



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95109162.X

[51]Int.Cl⁶

C07D307 / 60

[43]公开日 1996 年 8 月 14 日

[22]申请日 95.7.7

[30]优先权

[32]94.7.8 [33]DE[31]P4424069.4

[71]申请人 拜尔公司

地址 联邦德国莱沃库森

[72]发明人 J·D·延施 G·马丁

E·齐尔吉布尔

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 罗才希

权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 琥珀酐的制备方法

[57]摘要

琥珀酐(SA)可以通过在液相中马来酐(MA)与氢的催化加氢制备,其特征在于,以MA和SA的总重量为基准的5—100%(重量)MA和95—0%(重量)SA组成的起始物料用阮内骨架催化剂或铂族金属催化剂在120—150℃和H₂压力10—150巴下反应。

权 利 要 求 书

1. 通过在液相中马来酐(MA)与氢的催化加氢制备琥珀酐(SA)的方法,其特征不在于以MA和SA的总重量的基准计算的5-100%(重量)MA和95-0%(重量)SA组成的起始物料用加氢催化剂在120-150°C和H₂压力10-150巴下反应。

2. 根据权利要求1的方法,其特征不在于反应在125-140 °C下进行。

3. 根据权利要求1的方法,其特征不在于反应在20-130巴下进行。

4. 根据权利要求1的方法,其特征不在于反应在0.01-10%(重量)催化剂存在下进行,催化剂的量以反应的MA总量为基准,以催化剂的金属计算。

5. 根据权利要求1的方法,其特征不在于可以半间歇方式将液体MA加入初始加入的液体SA中,并进行加氢,SA以与加入的MA 平均量相应的量从加氢混合物中放出,以便一些SA保留下来,用重新加入的MA重复该过程。

6. 根据权利要求1的方法,其特征不在于起始物料在滴流相中或管式反应器中连续反应。

7. 根据权利要求1的方法,其特征不在于加氢催化剂是含有1- 4种元素Ni、Co、Fe和Cu的阮内骨架催化剂。

8. 根据权利要求1的方法,其特征不在于加氢催化剂含有一种或多种选自过渡I族和VIII族的加氢活性组分;并以金属粉末或载体催化剂形式存在。

9. 根据权利要求8的方法,其特征在于载体可以是各种结构的 Al_2O_3 , 各种结构的 SiO_2 , Al_2O_3 和 SiO_2 的混合物, 活性炭, TiO_2 或 BaSO_4 。

说明书

琥珀酐的制备方法

本发明是关于通过在液相中马来酐(MA)的催化加氢制备琥珀酐(SA)的方法。

SA是制备琥珀酸、琥珀酸二酯、琥珀酰胺、聚酯和药物的重要的合成结构单元。

已经知道SA可以通过琥珀酸脱水或马来酐(MA)的催化加氢得到。MA的催化加氢一般在液相中用悬浮催化剂进行。

在这里使用温和的反应条件,稀释剂的共同使用,催化剂的减活化剂的共同使用和低温的设定。这些温和的反应条件很明显用于抑制不合乎需要的反应,例如MA的聚合或深度加氢,例如得到 γ -丁内酯。因此,根据CS218083(C.A. 103,6210K引用的),加氢在乙酸乙酯中在预先用乙酸或乙酸乙酯减活的阮内镍存在下进行。

例如,根据CS195860,MA在 γ -丁内酯中的1:1混合物,用选自铜/硅藻土、NiO/硅藻土、Cu-Zn-Cr或阮内铜的催化剂在100—300 °C反应,得到含有琥珀酸、 γ -丁内酯和丙酸的反应产物。

显然,从C₄起始物料MA经脱羧或脱羧生成C₃产物丙醇。

根据JP02/200680(C.A. 114,42561m引用的),马来酸或MA在四甘醇二甲醚中在200°C下反应,得到 γ -丁内酯和SA;其中使用复杂的催化剂体系,该体系由钨、有机磷、pKa < 2酸的共轭碱和选自氯化氢或金属氯化物的含氯化合物组成。

