Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrofuran

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrofuran (THF) durch Umsetzung einer 1,4-Butandiol enthaltenden Reaktionsmischung an einem sauren Katalysator.

Verfahren zur Herstellung von THF aus 1,4-Butandiol sind seit langem bekannt. In K. Weissermel, H.-J. Arpe, Industrielle Organische Chemie, VCH Verlagsgesellschaft, D 69451 Weinheim, 1994, Seite 111, ist die Umsetzung von 1,4-Butandiol zu THF durch Wasserabspaltung unter Zugabe von Phosphorsäure, Schwefelsäure oder sauren Ionenaustauschern beschrieben. Dabei wird das mit Säure versetzte 1,4-Butandiol erhitzt und in dem Maß durch 1,4-Butandiol ergänzt, wie THF/Wasser herausdestilliert.

Nachteilig an diesem Verfahren zur Herstellung von THF ist, daß das üblicherweise eingesetzte 1,4-Butandiol vor dem Einsatz zunächst gereinigt werden muß. Die Reinigung erfolgt meist durch aufwendige mehrstufige Destillation, wobei unerwünschte leicht- und/oder schwersiedende Bestandteile, einschließlich Wasser, abgetrennt werden. Anschließend wird dieses wasserfreie Rein-Butandiol zu THF umgesetzt, wobei Wasser und unerwünschte Nebenprodukte entstehen. Daher muß das als Produkt erhaltene THF nach der Umsetzung wiederum mehrstufig destillativ gereinigt werden. Es müssen also zweimal vergleichbare, aufwendige Reinigungs- und Abtrennungsschritte durchgeführt werden.

In der DE-A-196 01 375 wird dieses Problem so gelöst, daß zunächst die in einer

wäßrigen Butandiollösung enthaltenen leichtflüchtigen organischen Verbindungen destillativ entfernt werden. Die so vorgereinigte wäßrige Butandiollösung wird an einem sauren Aluminiumoxidkatalysator dehydratisiert und die gewonnene THF-reiche Fraktion zur Gewinnung von reinem THF destilliert. Dabei wird durch die Anwesenheit von Wasser in der Butandiollösung die Selektivität des Katalysators erhöht. Üblicherweise fallen solche als Ausgangsstoff eingesetzten wäßrigen Butandiollösungen in der Technik bei der Herstellung von Butandiol aus Acetylen und Formaldehyd und anschließender Hydrierung des entstandenen Butindiols an. Diese Hydrieraustäge enthalten neben Wasser und Butandiol Leichtsieder wie Methanol, Propanol und Butanol.

In den beiden prioritätsälteren, nicht-vorveröffentlichten WO 99/35136 und WO 99/35113 ist auch schon vorgeschlagen worden, THF zusammen mit γ-Butyrolacton und gegebenenfalls zusätzlich mit 1,4-Butandiol in Mehrstufenprozessen herzustellen, bei denen ausgehend von z.B. Maleinsäuredimethylester in zwei oder drei Teilstufen an unterschiedlichen Katalysatoren hydriert und cyclisiert wird. Eine typische Zusammensetzung enthält nach diesen Teilstufen 53 % γ-Butyrolacton, 34 % THF, 7 % 1,4-Butandiol und 3 % Nebenprodukte bei einer Gesamtumwandlungsrate von 97 %. Eine Entfernung von aus der THF-Synthese stammendem Wasser wird nur im Zusammenhang mit dem Rezyklieren der Gasanteile erwähnt. Die Flüssiganteile des Reaktionsauslasses sind (siehe Fig. 1 beider WO´s) nach destillativer Auftrennung THF, Methanol, γ-Butyrolacton, eine rezyklierbare Fraktion aus 1,4-Butandiol und dem Edukt Maleinsäuredimethylester, schwersiedende organische Nebenprodukte und eine Fraktion aus Wasser und niedrigsiedenden organischen Nebenprodukten. Es wird ausdrücklich erwähnt, daß diese speziellen mehrstufigen Verfahren einem Verfahren mit 1,4-Butandiol als Edukt vorzuziehen seien.

