



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

Zgłoszono: 04. 11. 78 (P. 210729)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 19. 05. 80

Opis patentowy opublikowano: 30. 09. 1983

CZYTELNIA

Urzedu Patentowego
Polskiej Rzeczypospolitej Ludowej

Int. Cl.³

C07C 33/046

Twórcy wynalazku: Jerzy Nosek, Ryszard Górski, Stanisław Trybuła,
Franciszek Górka, Zofia Wietrzyńska-Lalak, Halina
Sarzyńska, Stefan Kupiec, Zdzisław Marek, Stanisław Łuczyn

Uprawniony z patentu: Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej „Blachownia”, Kędzierzyn-Koźle (Polska)

Sposób wytwarzania butynodiolu 1,4

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania butynodiolu 1,4 z formaldehydu i acetylenu wobec katalizatora zawierającego w swoim składzie miedź i bizmut.

Sposób wytwarzania butynodiolu i propynolu z formaldehydu i acetylenu wobec katalizatora, zawierającego miedź i bizmut, naniesionego na silikażel o uziarnieniu 2—6 mm, w temperaturze 343—383 K i pod ciśnieniem 0,55 MPa, został opracowany w latach 40-tych przez Reppego i współpracowników.

Niedostatkami tego sposobu, wdrożonego w skali przemysłowej, jest niska wydajność produktu końcowego, wynikająca z niskiej aktywności zastosowanego katalizatora. Wydajność ta nie przekraczała 42 g produktu z 1 kg katalizatora w ciągu 1 godziny.

Od tego czasu katalizatory te zostały ulepszone, co znajduje odbicie w szeregu publikacji patentowych. Katalizator do procesu wytwarzania butynodiolu wytwarzany jest według znanych sposobów w dwóch etapach.

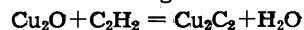
W pierwszym stadium na nośniku obojętnym, takim jak silikażel, pumeks, węgiel drzewny, krzemian magnezu i inne, osadza się sól miedziową, najczęściej azotan miedzi. Nasycony azotanem nośnik suszy się, a następnie praży w temperaturze 553—973 K celem rozłożenia azotanu do tlenku. Otrzymuje się w ten sposób prekursor tlenkowy. Oprócz miedzi w skład katalizatora wchodzi inne

2

składniki, a w pierwszym rzędzie tlenek bizmutu i dodatki jak NaJ, BiOJ, tlenek ceru oraz związki rtęci. Obecność bizmutu zapobiega tworzeniu się na katalizatorze polimeru acetylenu zwanego kuprenem.

W drugim stadium prekursor katalizatora poddaje się aktywacji, polegającej na ogrzewaniu go z formaldehydem w temperaturze 33—343 K i to zazwyczaj w tym samym reaktorze, w którym następnie prowadzi się sam proces wytwarzania butynodiolu. Proces aktywacji prowadzi się w atmosferze gazu obojętnego, najczęściej azotu. W wyniku reakcji formaldehydu z tlenkiem miedzi zachodzi jego redukcja do tlenku miedziawego.

Po zredukowaniu miedzi dwuwartościowej do miedzi jednowartościowej przerywa się dopływ azotu, a rozpoczyna się wprowadzanie do reaktora acetyleny z równoczesnym podniesieniem temperatury do właściwej temperatury procesu. Powstaje wówczas acetylenek miedzi zgodnie z równaniem



Na otrzymanych w opisany sposób katalizatorach uzyskano wydajność rzędu 100 g butynodiolu na 1 kg katalizatora 1 godzina, a w początkowej fazie procesu sięgającą nawet 150 g butynodiolu/1 kg katalizatora 1 godzinę. Tak otrzymane katalizatory, oprócz poprawy wydajności, w porównaniu z pierwszym katalizatorem Reppego, charakteryzowały się dłuższą żywotnością, większą łatwością filtracji i wyższą wytrzymałością mechaniczną.

