

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Dezember 2009 (10.12.2009)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/147008 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 29/76 (2006.01) C07C 33/035 (2006.01)
C07C 29/17 (2006.01) C07C 33/046 (2006.01)
C07C 31/20 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/055968

(22) Internationales Anmeldedatum:
18. Mai 2009 (18.05.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
08157205.9 29. Mai 2008 (29.05.2008) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): LORENZ, Rudolf Erich [DE/DE]; Waldstraße 16, 67245 Lamsheim (DE). MÜLLER, Patric [DE/DE]; Raiffeisenstraße 1B, 67112 Mutterstadt (DE). SCHLOSSER, Robert [DE/DE]; Speyerer Str.6, 67105 Schifferstadt (DE). SCHÄFER, Gerd [DE/DE]; Faberstr.9, 67590 Monsheim (DE). GAGEL, Bernd [DE/DE]; Ederstr. 18, 67574 Osthofen (DE). PINKOS, Rolf [DE/DE]; Birkental 3a, 67098 Bad Dürkheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF SE; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: METHOD FOR SEPARATING POLYMERIC BYPRODUCTS FROM 1,4-BUTYNYDIOL

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR ABTRENNUNG VON POLYMEREN NEBENPRODUKTEN AUS 1,4-BUTINDIOL

(57) Abstract: The invention relates to a method for purifying 1,4-butyndiol, wherein 1,4-butyndiol is continuously fed to a disk separator that is operated with an acceleration factor of 6000 to 12000 and the purified butyndiol is continuously removed, and to a method for hydrogenating 1,4-butyndiol to produce 1,4-butenediol and 1,4-butanediol using the purified 1,4-butyndiol.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Reinigung 1,4-Butindiol, bei dem 1,4-Butindiol kontinuierlich einem Tellerseparator zugeleitet wird, der mit einem Beschleunigungsfaktor von 6000 bis 12000 betrieben wird und das gereinigte Butindiol kontinuierlich abgeführt wird sowie ein Verfahren zur Hydrierung von 1,4-Butindiol zu 1,4-Butendiol und 1,4-Butandiol unter Verwendung des gereinigten 1,4-Butindiols.



WO 2009/147008 A1

Verfahren zur Abtrennung von polymeren Nebenprodukten aus 1,4-Butindiol

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reinigung eines 1,4-Butindiol enthaltenden Stoffstromes, welcher durch Umsetzung von Formaldehyd mit Acetylen in Gegenwart eines Katalysators gewonnen wurde durch Abtrennung von Verunreinigungen in Form polymerer Nebenprodukten und von Katalysatorbestandteilen sowie ein Verfahren zur Herstellung von 1,4-Butendiol und 1,4-Butandiol durch Hydrierung des gereinigten 1,4-Butindiols, welches die Abtrennung polymerer Nebenprodukte umfasst.

- Die Synthese von 1,4-Butindiol aus Acetylen und Formaldehyd wird industriell mehrfach betrieben und ist beispielsweise bei K. Weissermel, H.-J. Arpe, Industrielle organische Chemie, 5. Auflage, 1998, Wiley-VCH, Seiten 110 und 111) beschrieben worden.
- 15 Neben Kupfer können die üblicherweise verwendeten Katalysatoren gegebenenfalls Wismut sowie Silikate (im Folgenden SiO_2 genannt) oder Aluminiumoxid enthalten. Während der Synthese von 1,4-Butindiol kommt es als Nebenreaktion zur Bildung von oligomerer beziehungsweise polymerer Substanzen (im Folgenden Cuprene genannt). Diese Cuprene gelangen üblicherweise zusammen mit löslichen und unlöslichen Bestandteilen des verwendeten Katalysators in die Hydrierstufe, bei der zunächst 1,4-Butendiol gebildet wird, das sich in einem weiteren Hydrierschritt zum gegenüber 1,4-Butandiol bedeutsameren Zwischenprodukt 1,4-Butandiol hydrieren lässt.

- Die Hydrierung von 1,4-Butindiol zu 1,4-Butandiol wird seit Jahrzehnten betrieben und ist vielfältig beschrieben. So ist aus der US-A 5 068 468 die Hydrierung von 1,4-Butandiol an festen geträgerten Nickel-Kupfer-Katalysatoren bekannt, während US-A 4 153 578 ein zweistufiges Verfahren zur Hydrierung von 1,4-Butindiol an suspendierten Raney-Nickel-Molybdän-Katalysatoren bei einem Druck von 21 bar beschreibt. Die DD-A 272 644 offenbart die Suspensionshydrierung von wässrigem
- 25 Butindiol an Nickel- SiO_2 -Katalysatoren und aus der EP-B 0 319 208, der DE-A 19 41 633 und der DE-A 20 40 501 sind allgemeine, unter anderem auf 1,4-Butindiol anwendbare, Hydrierverfahren bekannt.

