



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 27.11.78(21) 2687764/23-04

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

Опубликовано 07.09.82, Бюллетень № 33

Дата опубликования описания 07.09.82

(11) 956478

(51) М. Кл.³

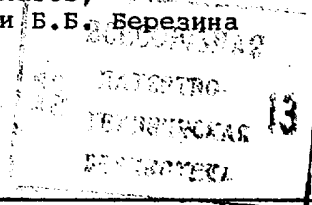
С 07 D 307/44

(53) УДК 547.723.
.07 (088.8)

(72) Авторы
изобретения

Е.А. Преображенская, Ю.М. Маматов, И.П. Поляков,
Л.Г. Гранкина, Е.Г. Абдуганиев, И.А. Бекбулатов,
А.М. Деговцов, Л.Ю. Чиванова, Л.Д. Перцов и Б.Б. Березина

(71) Заявитель



(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФУРФУРИЛОВОГО СПИРТА

Изобретение относится к способу получения фурфурилового спирта, который находит широкое применение в чистом виде как селективный растворитель, а также используется в качестве исходного продукта для получения лаков, покрытий, связующих литьевых смесей.

Многочисленные способы получения фурфурилового спирта можно подразделить на способы жидкофазного и парофазного гидрирования.

Известны следующие способы получения фурфурилового спирта в парофазе: гидрирование фурфуурола на медно-силикатном катализаторе при 80-200°C и атмосферном давлении [1]; гидрирование фурфуурола на медно-силикатном катализаторе, промотированном окислами элементов II-группы периодической системы, при 190-195°C [2]; гидрирование фурфуурола на сплавном медно-алюминиевом катализаторе при 100-150°C и атмосферном давлении при использовании в качестве гидрирующего агента газов синтеза аммиака [3]; на медно-хромовом катализаторе, содержащем промотор-кальций, барий или цинк при 100-300°C и атмосферном или повышенном давлении [4].

Известен также способ жидкофазного гидрирования фурфуурола на суспендированном медно-хромитовом катализаторе в присутствии циклогексилламина при 170-200°C и давлении 150-220 атм [5].

Однако парофазные способы гидрирования, являясь более интенсивными, в то же время требуют более сложного аппаратного оформления, в связи с чем они менее предпочтительны. Общим недостатком известных способов является невысокая степень чистоты получаемого фурфурилового спирта (не выше 96% основного вещества).

Наиболее близким по технической сущности к предлагаемому является способ жидкофазного гидрирования фурфуурола водородом на медно-хромитовом катализаторе, промотированном окисью щелочноземельного металла, при 90-175°C и давлении водорода 30-200 атм [6].

Способ характеризуется недостаточной степенью (чистоты продукта). Анализ фурфурилового спирта, выпускаемого фирмой Quaker Oats показал, что фурфуриловый спирт содержит более восьми примесей, а

содержание основного вещества не превышает 96%.

Цель изобретения - повышение чистоты целевого продукта.

Цель достигается тем, что фурфурол подвергают гидрированию водородом последовательным пропусканием через слои медно-хромитового катализатора, промотированного окисями щелочноземельных металлов, и взятого в виде четырех слоев, катализатора, смешанного с керамикой в соотношениях 1:2, 1:1, 2:1, 25:1 соответственно, и фурфурол пропускают последовательно через указанные слои при температуре от 50 до 140°C и давлении 60-65 атм с последующим введением в полученный катализат стабилизатора аминного типа и ректификацией его.

Катализатор получают исходя из азотнокислых солей бария и/или кальция, меди, бихромата аммония и гидрата окиси аммония (или карбоната аммония) в соответствии с известным способом [6]. Обычно используют катализатор в количестве 0,3-0,8 вес.% в расчете на фурфурол.

В качестве стабилизатора аминного типа предпочтительно используют моноэтаноламин или гидразингидрат.

Количество вводимого стабилизатора зависит от содержания фурфурола и кислот в реакционной смеси.

Процесс получения фурфурилового спирта в соответствии с изобретением может осуществляться периодически и непрерывно.

Пример 1. В реактор высотой 10000 мм и диаметром 450 мм загружают кольца Рашига размером 15x15 мм или 25x25 мм, затем последовательно четыре слоя медно-хромитового катализатора, смешанного с керамикой при весовом соотношении катализатора и керамики 1:2; 1:1; 2:1; 5:1 соответственно.

Общее количество загружаемого в реактор катализатора составляет 750-800 кг и керамики 700-720 кг.

