

19



Octrooiraad
Nederland

11 193281

12 C OCTROOI

21 Aanvraag om octrooi: 8302428

51 Int.Cl.⁶
C07C31/20, C07C29/74

22 Ingediend: 07.07.83

30 Voorrang:
07.07.82 JP 0117945/82

43 Ter inzage gelegd:
01.02.84 I.E. 84/03

44 Openbaargemaakt:
04.01.99 I.E. 99/01

47 Dagtekening:
06.05.99

45 Uitgegeven:
01.07.99 I.E. 99/07

73 Octrooihouder(s):
Daicel Chemical Industries, Ltd. te Osaka,
Japan (JP).
Kuraray Co., Ltd. te Okayama, Japan (JP).

74 Gemachtigde:
Ir. P.N. Hoorweg c.s. te 2517 GK Den Haag.

54 Werkwijze voor het winnen van butaandiolen uit waterige oplossing.

Werkwijze voor het winnen van butaandiolen uit waterige oplossing, alsmede werkwijze voor het bereiden van butaandidolen

De uitvinding betreft een werkwijze voor het winnen van butaandiolen uit een waterige oplossing die 1,4-butaandiol (1,4-BG) en 2-methyl-1,3-propaandiol (MPG) als hoofdproducten bevat, alsmede een complete werkwijze voor het bereiden van de genoemde butaandiolen.

Voor de synthese van butaandiolen is een werkwijze bekend, die uitgaat van allylalcohol en de volgende stappen omvat:

- a. reactie van allylalcohol met waterstofgas en koolmonoxide in een vloeibaar organisch reactiemedium bij aanwezigheid van een hydroformyleringskatalysator onder vorming van een reactiemengsel dat 4-hydroxybutyraldehyde (HBA) als hoofdproduct bevat,
- b. winning van het 4-hydroxybutyraldehyde en nevenproducten uit het verkregen reactiemengsel door extractie van dat reactiemengsel met water,
- c. hydrogenering van het verkregen waterige extract met waterstofgas bij aanwezigheid van een nikkelhoudende katalysator, onder verkrijging van een reactiemengsel dat 1,4-butaandiol (1,4-BG) en 2-methyl-1,3-propaandiol (MPG) als hoofdproducten bevat,
- d. afscheiding van de nikkelhoudende katalysator uit het waterige hydrogeneringsmengsel,
- e. en
- f. afdestilleren van laagkokende nevenproducten en van de grootste hoeveelheid water uit het waterige hydrogeneringsmengsel, en
- g. tenslotte gescheiden winning van 1,4-butaandiol (1,4-BG) en 2-methyl-1,3-propaandiol (MPG) door gefractioneerde destillatie.

Een dergelijke werkwijze, die in feite neerkomt op het na elkaar uitvoeren van twee katalytisch-chemische reacties (hydroformylering en hydrogenering), gevolgd door opwerken van het hydrogeneringsmengsel, is beschreven in een artikel van M. Tamura en S. Kumano in Chemical Economy & Engineering Review, 12 (9), 32-35 (1980).

Bij die bekende werkwijze is voor het opwerken van het hydrogeneringsmengsel slechts voorzien in een drietal destillatiestappen, namelijk afdampen van laagkokende bestanddelen (stap (e)), afdampen van de grootste hoeveelheid water (stap (f)) en scheiding van de twee butaandiolen (stap (g)). In de praktijk blijkt vooral de laatstgenoemde stap dan echter problemen op te leveren, omdat de scheiding van de twee butaandiolen door gefractioneerde destillatie veel moeilijker verloopt dan men op grond van het verschil in kookpunten (213°C voor MPG en 230°C voor 1,4-BG) zou verwachten. De als eindproduct verkregen butaandiolen zijn dan ook niet geheel zuiver en hebben vaak een onaangename geur.

Bij nader onderzoek is nu gebleken, dat deze problemen worden veroorzaakt door verontreinigingen die kennelijk bij verhitting van het hydrogeneringsmengsel tijdens de destillatiestappen worden gevormd. Het gaat daarbij vooral om derivaten van tetrahydrofuran, namelijk 2-(3-hydroxy-2-methylpropoxy)-tetrahydrofuran (onderstaand aangeduid als HMPTHF) en 2-(4-hydroxybutoxy)tetrahydrofuran (onderstaand aangeduid als HBTHF). De aanwezigheid van HMPTHF bemoeilijkt de scheiding van MPG en 1,4-BG en maakt deze vaak nagenoeg onmogelijk. Reden daarvan is waarschijnlijk dat HMPTHF een azeotroop mengsel met 1,4-BG vormt, welk mengsel een dampdruk heeft die zeer dichtbij de dampdruk van MPG ligt. Ook HBTHF vormt een azeotroop mengsel met 1,4-BG, welk mengsel een kookpunt heeft dat tussen de kookpunten van MPG en 1,4-BG ligt, waardoor de scheiding van MPG en 1,4-BG wordt bemoeilijkt. Bovendien komen beide derivaten in de eindproducten MPG en 1,4-BG terecht, die daardoor niet van buitengewoon goede kwaliteit zijn.