- Cuprene und Katalysatorbestandteile aus der Butindiolsynthese stören dessen Hydrierung zu 1,4-Butendiol oder 1,4-Butandiol und verschlechtern das Hydrierergebnis deutlich. So lagern sich Cuprene auf dem Katalysator ab und behindern den Kontakt von Butindiol mit der Katalysatoroberfläche mit der Folge, dass die Reaktion langsamer wird. Katalysatorkomponenten wie Kupfer, Wismut und/oder SiO_2 scheiden sich ebenfalls auf Katalysator ab und verändern so die Katalysatoraktivität und Selektivität. Weiterhin können sich hier als Nachteile eine Erhöhung des Druckverlustes sowie eine erhöhte Bildung unerwünschter Nebenprodukte, welche die Effizienz des Verfahrens beeinträchtigen, ergeben. Bei starker Verschmutzung des Katalysators muss dieser

ausgebaut und gewaschen werden. Diese Maßnahme erfolgt üblicherweise etwa sechs bis sieben mal während der Lebenszeit des Katalysators. Dies hat jedoch den weiteren Nachteil, dass durch die Reinigung des Katalysators eine hohe Menge an Abwasser entsteht, welches wegen seines Gehalts an Schwermetallen entsprechend aufwändig zu reinigen ist.

Auch ohne den Ausbau des Katalysators können diese nachteiligen Effekte an der Bildung des Nebenprodukts Butanol verfolgt werden, da dessen Bildung durch die vorstehend genannten Katalysatorgifte beschleunigt wird.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, 1,4-Butindiol zu reinigen.

Die einfache Reinigung von 1,4-Butindiol, z.B. durch Filtration ist kaum möglich, da insbesondere die Cuprene und SiO_2 zum Teil kolloidal beziehungsweise feinst verteilt vorliegen und somit gängige Filter schnell verstopfen, so dass die Filter entweder ständig ausgetauscht oder aufwändig rückgespült werden müssen.

Auch Versuche zur Reinigung durch Flotation erwiesen sich als kaum effizient durchführbar. So führten bei Membranflotationsversuchen die anwesenden Cuprene aufgrund ihrer Eigenschaften dazu, dass eine Reinigung auf diese Weise nicht erfolgreich realisiert werden konnte.

In der WO 2007/028716 A1 wird ein Verfahren zur Reinigung von 1,4-Butindiol beschrieben. Gemäß diesem Verfahren ist eine Abtrennung möglich. Jedoch erweist sich hier die bei dem Verfahren beschriebene Phasentrennung in einer Beruhigungszone, im Rahmen welcher über einen Zeitraum von einer bis 5 Stunden abgewartet wird, als nachteilig.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, welches in verfahrenstechnisch einfacher und schneller Art und Weise eine Abtrennung des wesentlichen Anteils an dem die spätere Hydrierung behindernden Feststoff aus dem 1,4-Butindiol, welches durch Synthese aus Formaldehyd und Acetylen in Gegenwart eines Katalysators gewonnen wurde, zu ermöglichen. Hierbei soll der enthaltene Feststoff in einem solchen Maß verringert werden, dass das gereinigte 1,4-Butindiol danach unmittelbar einer Hydrierstufe zugeleitet werden kann, in welcher der durch Hydrierung 1,4-Butindiol bzw. 1,4-Butindiol in hoher Selektivität und mit guter Katalysatorstandzeit gewonnen werden kann.

Es wurde nun überraschend gefunden, dass ein Verfahren, bei dem man technisches 1,4-Butindiol einem Tellerseparator zuführt, der mit einem Beschleunigungsfaktor von 6000 bis 12000 betrieben wird, zu einer Abtrennung der in der Hydrierstufe unerwünschten Komponenten aus technischem 1,4-Butindiol führt und durch dessen Hydrierung 1,4-Butindiol und 1,4-Butindiol jeweils in hoher Selektivität und mit guter Kata-

