



(10) **DE 10 2011 006 685 A1** 2011.10.06

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2011 006 685.3**

(22) Anmeldetag: **04.04.2011**

(43) Offenlegungstag: **06.10.2011**

(51) Int Cl.: **C07D 307/06 (2006.01)**

(30) Unionspriorität:

101591097 **06.04.2010** **EP**

(71) Anmelder:

BASF SE, 67063, Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:

Kindler, Alois, Dr., 67269, Grünstadt, DE;
Urbanczyk, Daniel, Dr., 64283, Darmstadt, DE;
Mijolovic, Darijo, 68309, Mannheim, DE; Heimann,
Jens, Dr., 67549, Worms, DE; Jahn, Michael,
67295, Bolanden, DE; Dahlhoff, Ellen, Dr., 67117,
Limburgerhof, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Herstellung von 2-Methyltetrahydrofuran aus 2-Methylfuran in der Flüssigphase**

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von 2-Methyltetrahydrofuran durch Hydrierung von 2-Methylfuran in der Flüssigphase im Kreislaufverfahren mit einem wasserstoffhaltenden Gas in Gegenwart eines Palladium und/oder Platin als Aktivmetalle auf einem Träger aufweisenden Katalysators, bei dem das Rücklaufverhältnis von Hydrier austrag zu frischem 2-Methylfuran 3:1 bis 20:1 beträgt.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 2-Methyltetrahydrofuran durch katalytische Hydrierung von 2-Methylfuran in der Flüssigphase in Gegenwart eines Palladium und/oder Platin als Aktivmetalle auf einem Träger aufweisenden Katalysators in Kreislauffahrweise, bei dem das auf die Massen bezogene Rücklaufverhältnis von Hydrieraustrag zu frischem 2-Methylfuran 3:1 bis 20:1 beträgt.

[0002] 2-Methyltetrahydrofuran (im folgenden 2-MeTHF) ist ein organisches Lösungsmittel mit hoher Lösekraft. 2-MeTHF wird als Ersatzlösungsmittel für chemische Synthesen für Tetrahydrofuran (im folgenden THF), von welchem es sich vorteilhaft durch seine geringere, mit zunehmender Temperatur abnehmende Wasserlöslichkeit unterscheidet, als Treibstoffzusatz, da es mit gängigen Treibstoffen auf Kohlenwasserstoff-Basis besser mischbar ist als alkoholische Zusätze, und als Comonomer für die Herstellung von Polyethern mit verbesserten Eigenschaften gegenüber den Homopolymeren verwendet.

[0003] 2-MeTHF ist aus nachwachsenden Rohstoffen zugänglich. 2-MeTHF kann aus pflanzlichen Abfällen durch Aufschluss der enthaltenen Hemicellulosen zu Furfural und dessen Umsetzung zu 2-MeTHF erhalten werden und trägt so zu einer nachhaltigen Entwicklung bei.

[0004] Während die Herstellung von Furfural aus pflanzlichen, insbesondere landwirtschaftlichen Abfällen bekannt ist und einen hohen Ausarbeitungsstand erreicht hat, ist die Umsetzung von Furfural zu 2-MeTHF hingegen technisch noch nicht zufriedenstellend gelöst.

[0005] Die Elementarreaktionen der hydrierenden Umsetzung von Furfural zu 2-MeTHF sind bekannt und wurden von Zheng et al., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (2006), 246 (1–2), 18–23 detailliert beschrieben.

[0006] Die Autoren beschreiben 2-Methylfuran als Vorstufe bei der Herstellung von 2-MeTHF und beschreiben Haupt- und Nebenreaktionen der Hydrierung, einschließlich der Bildung von Kohlenmonoxid durch Decarbonylierung.

[0007] K. Tsuda et al., J. Pharm. Soc. Jpn 66 (1946), 58 zeigen, dass die direkte Umsetzung von Furfural zu 2-Methyl-THF an Raney-Nickel-Katalysatoren bei 260°C nur geringe Mengen des Wertproduktes liefert. Als vorteilhaft empfehlen Tsuda et al. stattdessen einen zweistufigen Gasphasenprozess über 2-Methylfuran als isoliertes Zwischenprodukt und die Verwendung von verschiedenen Katalysatoren für die beiden Stufen. So wird in der ersten Stufe Cu-Chromit nach

Adkins und für die Hydrierung von 2-Methylfuran zu 2-Methyltetrahydrofuran Raney-Nickel verwendet.