Verder onderzoek, dat tot de uitvinding leidde, heeft geleerd dat het gehalte van de genoemde verontreinigingen wordt beïnvloed door de aanwezigheid van opgelost nikkel, resterend hydroxybutyraldehyde en hoogkokende fracties in het op te werken hydrogeneringsmengsel en dat de vorming van de tetrahydrofuran-derivaten in belangrijke mate kan worden voorkomen door de genoemde drie bestanddelen voorafgaand aan de gescheiden winning van MPG en 1,4-BG uit het hydrogeneringsmengsel te verwijderen. Verder blijkt ook de destillatietemperatuur van belang te zijn.

De uitvinding verschaft derhalve in de eerste plaats een werkwijze voor het winnen van butaandiolen uit een waterige oplossing die 1,4-butaandiol (1,4-BG) met 2-methyl-1,3-propaandiol (MPG) als hoofdproducten, alsmede 4-hydroxybutyraldehyde (4-HBA), laag kokende en hoog kokende bestanddelen en opgelost nikkel als verontreinigingen bevat, omvattende de stappen van:

- afdestilleren van laagkokende bestanddelen en van de grootste hoeveelheid water uit de oplossing (stappen (e) en (f)),
- gescheiden winning van 1,4-butaandiol en 2-methyl-1,3-propaandiol door gefractioneerde destillatie (stap

(g)),

– welke werkwijze gekenmerkt is door de volgende extra stappen:

h. verwijdering van opgelost nikkel uit de waterige oplossing door instellen van de pH op een waarde 8,5 of hoger en afscheiden van het daarbij gevormde neerslag, voorafgaand aan de stappen (e) en (f),

5 i. afdestilleren van 4-hydroxybutyraldehyde (HBA) met resterend water uit de oplossing, onder verhitting op een temperatuur van maximaal 100°C, na het uitvoeren van de stappen (e) en (f), en

j. gezamenlijk afdestilleren van 1,4-butaandiol (1,4-BG) en 2-methyl-1,3-propaandiol (MPG) uit het na de stap (i) overgebleven mengsel onder verhitting op een temperatuur van maximaal 180°C en onder
10 achterlating van een bodemfractie uit hoogkokende nevenproducten, voorafgaand aan het uitvoeren van de stap (g).

De stappen (i) en (j) worden bij voorkeur bij verlaagde druk uitgevoerd. Doorgaans zullen zij geheel gescheiden blijven, waarbij in de stap (j) bij voorkeur een dunne-film verdamper wordt gebruikt, maar ook is het mogelijk deze stappen te combineren door het na de stappen (e) en (f) overgebleven reactiemengsel toe te voeren aan een destillatiekolom die onder zodanige omstandigheden wordt bedreven, dat de stap (i)
15 in het bovenste deel van de destillatiekolom en de stap (j) in het onderste deel van de destillatiekolom plaatsvindt.

In de tweede plaats verschaft de uitvinding een werkwijze voor het bereiden van butaandiolen, met de in de aanvang genoemde stappen (a) tot (d), welke gekenmerkt is doordat men daarna de zojuist genoemde werkwijze voor het winnen van de butaandiolen uit de waterige oplossing uitvoert.

20 Met de werkwijzen volgens de uitvinding wordt de onderlinge scheiding van de twee butaandiolen door destillatie sterk vergemakkelijkt en is het mogelijk om eindproducten (1,4-BG en MPG) van zeer goede kwaliteit en zonder onaangename geur te verkrijgen.

Thans zullen de werkwijzen volgens de uitvinding en de daarbij te nemen maatregelen nader worden verklaard, waarbij enkele malen wordt verwezen naar de navolgende voorbeelden en ook naar de tekening.

25 De tekening toont een tweetal processchema's, die de verschillende stappen bij het uitvoeren van de werkwijzen volgens de uitvinding, beginnend bij het verwijderen van opgelost nikkel uit het waterige hydrogeneringsmengsel, schematisch en in de juiste volgorde weergeven. Figuur 1 toont een variant, waarbij de stappen (i) en (j) geheel gescheiden van elkaar worden uitgevoerd, terwijl figuur 2 een variant toont waarin de stappen (i) en (j) in een gemeenschappelijke destillatiekolom plaatsvinden. De Romeinse
30 cijfers dienen ter aanduiding van de gebruikte toestellen.

In het processchema volgens de tekening is aangenomen dat de chemische hoofdreacties (hydroformylering en hydrogenering) reeds hebben plaatsgevonden en dat ook de nikkelhoudende katalysator is verwijderd (stappen (a) tot (d)). Het daarna op te werken reactiemengsel bestaat uit een waterige oplossing, die de
35 gewenste butaandiolen als hoofdproducten met daarnaast 4-hydroxybutyraldehyde (HBA), laagkokende en hoogkokende bestanddelen alsook opgelost nikkel als verontreinigingen bevat. De oplossing is doorgaans lichtelijk zuur, met een pH van circa 4 tot 6.

