



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

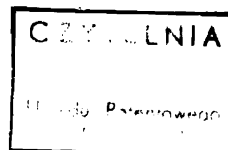
Zgłoszono: 26.11.77 (P. 202472)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 18.06.79

Opis patentowy opublikowano: 31.03.1982

Int. Cl.²
C07D 307/08



Twórcy wynalazku: Stanisław Bał, Jerzy Czerny, Jerzy Jasienkiewicz,
Lidia Kubiczek, Teresa Pandera

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

Sposób wytwarzania czterowodorofuranu z butanodiolu-1,4

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania czterowodorofuranu z butanodiolu-1,4.

Szerokie zastosowanie czterowodorofuranu spowodowało, że opracowano kilka metod jego wytwarzania. Przemysłowe zastosowanie znalazły cztery metody: z furfuralu przez uwodornienie, z butanodiolu-1,4 drogą cyklizującego odwodnienia, przez uwodornienie bezwodnika maleinowego i z butadienu.

Znane są różne sposoby wytwarzania czterowodorofuranu drogą odwodnienia butanodiolu-1,4. Sposoby te różnią się głównie stosowanymi katalizatorami. W roli katalizatorów stosowane są kwasy mineralne i ich sole, tlenki metali, krystaliczne glinokrzemiany — zeolity naturalne i syntetyczne typu A i X oraz żywice jonowymienne.

Stosowanie kwasów mineralnych, mimo bardzo dobrej konwersji butanodiolu-1,4 do czterowodorofuranu, wynoszącej powyżej 94%, było uciążliwe, głównie ze względu na silnie korodujące środowiska reakcji. Procesy prowadzono w temperaturze 110—280°C, w zależności od stosowanego katalizatora i stężenia czystego butanodiolu-1,4, w roztworach wodnych lub bezwodnych.

Postępem w stosunku do katalizatorów kwasowych było zastosowanie stałych tlenkowych katalizatorów, złożonych głównie z czystego tlenku glinu aktywowanego tlenkami innych metali, takich jak: tlenek cyrkonu, tytanu, chromu, wolframu.

Sposób odwodnienia butanodiolu-1,4 w obecno-

2

ci takiego katalizatora znany jest z opisu patentowego ZSRR nr 423 792, a z opisu patentowego ZSRR nr 427 729 znany jest katalizator procesu odwodnienia butanodiolu-1,4, wytworzony na bazie Al_2O_3 i tlenków innych metali. W celu podwyższenia jego aktywności i zwiększenia wydajności czterowodorofuranu, do składu katalizatora wprowadzono do 2% wagowych tlenków metali alkalicznych, na przykład K_2O i do 3% wagowych tlenków pierwiastków ziem rzadkich, na przykład Nd_2O_3 .

Proces odwodnienia butanodiolu-1,4 z zastosowaniem tlenku glinu aktywowanego tlenkami innych metali wymaga wyższych temperatur niż to miało miejsce przy stosowaniu kwasów; temperatury te są rzędu 320, a nawet 360°C.

Zastosowanie żywicy kationowymiennej jako katalizatora odwodnienia butanodiolu-1,4 ma ten mankament, że katalizator ten łatwo ulega dezaktywacji i nie daje się regenerować. Katalizatorami o trwałych właściwościach okazały się stosowane od pewnego czasu zeolity naturalne i syntetyczne typu A i X lub ich formy wodorowe $HNaA$, $HNaX$.

Badania wykazały, że formy wodorowe syntetycznych zeolitów typu NaX , CaX i temu podobne wykazują w temperaturze 200—280°C aktywności kilkakrotnie wyższą niż zeolity wyjściowe. Stosowanie zeolitów w roli katalizatora procesu odwodnienia butanodiolu-1,4 upraszcza instalację,

czyni przebieg procesu łagodniejszym, a ponadto zeolity mogą być regenerowane.

Istotą wynalazku jest zastosowanie w sposobie wytwarzania czterowodorofuranu, powstającego w reakcji odwodnienia butanodiolu-1,4, jako katalizatora wodorowo-sodowej formy zeolitów typu Y. Sposób według wynalazku polega na tym, że butanodiol-1,4 przepuszcza się w sposób ciągły przez warstwę katalizatora, którym jest wodorowo-sodowa forma zeolitu typu Y, a proces prowadzi się w przepływowym aparacie rurowym w temperaturze 180—270°C, korzystnie 200—220°C, przy obciążeniu katalizatora wynoszącym 450—850 g butanodiolu-1,4 na 1 litr katalizatora na godzinę.

Korzystnie jest stosować zeolit Y w formie wodorowo-sodowej w postaci granulki, uformowanych z bentonitu, wytrawionego chlorkiem amonu.

Korzystnie jest przeprowadzać operację trawienia bentonitu w takich samych warunkach, w jakich przeprowadza się sodową formę zeolitu Y w jego wodorowo-sodową formę. Najkorzystniej jest połączyć operację trawienia bentonitu z zeolitem, stosując 10—20% wagowych bentonitu.

