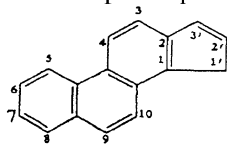


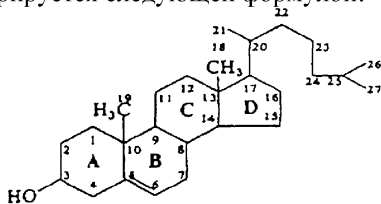
Изобретение относится к способу гидрирования ненасыщенных соединений растительного происхождения в присутствии катализатора, связанного с полимером и содержащего привитые группы. Кроме того, изобретение относится к регенерации катализатора. В этой заявке термин "ненасыщенные соединения растительного происхождения" относится к негормональным ненасыщенным растительным стероидам.

Стероиды представляют собой макромолекулярные нелетучие и термически чувствительные органические соединения, имеющие сложную структуру. Они применяются во многих специальных областях в качестве фармацевтических препаратов, добавок в пищевые продукты, косметические продукты и др. Часто они производятся в небольших количествах, причем в синтезах стероидов используется типовой многоцелевой реактор для различных реакций, таких как гидрирование, окисление, восстановление и этерификация.

Стероиды представляют собой группу соединений с подобной структурой. Обычно они присутствуют в растениях и животных и включают, например, стеролы, витамин Д, желчные кислоты и половые гормоны. Структура стероидов основана на следующей циклической системе 1,2-циклопентенофенантрена:



Стеролы являются стероидами, в структуре которых имеется группа -ОН. Стеролы являются кристаллическими веществами с атомами углерода C_{26} - C_{30} , причем при атоме углерода в положении C_{17} имеется алифатическая боковая цепочка. Стеролы встречаются в природе либо как свободные стеролы, либо как эфиры высших жирных кислот. Стеролы могут быть выделены из неомыляемой доли жиров и масел. Наиболее известным животным стеролом (зоостеролом) является холестерин. Наиболее известными растительными стеролами (фитостеролами) являются стигмастерин, ситостерин и эргостерин (дрожжевой стерол). Структура холестерина иллюстрируется следующей формулой:



Для гидрирования Δ^5 -двойной связи важной является стереохимия заместителей при атомах углерода в положениях 3 и 10. Если оба заместителя, гидроксильная группа при атоме C_3 и метильная группа при атоме C_{10} расположены выше плоскости кольца, то они находятся

в β -положении относительно друг друга. В стероидах группа заместителей выше плоскости кольца обозначается как β , тогда как группа заместителей ниже плоскости кольца обозначается как α . Во всех растительных стеролах гидроксильная группа и метильная группа находятся в β -положении.

Структура ситостерина отличается от структуры холестерина только тем, что в ситостерине имеется этильная группа, связанная с атомом C_{24} . Двойная связь в ситостерине и холестерине называется Δ^5 -связью. Холестерин также известен под названием 5-холестен-3 β -ол, а ситостерин - под названием 24 α -этил-5-холестен-3 β -ол.

Каталитическое гидрирование является общей промежуточной стадией, например, при синтезе стероидов. Его применяют для восстановления различных функциональных групп или для гидрирования двойных связей. Является ли гидрирование успешным, зависит от того, имеет ли продукт подходящую стереохимию. Если продукт имеет неподходящую стереохимию, то он непригоден для последующих синтезов или для действительного использования. Способ гидрирования изобретения применяется для получения стероидов, в которых атом водорода при C_5 находится в α -положении.

В соответствии с известным уровнем техники стероиды были прогидрированы в присутствии никелевой черни, никеля Ренея и никелевых катализаторов, закрепленных на неорганических носителях. Однако активность металлического никеля была недостаточной для гидрирования стероидных двойных связей. Кроме того, стероиды были прогидрированы на катализаторах - благородных металлах, в частности на палладиевых и платиновых катализаторах. Гидрирование осуществляли с использованием металлической черни или благородных металлических катализаторов, связанных с неорганическими носителями или с активированным углем. Наибольшая степень превращения исходного материала была достигнута на катализаторах - благородных металлах, связанных с активированным углем, в особенности на катализаторе - палладий на угле. Общеизвестно, что при использовании такого катализатора возникают проблемы выделения мелкодисперсного порошка катализатора из реакционной смеси после гидрирования и воспламеняемости катализатора; кроме того, этот катализатор нельзя повторно использовать.