[0008] WO 2009/003881 beschreibt die einstufige Umsetzung von Furfural an einer strukturierten Schüttung aus zwei Katalysatoren bevorzugt in der Gasphase zu 2-Methyltetrahydrofuran.

[0009] US 6,479,677 beschreibt ebenfalls ein von Furfural ausgehendes Verfahren mit zwei Katalysatoren in der Gasphase, bei dem 2-Methylfuran an einem Nickelkatalysator zu 2-MeTHF umgesetzt wird. US 6,479,677 offenbart, dass die Umsetzung zu 2-MeTHF in der Flüssigphase zwar theoretisch denkbar ist, jedoch kein erfolgreiches Verfahren publiziert wurde.

[0010] Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von 2-Methyltetrahydrofuran aus 2-Methylfuran in der Flüssigphase zur Verfügung zu stellen, mit dessen Hilfe 2-Methyltetrahydrofuran in guter Ausbeute und Selektivität erhalten werden kann.

[0011] Demgemäß betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Hydrierung von 2-Methylfuran in der Flüssigphase im Kreislaufverfahren mit einem wasserstoffhaltenden Gas in Gegenwart eines Palladium und/oder Platin als Aktivmetalle auf einem Träger aufweisenden Katalysators, dadurch gekennzeichnet, dass das Rücklaufverhältnis (Masseanteile) von Hydrieraustrag zu frischem 2-MeTHF 3:1 bis 20:1 beträgt.

[0012] Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich seine Durchführung in der Flüssigphase in Kreislauffahrweise bei einem bestimmten Rücklaufverhältnis an einem Edelmetallkatalysator aus.

[0013] Die erfindungsgemäße einstufige Hydrierung kann in einem oder mehreren, insbesondere zwei, drei, vier, fünf, sechs, sieben, acht Reaktoren durchgeführt werden. Bevorzugt wird die einstufige Hydrierung jedoch in einem Reaktor durchgeführt.

[0014] Das erfindungsgemäße Verfahren kann als Festbettreaktion mit fest angeordnetem Katalysator oder als Wirbelbettreaktion mit in auf- und abwirbelnder Bewegung befindlichem Katalysator durchgeführt werden. Bevorzugt ist das Arbeiten im Festbett. Die Hydrierung wird in flüssiger Phase durchgeführt, beispielsweise in Rieself- oder Sumpffahrweise, wobei die Rieselfahrweise bevorzugt ist.

[0015] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens in Rieselfahrweise wird ein Teil des Produkts nach Durchgang durch den Reaktor als Produktstrom (Hydrieraustrag) kontinuierlich abgezogen, der andere Teil des Produkts zusammen mit frischem 2-Methylfuran dem Reaktor

erneut zugeführt (Hydrierrücklauf). Diese Fahrweise wird als Kreislauffahrweise bezeichnet. Das Verhältnis von Hydrierrücklauf zu frisch zugeführtem 2-Methylfuran (Rücklaufverhältnis, Masseanteile) beträgt 3:1 bis 20:1, bevorzugt 5:1 bis 10:1.

[0016] Beim Arbeiten in Rieselfahrweise lässt man das flüssige, zu hydrierende 2-Methylfuran in dem Reaktor, der unter Wasserstoffdruck steht, über das in diesem angeordnete Katalysatorbett rieseln, wobei sich auf dem Katalysator ein dünner Flüssigkeitsfilm ausbildet. Dagegen wird beim Arbeiten in Sumpffahrweise Wasserstoffgas in den mit der flüssigen Reaktionsmischung gefluteten Reaktor eingeleitet, wobei der Wasserstoff das Katalysatorbett in aufsteigenden Gasperlen passiert.

[0017] Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Hydrierung in der Flüssigphase durchgeführt.