Von besonderem Interesse ist die effiziente Herstellung von THF aus im wesentlichen nicht-wäßrigen Butandiollösungen, die man z.B. durch Hydrierung von Maleinsäure oder deren Derivaten, ohne vorherige Abtrennung der in dem

Hydrieraustrag enthaltenen Leichtsieder wie Methanol, Propanol etc. und anderer Nebenprodukte, erhält. Ein Problem dabei ist, daß bei den Reaktionsbedingungen der Cyclisierung von 1,4-Butandiol zu THF (intramolekulare Veretherung) auch die anderen in der Reaktionsmischung enthaltenen Alkohole verethern könnten (intermolekulare Veretherung). Weiterhin ist die Bildung von Olefinen aus Alkoholen, z.B. von Buten aus Butanol möglich. Diese Nebenprodukte würden sowohl die Ausbeute an THF als auch die Standzeiten des Katalysators verringern.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Verfahren zur Herstellung von THF aus weitgehend wasserfreiem 1,4-Butandiol bereitzustellen, bei dem die eingesetzte, Butandiol enthaltende Reaktionsmischung nicht vorgereinigt werden muß, und die Bildung nennenswerter Mengen von Nebenprodukten vermieden wird.

Die Lösung dieser Aufgabe geht aus von einem Verfahren zur Herstellung von THF durch Umsetzung einer 1,4-Butandiol enthaltenden Reaktionsmischung an einem sauren Katalysator. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsmischung weitere von 1,4-Butandiol verschiedene Alkohole enthält und im wesentlichen wasserfrei ist.

Unter im wesentlichen wasserfrei ist im Sinne der Erfindung ein Wassergehalt der Reaktionsmischung von im allgemeinen unter 5 Gew.-%, bevorzugt unter 2 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 1 Gew.-% zu verstehen.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, daß die eingesetzten 1,4-Butandiol enthaltenden Reaktonsmischungen nicht vor der Umsetzung zu THF an einem sauren Katalysator vorgereinigt werden müssen. 1,4-Butandiol wird in Gegenwart von weiteren Alkoholen zu THF cyclisiert, ohne daß nennenswerte Mengen Nebenprodukte entstehen. Damit entfällt die aufwendige Vorreinigung, so daß Kosten eingespart werden können.

Die Umsetzung von 1,4-Butandiol, und zwar bevorzugt als Hauptkomponente,

insbesondere zu mehr als 50 Gew.-%, enthaltenden Reaktionsmischungen zu THF kann bevorzugt in der Flüssigphase oder auch in der Gasphase durchgeführt werden.

Die bei der Umsetzung als Zulauf eingesetzten 1,4-Butandiol enthaltenden Reaktionsmischungen können durch bekannte Verfahren erhalten werden.

So kann beispielsweise eine 1,4-Butandiol enthaltende Reaktionsmischung eingesetzt werden, die nach dem Reppe-Verfahren aus Acetylen und Formaldehyd und anschließende Hydrierung des entstandenen 1,4-Butindiols gewonnen wird, oder durch Acetoxylierung bzw. Chlorierung von Butadien.

Bevorzugt wird der Hydrieraustrag der Hydrierung einer Verbindung ausgewählt aus Maleinsäure, Maleinsäuremonoestern, Maleinsäurediestern, Maleinsäureanhydrid und einem bei deren Hydrierung entstehenden Zwischenprodukt als Zulauf eingesetzt. Solche Zwischenprodukte sind beispielsweise Bernsteinsäureanhydrid, γ-Butyrolacton, Bernsteinsäure oder Bernsteinsäurediester. Besonders bevorzugt wird der Hydrieraustrag der Hydrierung von Maleinsäurediestern als Zulauf bei der Umsetzung zu THF eingesetzt.