Z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3560576 znany jest sposób wytwarzania katalizatora w postaci kompleksu acetylenku miedzi o wzorze $(\text{CuC}_2)_4 \cdot (\text{CH}_3\text{O})_x \cdot (\text{C}_2\text{H}_2)_y \cdot \text{H}_2\text{O}$, zawierającego co najmniej 1,75 atomów węgla na 1 atom miedzi, gdzie x i y stanowią oddzielnie liczby od 1—4 i sposób wytwarzania alkoholu propargilowego i butynodiolu działaniem acetyleny na formaldehyd w temperaturze około 363 K. Aktywność katalizatora mierzona stopniem procentowego przebiegu formaldehydu w ciągu 2 godzin wyniosła 90.

Natomiast z opisu patentowego Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3650985 znany jest katalizator o wzorze $(\text{CuC}_2)_w(\text{CH}_3\text{O})_x(\text{C}_2\text{H}_2)_y(\text{H}_2\text{O})_z$, gdzie w , x i y każde z osobna stanowią co najmniej 1 i mniej niż 100 a kiedy $w = 4$, $x = 0,24—4$, $y = 0,24—2,40$, to $z = 0,67—2,80$, otrzymany w temperaturze $50—120^\circ\text{C}$ działaniem równoczesnym formaldehydu i acetyleny na związek miedzi, taki jak CuO , CuSiO_4 , $\text{Cu}_3(\text{Pd})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ lub $\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCO}_3$.

Katalizator ten zastosowano w procesie wytwarzania butynodiolu przy nadmiarze wprowadzanego acetyleny w stosunku do formaldehydu i w temperaturze 368 K przy pH 3—10 i pod ciśnieniem parcyjnym acetyleny rzędu 50 kPa. Proces prowadzono w sposób ciągły w ciągu 38 dni i uzyskano około 4 kg butynodiolu na 1 dm³ szlamu katalitycznego na dzień.

Z kolei z opisu patentowego RFN nr 2557751 znany jest katalizator o wzorze $\text{Cu}_m\text{Mg}_{6-m}\text{Me}(\text{III})_2-(\text{OH})_{16}\text{CO}_3$, gdzie $m = 2—4,5$, $\text{Me}(\text{III})$ jest atomem Al, lub Cr lub Fe. Wydajność procesu wytwarzania butynodiolu przy użyciu tych katalizatorów liczona jest w odniesieniu do 1 dm³ zawiesiny i wynosi 158 g/dm³h.

Omówione wyżej katalizatory swoją aktywność katalityczną zawdzięczają wysokiej zawartości aktywnej masy katalitycznej licząc na gram masy katalizatora, gdyż nie zawierają one inertnego nośnika. Mimo wysokiej aktywności nie pozbawione są jednak i wad.

Katalizatory według wspomnianych opisów patentowych Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 3560576 i 3650985 są wrażliwe na zmiany warunków procesu, a w szczególności na przerwy w dopływie chociażby jednego z substratów reakcji, co powoduje nieodwracalną utratę aktywności katalizatora o przeszło 50% jego aktywności pierwotnej. Pogorszeniu ulegają również ich własności filtracyjne, a własność ta jest niesłychanie ważna, gdyż jak wiadomo, katalizatory te pracują w zawiesinie w ciekłym ośrodku.

Natomiast katalizator znany z opisu patentowego RFN nr 2557751 jest mało selektywny i nie nadaje się do stosowania w reaktorach ze stałym złożem.

Celem wynalazku było zastosowanie takiego katalizatora na bazie Cu-Bi, który zachowując wszystkie zalety tak zwanych katalizatorów nośnikowych, jak wytrzymałość mechaniczna, selektywność, wszechstronność zastosowania, odznaczałby się wysoką aktywnością i żywotnością.