[0018] Im Allgemeinen wird das Verfahren bei einer Temperatur von ungefähr 150 bis 250°C, vorzugsweise ungefähr 130 bis 200°C durchgeführt. Die dabei verwendeten Drücke liegen in der Regel bei 10 bis 13 MPa absolut, vorzugsweise ungefähr 10 bis 11 MPa abs. Der Druck in dieser Anmeldung ist als Gesamtdruck oder absoluter (abs.) Druck angegeben.

[0019] Das erfindungsgemäße Verfahren kann entweder kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden, wobei die kontinuierliche Verfahrensdurchführung bevorzugt ist. Bei der kontinuierlichen Verfahrensführung beträgt die Katalysatorbelastung, das heißt die Menge des 2-Methylfurans pro Liter Katalysator pro Stunde, ungefähr 0,3 bis ungefähr 0,8 kg, weiter bevorzugt ungefähr 0,1 bis ungefähr 1 kg pro Liter Katalysator pro Stunde.

[0020] Als Hydriergase können beliebige Gase verwendet werden, die freien Wasserstoff enthalten und keine schädlichen Mengen an Katalysatorgiften, wie beispielsweise CO, aufweisen. Beispielsweise können Reformierabgase verwendet werden. Vorzugsweise wird reiner Wasserstoff als Hydriergas verwendet. Es ist jedoch auch möglich zusätzlich inerte Trägergase wie Wasserdampf oder Stickstoff zu verwenden.

[0021] Das Mischungsverhältnis von Wasserstoff und 2-Methylfuran ist nicht kritisch, solange ausreichende Mengen Wasserstoff (4 Äquivalente) für die Umsetzung von 2-Methylfuran zu 2-MeTHF zur Verfügung stehen. Ein Wasserstoffüberschuss ist möglich. Bei der kontinuierlichen Verfahrensführung beträgt das (molare) Wasserstoff/2-Methylfuran-Verhältnis am Reaktoreingang 4:1 bis 500:1, bevorzugt 5:1 bis 250:1, besonders bevorzugt 10:1 bis 100:1.

[0022] Die erfindungsgemäße Hydrierung kann in Ab- oder Anwesenheit eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels durchgeführt werden, d. h. es ist nicht erforderlich, die Hydrierung in Lösung durchzuführen.

[0023] Es kann jedoch ein Lösungs- oder Verdünnungsmittel eingesetzt werden. Als Lösungs- oder Verdünnungsmittel kann jedes geeignete Lösungsmittel- oder Verdünnungsmittel eingesetzt werden. Die Auswahl ist dabei nicht kritisch, solange das eingesetzte Lösungs- oder Verdünnungsmittel in der Lage ist, mit dem zu hydrierenden Furfural eine homogene Lösung zu bilden.

[0024] Beispiele geeigneter Lösungs- oder Verdünnungsmittel schließen die folgenden ein: Geradkettige oder cyclische Ether, wie beispielsweise THF oder Dioxan, sowie aliphatische Alkohole, in denen der Alkylrest vorzugsweise 1 bis 10 Kohlenstoffatome, insbesondere 3 bis 6 Kohlenstoffatome aufweist.

[0025] Die Menge des eingesetzten Lösungs- oder Verdünnungsmittels ist nicht in besonderer Weise beschränkt und kann je nach Bedarf frei gewählt werden, wobei jedoch solche Mengen bevorzugt sind, die zu einer 10 bis 70 Gew.-%igen Lösung des zur Hydrierung vorgesehenen 2-Methylfurans führen.

[0026] Als Dreiphasenreaktoren kommen Festbettreaktoren wie beispielsweise Rohrbündelreaktoren in Betracht.

[0027] Die Reaktionsausträge der erfindungsgemäßen Hydrierung werden in an sich bekannter Weise, bevorzugt jedoch durch Abkühlung in einem Wärmetauscher auf 0 bis 80°C abgekühlt. 2-Methyltetrahydrofuran (2-MeTHF) wird durch das erfindungsgemäße Verfahren in sehr guter Ausbeute und Reinheit erhalten.

[0028] Der erfindungsgemäß verwendete Katalysator weist als Aktivmetall keine weiteren Aktivmetalle außer Palladium und Platin auf.