Die Hydrierung kann in bekannter Weise in der Gas- oder Flüssigphase durchgeführt werden. Beispielsweise kann Maleinsäuredimethylester durch Hydrierung an einem Katalysator, z.B. Kupferchromit, unter erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur in der Gasphase umgesetzt werden. Der gewonnene Hydrieraustrag, der als Zulauf in der erfindungsgemäßen Umsetzung eingesetzt wird, enthält im allgemeinen 5 - 85 Gew.-% Butandiol und 15 - 95 Gew.-% Alkohol, bevorzugt 10 bis 70 Gew.-% Butandiol und 15 bis 70 Gew.-% Alkohol, besonders bevorzugt 15 bis 60 Gew.-% Butandiol und 15 bis 50 Gew.-% Alkohol. Daneben können Produkte wie γ-Butyrolacton oder Bernsteinsäurediester im Bereich bis z.B. 30 Gew.-%, enthalten sein. Die Gehalte an γ-Butyrolacton oder Bernsteinsäurediester sind im allgemeinen für das Verfahren unkritisch, bevorzugt liegen sie aber bei nicht mehr als dem halben Gewichtsanteil des Butandiolanteils.

Weiterhin kann Wasser in einem Gehalt von im allgemeinen unter 5 Gew.-%, bevorzugt unter 2 Gew.-%, besonders bevorzugt unter 1 Gew.-% vorhanden sein, sowie geringe Mengen weiterer Verbindungen. Es ist möglich, daß im Hydrieraustrag bereits THF vorliegt, wobei der THF-Gehalt für das Verfahren nicht kritisch ist und z.B. zwischen 10 und 30 Gew.-% liegen kann. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der Zulauf des erfindungsgemäßen Verfahrens 15 bis 60 Gew.-% Butandiol, 15 bis 50 Gew.-% Alkohol, bis zu 30 Gew.-% γ-Butyrolacton und/oder Bernsteinsäurediester, wobei dieser Anteil maximal die Hälfte des Butandiol-Anteils beträgt, und bis zu 30 Gew.-% THF, wobei weniger als 2 Gew.-% Wasser, bezogen auf die Summe aller anderen Komponenten als 100 Gew.-%, enthalten sind.

Anstelle des gesamten Hydrieraustrags kann auch nur ein Teilstrom des Hydrieraustrags der Umsetzung zu THF zugeführt werden. Das Reaktionsprodukt der Umsetzung zu THF kann denselben Aufarbeitungskolonnen zugeführt werden wie der nicht weiter umgesetzte Teilstrom des Hydrieraustrags, da beide ähnliche Verunreinigungen und Nebenprodukte aufweisen. So brauchen nicht für vergleichbare Trennaufgaben unterschiedliche Apparaturen betrieben zu werden.

Als Alkohole sind in dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von THF im allgemeinen aliphatische Alkohole, die bevorzugt einwertig sind, enthalten. Besonders bevorzugt sind einwertige aliphatische Alkohole mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen, davon sind Methanol, Ethanol, iso- und n- Propanol und n-Butanol ganz besonders bevorzugt.

Die Umsetzung erfolgt im allgemeinen bei 50 bis 300°C, bevorzugt bei 65 bis 270°C, besonders bevorzugt bei 65 bis 240°C. Sie wird in einem Druckbereich von im allgemeinen 0,5 bis 80 bar, bevorzugt 0,8 bis 60 bar, besonders bevorzugt 1 bis 40 bar durchgeführt.

In Abhängigkeit von den gewählten Temperatur- und Druckbedingungen können das

gebildete THF und Wasser sowie der Alkohol von der flüssigen in die gasförmige Phase übergehen oder in der flüssigen Phase verbleiben. Bei niedrigen Reaktionsdrucken wird der Produktstrom den Reaktor gasförmig verlassen.

