PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:
C07D 307/08, C07C 29/141	A1	WO 96/29322
		(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. September 1996 (26.09.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/01247

(22) Internationales Anmeldedatum: 21. März 1996 (21.03.96)

(30) Prioritätsdaten:
195 10 438.2 22. März 1995 (22.03.95) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: FISCHER, Rolf [DE/DE]; Bergstrasse 98, D-69121 Heidelberg (DE). PINKOS, Rolf [DE/DE]; Birkental 3a, D-67098 Bad Dürkheim (DE).

(74) Anwalt: GEISSLER, Bernhard; Bardehle & Partner, Galileiplatz 1, D-81679 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: METHOD OF PRODUCING 1,4-BUTANEDIOL AND TETRAHYDROFURAN FROM FURAN

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 1,4-BUTANDIOL UND TETRAHYDROFURAN AUS FURAN

(57) Abstract

The proposed method of producing 1,4-butanediol and THF from furan is characterised by the fact that furan is reacted in the presence of water and hydrogen and in the absence of any water-soluble acid, in one stage from a hydrating catalyst containing at least one element from group I, V, VI, VII or VIII either in elemental form or in a compound, a condition being that the catalyst may not contain only nickel.

(57) Zusammenfassung

Verfahren zur Herstellung von 1,4-Butandiol und THF aus Furan, dadurch gekennzeichnet, daß Furan in Gegenwart von Wasser und Wasserstoff, aber in Abwesenheit einer in Wasser löslichen Säure, einstufig aus einem Hydrierkatalysator umgesetzt wird, wobei der Hydrierkatalysator mindestens ein Element der I., V., VI., VII. oder VIII. Nebengruppe in Form einer Verbindung oder elementar enthält, und wobei die Einschränkung gilt, daß der Katalysator nicht Nickel allein enthält.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MX**	Mexiko
AT	Österreich	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
AU	Australien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BB	Barbados	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BE	Belgien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BF	Burkina Faso	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BG	Bulgarien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BJ	Benin	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
BR	Brasilien	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
BY	Belarus	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CA	Kanada	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KR**	Republik Korea	**SG**	Singapur
CG	Kongo	**KZ**	Kasachstan	**SI**	Slowenien
CH	Schweiz	**LI**	Liechtenstein	**SK**	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	**LK**	Sri Lanka	**SN**	Senegal
CM	Kamerun	**LR**	Liberia	**SZ**	Swasiland
CN	China	**LK**	Litauen	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
CZ	Tschechische Republik	**LV**	Lettland	**TJ**	Tadschikistan
DE	Deutschland	**MC**	Monaco	**TT**	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	**MD**	Republik Moldau	**UA**	Ukraine
EE	Estland	**MG**	Madagaskar	**UG**	Uganda
ES	Spanien	**ML**	Mali	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**MN**	Mongolei	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MR**	Mauretanien	**VN**	Vietnam
GA	Gabon	**MW**	Malawi		

Verfahren zur Herstellung von 1,4-Butandiol und Tetrahydrofuran aus Furan

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von 1,4-Butandiol/Tetrahydrofuran (THF) aus Furan.

In dem russischen Patent 114 928 wird Furan in neutraler oder schwach saurer, wäßriger Lösung (Ameisensäurezusatz) an Nickelkatalysatoren zu einem Gemisch von Tetrahydrofuran, 1,4-Butandiol und kleinen Mengen n-Butanol hydriert. Die Ausbeuten an Butandiol/THF sind bei geringen Umsätzen bescheiden. J.M. Watson, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop 12 (4), 310 - 311 (1973) beschreibt die gleiche Umsetzung an Nickelkatalysatoren, jedoch in Gegenwart von Essigsäure. In US 4 146 741 wird ebenfalls die Hydrierung von Furan zu Butandiol an Nickelkatalysatoren, die auch Kupfer enthalten können, beschrieben, aber in Anwesenheit von wäßrigen Dicarbonsäurelösungen. Außerdem wird ausgesagt, daß bei zu geringer Acidität des Reaktionssystems fast nur THF, aber nur noch wenig Diol gebildet wird. In US 4 475 004 finden neben Nickelkatalysatoren halogenierte Carbonsäuren Verwendung. In Abwesenheit dieser halogenierten Carbonsäuren wird Butandiol nur in Spuren gebildet. Die gleichen halogenierten Carbonsäuren werden auch in US 4 476 332 in Kombination mit Rutheniumkatalysatoren angewendet. Ohne diese Säurepromotoren wird kein Butandiol gebildet.

