



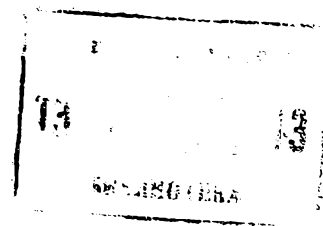
СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1113380 A

з (51) С 07 Д 307/36; В 01 J 23/86

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



(21) 3595195/23-04

(22) 28.03.83

(46) 15.09.84. Бюл. № 34

(72) М.С.Борц, В.М.Игнатъев,
Г.С.Гуревич, Н.Д.Гильченок,
А.Н.Карпов, С.А.Федотова
и А.А.Либзон

(71) Научно-производственное гидро-
лизное объединение

(53) 547.722.071 (088.8)

(56) 1. Авторское свидетельство СССР
№ 427004, кл. С 07 Д 307/36, 1971.

2. Авторское свидетельство СССР
№ 844617, кл. С 07 Д 307/36, 1981
(прототип).

(54)(57) 1. СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ 2,5-
ДИМЕТИЛФУРАНА гидрированием 5-метил-
фурфуrolа на катализаторе при повы-
шенной температуре в паровой фазе

при скорости подачи 5-метилфурфуrolа 0,25-1 ч¹, отличающийся тем, что, с целью увеличения глубины конверсии исходного сырья и повышения выхода целевого продукта, в качестве катализатора используют медьсодержащий катализатор следующего состава, мас. %:

Окись меди 75-85

Окись хрома 10-20

Графит 2-4

Примеси Не более 3

и процесс проводят при 200-260°C и молярном соотношении водорода и 5-метилфурфуrolа 5:1-30:1.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что каталитическое гидрирование 5-метилфурфуrolа осуществляют водородсодержащим газом.

(19) SU (11) 1113380 A

Изобретение относится к усовершенствованному способу получения 2,5-диметилфурана, который используется в качестве растворителя как исходный продукт при получении ацетонилацетона и в различных реакциях органического синтеза.

Известен способ получения 2,5-диметилфурана циклизацией гексен-3-ин-5-ола-2 при 60°C в присутствии катализаторов - солей или комплексных соединений металлов побочных подгрупп I и II групп периодической системы, например хлорида меди [1].

Недостатками этого способа являются применение труднодоступного исходного сырья, низкая производительность процесса, а также трудности регулирования течения реакции вследствие высокой ее экзотермичности.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому эффекту является способ получения 2,5-диметилфурана гидрированием 5-метилфурфуrolа при 110-200°C и молярном соотношении водорода и 5-метилфурфуrolа 12:1-47:1, и скорости подачи 5-метилфурфуrolа 0,25 - 1,00 ч⁻¹ в паровой фазе реагентов на промотированном Na₂CO₃ и K₂CO₃ палладиевом катализаторе, нанесенном на инертный носитель [2].

Однако данный способ характеризуется сравнительно невысокой конверсией 5-метилфурфуrolа, составляющей 70-95%, а также низким выходом 2,5-диметилфурана (56-84%). Низкая селективность процесса затрудняет выделение конечного продукта. Кроме того, для приготовления используемого катализатора требуются дефицитные и дорогостоящие палладийсодержащие реактивы.

Цель изобретения - увеличение степени конверсии 5-метилфурфуrolа и повышение выхода целевого продукта.

Поставленная цель достигается тем, что 5-метилфурфуrol подвергают гидрированию в паровой фазе при скорости подачи его 0,25-1 ч⁻¹ на медьсодержащем катализаторе следующего состава, мас. %:

Окись меди	75-85
Окись хрома	10-20
Графит	2-4
Примеси	Не более 3

при 200-260°C и молярном соотношении водорода и 5-метилфурфуrolа 5:1 - 30:1.

Кроме того, каталитическое гидрирование 5-метилфурфуrolа осуществляют водородсодержащим газом.

Медьсодержащий катализатор легко готовится, при этом используется легкодоступное и дешевое сырье.

Кроме того, такой катализатор позволяет проводить гидрирование 5-метилфурфуrolа с высокой степенью конверсии и с высоким выходом 2,5-диметилфурана.