- lysatorstandzeit zugänglich werden. Unter technischem 1,4-Butindiol wird in dieser Anmeldung aus Acetylen und Formaldehyd an sich bekannten, üblichen Katalysatoren hergestelltes 1,4-Butindiol verstanden, das nach seiner Synthese nicht beispielsweise durch Destillation gereinigt wurde und im allgemeinen 10 bis 70 Gew.-% Butindiol, bevorzugt 30 bis 60 Gew.-% Butindiol, 0,2 bis 4 Gew.-% Propinol 0,1 – 2 Gew.-% Formaldehyd und 1 bis 2000 ppm, bevorzugt 3 bis 500ppm, besonders bevorzugt 10 bis 200 ppm, Cuprene und Katalysatorbestandteile sowie < 0,1 % andere Verunreinigungsspuren enthält.
- 10 Die für das erfindungsgemäße Verfahren eingesetzten Tellerseparatoren sind ihrem prinzipiellen Aufbau und ihrer Funktionsweise bekannt und beispielsweise in „Solid-Liquid Filtration and Separation Technology“, A. Rushton, 2nd edition 2000, WILEY-VCH Verlag, Seiten 312 – 313 sowie in „Handbuch der mechanischen Fest-Flüssig-Trennung“, Klaus Luckert, 2004 Vulkan-Verlag GmbH, Seiten 350 - 351 beschrieben.
- 15 Die Offenbarung dieser Schrift sei durch Zitat vollständig eingeschlossen (incorporated by reference). Sie werden üblicherweise zur Trennung von flüssigen und festen Stoffen eingesetzt, so z.B. bei der Aufkonzentrierung von Schlämmen. In ihrem grundlegenden Aufbau besitzen sie einen Rotor, der mehrere axial zueinander beabstandete, konische Teller drehfest trägt sowie einen Stator, der einen Schmutzsammelraum enthält, in dem der Rotor angeordnet ist. Die Teller erhöhen die Klärfläche und reduzieren die Sedimentationshöhe, somit wird die Zeit für die Abscheidung verringert. Im Betrieb drehen sich die an dem Rotor befestigten Teller mit hoher Geschwindigkeit und es wird so ein Zentrifugalfeld erzeugt, welches zur Abscheidung ausgenutzt wird. Zur Quantifizierung des erzeugten Zentrifugalfelds kann man einen Beschleunigungsfaktor angeben. Dieser ist definiert als das Verhältnis der in dem Tellerseparator beim Außendurchmesser der Teller erzeugten Zentrifugalbeschleunigung zur Erdbeschleunigung. Bei Tellerseparatoren liegt dieser Beschleunigungsfaktor üblicherweise bei etwa 6000 bis 12000, sie sind damit den Ultrazentrifugen zuzuordnen.
- 30 Für die vorliegende Aufgabenstellung der Reinigung des technischen 1,4-Butindiols hätte der Fachmann den Einsatz eines Tellerseparators zur erfolgreichen Abtrennung des enthaltenen Feststoffes nicht in Erwägung gezogen. So nimmt man bisher wie vorstehend geschildert wegen der Schwierigkeiten bei der Abtrennung der Cuprene durchaus in Kauf, bei der nachgeschalteten, katalytischen Hydrierung immer wieder den Katalysator wegen der schwer zu handhabenden Verunreinigung auszubauen und zu waschen.
- 35 In einer weiteren Variante behilft man sich des in der WO 2007/028716 geschilderten Verfahrens, wobei jedoch wie bereits erwähnt während der Phasentrennung in der Beruhigungszone mehrere Stunden gewartet werden muss, um die Trennung bei diesem komplexen System erfolgreich durchzuführen.
- 40 Die enthaltenen Cuprene sind fadenförmige Polymere, welche vermutlich aus hoch-kondensierten Aromatensystemen bestehen. Wegen dieser fadenförmigen Struktur

bilden sich bei den versuchten Verfahren zur Abtrennung rasch größere, vernetzte Gebilde, welche aufgrund ihrer Stabilität auch andere Trennversuche wie die geschilderten Flotations- und Filtrationsversuche scheitern ließen. Auch beim Einsatz eines Tellerseparators war bei diesem schwer handhabbaren Stoffsystem ein Scheitern zu erwarten gewesen. So sind bei diesem Apparat die Teller in einem sehr geringen Abstand angeordnet, er ist üblicherweise kleiner als 0,5mm, oft auch kleiner als 0,3mm. Hier war bei dem vorliegenden Stoffsystem ein rasches Anbacken der Cuprene sowie der anderen enthaltenen festen Verunreinigungen zu erwarten gewesen, welches kurze Zeit später mit zunehmenden Anwachsen zu Störungen beim Trennprozess führen sollte. Entgegen dieser Erwartung konnte das technische 1,4-Butindiol jedoch erfolgreich und dauerhaft in hohem Maße von Feststoff abgereichert werden.

Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens leitet man das in der Synthesestufe durch Umsetzung von Formaldehyd und Acetylen gewonnene technische 1,4-Butindiol direkt in den Tellerseparator zur Abtrennung des Feststoffs. Der Tellerseparator wird bevorzugt mit einem Beschleunigungsfaktor von 6000 bis 12000 betrieben, besonders bevorzugt 8000 bis 9000 und der Tellerwinkelbereich der Teller im Tellerseparator liegt bei 45° bis 55° (gemessen an der Horizontalen). Die Abstände zwischen den einzelnen Tellern im bei dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Tellerseparator betragen bevorzugt weniger als 0,6 mm, besonders bevorzugt kleiner als 0,5 mm und es können sich auch Abstände von weniger als 0,3 mm besonders empfehlen. Durch den Auslass an der Welle wird das vom Feststoff abgereicherte 1,4-Butindiol abgezogen und in Intervallen wird durch kurzzeitiges Öffnen der beiden Trommelhälften der abgeschiedene Feststoff aus dem Tellerseparator abgeführt. Ein weiterer wesentlicher Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, dass sowohl das zu reinigende, technische 1,4-Butindiol als auch das vom Feststoff abgereicherte, über die Welle des Tellerseparators abgezogene 1,4-Butindiol kontinuierlich zu- bzw. abgeführt werden können.

Der Feststoffanteil im Zulauf des Tellerseparators liegt meist bei etwa 50 bis 2000ppm und es kann mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Abreicherung an Feststoff von 80Gew.-% bis 98Gew.-%, bevorzugt 90Gew.-% bis 95Gew.-% erzielt werden. Für den Fall, dass bei dem erfindungsgemäßen Verfahren dem Tellerseparator ein Stoffstrom zugeleitet wird, welcher 100 ppm an Feststoffen enthält bedeutet dies beispielsweise, dass im Falle einer Abreicherung von 95% entsprechend 95 ppm an Feststoff abgeschieden werden und die restlichen 5 ppm in dem vom Feststoff im Wesentlichen befreiten Stoffstrom (auch als „Klarlauf“ bezeichnet) über die Welle des Tellerseparators abgezogen werden.