Вплоть до 1960-х годов для гидрирования Δ^5 -двойной связи в стероидах наиболее часто использовали платиновый катализатор. В синтезах платину использовали в виде платинаксидного катализатора Адамса. Платинаксидный катализатор Адамса представляет собой катализатор гидрирования, полученный на месте, пу-

тем восстановления диоксида платины водородом до металлической платины.

В конце 1960-х годов было найдено, что наиболее эффективным катализатором гидрирования стероидных Δ^5 -двойных связей является палладий. При гидрировании холестерина на катализаторе палладий на угле в этиловом спирте при комнатной температуре и атмосферном давлении получают холестеранол с выходом от 85 до 95%. Этот показатель выше, чем выход, полученный на оксиде платины в этилацетате и циклогексане, и существенно выше, чем выход на оксиде платины в уксусной кислоте.

Реакцию конкурентного гидрирования холестерина с α -пиненом исследовали на металлах - платина, родий, иридий, рутений, осмий и палладий. На палладии скорость гидрирования холестерина относительно α -пинена составляла 1,2, в то время как на осмии реакция не протекала, а на других металлах относительная скорость гидрирования составляла примерно от 0,12 до 0,16. Сильное взаимодействие стероидов с палладиевым катализатором является следствием их высокой адсорбируемости на поверхности палладия. Особенно высокой адсорбционной способностью на палладии обладает α -плоскость стероидов.

Если при гидрировании стероидных двойных связей необходимо исключить гидрогенолиз прочих функциональных групп, можно использовать платинооксидный катализатор. В случае, когда проблему представляет миграция двойной связи, рекомендуется никель Ренея или платина. При гидрировании Δ^5 -двойной связи в стероидах с использованием никеля Ренея, оксида платины или медьхромоксидного катализатора была получена 5α -форма в чистом виде.

Как известно, целью исследования катализаторов в течение длительного периода была разработка катализатора, который сочетает преимущества гомогенного и гетерогенного катализатора. Гомогенный катализатор, то-есть жидкий катализатор в жидкофазном гидрировании, почти всегда обеспечивает повышенную селективность и активность по сравнению с гетерогенным катализатором, то-есть твердым катализатором гидрирования, который, в свою очередь, обладает лучшей разделяемостью. Хотя гетерогенный катализатор легче выделяется из реакционной смеси после гидрирования, чем гомогенный катализатор, часто такое выделение является довольно затруднительным, так как для получения достаточной активности необходимо использовать мелкодисперсные порошки катализаторов. Целью разработки катализаторов, связанных с полимерами, является сочетание преимуществ гомогенного и гетерогенного катализа.

Катализаторы, связанные с полимерами, обладают многими преимуществами. Они имеют более высокую активность, чем традицион-

ные гетерогенные катализаторы, так как активные центры катализатора изолированы друг от друга, и не образуются лигандно-мостиковые комплексы. Катализаторы, связанные с полимерами, также обладают повышенной селективностью за счет более крупного объемного лиганда. Кроме того, потери катализатора меньше, чем для традиционных катализаторов.

Катализаторы, связанные с полимерами, существенно дороже традиционных катализаторов по той причине, что необходимо выбирать такой носитель, который обеспечивает рециркуляцию катализатора. Кроме того, носитель должен быть механически прочным, для того чтобы катализатор выдерживал даже интенсивное перемешивание. Физическая структура носителя должна быть такой, чтобы обеспечить возможность контакта максимального количества функциональных групп с реакционной смесью. Кроме того, микроокружение носителя должно быть соответствующим и подходящим для реакции; например оно должно обладать правильной полярностью, гидрофильностью и микровязкостью.

В последние годы в качестве носителей для катализаторов с переходными металлами стали повсеместно использовать сшитые полистирольные смолы. Однако их применение является проблематичным, в результате чего катализаторы, связанные со смолами, нельзя использовать в промышленном масштабе. Скорость реакции в значительной степени зависит от растворителя, в котором полимер набухает, что обеспечивает доступ реагентов к активным центрам катализатора. Помимо этого, различия в полярности и размерах реагентов могут препятствовать диффузии в смоле.

В связи с проблемами, присущими полистирольным смолам, в последние годы изыскивались новые полимерные материалы - носители. Перспективными для использования в качестве материала носителя оказались полиолефины, в особенности полиэтилен и полипропилен. Например гомогенный катализатор Уилкинсона химическими методами закрепляется на кристаллическом полиэтилене или на полом волокне из микропористого полиэтилена. Способ получения этих катализаторов является сложным, и поэтому он не пригоден для крупномасштабного производства катализаторов.

