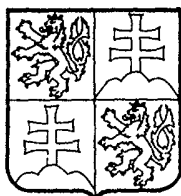


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

271 336

(11)

(13) B2

(51) Int. Cl.⁵
C 07 C 69/40

(21) PV 708-86.U
(22) Přihlášeno 31 01 86
(23) Právo přednosti od 01 02 85
DE (P 35 03 485.8)

(40) Zveřejněno 13 10 89
(45) Vydáno 05 08 91

(72) Autor vynálezu

HORNICH HEINRICH dr.,
SCHALLER JOSEF, LINZ (AT)

(73) Majitel patentu

CHEMIE LINZ AKTIENGESELLSCHAFT, LINZ (AT)

(54)

Způsob výroby čistých dialkylsukcinátů

(57) Předmětem řešení je způsob výroby čistých dialkylsukcinátů katalytickou hydrogenací odpovídajících neředěných, v kapalném stavu se nacházejících dialkylmaleinátů nebo dialkylfumarátů s alkylovými skupinami o 1 až 12 atomech uhlíku nebo směsí těchto látek při vyšší teplotě a popřípadě při použití zvýšeného tlaku.

Vynález se týká způsobu výroby čistých dialkylsukcinátů katalytickou hydrogenací odpovídajících dialkylmaleinátů nebo dialkylfumarátů.

Dialkylsukcináty se až dosud s výhodou vyrábějí katalytickou hydrogenací anhydridu kyseliny maleinové, katalytickou hydrogenací kyseliny maleinové nebo fumarové nebo monoalkylesterů těchto kyselin za přítomnosti alkoholů. V US patentovém spisu č. 3 830 830 je například popsán způsob výroby dialkylsukcinátů, které probíhá ve dvou stupních, přičemž v prvním stupni se reakcí anhydridu kyseliny maleinové s alkoholem tvoří monoalkylmaleinát a tento výsledný produkt se hydrogenuje ve druhém reakčním stupni při teplotě 25 až 150 °C v průběhu 5 minut až 5 hodin při tlaku vodíku 0,03 až 40 MPa za přítomnosti vhodného katalyzátoru hydrogenace, například paladia, platiny, rhodia, ruthenia, rhenia, chromitanu měďnatého, mědi, kobaltu nebo niklu v alkoholovém roztoku na monoalkylsukcinát. Ve 3. reakčním stupni se pak reakční produkt přebytkem alkoholu esterifikuje na dialkylsukcinát, přičemž však při výtěžku maximálně 93 % dimethylsukcinátu (příklad 1 uvedeného patentového spisu) se tvoří ještě 7 % monomethylsukcinátu jako nečistota. Výsledný reakční roztok obsahuje ještě vodu a přebytečný alkohol, takže k získání čistého dialkylsukcinátu je zapotřebí tento roztok ještě dále zpracovávat destilací.

V NSR patentovém spisu č. 1 485 313 je popsán způsob výroby diisobutylsukcinátu působením vodíku na roztoky kyseliny maleinové nebo fumarové v isobutanolu, postup se provádí za přítomnosti jemně práškovaného niklu při teplotě 100 °C a při tlaku 10 MPa. I v tomto případě je zapotřebí oddělit přebytečný isobutanol následnou destilací.

V NSR patentovém spisu č. 1 493 202 se popisuje způsob výroby dialkylsukcinátů, při němž se rozpustí odpovídající nenasycené dikarboxylové kyseliny nebo jejich anhydridy nebo monoestery v alkoholu, získaný roztok se odpaří, smísí se s vodíkem za přítomnosti křemičitanu nikelnatého a hydrogenuje se v plynné fázi při teplotě 200 až 275 °C. Tímto způsobem je možno získat například z anhydridu kyseliny maleinové a methanolu výsledný dimethylsukcinát ve výtěžku 82 %.