Свежеперегнаный фурфурол непрерывно со скоростью 100 кг/ч подают на смешение с водородом, подогревают до 50°C и направляют в реакцион-

ную зону. Гидрирование осуществляют при постепенном подъеме температуры от 50 до 140°C и давлении 60-65 атм. Полученный катализат направляют в емкость, куда непрерывно из мерника подают стабилизатор-моноэтаноламин из расчета 0,39 вес.% от катализата (содержание фурфурола и кислот в катализате 0,35 вес.%), а затем непрерывно подают на ректификационную установку, где смесь фракционируют под вакуумом. Получают головную фракцию, с т. кип. 30-75°C/20 мм рт.ст. - 0,61 кг/ч (0,6%); основную фракцию с т. кип. 76-78°C/20 мм рт.ст. - 99,96 кг/ч (98%); кубовый остаток 1,32 кг/ч (1,3%); потери 0,11 кг/ч (0,1%).

Пример 2. В реактор загружают катализатор, смешанный с керамикой, свежеперегнаный фурфурол в количестве 70 кг, создают давление 60-65 атм, подачей водорода в реактор. Гидрирование осуществляют при постепенном подъеме температуры от 50 до 140°C и давлении 60-65 атм, в течение 60 мин. Выход катализата 69,4 кг, 96,4% от теории. Определяют содержание остаточного фурфурола и кислот в катализате для расчета необходимого количества стабилизатора. Содержание фурфурола и кислот в катализате составляет 0,35 вес.% от катализата.

В реактор емкостью 50 л, снабженный нисходящим холодильником и приемником, помещают 30 л (33,75 кг) свеженаработанного катализата и 0,051 кг (0,15% от веса катализата гидразингидрата. После перегонки под вакуумом получают фурфуриловый спирт с выходом 98,2%.

Фракционный состав: головная фракция с т. кип. 30-75°C/20 мм рт.ст. 0,20 кг (0,6%); основная фракция - товар, т. кип. 76-78°C/20 мм рт.ст. - 33,16 кг (98,2%); кубовый остаток - 0,33 кг (1,0%); потери - 0,06 кг (0,2%).

Сравнительные характеристики фурфурилового спирта, получаемого различными способами, приведены в таблице.

Показатели	Способ	
	Известный [6]	Предлагаемый
Содержание фурфурилового спирта, %, не менее	96,0	99,4
Содержание фурфурола, %, не более	3	0,03
Плотность при 23°C, г/см ³	1,1350	1,1290

Продолжение таблицы.

Показатели	Способ	
	Известный [6]	Предлагае- мая
Коэффициент преломления при 23°С	1,4875	1,4850
Кислотное число, мг/КОН на 1 г спирта	0,45	0,09

Строение и чистота фурфурилового спирта подтверждены данными элементарного анализа, методом газо-жидкостной хроматографии и спектром ЯМР.

Предлагаемый способ имеет следующие преимущества: повышается чистота продукта - содержание фурфуrolа сократилось в 100 раз, содержание кислот - в 5 раз, а содержание основного вещества повысилось с 96 до 99,4%; вдвое сокращается количество не утилизируемых отходов (продуктов осмоления), приводящих к загрязнению окружающей среды.

Ориентировочный экономический эффект разработки составляет 75-80 тыс. руб.

Формула изобретения

1. Способ получения фурфурилового спирта гидрированием фурфуrolа водородом на медно-хромитовом катализаторе, промотированном окисью щелочноземельного металла при нагревании и повышенном давлении, отличающийся тем, что, с целью повышения чистоты целевого продукта, используют катализатор в виде четырех слоев, каждый из которых пред-

ставляет собой смесь катализатора с керамикой в соотношениях 1:2; 1:1; 2:1; 2,5:1 соответственно, и фурфуrol пропускают последовательно, но через указанные слои при температуре от 50 до 140°С с последующим введением в полученный катализат стабилизатора аминного типа.

25 2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что процесс проводят при давлении 60-65 атм.

30 3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве стабилизатора аминного типа используют моноэтаноламин или гидразингидрат.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

35 1. Патент Великобритании № 734118, кл. 2/3/с, опублик. 1952.

2. Патент ФРГ № 835148, кл. 12 g 24, опублик. 1952.

3. Патент Франции № 2259099, кл. С 07 D 307/44, опублик. 1974.

40 4. Патент ПНР № 77554, кл. С 07 D 307/44, опублик. 1977.

5. Патент Венгрии № 147519, кл. С 07 d, опублик. 1970.

45 6. Патент США № 2094975, кл. 260-347,8, опублик. 1937 (прототип).

Редактор А. Долинич Составитель И. Дьяченко
Техред Ж. Кастелевич Корректор С. Шекмар

Заказ 6508/1

Тираж 445

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4