При использовании катализатор теряет активность, если его активность или селективность снижается по сравнению с исходным уровнем. Эта деактивация может быть вызвана отравлением, загрязнением или спеканием катализатора или потерей активного компонента. Наиболее общими агентами, которые отравляют металлические катализаторы, являются сернистые соединения.

Регенерация представляет собой обработку, возвращающую исходную активность катализатора.

Регенерация деактивированного металлического катализатора на полимерном носителе не была описана в известном уровне техники.

Целью настоящего изобретения является создание способа каталитического гидрирования водородом негормональных ненасыщенных растительных стероидов.

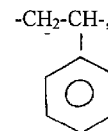
Кроме того, это изобретение относится к регенерации катализатора, использованного в способе гидрирования.

Способ согласно данному изобретению можно применять для гидрирования всех негормональных ненасыщенных растительных стероидов. Эти стероиды включают, например, все ненасыщенные стероиды на основе древесины, обнаруженные в нейтральной фракции пульпы, и выделенные из растений стероиды, такие как β -ситостерин и кампестерол и все продукты их расщепления, такие как ситостен. Длина боковых цепочек в молекулах стероидов может изменяться.

Способ гидрирования согласно изобретению отличается тем, что катализатор представляет собой металлический катализатор, связанный с полимерным носителем, содержащим привитые группы.

Полимерный носитель катализатора представляет собой полимер, содержащий привитые группы, предпочтительно полимер с привитыми мономерными и/или полимерными группами. Предпочтительный полимерный носитель также можно определить как привитой полимер или привитой сополимер. Особенно предпочтительным полимерным носителем является полиолефиновый полимер, на который привиты мономерные и/или полимерные группы. Мономерными группами, используемыми для прививки, могут быть, например группы акриловой кислоты, а полимерными группами могут быть, например группы полиакриловой кислоты. Эти группы также могут быть метакриловой кислотой, полиметакриловой кислотой, стирольной или полистирольной группой.

Используемый в качестве предпочтительного полимерного носителя полиолефин может быть проиллюстрирован формулой $-\text{CH}_2-\text{CHR}-$, в которой R является атомом водорода или группой $(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$, где n равно 0-20. Примерами таких полиолефинов являются полиэтилен и полипропилен. Полимер носителя также может быть галоидированным полиолефином $-\text{CX}_2-\text{CX}_2-$, в котором X - это атом водорода или галогена, или их смесь. Примерами таких полиолефинов являются поливинилиденфторид и политетрафторэтилен. Прививаемые реагенты могут быть проиллюстрированы формулой $-\text{CH}_2-\text{CR}_1-(\text{COOH})-$, в которой R_1 - это атом водорода, или метил, или группа формулы



Металл, входящий в состав катализатора, предпочтительно является переходным металлом, в частности никелем, палладием, платиной, родием или рутением, или их смесью. Количество используемого металла в полимерном носителе обычно составляет от 5 до 10%.

Весовое соотношение между прививаемым реагентом и полимерным носителем может изменяться в пределах от 0,2 до 20, но обычно оно равно от 1 до 6. Молярное соотношение между металлом и прививаемым реагентом составляет от 0,001 до 0,5, предпочтительно от 0,01 до 0,1.

В способе каталитического гидрирования согласно изобретению катализатор, связанный с полимерным носителем, может иметь форму пленки, волокна, сферы, цилиндра, кольца, может быть седловидным или таблеткой любой другой формы, или полым волокном, или мембраной. Наиболее предпочтительной формой катализатора являются отдельные волокна, или например войлок, или проволока.

Размер частиц катализатора может быть различным. Когда используется катализатор волокнистого типа, толщина волокон катализатора может составлять например от 10 до 300 мкм, а их длина может быть от 0,1 до 10 см.

Применяемый в способе гидрирования согласно изобретению полимерный катализатор может быть получен, например, с помощью способа прививки с предварительным облучением, который описан в патенте США № 5,326,825. Этот способ является двухстадийным, в котором сначала облучают полимер в атмосфере азота и затем облученный полимер прививают в растворе мономера. Получение катализатора включает следующие стадии: а) воздействие на полимер, например, полиэтиленовый полимер, облучения линейным ускорителем в атмосфере азота, б) погружение облученного полимера в раствор мономера (например, водный раствор акриловой кислоты), с) выделение образовавшегося привитого полимера, d) введение металла в полимер и e) восстановление катализатора.