Die vorgenannten Methoden zur Herstellung von 1,4-Butandiol und THF aus Furan haben den Nachteil, daß sie meist nur geringe Ausbeuten an Butandiol ergeben und Nebenprodukte entstehen (z.B. Butandioldiacetat), die

schlecht vom Wertprodukt abtrennbar sind. Generell gilt, daß die eine Katalysatorkomponente (Carbonsäure) die kontinuierliche Ausführung der oben beschriebenen Umsetzungen im technischen Maße erheblich erschwert. Denn einerseits müssen Vorkehrungen getroffen werden, um die Korrosion der Anlagen zu vermeiden (die Verwendung von Halogencarbonsäuren ist praktisch prohibitiv). Andererseits müssen die Säuren mit dem Produktstrom ausgetragen und nach aufwendiger Abtrennung ständig rückgeführt werden. Da beim Vorliegen einer Säure und eines Alkohols (Butandiol) zu einem gewissen Maß immer Veresterung eintritt, muß ein Teil der Carbonsäure ständig ergänzt werden. Außerdem ist während der Reaktion mit der Hydrierung der Säure zu rechnen, was ebenfalls zu ständigen Verlusten an Carbonsäuren führt.

Es lag deshalb die Aufgabe vor, ein Verfahren zu entwickeln, das einerseits zu hohen Selektivitäten an Butandiol/THF führt, andererseits ohne Promotoren wie die erwähnten Carbonsäuren auskommt.

Dementsprechend wurde ein Verfahren zur Herstellung von 1,4-Butandiol - THF aus Furan entwickelt, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Furan einstufig in Gegenwart von Wasser und Wasserstoff, jedoch in Abwesenheit einer in Wasser löslichen Säure oder Carbonsäure, bei einer Temperatur von 20 - 300 °C und einem Druck von 100 kPa - 30 MPa (1 - 300 bar) an einem Hydrierkatalysator umsetzt. Dieser Hydrierkatalysator enthält in Form einer Verbindung, vorzugsweise als Oxid, oder elementar mindestens eines der Elemente der I., V., VI., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, wobei die zusätzliche Einschränkung gilt, daß er nicht Nickel allein enthält.

Bei Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird Furan mit Wasser im allgemeinen in einem Molverhältnis Furan/Wasser von 1 : 0,1 bis 1 :

100, vorzugsweise von 1 : 0,2 bis 1 : 50 und besonders bevorzugterweise von 1 : 1 bis 1 : 10, zu 1,4-Butandiol/THF umgesetzt. Dies erfolgt in Gegenwart von Wasserstoff und einem Hydrierkatalysator bei einem Druck von im allgemeinen 100 kPa - 30 MPa (1 - 300 bar), vorzugsweise von 500 kPa - 20 MPa (5 - 200 bar) und besonders bevorzugterweise von 1 - 15 MPa (10 - 150 bar), und einer Temperatur von 20 bis 300°C, vorzugsweise 40 bis 230°C und besonders bevorzugterweise 80 bis 200°C.

Es werden nach dem erfindungsgemäßen Verfahren, bezogen auf die Masse, Butandiol : THF-Ausbeuteverhältnisse von im allgemeinen 0,1 - 40, bevorzugterweise 0,2 - 35, besonders bevorzugterweise 0,5 - 25, erhalten.

Als Hydrierkatalysatoren können für das erfindungsgemäße Verfahren im allgemeinen alle zur Hydrierung von Carbonylgruppen geeigneten Katalysatoren, die mindestens eines der Elemente der I., V., VI., VII. oder VIII. Nebengruppe des Periodensystems (außer Ni alleine) enthalten, Verwendung finden. Die Katalysatoren können dabei fest angeordnet, suspendiert oder homogen gelöst sein.

