pred C=O, čo je tiež v súhlase s dávnejšími pozorovaniami iných autorov [1, 5—7]. Avšak pokles brómového čísla mohol byť zavinený aj alkoxyáciou [19—21] α,β -nenасыteného aldehydu. Na rozdiel od konjugovaných diolefinov, v ktorých za hydroformylačných podmienok jedna dvojité väzba sa hydrogenuje a druhá sa hydroformyluje, v prípade α,β -nenасыtených aldehydov dvojité väzba C=O sa v podstate iba hydrogenuje, hoci nemožno vylúčiť aj čiastočnú hydroformyláciu na príslušné mravčany, podobne ako zistili L. Markó a P. Szabó [22] pri hydroformylácii nasytených aldehydov. Napokon v nemalej miere je možná aj jej acetalizácia tvoriacimi sa alkoholmi. O priebehu týchto reakcií svedčí vysoké esterové číslo (56,6 mg KOH/g) v produkte z pokusu 24 (na rozdiel od pokusov 22 a 23 bolo v reakčnom prostredí 0,8 % váh. kobaltu), ako aj vysoký obsah (% CHO 2,49) viazaných aldehydov. Z týchto výsledkov analýz, ako aj z výsledkov uvedených v tab. 2 vychádza, že v produkte je 42 % váh. 2-etylhexanolu (chromatograficky sa zistilo len 37 %), 13 % 2-etylhexanalu, 31 % acetálov C₂₄ a 16 % esterov,

počítané ako mravčany. Chromatograficky sa nezistila prítomnosť 2-etylhexén-2-alu. Na chromatograme boli okrem vlny 2-etylhexanolu ešte dve ďalšie, ktoré sme bližšie neidentifikovali.

S ohľadom na priaznivý vplyv alkoholov na hydroformyláciu za prítomnosti konjugovaných diolefinov [23], ako aj na možnosti acetalizácie α,β -nenasýtených aldehydov, prípadne ich alkoxylicácie a tým porušovanie konjugovaného systému preskúšali sme vplyv butanolu na hydroformyláciu propylénu za prítomnosti 2-etylhexén-2-alu. Dosiahnuté výsledky sme zhrnuli v tab. 3.

Z týchto výsledkov vidieť, že aj pri takých množstvách 2-etylhexén-2-alu, keď hydroformylácia neprebíha, pridaním *n*-butanolu po určitej inhibícii sa reakcia začne. Je pravdepodobné, že počas inhibičnej doby reagujú alkoholy s α,β -nenasýtenými aldehydmi podľa tejto schémy:



kde $R_1, R_2 =$ alkyl alebo H.

Pre začatie hydroformylácie stačí, aby prebehla buď alkoxylácia, alebo acetalizácia, čím sa odstráni konjugovaný systém, umožňujúci tvorbu stabilných komplexných zlúčenín s katalyticky aktívnymi karbonylmi kobaltu.

V tab. 3 je uvedený aj pokus 35, v ktorom sa ako rozpúšťadlo použili vysokovrúce nehydrogenované produkty, a pokus 36, v ktorom sa modelove namiešali 2-etylhexén-2-ol a *n*-butanol v takom pomere, aby to zodpovedalo brómovému číslu a % OH vysokovrúcich produktov. Reakčná rýchlosť v tomto prípade bola ešte niečo vyššia než pri použití vysokovrúcich nehydrogenovaných produktov ako rozpúšťadla.

Pre úplnosť sme ešte preskúmali vplyv množstva katalyzátora pri stálej teplote 150 °C a za prítomnosti 24 % váh. 2-etylhexén-2-alu (na propylén). Zistili sme, že pri obsahu 0,1 % váh. kobaltu vo forme stearanu kobaltnatého sa hydroformylácia propylénu začala po 5 hodinovej inhibícii a skončila sa po ďalších 4 hodinách, avšak pri obsahu 0,4 % váh. kobaltu sa začala už po 40 minútach a skončila sa za ďalších 100 minút.

Napokon ak porovnáваме vplyv α,β -nenasýtených aldehydov s výsledkami

Tabuľka 2

Premeny α,β -nenasýtených aldehydov za hydroformylačných podmienok

Výsledky chemických analýz	Číslo pokusu						
	22		23		24		
	Krotónaldehyd pred pokusom	Po 8. hod. pokusu	2-Etylhexén-2-al pred pokusom	Po 4. hod. pokusu	2-Etylhexén-2-al pred pokusom	Po 3. hod. pokusu	Po 6. hod. pokusu
% váh. Co v surovine vo forme $\text{Co}(\text{CO})_8$	0,2	—	0,2	0,18	0,8	—	—
Brómové číslo (g Br_2 /100 g)	223,3	203,6	121,3	43	121,3	3,3	2,2
Obsah aldehydov (% CHO)	40,3	36,2	22,4	17,6	22,4	2,8	0,3
Obsah alkoholov (% OH)	0	0	0	0	0	0,6	5,5

vplyvu konjugovaných diolefínov [16] na hydroformyláciu, vidíme, že α,β -nenasýtené aldehydy majú takmer o poriadok menší inhibičný účinok, avšak na rozdiel od diolefínov spôsobujú retardáciu hydroformylácie. Súvisí to pravdepodobne s odlišnosťou konjugovaného systému v α,β -nenasýtených aldehydoch, aj keď reakčný mechanizmus môže byť analogický ako v prípade konjugovaných diolefínov.