Die in Intervallen entnommene, feststoffreiche Phase enthält überwiegend die Cuprene sowie erhebliche Anteile von Kupfer-, Wismut- oder SiO₂-haltigen, unerwünschten Katalysator-Komponenten. Diese Phase wird entweder der Entsorgung wie z.B.

Verbrennung zugeführt, kann zuvor aber noch z.B. destillativ behandelt werden, um Restanteile an 1,4-Butindiol abzutrennen und ins erfindungsgemäße Verfahren zurückzuführen. Die vom Cuprenen und unerwünschten Katalysatorbestandteilen weitgehend befreite und über die Welle des Tellerseparators abgeführte Phase (Klarlauf) wird bevorzugt direkt der Hydrierung zu 1,4-Butendiol oder 1,4-Butandiol zugeführt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist zudem ein Verfahren zur Hydrierung von 1,4-Butindiol zu 1,4-Butendiol und bevorzugt zu 1,4-Butandiol, bei dem nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gereinigtes 1,4-Butindiol eingesetzt wird.

Die Hydrierung von 1,4-Butindiol ist an sich bekannt und erfolgt bevorzugt in der Flüssigphase an fest angeordneten und/oder suspendierten Katalysatoren. Die Hydrierung kann bis zum 1,4-Butandiol, aber auch nur bis zum 1,4-Butendiol durchgeführt werden.

Für die Hydrierung von gereinigtem 1,4-Butindiol werden solche Katalysatoren verwendet, die C–C–Dreifach– und –Doppelbindungen zu Einfachbindungen zu hydrieren vermögen. Sie enthalten in der Regel eines oder mehrere Elemente der I., VI., VII. oder VIII.–Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt die Elemente Kupfer, Chrom, Molybdän, Mangan, Rhenium, Eisen, Ruthenium, Kobalt, Nickel, Platin und Palladium. Besonders bevorzugt verwendet man Katalysatoren, die mindestens ein Element ausgewählt aus Kupfer, Chrom, Molybdän, Eisen, Nickel, Platin und Palladium enthalten.

Der Metallgehalt dieser Katalysatoren liegt in der Regel zwischen 0,1 - 100 Gew.-%, bevorzugt 0,2 - 95 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,5 - 95 Gew.-%.

Der Katalysator enthält bevorzugt zusätzlich mindestens ein Element ausgewählt aus den Elementen der II., III., IV. und VI.–Hauptgruppe, der II., III., IV. und V. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente und der Lanthanoiden als Promotor zur Aktivitätssteigerung.

Der Promotorgehalt des Katalysators beträgt in der Regel bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,001 - 5 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,01 - 3 Gew.-%.

Als Katalysatoren können Fällungs-, Träger-, oder Raney-Typ-Katalysatoren verwendet werden, deren Herstellung beispielsweise in Ullmanns, Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, 1977, Band 13, Seiten 558–665 beschrieben ist.

Als Trägermaterialien können Aluminiumoxide, Titanoxide, Zirkoniumdioxid, Siliciumdioxid, Tonerden, z.B. Montmorillonite, Silikate wie Magnesium– oder Aluminiumsilikate, Zeolithe sowie Aktivkohlen verwendet werden. Bevorzugte Trägermaterialien sind Aluminiumoxide, Titandioxide, Siliciumdioxid, Zirkoniumdioxid und Aktivkohlen. Selbstver-

ständig können auch Mischungen verschiedener Trägermaterialien als Träger für im erfindungsgemässen Verfahren anwendbare Katalysatoren dienen.

5 Diese Katalysatoren können entweder als Katalysatorformkörper, beispielsweise als Kugeln, Zylinder, Ringe, Spiralen, oder in Form von Pulvern verwendet werden.

Als Raney-Typ-Katalysatoren sind beispielsweise Raney-Nickel, Raney-Kupfer, Raney-Kobalt, Raney-Nickel/Molybdän, Raney-Nickel/Kupfer, Raney-Nickel/Chrom, Raney-Nickel/Chrom/Eisen oder Rhenium-Schwamm geeignet. Raney-Nickel/Molybdän-Katalysatoren können beispielsweise nach dem in der US-A 4 153 578 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Diese Katalysatoren werden aber auch beispielsweise von der Firma Degussa, 63403 Hanau, Deutschland vertrieben. Ein Raney-Nickel-Chrom-Eisen-Katalysator wird beispielsweise unter der Handelsbezeichnung Katalysator Typ 11 112 W® von der Firma Degussa vertrieben.

15 Bei der Verwendung von Fäll- oder Trägerkatalysatoren werden diese zu Beginn der Reaktion bei 150 und 500°C im Wasserstoff- bzw. Wasserstoff/Inertgas-Strom reduziert. Diese Reduktion kann direkt im Synthese-Reaktor durchgeführt werden. Falls die Reduktion in einem separaten Reaktor durchgeführt wird, können die Katalysatoren vor dem Ausbau bei 30°C mit sauerstoffhaltigen Gasgemischen oberflächlich passiviert werden. Die passivierten Katalysatoren können in diesem Fall im Synthese-Reaktor vor dem Einsatz in einem Stickstoff/Wasserstoffstrom bei 180°C aktiviert oder auch ohne Aktivierung eingesetzt werden.

