



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU 206 797

(11) (B 1)

K AUTORSKÉMU OSVEDČENIU

(61)
(23) Výstavná priorita
(22) Prihlášené 11 04 79
(21) PV 2453-79

(40) Zverejnené 15 09 80
(45) Vydané 15 02 84

(51) Int. Cl.3
B 01 J 23/74
/B 01 J 23/74, 37/16
//C 07 B 1/00, C 07 C 13/20
/C 07 C 13/20, 33/02

(75)
Autor vynálezu NEVYDAL JOZEF ing., GABARIK MILAN dr., BAŠNÁK IVAN ing. a LOMJANSKÝ JOZEF ing.,
HLOHOVEC

(54)
Spôsob výroby katalyzátora pre selektívnu hydrogenáciu trojnej väzby konjugovanej s dvojnými väzbami uhlíkového reťazca na dvojnú väzbu

1

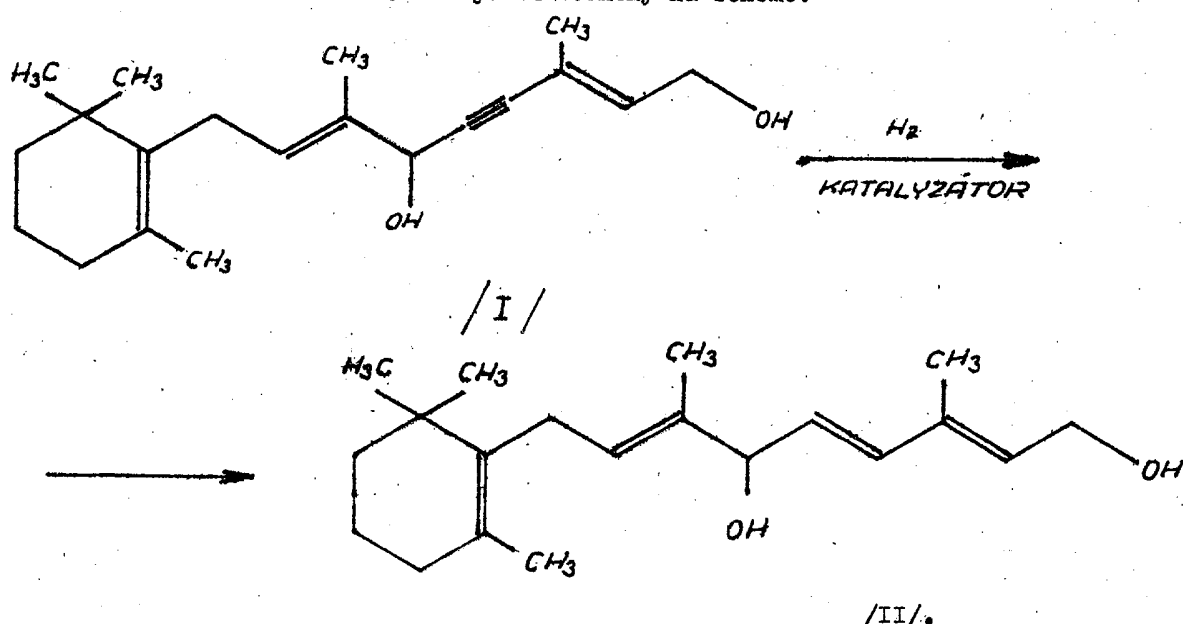
Vynález sa týka spôsobu výroby katalyzátora pre selektívnu hydrogenáciu trojnej väzby medzi dvomi atómami uhlíka, konjugovanej s dvojnými väzbami uhlíkatého reťazca, na dvojnú väzbu. Hydrogenáciu trojnej väzby je možné uskutočniť za miernych podmienok pri použití hydrogenačných katalyzátorov na báze platiny, paládia alebo niklu. Ak požadovaným produktom hydrogenácie je olefín, je možné hydrogenáciu prerušiť po spotrebovaní jedného ekvivalentu vodíka, pričom hydrogenát je zvyčajne tvorený zmesou látok s trojnou, dvojnou a jednoduchou väzbou.

Selektívny priebeh hydrogenácie, kedy okrem požadovaného olefínu je v zmesi iba malé množstvo látok s trojnou, alebo jednoduchou väzbou, je možné dosiahnuť pri použití katalyzátorov na báze platiny, alebo paládia, ktoré sú otravované soľami ťažkých kovov, a anorganickými alebo organickými bázami. Príkladom takéhoto katalyzátora je paládium na uhličitane vápenatom, otrávené octanom olovnatým a chinolínom /Lindlar H., Helv.Chim.Acta, 35, 446 /1952/. Priemyselné použitie tohoto katalyzátora je veľmi nákladné a vyžaduje regeneráciu paládia. Boli preto hľadané nové katalyzátory na báze železa, zinku a niklu, avšak ani v jednom prípade nebol nájdený katalyzátor, použiteľný pre selektívnu hydrogenáciu trojnej väzby medzi dvomi atómami na dvojnú väzbu.