Všechny tyto postupy mají tu společnou nevýhodu, že se užívají alkoholy jako rozpouštědla nebo také jako esterifikační činidla a po průběhu reakce je nutno v dalším reakčním stupni alkohol opět odstranit. Mimoto vyžadují známé postupy kromě vysokých teplot a tlaků také nákladná zařízení, protože probíhají v několika stupních, takže jsou nákladné na čas, na zařízení i na obsluhující personál. Další nevýhodou je neúplná přeměna výchozích látek na požadovaný dialkylester. Z tohoto důvodu je reakční směs vždy znečištěna vedlejšími produkty a při nutnosti získání čistého dialkylsukcinátu je zapotřebí ji dále čistit. Mimoto je výtěžek dialkylsukcinátu poměrně nízký, v nejlepším případě 93 %.

Vynález si klade za úkol navrhnout způsob výroby dialkylsukcinátů bez svrchu uvedených nevýhod ve vysokém výtěžku a při vysoké čistotě. Tento úkol je neočekávaně možno splnit tak, že se odpovídající dialkylmaleináty nebo dialkylfumaráty hydrogenují za přítomnosti katalyzátoru v kapalném stavu v roztavené formě bez použití rozpouštědla.

Podstatou způsobu výroby čistých dialkylsukcinátů katalytickou hydrogenací derivátů kyseliny maleinové nebo fumarové podle vynálezu je, že se podrobí katalytické hydrogenaci odpovídající roztavené dialkylmaleináty a/nebo dialkylfumaráty při teplotě 40 až 190 °C bez přítomnosti rozpouštědla, přičemž reakční teplota je vždy vyšší než teplota tání použitého výchozího produktu, postup se provádí při tlaku 0,1 až 4 MPa, přičemž alkylové skupiny dialkylesterů obsahují 1 až 12 atomů uhlíku.

Způsob podle vynálezu probíhá především jako jednostupňová reakce bez použití rozpouštědla a získají se čisté dialkylsukcináty ve výtěžku až 99 %. Odpadá další zpracování reakční směsi, kterého je zapotřebí při provádění známých postupů, takže je možno ušetřit čas, energii při práci. Po oddělení katalyzátoru od výsledného reakčního produktu se získají bez dalšího čištění v kvalitativním výtěžku dialkylsukcináty s čistotou 99 %. Vzhledem k jednostupňovému průběhu reakce je také velmi snadné provádět způsob podle vynálezu kontinuálně.

Způsob podle vynálezu je zvláště vhodný pro výrobu výchozích produktů pro zvláčňovač a antioxidační látky, alkylové zbytky mají s výhodou 1 až 8 atomů uhlíku.

Při výhodném provádění podle vynálezu se zahřejí výchozí látky před hydrogenací na teplotu 40 až 130 °C, avšak alespoň na teplotu tání esteru. Optimální reakční teploty je možno nastavit při následující exothermní hydrogenaci podle využití uvolněného tepla, nebo je možno směs dále zahřívat. Při kontinuálním provádění postupu je také možno teplo, kterého je zapotřebí k předehtání reakční směsi, získat využitím přebytečného tepla, vznikajícího při hydrogenaci, takže celá hydrogenace může probíhat bez jakéhokoli přívodu tepla zvenčí.

Optimální hydrogenační teplota závisí na teplotě tání esteru a na jeho reaktivnosti. Při výrobě sukcinátů s alkylovými zbytky, obsahujícími 1 až 8 atomů uhlíku, jsou vhodné hydrogenační teploty 100 až 165 °C. V případě diethylmaleinátu nebo diethylfumarátu běží o teploty 160 °C, v případě dimethylmaleinátu o teplotu 125 °C.

Hydrogenace na dialkylsukcináty se s výhodou provádí při tlaku 0,1 až 1,5 MPa, zvláště výhodné tlakové rozmezí je 0,6 až 9 MPa, přičemž na jedné straně reakce probíhá směrem k hydrogenovanému produktu, na druhé straně je možno vypustit drahé přístroje, zajišťující použití vysokého tlaku.