Предпочтительно гидрирование 5-метилфурфуrolа проводят водородсодержащим газом. В качестве второго компонента в водородсодержащем газе могут быть использованы азот или метан. Наличие инертного компонента в водородсодержащем газе позволяет выравнять градиент температуры по слою катализатора, в значительной мере сократить местные перегревы, что сказывается на увеличении выхода конечного продукта, облегчает регулирование процесса гидрирования и увеличивает срок работы катализатора. Кроме этого, инертный компонент водородсодержащего газа позволяет снижать расход водорода без ухудшения гидродинамических показателей процесса, что позволяет экономить относительно дорогостоящий водород, не ухудшая конечных показателей гидрирования 5-метилфурфуrolа в 2,5-диметилфуран.

Предлагаемый способ осуществляют следующим образом.

Загруженный в реактор катализатор перед использованием активируется азото-водородной смесью либо чистым водородом при 150-200°C. Жидкие продукты реакции конденсируют при низкой температуре и определяют с помощью газожидкостной хроматографии. 2,5-Диметилфуран выделяют из реакционной смеси известными методами, например ректификацией.

В качестве исходного реагента использован 5-метилфурфуrol, содержащий 99,5-99,8% основного вещества.

Пример 1. 100 г 5-метилфурфуrolа (в пересчете на 100% основного вещества) гидрируют водородом при температуре 200°C, давлении 0,03 ати, молярном соотношении водорода и 5-метилфурфуrolа 20:1 и объемной

скоростью подачи альдегида $0,25 \text{ ч}^{-1}$ (считая по жидкому 5-метилфурфуrolу) в присутствии 40 мл катализатора следующего состава, мас. %:

Окись меди	85
Окись хрома	10
Графит	2
Влага и примеси	3

После проведения реакции гидрирования 5-метилфурфуrolа получают смесь, содержащую, г: 2,5-диметилфуран 82,65; воды 15,50; 5-метилфурфурилового спирта 1,32; 5-метилфурфуrolа 3,9; неидентифицированных примесей 0,10. Конверсия 5-метилфурфуrolа 96,1%.

Выход 2,5-диметилфурана, считая на пропущенный 5-метилфурфуrol 94,7%, считая на прореагировавший (от теоретического) 98,5%. Производительность по 2,5-диметилфурану 229 г/л кат.ч.

Пример 2. 100 г 5-метилфурфуrolа (в пересчете на 100% основного вещества) гидрируют смесью водородсодержащего газа, содержащего 80% водорода и 20% азота, при температуре 260°C , давлении 4 ати, молярном соотношении водорода и 5-метилфурфуrolа 8:1 и объемной скорости подачи $0,8 \text{ ч}^{-1}$ (считая по жидкому 5-метилфурфуrolу) в присутствии 40 мл катализатора следующего состава, мас. %:

Окись меди	75
Окись хрома	20
Графит	4
Влага и примеси	1

После проведения реакции гидрирования 5-метилфурфуrolа получают смесь, содержащую, г: 2,5-диметилфурана 83,1; воды 15,19; 5-метилфурфурилового спирта 0,46; 5-метилфурфуrolа 1,80; неидентифицированных примесей 2,45. Конверсия 5-метилфурфуrolа 98,2%.

Выход 2,5-диметилфурана, считая на пропущенный 5-метилфурфуrol 95,3%; считая на прореагировавший - 97%. Производительность по 2,5-диметилфурану 739 г/л кат.ч.

Пример 3. 100 г 5-метилфурфуrolа (в пересчете на 100% основного вещества) гидрируют водородом при температуре 230°C , давлении 0,05 ати, молярном соотношении водорода и 5-метилфурфуrolа 30:1 и объемной скорости подачи $0,5 \text{ ч}^{-1}$ (считая по жидкому 5-метилфурфуrolу) в при-

сутствии 40 мл катализатора следующего состава, мас. %:

Окись меди	80
Окись хрома	15
Графит	4
Влага и примеси	1

После проведения реакции гидрирования 5-метилфурфуrolа получают смесь, содержащую, г: 2,5-диметилфурана 84,13; воды 15,77; 5-метилфурфурилового спирта 0,54; 5-метилфурфуrolа 2,80; неидентифицированных примесей 0,27. Конверсия 5-метилфурфуrolа 97,2%. Выход 2,5-диметилфурана, считая на пропущенный 5-метилфурфуrol 96,4%; считая на прореагировавший - 99,2%. Производительность по 2,5-диметилфурану 467 г/л кат.ч.