In overeenstemming met de uitvinding wordt bij het opwerken van de waterige oplossing als eerste stap (stap (h)) het opgeloste nikkel verwijderd. Dit nikkel is in het algemeen aanvankelijk aanwezig in een
40 concentratie van 30 tot 50 dpm en kan, indien het niet wordt verwijderd, bij de daaropvolgende afdampingsstappen tot het 5- tot 7-voudige worden geconcentreerd. In de laatste stap, het scheiden van de butaandiolen, kan zelfs een 30- tot 50-voudige concentratie van het nikkel optreden. Een nadeel hiervan is dat het nikkel zich op de wanden van de apparatuur afzet, daardoor vlekken maakt en de neiging heeft om de apparatuur te doen verstopen. Verder heeft het nikkel de neiging om bij verhitting van het hydrogenerings-
45 mengsel voor het ontstaan van HMPTHF en HBTHF uit HBA te zorgen. Een grote hoeveelheid nikkel werkt ook als dehydrogeneringskatalysator voor 1,4-BG, waardoor HBA wordt teruggevormd en de hoeveelheden HMPTHF en HBTHF als nevenproduct worden verhoogd. Deze gevormde tetrahydrofuranderivaten hebben het in de inleiding genoemde nadeel dat zij de scheiding van de butaandiolen door gefractioneerde destillatie bemoeilijken en tevens verontreinigingen in de eindproducten vormen.

50 Het verwijderen van het opgeloste nikkel in stap (h) geschiedt door de waterige oplossing op een pH van 8,5 of hoger in te stellen en het daarbij verkregen neerslag af te scheiden. Een lagere pH is ongeschikt, want een vloeistof die aanvankelijk 60 dpm nikkel bevatte, bevat na instelling op een pH van 7 nog altijd 48 dpm aan nikkel-ionen. Door instelling van de pH op 8,5, gevolgd door afscheiden van het gevormde neerslag, wordt het nikkelgehalte in dit geval tot 1/3 van de aanvankelijke waarde verlaagd, namelijk tot 20
55 dpm. Bij instelling van de pH op 9,5 wordt het nikkelgehalte van het filtraat zelfs tot 3 dpm verlaagd, welk lage nikkelgehalte te verwaarlozen is. Door deze maatregel wordt voorkomen dat het nikkel zich in een later stadium van de opwerking, namelijk bij het afdampen van laagkokende bestanddelen en water, op de

wanden van de apparatuur afzet, en deze eventueel verstopt.

De verlaging van het nikkelgehalte in de eerste bewerkingsstap heeft ook een vermindering van het gehalte aan tetrahydrofuranderivaten in de laatste bewerkingsstap (stap (g), scheiding van de beide butaandiolen) ten gevolge. Dit blijkt uit de volgende proef. Nadat in de eerste opwerkingsstap het nikkel-
5 gehalte door instelling van de pH op 7,5 en verwijdering van het neerslag was verlaagd, bevatte de vloeistof in het concentreringsgedeelte van de scheidingskolom voor de laatste trap ongeveer 280 dpm nikkel, hetgeen overeenkomt met 40 dpm nikkel in de waterige beginoplossing. Werd vervolgens de kolom in bedrijf gesteld, waarbij gedurende 5 uren een temperatuur van 180°C in stand werd gehouden, dan liep het gehalte aan HBTHF in de vloeistof op van 0,22% naar 1,25% en sloeg bijna al het nikkel neer. Indien
10 daarentegen het nikkelgehalte in de eerste opwerkingstrap door instelling van de pH op 9,5 en verwijdering van het neerslag werd verlaagd, bevatte de vloeistof in het concentreringsgedeelte van de scheidingskolom slechts 45 dpm aan opgelost nikkel en was na 5 uren verhitting op 180°C nauwelijks een verhoging van het gehalte aan HBTHF waarneembaar. Ook sloeg daaruit nauwelijks nikkel neer. Voorafgaand aan het verhitten, bevatten beide vloeistoffen slechts een zeer geringe hoeveelheid HBA.

15 Het verlagen van het nikkelgehalte in de eerste opwerkingsstap (stap (h)) heeft derhalve ook als effect dat minder tetrahydrofuranderivaten in de laatste stap worden gevormd, zodat de scheiding van 1,4-BG en MPG door destillatie wordt vergemakkelijkt en eindproducten van goede kwaliteit met een zeer gering gehalte aan verontreinigingen worden verkregen.

Na de verwijdering van het opgeloste nikkel in de eerste opwerkingsstap (stap (h)) volgen twee concen-
20 treringsstappen die ook reeds deel uitmaakten van de stand der techniek, namelijk afdamping van laagkokende bestanddelen zoals n-propanol (stap (e)) en afdamping van een overwegende hoeveelheid water (stap (f)). Beide stappen kunnen bij atmosferische druk of lichtelijk verlaagde druk, bijvoorbeeld 200 tot 300 mm Hg, worden uitgevoerd. In verband met de aanwezigheid van HBA in het mengsel (zie hierna) verdient het wel aanbeveling om het afdampen van water in stap (f) bij verlaagde druk en een verhittings-
25 temperatuur van hooguit 100°C uit te voeren. Verder verdient het de voorkeur dat nog ongeveer 10 gew.% water in het geconcentreerde mengsel achterblijft, teneinde de volgende stap (stap (i)) op doeltreffende wijze te kunnen uitvoeren.