Záver

Diskontinuitnými pokusmi hydroformylácie propylénu, uskutočňovanými obvykle pri 150 °C a 0,2 % váh. kobaltu, jednoznačne sa zistil inhibičný i retardačný účinok α,β -nenasýtených aldehydov tým, že vytvárajú stabilné komplexné zlúčeniny s katalyticky aktívnymi karbonylmi kobaltu. Obzvlášť výrazne sa tento vplyv prejavuje od koncentrácie 20 % váh. na propylén. Nad 30 % je hydroformylácia prakticky neuskutočniteľná. Pozitívny účinok majú však najmä prímеси alkoholov, lebo reakciou (acetalizácia, prípadne alkoxylicia) s α,β -nenasýtenými aldehydmi rušia ich konjugovaný systém a tým znemožňujú existenciu spomenutých komplexných zlúčenín. Preukázala sa aj možnosť použiť vysokovrúce nehydrogenované produkty ako rozpúšťadlá pre hydroformyláciu propylénu vtedy, ak okrem malého množstva α,β -nenasýtených aldehydov obsahujú tiež alkoholy v takom množstve, aby bol v nich pomer % váh. OH/brómové číslo $\geq 0,15$.

Tabuľka 3

Hydroformylácia propylénu za prítomnosti 2-etylhexén-2-alu
a *n*-butanolu, pri teplote 150 °C a koncentrácii 0,2 % kobaltu
na váhu propylénu

Číslo pokusu	Obsah 2-etylhexén-2-alu na propylén (% váh.)	Obsah <i>n</i> -butanolu na propylén (% váh.)	Forma použitého kobaltového katalyzátora	Konverzia propylénu (%)	Doba hydroformylácie			Prítomnosti alkoholu a α,β -nenасыtenému aldehydu zodpovedá		
					inhibičná doba (min.)	doba vlastnej hydroformylácie (hod.)	celková doba pokusu (hod.)	brómové číslo	váh. % OH	% OH / bróm. č.
35			stearan kobaltnatý	úplná	10	2	3 1/4	20,6	3,45	0,167
36	16,4	13,6	stearan kobaltnatý	úplná	10	3/4	1 3/4	20,7	3,1	0,15
37	60	40	stearan kobaltnatý	úplná	75	6 1/4	8 1/4	75,9	9,2	0,12
38	60	0	stearan kobaltnatý	2	—	—	8	75,9	0	—
39	44	8	stearan kobaltnatý	2	—	—	6	55,7	1,84	0,033
40	16	0	stearan kobaltnatý	93	360	4 1/2	10 1/2	24,3	0	—
41	16	4	stearan kobaltnatý	úplná	60	3	5 3/4	24,3	0,92	0,038
42	32	0	Co ₂ (CO) ₈	0	—	—	7	40,5	0	—
43	32	8	stearan kobaltnatý	98	195	3 1/4	7	40,5	1,84	0,045
44	45,6	8	Co ₂ (CO) ₈	0	—	—	8	57,7	1,84	0,045

* Poznámka: Ako rozpúšťadlo sa použili vysokovrúce produkty, frakcia s b. v. od 130 °C/760 torr do 180 °C/20 torr;

brómové číslo = 20,6 g Br₂/100 g; % CHO = 6,41; % OH = 3,45; d_4^{20} = 0,8588 g/cm³; n_D^{20} = 1,4300.

ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ В ПРИСУТСТВИИ α,β -НЕНАСЫЩЕННЫХ АЛЬДЕГИДОВ

В. Махо

Научно-исследовательский институт петрохимии, Новаци

Прерывными опытами гидроформилирования пропилена в присутствии 2-этилгексен-2-аляили кротонового альдегида в растворителе было найдено их действие как ингибиторов и как замедлителей. Например, при 150° и 0,2% кобальта, от концентрации 20% 2-этилгексен-2-ала на вес пропилена происходит понижение конверсии, а от 30% гидроформилирование уже практически не происходит. При этом каталитически активные карбонилы взаимодействуют с α,β -ненасыщенными альдегидами, образуя неактивные комплексные соединения. При повышенном содержании кобальта (0,8% весовых) в приведенных условиях происходит постепенное исчезновение α,β -ненасыщенных альдегидов, особенно при гидрогенизации, с образованием насыщенных альдегидов или даже спиртов.

