

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA



URZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY 95215

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 05.04.75 (P. 179359)

Pierwszeństwo: _____

Zgłoszenie ogłoszono: 27.03.76

Opis patentowy opublikowano: 30.11.1979

MKP C07d 5/14

Int. Cl.² C07D 307/34

Twórcy wynalazku: Zdzisław Dudzik, Ryszard Sawala, Zbigniew Szuba

Uprawniony z patentu : Uniwersytet im. Adama Mickiewicza,
Poznań (Polska)

Sposób otrzymywania furanu na drodze katalitycznej dekarbonylacji aldehidów furanowych

Dziedzina techniki. Przedmiotem wynalazku jest sposób dekarbonylacji aldehidów furanowych, zwłaszcza aldehydu furfurylowego.

Dotychczasowy stan techniki. Znane są z publikacji i zastosowań różne sposoby dekarbonylacji aldehidów furanowych, a zwłaszcza aldehydu furfurylowego do odpowiadających im związków furanowych. Niektóre z tych sposobów polegają na utlenieniu aldehydu w mieszaninie z parą wodną przy pomocy łatwo redukującego się tlenku metalu jak np. tlenku ołowiu (PbO) lub tlenku kadmu (CdO) i jednoczesnej dekarbonylacji termicznej powstającego przejściowo kwasu (patent węgierski nr 151590 i patent RFN nr 1180531). Produktami tak prowadzonego procesu są odpowiedni związek furanowy np. furan z aldehydu furfurylowego oraz dwutlenek węgla i metal (ołów, kadm). W metodzie tej tlenek metalu zużywa się i konieczne jest każdorazowe utlenienie powstałego metalu powietrzem, co stwarza konieczność periodicznej pracy.

Według opisu patentowego radzieckiego nr 261391 dekarbonylację aldehydu furfurylowego prowadzi się w obecności katalizatora palladowego osadzonego na nośniku. Reakcja zachodzi w strumieniu wodoru w temperaturze 200–340°C. Wadą tej metody jest wysoka cena katalizatora palladowego oraz brak możliwości regeneracji katalizatora.

W opisach patentowych radzieckich nr 115346 i 191490 przedstawiono katalizatory dekarbonylacji aldehydu furfurylowego pracujące w temperaturze od 300 do 450°C. Proces prowadzi się w sposób ciągły w strumieniu pary wodnej stosując około 15-krotny (molekularnie) nadmiar pary wodnej. Stosowane katalizatory zawierają około 30% wag. tlenku cynku, 6% wag. tlenku manganu, 61% wag. tlenku chromowego i około 3% wag. węglanu potasu. W obecności tych katalizatorów uzyskuje się wydajność furanu rzędu 80%.

Według patentu Stanów Zjedn. Ameryki nr 2776981 proces dekarbonylacji prowadzi się w analogicznych warunkach w obecności katalizatora zawierającego około 30% wag. tlenku cynku, 10% wag. tlenku żelaza i 60% wag. tlenku chromu. Kontakty te mogą zawierać też od 0,1 do 5% wag. węglanów sodu lub potasu użytych w charakterze promotorów. Wydajności furanu z aldehydu furfurylowego są także rzędu 80–85%.

We wszystkich przedstawionych procesach wydajności furanu są stosunkowo niskie z powodu wytwarzania się na powierzchni katalizatorów polimeru powstającego w wysokich temperaturach, rzędu 400°C z aldehydu furfurylowego. Pokrywanie się powierzchni kontaktów polimerem przyczynia się także do obniżenia czasu życia tych katalizatorów. Wadami powyższych rozwiązań są także niska wytrzymałość mechaniczna kształtek katalizatora, stosowanego w tych procesach, oraz niska sprawność katalizatora.

Celem wynalazku jest rozwiązanie sposobu dekarbonylacji aldehydów furanowych, a w szczególności aldehydu furfurylowego, pozwalającego na prowadzenie procesu w sposób ciągły, przy wysokich obciążeniach katalizatora oraz podwyższenie wytrzymałości mechanicznej katalizatora stosowanego w procesie.

Istota wynalazku i jego skutki techniczne. Sposób według wynalazku polega na tym, że proces dekarbonylacji aldehydów furanowych a zwłaszcza aldehydu furfurylowego prowadzi się w fazie parowej, przy czym do reaktora zawierającego katalizator cynkowo-manganowo-chromowy o znanym składzie, zmodyfikowany dodatkiem tlenku glinu (w ilości od 1 do 5% wag. w stosunku do masy katalizatora) oraz znanych promotorów (węglany sodu lub potasu w ilościach od 0,1 do 5% wag.), wprowadza się mieszaninę aldehydu furfurylowego, pary wodnej i powietrza o takim składzie, by utrzymać stosunek molowy pary wodnej do aldehydu furfurylowego od 5 : 1 do 20 : 1, optymalnie jak 15 : 1 oraz stosunek tlenu wprowadzonego wraz z powietrzem do aldehydu furfurylowego (molowo) od 0 do 1 : 1. Proces prowadzi się w sposób ciągły w temperaturze od 350 do 430°C . Katalizator przed prowadzeniem procesu dekarbonylacji aktywuje się wodorem lub mieszaniną wodoru i gazu obojętnego w temperaturze od 330 do 450°C . Stosowany w procesie katalizator zawiera około 30% wag. tlenku cynku, 6% wag. tlenku manganu, 60% wag. tlenku chromu i od 1 do 5% wag. tlenku glinu. Ponadto w skład kontaktu wchodzi od 0,1 do 5% wag. promotorów, takich jak węglan sodu lub węglan potasu.