Nieoczekiwanie okazało się, że można otrzymać taki katalizator przez wprowadzenie do składu katalizatora, opartego na miedzi i bismucie, dodat-

kowych składników metalicznych, które okazały się modyfikatorami szybkości wzrostu i wielkości kryształitów prekatalizatora.

Istotą wynalazku jest sposób wytwarzania butynodiolu-1,4 z formaldehydu i z acetyleny w temperaturze 333—423 K pod ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym w obecności katalizatora o ogólnym wzorze $\text{CuBiFeNi}(\text{C}_2\text{H}_2)_n$, w którym n wynosi 2—4, stosunek Cu:Bi jest stały i wynosi 5:0,5—2, stosunek wagowy Fe:Ni wynosi 5:0—5—2,5, zawartość Ni w stosunku do sumy składników metalicznych wynosi 0,02—0,12:1, a korzystny skład wagowy katalizatora wyraża się przybliżonym wzorem 41% Cu-10% Bi-41% Fe-8% Ni $(\text{C}_2\text{H}_2)_n$, przy czym współczynniki liczbowe wyrażają udziały składników metalicznych w procentach wagowych.

Katalizator sporządza się w znany sposób przez ewentualne zmieszanie z obojętnym nośnikiem mieszanki roztworów wodnych azotanów metali, wchodzących w skład katalizatora, zateżenie otrzymanej mieszaniny, ogrzewanie odwodnionej masy katalitycznej w temperaturze do 573 K w celu rozłożenia azotanów do tlenków i aktywację masy prekatalitycznej działaniem substratów reakcji, w pierwszej kolejności formaldehydem, a następnie acetylenem, w temperaturze 333—363 K i przy pH środowiska reakcji w zakresie 6—9.

Katalizator ten można z powodzeniem stosować w dowolnych typach reaktorów bez obawy obniżenia jego aktywności i wydajności, w zależności od stopnia jego zgranulowania w tym również można go stosować w zawieszynie, a dzięki rozcieńczeniu miedzi, w przypadku preparacji katalizatora bez nośnika, przez wprowadzenie wysokiego udziału innych metali, w tym głównie Fe, w stosunku do sumy składników metalicznych, likwiduje się groźbę wybuchu, tworzących się w procesie acetylenków miedzi. Poza tym odpowiedni dobór metali Fe:Ni pozwala uzyskać optymalną wielkość kryształitów, decydującą o aktywności i trwałości katalizatora.

Sposób według wynalazku ilustrują poniższe przykłady.

Przykład I. Sporządzono klarowny roztwór mieszając i podgrzewając następujące substancje:

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	— 206 g
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	— 32 g
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	— 393 g
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	— 52,5 g
HNO_3 stęż.	— 168 g
H_2O	— 164 g

Do roztworu tego dodano 150 g talku technicznego i po wymieszaniu pozostawiono na 48 godzin celem dokładnego nasycenia nośnika, po czym całość wygrzano w temperaturze 573 K przez 17 godzin w celu wysuszenia i rozłożenia azotanów do tlenków. Otrzymany proszek prażono w 773 K przez 5 godzin.

Następnie odważono 35 g otrzymanego prekursora i wsypało do szklanego reaktora, zaopatrzonego w mieszałkę, chłodnicę zwrotną i płaszcz grzejny. Do reaktora wprowadzono równocześnie 400 g formaliny technicznej. Zawiesinę podgrzano przy ciągłym mieszaniu do 349 K, po czym rozpoczęto do-

zowanie acetyleny przy pomocy barbotażu, przy natężeniu przepływu 30 g/godzinę; pH mieszaniny reakcyjnej wynosiło 7,0.

