



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

268 209

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl. 4

B 01 J 31/22

(21) PV 8968-87.P
(22) Přihlášeno 08 12 87

(40) Zveřejněno 12 07 89
(45) Vydáno 31 07 90

(75)
Autor vynálezu

ŠABATA STANISLAV ing.,
SVOBODA PETR RNDr. CSc., PRAHA,
REISS JIRÍ ing. CSc., SVITAVY,
PLESKA ALEXANDER ing., RAKOVNÍK,
ČERMÁK JIRÍ ing., KRALUPY NAD VLTAVOU,
SUFCÁK MILOSLAV ing. CSc.,
HETFLÉJŠ JIRÍ ing. DrSc., PRAHA

(54)

Hydrogenační katalyzátor

(57) Hydrogenační katalyzátor na bázi chelátů niklu a organolitných sloučenin vznikajících z pentan-2,4-dionátu nikelnatého působením monomerních aduktů lithia na konjugované dieny, přednostně 1,3-butadien, spočívající v tom, že obě složky jsou použity v mol. poměru Ni:Li rovném 1:1 až 1:12, přednostně 1:4 až 1:8.

Vynález se týká katalyzátoru hydrogenace nenasycených organických sloučenin na bázi chelátů niklu a organolitního činidla.

Katalytická hydrogenace organických nenasycených látek je dobře známým, v mnoha specializovaných monografiích popsaným a v průmyslové praxi využívaným procesem. Vzhledem k široké škále organických sloučenin, jež jsou zpracovávány hydrogenací a rozdílným požadavkům na průběh reakce, byla vyvinuta rozsáhlá řada hydrogenačních katalyzátorů zahrnující jak kovy, resp. kovy na nosičích jako typické hydrogenní katalyzátory, tak i komplexy přechodných kovů jako tzv. homogenní katalyzátory (viz např. monografie R. J. Petersona: *Hydrogenation catalysts*, Noyes Data Corp., New Jersey 1977 a L. Červený, Ed.: *Catalytic hydrogenation*, Elsevier, Amsterdam 1986). Z hlediska jejich katalytického chování, pokrývají zmíněné hydrogenní katalyzátory širokou oblast aktivit i selektivit (např. P. K. Rylander: *Catalytic Hydrogenation in Organic Syntheses*, Academic Press, London 1979). Zvláštní místo zaujímají katalytické systémy, v nichž je katalytická aktivita kovu generována redox-procesem, tj. změnou jeho oxidačního stavu působením vhodného organokovového činidla. Je známo, že k tomuto účelu lze využít komplexních hydridů (např. Brit. pat. 1 229 411, čs. autorské osvědčení č. 226 896), organolitních sloučenin (např. čs. autorské osvědčení č. 227 105), organohorečnatých činidel (např. USA patent č. 3 541 064), či sodíku (např. Jap. patent č. 71 02 831). Z organických sloučenin lithia byla tato schopnost prokázána pro n-butyllithium v cyklohexanu (např. Brit. patent č. 1 213 411, USA patent č. 3 541 064).

Nyní bylo nalezeno, že účinný hydrogenační katalyzátor na bázi organických sloučenin niklu aktivovaných sloučeninami lithia lze získat tak, že se na pentan-2,4-dionát nikelnatý působí monomerními adukty lithia na konjugované dieny, přednostně dilithiobutenem.

Katalyzátor na bázi tohoto dvousložkového systému může obsahovat obě složky v širokém vzájemném molárním poměru, vyjádřeném mol. poměrem Ni ku Li rovném 1 : 1 až 1 : 12, výhodně 1 : 4 až 1 : 8. Vzhledem k tomu, že preferovaným rozpouštědlovým systémem pro přípravu aduktů lithia na konjugované dieny jsou podle uvedeného autorského osvědčení éterická rozpouštědla, je výhodné i hydrogenační katalyzátor vyrábět v těchto rozpouštědlech, přednostně v metyl-terc.butyleteru (MTBE). Bylo však zjištěno, že katalyzátor obdobných vlastností lze získat i za použití cykloalifatických uhlovodíků, přednostně cyklohexanu a aromatických rozpouštědel, výhodně toluenu, jako prostředí, v němž je do reakčního systému vnášen pentandionát niklu. Hydrogenační katalyzátor podle vynálezu lze připravit v širokém rozmezí teplot, v nichž horním limitem je teplota varu použitého rozpouštědla, případně směsi rozpouštědel. Zvláště výhodné je pro většinu používaných rozpouštědel katalyzátor připravovat v rozmezí teplot 40 až 60 °C. V případech, kdy vedle katalytické aktivity je dalším významným faktorem určujícím vhodnost katalyzátoru pro danou aplikaci jako stabilita, katalytický systém podle vynálezu je účelné připravovat v přítomnosti hydrogenované látky, přičemž tuto látku lze použít i v množství řádově srovnatelném s množstvím nikelnaté sloučeniny použité jako prekurzor katalyzátoru, výhodně v poměru molů hydrogenovaných nenasycených vazeb k mol Ni rovným až 100 : 1, přednostně 14 : 1 až 1 : 1. Tento způsob je zvláště výhodný při hydrogenaci látek obsahujících násobné C-C vazby.

Niklový hydrogenační katalyzátor podle vynálezu lze využít při hydrogenaci řady průmyslově zajímavých látek. Jako příklad lze uvést hydrogenaci rostlinných olejů a jejich derivátů, resp. přípravu hydrogenovaných polybutadienových a styren-butadienových kaučuků.

