

УДК 547.361:541.127

ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ 1,4-БУТАНДИОЛА ИЗ АЛЛИЛОВОГО СПИРТА И СИНТЕЗ-ГАЗА. КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ГИДРОФОРМИЛИРОВАНИЯ

Каверин В.В.

Научно-производственное объединение «Фармбытхим», Тула, e-mail: Walekaw_t@mail.ru

Изучены основные закономерности и условия протекания реакции гидроформилирования аллилового спирта, являющейся основной стадией в процессе получения 1,4-бутандиола с использованием оксосинтеза, на Rh-содержащей каталитической системе в интервале рабочих температур 25–130 °С и общем давлении окиси углерода и водорода 0,1–0,15 МПа. На основании полученных экспериментальных данных и предложенной схемы описания механизма последовательности стадий, построена кинетическая модель взаимодействия аллилового спирта с синтез-газом ($H_2 + CO$). При помощи кинетических выражений для скоростей по маршрутам реакции определены значения констант элементарных стадий, входящих в эти выражения, и энергии активации при различных температурах. Исследование кинетических закономерностей гидроформилирования аллилового спирта показали возможности интенсификации реакции и позволили сделать вывод о том, что лимитирующей стадией образования целевого продукта (2-окситетрагидрофурана) является стадия присоединения аллилового спирта к родиевому катализатору

Ключевые слова: аллиловый спирт, 1,4-бутандиол, гидроформилирование, кинетика

PROCESS FOR PRODUCING OF 1,4 – BUTANEDIOL FROM ALLYL ALCOHOL AND SYNTHESIS GAS. KINETIC ASPECTS OF HYDROFORMYLATION

Kaverin V.V.

Research and Production Association «Farmbytchim», Tula, e-mail: Walekaw_t@mail.ru

The main regularities and hydroformylation reaction conditions of allyl alcohol, which is the primary step in the preparation of 1,4-butanediol using the oxo synthesis on Rh-containing catalyst system in the operating temperature range 25–130 °C and a total pressure of carbon monoxide and hydrogen in 0, 1–0,15 MPa was studied. Based on the experimental data and the scheme describing the mechanism of steps the kinetic model of the interaction of allyl alcohol with synthesis gas ($H_2 + CO$) was suggested. Using the kinetic expressions for the rates on the routes of the reaction, the values of the constants of the elementary steps involved in these expressions and the energy of activation at different temperatures was determined. Study of kinetic patterns hydroformylation of allyl alcohol showed possible intensification of the reaction and lead to the conclusion that the rate-limiting stage of the formation of the desired product (2-oxytetrahydrofuran) is a step of addition the allyl alcohol to rhodium catalyst.

Keywords: allyl alcohol, 1,4-butanediol, hydroformylation, kinetics

Одним из наиболее важных мономеров, имеющим основополагающее значение для развития целого ряда отраслей в мире, является 1,4-бутандиол (1,4-БД). Он используется в производстве полиэфирных материалов и полиуретанов, полибутилентерефталата, поливинилпирролидона и специальных растворителей типа N-метилпирролидона [2].

По оценкам аналитиков [1, 3], мировой рынок потребления 1,4-бутандиола ежегодно растет. В США и Европе прирост составляет 4% в год, а в Азии, включая Китай, годовой рост превышает 10% в год. За последние годы темп роста потребления 1,4-БД превысил темп роста мирового производства на 15–25%. Такое положение привело к дефициту 1,4-БД и его производных на рынках Европы и Азии и к заметному росту цен. По данным ICIS, цены на продукт сегодня вышли на уровень в 2500–2700 евро за тонну. Снижения или стабилизации цен на 1,4-бутандиол в ближайшем будущем не предвидится. Превышение спроса над предложением, а также бурный рост цен обусловлены разными факторами. Кроме того, высокий уровень

спроса связан с растущим рынком потребления полибутилентерефталата (ПБТ), волокна спандекс, а также с открытием новых направлений использования инженерных пластиков. Так, для инновационного российского проекта компании «Макполимер» по выпуску ПБТ с применением нанокмппозитов потребуется не менее 50 тыс. т 1,4-бутандиола в год. В 2011 году мировые производственные мощности 1,4-БД приблизились к 2,5 млн т в год, а к 2014 году ожидается рост объема производства почти в 1,5 раза. Ведущим регионом производства 1,4-БД останется Азия, где львиную долю занимает Китай. Европа и США не намерены вводить новые мощности, однако на Ближнем Востоке намечается тенденция к расширению производства.