Das katalytisch aktive Metall der I. und/oder V. und/oder VI. und/oder VII. und/oder VIII. (außer Ni alleine) Nebengruppe bzw. seine Verbindung kann mit weiteren Metallen/Elementen der I. und/oder V. und/oder VI. und/oder VII. und/oder VIII. Nebengruppe und/oder III. und/oder IV. Hauptgruppe gemischt oder legiert vorliegen.

Bevorzugt werden Heterogenkatalysatoren, die vorzugsweise als Metalle in aktivierter, feinverteilter Form mit großer Oberfläche vorliegen. Bevorzugte Beispiele dafür sind ein Ru-Schwamm oder Mischungen zweier oder mehrerer Metalle, wie sie z.B. durch gemeinsame Reduktion von entsprechenden

Metallsalzen und/oder anderen Metallverbindungen entstehen, insbesondere ein Re/Ru-Schwamm nach Reduktion einer wäßrigen $Re_2O_7/RuCl_3$-Lösung.

Des weiteren können für das erfindungsgemäße Verfahren vorteilhafterweise sogenannte Fällungskatalysatoren verwendet werden. Solche Katalysatoren können hergestellt werden, indem man ihre katalytisch aktiven Komponenten aus deren Salzlösungen, insbesondere aus den Lösungen von deren Nitraten und/oder Acetaten, beispielsweise durch Zugabe von Lösungen von Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallhydroxid- und/oder -Carbonat-Lösungen, als z.B. schwerlösliche Hydroxide, Oxidhydrate, basische Salze oder Carbonate ausfällt. Die erhaltenen Niederschläge werden anschließend getrocknet und dann durch Calcinierung bei im allgemeinen 300 bis 700°C in die entsprechenden Oxide, Mischoxide und/oder gemischtvalentigen Oxide umgewandelt, welche durch eine Behandlung mit Wasserstoff oder mit Wasserstoff enthaltenden Gasen bei in der Regel 100 bis 400 °C zu den betreffenden Metallen und/oder oxidischen Verbindungen niederer Oxidationsstufe reduziert und in die eigentliche, katalytisch aktive Form überführt werden. Dabei wird in der Regel so lange reduziert, bis kein Wasser mehr gebildet wird. Bei der Herstellung von Fällungskatalysatoren, die ein Trägermaterial enthalten, kann die Fällung der katalytisch aktiven Komponenten in Gegenwart des betreffenden Trägermaterials erfolgen. Die katalytisch aktiven Komponenten können vorteilhafterweise aber auch gleichzeitig mit dem Trägermaterial aus den betreffenden Salzlösungen gefällt werden.

Es ist bevorzugt, für das erfindungsgemäße Verfahren Hydrierkatalysatoren zu verwenden, welche die die Hydrierung katalysierenden Metalle oder Metallverbindungen als Abscheidung auf einem Trägermaterial enthalten. Außer den oben genannten Fällungskatalysatoren, welche außer den katalytisch aktiven Komponenten noch zusätzlich ein Trägermaterial enthalten, eignen sich für das erfindungsgemäße Verfahren im allgemeinen solche

Trägerkatalysatoren, bei denen die katalytisch-hydrierend wirkenden Komponenten z.B. durch Imprägnierung auf ein Trägermaterial aufgebracht worden sind.