В способе гидрирования согласно изобретению можно использовать, например, промышленно доступный катализатор (производство фирмы SMORTECH Oy, г. Турку, Финляндия), в котором металлический палладий, например 5 или 10%, связан с полипропиленовым или полиэтиленовым полимерным волокнистым носителем, с привитой акриловой кислотой. Этот катализатор получают по способу, описанному в патенте США № 5,326,825.

Катализатор, применяемый в способе изобретения, до гидрирования можно обрабатывать

водой, чтобы вызвать его набухание. Набухание увеличивает поверхность катализатора и увеличивает его эффективность, так как возрастает скорость реакции.

Реакцию гидрирования по изобретению можно осуществлять в растворителе или без растворителя. Предпочтительно, при стереоселективном гидрировании стероидов в α -форму используют нейтральный органический растворитель, такой как спирт (например метанол, этанол, *n*-пропанол, изопропанол или трет-бутанол) или циклогексан.

Давление при гидрировании может составлять от 0,5 до 10 бар (от 50 до 1000 кПа), предпочтительно от 1 до 3 бар (100 до 300 кПа) давления сверх атмосферного. Для гидрирования легко гидрирующихся двойных связей достаточным является давление 1 бар (100 кПа), тогда как для гидрирования двойных связей с пониженной реакционной способностью можно использовать давление в несколько бар (сотен килопаскалей).

Температура гидрирования может изменяться от комнатной до примерно 200°C, в зависимости от давления. Гидрирование двойных связей с повышенной реакционной способностью можно осуществлять при комнатной температуре, однако для гидрирования менее активных двойных связей необходимо использовать повышенную температуру и/или давление. Скорость реакции возрастает с увеличением температуры. Предпочтительная температура для гидрирования стероидов составляет примерно от 60 до 80°C.

Время реакции может составлять от 0,5 до 24 ч, наиболее часто оно составляет примерно несколько часов.

Количество гидрируемого исходного материала от общего количества реакционной смеси может изменяться для стероидов, например, от 1 до 30 вес.% в зависимости от растворителя.

Гидрирование можно осуществлять в реакторах различных типов, например в реакторе с неподвижным слоем или в реакторе-резервуаре с перемешиванием. Реактор может быть с однократной загрузкой или непрерывным.

По окончании реакции гидрирования катализатор выделяют путем фильтрации, а продукт гидрирования обычно выделяют кристаллизацией.

В способе по изобретению катализатор легко можно отделить от продукта гидрирования без риска воспламенения; причем образование побочных продуктов реакции гидрирования сведено к минимуму за счет повышенной селективности. Этот способ можно осуществлять при относительно низком давлении.

Способ гидрирования по изобретению может также сочетаться с регенерацией использованного катализатора. Это изобретение дополнительно относится к этой дополнительной технологической стадии регенерации катализатора.

При использовании дорогостоящего катализатора требуется рециркуляция катализатора, которая становится возможной за счет способа регенерации этого изобретения.

Способ регенерации согласно данному изобретению включает отличительную стадию окисления использованного катализатора при повышенной температуре. Это окисление можно осуществлять в растворителе, например воде, или без растворителя. Окисление проводят в атмосфере, содержащей кислород. Термин "повышенная температура" относится к температуре приблизительно от 50 до 200°C, предпочтительно от 110 до 115°C. Обычно время регенерации составляет приблизительно несколько часов, а давление является нормальным атмосферным. Регенерацию можно осуществлять также при повышенном давлении, то-есть при избыточном давлении от 0,1 до 10 бар (от 10 до 1000 кПа).

Термин "атмосфера, содержащая кислород", предпочтительно относится к воздуху. Кроме того, можно использовать воздух с добавкой кислорода.

До и после окисления катализатор промывают предпочтительно водой. Кроме того, можно использовать органический растворитель или смесь воды с органическим растворителем.

На практике регенерация катализатора обычно включает следующие стадии: а) промывка в кипящей воде, б) фильтрование, с) окисление в атмосфере, содержащей кислород, d) промывка кипящей водой и e) фильтрование.

