



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

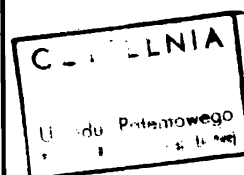
Zgłoszono: 08.03.79 (P. 214017)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 06.10.80

Opis patentowy opublikowano: 15.08.1984

Int. Cl.⁸ C07D 307/44



Twórcy wynalazku: Ernest Fabisz, Jacek Klimiec, Ryszard Cwik,
Jakub Dębski

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

Sposób wytwarzania alkoholu furfurylowego

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania alkoholu furfurylowego w fazie ciekłej, przez katalityczne uwodornienie aldehydu furfurylowego.

Znane procesy uwodornienia aldehydu furfurylowego prowadzone są w fazie ciekłej lub gazowej w obecności różnorodnych układów katalitycznych w szerokim zakresie temperatur 80—220°C i ciśnieniu 0,2—30 MPa.

Znane są procesy, w których stosowane jest nieruchome złożo katalizatora, zdyspergowany katalizator w fazie ciekłej, czy katalizator fluidalny. Uwodornienie aldehydu prowadzone może być w środowisku różnorodnych rozpuszczalników, z dodatkiem wody bądź z recyklem produktów uwodornienia.

Reakcja uwodornienia aldehydu furfurylowego jest reakcją egzotermiczną, a odbiór ciepła reakcji stanowi poważny problem procesów przemysłowych. Dla selektywnego przebiegu reakcji uwodornienia aldehydu furfurylowego do alkoholu istotne znaczenie ma właściwy dobór metody prowadzenia procesu. Wysoka temperatura procesu sprzyja częściowej polimeryzacji produktów na złożu katalizatora. Wytworzone smółki dezaktywują katalizator.

Produkt reakcji zawiera często znaczne ilości nieprzereagowanego aldehydu furfurylowego oraz ubocznych produktów reakcji. W celu uzyskania alkoholu furfurylowego o odpowiedniej czystości prowadzi się kilkustopniową rektyfikację.

Jednym ze znanych katalizatorów reakcji uwodornienia jest nikiel Raneya. Na katalizatorze tym w przypadku uwodornienia aldehydu furfurylowego uzyskuje się

2

konwersję w granicach 90% reakcję prowadzi przy ciśnieniu 0,3—4,2 MPa i temperaturze 80—130°C. Reakcji towarzyszą znaczne ilości produktów ubocznych (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2763666). Uwodornienie aldehydu furfurylowego można prowadzić również w fazie ciekłej pod ciśnieniem 23,5 MPa w temperaturze 60—100°C w obecności katalizatora miedziowo-chromowego, przy obciążeniu furfuralu wynoszącym 0,02 litra na litr katalizatora na godzinę. Konwersja aldehydu wynosi 90%, a otrzymany produkt zawiera 85—92% alkoholu furfuralowego. Mankamentem tej metody jest wysokie ciśnienie produkty uboczne, niskie obciążenie katalizatora surowcem. (E. Haidegger Chem. Proc. Eng. 1971 52(8) s. 39).

Katalizator miedziowo-chromowy typu Adkinsa stosowany jest w metodzie znanej z opisu patentowego WRL nr 147519, gdzie przez nagrany reaktor przepuszcza się nasyconą wodorem zawiesziną pylistego katalizatora w furfuralu. Metoda ta zapewnia wysoką selektywność rzędu 97—98% i konwersję rzędu 97%. Wadą jej jest stosowanie wysokiego ciśnienia 24,6 MPa i temperatury 170—220°C oraz konieczność oddzielania drobnopylistego katalizatora od produktów reakcji.

Znany jest również sposób wytwarzania alkoholu furfurylowego z aldehydu furfurylowego w fazie ciekłej przez uwodornienie wodorem lub gazami zawierającymi wodór w reaktorze przepływowym wypełnionym katalizatorem stacjonarnym, zawierającym po redukcji miedź metaliczną w ilości 30—70% wagowych, tlenki

3

metali II i lub III grupy układu okresowego w ilości nie mniejszej niż 25% wagowych oraz promotory takie, jak tlenek sodu i substancje obojętne, jak grafit, w łącznej ilości do 50% wagowych, a do reaktora wprowadza się aldehyd furfurylowy rozcieńczony produktami reakcji cyrkulującymi przez złożę, utrzymując temperaturę w granicach 100–160°C, a ciśnienie 0,2–1,6 MPa. Cyrkulacja produktów reakcji zapewnia odbiór ciepła reakcji. Taka cirkulacja produktów reakcji powoduje częściowe dalsze przereagowanie do produktów niepożądanych, z czym się wiąże spadek selektywności wydajności i niepotrzebne obciążenie katalizatora.