Sposobem według wynalazku przez umieszczony w dolnej części przepływowego aparatu rurowego katalizator przepuszcza się w sposób ciągły surowy butanodiol-1,4. Temperaturę w strefie reakcji utrzymuje się na poziomie 180—270°C, korzystnie 200—220°C. Produkty reakcji w postaci par przedostają się przez kołpak półki, znajdującej się pomiędzy dolną, reakcyjną a górną, rektyfikacyjną częścią aparatu. U szczytu części rektyfikacyjnej odbierany jest azeotrop czterowodorofuranu z wodą, zaś znad opisanej półki odbierana jest mieszanina wody, nieprzereagowanego butanodiolu-1,4 oraz pewnych ilości czterowodorofuranu.

Dzięki zastosowaniu w sposobie według wynalazku aktywnego katalizatora, przy stosunkowo niskich temperaturach reakcji konwersja butandiolu-1,4 wynosi 94—99%, a selektywność reakcji do czterowodorofuranu wynosi 93—98%.

Aktywność wodorowo-sodowej formy zeolitu Y, zastosowanego w reakcji odwodnienia butanodiolu-1,4, określona jako masa uzyskanego czterowodorofuranu z jednego litra katalizatora, w ciągu godziny jest przeciętnie o 20% wyższa od aktywności wodorowych form zeolitów X.

Przykład I. 250 ml zeolitu Y w formie wodorowo-sodowej, uformowanego w postaci granulki z zastosowaniem bentonitu jako lepiszcza, umieszczono w dolnej części przepływowego aparatu rurowego. Surowy butanodiol-1,4 wprowadzono w sposób ciągły od dołu aparatu.

Temperaturę strefy reakcyjnej utrzymywano w granicach 200—220°C przy pomocy regulowanego ogrzewania elektrycznego. Pary produktów przedstawiały się przez kołpak półki do górnej, rektyfikacyjnej części aparatu. U szczytu części rektyfikacyjnej odbierany był azeotrop czterowodorofuranu z wodą, zaś króćcem znad półki — mieszanina wody, nieprzereagowanego butanodiolu-1,4 oraz pewnych ilości czterowodorofuranu.

W opisany sposób do sześci reakcyjnej aparatu wprowadzano butanodiol-1,4 z szybkością 600 g/godzinę 1 katalizatora. Odbierano około 495 g/godzinę 1 katalizatora azeotrofu czterowodorofuranu z wodą, zawierającego 5,5—6,5% wody. Przebieg butanodiolu-1,4 wynosił około 99%, przy selektywności reakcji do czterowodorofuranu około 98%.

Przykład II. Butanodiol-1,4, wprowadzano w warunkach, jak w przykładzie I z szybkością 320 g/godzinę 1 katalizatora. Przebieg butanodiolu-1,4 wahało się w granicach 94—95%, zaś selektywność — około 97%. Aktywność katalizatora, określana jako masa uzyskanego czterowodorofuranu z jednego litra katalizatora, w ciągu godziny wynosiła około 600 g/godzinę 1 katalizatora.

Przykład III. Proces odwodnienia butanodiolu-1,4 prowadzono w temperaturze 180—200°C. Szybkość przepływu butanodiolu-1,4 wynosiła 460 g/godzinę 1 katalizatora. Azeotrop czterowodorofuranu z wodą o zawartości około 6,5% wody odbierano z szybkością 360—375 g/godzinę 1 katalizatora. Przebieg butanodiolu-1,4 wynosił 95—97%, przy selektywności 97—98%.

Przykład IV. Butanodiol-1,4 wprowadzano z szybkością 620 g/godzinę 1 katalizatora. Temperaturę strefy reakcyjnej utrzymywano na poziomie 250—270°C. Przebieg butanodiolu-1,4 kształtowało się na poziomie 97—99%, selektywność 93—95%, co odpowiada aktywności katalizatora 445—465 g czterowodorofuranu/godzinę 1 katalizatora.

Przykład V. Szybkość podawania butanodiolu-1,4 utrzymywano na poziomie 730 g/godzinę 1 katalizatora, zaś temperaturę strefy reakcyjnej 230—250°C. Azeotrop o zawartości około 6% wody odbierano z szybkością 560—575 g/godzinę 1 katalizatora, co odpowiada aktywności katalizatora 530—540 g czterowodorofuranu/godzinę 1 katalizatora. Uzyskano 96—98% przebiegu butanodiolu-1,4, przy selektywności około 95%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania czterowodorofuranu przez odwodnienie butanodiolu-1,4, w podwyższonej temperaturze, w obecności stałego katalizatora typu zeolitu syntetycznego, **znamienny tym**, że butanodiol-1,4 przepuszcza się w sposób ciągły przez warstwę katalizatora, którym jest wodorowo-sodowa forma zeolitu typu Y, a proces prowadzi się w przepływowym aparacie rurowym w temperaturze 180—270°C, przy obciążeniu katalizatora, wynoszącym 450—850 g butanodiolu-1,4 na 1 litr katalizatora na godzinę.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się zeolit Y w formie wodorowo-sodowej w postaci granulki, uformowanych z bentonitu, wytrawionego chlorkiem amonu.

3. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że proces prowadzi się w temperaturze 200—220°C.