Наряду с основными способами производства 1,4-бутандиола из ацетилену и формальдегида по методу Реппе ~ 60% (фирмы Du Pont, BASF AG, GAF Corp и др.), а также гидрированием малеинового ангидрида и его производных (~25% – метод Дэви) фирма Davy Process Technology (DPT) и др., на мировой рынок вышла новая технология

получения 1,4-бутандиола с использованием оксосинтеза из аллилового спирта и синтез газа ($\text{CO} + \text{H}_2$). В свою очередь аллиловый спирт получают из пропилена, либо его окислением с последующей изомеризацией окиси пропилена (компания Arco и Lyondell), либо ацетоксилированием пропилена с последующим гидролизом аллилацетата в целевой продукт (компания Dairen).

В основе вышеуказанного процесса оксосинтеза лежит проведение гомогенного гидроформилирования аллилового спирта с последующей водной экстракцией альдегидов и гидрированием их до целевых продуктов. Технология процесса была разработана ранее в Японии компаниями Kuraray Co. Ltd. и Daicel Chemical Industries. Ltd [10, 11] и параллельно в России во ВНИПИМ МинХим-Пром СССР с участием ИНХС АН СССР [4]. В дальнейшем американские компании, сначала Arco Chemical Technology L.P., затем Lyondell Chemical Technology L.P., приобрели данную технологию получения 1,4-бутандиола и совершенствуют его производство [12–15].

Существуют и менее распространенные технологии получения 1,4-БД, в частности, ацетоксилирование бутанадиена на палладиевом катализаторе с последующим гидролизом ацетата (компания Mitsubishi) и одна из новых разработок (компания Du Pont) с использованием для производства 1,4-БД янтарной кислоты, полученной биологическим путем.

Цель работы – изучение основных кинетических закономерностей реакции гидроформилирования аллилового спирта с использованием гомогенного Rh-катализатора.

Материалы и методы исследования

Катализатор гидроформилирования $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ синтезировали по методике [7], трифенилфосфин производства фирмы «Merck» использовали без дополнительной очистки, аллиловый спирт брали свежеперегнанный в токе аргона. ГЖХ-анализ проводили на приборе «Цвет-102» с пламенно-ионизационным детектором на составных колонках ПЭГ-20М на хроматоне N-AW и апиезон-L на хроматоне N-AW с диметилловым эфиром диэтиленгликоля (диглим) в качестве внутреннего стандарта.

Кинетические исследования проводились на установке оксосинтеза в металлическом реакторе

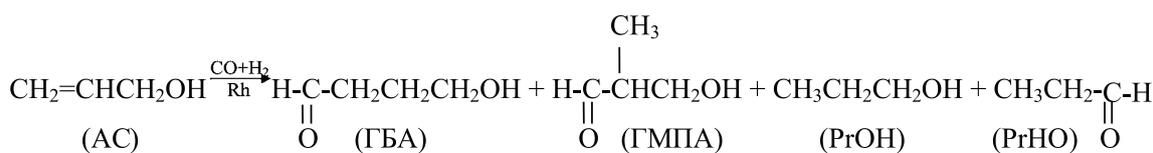
объемом 30 мл с пробоотборником и электромагнитной мешалкой возвратно-поступательного типа (скорость перемешивания от 120 до 240 ударов в минуту). Общая методика проведения реакций: раствор 0,05 г (2,7 ммоль/л) $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ и 0,21 г (40,0 ммоль/л) PPh_3 с 1 мл (0,735 моль/л) АС в 20 мл толуола выдерживали при нагревании в заданных условиях и компенсации постоянного давления синтез-газа определенного состава в течение 1,5 часа. Протекание реакции фиксировалось по поглощению синтез-газа, анализ продуктов и контроль за ходом реакции осуществлялся методом ГЖХ, для чего из реактора с интервалом в 10 мин отбирались пробы на ГЖХ-анализ.