Bei einer bevorzugten Variante erfolgt die Umsetzung zu THF im Reaktor der Hydrierung entweder in der Gas- oder insbesondere der Flüssigphase in Gegenwart von Wasserstoff.

Als Katalysatoren können prinzipiell alle sauer wirkenden Stoffe, in homogen löslicher oder heterogener Form, eingesetzt werden. Beispiele für homogen lösliche Katalysatoren sind Phosphorsäure und Schwefelsäure.

Bevorzugt werden heterogene, feste saure Katalysatoren eingesetzt. Beispiele dafür sind die festen Oxide der Gruppen 3 bis 15 des Periodensystems der Elemente, wobei ein Katalysator mehrere Elemente der vorgenannten Gruppen enthalten kann, saure Ionenaustauscher und Heteropolysäuren. Bevorzugt werden feste Oxide, die mindestens ein Element der Gruppen 4, 6, 13 und 14 des Periodensystems der Elemente enthalten, besonders bevorzugt TiO_2, ZrO_2, CrO_2, γ-Al_2O_3, SiO_2 und/oder SnO_2 eingesetzt, wobei die Oxide auch untereinander vergesellschaftet, wie in Zeolithen, vorliegen können. Des weiteren können saure Tonerden, Schichtsilikate und Montmorillonite als feste saure Katalysatoren eingesetzt werden. Ganz besonders bevorzugt sind Katalysatoren, die mindestens eine Verbindung ausgewählt aus γ-Al_2O_3 und TiO_2 enthalten. Die Katalysatoren können zur Erhöhung ihrer Acidität mit Säuren wie Phosphorsäure oder Schwefelsäure vorbehandelt werden.

Die Umsetzung kann an suspendierten Katalysatoren in der Flüssigphase oder an fest angeordneten Katalysatoren in der Gasphase durchgeführt werden. Beispielsweise kann die Umsetzung von 1,4-Butandiol zu THF in der Gasphase in einem Wirbelbettreaktor oder einem Rohreaktor erfolgen. Der Rohrreaktor kann in der Riesel- oder Sumpffahrweise betrieben werden. Wird der Rohrreaktor in der Sumpffahrweise betrieben, können sich die in der Reaktionsmischung enthaltenen

Hochsieder aus der Hydrierung von Maleinsäurederivaten oder Maleinsäure im Reaktorsumpf ansammeln und als Teilstrom ausgeschleust werden. Dieser kann verworfen werden oder in frühere Verfahrensstufen, z.B. die Hydrierung, zurückgeführt werden.

Die Zulaufmenge beträgt pro Liter Katalysator im allgemeinen 0,1 bis 10 kg/h, bevorzugt 0,3 bis 5 kg/h, besonders bevorzugt 0,5 bis 3 kg/h.

Der Umsatz des in der Reaktionsmischung vorhandenen 1,4-Butandiols zu THF beträgt im allgemeinen 99 bis 100 %. Somit entspricht der Austrag nach der Umsetzung von 1,4-Butandiol zu THF (Cyclisierungsaustrag) im wesentlichen seiner Zulaufzusammensetzung, mit dem Unterschied, daß das im Zulauf enthaltene 1,4-Butandiol zu THF und Wasser umgesetzt wurde. Der Cyclisierungsaustrag enthält im allgemeinen THF, Reaktionswasser und Alkohol. Daneben können z.B. γ-Butyrolacton und Bernsteinsäureester enthalten sein. Sie werden bei der Reaktion nicht beeinflußt.

Anhand der Zusammensetzung des Cyclisierungsaustrags wird deutlich, daß bei der Umsetzung von 1,4-Butandiol enthaltenden Reaktionsmischungen zu THF an sauren Katalysatoren in Gegenwart weiterer Alkohole keine nennenswerte Bildung von Nebenprodukten, wie von Ethern durch intermolekulare Reaktion oder Olefinen, auftritt.