根据SU 1541210 (C.A. 113, 23679U引用的), 反应在丙酮溶剂中, 使用由三乙胺改性的Pd/活性炭催化剂在15—50°C下进行。在SU721406 (C.A. 93, 71047b引用的) 中提出二噁烷作为溶剂, 溶液中含有5—30%MA(重量)。

JP 48/07609 (1973) 的方法通过在气相中用更特殊的措施, 即缺乏氢 (H_2 :MA摩尔比=1:3) 来实施。根据该日本专利申请的实施例1, Pd/ Al_2O_3 和Ni-Re催化剂一起被用作加氢催化剂。

根据CN 1063484的方法, SA通过在60—80°C熔化MA, 并在从70°C升高到126°C的温度下, 于包括四个组分的阮内镍催化剂存在下进行加氢来制备(对催化剂没有更详细地说明)。

然后, 冷却反应产物, 固化后粗略粉碎, 包装。虽然该方法避免溶剂的使用, 但是代之以使用复杂的催化剂(未更详细说明)和需要复杂的温度曲线图, 该曲线明显随反应混合物中形成的SA的增加而变化。如不依此曲线升温, 则导致SA结晶出来, 阻碍搅拌。

现在已经发现, 与关于不需要的副反应所做的预计相反, 加氢在SA的熔点以上的温度下开始进行, 需要的从MA至SA的加氢反应明显超过所有其他竞争反应且无不需要的其他加氢或裂解反应发生。这样, 仅观察到少量丁酸和 γ -丁内酯。

因此, 本发明提供通过在液相中马来酸(MA)与氢的催化加氢制备琥珀酐(SA)的方法, 其特征在于以MA和SA的总重量为基准, 由5-100%(重量)MA和95-0%(重量)SA组成的起始物料用, 加氢催化剂在120—150°C和 H_2 压力10—150巴下反应。

本发明的方法在温度120—150°C, 优选125—140°C, 特别优选127—135°C下实施。过量的氢是有利的。其量不用摩尔比表示, 而

是按在超大气压下加氢反应中通用的用 H_2 压表示的方法,其中氢压10—150巴,优选20—130巴,特别优选50—120巴。

使用的催化剂是已经发现对双键加氢特别适合的催化剂。这样的催化剂属于阮内骨架催化剂类和过渡I族和VIII族催化剂。具体而言催化剂包括阮内(Ni、Co、Cu、Fe),其中可存在一种或多种具有加氢活性的金属,和含有一种或多种加氢活性组分的催化剂,其选自过渡I族和VIII族,例如Pd、Rh、Ru、Pt、Ir、Ni、Co、Fe和Cu。而上述类型的阮内催化剂可用作骨架催化剂,这样就不再需要载体,过渡I族和VIII族的催化剂可以金属粉末形式(以催化剂淤浆的形式)或载体催化剂形式使用。为此目的使用的载体是例如各种结构的氧化铝、各种结构的 SiO_2 、活性炭、氧化铝和 SiO_2 的混合物,二氧化钛、硫酸钡和本技术领域技术熟练的人员已知的其他惰性载体,载体是粉末状或成型体。

在阮内催化剂中,从其费用考虑优选其中仅有一种或两种特定的金属,特别优选只一种特定金属存在。最优选使用阮内Ni。

在铂族金属中,Pd或Pt优选,特别优选Pd。

本发明的方法原则上可以在稀释剂例如上述类型的稀释剂存在下实施,但为简便起见,本发明的方法不用溶剂这是有用的和优选的。

在本发明的方法中,由5—100%(重量)MA和95—0%(重量)SA,优选20—100%(重量)MA和80—0%(重量)SA组成的起始物料进行反应。根据本发明也可以使纯的MA反应。该反应可以例如用固定床催化剂以间歇方式,用在管式反应器中连续地活塞式流动形式或类似的连续滴流相形式进行。但是,起始物料也可以含有在已有说明的混

合物组成范围内的SA。该方法也可用固定床催化剂,以间歇方式,活塞流形式或滴流相形式实施。

值得一提的具体的可供选择方法是半间歇方法,其中液态的MA在加氢条件下加入在初始加入的液体SA中的催化剂的悬浮液中并进行加氢,以与加入的MA相应的平均量($\pm 30\%$)取出SA,以便留一些SA在反应器中,用重新加入的MA重复该过程。加入的MA量,以初始加入的SA量为基准,可以在宽范围内变化,例如5—5000%,优选100—5000%。

当使用有搅拌设备的反应器(压力反应器,高压釜)和在管式反应器中连续地进行该过程时,催化剂以淤浆形式或精细粉末形式使用并循环,例如用淤浆泵循环。当使用滴流相时,或使用管式反应器中的活塞式流动时,催化剂也可以固定床催化剂形式,例如以片状和涂层形式使用。以待反应的MA为基准,按催化剂的金属计算,催化剂的用量是0.01—10%(重量),优选0.05—8%(重量),特别优选0.1—5%(重量)。在连续或半间歇方法中,LHSV是10—500g,优选20—200g,特别优选30—100gMA/g催化剂·小时。

虽然在实施本方法时本方法的温度原则上可以在一定的范围内变化,但是为了简单起见,优选将温度值保持在总范围很窄的范围内。这样,消除了依据反应进行的特别的温度调节。另外,不要使催化剂受到任何温度波动的影响,以提高其操作寿命和活性。

实施例1

将200g SA和12g阮内Ni(用甲醇洗3次,用甲苯洗3次,接着用130°C的液体SA洗)在室温下放入0.7LV4A高压釜中,在100巴氢压下于130°C融化。在搅拌下在60分钟内将200g熔融的MA泵送高压釜中。

混合物再搅拌20分钟,高压釜排空,经热过滤将熔融的物料与催化剂分开。冷却后得到401g含有99.4%(重量)SA的固体。收率以使用的MA为基准是理论量的97.3%。

实施例2

将200g SA和6gPd/氧化铝催化剂(5%(重量)Pd)在室温下放入0.71LV4A高压釜中,在100巴氢压下于130℃融化。在搅拌下在60分钟内将200g熔融的MA泵送至高压釜中。混合物再搅拌20分钟,高压釜排空,经热过滤使熔融的物料与催化剂分开。冷却后得到403g含有99.2%(重量)SA的固体。收率以使用的MA为基准是理论量的97.9%。

实施例3

将200g SA和6g Pd/活性炭催化剂(5%(重量)Pd)在室温下放入0.7LV4A高压釜中,在100巴氢压下于130℃融化,在搅拌下在60分钟内将200g熔融的MA泵送至高压釜中。混合物再搅拌20分钟,高压釜排空,经热过滤使熔融的物料与催化剂分开。冷却后得到402g含有99.8%(重量)SA的固体。收率以使用的MA为基准是理论量的98.6%。

实施例4

将200g SA和12g阮内Ni(用甲醇洗3次,用甲苯洗3次,接着用130℃液体SA洗)在室温下放入0.7LV4A高压釜中,在100巴氢压下于130℃融化。在搅拌下在60分钟内将200g熔融的MA泵送至高压釜中。混合物再搅拌20分钟,关掉搅拌器,约200g SA用氢压由填有玻璃料的气管排出。接着在上述条件下再将200g MA泵送高压釜中。共使用MA 1800g。得到2020g含有99.4%(重量)SA的SA产物。收率以使用的MA为基准是理论量的98.4%。

实施例5

将200g SA和6g Pd/Al₂O₃催化剂(5%(重量)Pd)在室温下放入0, 7LV4A高压釜中,在100巴氢压于下130℃融化。在搅拌下在60 分钟内将200g熔融的MA泵送至高压釜中。混合物再搅拌20分钟,关掉搅拌器,约200g SA用氢压由填有玻璃料的气管排出。在上述条件下再将200g MA泵送高压釜中。共泵送MA2000g。得到2240g含有 99.5%(重量)SA的SA产物。收率以使用的MA为基准是理论量的99.4%。