Z opisu patentowego polskiego nr 67674 znany jest sposób otrzymywania alkoholu furfurylowego i sylvanu polegający na tym, że pary furfuralu z wodorem przy molarnym stosunku wodoru do furfuralu 1:1–20:1 przechodzą w sposób ciągły przez złożę katalizatora z szybkością objętościową 0,1–1,2 cm³ ciekłego furfuralu na cm³ katalizatora w ciągu godziny, pod ciśnieniem atmosferycznym lub podwyższonym w zakresie temperatur 100°–300°C, przy czym stosuje się katalizatory chromowo-miedziowe, ewentualnie z dodatkiem baru i wapnia o stosunku chromu do miedzi 1:0,1–1:2, przy czym stosowane katalizatory korzystnie aktywuje się przed rozpoczęciem reakcji wodorem w zakresie temperatur 120–250°C.

Istota wynalazku polega na zastosowaniu w procesie uwodornienia aldehydu furfurylowego modyfikowanego katalizatora niklowo-miedziowego, fazy ciekłej w strefie reakcji oraz odpowiedniego obciążenia katalizatora ciekłym furfurałem.

Sposobem według wynalazku proces przebiega w ten sposób, że ciekły furfural i wodór przy stosunku wodoru do furfuralu 3,5–8:1, podaje się w sposób ciągły na złożę katalizatora z szybkością objętościową 0,1–0,3 cm³ ciekłego, furfuralu na cm³ katalizatora w ciągu godziny, pod ciśnieniem 4,0–9,0 MPa w temperaturze 100–130°C, przy czym stosuje się katalizator, zawierający 20–30% wagowych miedzi metalicznej, 2–3% niklu metalicznego oraz składniki obojętne takie jak glinokrzemian, grafit w łącznej ilości 67–78% wagowych, korzystnie składający się przed redukcją z 24–36% wagowych tlenku miedzi, 2,5–3,8% wagowych tlenku niklu i 60,2–73,5% wagowych glinokrzemianów i grafitu, przy czym glinokrzemian jest mieszaniną zawierającą około 75% wagowych SiO₂ i około 16% wag. Al₂O₃, zaktwowany przez redukcję wodorem w czasie do 24 godzin w temperaturze 200°C i pod ciśnieniem 1,6 MPa.

Zastosowanie w sposobie według wynalazku zmodyfikowanego katalizatora niklowo-miedziowego pozwala na uzyskanie wysokiej konwersji w trudnych pod względem kinetycznym warunkach prowadzenia procesu w fazie ciekłej. Stosowany katalizator wykazuje wysoką odporność na truciźny występujące w procesie.

Sposób według wynalazku pozwala na utrzymanie alkoholu furfurylowego z dobrą wydajnością i z małą ilością produktów ubocznych na stacjonarnym katalizatorze, eliminującym operacje oddzielania katalizatora od produktów oraz stosowania zwracania produktu uwodornienia.

Sposobem według wynalazku uzyskuje się alkohol furfurylowy z wydajnością powyżej 0,1 m³ alkoholu z metra sześciennego katalizatora w ciągu godziny;

4

konwersją furfuralu wynosi powyżej 95%, a selektywność powyżej 38%.

Zastosowanie w sposobie według wynalazku fazy ciekłej pozwala na utrzymanie w tej fazie w strefie reakcji 50–80% ciekłych składników strumienia reagentów, co w istotny sposób wpływa na podwyższenie selektywności procesu i przedłużenie żywotności katalizatora. Faza ciekła w zdecydowany sposób ogranicza przegrzanie złoża katalizatora i jego dezaktywację, dzięki czemu uzyskuje się selektywność powyżej 98%. Zastosowanie obciążenia powyżej 0,1 m³ furfuralu na metr sześcienny katalizatora w ciągu godziny przy równoczesnej wydajności procesu powyżej 0,1 m³ alkoholu furfurylowego z metra sześciennego katalizatora w ciągu godziny jest obciążeniem wysokim, nie uzyskiwanym w znanych procesach przy stosowaniu złoża stacjonarnego i ciekłej fazy procesu.

