

**KÖZZÉTÉTELI
PÉLDÁNY****A**

63.601/BE

K I V O N A T***Eljárás politetrahidrofurán előállítására******BASF AKTIENGESELLSCHAFT, LUDWIGSHAFEN, DE***

A bejelentés napja: 1995. 09. 21.

Elsőbbsége: 1994. 09. 21. (P 44 33 606,3), DE

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/EP95/03651

A nemzetközi közzététel száma: WO 96/09335

A találmány tárgyát eljárás képezi, poli-tetrahidrofurán vagy 1-10 szénatomos monokarbonsavakkal képezett poli(tetrafurán-monoészter)ek előállítására tetrahidrofurán heterogén katalizátoron, telogének, mint víz, 1,4-butándiol vagy 200-700 Dalton molekulatömegű poli-tetrahidrofurán vagy e telogének keveréke jelenlétében, mely abban áll, hogy katalizátorként olyan hordozós katalizátort használnak, amely oxigéntartalmú volfrám vagy molibdén vegyület vagy ilyen vegyületek keveréke

katalitikus mennyiségét tartalmazza egy oxidos hordozóanyagon, és, amelyet az oxigéntartalmú molibdén és/vagy volfrám vegyületek elővegyületeinek az előzetes hordozóanyagra történt felhorádása után 500-1000°C kalcináltak.

égy

PHD

P9901081



S.B.G. & K.
Nemzetközi
Szabadalmi Iroda
H-1062 Budapest, Andrássy út 113.
Telefon: 34-24-950, Fax: 34-24-323

KÖZZÉTÉTEL PÉLDÁNY

A

63.601/BE

Eljárás politetrahidrofurán előállítására

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, LUDWIGSHAFEN, DE

Feltalálók:

BECKER Rainer,	BAD DÜRKHEIM,	DE
SIGWART Christoph,	SCHRIESHEIM,	DE
HESSE Michael,	SCHIFFERSTADT,	DE
FISCHER Rolf,	HEIDELBERG,	DE
ELLER Karsten,	LUDWIGSHAFEN,	DE
HEILEN Gerd,	NEUSTADT,	DE
PLITZKO Klaus-Dieter,	LIMBURGERHOF,	DE

A bejelentés napja: 1995.09.21.

Elsőbbsége: 1994.09.21., P 44 33 606.3, DE

A nemzetközi bejelentés száma: PCT/EP95/03651

A nemzetközi közzététel száma: WO 96/09335

A jelen találmány tárgya eljárás politetrahydrofurán vagy 1-10 szénatomos monokarbonsavak politetrahydrofurán-monoészterei előállítására tetrahydrofurán heterogén katalizátoron, a telogén víz, 1,4-butándiol vagy 200-700 Dalton molekulatömegű politetrahydrofurán, 1-20 szénatomos monokarbonsav vagy 2-20 szénatomos monokarbonsav karbonsav-anhidridje vagy ezen telogén vegyületek keveréke jelenlétében történő előállítására.

A politetrahydrofurán (PTHF), - amit poli(oxi-butilén-glikol)-nak is nevezünk közbelső termék-ként poliuretán-, poliészter- és poliamid elasztomerek előállítására szolgál, melyek előállításához azt diol-komponensként használjuk fel. A PTHF e polimerekbe történő beépítése azt eredményezi, hogy azok puhák és hajlékonyak lesznek, ezért a PTHF-t e polimerek lágy-szegmens komponensének is nevezik. A monokarbonsavak poli-tetrahydrofurán-monoésztereit például lágyítószerként (lásd a 4 482 411 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi iratot), impregnálószerként (lásd az A-29 32 216 számú német szabadalmi iratot), monomerként (lásd az A 286 454 számú európai szabadalmi iratot), emulgeá-torként és diszpergáló segédanyagként (lásd az A 138 452 számú japán szabadalmi iratot) alkalmazzák és ezenkívül felhasználják őket segédanyagként is papírhulladék újrafeldolgozásánál (lásd az A 303 199/1988 számú japán szabadalmi iratot). A tetrahydrofurán (THF) katalizátorok segítségével végzett kationos polimerizációját Meerwein és mások (Angew. Chem. 72, 927 (1960) írták le. Itt katalizátor-ként vagy előre formázott katalizátorokat vagy a reakcióelegy-

ben in situ előállított katalizátorokat használtak. Ez úgy történik, hogy a reakcióközegben erős Lewis-féle savak, mint bór-triklorid, alumínium-klorid, ón-tetraklorid, antimon-pentaklorid vas(III)-klorid vagy foszfor-pentafluorid segítségével vagy erős Brönsted-féle savakkal, mint perklórsavval, tetrafluor-bórsavval, fluor-szulfonsavval, klór-szulfonsavval, hexaklór-ón(IV)savval, jód-hidrogénnel, hexaklór-antimon(V)-savval vagy tetraklór-vas-(III)-savval, és promotoroknak nevezett reakcióképes vegyületekkel, mint alkilén-oxidokkal, például etilén-oxiddal, propilén-oxiddal, epiklórhidrinnel vagy butilén-oxiddal, oxetánokkal, ortoészterekkel, acetálokkal, α -halogénezett éterekkel, benzil-halogenidekkel, triaril-metil-halo-genidekkel, savkloridokkal, β -laktonokkal, karbonsav-anhidridekkel, tionil-kloriddal, foszfor-oxikloriddal vagy szulfonsav-halogenidekkel, oxónium ionokkal és promotoroknak nevezett reakcióképes vegyületek, mint alkilén-oxidok, például etilén-oxid, propilén-oxid, epiklórhidrin vagy butilén-oxid, oxetánok, ortoészterek, acetálok, α -halogénezett éterek, benzil-halogenidek, triaril-metil-halogenidek, savkloridok, β -laktonok, karbonsav-anhidridek, tionil-klorid, foszfor-oxiklorid vagy szulfonsav-halogenidek, oxónium-ionok segítségével állítjuk elő, amelyek iniciálják a THF polimerizációját. E nagyszámú katalizátorrendszer közül azonban csak kevésnek van technikai jelentősége, mert részben igen korrozívek és/vagy a PTHf előállításánál csak korlátozott mértékben felhasználható,

elszíneződött PTHF termékeket eredményeznek. E katalizátor-rendszerek közül ezen túlmenően sok, nem tulajdonképpeni katalitikus értelemben hat, hanem azokat az előállítandó makromolekulákhoz viszonyítva sztöchiometriai mennyiségben kell alkalmazni és a polimerizációnál elhasználnak. Így például a PTHF fluor-szulfonsavval, mint katalizátorral végzett, a 3 358 042 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi irat szerinti előállításnál egy molekula PTHF-ra két molekula fluorszulfonsavat kell felhasználni. A halogéntartalmú katalizátorok különös hátránya, hogy ezek a PTHF előállítása során halogénezett melléktermékek képződéséhez vezetnek, amelyek csak igen nehezen választhatók el a tiszta PTHF-től és annak tulajdonságait hátrányosan befolyásolják.

A PTHF nevezett promotorok jelenlétében végzett előállításánál ezek a promotorok telogénekként beépülnek a PTHF molekulába, úgyhogy a THF-polimerizációban primer termékként nem PTHF képződik, hanem egy PTHF-származék, például PTHF-diészter vagy -szulfonát, amelyből a PTHF-t egy további reakcióban, például elszappanosítással vagy átalakítással kell szabaddá tenni (lásd a 2 499 725 számú amerikai egyesült államokbeli és az A 27 60 272 számú német szabadalmi iratokat). Alkilén-oxidok, mint promotorok használata esetén ezek komonomerekként is szolgálnak és beépülnek a polimerbe, ami azt eredményezi, hogy olyan THF-alkilénoxid kopolimerek képződnek, amelyek más

tulajdonságokkal, különösen más alkalmazási tulajdonságokkal rendelkeznek, mint a PTHF.

Az 5 149 862 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi irat szerint szulfáttal adagolt cirkónium-dioxidot használnak a reakcióközegben nem oldódó katalizátorként, a polimerizáció gyorsítása céljából.

A PTHF nevezett promotorok jelenlétében történő előállításánál ezeket a promotorokat mint telogéneket beépítjük a PTHF molekulába, úgyhogy a THF polimerizációban primer termékként nem PTHF képződik, hanem egy PTHF-származék, például egy PTHF-diészter vagy -szulfonát, amiből a PTHF-t egy további reakcióval, például elszappanosítással vagy átészterezéssel (lásd a 2 499 725 számú amerikai egyesült államokbeli, és az A 27 60 272 számú német szabadalmi iratot) kell szabaddá tenni. Alkilén-oxidok, mint promotorok használata esetén ezek komono-merekként is hatnak és beépülnek a polimerbe, aminek az a következménye, hogy a PTHF-től eltérő tulajdonságú, különösen eltérő alkalmazástechnikai tulajdonságú THF-alkilénoxid koolimerek képződnek.

Az 5 149 862 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi irat szerint szulfát-dotált cirkónium-dioxidot használnak savas, a reakcióközegben nem oldódó polimerizációs katalizátorként. A polimerizáció gyorsítása érdekében a reakcióelegyhez egy ecetsav és ecetsav-anhidrid keveréket adnak, mert

ezeknek a promotoroknak távollétében a polimerizáció csak igen vontatottan halad és 19 óra időtartam alatt csak 6 %-os konverziót érünk el. Ennél az eljárásnál PTHF-diacetátok képződnek, amelyeket ezután elszappanosítással vagy átészterezéssel PTHF-ná kell átalakítani.

Az 5 344 964 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi irat PTHF-diészterek előállítását írja le THF-nak egy monokarbonsav és egy karbonsav-anhidrid keverékével végzett reagáltatásával. A reakció az elemek periódusos rendszere III. és IV. csoportjába tartozó fémek savas fémoxidjain történik.

PTHF-diészterek képződnek az A-112 számú európai szabadalmi irat szerint THF fehérítőföld katalizátorokkal végzett polimerizációjánál is.

A 4 303 782 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi leírás szerint PTHF előállítására zeolitokat használnak. Eszerint az eljárás szerint előállítható THF-polimereknek rendkívül nagy, $M_n = 250.000-500.000$ D átlag-molekulatömegük van és ezek a fent nevezett alkalmazási célokra nem felelnek meg. Ennek megfelelően ennek az eljárásnak sincs ipari jelentősége. Ennek az eljárásnak egy további súlyos hátránya a kis tér-idő kitermelés (kb. 4 % PTHF 24 óra alatt), amit az alkalmazott zeolitokkal érnek el.

A 4 120 903 számú amerikai egyesült államokbeli szabadalmi irat szerint a PTHF THF-ből és vízből nagymértékben savas

NAFION® ioncserélő gyantákkal állítható elő. Ezek a speciális ioncserélők nehéz előállíthatóságuk következtében rendkívül drágák és így megdrágítják a segítségükkel előállított PTHF-t. Ezeknek az ioncserélő gyantáknak további hátránya azok nem kielégítő hosszú idejű stabilitása és az, hogy nem reaktiválhatók, ami szintén negatív módon hat ennek az eljárásnak a gazdaságosságára.

Az A 028/1983 számú japán szabadalmi irat a THF polimerizációját karbonsav-halogeniddel vagy karbonsav-anhidrid jelenlétében írja le, ahol katalizátorként hetero-polisavat használnak. Ennek során szintén PTHF-diészterek képződnek, amelyeket PTHF-á kell hidrolizálni.

Az A 91171/94 számú japán szabadalmi irat egy olyan oxidos hordozóanyagból készült katalizátorra vonatkozik, amely egy hetero-polisav sóját tartalmazza és, amelyet a hetero-polisav hordozóanyagra történő felvitele és 300°C-on végzett szárítás útján állítottak elő. Ennél a szárítási hőfoknál a hetero-polisav kémiai szerkezete megmarad. Javasolják ezeknek a katalizátoroknak az alkalmazását tetrahidrofurán polimerizációjára.

Ezeknek a katalizátoroknak azonban az a hátránya, hogy kicsi az állóképességük, mert a hordozón abszorbeált hetero-polisav az eljárás kivitelezésénél „kivérzik”.

A 4 568 775 és a 4 658 065 szám amerikai egyesült államokbeli szabadalmi irat a PTHF előállítására olyan eljá-

rást ír le, melynek során katalizátorként hetero-polisavat alkalmaznak. A hetero-polisavak bizonyos mértékben oldhatók a polimerizáló elegyben és a polimerben, és minthogy a PTHF termék elszíneződését okozzák, azokat költséges technikai műveletekkel - így szénhidrogén hozzáadással a hetero-polisav kicsapásával, a kicsapódott hetero-polisav elválasztásával és a hozzáadott szénhidrogének elválasztásával - abból el kell távolítani. Az A 503 394 számú európai szabadalmi irat tárgya eljárás mono-karbonsavak poli-(tet-rahidrofurán-monoészter)einek előállítására hetero-polisav katalizátorokkal.

Valamennyi előbb említett PTHF vagy PTHF-diészter előállítási eljárásnak az a hátránya, hogy kicsi a tér-idő kitermelésük. A jelen találmány feladata ezért olyan eljárás kifejlesztése volt, amely lehetővé teszi PTHF, valamint PTHF-monoészter nagy tér-idő kitermeléssel, vagyis nagy szelektivitással, nagy THF konverzió mellett történő előállítását.

Ennek megfelelően eljárást fejlesztettünk ki poli-tetrahidrofurán vagy 1-10 szénatomos monokarbonsavakkal képezett politetrahidrofurán-monoészterek előállítására tetrahidrofurán heterogén katalizátoron, telogének, mint víz, 1,4-butándiol vagy 200-700 Dalton molekulatömegű politetra-hidrofurán vagy 1-10 szénatomos monokarbonsav vagy e telogének keverékének jelenlétében, mely abban áll, hogy katalizátorként olyan hordozós katalizátort használunk, amely oxigéntartalmú volfrám vagy

molibdén vegyület vagy ilyen vegyületnek keveréke katalitikus mennyiségét tartalmazza egy oxidos hordozóanyagon és, amelyet az oxigéntartalmú molibdén és/vagy volfrám vegyületek elővegyületeinek az előzetes hordozóanyagra történt felhordása után 500-1000°C hőmérsékleten kalcináltunk.

Polimerizációs katalizátorokként a találmány szerinti eljárásnál olyan oxidos hordozóanyagból álló hordozós katalizátorokat használunk, amelyek katalitikusan aktív vegyületként oxigéntartalmú molibdén vagy volfrám vegyületeket vagy ilyen vegyület-keveréket tartalmaznak és, amelyek kívánt esetben ezenkívül még szulfát- vagy foszfátcsoportokkal dotáltak lehetnek. A hordozós katalizátorokat azok katalitikusan aktív formájukká történő átalakítása céljából a katalitikusan aktív, oxigéntartalmú molibdén és/vagy volfrám vegyületek elővegyületeinek a hordozóanyagra történt felvitele után 500-1000°C-on kalcinálásnak vetjük alá, és ily módon a hordozóanyag és az elővegyület átalakul a találmány szerint felhasználható katalizátorokká.

Oxidos hordozóanyagokként például a cirkónium-dioxid, titán-dioxid, hafnium-oxid, ittrium-oxid, vas(III)-oxid, alumínium-oxid, ón(IV)-oxid, szilícium-dioxid, cink-oxid vagy ezeknek az oxidoknak keveréke alkalmas. Előnyös a cirkónium-dioxid és/vagy titán-dioxid.

A találmány szerint alkalmazható katalizátorok általában 0,1-50 tömeg%, előnyösen 1-30 tömeg%, különösen előnyösen 5-20 tömeg% katalitikusan aktív, oxigéntartalmú molibdén vagy volfrám vegyületet vagy e fémek oxigéntartalmú vegyületeit tartalmazták, minden esetben a katalizátor össztömegére számítva, és - minthogy a molibdén és/vagy volfrám oxigéntartalmú, katalitikusan aktív vegyületeinek kémiai szerkezete eddig pontosan nem ismeretes, hanem csak például a találmány szerint alkalmazható katalizátorok infravörös spektrumának adataiból feltételezhető - azokat mindig MoO_3 -ként, illetve WO_3 -ként vesszük számításba.

A találmány szerinti katalizátorok a katalitikusan aktív oxigéntartalmú molibdén és/vagy volfrámvegyületeken túlmenően még 0,05-10 tömeg%, előnyösen 0,1-5 tömeg%, különösen 0,25-3 tömeg% oxigéntartalmú kén- vagy foszfor- vagy kén- és foszfortartalmú vegyületekkel lehetnek dotálva, minden esetben a katalizátor össztömegére számítva. Mivel az sem ismert, hogy ezek a kén-, illetve foszfortartalmú vegyületek milyen kémiai alakban vannak jelen a kész katalizátorban, ezért e csoportok mennyiségét a katalizátorban SO_4 -ként, illetve PO_4 -ként vesszük átlagosan számításba.

A találmány szerinti katalizátorok előállításánál szabály szerint a megfelelő hordozóanyag komponensek hidroxidjaiból indulunk ki. Ha ezek a hidroxidok beszerezhetők a kereskede-

lemben, akkor a kereskedelemben kapható hidroxidok használható fel az oxidos hordozóanyagok előállítására, előnyös módon azonban frissen kicsapott hidroxidokat használunk e célra, amelyeket kicsapás után általában 20-350°C-on, előnyösen 50-150°C-on, különösen 100-120°C-on, atmoszférikus vagy csökkentett nyomáson szárítunk meg.

E hidroxidok kiindulási vegyületeiként általában a hordozóanyagkat képező elemek vízzoldható vagy hidrolizálható sói, például halogenidjei, előnyösen nitrátjai vagy karboxilátjai, különösen acetátjai jönnek számításba. Ezeknek a hidroxidoknak a kicsapására alkalmas kiindulási vegyületek például a cirkonil-klorid, cirkonil-nitrát, titánil-klorid, titánil-nitrát, ittrium-nitrát, ittrium-acetát, alumínium-nitrát, alumínium-acetát, vas(III)-nitrát, ón(IV)-halogenidek, különösen ón(IV)-klorid, cink-nitrát vagy cink-acetát. Ezeknek a sóknak oldataiból a megfelelő hidroxidokat előnyösen vizes ammónium-hidroxid oldattal csapjuk ki. Alternatív módon a hidroxidok híg vagy gyenge savak, mint ecetsav hozzáadásával is az adott fémek vízzoldható hidroxikomplexeivé alakíthatók az adott hidroxid kicsapásáig. A hidroxidokat fémorganikus vegyületek, például az adott fémek alkoholátjai, mint cirkónium-tetraetanolát, cirkónium-tetraizopropilát, titán-tetrametanolát, titán-tetraizopropilát, stb. hidrolízise útján is előállíthatók.

Ezek a hidroxidok általában gélszerűen csapadék alakjában csapódnak ki, ami szárítás után Röntgen-amorf port szolgáltat. Fennáll annak a lehetősége, hogy ezek a Röntgen-amorf csapadékok az adott fémek hidroxidjain kívül még számos más hidroxilcsoportot tartalmazó vegyületből állnak, például oxidhidrátokból, polimerekből, vízben oldhatatlan hidroxikomplexeiből, stb. Mivel azonban e csapadékok pontos kémiai összetétele nem határozható meg, e találmányi bejelentés céljára az egyszerűség érdekében feltételezzük, hogy itt a nevezett fémek hidroxidjairól van szó. A „hidroxidok” kifejezés a jelen bejelentés értelmében így módon a nevezett kicsapási módszerekkel kapott hidroxilcsoport-tartalmú csapadékok gyűjtőfogalma.

Szilícium-dioxid, mint oxidos hordozóanyag használata esetén a találmány szerint alkalmazható katalizátorok előállításánál előnyösen frissen kicsapott kovasavból indulunk ki, ami például vízüveg oldat megsavanyítása útján nyerhető, és amelyet a további feldolgozást megelőzően - mint ezt az előzőekben hidroxid csapadékok esetében leírtuk - megszáritunk.

Az így előállított hordozókomponens hidroxidokra, illetve kovasavra - melyet ebben a bejelentésben szintén előzetes hordozóanyagnak tekintünk - visszük fel a katalitikusan aktív, oxigéntartalmú molibdén és/vagy volfrám vegyületek elővegyületeit, előnyös módon ezeknek az elővegyületeknek vizes oldatával végzett impregnálással. A katalitikusan aktív oxigén-

tartalmú volfrám és molibdén vegyületek vízben oldható elővegyületeiként például a volfrám-trioxid vizes ammónium-hidroxidban végzett feloldása útján képződő, vízben oldódó volfrámsav (H_2WO_4)-sók és az ezekből megsavanyítással képződő izopoli-volframátok, például a para-volframátok vagy meta-volframátok, a például a molibdén-trioxid vizes ammónium-hidroxidban végzett feldolgozása útján képződő, vízben oldódó molibdénsav (H_2MoO_4)-sók és az ezekből megsavanyítással képződő izopolimolibdátok, különösen a meta-molibdátok és para-molibdátok használhatók. Előnyös módon ezeknek a volfrám- és molibdénsavaknak az ammónium-sóit itatjuk fel, mint elővegyületeket a hordozó-komponens hidroxidjaira, illetve a kovasavra.

A molibdátok, izopolimolibdátok, volframátok, illetve izopoli-volframátok nomenklatúrájára, összetételére és előállítására vonatkozóan a következő irodalmi forrásokra utalunk: Römpp, Chemie-Lexikon, 8. kiad., 4. kötet, 2659-2660 oldal, Francksche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, 1985; Römpp, Chemie-Lexikon, 8. kiad., 6. kötet, 4641-4644. oldal, Stuttgart, 1988; és Comprehensive Inorganic Chemistry, 1. kiad., 3. kötet, 738-741. és 766-768. oldal, Pergamon Press, New York, 1973. A katalitikusan aktív molibdén, illetve volfrám vegyületek előbbiekben említett molibdén és volfrám elővegyületei helyett a molibdén, illetve volfrám heteropolisavai is használhatók, mint a 12 volframato-kovasav $\{\text{H}_4[\text{Si}(\text{W}_{12}\text{O}_{40})] \cdot 26\text{H}_2\text{O}\}$ vagy

a 12-molibdato-kovasav vagy ezek vízzeloldható sói, előnyösen ammóniumsói, a molibdénnek, illetve volfrámnak a hidroxidos, vagyis hidroxilcsoport tartalmú előzetes hordozóanyagra történő felhordására. A mindenkor felhasznált hordozó-komponens így átítatott hidroxidjait, illetve átítatott kovasavat általában 90-350°C-on, előnyösen 90-150°C-on atmoszférikus vagy csökkentett nyomáson szárítjuk meg.

Fennáll annak a lehetősége is, hogy a katalitikusan aktív, oxigéntartalmú molibdén vagy volfrám vegyületek nevezett elővegyületeit egy vagy több nevezett hidroxiddal történő alapos összekeverés útján vigyük be a későbbi katalizátorba. Az így bevont előzetes hordozóanyagnak a találmány szerint alkalmazható katalizátorokká végzett kalcinálása ugyanolyan módon történik, mint az ezekkel az elővegyületekkel átítatott előzetes hordozóanyagoké. Előnyös módon azonban az átítatási módszert használjuk a találmány szerint alkalmazható katalizátoroknál.

Az így átítatott és megszáritott előzetes katalizátort levegőn, 500-1000°C, előnyösen 550-900°C és különösen előnyösen 600-800°C hőmérsékleten végzett kalcinálással alakítjuk át a kész katalizátorrá. A kalcinálás alatt a hordozó-komponensek, illetve a kovasav hidroxidjai az oxidos hordozóanyaggá és a katalitikusan aktív, oxigéntartalmú molibdén, illetve volfrámvegyületek ezekre felítatott elővegyületei ezeké a katalitikusan aktív komponensekké alakulnak át. Az ilyen magas hőfokon

végzett kalcinálás kritikus a THF-polimerizációnál elért nagy konverzió és így a nagy tér-idő kitermelés szempontjából. Alacsony kalcinálási hőfokon a katalizátorok szintén THF polimerizációt idéznek ugyan elő, de mindenképpen csak gazdaságtalanul kis kitermeléssel. Az ily módon előállított katalizátorok infravörös vizsgálata alapján Yinyan és mások, Rare Metals, 11, 185 (1992), azt feltételezik, hogy a volfrámmal dotált cirkónium-oxid hordozós katalizátorok esetében a katalitikusan aktív, oxigéntartalmú volfrámvegyület cirkónium-hidroxidra felitatott elővegyülete az alkalmazott magas kalcinálási hőfokon kémiai kötést hoz létre az előzetes hordozóanyag hidroxilcsoportjaival, aminek során a katalitikusan aktív volfrámvegyület képződik, amely kémiai szerkezete és kémiai aktivitása, különösen katalitikus tulajdonságai tekintetében világosan megkülönböztethető a cirkónium-dioxid hordozóanyagon pusztán adszorbeálódott oxigéntartalmú volfrámvegyulettől. Ezt a szakvéleményt a találmány szerint alkalmazható molibdén-tartalmú hordozós katalizátorokra vonatkozóan is elfogadjuk.

Mint már említettük, a találmány szerinti eljárás során előnyös módon olyan hordozós katalizátorokat is felhasználunk, amelyek molibdénen és/vagy volfrámon kívül még kén- vagy foszfor- vagy kén- és foszfortartalmú vegyületekkel is dotáltak. Ezeknek a katalizátoroknak az előállítása analóg úton és módon történik, mint ezt az előzőekben a csak molibdén- és volfrám

vegyületeket tartalmazó katalizátorokra vonatkozóan leírtuk és ahol a kén- és/vagy foszfor tartalmú vegyületeket az analóg módon előállított hordozó komponens, illetve kovasav hidroxidjaira itatjuk fel. A kén és/vagy foszfor vegyületek felhordása a molibdén- és/vagy volfrám komponenssel egyidejűen vagy aztán történhet. A ként és/vagy foszfor vegyületeket célszerűen a hordozó komponens vagy kovasav hidroxidjainak valamely szulfát- vagy foszfátcsoporthoz tartalmú vegyülettel, mint kénsav vagy foszforsav vizes oldatával végzett átítatásával állítjuk elő. Az átítatásra előnyösen vízzel oldható szulfátok és foszfátok is használhatók, melyek közül az ammónium-szulfátok, illetve ammónium-foszfátok különösen előnyösek. Egy másik módszere annak, hogy a foszfortartalmú elővegyületeket a molibdén- vagy volfrám tartalmú vegyületekkel együtt vigyük fel a hidroxidos előzetes hordozóanyagra abban áll, hogy a hidroxidos előzetes hordozóanyagra foszfortartalmú hetero-polisavakat viszünk fel a fentiekben leírt eljárás segítségével. Ilyen hetero-polisavakként a 12-volframato-foszforsavat $\{H_3[P(W_{12}O_{20})] \cdot xH_2O\}$ és a 12-molibdato-foszforsavat $\{H_7[P(MO_2O)_6] \cdot x28H_2O\}$ említjük. E célra a molibdénnek vagy volfrámnak szerves foszforsavakkal, például foszfonsavakkal képezett hetero-polisavai is használhatók. A nevezett heteropolisavak sói, előnyösen ammóniumsói is használhatók e célra.

A fent nevezett körülmények között végzett kalcinálásnál a hetero-polisavak a katalitikusan aktív oxigéntartalmú molibdén vagy volfrám vegyületekké bomlanak el.

A találmány szerint alkalmazható katalizátorok részben ismertek és előállításukat az A 288 339/1989 és A 293 375/1993 számú japán szabadalmi iratok; a J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1259 (1988); és a Rare Metals, 11, 185 (1992) folyóiratok leírták. A katalizátorokat eddig csak petrokémiai eljárásoknál, például alkilező katalizátorként, izomerizálásoknál és szénhidrogének krakkolásánál használták, vagyis a találmány szerinti eljárásokkal nem rokon eljárásoknál.

A találmány szerinti alkalmazható katalizátorok használhatóak poralakban, például abban az esetben, ha az eljárást szuszpenzióban hajtjuk végre vagy célszerűen formatestek, például hengerek, golyók, gyűrűk, spirálok vagy forgács alakjában, különösen, ha a katalizátort szilárd ágyban alkalmazzuk, mint ami például hurokreaktorokban vagy folytonos-üzemű eljárás esetén előnyös.

Monokarbonsavak PTHF-monoésztereinek előállításánál telogénként általában 1-10 szénatomos monokarbonsavak, előnyösen 1-8 szénatomos mono-karbonsavak szolgálnak és különösen hangyasav, ecetsav, propionsav, 2-etil-hexánsav, akrilsav és metakrilsav.

Különösen meglepő és különösen előnyös, hogy a víz és/vagy 1,4-butándiol, mint telogén használata esetén a PTHF a találmány szerinti eljárással nagy tér-idő kitermeléssel egy lépésben állítható elő. Kívánt esetben a polimerizációs reakcióba kis molekulatömegű, nyíltlancú, 200-700 Dalton molekulatömegű PTHF is visszavezethető telogénként, ahol azt nagyobb molekulatömegű PTHF-á alakítjuk át. Mivel az 1,4-butándiolnak és a kis molekulatömegű PTHF-nak két hidroxicsoportja van, ezeket nemcsak a PTHF lánc végén építjük be telogénként, hanem monomerként is a PTHF láncba.

A telogént célszerűen THF-ban oldott állapotban visszük be a polimerizációba. Mivel a telogén megszakítja a polimerizációt, a felhasznált telogén mennyiséggel szabályozni lehet a PTHF vagy PTHF-diészter átlag-molekulatömegét. Minél több telogént tartalmaz a reakcióelegy, annál kisebb lesz a PTHF vagy a megfelelő PTHF-származék átlag-molekulatömege. A polimerizációelegy telogén tartalmától függően 250-10.000 átlag-molekulatömegű PTHF, illetve megfelelő PTHF-származékok állíthatók célirányosan elő. Előnyösen a találmány szerinti eljárással 500-10.000 Dalton átlag-molekulatömegű, előnyösen 650-3000 átlag-molekulatömegű PTHF-t, illetve PTHF-származékokat. Ebből a célból a felhasznált THF-mennyiségre számított 0,04-17 mól%, előnyösen 0,2-8 mól% és különösen előnyösen 0,4-4 mól% telogént alkalmazunk.

A polimerizációt általában 0-80°C-on, előnyösen 25°C-tól a THF forráspontjáig terjedő hőmérsékleten végezzük. Az alkalmazott nyomás a polimerizáció eredménye szempontjából általában nem kritikus, ezért általában atmoszférikus nyomáson vagy a polimerizációs rendszer saját nyomásán dolgozunk.

Éter-peroxidok képződésének megakadályozására a polimerizációt előnyös módon inert gázatmoszféra alatt hajtjuk végre. Inert gázként például nitrogén, hidrogén, szén-dioxid vagy nemesgázok szolgálnak, előnyösen nitrogént használunk.

A találmány szerinti eljárás végezhető szakaszosan vagy folytonosan, gazdaságossági okokból előnyös a folytonos üzemmód alkalmazása.

A szakaszos üzemmódnál a THF, a megfelelő telogén reagenst és a katalizátort általában keverős készülékben vagy hurokreaktorban a megadott hőmérsékleten addig reagáltatjuk, míg a THF megfelelő konverzióját elérjük. A reakcióidő a hozzáadott katalizátormennyiségtől függően 0,5-40, előnyösen 1-30 óra lehet. A katalizátorokat általában a felhasznált THF tömegére számított 1-90 tömeg%, előnyösen 4-70 tömeg% és különösen előnyösen 8-60 tömeg% mennyiségben alkalmazzuk.

Feldolgozás céljából a reakcióelegyet a szakaszosüzemű eljárás módnál az abban szuszpendált katalizátortól célszerűen szűréssel, dekan-tálással vagy centrifugálással választjuk el.

A katalizátortól megszabadított polimerizációs elegyet általában desztillációval dolgozzuk fel, aminek során az első lépésben célszerűen a le nem reagált THF-t desztilláljuk le. Egy második tisztítási lépésben azután kívánt esetben a kis molekulatömegű PTHF a polimerizátumból csökkentett nyomáson végzett desztillációval különíthető el és az a reakcióba vezethető vissza. Alternatív módon az illékony THF-oligomerek például az A 30 42 960 számú német szabadalmi irat szerinti eljárással depoli-merizálhatók és ezen az úton táplálhatók vissza a reakcióba.

Példák

A katalizátorok előállítása

Az A) katalizátort úgy állítottuk elő, hogy 640 g volfrámsav (H_2WO_4) 3470 g 25 %-os ammónium-hidroxid oldathoz 2600 g cirkónium-hidroxidot adtunk. Ezt a keveréket 30 percig gyúrtuk és ezután 2 órán át 120°C -on megszáritottuk. A szitálás után kapott port tablettáztuk, a kapott (3x3 mm méretű) tablettákat ezután 450°C -on 2 órán át kalcináltuk. A katalizátor volfrámtrioxidra számított volfrám tartalma a katalizátor össztömegére számított 20 tömeg% volt.

B) és C) katalizátor

A B) és C) katalizátorokat az A) katalizátorral analóg módon állítottuk elő, de a kalcinálást a B) katalizátor eseté-

ben) 600°C-on, illetve a C) katalizátor esetében) 700°C-on végeztük.

D) katalizátor

A D) katalizátort úgy állítottuk elő, hogy 1600 g cirkónium-hidroxidot adtunk 425 g volfrámsav és 200 g ammónium-szulfát 3470 g 25 %-os ammónium-hidroxiddal készült oldatához. Ezt a keveréket 30 percig gyúrtuk és ezután 2 órán át 120°C-on megszárítottuk. Az ezután végzett szitálással kapott port tablettáztuk, majd a kapott tablettákat 600°C-on 2 órán át kalcináltuk. A katalizátor volfrám-trioxidra számított volfrám tartalma 18 tömeg%, SO_4 -ben számított kéntartalma 17 tömeg% volt a katalizátor össztömegére számítva.

E) katalizátor

Az E) katalizátort úgy állítottuk elő, hogy 2600 g cirkónium-hidroxidot adtunk 2260 g 26,5 tömeg%-os MoO_3 12 %-os ammónium-hidroxiddal készült vizes oldatához. Ezt a keveréket 30 percig gyúrtuk, majd ezután 16 órán át 120°C-on megszárítottuk. A megszárított masszát 40 g 75 %-os foszforsavval és 1,4 liter vízzel 30 percig gyúrtuk. Ezután 2 órán át 120°C-on megszárítottuk. A szitálás után kapott port tablettáztuk, a kapott tablettákat ezután 600°C-on 2 órán át kalcináltuk. A katalizátor molibdén-trioxidban számított molibdéntartalma 20 tömeg%, és PO_4 -re számított foszfortartalma 1 tömeg% volt a katalizátor össztömegére számítva.

F) katalizátor

Az F) katalizátort az A) katalizátorral analóg módon állítottuk elő, de 675°C-on kalcináltuk.

G) katalizátor

A G) katalizátort úgy állítottuk elő, hogy 75 g TiO_2 -ot (P25, a Degussa cég gyártmánya) 20 g volfrámsav (H_2WO_4) 100 g 32 %-os vizes ammónium-hidroxidos oldatához adtunk. Ezt a keveréket 2 órán át gyúrtuk és ezután 12 órán át 120°C-on megszáritottuk. Az őrlés után kapott port 2 órán át 620°C-on kalcináltuk. A poralakú katalizátor WO_3 -ban számított volfrámtartalma a katalizátor össztömegére számított 20 tömeg% volt.

H) katalizátor

43,5 liter desztillált vízben oldott 16,58 kg TiOCl_2 -ot 45 kg 10 tömeg%-os vizes ammónium-hidroxid oldathoz adtunk és a két oldatot 50°C-on, keverés közben 6,5-ös konstans pH-nál 1 óra alatt 30 liter desztillált vízhez adtuk. Még egy órát kevertük. A kicsapódott csapadékot ezután leszűrtük, mostuk és 120°C-on 24 órán át szárítottuk. Ennek a kicsapott TiO_2 -nak 2,4 kg-ját hozzáadtuk 638 g volfrámsav 3,65 kg 25 %-os vizes ammónium-hidroxidos oldatához. A keveréket összegyúrtuk, majd 1,5 mm-es rudakká formáztuk. A rudakat először 2 órán át 450°C-on,

majd 2 órán át 610°C-on kalcináltuk. A katalizátor WO_3 -ban számított volfrámtartalma a katalizátor összetömegére számított 18,6 tömeg% volt.

Szakaszos THF-polimerizáció

Visszafolyatós hűtővel ellátott 100 ml-es üveglombikban nitrogénatmoszféra alatt 10 g olyan (3x3 mm méretű) katalizátor tablettát szuszpendáltunk 20 g telogéntartalmú THF-ban, amelyet felhasználása előtt az abszorbeált víz eltávolítása céljából 18 órán át 0,3 mbar nyomáson megszárítottunk és a szuszpenziót 24 órán át 50°C-on tartottuk. Ezután a reakcióelegyet további 20 g THF-al hígítottuk. A katalizátor tablettákat leszűrtük és háromszor egyenként 20 g THF-al mostuk. Szűrleteket egyesítettük, 70°C-on 20 mbar nyomáson rotációs bepárlóberendezésben bepároltuk és lemértük. Az M_n átlagos molekulatömeg meghatározása céljából a kapott PTHF egy részét golyóshűtős desztillációnak vetettük alá 150°C-on 0,1 mbar nyomáson.

Az így kapott PTHF (M_n) átlagos molekulatömegét gépermeációs kromatográfiával (GPC) határoztuk meg. Az M_n értéket az

$$M_n = \frac{\sum C_i}{\sum \frac{C_i}{M_i}}$$

összefüggés határozza meg, ahol az egyes i polimerfajtáknak a C_i koncentrációja a polimer keverékben és M_i az egyes i polimerfajták M_i molekulatömege.

Az I. táblázatban a különböző katalizátorokkal és telogénekkal szakaszos polimerizációval elért PTHF-kitermeléseket és M_n átlag-molekulatömegeket állítottuk össze.

A II. táblázatban a különféle hőfokokon kalcinált katalizátorokkal, THF szakaszosüzemű polimerizációjával, különben azonos reakciókörülmények között PTHF-á végzett polimerizációk eredményeit soroljuk fel.

I. T Á B L Á Z A T

THF szakaszosüzemű polimerizációja különféle katalizátorokkal és telogénekkel

példpép példa száma	kakakatalizátor	telogén	telotet telogén mennyi- ség ¹⁾ [milli- omod tömegrész]	THF konverzió ²⁾	Mn á mole- kk átlag- tulatömeg
1.	WO ₃ ZrO ₂ C)	butándiol	2000	56,8	7200
2.	MoO ₃ /ZrO ₂ /PO ₄ E)	butándiol	2000	60,9	6900
3.	WO ₃ /ZrO ₂ C)	víz	400	48,0	9700
4.	WO ₃ /ZrO ₂ C)	víz	1000	12	2600
5.	WO ₃ /ZrO ₂ C)	hangyasav ³⁾	1020	35,5	6600

- ¹⁾ THF-ra számítva
²⁾ PTHF-á, illetve PTHF-monoformiáttá
³⁾ reakció szelektivitása minden esetben megközelítően 100 %
 PTHF-monoformiát előállítás

II. T Á B L Á Z A T

THF szakaszos polimerizációja különféle hőfokokon kalcinált WO_3/ZrO_2 katalizátorokkal

példa száma	katalizátor	kalcinálási hő- fok ($^{\circ}\text{C}$)	telogén	telogén mennyi- ség ¹⁾ [millio-mod rész]	THF-konverzió ²⁾ (%)
6.	A)	450	1,4-butándiol		0,3
7.	B)	600		2000	31,2
8.	C)	700			56,8

1) THF-ra számítva

2) a szelektivitás PTHF-ra megközelítően 100 %.

17888

Folytonos THF polimerizáció9. példa

250 ml-es reaktorba argongáz alatt 220 ml (372 g) katalizátort töltöttünk, ami 20 órán át 180°C-on, 0,3 mbar nyomáson megszárított $\text{MoO}_3/\text{ZrO}_2/\text{PO}_4^{3-}$ E) katalizátor volt. A betöltéskor a katalizátort 0,01 tömeg%-nál kevesebb vizet tartalmazó THF-al fedtük be. A reakcióelegy cirkuláltatására cirkuláltató szivattyú állt rendelkezésre. A reaktor, a szivattyú és a csővezetékek THF-al történt teljes megtöltése után a reakcióelegyet 24 órán át THF betáplálás nélkül 50°C reaktorhőmérsékleten cirkuláltattuk a katalizátoron. Ezután 120 órán át folytonosan 8,1 g/óra mennyiségű, 0,2 tömeg% 1,4-butándiol tartalmazó THF-t adagoltunk a körforgásba. A cirkulálttott/adagolt anyagarány körülbelül 60 volt. A 120 óra reakcióidő alatti átlagos THF-kitermelés 48,9 % volt. A kapott PTHF Mn átlag-molekulatömege a gélpermeációs kromatográfia szerint 2400 Dalton volt.

10. példa

A 9. példában leírt, E) katalizátoron végzett folytonos THF polimerizációt ugyanolyan, 0,4 tömeg% 1,4-butándiol tartalmú THF áramoltatással folytattuk le, de termék-visszatáplálás nélkül (a cirkuláltató szivattyút leállítottuk), különben azonos reakciókörülmények között. Miután a PTHF kitermelés

stabilizálódott, 72 órán át összegyűjtöttük a reakcióterméket. A reakcióoldat bepárlása után (a GPC-mérés szerint) 900 Dalton átlag-molekulatömegű PTHF-t kaptunk 6,8 %-os THF konverzió mellett.

THF szakaszosüzemű polimerizációja

Az F - H) katalizátorokkal végzett szakaszos polimerizációs kísérleteket az 1. vagy 2. példában leírt módon végeztük. A kapott kísérleti eredményeket a III. táblázat tünteti fel.

III. T Á B L Á Z A T

példa száma	katalizátor	telogén	telogén mennyi- ség [milliomod tömegrész]	THF konverzió (%)	Mn átlag mole- kulatömeg
11.	WO ₃ /ZrO ₂ F)	butándiol	2000	36,2	5500
12.	WO ₃ /TiO ₂ G)	butándiol	2000	47,9	7900
13.	WO ₃ /TiO ₂ H)	butándiol	2000	37,2	5300

Folytonos THF polimerizáció 1,4-butándiol jelenlétében.

14. példa

Egy 250 ml-es szilárdágyas reaktort argongáz alatt 332 g (250 ml) olyan $\text{WO}_3\text{-ZrO}_2$ F) katalizátorral töltöttünk meg, amelyet 72 órán át 180°C -on, 0,3 mbar nyomáson szárítottunk. A polimerizáló berendezést 0,5 tömeg% 1,4-butándiolt tartalmazó THF-al töltöttünk meg. Először a reakcióelegyet 24 órán át 50°C reaktorhőmérsékleten szivattyúztuk a katalizátoron át. Ezután 0,5 tömeg% 1,4-butándiolt tartalmazó THF-t cirkuláltattunk folytonosan 0,166 kg THF/liter katalizátor x óra katalizátor terheléssel. A 72 óra alatt képződött polimerizációterméket (3,00 kg) a le nem reagált THF csökkentett nyomáson végzett ledesztillálásával és ezt követő, 150°C -on, 0,3 mbar nyomáson végzett rövidutas desztillációjával feldolgoztuk. 290 g PTHF-t kaptunk, melynek az ^1H -NMR-spektrum szerinti M_n átlag-molekulatömege 2100 Dalton volt. A kitermelés 9,7 % volt. 16 g PTHF/liter katalizátor x óra tér-idő kitermelést értünk el.

SZABADALMI IGÉNYPONTOK

1. Eljárás poli-tetrahidrofurán vagy 1-10 szénatomos monokarbonsavakkal képezett poli(tetrafurán-monoésztereinek) előállítására tetrahidrofurán heterogén katalizátoron, telogének, mint víz, 1,4-butándiol vagy 200-700 Dalton molekulatömegű poli-tetrahidrofurán vagy e telogének keveréke jelenlétében, azzal j e l l e m e z v e, hogy katalizátorként olyan hordozós katalizátort használunk, amely oxigéntartalmú volfrám vagy molibdén vegyület vagy ilyen vegyületek keveréke katalitikus mennyiségét tartalmazza egy oxidos hordozóanyagon és, amelyet az oxigéntartalmú molibdén és/vagy volfrám vegyületek előve-gyületeinek az előzetes hordozóanyagra történt felhordása után 500-1000°C kalcináltunk.

2. Az 1. igénypont szerinti eljárás kivitelezési módja, azzal jellemezve, hogy oxidos hordozóanyagként cirkónium-dioxidot, titán-dioxidot, hafnium-oxidot, ittrium-oxidot, vas-oxidot, alumínium-oxidot, ón-oxidot, szilícium-dioxidot, cink-oxidot használunk vagy ezeknek az oxidoknak a keverékét.

3. Az 1. vagy 2. igénypont szerinti eljárás kivitelezési módja, azzal jellemezve, hogy olyan katalizátort használunk,

amely még oxigéntartalmú kén- és/vagy foszforvegyületekkel dotált.

4. Az 1-3. igénypontok szerinti eljárás kivitelezési módja, azzal jellemezve, hogy olyan hordozós katalizátort használunk, amely a molibdén-trioxidra, illetve volfrám-trioxidra számított 0,1-50 tömeg% molibdént és/vagy volfrámot tartalmaz a katalizátor össztömegére számítva.

5. Az 1-4. igénypontok szerinti eljárás kivitelezési módja, azzal jellemezve, hogy olyan hordozós katalizátort használunk, amely szulfátként, illetve foszfátként számított 0,05-10 tömeg% kenet és/vagy foszfort tartalmaz a katalizátor össztömegére számítva.

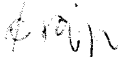
6. Az 1-5. igénypontok szerinti eljárás kivitelezési módja, azzal jellemezve, hogy hordozóanyagként cirkónium-dioxidot használunk.

7. Az 1-5. igénypontok szerinti eljárás kivitelezési módja, azzal jellemezve, hogy hordozóanyagként titán-dioxidot vagy titán-dioxid-cirkónium-dioxid keveréket használunk.

8. Az 1-7. igénypontok szerinti eljárás kivitelezési módja, azzal jellemezve, hogy telogénként vizet vagy 1,4-butándiolt vagy 1,4-butándiol/víz keverékeket használunk.

9. Az 1-8.igénypontok szerinti eljárás kivitelezési módja, azzal jellemezve, hogy a tetrahidrofuránra számított 0,04-17 mól% telogén tartalmú tetrahidrofuránt használunk a polimerizációhoz.

10. Az 1-9. igénypontok szerinti eljárás kivitelezési módja, azzal jellemezve, hogy olyan hordozós katalizátorokat használunk, amelyeket a frissen kicsapott és megszáritott cirkónium-, titán-, hafnium-, ittrium-, vas-, alumínium-, ón- vagy cink-hidroxidnak vagy frissen kicsapott és megszáritott kovasavnak vagy e vegyületek keverékének katalitikusan aktív molibdén és/vagy volfrám vegyületeket és adott esetben szulfátot és/vagy foszfátot tartalmazó oldatokkal végzett impregnálása, ezt követő szárítása és 500-1000°C-on végzett kalcinálása útján állítottunk elő.



A meghatalmazott

Beliczay László
szabadalmi ügyvivő
az S.B.C. és K. Nemzetközi
Szabadalmi Iroda tagja
H-1062 Budapest, Andrássy út 113.
Telefon: 34-44-550, 34-24-223