Die Art der Aufbringung der katalytisch aktiven Metalle bzw. Metallverbindungen auf den Träger ist in der Regel nicht kritisch und kann auf verschiedenerlei Art und Weise geschehen. Die katalytisch aktiven Metalle bzw. Metallverbindungen können z.B. durch Tränkung des Trägermaterials mit Lösungen oder Suspensionen der Salze oder Oxide der betreffenden Elemente, Trocknung und anschließende Reduktion der Metallverbindung zu den betreffenden Metallen oder Verbindungen niederer Oxidationsstufen mittels eines Reduktionsmittels, vorzugsweise Wasserstoff oder komplexer Hydride, auf diese Trägermaterialien aufgebracht werden. Eine andere Möglichkeit zur Aufbringung der katalytisch aktiven Metalle bzw. Metallverbindungen auf den Träger besteht darin, diesen mit einer Lösung thermisch leicht zersetzbarer Komplexverbindungen, z.B. mit Carbonyl- oder Hydrido-Komplexen der katalytisch aktiven Metalle, zu imprägnieren und den so getränkten (imprägnierten) Träger zwecks thermischer Zersetzung der absorbierten Metallverbindungen auf Temperaturen von z.B. 300 bis 600°C zu erhitzen. Weiterhin können die katalytisch aktiven Metalle bzw. Metallverbindungen durch Aufdampfung oder durch Flammspritzen auf dem Katalysatorträger abgeschieden werden.

Der Gehalt dieser Trägerkatalysatoren an den katalytisch aktiven Metallen/-Metallverbindungen ist prinzipiell für das Gelingen des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht kritisch. Es versteht sich für den Fachmann von selbst, daß höhere Gehalte dieser Trägerkatalysatoren an katalytisch aktiven Metallen/-Metallverbindungen zu höheren Raum-Zeit-Ausbeuten führen als niedrigere Gehalte. Im allgemeinen werden aber Trägerkatalysatoren verwendet, deren Gehalt an katalytisch aktiven Metallen/Metallverbindungen, bezogen auf den

gesamten Katalysator, 0,1 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 30 Gew.-%, beträgt. Da sich diese Gehaltsangaben auf den gesamten Katalysator inklusive Trägermaterial beziehen, die unterschiedlichen Trägermaterialien jedoch sehr unterschiedliche spezifische Gewichte und spezifische Oberflächen haben, können diese Angaben aber auch über- oder unterschritten werden, ohne daß sich dies nachteilig auf das Ergebnis des erfindungsgemäßen Verfahrens auswirkt. Bevorzugterweise sind mehrere der katalytisch aktiven Metalle/Metallverbindungen auf dem jeweiligen Trägermaterial aufgebracht. Diese können dabei gleichzeitig oder auch nacheinander auf den Träger aufgebracht werden. Weiterhin können die katalytisch aktiven Metalle/Metallverbindungen beispielsweise nach den Verfahren auf den Träger aufgebracht werden, die aus den DE-A 25 19 817, EP-A 0 147 219 und EP-A 0 285 420 bekannt sind. Bei den Katalysatoren vorgenannter Schriften liegen die katalytisch aktiven Metalle/Metallverbindungen als Legierungen vor, die durch thermische Behandlung und/oder Reduktion der z.B. durch Tränkung aufgebrachten, zuvor erwähnten Salze oder Komplexe erzeugt werden.

Weitere Varianten bevorzugter Katalysatorsysteme sind z.B. in JP 59 184 138 und DE 42 00 247.8 beschrieben. Dabei werden in Wasser lösliche oder nichtlösliche, anorganische Hilfsstoffe mit in das System eingebracht (z.B. Zinkoxid, Zinksulfat, Zinkhydroxid oder Nickelsulfat).

Die Aktivierung sowohl der Fällungskatalysatoren als auch der Trägerkatalysatoren kann zu Beginn der Reaktion durch den anwesenden Wasserstoff in situ erfolgen. Bevorzugterweise werden diese Katalysatoren jedoch vor ihrer Verwendung separat aktiviert.

Als Trägermaterialien können im allgemeinen die Oxide des Aluminiums und Titans, Zirkoniumdioxid, Siliciumdioxid, Tonerden wie Montmorillonite, Silikate wie Magnesium- oder Aluminiumsilikate, Zeolithe wie ZSM-5- oder

ZSM-10-Zeolithe sowie Aktivkohle verwendet werden. Bevorzugte Trägermaterialien sind Aluminiumoxide, Titanoxide, Siliciumdioxid, Zirkoniumdioxid und Aktivkohle. Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener Trägermaterialien als Träger für die im erfindungsgemäßen Verfahren anwendbaren Katalysatoren dienen. Besonders bevorzugterweise werden Aktivkohle-Träger eingesetzt.