In overeenstemming met de uitvinding komt dan als volgende stap het afdampen van 4-hydroxybutyraldehyde (HBA) met een resthoeveelheid water aan de orde (stap (ii)). De bij de hydrogene-
30 ringsreactie verkregen vloeistof bevat namelijk nog een kleine hoeveelheid onomgezet HBA, die in het algemeen ongeveer 0,1 tot 0,3 gew.%, betrokken op de butaandiolen, zal bedragen. Aangezien de HBA een veel hoger kookpunt dan water heeft, namelijk ongeveer 170°C bij normale druk, zal het tijdens de afdamping van water (stap (f)) nauwelijks worden verwijderd. Bij de werkwijze volgens de stand der techniek komt het HBA-houdende mengsel vervolgens in de destillatiekolom voor het scheiden van MPG en 1,4-BG
35 terecht, waar een hoge temperatuur heerst, bijvoorbeeld 133 tot 162°C bij 50 mm Hg. Bij een dergelijke hoge temperatuur zal het HBA met butaandiolen zoals MPG kunnen reageren onder vorming van tetrahydrofuranderivaten, die de scheiding van MPG en 1,4-BG bemoeilijken en ook in de eindproducten terechtkomen.

De vorming van tetrahydrofuranderivaten bleek uit een proef, waarbij een nikkelvrije vloeistof, die MPG
40 en 1,4-BG bevatte, in een kolom voor het scheiden van MPG en 1,4-BG gedurende 1 uur op 165°C werd verhit. Door deze verhitting werd het gehalte aan HBA van 1,15% verlaagd tot 0,02% en werd het gehalte aan HMPHTF van 0,45% in aanzienlijke mate verhoogd tot 3,9%. Verder werd het gehalte aan HBTHF verhoogd van een niet-waarneembare hoeveelheid naar 0,41%. De genoemde percentages werden bepaald door gaschromotografie, en wel door meting van het oppervlak van de piekkromme in een daarbij verkregen
45 grafiek. Hetzelfde is trouwens van toepassing op de onderstaande in percentages aangegeven hoeveelheden.

In de volgens de uitvinding toegevoegde stap (i) wordt het HBA met een resthoeveelheid water bij een temperatuur van maximaal 100°C afgedestilleerd. Tot deze temperatuur blijft het HBA namelijk stabiel, zie het document GB-A-1.493.154. De temperatuur van maximaal 100°C dient te heersen op plaatsen in het
50 destillatiesysteem, waar het HBA in een met gebruikelijke analysemethoden waarneembare hoeveelheid, bijvoorbeeld 0,01 gew.% of meer, aanwezig is. Op andere plaatsen, waar het HBA niet in zodanige hoeveelheid aanwezig is, bijvoorbeeld op de bodem van een continu bedreven destillatiekolom, kan het aanvaardbaar zijn dat de temperatuur boven 100°C ligt.

Het afdampen van HBA en water in stap (i) wordt gewoonlijk uitgevoerd onder verlaagde druk (lager dan
55 tijdens het afdampen van water in de stap (f)) en wel zodanig dat de temperatuur op de plaatsen binnen de destillatiekolom, waar het HBA in aanmerkelijke hoeveelheid aanwezig is, maximaal 100°C en bij voorkeur 50–70°C bedraagt.