Hydrogenace se provádí v přítomnosti vhodného katalyzátoru hydrogenace, kterými jsou kovy 8. skupiny periodického systému. Tyto kovy je možno použít například v jemně práškované formě na aktivním uhlí, nebo je možno použít také oxidu kovů, například oxid hlinitý. Zvláště výhodné je použití paladia na aktivním uhlí. Další možnost spočívá v použití katalyzátoru hydrogenace v jemně práškované čisté formě.

Způsob podle vynálezu bude osvětlen následujícími příklady. Identifikace výsledných produktů byla ve všech příkladech prováděna pomocí elementární analýzy, spektroskopie v infračerveném světle a NMR-spektroskopie. Čistota výsledných produktů byla ověřována plynovou chromatografií.

P ř í k l a d 1

Do autoklávu o obsahu 1 litr, opatřeného míchadlem a chladičem ve formě manžety se při teplotě místnosti vloží 576,52 g dimethylmaleinátu a 5 g paladia na aktivním uhlí jako katalyzátoru (10% obsah paladia, K 0225, Heraeus). Prostor nad reakční směsí se promyje dusíkem. Pak se reakční směs předehtuje na teplotu 40 °C a za stálého míchání se přivádí vodík při stálém tlaku 0,7 MPa. Reakční teplo, vznikající při hydrogenaci (přibližně 28 kcal/mol) se odvádí chlazením vodou, přičemž se reakční směs udržuje na stálé teplotě 125 °C. Reakce je ukončena, jakmile se po odpojení přívodu vodíku v průběhu 20 minut nedosáhne žádaného výkyvu tlaku. Celková reakční doba je 90 minut. Pak se reakční směs zchladí na teplotu místnosti a použitý katalyzátor se oddělí na skleněném sintru. Tímto způsobem se získá ve výtěžku 99,7 % celkem 576,8 g dimethylsukcinátu o čistotě 99 % při teplotě tání 17 až 19 °C. Výtěžek činí 99,7 %.

P ř í k l a d 2

Do autoklávu o obsahu 1 litr, opatřeného míchadlem a chladičem ve formě manžety, se uloží 654,4 g diethylmaleinátu a 34,4 g diethylfumarátu při teplotě místnosti, načež se přidá 5 g 10% paladia na aktivním uhlí. Tato směs se zahřívá na teplotu 60 °C a současně se prostor nad reakční směsí promývá dusíkem. Další provedení reakce a zpracování reakční směsi probíhá způsobem podle příkladu 1 s tím rozdílem, že se teplota reakční směsi v průběhu hydrogenace udržuje na hodnotě 160 °C. Výtěžek diethylsukcinátu je 99,3 %, získá se celkem 692,1 g této látky o teplotě tání 97 až 99 °C, čistota výsledného produktu je 99,5 % při sledování plynovou chromatografií.

P ř í k l a d 3

V zařízení z příkladu 1 se hydrogenuje 523 g bis-(2-ethylhexyl)fumarátu po zahřátí na 70 °C způsobem podle příkladu 1 při teplotě 162 °C. Po ukončení reakce se reakční směs zpracovává stejným způsobem jako v příkladu 1. Tímto způsobem se získá bis-(2-ethylhexyl)sukcinát ve výtěžku 98,6 % teoretického množství, čistota výsledného produktu je 99,2 %.

P ř í k l a d 4

V zařízení podle příkladu 1 se roztaví 422 g krystalického bis(dodecyl)maleinátu zahřátím na teplotu 70 °C. Pak se přidá 5% paladium na aktivním uhlí jako katalyzátor a směs se hydrogenuje při teplotě 178 °C, načež se dále zpracovává (katalyzátor se oddělí při teplotě 80 °C) jako v příkladu 1. Výtěžek bis-(dodecyl)sukcinátu o teplotě tání 34 až 37 °C je 415,9 g, tj. 98,3 % teoretického množství, čistota výsledného produktu je 99,3 %.

P ř í k l a d 5

Způsobem podle příkladu 4 se 590 g krystalického dicyklohexylfumarátu předejde na teplotu 118 °C, načež se směs podrobí hydrogenaci při teplotě 190 °C a pak se dále zpracovává. Tímto způsobem se ve výtěžku 99,0 % teoretického množství získá 586,9 g dicyklohexylsukcinátu s čistotou 99,2 %.

P ř í k l a d 6

Postupuje se způsobem podle příkladu 4, přičemž se 590 g krystalického dicyklohexylmaleinátu předejde na teplotu 130 °C, směs se hydrogenuje při teplotě 172 °C a pak se dále zpracovává. Tímto způsobem se ve výtěžku 99,4 % získá celkem 482,9 g dicyklohexylsukcinátu o čistotě 99,7 %.

P ř í k l a d 7

576,52 g dimethylmaleinátu se hydrogenuje v zařízení popsaném v příkladu 1 při tlaku vodíku 0,3 MPa a při teplotě 40 až 70 °C na dimethylsukcinát. Jako katalyzátor se užíje 10% platina na aktivním uhlí (F103R/Degussa). Tímto způsobem se ve výtěžku 99,6 % získá 576,2 g dimethylsukcinátu s čistotou 99 %.

P ř í k l a d 8

V zařízení, popsaném v příkladu 1, se hydrogenuje 576,52 g dimethylmaleinátu při teplotě 50 až 90 °C při hydrogenačním tlaku 1,5 MPa při použití 5% ruthenia na aktivním uhlí jako katalyzátoru (H 101B/Degussa). Tímto způsobem se získá 576,8 g dimethylsukcinátu o čistotě 99,5 %, což odpovídá celkovému výtěžku 99,7 % teoretického množství.

P ř í k l a d 9

576,52 g dimethylmaleinátu se hydrogenuje způsobem, popsaným v příkladu 1 při tlaku vodíku 1,3 MPa a při reakční teplotě v rozmezí 70 až 120 °C na 572,75 g dimethylsukcinátu. Výtěžek je 99,0 % teoretického množství. Jako katalyzátor se užíje 5% rhodium na aktivním uhlí (3/379/Degussa). Čistota získaného dimethylsukcinátu je 99,2 %.

P ř í k l a d 10

576,52 g dimethylmaleinátu se hydrogenuje způsobem popsaným v příkladu 1 při použití 5 g niklu jako katalyzátoru (5132 P/Harshaw). Použije se tlaku vodíku 0,9 MPa a reakční teploty 50 až 100 °C. Tímto způsobem se ve výtěžku 99,4 % získá celkem 575,0 g dimethylsukcinátu o čistotě 99,4 %.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby čistých dialkylsukcinátů katalytickou hydrogenací derivátů kyseliny maleinové a/nebo kyseliny fumarové, vyznačující se tím, že se katalytická hydrogenace provádí při použití odpovídajících neředěných kapalných dialkylmaleinátů a/nebo dialkylfumarátů při teplotním rozmezí 40 až 190 °C, přičemž reakční teplota je vždy vyšší než teplota tání použité výchozí látky a při tlaku 0,1 až 4 MPa, přičemž alkylové skupiny dialkylesterů obsahují 1 až 12 atomů uhlíku.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se nechá reagovat dialkylmaleinát a/nebo dialkylfumarát, v němž alkylové skupiny obsahují 1 až 8 atomů uhlíku.
3. Způsob podle bodů 1 nebo 2, vyznačující se tím, že se hydrogenační směs před přidáním vodíku předehřeje na teplotu 40 až 130 °C, avšak alespoň na teplotu tání příslušného esteru, přičemž k předehřátí reakční směsi na požadovanou reakční teplotu se použije tepelné energie, uvolněné při hydrogenaci.
4. Způsob podle bodů 2 a 3, vyznačující se tím, že se hydrogenace provádí při teplotě 100 až 165 °C.
5. Způsob podle bodů 1 až 4, vyznačující se tím, že se hydrogenace provádí při tlaku 0,1 až 1,5 MPa.
6. Způsob podle bodu 5, vyznačující se tím, že se hydrogenace provádí při tlaku 0,6 až 0,9 MPa.