Dzięki zastosowaniu w procesie katalizatora zawierającego w swym składzie tlenek glinu uzyskuje się wyższą wydajność furanu oraz eliminuje się trudności w prowadzeniu procesu dekarbonylacji związane z rozsypaniem się kształtek katalizatora.

Zastosowanie dodatku powietrza do mieszaniny reagentów pozwala na podwyższenie wydajności furanu oraz przyczynia się do przedłużenia czasu życia katalizatorów.

Przykłady realizacji wynalazku.

Przykład I. W reaktorze przepływowym umieszczono 70 g katalizatora zawierającego 31,4% wag. tlenku cynku, 5,9% wag. tlenku manganu, 59,9% wag. tlenku chromu, 1,5% wag. węglanu potasu i 1,3% wag. tlenku glinu sformowanego w granulki o średnicy 3–4 mm i poddano go aktywacji mieszaniną wodoru i azotu (1 : 1) w temperaturze 400°C w ciągu 6 godz., a następnie wodorem w ciągu 2 godz. Po zakończeniu aktywacji przerwano dopływ wodoru i podawano do reaktora przegrzaną parę wodną, a następnie po schłodzeniu katalizatora do temperatury 360 – 370°C podawano aldehyd furfurylowy z szybkością 0,4 g aldehydu furfurylowego na 1 g katalizatora w ciągu 1 godz. w mieszaninie z parą wodną przy stosunku wody do aldehydu jak 15 : 1. W ciągu 8 godz. pracy uzyskiwano przereagowanie aldehydu furfurylowego rzędu 100% przy 98% konwersji aldehydu furfurylowego do furanu.

Przykład II. Po przygotowaniu katalizatora do reakcji w warunkach jak w przykładzie I, prowadzono proces dekarbonylacji w temperaturze 400°C podając aldehyd furfurylowy z szybkością 0,2 g/g katalizatora/godz. w strumieniu pary wodnej przy stosunku molowym wody do furfuralu jak 13 : 1. W ciągu 20 godzin pracy uzyskano furan z wydajnością 99%.

Przykład III. W reaktorze przepływowym umieszczono 70 g katalizatora zawierającego 31,4% wag. tlenku cynku, 5,9% wag. tlenku manganu, 59,9% wag. tlenku chromu, 1,5% wag. węglanu sodu i 1,3% wag. tlenku glinu sformowanego w kształtki o średnicy 3–4 mm i po przeprowadzeniu aktywacji w warunkach jak w przykładzie I, prowadzono proces dekarbonylacji aldehydu furfurylowego w warunkach jak w przykładzie I. W ciągu 8 godz. prowadzenia reakcji uzyskano furan z wydajnością 86%.

Przykład IV. Po przygotowaniu katalizatora do reakcji, jak w przykładzie I, przedmuchano złożę kontaktu azotem, schłodzono katalizator w strumieniu pary wodnej do temperatury 400°C i prowadzono proces dekarbonylacji podając do reaktora aldehyd furfurylowy z szybkością 0,25 g/g katalizatora/godz., parę wodną w stosunku molowym wody do aldehydu jak 15 : 1 i powietrze z szybkością taką, by stosunek molowy zawartego w nim tlenu (przyjęto 20% molowo) do aldehydu furfurylowego wynosił jak 1 : 1. Po 180 godz. pracy katalizatora otrzymywano furan z wydajnością rzędu 95%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania furanu na drodze katalitycznej dekarbonylacji aldehydów furanowych, zwłaszcza aldehydu furfurylowego w strumieniu pary wodnej w podwyższonej temperaturze w obecności katalizatora

cynkowo-manganowo-chromowego, promotorowanego węglanami metali alkalicznych takimi jak węglan potasu lub sodu, z n a m i e n n y t y m, że mieszaninę aldehydów furanowych, zwłaszcza aldehydu furfurylowego z parą wodną w stosunku molowym pary wodnej do aldehydu w granicach 5 : 1 – 20 : 1 optymalnie w stosunku jak 15 : 1 w temperaturze 300–500°C poddaje się w fazie parowej dekarbonylacji w obecności katalizatora zmodyfikowanego dodatkiem 1,5% wagowych tlenku glinu. (

2. Sposób według zastrz. 1, z n a m i e n n y t y m, że mieszaninę reagentów wprowadzonych do reaktora uzupełnia się powietrzem w takiej ilości, by stosunek molowy tlenu zawartego w powietrzu do aldehydu furfurylowego nie przekraczał stosunku 1 : 1. (