Przykład I. Do reaktora rurowego o średnicy wewnętrznej 120 mm i wysokości 1500 mm załadowano 0,10 l katalizatora w postaci tabletek (o wymiarach 4×4 mm), zawierającego 34% tlenku miedzi, 3,8% tlenku niklu, 62,8% glinokrzemianów, w tym 1,0% grafitu. Katalizator ten zredukowano wodorem w temperaturze 200°C pod ciśnieniem 1,6 MPa w czasie 24 godzin. Zaktwowany katalizator zawierał 28% Cu, 3% Ni, 1% grafitu i 68% glinokrzemianu, będącego mieszaniną sporządzoną z 50% wagowych SiO₂ i 50% wagowych kaolinu, który zawiera 51,2% wagowych SiO₂, 32,5% wagowych Al₂O₃, 0,7% wagowego Fe₂O₃, 0,5% wagowego TiO₂, 0,3% wagowego CaO, 0,2% wagowego MgO, 0,65% wagowego K₂O i 0,15% wagowego Na₂O. Na tak zaktwowany katalizator wprowadzono w sposób ciągły, dozując od góry reaktora, w temperaturze 100°, przy ciśnieniu 7 MPa, 0,1 l furfuralu na litr katalizatora na godzinę i 34 N l wodoru na minutę (stosunek molowy wodoru do furfuralu wynosił 7,8:1). Dołem reaktora odbierano produkt. Wydajność alkoholu furfurylowego wynosiła około 1 l/l_g, a przereagowanie aldehydu do alkoholu wynosiło 99,3%.

Przykład II. Do reaktora załadowano i zaktwowano katalizator tak samo, jak w przykładzie I. Następnie wprowadzono w sposób ciągły dozując od góry w temperaturze 120°C przy ciśnieniu 5 MPa 0,1 l furfuralu na litr katalizatora na godzinę i 68 N l na minutę gazu wodorowego zawierającego 65,6% wodoru i 34,4% azotu. Dołem reaktora odbierano produkt zawierający 94,2% alkoholu furfurylowego (przereagowanie furfuralu wynosiło 98,3%).

Przykład III. Do reaktora, jak w przykładzie I załadowano 0,10 l katalizatora miedziowo-niklowego w postaci tabletek (4×4 mm) zawierającego po redukcji wodorem 20% Cu, 2% Ni, 1% grafitu, 77% glinokrzemianu. Uwodornienie furfuralu prowadzono w reaktorze rurowym przepływowym w temperaturze 115°C pod ciśnieniem 5 MPa przy obciążeniu 0,2 l/l_g furfuralu i 34 Nl/minutę wodoru (stosunek molowy H₂:F=3,8:1). Po 200 godzinach pracy katalizatora uzyskano 98,8% przereagowanie furfuralu do alkoholu furfurylowego. Wydajność alkoholu furfurylowego 0,197 l/l_g·h.

Przykład IV. Do reaktora, jak w przykładzie I. Po re-

dukcji uwodorniono furfural w temperaturze 140°C pod ciśnieniem 4 MPa przy obciążeniu 0,20 l/l_kh furfuralu, 34 l/minutę wodoru (stosunek molowy H₂/F=3,8:1). Po 500 godzinach pracy katalizatora uzyskano 95,5% przereagowanie furfuralu do alkoholu furfurylowego. Wydajność alkoholu furfurylowego wynosi 0,191 l/l_k.h.

Przykład V. Na katalizator, jak w przykładzie I wprowadzono 0,22 l/l_kh furfuralu i 34 l/minutę wodoru (stosunek molowy H₂/F=3,4:1) w temperaturze 120°C i pod ciśnieniem 5 MPa. Po 800 godzinach pracy katalizatora uzyskano 98,1% przereagowanie furfuralu do alkoholu furfurylowego. Wydajność alkoholu furfurylowego wynosi 0,225 l/l_k.h.

Przykład VI. Na katalizator, jak w przykładzie I wprowadzono 0,15 l/l_kh furfuralu i 34 l/min. wodoru (stosunek molowy H₂/F=5:1), w temperaturze 100°C, pod ciśnieniem 8,9 MPa. Po 900 godzinach pracy katalizatora uzyskano 97,8% przereagowanie furfuralu do alkoholu furfurylowego. Wydajność alkoholu furfurylowego wynosi 0,147 l/l_k.h.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania alkoholu furfurylowego w fazie ciekłej przez katalityczne uwodornienie aldehydu furfurylowego wodorem lub gazami zawierającymi wodór, przy stosunku wodoru do furfuralu 3,5—8:1, w temperaturze 100—130°C i pod ciśnieniem 4—9 MPa, w obecności katalizatora aktywowanego wodorem w temperaturze 200°C, **znamienny tym**, że ciekły furfural i wodór podaje się w sposób ciągły na złożę katalizatora z szybkością objętościową 0,1—0,3 cm³ ciekłego furfuralu na cm³ katalizatora w ciągu godziny, przy czym stosuje się katalizator, zawierający 20—30% wagowych miedzi metalicznej, 2—3% niklu metalicznego oraz składniki obojętne takie, jak glinokrzemian i grafit w łącznej ilości 67—78% wagowych, korzystnie składający się przed redukcją z 24—36% wagowych tlenku miedzi, 2,5—3,8% wagowych tlenku niklu i 60,2—73,5% wagowych glinokrzemianów i grafitu, przy czym glinokrzemian jest mieszaniną zawierającą około 75% wagowych SiO₂ i około 16% wagowych Al₂O₃.