Als für das erfindungsgemäße Verfahren verwendbare Heterogenkatalysatoren seien die folgenden beispielhaft genannt:

Ruthenium-Schwamm, Rhenium-Schwamm, Ruthenium/Rhenium-Schwamm, Ruthenium auf Aktivkohle, Rhenium auf Aktivkohle, Rhenium auf Siliciumdioxid, Rhenium/Zinn auf Aktivkohle, Ruthenium/Palladium auf Aktivkohle, Rhenium/Kupfer auf Aktivkohle, Rhenium/Nickel auf Aktivkohle, Ruthenium/Nickel auf Aktivkohle, Rhenium/Ruthenium auf Aktivkohle, Kobalt/-Rhenium auf Aktivkohle, Ruthenium/Kupfer auf Aktivkohle, Kupfer/Nickel auf Aktivkohle, Kupfer/Ruthenium auf Aktivkohle, Kupfer auf Aktivkohle, Kupfer auf Siliciumdioxid, Kupfer auf Aluminiumoxid, Kupferchromit sowie Bariumkupferchromit.

Als Homogenkatalysatoren können solche verwendet werden, wie sie beispielsweise in Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band IV/1c, S. 45 bis 67, Thieme Verlag, Stuttgart 1980, beschrieben werden. Bevorzugte Homogenkatalysatoren sind insbesondere die Komplexe des Rhodiums, Rutheniums und Kobalts mit Phosphin- oder Phosphit-Liganden, deren Herstellung z.B. in CA 72 76 41, H. Brunner in Hartley: The Chemistry of the Metal-Carbon Bond; Bd. 5, S. 110 - 124, John Wiley u. Sons, New York, sowie in Toth et al., Inorg. Chim. Acta 42, 153 (1980), und der dort zitierten Literatur beschrieben ist.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich ausgeübt werden. Zur kontinuierlichen Betriebsweise können vorteilhafterweise beispielsweise Rohrreaktoren eingesetzt werden, in denen der Katalysator vorteilhafterweise in Form eines Festbetts angeordnet ist, über das die Reaktionsmischung in Sumpf- oder Rieselfahrweise geleitet werden kann.

Bei der diskontinuierlichen Betriebsweise können einfache Rührreaktoren verwendet werden. Bevorzugt ist jedoch die Verwendung von Schlaufenreaktoren. Dabei wird der Katalysator zweckmäßigerweise in Form eines Festbetts angeordnet. Bei nicht-vollständiger Umsetzung des Ausgangsmaterials kann dieses zweckmäßigerweise entweder nach destillativer Abtrennung der Wertprodukte oder als Teilstrom zusammen mit den anderen Reaktionsprodukten in die Umsetzung zurückgeführt werden. Dies erweist sich insbesondere bei der kontinuierlichen Betriebsweise als vorteilhaft.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann vorteilhafterweise in Anwesenheit eines (unter den Reaktionsbedingungen) inerten Lösungsmittels durchgeführt werden, beispielsweise mit wasserlöslichen Ethern wie Tetrahydrofuran, Dioxan oder Diethylenglycoldimethylether. Vorteilhafterweise können auch Alkohole, insbesondere das Verfahrensprodukt 1,4-Butandiol, als Lösungsmittel eingesetzt werden.

Der Reaktionsaustrag des erfindungsgemäßen Verfahrens wird zweckmäßigerweise destillativ aufgearbeitet, wobei außer den Verfahrensprodukten 1,4-Butandiol und THF die als Nebenprodukte anfallenden Verbindungen gamma-Butyrolacton und n-Butanol als weitere Wertprodukte gewonnen werden können.

Das Ausgangsmaterial Furan kann beispielsweise durch Decarbonylierung von Furfural leicht hergestellt werden.

1,4-Butandiol wird weltweit in großem Umfang hergestellt und dient als Diolkomponente zur Herstellung von u.a. Polyestern, Polyurethanen und Epoxyharzen. THF wird z.B. als Lösungsmittel oder für die Herstellung von Poly-THF verwendet.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung sind nachfolgend in den Beispielen sowie den abhängigen Ansprüchen angegeben.

Beispiele

Beispiel 1

In einen 50 ml Metallautoklaven mit Rührer wurden 0,5 g eines Rhenium/Ruthenium/Aktivkohle-Katalysators (Rhenium: 5 Gew.-%, Ruthenium: 1 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators), 1,3 g Furan und 5 g Wasser gefüllt. Der Katalysator war zuvor durch Tränken der Aktivkohle mit einer wäßrigen $Re_2O_7/RuCl_3$-Lösung, Trocknung bei 120°C und zweistündige Aktivierung im Wasserstoffstrom bei 300°C hergestellt worden. Durch Einpressen von Wasserstoff wurde im Autoklaven ein Druck von 3 MPa (30 bar) erzeugt. Dann wurde der Autoklav für drei Stunden auf eine Temperatur von 160°C aufgeheizt. Danach wurde der Autoklav auf Raumtemperatur abgekühlt und bei einem Restdruck von ca. 1,8 MPa (18 bar) entspannt. Bei einem Umsatz von 99% wurden die folgenden gaschromatographisch ermittelten Ausbeuten erhalten: 24% THF, 68% 1,4-Butandiol, 2% Butyrolacton und 5% n-Butanol (diese %-Angaben sind, ebenso wie die in allen nachfolgenden Beispielen, Gew.-%-Angaben).

Beispiel 2

Analog Beispiel 1 wurden 1,35 g Furan an einem Ru/Aktivkohle-Katalysator (Ruthenium: 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, hergestellt durch Tränken der Aktivkohle mit einer wäßrigen $RuCl_3$-Lösung, Trocknung und Aktivierung wie in Beispiel 1) bei einer Verweilzeit von 1,5 h umgesetzt. Bei einem Umsatz von 97% wurden die folgenden gaschromatographisch ermittelten Ausbeuten erhalten: 51% THF, 33% 1,4-Butandiol, 12% n-Butanol.

Beispiel 3

Analog Beispiel 1 wurden 1,52 g Furan an einem Co/Re/Aktivkohle-Katalysator (Kobalt: 3 Gew.-%, Rhenium: 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, hergestellt durch Tränken der Aktivkohle mit einer wäßrigen $Co(OAc)_2/Re_2O_7$-Lösung, Trocknung und Aktivierung wie in Beispiel 1) bei einer Verweilzeit von 2 h umgesetzt. Bei einem Umsatz von 80% wurden die folgenden gaschromatographisch ermittelten Ausbeuten erhalten: 30% THF, 33% 1,4-Butandiol, 10% n-Butanol und 1% Butyrolacton.

Beispiel 4

Analog Beispiel 1 wurden 1,4 g Furan an einem Ru/Cu/Aktivkohle-Katalysator (Ruthenium: 3 Gew.-%, Kupfer: 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, hergestellt durch Tränken der Aktivkohle mit einer wäßrigen $RuCl_3/Cu(OAc)_2$-Lösung, Trocknung und Aktivierung wie in Beispiel 1) bei einer Verweilzeit von 3 h umgesetzt. Bei einem Umsatz von 89% wurden die folgenden gaschromatographisch ermittelten Ausbeuten

erhalten: 50% THF, 31% 1,4-Butandiol, 5% n-Butanol und 1% Butyrolacton.

Beispiel 5

Analog Beispiel 1 wurden 1,4 g Furan an einem Re/Ni/Aktivkohle-Katalysator (Rhenium: 5 Gew.-%, Nickel: 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, hergestellt durch Tränken der Aktivkohle mit einer wäßrigen $Re_2O_7/Ni(OAc)_2$-Lösung, Trocknung und Aktivierung wie in Beispiel 1) bei einer Verweilzeit von 2 h umgesetzt. Bei einem Umsatz von 99% wurden die folgenden gaschromatographisch ermittelten Ausbeuten erhalten: 58% THF, 36% 1,4-Butandiol, 3% n-Butanol und 1% Butyrolacton.