[0029] Die Auftragung der Aktivmetalle kann durch Tränken des Trägers in wässrigen Metallsalzlösungen, wie z. B. wässrigen Palladiumsalzlösungen, durch Aufsprühen entsprechender Metallsalzlösungen auf den Träger oder durch andere geeignete Verfahren erreicht werden. Als Metallsalze des Platins und Palladiums eignen sich die Nitrate, Nitrosylnitrate, Halogenide, Carbonate, Carboxylate, Acetylacetonate, Chloride, Chlorokomplexe oder Aminkomplexe der entsprechenden Metalle, wobei die Nitrate bevorzugt sind.

[0030] Die mit der Metallsalzlösung beschichteten bzw. getränkten Träger werden anschließend, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 100°C und

150°C, getrocknet und wahlweise bei Temperaturen zwischen 200°C und 600°C, vorzugsweise zwischen 350°C und 450°C calciniert. Bei getrennter Auftränkung wird der Katalysator nach jedem Tränkschritt getrocknet und wahlweise calciniert, wie oben beschrieben. Die Reihenfolge, in der die Aktivkomponenten aufgetränkt werden, ist dabei frei wählbar.

[0031] Anschließend werden die beschichteten und getrockneten sowie wahlweise calcinierten Träger durch Behandlung in einem Gasstrom, der freien Wasserstoff enthält, bei Temperaturen zwischen ungefähr 30°C und ungefähr 600°C, vorzugsweise zwischen ungefähr 150°C und ungefähr 450°C aktiviert. Vorzugsweise besteht der Gasstrom aus 50 bis 100 Vol.-% H₂ und 0 bis 50 Vol.-% N₂.

[0032] Die Metallsalzlösung oder -lösungen werden in einer solchen Menge auf den oder die Träger aufgebracht, dass der Gesamtgehalt an Aktivmetall, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, ungefähr 0,1 bis ungefähr 30 Gew.-%, vorzugsweise ungefähr 0,1 bis ungefähr 10 Gew.-%, weiter bevorzugt ungefähr 0,25 bis ungefähr 5 Gew.-%, und insbesondere ungefähr 0,5 bis ungefähr 2,5 Gew.-% beträgt.

[0033] Als Trägermetall verwendbar sind beispielsweise Aktivkohle, beispielsweise in Form des Handelsproduktes Supersorbon-Kohle der Firma Donau Carbon GmbH, 60388 Frankfurt am Main, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Siliciumcarbid, Calciumoxid, Titandioxid und/oder Zirkoniumdioxid oder deren Gemische, wobei Zirkoniumdioxid vorzugsweise verwendet wird.

[0034] Im Folgenden soll nunmehr das erfindungsgemäße Verfahren anhand einiger Ausführungsbeispiele näher erläutert werden.

Beispiele

Herstellungsbeispiel Katalysator

[0035] Für das Beispiel wurde der bimetallische Palladium/Platin-Katalysator gemäß Beispiel 4 (Seite 6, Zeilen 12 bis 15) von EP B1-701 995 verwendet. Danach wurde der Katalysator in den Reaktor eingebaut.

Analytik der Hydrierprodukte

[0036] Die Reaktionsprodukte 2-MeTHF, 2-Pentanon, 3-Pentanon, 1-Pentanol, THF, Furan und 2-Methylfuran wurden gaschromatographisch analysiert. Die Mischungen wurden dazu verdünnt mit Methanol oder Aceton (Verdünnung von 1:10 bis 1:100) oder unverdünnt in den GC-Chromatographen (Firma HP, Trägergas: Helium, Vordruck 10 psi, Split 1:100) auf eine 30 m ZB5-Säule (0,25 mm Durchmesser,

1 µm Filmdicke, Firma HP) gespritzt (Einspritzmenge 1 µL, Einspritztemperatur 280°C) und bei Ofentemperaturen von 60°C bis 300°C (1 min bei 60°C halten, dann Aufheizrate 6 Kelvin pro Minute bis 200°C, dann 20 Kelvin pro Minute bis 300°C, dann 25 min Nachheizzeit) mit einem Flammenionisationsdetektor (Temperatur: 300°C) analysiert. Die Reinheit wurde durch Integration der Signale des Chromatogramms bestimmt.