Dále uvedené příklady charakterizují katalyzátor podle vynálezu a jeho účinnost, aniž by ho vymezovaly nebo omezovaly.

Příklad 1

Do reakční nádoby opatřené míchadlem, odvzdušněním a přívodem inertního plynu (dusíku) bylo předloženo $5,4 \times 10^{-1}$ mmol pentan-2,4-dionátu nikelnatého, přidáno 4,2 ml metyl-terc.butyleteru a směs byla zahřívána pod dusíkem na 50 °C. Po 5 minutách bylo k směsi přidáno 4,35 mmol suspenze dilithiobutenu v metyl-terc.butyleteru a směs byla zahřívána na uvedenou teplotu po dalších 15 min. Po vyjmutí z lázně byl roztok katalyzátoru ponechán zchladnout na laboratorní teplotu. Tímto způsobem byl připraven katalyzátor, u něhož je poměr Ni : Li = 1 : 8. Jeho katalytická účinnost je charakterizována na příkladech uvedených v tabulce č. 1.

Příklad 2

Příklad 1 byl zopakován s tím rozdílem, že obě složky (Ni sloučenina a dilithiobuten) byly použity v takových vzájemných množstvích, aby výsledný katalytický systém obsahoval mol. poměr Ni : Li = 1 : 6, 1 : 10 a 1 : 4. Vlastnosti takto získaných katalyzátorů jsou shrnuty v tabulce č. 1.

Příklad 3

Příklad 1 byl zopakován s tím rozdílem, že ke směsi pentan-2,4-dionátu nikelnatého v metyl-terc.butyleteru byl přidán hexen v mol. poměru Ni : C=C = 1 : 4 a dilithiobuten byl použit postupně v takovém množství, aby výsledná řada katalyzátorů obsahovala obě složky v mol. poměru Ni : Li = 1 : 2, 1 : 4, 1 : 8, a 1 : 12. Aktivita těchto katalyzátorů je vysvětlena na příkladech uvedených v tabulce č. 1.

Příklad 4

Příklad 1 byl zopakován s tím rozdílem, že místo metyl-terc.butyleteru byl jako rozpouštědlo použit cyklohexan, toluen a tetrahydrofuran. Příklady aplikace těchto katalyzátorů jsou shrnuty v tabulce č. 1.

Příklad 5

Do tlakového hydrogenačního reaktoru opatřeného míchadlem a přívodem vodíku s měřidlem jeho spotřeby bylo po evakuování reaktoru a jeho naplnění vodíkem vneseno 110 objemových dílů roztoku hydrogenované látky v daném rozpouštědle a za míchání bylo přidáno 10 objemových dílů katalyzátoru, připraveného v příkladech 1 až 4. Hydrogenace byla provedena při 40 °C a tlaku vodíku 0,12 MPa. Výsledky jsou shrnuty v tabulce č. 1.

Tabulka č. 1

Katalyzátor z příkladu	Mol. poměr Ni : Li	Rozpouš- tředlo ^a	Hydrogenace ^b			
			substrát ^c	rozp.	reakční doba, min. .	konver- ze, %
1	1 : 8	MTBE	COD	žádné	20	96
			VCH	žádné	10	97
			PBT	MTBE	32	96
2	1 : 4	MTBE	PBT	MTBE	35	7
	1 : 6		PBT	MTBE	65	72
	1 : 10		PBT	MTBE	22	9
3	1 : 4	MTBE	PBT	MTBE	30	4
	1 : 6		PBT	MTBE	45	95
	1 : 8		PBT	MTBE	32	99
	1 : 12		PBT	CHX	45	37
4	1 : 8	CHX	PBT	CHX	50	92
		TL	PBT	CHX	50	88
		THF	PBT	CHX	50	90

a - MTBE metyl-terc.butyleter, CHX cyklohexan, TL toluen, THF tetrahydrofuran

b - VCH vinylcyklohexen, PBT poly(butadien) (průměrná mol. hmotnost 61 000), použit jako 7% roztok v MTBE a 5% roztok v CHX

c - COD 1,5-cyklooktadien

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Hydrogenační katalyzátor na bázi chelátů niklu a organolitných sloučenin, vyznačující se tím, že se připravuje z pentan-2,4-dionátu nikelnatého působením monomerních aduktů lithia na konjugované dieny, přednostně 1,3-butadien o molárním poměru Ni : Li rovném 1 : 1 až 1 : 12, přednostně 1 : 4 až 1 : 8.
2. Způsob přípravy hydrogenačního katalyzátoru podle bodu 1 vyznačující se tím, že se na pentan-2,4-dionát nikelnatý působí monomerními adukty lithia na konjugované dieny, přednostně 1,3-butadien v molárním poměru Ni : Li 1 : 1 až 1 : 12, přednostně 1 : 4 až 1 : 8 v prostředí metyl-terc.butyleteru, cykloalifatických uhlovodíků, přednostně cyklohexanu a aromatických uhlovodíků, přednostně toluenu.
3. Způsob podle bodu 2, vyznačující se tím, že se katalyzátor připravuje v přítomnosti látky, pro jejíž hydrogenaci je určen, přednostně sloučeniny obsahující C=C vazby, přičemž se zmíněná látka použije v molárním poměru C=C vazeb ku Ni až 100 : 1, výhodně 14 : 1 až 1 : 1.