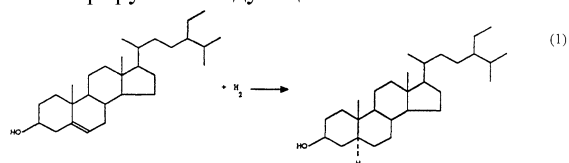
Когда применяют, например, палладиевый катализатор, из него удаляют небольшое количество серы на первой промывочной стадии регенерации. На стадии окисления сульфид палладия в катализаторе окисляется до водорастворимого сульфата палладия. Этот водорастворимый сульфат можно легко удалить промывкой на второй промывочной стадии без удаления металлического палладия.

Способ гидрирования согласно изобретению и регенерации катализатора, применяемого при гидрировании, иллюстрируются следующими примерами.

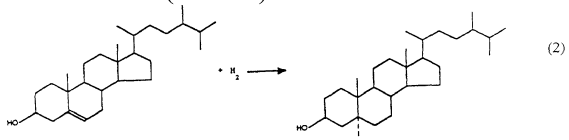
Пример 1.

Палладийсодержащий катализатор, нанесенный на волокно полипропиленового полимера с привитой акриловой кислотой, который содержал 10 вес.% металлического палладия, (катализатор изготовлен по способу, описанному в патенте США № 5,326,825 фирмой SMOP-TECH Oy, г. Турку, Финляндия) был использован для гидрирования 15 кг стероидной смеси, содержащей 78,3% β -ситостерина, 13,6% β -ситостанола, 5,1% кампэстера и 0,6% кампэстанолола, в 135 кг *n*-пропанола в пилотной установке в реакторе с однократной загрузкой, имеющем объем 336 л. Количество катализатора составляло 300 г, температура в реакторе около 60°C, общее избыточное давление около 1 бара

(100 кПа) и интенсивность перемешивания около 180 мин⁻¹. Основным продуктом гидрирования β-ситостерина (SSTRL) являлся β-ситостанол (SSTNL). Реакция гидрирования иллюстрируется следующей схемой:



Кампэстерол (CSTRL) гидрируется до кампэстанаола (CSTNL):



После гидрирования в течение 8,5 ч смесь имела следующий стероидный состав: 3,7% β-ситостерина, 85,1% β-ситостанола, 1,4% кампэстера и 5,4% кампэстанаола.

Пример 2.

Использовался катализатор с 10 вес.% металлического палладия (катализатор приготовлен по способу, описанному в патенте США № 5,326,825 фирмой SMOPTECH Oy, г. Турку, Финляндия), связанный с волокнистым носителем из полиэтиленового полимера с привитой акриловой кислотой. Этот катализатор применялся для гидрирования 15 кг стероидной смеси, содержащей 77,9% β-ситостерина, 13,3% β-ситостанола, 6,3% кампэстера и 0,7% кампэстанаола, в 135 кг н-пропанола в пилотной установке в реакторе с однократной загрузкой, имеющем объем 336 л. Количество катализатора составляло 300 г, температура в реакторе от 60 до 80°C, общее избыточное давление от 0,9 до 3,5 бар (от 90 до 350 кПа), а интенсивность перемешивания около 180 мин⁻¹. После гидрирования в течение 6 ч смесь имеет следующий стероидный состав: 5,4% β-ситостерина, 82,4% β-ситостанола, 1,6% кампэстера и 6,3% кампэстанаола.

Пример 3.

Использовали катализатор, полученный таким же образом, как в примере 2. Катализатор использовался для гидрирования 50 г стероидной смеси, содержащей 77,4% β-ситостерина, 12,5% β-ситостанола, 6,7% кампэстера и 0,7% кампэстанаола, в 450 г изопропанола в лабораторной установке в реакторе с однократной загрузкой, имеющем объем 1,0 л. Количество металлического палладия в катализаторе составляло 0,5 вес.% от количества исходного стероидного материала, а количество исходного стероидного материала составляло 10% от общего

веса реакционной смеси, температура в реакторе составляла 80°C, общее избыточное давление около 1 бара (100 кПа), а интенсивность перемешивания около 600 мин⁻¹. После гидрирования в течение 2 ч смесь имела следующий стероидный состав: 0,9% β-ситостерина, 81,1% β-ситостанола, 0,8% кампэстера и 6,8% кампэстанаола.

Пример 4.