- Het feit, dat de vorming van tetrahydrofuranderivaten kan worden voorkomen door de destillatie-temperatuur beneden 100°C te houden, zelfs indien het HBA tezamen met de butaandiolen wordt verhit, blijkt uit de volgende proef. Een nikkelvrije vloeistof, die MPG en 1,4-BG met daarnaast 1,15% HBA en 0,45% HMPTHF bevatte, werd in een kolom voor het scheiden van MPG en 1,4-BG gedurende 1 uur op 62°C verhit. Daarna bevatte de vloeistof 1,1% HBA, dus nagenoeg gelijk aan het oorspronkelijke gehalte, terwijl het gehalte aan HMPTHF 0,52% bedroeg en HBTHF niet kon worden vastgesteld. Er trad derhalve nauwelijks een verhoging van het gehalte aan storende verontreinigingen op. Ook bij 1 uur verhitten op 95°C werd dit verontreinigingen tegengaatende effect vastgesteld, hoewel de resultaten (0,46% HBA, 2,77% HMPTHF en 0,03% HBTHF) minder goed waren dan bij verhitting op een temperatuur van 65°C.
- 10 Het gebruik van een temperatuur van maximaal 100°C ter voorkoming van de vorming van tetrahydrofuranderivaten is ook van belang tijdens het afdampen van water in de voorgaande stap (f), zoals blijkt uit de navolgende Vergelijkende Voorbeelden 4 en 5. In Vergelijkend Voorbeeld 4, waar onderin de kolom een temperatuur van 135°C heerste, werd de vorming van HBTHF duidelijk waargenomen, terwijl deze vorming van HBTHF in Vergelijkend Voorbeeld 5 door verlaging van de temperatuur aan de onderzijde van de kolom tot 85°C werd voorkomen.
- 15 Na het afdampen van HBA en water in stap (i) blijft een mengsel over van 1,4-BG en MPG, dat nog een kleine hoeveelheid hoogkokende bestanddelen en sporen niet-opgelost nikkel bevat. Bij de werkwijze van de stand der techniek worden deze nevenbestanddelen veronachtzaamd, en komen zij bij de latere scheiding van de butaandiolen als verontreiniging in het uit 1,4-BG bestaande bodemproduct terecht.
- 20 Daarentegen wordt bij de werkwijze volgens de uitvinding met deze nevenbestanddelen rekening gehouden door in een toegevoegde bewerkingsstap de stoffen 1,4-BG en MPG gezamenlijk af te destilleren bij een temperatuur van 180°C of minder, waarbij de hoogkokende bestanddelen en de sporen nikkel als rest-product achterblijven.
- De hoogkokende bestanddelen van het mengsel bestaan uit condensatieproducten van aldehyden, die bij 25 de chemische reacties aan het begin van de werkwijze (hydroformylering en hydrogenering) zijn gevormd. Zij komen doorgaans voor in een hoeveelheid van 0,5 tot 1,0%, betrokken op de hoeveelheid butaandiolen. Daarnaast vindt men nog wat nikkel, waarvan de hoeveelheid door het voortdurend afdampen van vluchtige bestanddelen in de trappen (f), (i) en (j) van een aanvankelijke waarde van 3 dpm tot een eindwaarde van 150 dpm zal worden verhoogd. Het gevaar is nu dat onder invloed van dit geconcentreerde nikkel 30 gemakkelijk katalytische reacties in het mengsel optreden, als dit zich bij hoge temperatuur op de bodem van een destillatiekolom bevindt. Een van deze reacties leidt tot ontleding van hoogkokende bestanddelen, waarbij laagkokende stoffen worden gevormd, die een onaangename geur aan de butaandiolen meegeven. Een andere reactie betreft de terugvorming van HBA door dehydrogenering van 1,4-BG, gevolgd door reactie van HBA met de butaandiolen onder vorming van tetrahydrofuranderivaten zoals HMPTHF en 35 HBTHF, die storend werken bij het scheiden van de butaandiolen. Deze problemen worden duidelijk aangetoond in het navolgende Vergelijkende Voorbeeld 3.
- In de stap (j) van de werkwijze volgens de uitvinding worden de butaandiolen bij een temperatuur van slechts 180°C of lager gezamenlijk afgedestilleerd, zodat de hoogkokende bestanddelen en het nikkel als bodemproduct kunnen worden afgevoerd. Bij voorkeur bedraagt de temperatuur van het afdestilleren 170°C.
- 40 Het verdient aanbeveling om de verhittingstijd, dat wil zeggen de verblijfstijd op hoge temperatuur, zo kort mogelijk te houden en daarom geniet het gebruik van een afdampinrichting met geringe vloeistofcapaciteit, zoals een dunnefilm-verdamper, bij deze stap de voorkeur althans indien stap (j) gescheiden van de voorgaande stap (i) wordt uitgevoerd (figuur 1).
- Het is ook mogelijk, de bewerkingsstappen (i) en (j) te combineren door het na afdampen van laag- 45 kokende bestanddelen en de grootste hoeveelheid water overblijvende vloeistofmengsel toe te voeren aan een destillatiekolom die onder zodanige omstandigheden wordt bedreven, dat het afdampen van HBA en restwater (stap (i)) in het bovenste deel van de destillatiekolom, en het gezamenlijk afdestilleren van MPG en 1,4-BG (stap (j)) in het onderste deel van de destillatiekolom plaats vindt. Deze variant is weergegeven in figuur 2. Daarbij zal de temperatuur aan de bovenzijde van de gebruikte kolom VII niet hoger dan 100°C 50 en de temperatuur aan de onderzijde van de kolom niet hoger dan 180°C mogen zijn. Dit betekent dat in de kolom VII een lagere druk in stand moet worden gehouden dan in de kolom IV van figuur 1. In verband met de drukval in de kolom is het zelfs vereist om de druk aan de bovenzijde van de kolom VII verder te verlagen tot een waarde van niet meer dan 50 mm Hg, bij voorbeeld 20–40 mm Hg. Het aan de bovenzijde van de kolom afgedestilleerde product bevat dan een grote hoeveelheid water en dient met water van circa 55 10°C te worden gekoeld. Deze variant van figuur 2 is praktisch uitvoerbaar, omdat de apparatuur eenvoudiger is dan in figuur 1, hoewel de koeling van het afgedestilleerde topproduct duurder uitkomt. Als bodem-product wordt wederom een fractie met hoogkokende bestanddelen en nikkel verkregen.

Zowel in figuur 1 als in figuur 2 volgt tenslotte een bewerkingsstap (stap (g)) waarin de in stap (j) gezamenlijk afgedestilleerde butaandiolen door gefractioneerde destillatie in MPG en 1,4-BG worden gescheiden. Deze bewerkingsstap maakte ook reeds deel uit van de werkwijze volgens de stand der techniek, maar verloopt thans aanzienlijk gemakkelijker dankzij het ontbreken van storende verontreinigingen zoals tetrahydrofuranderivaten. Verder worden de beide eindproducten in zuiverder vorm en zonder onaangename geur verkregen.