Действие α,β -ненасыщенных альдегидов как ингибиторов и замедлителей понижается не только с повышением температуры и количества катализатора, а, главным образом, от присутствия примеси спиртов, которые с ними взаимодействуют, ликвидируя сопряженную систему. Если в растворителе олефинов для гидроформилирования присутствуют небольшие количества α,β -ненасыщенных альдегидов, то необходимо, чтобы в нем также находились и спирты хотя бы в отношении % вес ОН/бромное ч. $\geq 0,15$.

Preložila T. Dillingerová

HYDROFORMYLIERUNG DER OLEFINE IN GEGENWART α,β -UNGESÄTTIGTER ALDEHYDE

V. Macho

Forschungsinstitut für Petrochemie, Nováky

Durch diskontinuierliche Versuche der Hydroformylierung des Propylens in Gegenwart von 2-Äthylhexen-2-al oder Crotonaldehyd im Lösungsmittel wurde deren Inhibitions- und Verzögerungswirkung festgestellt. Bei einer Temperatur von 150 °C und bei 0,2 % Kobaltgehalt tritt bei der Konzentration des 2-Äthylhexen-2-als (auf den Propylengehalt bezogen) von 20 %, eine Abnahme der Umsetzung ein, und bei 30 % wird die Hydroformylierung praktisch zum Stillstand gebracht. Die katalytisch aktiven Carbonyle verbinden sich nämlich mit den α,β -ungesättigten Aldehyden zu unwirksamen Komplexverbindungen. Bei einem höheren Kobaltgehalt (0,8 Gew. %) erfolgt unter den angeführten Bedingungen allmählich eine Umwandlung des α,β -ungesättigten Aldehyds, besonders durch Hydrierung, unter Bildung eines gesättigten Aldehyds bzw. Alkohols.

Die Verzögerungs- und Inhibitionswirkung der α,β -ungesättigten Aldehyde verringert sich nicht nur durch die Erhöhung der Temperatur und des Katalysatorgehaltes, sondern hauptsächlich durch die Beimengung von Alkoholen, die mit den Aldehyden unter

Zerstörung des konjugierten Systems reagieren. Befindet sich in dem für die Hydroformylierung bestimmten Lösungsmittel eine geringe Menge von α,β -ungesättigten Aldehyden, so ist auch ein Alkoholgehalt im Verhältnis % OH/Bromzahl $\geq 0,15$ erforderlich.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Wender I., Sternberg G. W., Orchin M., *Kataliz v neftechimickésoj i neftepererabatyvajuščej promyšlennosti*, 88—92. Gostoptechizdat, Moskva 1959.
2. Rudkovskij D. M., Trifeľ A. G., Aleksejeva K. A., *Chim. promyšlennost*, No 8, 652 1959.
3. Macho V., *Kandidátska dizertačná práca*, 24—46. Chemická fakulta SVŠT, Bratislava 1961.
4. Macho V., *Chem. průmysl* **12/37**, 240 (1962).
5. Adkins H., Krsek G., *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 3051 (1949).
6. Wender I., Levine R., Orchin M., *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4375 (1950).
7. Orchin M. v sborníku *Kataliz, katalizatory organičeskich reakcij*, 155—159. Izdatel'stvo inostrannoj literatury, Moskva 1955.
8. Pino P., *Gazz. chim. ital.* **81**, 625 (1951); *Chem. Abstr.* **46**, 7079c (1952).
9. Habeshaw J., Geach Ch. J., Anglo-Iranian Co. Ltd., Brit. pat. 702 206 (1954).
10. Pino P., Piacenti F., Mantica E., *Chim. è Ind.* **38**, 34 (1956).
11. Mistrík E. J., Čs. pat. 106 533 (1962).
12. Martin J. C., Hasek R. H., Eastman Kodak Co., U. S. pat. 2 945 060 (1960).
13. Adkins H., Krsek G., *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 383 (1948); **71**, 3051 (1949).
14. Falbe J., Korte F., *Angew. Chem.* **74**, 900 (1962).
15. Macho V., Střešinka J., Mistrík E. J., Čs. pat. 107 652 (1963).
16. Macho V., Mistrík E. J., Střešinka J., *Chem. zvesti* **17**, 629 (1963).
17. Macho V., *Chem. zvesti* **16**, 73 (1962).
18. Macho V., Marko M., Čiha M., *Chem. zvesti* **15**, 830 (1961).
19. Claisen L., *Chem. Ber.* **31**, 1010 (1898).
20. Houben—Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Bd. 7/1, 384. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1954.
21. June R. K., Rapean J. C., Belgický pat. 612 928 (1962).
22. Markó L., Szabó P., *Chem. Techn.* **13**, 482 (1961).
23. Macho V., Marko M., Čiha M., Čs. pat. 104 691 (1962).

Do redakcie došlo 10. 4. 1964

Adresa autora:

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