Катализатор с 5 вес.% металлического палладия, связанный с волокнистым носителем из полиэтиленового полимера с привитой акриловой кислотой (катализатор приготовлен по способу, описанному в патенте США № 5,326,825 фирмой SMOPTECH Oy, г. Турку, Финляндия). Катализатор применялся для гидрирования 50 г стероидной смеси, содержащей 78,6% β-ситостерина, 11,9% β-ситостанола, 6,4% кампэстера и 0,6% кампэстанаола, в 450 г изопропанола в лабораторной установке в реакторе с однократной загрузкой, имеющем объем 1,0 л. Количество металлического палладия в катализаторе составляло 0,1 вес.% от количества исходного стероидного материала, а количество исходного стероидного материала составляло 10% от общего веса реакционной смеси, температура в реакторе составляла 80°C, общее избыточное давление составляет около 3 бара (300 кПа), а интенсивность перемешивания около 600 мин⁻¹. После гидрирования в течение 2 ч смесь имела следующий стероидный состав: 22,9% β-ситостерина, 66,7% β-ситостанола, 2,2% кампэстера и 5,4% кампэстанаола.

Пример 5.

Использовался катализатор, полученный таким же образом, как в примере 2. Этот катализатор применяли для гидрирования 20 г стероидной смеси, содержащей 78,0% β-ситостерина, 13,4% β-ситостанола, 6,1% кампэстера и 0,7% кампэстанаола, в 180 г циклогексана в лабораторной установке в реакторе с однократной загрузкой, имеющем объем 1,0 л. Количество металлического палладия в катализаторе составляло 2 вес.% от количества исходного стероидного материала, а количество исходного стероидного материала составляло 10% от общего веса реакционной смеси, температура в реакторе составляла 60°C, общее избыточное давление около 1 бара (100 кПа), а интенсивность перемешивания около 300 мин⁻¹. После гидрирования в течение 1 ч смесь имела следующий стероидный состав: 12,5% β-ситостерина, 74,0% β-ситостанола, 1,9% кампэстера и 5,6% кампэстанаола.

Пример 6.

Использовался катализатор, полученный таким же образом, как в примере 2. Этот катализатор применялся для гидрирования 50 г стероидной смеси, содержащей 79,8% β-ситостерина, 11,3% β-ситостанола, 6,5% кампэстера и 0,7% кампэстанаола, в 450 г н-пропанола в лабораторной установке в реакторе с однократной загрузкой,

кой, имеющем объем 1,0 л. Этот же катализатор использовался в 6 опытах гидрирования того же самого исходного материала в аналогичных условиях реакции. После гидрирования катализатор был отделен от продуктов путем фильтрации с промывкой в кипящем н-пропаноле, причем весовое соотношение между катализатором и растворителем равнялось 1:60. Все опыты гидрирования проводились в следующих условиях: количество металлического палладия в катализаторе составляло 0,2 вес.% от количества исходного стероидного материала, количество исходного стероидного материала составляло 10% от общего веса реакционной смеси, температура в реакторе составляла 70°C, общее избыточное давление около 3 бар (300 кПа), а интенсивность перемешивания около 600 мин⁻¹. Состав продукта в проведенных таким образом последовательных опытах гидрирования представлен на фиг. 1. Таким образом, фиг. 1 иллюстрирует состав продукта, полученного в ряде испытаний, в которых катализатор промывали н-пропанолом после гидрирования.

Из фиг. 1 можно оценить деактивацию катализатора в последовательных опытах гидрирования. В течение 6 опытов гидрирования отсутствовали заметные потери массы катализатора.

Пример 7.

Использовали катализатор, полученный таким же образом, как в примере 2. Этот катализатор использовали для гидрирования 50 г той же самой стероидной смеси, что и в примере 6, в 450 г н-пропанола в лабораторной установке в реакторе с однократной загрузкой, имеющем объем 1,0 л. Этот же катализатор был использован в 8 опытах гидрирования того же самого исходного материала в аналогичных условиях реакции. Эти условия были такими же, что и в примере 6. После гидрирования катализатор промывали 10 мин в кипящей воде, причем весовое соотношение между катализатором и водой равнялось 1:60. После промывки катализатор отделяли от воды путем фильтрации и окисляли 3 ч при 110°C в атмосфере, содержащей кислород, и затем катализатор промывали водой таким же образом, как при первой промывке. После второй промывки катализатор, отделенный от воды путем фильтрации, в сыром состоянии загружали в реактор для следующего гидрирования. Состав продукта в проведенных таким образом последовательных опытах гидрирования представлен на фиг. 2. Таким образом, фиг. 2 иллюстрирует состав продукта, полученного в ряде испытаний, в которых между опытами гидрирования катализатор регенерируют путем промывки в кипящей воде, окисления при 110°C и окончательной промывки катализатора снова в кипящей воде.