Voorbeeld

Een door hydroformylering van allylalcohol (stap (a)) verkregen reactiemengsel werd in stap (b) met water geëxtraheerd, waarop het waterige extract in stap (c) bij aanwezigheid van Raney-nikkel werd gehydrogeneerd. Na affiltreren van de katalysator (stap (d)) werd een waterige oplossing verkregen, die 30 dmp nikkel bevatte. In stap (h) werd de waterige oplossing met 1%’s natronloog op een pH van 9,5 ingesteld, waarna de gevormde vaste stoffen werden afgefiltreerd met behulp van een in de handel verkrijgbaar filterblok I (MICROWYND Filter D-PPSB, een product van Nihon AMF Co.). Het filtraat had een nikkelgehalte van 3 dpm zodat 90% van het opgeloste nikkel uit de waterige oplossing was verwijderd.

In de eerste opwerkingsstap (stap (e)) werd het filtraat toegevoerd aan een azeotrope destillatiekolom II, waarin een laagkokende fractie, in hoofdzaak bestaande uit n-propanol, bij atmosferische druk werd afgedampt. De overblijvende waterige oplossing werd vanaf de onderzijde van kolom II toegevoerd aan een destillatiekolom III, waar een overwegend gedeelte van het aanwezige water bij 50 tot 100°C onder verminderde druk werd afgedampt (stap (f)). Een vloeistofmonster, getrokken aan de onderzijde van kolom III, bevatte 14,27 gew.% water, 0,06 gew.% HBA, 12,87 gew.% MPG, 71,75 gew.% 1,4-BG, 0,04 gew.% HBTHF, 0,68 gew.% hoogkokende bestanddelen, 0,13 gew.% andere niet-geïdentificeerde bestanddelen en 15 dpm opgelost nikkel.

De bodemvloeistof van kolom III werd toegevoerd aan een destillatiekolom IV, waarin het HBA met het resterende water onder verlaagde druk werden afgedampt (stap (i)). Aan de bovenzijde van de kolom werd 14,3 gew.% van de toegevoerde vloeistof bij 39°C onder 50 mm Hg afgedestilleerd. De helft van het destillaat werd als terugloop naar de kolom teruggevoerd. Het verkregen destillaat bevatte 0,42 gew.% HBA, een sporenhoeveelheid MPG, 0,02 gew.% andere niet-geïdentificeerde stoffen en 99,56 gew.% water. Bij analyse van de vloeistof in de kolom bleek, dat in de zones met temperaturen van 80°C en hoger geen HBA aanwezig was. De aan de onderzijde afgevoerde vloeistof, die een temperatuur van 157°C had, bevatte 15,0 gew.% MPG, 84,0 gew.% 1,4-BG, 0,05 gew.% HBTHF en 0,79 gew.% van een hoger kokende fractie. Daarin werd geen water of HBA vastgesteld. In de kolom waren nevenproducten nauwelijks waarneembaar.

De bodemvloeistof van kolom IV werd toegevoerd aan een volgende destillatiekolom V voor het gezamenlijk afdampen van de butaandiolen onder afscheiding van de hoogkokende bestanddelen (stap (j)). Aan de bovenzijde van de kolom, waar een druk van 50 mm Hg heerste, werd een vloeistof, die 15,3 gew.% MPG, 84,5 gew.% 1,4-BG, 0,05 gew.% HBTHF en 0,15 gew.% andere bestanddelen bevatte, afgedestilleerd in een hoeveelheid van 97,9%, betrokken op de toegevoerde vloeistof. Een tiende deel van het destillaat werd als terugloop naar de kolom teruggevoerd. Aan de onderzijde van de kolom werd een vloeistof die 0,33 gew.% MPG, 61,6 gew.% 1,4-BG, 0,01 gew.% HBTHF en 38,0 gew.% hoogkokende bestanddelen bevatte, bij een temperatuur van 170°C afgevoerd. Deze afvoerstroam is aangeduid met HK. De vorming van HBA of nevenproducten zoals HBTHF, werd nauwelijks in de kolom waargenomen.

De uit kolom V afgedestilleerde vloeistof werd toegevoerd aan een destillatiekolom VI voor het scheiden van MPG en 1,4-BG in een stap g. Aan de bovenzijde van de kolom werd bij 133°C onder een druk van 50 mm Hg een vloeistof afgedestilleerd die 15,4 gew.% van de toegevoerde vloeistof uitmaakte. De vloeibare terugloop in de kolom bedroeg 8 maal de hoeveelheid van het destillaat. Het zo afgedestilleerde MPG had een zuiverheid van 98,9% en een gehalte van 0,1 gew.% aan 1,4-BG. Aan de onderzijde van de kolom, waar de temperatuur 165°C en de druk 93 mm Hg waren, werd 1,4-BG afgevoerd met een zuiverheid van 99,8%, een gehalte van 0,1 gew.% aan MPG en een gehalte van 0,06 gew.% aan HBTHF. Beide eindproducten waren nagenoeg reukloos.