25 Die Katalysatoren können im Festbett oder in Suspension eingesetzt werden. Wenn die Katalysatoren in Form eines Festbetts angeordnet sind, wird der Reaktor nicht in der üblichen Rieselfahrweise, sondern in einem aufwärts gerichteten Gleichstrom von Flüssigkeit und Gas so betrieben, dass die Flüssigkeit und nicht das Gas als kontinuierliche Phase vorliegt.

30 Suspendierte Katalysatoren werden mit einer Korngröße im Allgemeinen von 0,1 – 500 µm, bevorzugt 0,5 bis 200 µm, besonders bevorzugt 1 bis 100 µm eingesetzt.

35 Wird mit suspendierten Katalysatoren gearbeitet, so wird bei Verwendung von gepackten Blasensäulen ebenfalls mit einem aufwärts gerichteten Gleichstrom von Flüssigkeit und Gas so gearbeitet, dass die Flüssigkeit und nicht das Gas als kontinuierliche Phase vorliegt. Das Verhältnis von das Reaktionsgefäß verlassender zu zugeführter Gasmenge beträgt bei der Verwendung von Festbettreaktoren und bei der Verwendung von gepackten Blasensäulen mit einem im Reaktionsmedium suspendierten Katalysator 0,99:1 bis 0,4:1.

40

Das erfindungsgemäß bei Festbettreaktoren und bei im Reaktionsmedium suspendierten Katalysatoren in gepackten Blasensäulen einzuhaltende Verhältnis von das Reaktionsgefäß verlassender zu zugeführter Gasmenge lässt sich in einfacher Weise einstellen, indem man die entsprechende Menge Wasserstoff entweder als Frischgas dosiert, oder technisch bevorzugt, Kreisgas rückführt und nur den durch chemischen Verbrauch und Abgas bedingten Wasserstoffverlust durch Frischwasserstoff ergänzt.

Das molare Verhältnis von Wasserstoff zu 1,4-Butindiol im Reaktor beträgt mindestens 3:1, bevorzugt zwischen 4:1 und 100:1.

Das erfindungsgemäße Verfahren wird an Festbettkatalysatoren mit Kreisgasfahrweise durchgeführt, d.h. das den Reaktor verlassende Gas wird im Kreislauf, gegebenenfalls nach Ergänzung mit frischem Wasserstoff, über einen Verdichter in den Reaktor rückgeführt. Es ist möglich, die gesamte Kreisgasmenge oder eine Teilmenge davon über einen Treibstrahlverdichter zu führen. In dieser bevorzugten Ausführungsform wird der Kreisgasverdichter durch eine kostengünstige Düse ersetzt. Die Verdichtungsarbeit wird über die ebenfalls im Kreis geführte Flüssigkeit eingebracht. Die erforderliche Druckerhöhung der Flüssigkeit zum Betreiben des Treibstrahlverdichters beträgt etwa 3 bis 5 bar.

Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens mit einem im Reaktionsmedium suspendierten Katalysator sind Strahldüsenreaktoren, Rührkessel und Blasensäulen mit Packungen, welche eine Packungsoberfläche von mindestens 500, bevorzugt 1000 bis 2000 m²/m³ aufweisen, geeignet. Strahldüsenreaktoren können in verschiedenen Bauarten Anwendung finden, wenn sie durch einen ausreichend hohen Energieeintrag, der erfahrungsgemäß oberhalb von 2 kW/m³ liegt, den für die Erfindung wesentlichen hohen Stoffübergang von der Gasphase an die Flüssigkeit mit den suspendierten Katalysatorteilchen gewährleisten können. Besonders geeignet sind Strahldüsenreaktoren, die mit einem Impulsaustauschrohr ausgerüstet sind. Eine industriell verbreitete Bauform eines Strahldüsenreaktors ist beispielsweise der in der EP-A 0 419 419 beschriebene Reaktor. Bei Werten für den Energieeintrag von 3 bis 5 kW/m³ ist mit diesem Reaktor eine Abscheidung der Gasphase noch in einfachen Abscheidern möglich, ohne Zusatzapparate wie Schaumzentrifugen oder Zyklone, benutzen zu müssen.

Rührbehälter sind für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens nur dann geeignet, wenn der Energieeintrag in einem Bereich von 2 bis 10 kW/m³ liegt.

Strahldüsenreaktoren mit suspendierten Katalysatoren benötigen volumenbezogene Energieeinträge von mehr als 2 kW/m³, bevorzugt 3 - 5 kW/m³.

1,4–Butandiol findet in der Technik in großen Mengen Anwendung zum Beispiel bei der THF–Herstellung oder als Diolkomponente in Polyestern.