Пример 4. 100 г 5-метилфурфуrolа (в пересчете на 100% основного вещества) гидрируют водородом при температуре 240°C , давлении 2 ати, молярном соотношении водорода и 5-метилфурфуrolа 10:1 и объемной скорости подачи $0,6 \text{ ч}^{-1}$ (считая по жидкому 5-метилфурфуrolу) в присутствии 40 мл катализатора следующего состава, мас. %:

Окись меди	79
Окись хрома	16
Графит	3
Влага и примеси	2

После проведения реакции гидрирования 5-метилфурфуrolа получают смесь, содержащую, г: 2,5-диметилфурана 84,48; воды 15,84; 5-метилфурфурилового спирта 0,48; 5-метилфурфуrolа 2,40; неидентифицированных примесей 0,33.

Конверсия 5-метилфурфуrolа 97,6%. Выход 2,5-диметилфурана, считая на пропущенный 5-метилфурфуrol 96,8%; считая на прореагировавший 99,2%. Производительность по 2,5-диметилфурану 563 г/л кат.ч.

Пример 5. 100 г 5-метилфурфуrolа (в пересчете на 100% основного вещества) гидрируют смесью водородсодержащего газа, содержащего 60% водорода и 40% метана при температуре 210°C , давлении 0,20 ати, молярном соотношении водорода и 5-метилфурфуrolа 5:1 и объемной скорости подачи $1,0 \text{ ч}^{-1}$ (считая по жидкому 5-метилфурфуrolу) в присутствии 40 мл катализатора следующего состава, мас. %:

Окись меди	77
Окись хрома	18
Графит	4
Влага и примеси	1

После проведения реакции гидрирования 5-метилфурфурола получают смесь, содержащую, г: 2,5-диметилфурана 79,85; воды 14,97; 5-метилфурфурилового спирта 3,67; 5-метилфурфурола 3,8; неидентифицированных примесей 1,11.

Конверсия 5-метилфурфурола 96,2%. Выход 2,5-диметилфурана, считая на пропущенный 5-метилфурфуrol 95,1%; считая на прореагировавший - 98,9%. Производительность по 2,5-диметилфурану 921 г/л кат.ч.

Таким образом, применение медьсодержащего катализатора предлагаемого состава и проведение процесса гидрирования 5-метилфурфурола водородом или водородсодержащим газом при 200-260°C и молярном соотношении водорода и 5-метилфурфурола 5:1 - 30:1 позволяет увеличить глубину конверсии исходного сырья и повысить выход целевого продукта до 96%, считая на пропущенный 5-метилфурфуrol.

В процессе экспериментальных исследований проводятся опыты по гидрированию 5-метилфурфурола при температуре ниже 200 и выше 260°C и молярных соотношениях водорода и 5-метилфурфурола меньше 5:1 и больше 30:1. Однако, при снижении температуры проведения процесса (менее 200°C) и уменьшении молярного соотношения реагентов (менее 5:1) наблюдается

снижение глубины конверсии 5-метилфурфурола и уменьшение выхода 2,5-диметилфурана. Гидрирование 5-метилфурфурола при температуре выше 260°C приводит к снижению селективности процесса по 2,5-диметилфурану, увеличению образования побочных продуктов и уменьшению выхода целевого продукта. Увеличение молярного соотношения водорода и 5-метилфурфурола больше 30:1 нецелесообразно, так как при этом не наблюдается увеличения выхода 2,5-диметилфурана, однако увеличивается расход водорода.

Изменение давления от 0,03 до 10,00 ати не влияет на конечные показатели процесса - конверсию 5-метилфурфурола и выход 2,5-диметилфурана.

Исследования показывают, что увеличение давления до 10,00 ати не влияет на конечные показатели процесса - конверсию 5-метилфурфурола и выход 2,5-диметилфурана. Значения давления, указанные в примерах, являются показателями не только диапазона исследований, но и возможными пределами избыточного давления, необходимого для преодоления сопротивления слоя катализатора. Увеличение давления более 4,00 ати нецелесообразно, так как не приводит к увеличению конверсии исходного альдегида и увеличению выхода 2,5-диметилфурана, однако при этом возрастает расход водорода и ухудшаются технико-экономические показатели процесса.

Составитель И.Дьяченко

Редактор Е.Копча

Техред М.Гергель

Корректор А.Тяско

Заказ 6522/19

Тираж 409

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПИ "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4