Vergelijkend voorbeeld 1

Een waterige oplossing werd verkregen door het reactiemengsel van een hydroformyleringsreactie van allylalcohol met water te extraheren, het extract bij aanwezigheid van een katalysator uit Raney-nikkel te hydrogenen, en de katalysator te verwijderen. Deze waterige oplossing, die nog 60 dpm aan opgelost nikkel bevatte, werd zonder meer toegevoerd aan een roterende verdamper. In de verdamper werd een laagkokende fractie van n-propanol en water bij een temperatuur van maximaal 100°C en een druk van 5 mm Hg afgedampt (stappen (e) en (f)), waarbij een lichtgroene vloeistof overbleef die 250 dpm aan nikkel

bevatte. De vloeistof werd met een snelheid van 315 g/h toegevoerd aan een glazen Oldershawkolom, waarin een vacuümdestillatie werd uitgevoerd (stap (g)). Daarbij bleek dat de zone onder de plaats van toevoer in de kolom geleidelijk zwart werd. Nadat ongeveer 2,0 liter van de vloeistof was toegevoerd, raakten de schotels in de kolom verstopt en werd verdere destillatie onmogelijk. Op de wanden van de

5 kolom had zich een zwarte film gevormd.

Vergelijkend Voorbeeld 2

Uitgaande van dezelfde waterige oplossing als in Vergelijkend Voorbeeld 1, werd eerst het opgeloste nikkel daaruit verwijderd (stap (h)) door de pH met NaOH op 9,5 in te stellen en het gevormde neerslag met

10 filtreerpapier af te filtreren. Het filtraat, dat een nikkelgehalte van 3 dpm had, werd op dezelfde wijze als in Vergelijkend Voorbeeld 1 verder behandeld. Eerst werden een laagkokende fractie en water afgedestilleerd (stappen (e) en (f)). De overblijvende vloeistof werd met een snelheid van 315 g/h toegevoerd aan een glazen Oldershawkolom, waarin afdamping van MPG in vacuo plaatsvond (stap (g)). Aan de bodem van de kolom werd een vloeistof die 0,1 gew.% MPG, 0,02 gew.% HBTHF en als hoofdbestanddeel 1,4-BG

15 (inclusief een hoogkokende fractie) bevatte, met een snelheid van 230 g/h bij 170°C afgevoerd. De verkregen bodemvloeistof was enigszins troebel, maar nagenoeg vrij van enige geur. Na 18 uren continu bedrijf werd in de kolom geen vervuiling waargenomen.

Vergelijkend Voorbeeld 3

20 De als bodemvloeistof in Vergelijkend Voorbeeld 2 verkregen waterige oplossing, die 0,1 gew.% MPG, 0,02 gew.% HBTHF en als hoofdbestanddeel 1,4-BG (inclusief een hoogkokende fractie) bevatte, werd met een snelheid van 270 g/h toegevoerd aan een glazen Oldershaw-kolom, waarin een vacuümdestillatie werd uitgevoerd. Aan de bodem van de kolom werd geen vloeistof afgevoerd, terwijl de bodemtemperatuur geleidelijk vanaf 170°C werd verhoogd ter concentratie van de hoogkokende fractie. Na 10 uren continu

25 bedrijf bereikte de bodemtemperatuur een waarde van 193°C. De temperatuur aan de bovenzijde van de kolom werd tijdens dit bedrijf onder een druk van 50 mm Hg constant op 151°C gehouden. Geleidelijk aan begon het destillaat echter een irriterende geur af te geven. Het destillaat bevatte 0,1 gew.% HBA, terwijl het gehalte aan HBTHF toenam tot 0,09 gew.%.

Vergelijkend Voorbeeld 4

In dit voorbeeld werd uitgegaan van de reactievloeistof van een hydrogeneringsreactie, die op dezelfde wijze als in Vergelijkend Voorbeeld 1 was verkregen.

Eerst werd daaruit het opgeloste nikkel verwijderd door instellen van de pH met 1%-s natronloog op 9,5, gevolgd door affiltreren van het neerslag met een in de handel verkrijgbaar blokfilter (stap (h)). Vervolgens

35 werden laagkokende bestanddelen zoals n-propanol uit de oplossing afgedestilleerd (stap (e)), waarbij een vloeistof met 85,2 gew.% water, 0,05 gew.% HBA, 0,02 gew.% HBTHF, 1,7 gew.% MPG en 12,88 gew.% 1,4-BG overbleef. Deze vloeistof werd met een snelheid van 18,0 kg/h toegevoerd aan een van een vulling voorziene kolom, waarin water onder atmosferische druk werd afgedampt (stap (f)). Via de bovenzijde van de kolom werd circa 15,0 kg/h van een vloeistof verkregen, die nagenoeg geheel uit water bestond, terwijl

40 eenzelfde hoeveelheid vloeistof als terugloop voor de kolom werd gebruikt. Aan de bodem van de kolom werd circa 3 kg/h aan vloeistof met een temperatuur van 135°C afgevoerd. Het vloeibare product bevatte 9,94 gew.% water, 0,05 gew.% HBA, 0,58 gew.% HBTHF, 10,80 gew.% MPG en 78,59 gew.% 1,4-BG. Ongeveer 83 gew.% van het HBA reageerde onder vorming van HBTHF.