Der Cyclisierungsaustrag kann mit dem Fachmann bekannten Methoden destillativ aufgearbeitet werden. EP-B 0 485 484 beschreibt verschiedene Verfahren zur Gewinnung von THF aus Mischungen, die THF, einen oder mehrere niedrigsiedende Alkohole und Wasser enthalten. So kann die Gewinnung beispielsweise durch extraktive Destillation unter Zugabe einer weiteren Komponente wie 1,4-Butandiol, Wasser, Ethylenglykol und anderen erfolgen. EP-B 0 485 484 beschreibt weiterhin ein Verfahren zur Gewinnung von THF aus den erwähnten Mischungen, das zwei aufeinanderfolgende Destillationen, wobei die erste bei niedrigerem Druck

als die zweite durchgeführt wird, und eine zwischen den Destillationen durchgeführte Kondensation umfaßt. Das aus der zweiten Destillation gewonnene, an Nebenprodukten angereicherte Gemisch wird mit dem Strom der ersten Destillation wiederum kondensiert, und das in der zweiten Destillation gewonnene reine THF wird abgetrennt.

Besonders vorteilhaft ist, daß der vorhandene Alkohol wieder in eine vorhergehende Stufe, z.B. Veresterung von Maleinsäureanhydrid, zurückgeführt werden kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die erfindungsgemäße Umsetzung in einem Rohrreaktor durchgeführt. Als saure Katalysatoren werden γ-Al_2O_3 und/oder SiO_2 und/oder TiO_2, bevorzugt γ-Al_2O_3 eingesetzt. Es wird, sofern der Eduktstrom nicht bereits die erforderliche Temperatur aufweist, mittels einer Heizung aufgeheizt, so daß die Temperatur in der Katalysatorzone 50 bis 300°C, bevorzugt 65 bis 270°C, besonders bevorzugt 65 bis 240°C beträgt. Anschließend wird die 1,4-Butandiol enthaltende Reaktionsmischung (Zulauf), vorzugsweise der Hydrieraustrag aus der Hydrierung von Maleinsäurediestern, über den Sumpf des Reaktors zugefahren. Der Zulauf beträgt pro Liter Katalysator im allgemeinen zwischen 100 und 10000 ml/h, bevorzugt zwischen 200 und 2400 ml/h, besonders bevorzugt zwischen 500 und 2000 ml/h. Nach der Einstellung eines stationären Zustandes beträgt die Temperatur am Anfang der Katalysatorzone 50 bis 150°C, bevorzugt 65 bis 100°C, besonders bevorzugt ca. 70°C und in der Mitte 150 bis 300°C, bevorzugt 150 bis 250°C, besonders bevorzugt ca. 200°C. Je nach Temperatur- und Druckbedingungen verdampft der Produktstrom oder liegt in der Flüssigphase vor. Bei Temperaturen von 70°C am Anfang der Katalysatorzone und 200°C in der Mitte und Normaldruck verdampft der Produktstrom, so daß ein gasförmiger Reaktionsaustrag erhalten wird.

THF ist ein wichtiges Lösungsmittel für viele Hochpolymere und dient des weiteren zur Herstellung von Polytetramethylenglykol, das ein Zwischenprodukt bei der Herstellung von Polyurethanen und Spandexfasern ist.

Das nachfolgende Beispiel erläutert die Erfindung zusätzlich.

Beispiel

Die Prozentangaben sind durch Gaschromatographie ermittelte Gewichtsprozente (Methode mit innerem Standard).

Herstellung einer 1,4-Butandiol enthaltenden Reaktionsmischung (Zulauf)

Der Zulauf wurde durch Hydrierung von Maleinsäuredimethylester an einem Kupferchromit-Katalyastor in der Gasphase bei 60 bar und Temperaturen von 180 bis 190°C gewonnen. Er hatte die folgende Zusammensetzung (Gew.-%): 40,1% Methanol, 6,5 % THF, 0,6 % n-Butanol, 8,4 % γ-Butyrolacton, 37,9 % 1,4-Butandiol, 0,1 % 4-Hydroxybuttersäuremethylester, 2 % Bernsteinsäuredimethylester, 0,7 % 2-(4-Hydroxybutoxy)tetrahydrofuran sowie Wasser und mehrere weitere Verbindungen, deren Gehalte unter 0,1 % lagen.