Beispiele

- Einem Tellerseparator des Typs Westfalia SA 6, dessen Teller einen Abstand von 0,3 mm aufwiesen und wobei der Tellerdurchmesser 123,5mm betrug und welcher gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren mit einem Beschleunigungsfaktor von 9400 betrieben wurde, leitete man kontinuierlich technisches 1,4-Butindiol in Form einer 54 gew.-%igen wässrigen Lösung bezogen auf den Butindiol-Gehalt mit 250 Litern pro Stunde bzw. 350 Litern pro Stunde zu.
- Über einen Zeitraum von ungefähr 8 Tagen im Fall der Zugabe von 250L/h bzw. 40 Tagen im Fall der Zugabe von 350L/h wurde die mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens mögliche Abreicherung gemessen. Die Ergebnisse sind in den Diagrammen in Figuren 1 und 2 dargestellt. Über der Laufzeit (auf der Abszissenachse in Tagen angegeben) sind hier durch die Linie 1 die Feststoffkonzentration im Zulauf des Tellerseparators in ppm und durch Linie 2 die Feststoffkonzentration im Klarlauf des Tellerseparators in ppm dargestellt. Linie 3 zeigt die erfindungsgemäß erzielte, prozentuale Abreicherung. Die Zahlenangaben zu den Kurven 1 bis 3 sind auf der linken Ordinatenachse zu finden. Die Linie 4 zeigt die für den Betriebsmaßstab hochgerechnete, kumuliert abscheidbare Feststoffmenge, die Zahlenangabe hierzu findet sich in dem Diagramm auf der rechten Ordinatenachse.
- Es ist festzustellen, dass über die gesamte Laufzeit überraschenderweise eine hohe Abreicherung möglich war und bezüglich des eingeleiteten, technischen 1.4-Butindiols ein Klarlauf erzielt werden konnte, welcher nur noch geringe Mengen an Feststoff erhielt. Die arithmetische, mittlere Abreicherung lag für den Fall der Zugabe von 250L/h bei einer mittleren Zulaufkonzentration von 123ppm bei 96,7%. Die arithmetische, mittlere Abreicherung lag für den Fall der Zugabe von 350L/h bei einer mittleren Zulaufkonzentration von 95ppm bei 87,5%.

- Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens hinsichtlich der Selektivität bei der nachgeschalteten Hydrierung werden anhand der nachfolgenden Beispiele näher erläutert. Wenn nicht anders angegeben, wurde technisches 1,4-Butindiol in Form einer 54 gew.-%igen wässrigen Lösung eingesetzt. Die Prozentangaben der Reaktionsausträge in den Beispielen stellen, wenn nicht anders vermerkt, wasserfrei gerechnete Gewichtsprozent dar, die gaschromatographisch ermittelt worden sind.

Vergleichsbeispiel : technisches 1,4-Butindiol

- 190 ml eines Ni-Katalysator gemäß Beispiel 1 der US 5 068 468 wurden in einen Hydrierreaktor mit 1,2 m Länge eingefüllt. Technisches 1,4-Butindiol in Form einer 54 gew.-%igen wässrigen Lösung bezogen auf den Butindiol-Gehalt wurde in einer Zulaufmenge von 100g/h in den Reaktor gegeben. Bei einer Temperatur von 140°C

wurde bei einem Wasserstoffdruck von 200 bar und einem Flüssigumlauf 800 ml/h wurde 2 Wochen hydriert.

5 Innerhalb des Versuchszeitraums (2 Wochen) war der Butindiolumsatz immer vollständig. Die durchschnittliche Zunahme an n-Butanol lag bei ca. 0,06 % pro Tag. Nach Ausbau des Katalysators fanden sich Feststoffablagerungen auf dem Katalysator. Die Ausbeute an 1,4-Butandiol, bezogen auf eingesetztes Butindiol, zu Beginn 98,3 Gew. %, verringerte sich jedoch jeden Tag um 0,06 -Gew.-%.

10

Beispiel 1: Reinigung des 1,4-Butindiols

Reinigung:

15 Technisches Butindiol in Form einer 54 gew.-%igen wässrigen Lösung wurde einem Tellerseparator des Typs Westfalia SA 6 mit einem Tellerabstand von 0,3mm und einem Tellerdurchmesser von 123,5mm in einem Strom von 250L/h zugeleitet und wesentliche Teile des enthaltenen Feststoffs gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren abgetrennt. Die mittlere, arithmetische Abreicherung betrug hierbei 94,5%. Das so gereinigte Butindiol wurde dem Hydrierreaktor zugeführt.