Beispiel 1

[0037] In einer Anlage zur kontinuierlichen Hydrierung bestehend aus einem ölbeheizten 1 l-Doppelmantelrohrreaktor mit Umlaufpumpe sowie einem Abscheider wurde 2-Methylfuran (2-MF) kontinuierlich an einem Festbettkatalysator in Umlauffahrweise (Rieselfahrweise) hydriert.

[0038] Der Rohrreaktor wurde mit 1600 g eines Katalysators (0,4 Gew.-% Pd, 0,4 Gew.-% Pt auf ZrO₂, 3 × 3 × 7 mm Ringe) gefüllt.

[0039] Der Katalysator wurde nach dem Fachmann bekannter Methode drucklos mit Stickstoff-Wasserstoffgemischen bei 200°C aktiviert, so dass der Gehalt an Wasserstoff im Mischgas langsam von 0 bis auf 100% gesteigert wurde. Anschließend wurde die Anlage mit Wasserstoff auf 100 bar aufgedrückt, Frischgas Wasserstoff auf 660 NL/h eingestellt und der Reaktor auf 150°C temperiert und dann 2-MF in einer Rate von 600 g/h zugeführt, der interne Reaktorlauf betrug 4,8 kg/h, wobei die Katalysatorschüttung von oben nach unten berieselt wurde. Während der Hydrierung wurde das Frischgas auf 650 NL/h eingestellt, 80 NL/h Abgas wurden der Verbrennung zugeführt, unter Zuhilfenahme von Kreisgas kann die Frisch-Wasserstoffmenge weiter reduziert werden. Unter diesen Bedingungen wurde während mehr als 700 h 2-MF zu 2-MeTHF umgesetzt.

[0040] Der Umsatz an 2-Methylfuran betrug > 99,5%, die Selektivität in Richtung 2-MeTHF betrug > 93%. Der einphasige Austrag enthielt gemäß GC-Analyse folgende Komponenten: 2-MeTHF: 97%; 2-MF: 0,09%; 2-Pentanol: 1,2%; 1-Pentanol: 0,4%; 1,4-Pentandiol: 0,2%; Rest zu 100% sind nicht identifizierte Nebenprodukte. Die Nebenprodukte konnten mittels Destillation nach dem Stand der Technik entfernt werden, so dass das gewünschte Produkt 2-MeTHF in einer Reinheit von > 99% erhalten wurde.

ZITATE ENTHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

- WO 2009/003881 [0008]
- US 6,479,677 [0009, 0009]
- EP 701995 B1 [0035]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

- Zheng et al., Journal of Molecular Catalysis A: Chemical (2006), 246 (1–2), 18–23 [0005]
- K. Tsuda et al., J. Pharm. Soc. Jpn 66 (1946), 58 [0007]

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 2-Methyltetrahydrofuran durch Hydrierung von 2-Methylfuran in der Flüssigphase mit einem wasserstoffenthaltenden Gas in Gegenwart eines Palladium und/oder Platin als Aktivmetalle auf einem Träger aufweisenden Katalysators in Kreislauffahrweise, **dadurch gekennzeichnet**, dass das Rücklaufverhältnis von Hydrieraustrag zu frischem 2-Methylfuran 3:1 bis 20:1 beträgt.

2. Verfahren zur Herstellung von 2-Methyltetrahydrofuran durch einstufige Hydrierung von 2-Methylfuran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Rücklaufverhältnis von Hydrieraustrag zu 2-Methyltetrahydrofuran 5:1 bis 10:1 beträgt.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ausschließlich Palladium und/oder Platin als Aktivmetalle aufweist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator 0,1 bis 30 Gew.-% Palladium und/oder Platin auf einem Träger aufweist.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator Aktivkohle, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Siliciumcarbid, Calciumoxid, Titandioxid und/oder Zirkoniumdioxid oder deren Gemische als Trägermaterial aufweist.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass Molverhältnis von Wasserstoff zu 2-Methylfuran von 10:1 bis 100:1 beträgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung als Festbettreaktion in Rieselfahrweise durchgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung bei 130 bis 200°C und 10 MPa bis 13 MPa durchgeführt wird.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen