



(19) **UA** (11) **44 896** (13) **C2**
(51)МПК ⁷ **C 07C 29/17 A, C 07C 33/035**
B, B 01J 23/89 B, B 01J 23/66 B

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
УКРАИНЫ

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ УКРАИНЫ

(21), (22) Заявка: 97010048, 04.07.1995

(24) Дата начала действия патента: 15.03.2002

(30) Приоритет: 06.07.1994 DE P 44 23 738.3

(46) Дата публикации: 15.03.2002

(86) Заявка РСТ:
РСТ/ЕР95/02592, 19950704

(72) Изобретатель:

Ирганг Маттиас, DE,
Менгер Фолькмар, DE,
Мизен Эрнест, DE,
Штопс Петер, DE,
Граф Фритц, DE

(73) Патентовладелец:

БАСФ АКЦИЕНГЕЗЕЛЬШАФТ, DE

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ БУТЕН-2-ДИОЛА-1,4

(57) Реферат:

Бутен-2-диол-1,4 получают путем гидрирования бутин-диола в присутствии палладиево-цинкового катализатора, который дополнительно содержит медь или серебро или их смесь.

Официальный бюллетень "Промышленная собственность". Книга 1 "Изобретения, полезные модели, топографии интегральных микросхем", 2002, N 3, 15.03.2002. Государственный департамент интеллектуальной собственности Министерства образования и науки Украины.

U A 4 4 8 9 6 C 2

U A 4 4 8 9 6 C 2



(19) **UA** ⁽¹¹⁾ **44 896** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 07C 29/17 A, C 07C 33/035**
B, B 01J 23/89 B, B 01J 23/66 B

MINISTRY OF EDUCATION AND SCIENCE OF
UKRAINE

STATE DEPARTMENT OF INTELLECTUAL
PROPERTY

(12) **DESCRIPTION OF PATENT OF UKRAINE FOR INVENTION**

(21), (22) Application: 97010048, 04.07.1995

(24) Effective date for property rights: 15.03.2002

(30) Priority: 06.07.1994 DE P 44 23 738.3

(46) Publication date: 15.03.2002

(86) PCT application:
PCT/EP95/02592, 19950704

(72) Inventor:

Irgang Mattias, DE,
Menger Volkmar, DE,
Mizen Ernest, DE,
Stops Peter, DE,
Graf Fritz, DE

(73) Proprietor:

BASF AKCIENGESELLSCHAFT, DE

(54) **METHOD FOR SYNTHESIS OF BUTENE-2-DIOL-1,4**

(57) Abstract:

Butene-2-diol-1,4 is synthesized by means of the hydration of butin-diol at the presence of palladium-zinc catalyst containing in addition the copper or silver or the mixture of both.

Official bulletin "Industrial property". Book 1 "Inventions, utility models, topographies of integrated circuits", 2002, N 3, 15.03.2002. State Department of Intellectual Property of the Ministry of Education and Science of Ukraine.

U A
4 4 8 9 6
C 2

U A
4 4 8 9 6
C 2



(19) **UA** ⁽¹¹⁾ **44 896** ⁽¹³⁾ **C2**
(51)МПК ⁷ **C 07C 29/17 A, C 07C 33/035**
B, B 01J 23/89 B, B 01J 23/66 B

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ

(12) ОПИС ВИНАХОДУ ДО ПАТЕНТУ УКРАЇНИ

(21), (22) Дані стосовно заявки:
97010048, 04.07.1995

(24) Дата набуття чинності: 15.03.2002

(30) Дані стосовно пріоритету відповідно до Паризької конвенції : 06.07.1994 DE P 44 23 738.3

(46) Публікація відомостей про видачу патенту (деклараційного патенту): 15.03.2002

(86) Номер та дата подання міжнародної заявки відповідно до договору РСТ:
PCT/EP95/02592, 19950704

(72) Винахідник(и):

Ірганг Маттіас , DE,
Менгер Фолькмар , DE,
Мізен Ернест , DE,
Штопс Петер , DE,
Граф Фрітц , DE

(73) Власник(и):

БАСФ АКЦІЄНГЕЗЕЛЬШАФТ, DE

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ БУТЕН-2-ДІОЛУ-1,4

(57) Реферат:

Бутен-2-діол-1,4 одержують шляхом гідрування бутин-діолу в присутності паладієво-цинкового

каталізатора, що додатково містить мідь та срібло або їх суміш.

U A
4 4 8 9 6
C 2

U A
4 4 8 9 6
C 2

Опис винаходу

Изобретение относится к технологии производства алкендиолов, более конкретно к способу получения бутен-2-диола-1,4.

Бутен-2-диол-1,4 (в дальнейшем именуемый "бутендиол") уже давно получают в крупнотехническом масштабе из бутин-2-диола-1,4 (в дальнейшем именуемого "бутиндиол") путем гидрирования в соответствии со способом по Реппе. Он требуется для некоторых важных средств защиты растений, фармацевтических средств и промежуточных продуктов. При этом крайне важно получить как можно более чистый продукт гидрирования, поскольку необходимо избежать потерь продукта, а отделение перегонкой негидрированного бутиндиола и полученного в результате перегидрирования бутандиола возможно только большими техническими расходами.

Каталитическое гидрирование бутиндиола до бутендиола, как правило, производят периодически при помощи катализатора. При этом водород подают при температуре от 30 до 150°C и при давлении от 1 до 20 бар в емкость с мешалкой, содержащую раствор бутиндиола и катализатор. После поглощения стехиометрического количества водорода реакцию прекращают. Для катализаторов, в частности палладиевых катализаторов, сделано много предложений, некоторые из которых технически реализованы.

Для достижения достаточной избирательности предлагались палладиевые катализаторы на сульфате бария с добавкой хинолина (см. патент DE № 1115238), или палладиевые катализаторы на окиси алюминия с добавкой окиси углерода (см. заявку DE № 2619660) или палладиевые катализаторы на меди или на окиси алюминия с добавкой ацетата меди (см. патент GB № 832141).

Однако растворимые добавки являются сложными в обращении и мешают при переработке. Добавка окиси углерода, как описана в заявке DE № 2619660, требует дополнительных технических расходов, поэтому ее также следует избегать.

Хорошие результаты были достигнуты также при помощи следующих катализаторов:

5% Pd/BaSO₄ DE № 2605241

5% Pd/Al₂O₃ с добавкой ацетата свинца
DE № 2818260

5% Pd/BaSO₄ с добавкой нитрата меди
DD № 246986

Несмотря на использование катализаторов с высоким содержанием палладия для этих процессов гидрирования требовались длительные сроки гидрирования.

Ближайшим аналогом изобретения является способ получения бутен-2-диола-1,4 путем гидрирования бутиндиола в присутствии катализатора, содержащего палладий, цинк и/или кадмий и висмут или теллур (см. заявку DE № 2431929, кл. B01J23-60, 22.1.1976г.).

Недостатком известного способа является то, что используемый катализатор содержит канцерогенные или токсические компоненты.

Задачей изобретения является разработка способа, позволяющего получить бутендиол с высокой селективностью без необходимости использования каталитически активных веществ, являющихся канцерогенными или токсическими.

Поставленная задача решается в способе получения бутен-2-диола-1,4 путем гидрирования бутиндиола в присутствии палладиево-цинкового катализатора за счет того, что используют катализатор, содержащий дополнительно медь или серебро или их смесь.

Согласно первому предпочтительному признаку изобретения используют катализатор на носителе, содержащем палладий в количестве 0,1 – 7% от общего веса катализатора.

Согласно второму предпочтительному признаку изобретения используют катализатор на носителе, содержащем палладий, цинк и медь при атомном соотношении палладия и цинка, равном от 10 : 1 до 1 : 4, и цинка и меди, равном от 5 : 1 до 1 : 2.

Согласно третьему предпочтительному признаку изобретения используют катализатор на носителе, содержащем палладий, цинк и серебро при атомном соотношении палладия и цинка, равном от 10 : 1 до 1 : 4 и цинка и серебра, равном от 5 : 1 до 1 : 2.

Согласно четвертому предпочтительному признаку изобретения используют катализатор на носителе, содержащем палладий, цинк, медь и серебро при атомном соотношении палладия и цинка, равном от 10 : 1 до 1 : 4, цинка и меди, равном от 5 : 1 до 1 : 2, и цинка и серебра, равном от 5 : 1 до 1 : 2.

Используемый для катализатора носитель представляет собой основной носитель или носитель низкой кислотности. Так, например, в качестве носителя пригодны окись алюминия, в частности δ-окись алюминия, карбонат кальция, окись магния, шпинели, сульфат бария, двуокись титана, двуокись циркония и их смеси.

В качестве особенно подходящего носителя служит δ-окись алюминия с удельной поверхностью по БЭТ, равной 100 до 130 м²/г (определенной согласно С. N. Satterfield: Heterogeneous Catalysis in Practice, стр. 102 - 105, Нью-Йорк, 1980 г.) и зернистостью от 100 до 120 мкм, которая отличается очень хорошими свойствами осаждения и фильтрации и при применении которой в качестве носителя наблюдают лишь незначительное образование ацетала и полимеров. В общем, однако, применяемые носители имеют поверхность, определяемую методом БЭТ, равную 5 до 200 м²/г, пористость от 0,1 до 1 мл/г, определяемую методом водопоглощения, и средний размер частиц от 20 до 150 мкм при максимальном размере частиц до 300 мкм.

Особенно выгодными оказываются катализаторы, полученные пропиткой носителя раствором каталитически

активных компонентов катализатора. Импрегнирование носителя можно осуществлять при этом одновременно пропиткой смешанным раствором водорастворимых солей каталитически активных компонентов, предпочтительно раствором их нитратов или ацетатов, или последовательной пропиткой растворами соответственно одной из этих солей, причем целесообразно высушить импрегнированный носитель после отдельных стадий пропитки. Пропитку можно осуществлять путем обработки носителя надосадочным раствором этих солей, особенно выгодно осуществлять ее добавкой смешанного раствора к носителю в вращающемся барабане, причем преимущественно употребляют количество раствора, соответствующее объему пор носителя. После высушки и, в случае необходимости, кальцинации, как правило при 300 до 600°C, предпочтительно при 400 до 550°C, катализатор можно использовать в предлагаемом способе. Катализаторы до их использования в предлагаемом способе можно активировать, например, путем обработки водородом или другими восстановителями, такими, как гидразин, как правило, однако, этого не требуется, поскольку эти катализаторы можно отлично восстанавливать и активировать *in situ* в реакционной смеси.

Предпочтительно катализатор используют в суспендированном виде в реакционной смеси. Гидрирование можно осуществлять при атмосферном давлении или при повышенном давлении. В общем давление составляет от 1 до 20 бар, предпочтительно от 1 до 10 бар, а температура, как правило, составляет от 20 до 150°C, предпочтительно от 50 до 120°C.

В качестве исходного материала можно употреблять чистый бутиндиол или его растворы в подходящем растворителе, например, в воде. Предпочтительно в предлагаемом способе употребляют раствор сырого бутиндиола, как он образуется, например, при получении бутиндиола по методу Реппе. Этот сырой бутиндиол, в общем, содержит около 50 вес. % воды и 1,5 до 2,5 вес. % примеси от способа по Реппе. Хотя эти примеси в процессе гидрирования склонены к образованию побочных продуктов и смолистых остатков, при помощи применяемых согласно изобретению катализаторов можно сводить до минимума образование этих побочных продуктов и остатков.

Водород можно подавать в реактор, предпочтительно в емкость с газоподающей мешалкой, по отношению к бутиндиолу в стехиометрическом или избыточном количестве. Предпочтительно водород подают в стехиометрическом количестве.

Реакционную смесь перерабатывают, как правило, путем перегонки по соображениям целесообразности после отделения катализатора, например, путем фильтрования или центрифугирования.

При этом целесообразно сначала удаляют воду и головной погон, содержащий прежде всего аллиловый спирт. Затем целесообразно путем перегонки отделить бутендиол, вместе с побочными продуктами бутандиол, бутиндиол и ацетали, от высококипящего остатка, после чего можно выделять высокочистый бутендиол дополнительной перегонкой.

Предлагаемый способ можно осуществлять как периодически, например, в автоклавах с мешалкой, так и непрерывно, например, в каскадах из котлов с мешалкой. Предпочтительно способ осуществляют периодически (партиями).

Примеры

Данные в вес. % в примерах относятся к катализатору в целом, представляющему 100 вес. %.

Катализатор А (Сравнительный пример).

В вращающийся барабан подают 5кг дельта-окси алюминия с зернистостью от 100 до 200мкм и опрыскивают ее смешанным раствором нитрата палладия и нитрата меди.

Количество раствора рассчитывают так, что достигается наполнение пор носителя. Для 5кг указанного носителя требуется около 2500мл раствора. После полного поглощения раствора катализатор высушивают при 120°C и кальцинируют при 500°C. Его состав следующий:

0,5 вес. % Pd
0,25 вес. % CuO
Остаток Al₂O₃

Катализатор Б (Сравнительный пример).

Повторяют метод получения катализатора А. Для пропитки применяют смешанный раствор нитрата палладия и нитрата цинка. Состав катализатора следующий:

0,5 вес. % Pd
0,25 вес. % ZnO
Остаток Al₂O₃

Катализатор В (Сравнительный пример).

Повторяют метод получения катализатора А. Для пропитки применяют смешанный раствор нитрата палладия, нитрата кадмия и нитрата цинка. Состав катализатора следующий:

0,5 вес. % Pd
0,11 вес. % CdO
0,12 вес. % ZnO
Остаток Al₂O₃

Катализатор Г.

Повторяют метод получения катализатора А. Для пропитки применяют смешанный раствор нитрата палладия, нитрата меди и нитрата цинка. Состав катализатора следующий:

5
0,5 вес. % Pd
0,12 вес. % CuO
0,12 вес. % ZnO
Остаток Al_2O_3

10 Катализатор Д.

Повторяют метод получения катализатора А. Для пропитки применяют смешанный раствор нитрата палладия, нитрата серебра и нитрата цинка. Состав катализатора следующий:

15
0,5 вес. % Pd
0,11 вес. % Ag_2O
0,12 вес. % ZnO
Остаток Al_2O_3

20 Катализатор Е.

Повторяют метод получения катализатора Г, однако для пропитки применяют порошкообразный, осажденный карбонат кальция. Необходимое количество раствора для 5кг носителя составляет около 2500мл. Состав катализатора следующий:

25
0,5 вес. % Pd
0,11 вес. % CuO
0,11 вес. % ZnO
Остаток CaCO_3

30 Катализатор Ж.

Повторяют метод получения катализатора Г, однако для пропитки применяют осажденную окись магния, имеющую зернистость от 100 до 300мкм после уплотнения и просеивания. Состав катализатора следующий:

35
0,5 вес. % Pd
0,10 вес. % CuO
0,10 вес. % ZnO
Остаток MgO

40

45

50

55

60

| Испытание катализаторов (автоклав малой емкостью) | | | | |
|---|--|-------------------------|-------------------------|------------------|
| Катализатор | активные компоненты | носитель | время гидрирования, мин | |
| А сравнение | Pd/Cu | Al_2O_3 | 87 | |
| Б сравнение | Pd/Zn | Al_2O_3 | 62 | |
| В сравнение | Pd/Zn/Cd | Al_2O_3 | 86 | |
| Г изобретение | Pd/Zn/Cu | Al_2O_3 | 48 | |
| Д изобретение | Pd/Zn/Ag | Al_2O_3 | 69 | |
| Е изобретение | Pd/Zn/Cu | CaCO_3 | 59 | |
| Ж изобретение | Pd/Zn/Cu | MgO | 114 | |
| Катализатор | Побочные продукты на выходе гидрирования | | | |
| | бутандиол | "ацетал" % по площ. | бутиндиол % по площ. | всего % по площ. |
| А сравнение | 1,30 | 0,3 | 1,60 | 3,2 |
| Б сравнение | 3,1 | 0,7 | 0,1 | 3,9 |
| В сравнение | 1,6 | 0,35 | 1,3 | 3,25 |
| Г изобретение | 1,3 | 0,3 | 0,8 | 2,4 |
| Д изобретение | 2,0 | 0,5 | 0,1 | 2,6 |
| Е изобретение | 0,9 | 0,14 | 0,1 | 1,14 |
| Ж изобретение | 2,1 | 0,2 | 0 | 2,3 |

Испытание катализаторов

Испытания гидрирования производят в автоклаве малой емкостью с магнитной подъемной мешалкой при 100°C и 18 бар. В качестве исходного соединения применяют 125мл раствора сырого бутиндиола, к которому добавляют 150мг катализатора. Расход водорода контролируют уменьшением давления в автоклаве; расходуемый водород периодически дополняют. Из-за сложности установления конечного результата избирательного гидрирования (до бутендиола) в целом найдены слегка повышенные количества побочных

продуктов чем в производственной установке, позволяющей более точное установление конечного результата процесса.

5 Продукт гидрирования подвергают газохроматографическому анализу; результаты приводят в процентах, отнесенных к единице площади (% по площ.). Количества головного погона не зависят от катализатора и заданы качеством сырого бутиндиола.

Данные по продукту гидрирования сведены в таблице 1. Количества остатков определяют лишь для катализаторов Б, В и Г. В пересчете на 100г продукта гидрирования они составляют соответственно:

10 для катализатора Б 17,5 г
для катализатора В 10,8 г
для катализатора Г 12,9 г

Результаты представляют собой средние величины, полученные из 5 испытаний.

Результаты гидрирования в производственной установке

15 В техническом масштабе катализаторы Б, В и Г подвергают долговременному испытанию. Гидрирование бутиндиола осуществляют периодически в суспензии. На м³ сырого бутиндиола применяют 1кг катализатора.

Устанавливают следующее содержание побочных продуктов, указанное в отнесенных к единице площади процентах газохроматографического анализа:

20

| Катализатор | бутандиол | "ацеталь" | бутиндиол | всего |
|-------------|-----------|-----------|-----------|-------|
| Б | 1,34% | 0,47% | 0,35% | 2,16% |
| В | 0,94% | 0,37% | 0,53% | 1,84% |
| Г | 0,83% | 0,33% | 0,29% | 1,45% |

25 Эти данные подтверждают преимущества, полученные при осуществлении гидрирования в присутствии катализатора Г.

30 Формула винаходу

1. Способ получения бутен-2-диола-1,4 путем гидрирования бутиндиола в присутствии палладиево-цинкового катализатора, отличающийся тем, что используют катализатор, содержащий дополнительно медь или серебро или их смесь.

35 2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что используют катализатор на носителе, содержащем палладий в количестве 0,1-7% от общего веса катализатора.

3. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что используют катализатор на носителе, содержащем палладий, цинк и медь при атомном соотношении палладия и цинка, равном от 10 : 1 до 1 : 4, и цинка и меди, равном от 5 : 1 до 1 : 2.

40 4. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что используют катализатор на носителе, содержащем палладий, цинк и серебро при атомном соотношении палладия и цинка, равном от 10 : 1 до 1 : 4, и цинка и серебра, равном от 5 : 1 до 1 : 2.

5. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что используют катализатор на носителе, содержащем палладий, цинк, медь и серебро при атомном соотношении палладия и цинка, равном от 10 : 1 до 1 : 4, цинка и меди, равном от 5 : 1 до 1 : 2, и цинка и серебра, равном от 5 : 1 до 1 : 2.

45 6. Способ по любому из пп. от 1 до 5, отличающийся тем, что используют катализатор на носителе, у которого каталитически активные элементы нанесены на основной носитель или на носитель низкой кислотности.

7. Способ по любому из пп. от 1 до 6, отличающийся тем, что используют катализатор на носителе из окиси алюминия, карбоната кальция, окиси магния, шпинели, сульфата бария, двуокиси титана, двуокиси циркония или смесей этих носителей.

50 8. Способ по любому из пп. от 1 до 7, отличающийся тем, что используют катализатор на носителе из δ - окиси алюминия.

9. Способ по любому из пп. от 1 до 8, отличающийся тем, что реакцию осуществляют при температуре от 20°C до 150°C и при давлении от 1 до 20 бар.

55 10. Способ по любому из пп. от 1 до 9, отличающийся тем, что в качестве исходного материала используют раствор сырого бутиндиола, полученного синтезом Реппе.

60 Офіційний бюлетень "Промислоава власність". Книга 1 "Винаходи, корисні моделі, топографії інтегральних мікросхем", 2002, N 3, 15.03.2002. Державний департамент інтелектуальної власності Міністерства освіти і науки України.

65