20

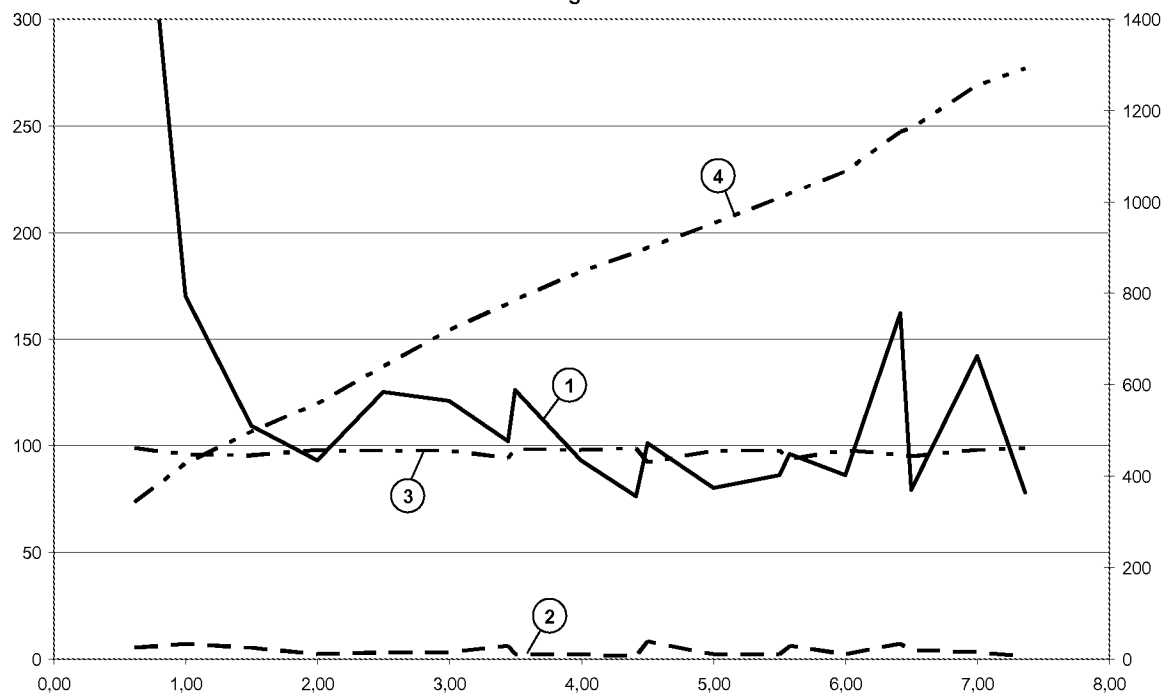
Hydrierung:

Die Hydrierung wurde analog dem Vergleichsbeispiel durchgeführt, mit dem Unterschied, dass das erfindungsgemäß vorgereinigte 1,4-Butindiol eingesetzt wurde. Die durchschnittliche Zunahme an n-Butanol lag bei ca. nur 0,04 % pro Tag. Nach Ausbau
25 des Katalysators fanden sich keine Ablagerungen. Die Ausbeute an 1,4-Butandiol, bezogen auf eingesetztes Butindiol, betrug zu Beginn 98,3 Gew.% und verringerte sich jeden Tag um 0,04 Gew.%.

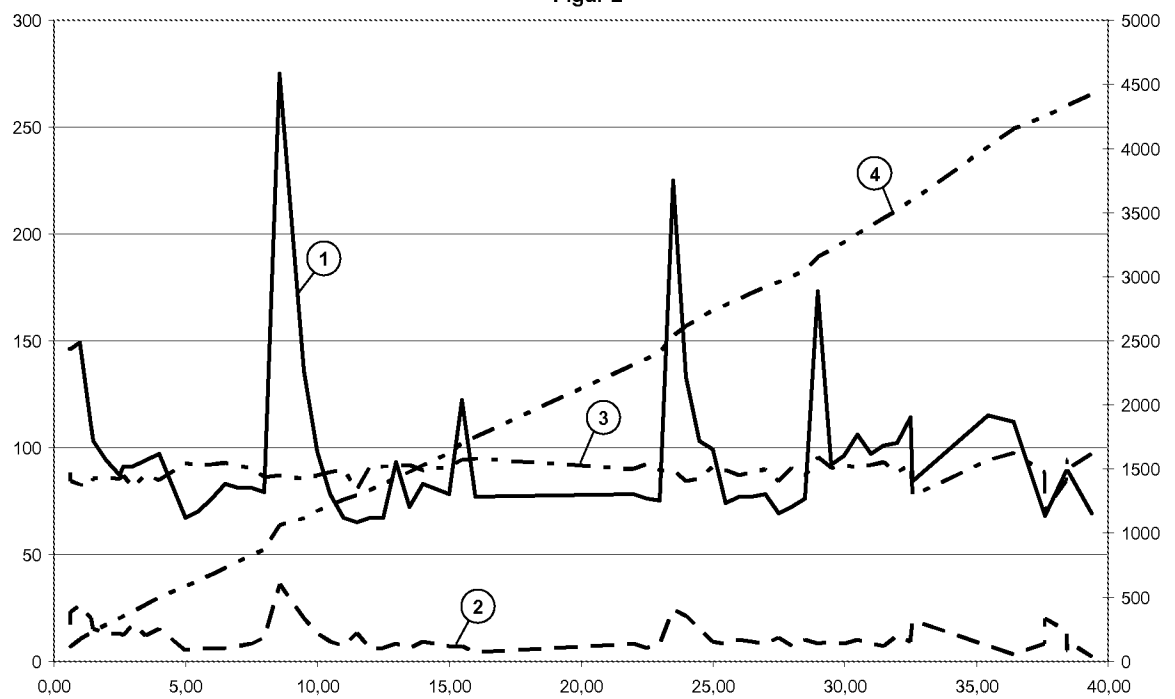
Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Reinigung eines 1,4-Butindiol enthaltenden Stoffstromes, welcher durch Umsetzung von Formaldehyd mit Acetylen in Gegenwart eines Katalysators gewonnen wurde, dadurch gekennzeichnet, dass man den 1,4-Butindiol enthaltenden Stoffstrom kontinuierlich einem Tellerseparator zuleitet, der mit einem Beschleunigungsfaktor von 6000 bis 12000 betrieben wird und wobei man die in dem Stoffstrom enthaltenen Feststoffe im Wesentlichen abtrennt und den vom Feststoff im Wesentlichen befreiten Stoffstrom kontinuierlich abführt.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man den Tellerseparator kontinuierlich betreibt.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Abstand zwischen den Tellern weniger als 0,5mm beträgt.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man den in dem Stoffstrom enthaltenen Feststoffanteil um mehr als 90Gew.% mittels des Tellerseparators abreichert.
5. Verfahren zur katalytischen Hydrierung von 1,4-Butindiol , dadurch gekennzeichnet dass nach dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4 gereinigtes 1,4-Butindiol hydriert wird.
- 25 6. Verfahren nach Anspruch 5 zur Herstellung von 1,4-Butendiol.
7. Verfahren nach Anspruch 5 zur Herstellung von 1,4-Butandiol.