Vergelijkend Voorbeeld 5

Uit een waterige vloeistof, verkregen als in Vergelijkend Voorbeeld 1, werden eerst het opgeloste nikkel en de laagkokende bestanddelen op dezelfde wijze als in Vergelijkend Voorbeeld 4 verwijderd. De overblijvende vloeistof werd toegevoerd aan een vacuümverdampster, waarin het water bij een temperatuur van 85°C en een druk van 150 mm Hg werd afgedampt (stap (f)). Aan de onderzijde van de kolom werd een

50 vloeistof afgevoerd met een snelheid van 150 g/h, die 9,17 gew.% water, 0,13 gew.% HBTHF, 9,28 gew.% MPG en 81,42 gew.% 1,4-BG bevatte. Aan de bovenzijde werd een vloeistof afgedestilleerd met een snelheid van 850 g/h, die als hoofdbestanddeel water bevatte met daarnaast 0,06 gew.% HBA, 0,45 gew.% MPG en 0,84 gew.% 1,4-BG. Het HBA werd nauwelijks gedenatureerd en de vorming van HBTHF werd niet waargenomen.

Conclusies

1. Werkwijze voor het winnen van butaandiolen uit een waterige oplossing, die 1,4-butaandiol (1,4-BG) en 2-methyl-1,3-propaandiol (MPG) als hoofdproducten, alsmede 4-hydroxybutyraldehyde (HBA), laagkokende en hoogkokende bestanddelen en opgelost nikkel als verontreinigingen bevat, omvattende de stappen van:
 - afdestilleren van laagkokende bestanddelen en van de grootste hoeveelheid water uit de oplossing (stappen (e) en (f)),
 - gescheiden winning van 1,4-butaandiol en 2-methyl-1,3-propaandiol door gefractioneerde destillatie (stap g),
- 10 gekenmerkt door de volgende extra stappen:
 - (h) verwijdering van opgelost nikkel uit de waterige oplossing door instellen van de pH op een waarde 8,5 of hoger en afscheiden van het daarbij gevormde neerslag voorafgaand aan de stappen (e) en (f),
 - (i) afdestilleren van 4-hydroxybutyraldehyde (HBA) met resterend water uit de oplossing, onder verhitting op een temperatuur van maximaal 100°, na het uitvoeren van de stappen (e) en (f), en
 - 15 – (j) gezamenlijk afdestilleren van 1,4-butaandiol (1,4-BG) en 2-methyl-1,3-propaandiol (MPG) uit het na de stap (i) overgebleven mengsel onder verhitting op een temperatuur van maximaal 180°C en onder achterlating van een bodemfractie uit hoogkokende nevenproducten, voorafgaand aan het uitvoeren van de stap (g).
2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de stappen (i) en (j) bij verlaagde druk worden
- 20 uitgevoerd.
3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat de stap (i) wordt uitgevoerd bij een temperatuur van 50–70°C.
4. Werkwijze volgens conclusie 1–3, met het kenmerk, dat de stap (j) gescheiden van de stap (i) wordt uitgevoerd in een dunne-film verdamper.
- 25 5. Werkwijze volgens conclusie 1–3, met het kenmerk, dat na het uitvoeren van de stappen (e) en (f) het overgebleven reactiemengsel wordt toegevoerd aan een destillatiekolom die onder zodanige omstandigheden wordt bedreven, dat de stap (i) in het bovenste deel van de destillatiekolom en de stap (j) in het onderste deel van de destillatiekolom plaatsvindt.
6. Werkwijze voor het bereiden van butaandiolen, welke de volgende stappen omvat:
 - 30 a. reactie van allylalcohol met waterstofgas en koolmonoxide in een vloeibaar organisch reactiemedium bij aanwezigheid van een hydroformyleringskatalysator onder vorming van een reactiemengsel dat 4-hydroxybutyraldehyde (HBA) als hoofdproduct bevat,
 - b. winning van het 4-hydroxybutyraldehyde en nevenproducten uit het verkregen reactiemengsel door extractie van dat reactiemengsel met water,
 - 35 c. hydrogenering van het verkregen waterige extract met waterstofgas bij aanwezigheid van een nikkelhoudende katalysator, onder verkrijging van een reactiemengsel dat 1,4-butaandiol (1,4-BG) en 2-methyl-1,3-propaandiol (MPG) als hoofdproducten, alsmede 4-hydroxybutyraldehyde (HBA), laagkokende en hoogkokende bestanddelen en opgelost nikkel als verontreinigingen bevat, en
 - d. afscheiding van de nikkelhoudende katalysator uit het waterige hydrogeneringsmengsel,
 - 40 met het kenmerk, dat men daarna de werkwijze volgens conclusie 1–5 uitvoert.

Hierbij 1 blad tekening

