



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

223384
(11) (B1)

(51) Int. Cl.³
C 07 C 13/263

(22) Přihlášeno 25 02 81
(21) (PV 1357-81)

(40) Zveřejněno 28 01 83

(45) Vydáno 15 03 86

(75)

Autor vynálezu

HANIKA JIŘÍ ing. CSc., SPORKA KAREL ing. CSc., RŮŽIČKA VLASTIMIL
prof. dr. ing. DrSc., PRAHA, JANÁČEK LEOŠ ing., MOST

(54) Způsob přípravy cyklooktenu

1

2

Účelem vynálezu je zvýšení výtěžnosti a zjednodušení postupu.

Podle vynálezu se 1,5-cyklooktadien v prvním stupni isomerizuje na 1,3-cyklooktadien za použití acidobazického katalyzátoru v teplotním rozmezí 100 až 250 °C, který se v následujícím stupni za použití katalyzátoru s hydrogennačně aktivní složkou parciálně hydrogenuje při teplotě 10 až 150 °C a tlaku 0,1 až 15 mPa.

Vynález se týká způsobu přípravy cyklooktenu z 1,5-cyklooktadienu, který slouží jako meziprodukt k výrobě speciálních polymerů, například cyklooktenamerů, kopolymerů s olefiny nebo speciálních chemikálií, například 1,2-cyklooktenoxidu, 1,2-cyklookten-diolu, kyseliny korkové a podobně.

Dosud známým postupem se cyklookten připravuje parciální hydrogenací 1,5-cyklooktadienu, který vznikne při cyklo-dimerizaci 1,3-butadienu. Výtěžek této reakce závisí na použitém katalyzátoru a pohybuje se v mezích 95 až 98 %. K této hydrogenaci byly navrženy jak heterogenní, tak i homogenní katalyzátory.

Hlavní nevýhodou homogenních katalytických komplexů je jejich komplikovaná příprava a obtížná separace z reakční směsi.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob přípravy cyklooktenu, jehož podstata spočívá v tom, že se 1,5-cyklooktadien v prvním stupni isomerizuje na 1,3-cyklooktadien, který se v následujícím stupni za použití katalyzátoru s hydrogenačně aktivní složkou parciálně hydrogenuje při teplotě 10 až 150 stupních Celsia o tlaku 0,1 až 15 mPa. Podle dalšího významu vynálezu se výchozí 1,5-cyklooktadien v průběhu hydrogenace za přítomnosti katalyzátorů s hydrogenačně aktivní složkou isomerizuje na 1,3-cyklooktadien za použití anorganického žáruvzdorného oxidu jako nosiče katalyzátoru s isomerizačními vlastnostmi, výhodně za použití γ -formy aktivního oxidu hlinitého. Konečně podle posledního významu vynálezu je hydrogenačně aktivní složka katalyzátoru zvolena z kovů VIII. skupiny, s výhodou je tvořena paládiem, roztoky jejichž solí, výhodně nevodnými, se nosič katalyzátoru impregnuje na koncentraci kovové složky 0,01 až 5 % hmot. v přepočtu na elementární kov a celkovou hmotnost katalyzátoru.

Hydrogenaci je možno provádět výhodně v rozmezí teplot 20 až 70 °C a tlaku 0,1 až 1 mPa, kdy se získá cyklookten s výtěžkem 99 až 100 %. Hydrogenaci lze provádět jak bez rozpouštědla, tak i s vhodným rozpouštědlem. Isomerizaci 1,5-cyklooktadienu na 1,3-cyklooktadien lze provádět běžnými isomerizačními katalyzátory, výhodně však v průběhu hydrogenace při použití paládia naneseného na nosiči, který má isomerizační vlastnosti, výhodně s použitím γ -aluminy.

Základní účinek způsobu podle vynálezu spočívá ve zvýšení výtěžnosti a ve zjednodušení přípravy.

Způsob je dále blíže popsán na několika příkladech provedení.

Příklad 1

1,5-Cyklooktadien byl isomerizován na 1,3-cyklooktadien s použitím γ -aluminy jako katalyzátoru při teplotě 150 °C. Získaný 1,3-cyklooktadien, obsahující 2 % hmot. 1,5-cyklooktadienu a 0,1 % hmot. 4-vinylcyklohexenu byl hydrogenován jako 10 % roztok v heptanu s použitím 0,5 g Lindlarova paládiového katalyzátoru [5 % Pd/CaCO₃] při teplotě 30 °C, atmosférickém tlaku vodíku. 75 mmolu 1,3-cyklooktadienu zreagovalo za 150 minut na směs obsahující 99 % hmot. cyklooktenu, 0,8 % hmot. cyklooktanu a 0,2 procent hmot. 1,3-cyklooktadienu.

Příklad 2

1,5-Cyklooktadien byl hydrogenován za stejných podmínek jak bylo uvedeno v příkladu 1. 1,5-cyklooktadien zreagoval za 450 minut na směs obsahující 95 % hmot. cyklooktenu, 4,9 % hmot. cyklooktanu a 0,1 % hmot. 1,3-cyklooktadienu.

Příklad 3

7,5 molu 1,5-cyklooktadienu bylo hydrogenováno v autoklávu objemu 2,5 l při teplotě 120 °C a tlaku vodíku 0,5 mPa, přičemž bylo použito 20 g paládiového katalyzátoru o složení 0,6 hmot. Pd na γ -alumině, 1,5-cyklooktadien zreagoval za 160 minut na směs obsahující 99,2 % hmot. cyklooktenu a 0,8 procent hmot. cyklooktanu.

Příklad 4

1,3-cyklooktadien byl připraven isomerizací 1,5-cyklooktadienu za stejných podmínek jak bylo uvedeno v příkladu 1 a dále byl hydrogenován za stejných podmínek jak bylo uvedeno v příkladu 1 s tím, že bylo použito 0,1 g paládiového katalyzátoru, použitého v př. 3. 1,3-cyklooktadien zreagoval za 120 minut, přičemž reakční směs obsahovala 98,8 % hmot. cyklooktenu s 0,2 % hmot. cyklooktanu.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy cyklooktenu z 1,5-cyklooktadienu vyznačující se tím, že se 1,5-cyklooktadien v prvním stupni isomerizuje na 1,3-cyklooktadien, s použitím acidobazického katalyzátoru, výhodně γ -aluminy, v teplotním rozmezí 100 až 250 °C, který se v následujícím stupni za použití katalyzátoru s hydrogenačně aktivní složkou parciálně hydrogenuje při teplotě 10 až 150 °C a tlaku 0,1 až 15 mPa.

2. Způsob přípravy cyklooktenu vyznačující se tím, že se výchozí 1,5-cyklooktadien v průběhu hydrogenace za přítomnosti katalyzátoru s hydrogenačně aktivní složkou iso-

merizuje na 1,3-cyklooktadien za použití anorganického žáruvzdorného oxidu jako nosiče katalyzátoru s isomerizačními vlastnostmi, výhodně za použití γ -formy aktivního oxidu hlinitého.

3. Způsob přípravy cyklooktenu podle bodů 1 a 2 s tím, že hydrogenační složka katalyzátoru je tvořena paládiem, roztoky jehož solí, výhodně nevodnými, se nosič katalyzátoru impregnuje na koncentraci kovové složky 0,1 až 5 % hmot. v přepočtu na elementární kov a celkovou hmotnost katalyzátoru.