Figur 1



Figur 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/055968

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C07C29/76 C07C29/17 C07C31/20 C07C33/035 C07C33/046

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)
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)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2007/028716 A (BASF AG [DE]; LORENZ RUDOLF ERICH [DE]; PINKOS ROLF [DE]; STEINIGER MI) 15 March 2007 (2007-03-15) cited in the application	5-7
Y	claims 8-10	1-4
Y	WO 99/54021 A (HELFORD DESIGN LTD [GB]; NICHOLS PAUL [GB]) 28 October 1999 (1999-10-28) abstract page 1, line 5 - page 3, line 15	1-4
Y	US 4 118 207 A (WILHELM THOMAS K) 3 October 1978 (1978-10-03) claims 1,5	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family 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

Date of the actual completion of the international search

2 November 2009

Date of mailing of the international search report

10/11/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Götz, Gerhard

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2009/055968

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	EP 1 661 626 A (MAHLE FILTERSYSTEME GMBH [DE]) 31 May 2006 (2006-05-31) claim 1 -----	1-4
X	US 5 068 468 A (SCHOSSIG JUERGEN [DE] ET AL) 26 November 1991 (1991-11-26) cited in the application example 2 -----	5-7
X	DD 272 644 A1 (BUNA CHEM WERKE VEB [DD]) 18 October 1989 (1989-10-18) cited in the application Ausführungsbeispiel claim 1 -----	5-7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/055968

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 2007028716 A	15-03-2007	AT 430120 T CN 101253138 A DE 102005042185 A1 EP 1926696 A1 JP 2009507060 T KR 20080045265 A US 2008242897 A1	15-05-2009 27-08-2008 08-03-2007 04-06-2008 19-02-2009 22-05-2008 02-10-2008
WO 9954021 A	28-10-1999	AU 3613399 A GB 2337473 A	08-11-1999 24-11-1999
US 4118207 A	03-10-1978	NONE	
EP 1661626 A	31-05-2006	DE 102004057411 A1	08-06-2006
US 5068468 A	26-11-1991	DE 59102424 D1 EP 0482445 A2	08-09-1994 29-04-1992
DD 272644 A1	18-10-1989	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/055968

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07C29/76 C07C29/17 C07C31/20 C07C33/035 C07C33/046		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) 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) EPO-Internal, WPI Data		
C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2007/028716 A (BASF AG [DE]; LORENZ RUDOLF ERICH [DE]; PINKOS ROLF [DE]; STEINIGER MI) 15. März 2007 (2007-03-15) in der Anmeldung erwähnt	5-7
Y	Ansprüche 8-10	1-4
Y	WO 99/54021 A (HELFORD DESIGN LTD [GB]; NICHOLS PAUL [GB]) 28. Oktober 1999 (1999-10-28) Zusammenfassung Seite 1, Zeile 5 - Seite 3, Zeile 15	1-4
Y	US 4 118 207 A (WILHELM THOMAS K) 3. Oktober 1978 (1978-10-03) Ansprüche 1,5	1-4
----- -/-		
☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen ☒ 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		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche 2. November 2009		Absenddatum des internationalen Recherchenberichts 10/11/2009
Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040 Fax: (+31-70) 340-3016		Bevollmächtigter Bediensteter Götz, Gerhard

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/055968

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	EP 1 661 626 A (MAHLE FILTERSYSTEME GMBH [DE]) 31. Mai 2006 (2006-05-31) Anspruch 1	1-4
X	US 5 068 468 A (SCHOSSIG JUERGEN [DE] ET AL) 26. November 1991 (1991-11-26) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 2	5-7
X	DD 272 644 A1 (BUNA CHEM WERKE VEB [DD]) 18. Oktober 1989 (1989-10-18) in der Anmeldung erwähnt Ausführungsbeispiel Anspruch 1	5-7

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/055968

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2007028716 A	15-03-2007	AT 430120 T CN 101253138 A DE 102005042185 A1 EP 1926696 A1 JP 2009507060 T KR 20080045265 A US 2008242897 A1	15-05-2009 27-08-2008 08-03-2007 04-06-2008 19-02-2009 22-05-2008 02-10-2008
WO 9954021 A	28-10-1999	AU 3613399 A GB 2337473 A	08-11-1999 24-11-1999
US 4118207 A	03-10-1978	KEINE	
EP 1661626 A	31-05-2006	DE 102004057411 A1	08-06-2006
US 5068468 A	26-11-1991	DE 59102424 D1 EP 0482445 A2	08-09-1994 29-04-1992
DD 272644 A1	18-10-1989	KEINE	