Деактивацию катализатора можно предотвратить по способу, описанному в этом примере. Незначительное снижение активности, кото-

рое наблюдается в ходе последнего опыта гидрирования, является следствием потерь катализатора: после восьмого опыта гидрирования осталось только 73% от исходного количества катализатора.

Пример 8.

Влияние стадий промывки и окисления способа регенерации на содержание серы в катализаторе исследовалось в промышленном масштабе в опытах испытания катализатора, который был деактивирован. В каждом лабораторном испытании катализатор в количестве 2,5 г подвергали регенерации, указанной в табл. I. После регенерации содержание серы в катализаторах определяли методом сжигания в бомбе.

Таблица I. Способы регенерации для исследования снижения содержания серы в катализаторе

Испытание	Способ регенерации
R100	Без регенерации
R101	1) промывка 10 мин в деионизированной воде 2) окисление при 110°C в течение 3 ч 3) промывка 20 мин в деионизированной воде

В табл. II приведены результаты анализов.

Таблица II. Содержание серы после регенерации в катализаторе, отравленном при испытаниях в промышленном масштабе

Образец	Содержание серы, частей/млн
R100	300
R101	55

На основании приведенных в табл. II результатов очевидно, что при регенерации снижается содержание серы в катализаторе.

Пример 9.

Применялся катализатор, полученный таким же образом, как в примере 2. Этот катализатор использовали для гидрирования 15 кг стероидной смеси, содержащей 78,2% β-ситостерина, 12,2% β-ситостанола, 6,6% кампэстера и 0,6% кампэстана, в 135 кг н-пропанола в пилотной установке в реакторе с однократной загрузкой, имеющем объем 336 л. Количество катализатора составляло 300 г, температура в реакторе составляла от 70 до 80°C, общее избыточное давление около 3,2 бар (320 кПа) и интенсивность перемешивания около 180 мин⁻¹. Когда этот же катализатор был использован в седьмой раз после гидрирования в течение 5 ч, смесь имела следующий стероидный состав: 25,1% β-ситостерина, 64,3% β-ситостанола, 2,9% кампэстера и 5,3% кампэстана. Затем этот же катализатор использовали в 4 опытах гидрирования с тем же самым исходным материалом в аналогичных условиях реакции. До каждого опыта гидрирования катализатор регенерировали, промывая его 30 мин в 20 кг кипящей воды, окисляя в течение 4 ч при 115°C и вторично промывая его 30 мин в 20 кг кипящей воды. Даже в 11-ом опыте гидрирования на этом же катализаторе получили после гидрирования в течение 4,5 ч стероидный продукт следующего

состава: 1,5% β -ситостерина, 84,4% β -ситостанола, 1% кампэстерола и 6,9% кампэстанаола.

Пример 10.

Использовали катализатор, полученный таким же образом, как в примере 2. Этот катализатор использовали для гидрирования 50 г стероидной смеси, содержащей 79,8 вес.% β -ситостерина, 11,3 вес.% β -ситостанола, 6,5 вес.% кампэстерола и 0,7 вес.% кампэстанаола, в 450 г н-пропанола в лабораторной установке в реакторе с однократной загрузкой, имеющем объем 1,0 л. Проводили 2 опыта гидрирования, в которых количество металлического палладия в катализаторе составляло 0,2 вес.% от количества исходного стероидного материала, количество исходного стероидного материала составляло 10% от общего веса реакционной смеси, температура в реакторе составляла 70°C, общее избыточное давление около 3 бар (300 кПа) и интенсивность перемешивания 600 мин⁻¹. Осуществляли гидрирование в присутствии катализатора, описанного выше, поставленного фирмой-изготовителем, в результате чего, спустя 2 ч смесь имела следующий стероидный состав: 36,5 вес.% β -ситостерина, 54,4 вес.% β -ситостанола, 3,1 вес.% кампэстерола и 4,3 вес.% кампэстанаола.