Proces ten, zwany aktywacją prowadzono jeszcze przez 6 godzin, następnie zmierzono pH, dodano 20 g 25% wodnego roztworu NaOH w celu podniesienia pH do wartości 8, po czym podniesiono temperaturę do 365 K. Pobrana w tym momencie próbka wykazała zawartość 31,5% wagowych formaldehydu. Moment ten należy traktować jako wyjściowy dla właściwego procesu wytwarzania butynodiolu. Temperaturę 365 K utrzymywano przez 20 godzin, pobierając co 5 godzin próbkę do analizy i dodając co 5 godzin po 20 g 25% NaOH w celu utrzymania pH środowiska reakcji na poziomie 6—9.

Stężenie formaldehydu i butynodiolu-1,4 wynosiły odpowiednio:

	formaldehyd	butynodiol-1,4
po 5 godzinach	25,2% wagowych	9,11% wagowych
po 10 godzinach	15,2% wagowych	19,1% wagowych
po 15 godzinach	6,3% wagowych	29,7% wagowych
po 20 godzinach	0,99% wagowych	34,2% wagowych

Dzieląc ilość otrzymanego produktu przez czas reakcji i ilość użytego katalizatora otrzymano wskaźnik wydajności, wynoszący 196 g butynodiolu/kg katalizatora × godzina.

Wskaźnik wydajności osiągany dotychczas z zastosowaniem znanych katalizatorów miedziowo-bismutowych nie przekraczał 150 g B3D/kg katalizatora · h, gdzie B3D oznacza butynodiol-1,4. Przykład porównawczy.

Tabela

A		B	
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	206 g	Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	206 g
Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	32 g	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O	32 g
Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	172 g	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	72 g
HNO ₃ stęż.	118 g	HNO ₃ stęż.	118 g
H ₂ O	114 g	H ₂ O	114 g

Dla celów porównawczych sporządzono według wyżej opisanego sposobu katalizatory, zawierające oprócz Cu i Bi tylko jeden dodatkowy składnik metaliczny (patrz tabela).

Otrzymany wskaźnik wydajności wynosił dla katalizatora A 48,8, a dla B 43 g B3D/kg katalizatora h.

Przykład II. Sporządzono klarowny roztwór azotanów, jak w przykładzie I i bez dodatku nośnika roztwór ten zatężono do sucha, po czym przez 2 godziny odwodnioną masę wygrzewano w 633 K w celu rozłożenia azotanów, a następnie prażono w 723 K przez 3 godziny.

Następnie prekursor poddano aktywacji, a po zaktywowaniu postępowano dalej, jak w przykładzie I. Uzyskano wskaźnik wydajności 293 g B3D/kg katalizatora h.

Przykład III. Katalizator otrzymany według sposobu, jak w przykładzie I poddano aktywacji, a następnie przeprowadzono reakcję, jak w przykładzie I, z tą różnicą, że zastosowano następujące parametry:

ilość katalizatora	400 g na 1000 g formaliny
temperatura	383 K
ciśnienie	0,25 MPa

Po okresie 4,5 godziny formalinę wyczerpano uzyskując wskaźnik wydajności 310 g B3D/kg katalizatora h.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania butynodiolu-1,4 z formaldehydu i acetyleny, w temperaturze 333—423 K, pod ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym, przy pH środowiska reakcyjnego w zakresie 6—9 i w obecności katalizatora na bazie związków miedzi i zawierającego w swoim składzie miedź, bismut i żelazo, **znamienny tym**, że proces prowadzi się wobec katalizatora o wzorze ogólnym Cu Bi Fe Ni (C₂H₂)_n, w którym n wynosi 2—4, stosunek Cu : Bi jest stały i wynosi 5 : 0,5—2, zawartość Ni w stosunku do sumy wszystkich składników metalicznych wynosi 0,02—0,12 : 1, stosunek wagowy Fe : Ni wynosi 5 : 0,5—2,5, a korzystny skład katalizatora wyraża się przybliżonym wzorem 41% Cu · 10% Bi · 41% Fe · 8% Ni (C₂H₂)_n, przy czym współczynniki liczbowe wyrażają udziały składników metalicznych w procentach wagowych.