Beispiel 6

Analog Beispiel 1 wurden 1,44 g Furan an einem Rh/Re/Aktivkohle-Katalysator (Rhodium: 1 Gew.-%, Rhenium: 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, hergestellt durch Tränken der Aktivkohle mit einer wäßrigen $RhCl_3/Re_2O_7$-Lösung, Trocknung und Aktivierung wie in Beispiel 1) bei einer Verweilzeit von 0,75 h umgesetzt. Bei einem Umsatz von 100% wurden die folgenden gaschromatographisch ermittelten Ausbeuten erhalten: 75% THF, 18% 1,4-Butandiol, 2% n-Butanol und 1% Butyrolacton.

Beispiel 7

Analog Beispiel 1 wurden 1,52 g Furan an einem Ni/Cu/Aktivkohle-Katalysator (Nickel: 3 Gew.-%, Kupfer: 3 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, hergestellt durch Tränken der Aktivkohle

mit einer wäßrigen $Ni(OAc)_2/Cu(OAc)_2$-Lösung, Trocknung und Aktivierung wie in Beispiel 1) bei einer Verweilzeit von 1,5 h umgesetzt. Bei einem Umsatz von 100% wurden die folgenden gaschromatographisch ermittelten Ausbeuten erhalten: 65% THF, 32% 1,4-Butandiol, 1% n-Butanol und 1% Butyrolacton.

Beispiel 8

Analog Beispiel 1 wurden 1,4 g Furan an einem Ru/Ni/Aktivkohle-Katalysator (Ruthenium: 1 Gew.-%, Nickel: 4 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, hergestellt durch Tränken der Aktivkohle mit einer wäßrigen $RuCl_3/Ni(OAc)_2$-Lösung, Trocknung und Aktivierung wie in Beispiel 1) bei einer Verweilzeit von 2 h umgesetzt. Bei einem Umsatz von ca. 60% wurden die folgenden gaschromatographisch ermittelten Ausbeuten erhalten: 48% THF, 10% 1,4-Butandiol und 2% n-Butanol.

Beispiel 9

Der Versuch aus Beispiel 8 wurde in Gegenwart von 1 g $NiSO_4 \times 6\ H_2O$ wiederholt. Bei einem Umsatz von 100% wurden die folgenden gaschromatographisch ermittelten Ausbeuten erhalten: 20% THF, 70% 1,4-Butandiol und 7% n-Butanol.

Beispiel 10

Analog Beispiel 1 wurden 1,5 g Furan an einem Ru/Cu/Re/Aktivkohle-Katalysator (Ruthenium: 1 Gew.-%, Kupfer: 3 Gew.-%, Rhenium: 5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, hergestellt durch Tränken der Aktivkohle mit einer wäßrigen $RuCl_3/Cu(OAc)_2/Re_2O_7$-Lösung, Trocknung und Aktivierung wie in Beispiel 1) bei 170°C und einer