Катализатор из той же партии, что использовали в предыдущем испытании, применяли для гидрирования в тех же самых условиях, что и в предыдущем испытании. До каждого опыта гидрирования катализатор набухал при кипячении в воде в течение 30 мин, причем весовое соотношение между катализатором и водой составляло 1:60. После набухания катализатор отделяли от воды путем фильтрации и в сыром состоянии загружали в реактор для следующего гидрирования. После гидрирования в течение 2 ч на обработанном таким образом катализаторе получили стероидный продукт следующего состава: 14,3% β -ситостерина, 73,9% β -ситостанола, 1,6% кампэстерола и 6% кампэстанаола.

Приведенное выше описание и экспериментальные примеры предназначены для иллюстрации настоящего изобретения и не должны рассматриваться как ограничивающие данное изобретение. Возможны и другие варианты в духе и в объеме данного изобретения, которые могут себе представить специалисты в этой области техники.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ каталитического гидрирования водородом негормональных, ненасыщенных растительных стероидов, отличающийся тем, что катализатор представляет собой металлический катализатор, связанный с полимерным носителем, содержащим привитые группы.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что полимерный носитель катализатора имеет привитые мономерные и/или полимерные группы.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что полимерный носитель катализатора является полиолефиновым полимером с привитыми мономерными и/или полимерными группами.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что полиолефиновый полимер имеет привитые группы акриловой кислоты и/или полиакриловой кислоты.

5. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что металл в катализаторе является переходным металлом.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что переходным металлом является палладий,

7. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что катализатор находится в виде отдельных волокон, войлока или проволоки.

8. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что до использования катализатор набухает в воде.

9. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что гидрирование осуществляют при избыточном давлении от 0,5 до 10 бар (от 50 до 1000 кПа), предпочтительно при избыточном давлении от 1 до 3 бар (от 100 до 300 кПа).

10. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что гидрирование осуществляют при температуре, изменяющейся от комнатной температуры до примерно 200°C.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что стероиды гидрируют при температуре примерно от 60 до 80°C.

12. Способ по любому из предшествующих пунктов, отличающийся тем, что стероиды гидрируют в растворителе.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что растворитель является нейтральным органическим растворителем.

14. Способ по п.13, отличающийся тем, что растворитель представляет собой изопропанол, н-пропанол или циклогексан.

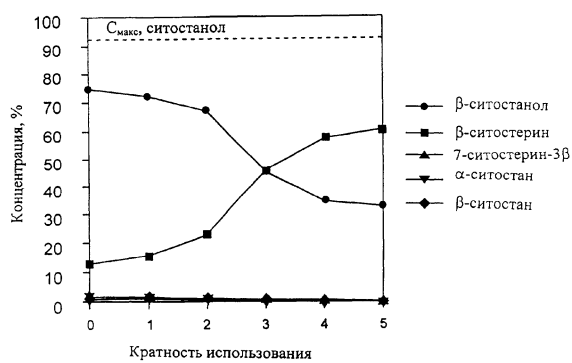
15. Способ регенерации катализатора, использованного при гидрировании ненасыщенных соединений по п.1, отличающийся тем, что регенерация включает окисление катализатора при повышенной температуре.

16. Способ по п.15, отличающийся тем, что окисление проводят в атмосфере, содержащей кислород, предпочтительно в воздухе, при температуре приблизительно от 50 до 200°C, предпочтительно примерно от 110 до 115°C.

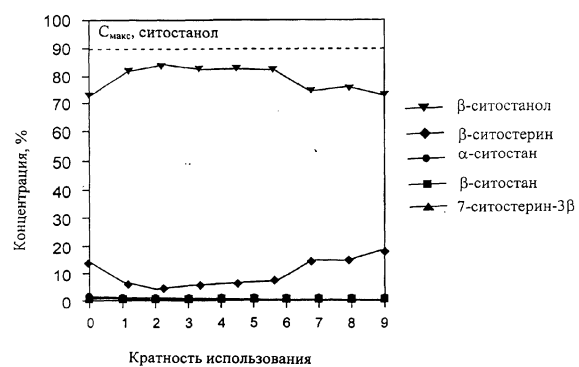
17. Способ по п.15 или 16, отличающийся тем, что регенерация катализатора дополнительно включает промывку катализатора до и после окисления.

18. Способ по п.17, отличающийся тем, что катализатор промывают водой, смесью воды и

органического растворителя, или органическим растворителем.



Фиг. 1



Фиг. 2