Cyclisierung zu THF

In einen Rohrreaktor wurden 100 ml (ca. 63 g) saures γ-Al_2O_3 gefüllt (4 mm Stränge). Danach wurde mittels einer außenliegenden Heizung so aufgeheizt, daß die Temperatur in der mittleren Katalysatorzone 200°C betrug. Dann wurde der Zulauf (Zusammensetzung siehe oben) über den Sumpf des Reaktors zugefahren (50 ml/h). Nach 30 h stellte sich ein stationärer Zustand ein. Dabei betrug die Temperatur am Anfang der Katalysatorzone ca. 70°C, in der Mitte ca. 200°C. Am Anfang der Katalysatorzone verdampfte praktisch der gesamte Produktstrom, so daß nur ca. 5 % der Katalysatorzone mit Flüssigkeit benetzt waren. Im Reaktionsaustrag fanden sich 0,1 % Dimethylether, 39 % Methanol, 37,7 % THF, 0,5 % n-Butanol, 8,4 % γ-Butyrolacton, 0,2 % 1,4-Butandiol, 2,2 % Bernsteinsäuredimethylester sowie einige weitere Produkte, deren Gehalte unter 0,1 % lagen und Wasser. Die

einzelnen Gehalte der angegebenen Produkte schwankten leicht von Probe zu Probe, veränderten sich aber nicht wesentlich. Auch nicht, als der Zulauf auf 80, 120 und 240 ml/h gesteigert wurde. Insgesamt wurden 8 kg Feed zugefahren. Der Katalyastor zeigte auch am Ende der Versuchsfahrt keine Desaktivierungsanzeichen. Die Katalysatorstränge waren unverändert.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von THF durch Umsetzung einer 1,4-Butandiol enthaltenden Reaktionsmischung an einem sauren Katalyastor, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsmischung weitere von 1,4-Butandiol verschiedene Alkohole enthält und im wesentlichen wasserfrei ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionsmischung ein Hydrieraustrag der Hydrierung einer Verbindung ausgewählt aus Maleinsäure, Maleinsäuremonoestern, Maleinsäurediestern und Maleinsäureanhydrid und einem der bei der Hydrierung entstehenden Zwischenprodukte ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkohol ein einwertiger, aliphatischer C_{1-7}-Alkohol enthalten ist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als Alkohol Methanol, Ethanol, Propanol oder n-Butanol enthalten ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren mindestens ein Element der 4., 6., 13. oder 14. Gruppe des Periodensystems der Elemente enthalten.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren mindestens eine Verbindung ausgewählt aus γ-Al_2O_3 oder TiO_2 enthalten.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung an suspendierten Katalysatoren in der Flüssigphase oder an fest angeordneten Katalysatoren in der Gasphase durchgeführt wird.

8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die

Reaktionsmischung 15 bis 60 Gew.-% 1,4-Butandiol, 15 bis 50 Gew.-% weitere(n) Alkohole, bis zu 30 Gew.-% γ-Butyrolacton und/oder Bernsteinsäurediester, wobei dieser Anteil maximal die Hälfte des Butandiol-Anteils beträgt, und bis zu 30 Gew.-% THF enthält, und wobei weniger als 2 Gew.-% Wasser, bezogen auf die Summe aller anderen Komponenten als 100 Gew.-%, enthalten sind.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung in der Gasphase durchgeführt wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei einer Temperatur von 50 bis 300°C und in einem Druckbereich von 0,5 bis 80 bar durchgeführt wird.