Verweilzeit von 3 h umgesetzt. Bei einem Umsatz von 98% wurden die folgenden gaschromatographisch ermittelten Ausbeuten erhalten: 35% THF, 53% 1,4-Butandiol, 7% n-Butanol und 3% Butyrolacton.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von 1,4-Butandiol und THF aus Furan, dadurch gekennzeichnet, daß Furan in Gegenwart von Wasser und Wasserstoff, aber in Abwesenheit einer in Wasser löslichen Säure, einstufig an einem Hydrierkatalysator umgesetzt wird, wobei der Hydrierkatalysator mindestens ein Element der I., V., VI., VII. oder VIII. Nebengruppe in Form einer Verbindung oder elementar enthält, und wobei die Einschränkung gilt, daß der Katalysator nicht Nickel allein enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei 20 - 300°C, bevorzugterweise bei 40 - 230°C, besonders bevorzugterweise bei 80 - 200°C, erfolgt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei einem Druck von 0,1 - 30 MPa, bevorzugterweise bei einem Druck von 0,5 - 20 MPa, besonders bevorzugterweise bei einem Druck von 1 - 15 MPa, erfolgt.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Edukte Furan und Wasser in einem Molverhältnis von 1 : 0,1 - 100, bevorzugterweise in einem Molverhältnis von 1 : 0,2 - 50, besonders bevorzugterweise in einem Molverhältnis von 1 : 1 - 10, eingesetzt werden.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der mindestens ein Nebengruppenelement enthaltende Katalysator außerdem ein Element der III. oder IV. Hauptgruppe enthält.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator durch Imprägnierung, Fällung oder Tränkung auf ein Trägermaterial aufgebracht worden ist, wobei dieses Trägermaterial ein Oxid des Aluminiums oder Titans, ZrO_2, SiO_2, Tonerden wie Montmorillonite, Silikate wie Mg- oder Al-Silikat, Zeolithe wie ZSM-5- oder ZSM-10-Zeolith sowie Aktivkohle sein kann.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator Ruthenium enthält.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 - 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator Mischungen oder Legierungen von Elementen der Nebengruppen VI und/oder VIII bzw. deren Verbindungen verwendet werden.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator vor seiner Verwendung aktiviert wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die aktive Komponente des Katalysators, bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, 0,1 - 80 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 - 30 Gew.-%, ausmacht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int ional Application No
PCT/EP 96/01247

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C07D307/08 C07C29/141

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C07D C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 53, no. 14, 25 July 1959 Columbus, Ohio, US; abstract no. 13060h, column 13060; XP002008811 see abstract & SU,A,114 928 (P.A. MOSHKIN, ET AL.) cited in the application ---	1
A	INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY, PRODUCT RESEARCH AND DEVELOPMENT, vol. 12, no. 4, 1973, WASHINGTON, DC, US, pages 310-311, XP002008812 J.M WATSON: "Butane-1,4-diol from hydrolytic reduction of furan" cited in the application see the whole document --- -/--	1

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

2

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
18 July 1996	25.07.96
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer English, R

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In tional Application No
PCT/EP 96/01247

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US,A,4 476 332 (C.J. NALEPA) 9 October 1984 cited in the application see the whole document	1
A	US,A,4 475 004 (C.J. NALEPA) 2 October 1984 cited in the application see the whole document	1
A	US,A,4 146 741 (W.W. PRICHARD) 27 March 1979 cited in the application see the whole document	1
A	US,A,3 021 342 (D.G. MANLY) 13 February 1962 see example 6	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte onal Application No
PCT/EP 96/01247

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-4476332	09-10-84	NONE	
US-A-4475004	02-10-84	NONE	
US-A-4146741	27-03-79	NONE	
US-A-3021342	13-02-62	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. onales Aktenzeichen
PCT/EP 96/01247

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C07D307/08 C07C29/141

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C07D C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 53, no. 14, 25.Juli 1959 Columbus, Ohio, US; abstract no. 13060h, Spalte 13060; XP002008811 siehe Zusammenfassung & SU,A,114 928 (P.A. MOSHKIN, ET AL.) in der Anmeldung erwähnt ---	1
A	INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY, PRODUCT RESEARCH AND DEVELOPMENT, Bd. 12, Nr. 4, 1973, WASHINGTON, DC, US, Seiten 310-311, XP002008812 J.M WATSON: "Butane-1,4-diol from hydrolytic reduction of furan" in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
18.Juli 1996	25.07.96

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	English, R

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/01247

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US,A,4 476 332 (C.J. NALEPA) 9.Oktober 1984 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1
A	US,A,4 475 004 (C.J. NALEPA) 2.Oktober 1984 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1
A	US,A,4 146 741 (W.W. PRICHARD) 27.März 1979 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument ---	1
A	US,A,3 021 342 (D.G. MANLY) 13.Februar 1962 siehe Beispiel 6 -----	1

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/01247

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US-A-4476332	09-10-84	KEINE	
US-A-4475004	02-10-84	KEINE	
US-A-4146741	27-03-79	KEINE	
US-A-3021342	13-02-62	KEINE	