Nedávno bol pre uvedenie selektívnu hydrogenáciu popísaný v literatúre katalyzátor na báze niklu, pripravený redukciou octanu nikelnatého natriumbórhydridom v etanole /Brown H.

C., Brown C.A.: J.Amer.Chem.Soc., 85, 1005/1963/; Bellas T.E., Brownlee R.G., Silverstein R.M.: Tetrahedron, 25, 5149/1969//. V oboch citovaných prípadoch bol katalyzátor použitý pre hydrogenáciu izolovanej trojnej väzby uprostred uhlíkatého reťazca.

Katalyzátor podľa citovaných prác použili autori vynálezu na hydrogenáciu 3,7-dimetyl-9-/2',6',6'-trimetyl-1'-cyklohexén-1'-yl/-2,7-nonadién-4-ín-1,6-diolu vzorca I, ktorý obsahuje trojnú väzbu konjugovanú s dvojnou väzbou. Hydrogenácia neprebiehala selektívne, pri spotrebovaní jedného ekvivalentu vodíka obsahovala hydrogenačná zmes okrem 3,7-dimetyl-9-/2',6',6'-trimetyl-1'-cyklohexén-1'-yl/2,4,7-nonatrién-1,6-diolu vzorca II nezhydrogenovanú zlúčeninu vzorca I a produkty prehydrogenovania. Priebeh želanéj hydrogenácie zlúčeniny vzorca I na zlúčeninu vzorca II je znázornený na schéme:



Izolácia zlúčeniny vzorca II z takejto zmesi je prácná a nákladná, okrem toho vznikajú straty v dôsledku prehydrogenovania. Vyššie uvedené nedostatky sú odstránené použitím katalyzátora pripraveného podľa vynálezu tak, že sa na octan nikelnatý pôsobí natriumbórhydridom v prostredí alkoholu s počtom atómov uhlíkov C_1 až C_3 , vo vode alebo v zmesi vody a alkoholu s počtom atómov uhlíkov C_1 až C_3 , v molárnom pomere natriumbórhydridu k octanu nikelnatému 0,5:1 až 4:1, poprípade v prítomnosti uhličitanu vápenatého, pričom sa do vzniklej zmesi pridá roztok octanu olovnatého vo vode, v molárnom pomere octanu olovnatého ku octanu nikelnatému 1:7 až 1:13.

Hydrogenácia zlúčeniny vzorca I na zlúčeninu vzorca II bola robená buď priamo v prostredí alkoholov s počtom atómov uhlíkov C_1 až C_3 alebo v benzíne. Pripravený katalyzátor selektívne hydrogenuje zlúčeninu vzorca I na zlúčeninu vzorca II vo výťažku 75 až 80 %.

Výťažok a kvalita zlúčeniny vzorca II je rovnaká, ako pri použití paládiového katalyzátora podľa Lindlara /viď vyššie/, doposiaľ používaného na selektívnu hydrogenáciu zlúčeniny vzorca I v priemyselnej praxi. Pripravený katalyzátor si pri hydrogenácii zachováva aktivitu i selektivitu a je možné ho opakovane použiť.

V ďalšom je predmet vynálezu objasnený v príkladoch prevedenia bez toho, že by sa na ne výlučne obmedzoval.

Príklad 1

Do 2 litrového skleneného autoklávu sa nasaje 3,11 g /12,5 mmol/ octanu nikelnatého rozpusteného v 200 ml 99,8 %-ného etanolu a autokláv sa prepláchnie 2x dusíkom, 3x vodíkom a nakoniec sa vevakuuje. Za intenzívneho miešania sa nasaje 0,98 g /25 mmol/ natriumbórhydridu v 100 ml 99,8 %-ného etanolu. Po piatich minútach sa k roztoku pridá 0,55 g /1,45 mmol/ octanu olovnatého v 20 ml vody. Takto pripravený katalyzátor sa priamo použije k hydrogenácii.

Príklad 2

Postupuje sa podľa príkladu 1 s tým rozdielom, že k roztoku octanu nikelnatého sa pridá 14 g uhličitanu vápenatého.

P R E D M E T V Y N Á L E Z U

Spôsob výroby katalyzátora pre selektívnu hydrogenáciu trojnej väzby konjugovanej s dvojnými väzbami uhľikového reťazca na dvojnú väzbu, vyznačujúci sa tým, že sa na octan nikelnatý pôsobí natriumbórhydridom v prostredí alkoholu s počtom atómov uhlíka C_1 až C_3 , vo vode alebo v zmesi vody a alkoholu s počtom atómov uhlíka C_1 až C_3 , v molárnom pomere natriumbórhydridu k octanu nikelnatému 0,5:1 až 4:1, poprípade v prítomnosti uhličitanu vápenatého, pričom sa do vzniklej zmesi pridá roztok octanu olovnatého vo vode, v molárnom pomere octanu olovnatého ku octanu nikelnatému 1:7 až 1:13.