Результаты исследования и их обсуждение

Использование гомогенных катализаторов на основе родия в процессах оксосинтеза имеет преимущество по сравнению с кобальтовыми и гетерогенными катализаторами, т.к. позволяет осуществлять процесс в более мягких условиях с высокой активностью и селективностью, что перспективно с точки зрения экономии энергосырьевых ресурсов. Температура и перемешивание реакционной смеси лучше контролируются, концентрации катализатора и лигандов регулируются значительно легче, т.е. появляется хорошая возможность применения современных автоматических систем управления процессом.

Для отработки и оптимизации условий получения 1,4-бутандиола из аллилового спирта и синтез-газа на опытном заводе ВНИПИМ (г. Тула) было создано опытное производство 1,4-БД (производительность ~ 15–30 т/год), включающее комплекс модельных и опытных установок и отработаны все стадии технологического процесса получения целевого продукта с выделением альдегидов водной экстракцией, гидрированием и ректификацией целевых продуктов в периодическом и непрерывном режимах, проведено сопоставление полученных собственных экспериментальных данных с имеющимися литературными и патентными данными.

Основной и наиболее важной стадией процесса является реакция гидроформилирования, т.е. взаимодействие аллилового спирта с синтез-газом ($\text{CO} + \text{H}_2$) в присутствии Rh-катализатора и лигандных добавок на основе соединений фосфора.



Поэтому для изучения влияния наиболее важных параметров реакции (температура, давление и состав синтез-газа, концентрация катализатора и подаваемого

АС) были проведены научно-исследовательские работы на лабораторной установке оксосинтеза в рабочих интервалах: $t = 25\text{--}130^\circ\text{C}$, $P_{\text{общ}} = 0,1\text{--}1,5 \text{ МПа}$,

$C_{Rh} = 1,6-6,5$ ммоль/л и изучены в этих условиях основные кинетические закономерности гидроформилирования аллилового спирта с использованием каталитической системы, включающей $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ и 15-кратный избыток PPh_3 .

При исследовании зависимости скорости образования основных продуктов химической реакции: 4-гидроксибутиральдегида (ГБА), 2-метил-1,3-гидроксипропионового альдегида (ГМПА) и побочных: пропилового спирта (PrOH) и пропионового альдегида (PrHO) от давления в интервале 0,6–1,2 МПа было установлено, что увеличение давления выше 0,6 МПа не приводит к изменению выхода и селективности продуктов, а скорость реакции увеличивается лишь незначительно, что согласуется с общими представлениями об увеличении скорости реакций, протекающих по мономолекулярному механизму при увеличении давления.

При исследовании изменения состава синтез-газа ($\text{CO} + \text{H}_2$) от 1:1 до 1:3 были установлены следующие закономерности. С увеличением содержания H_2 в синтез-газе увеличивается доля побочных продуктов изомеризации и гидрирования, что приводит к увеличению содержания PrHO и PrOH. Вследствие этого происходит небольшое уменьшение общего выхода оксиальдегидов (ГБА и ГМПА), однако при этом в три раза повышается селективность реакции по ГБА. Вместе с тем при повышении парциального давления H_2 в смеси происходит незначительное снижение скорости реакции, тогда как при уменьшении парциального давления H_2 , при соотношении ($\text{CO}:\text{H}_2$) от 2:1 до 3:1 реакция практически не идет.

При увеличении концентрации катализатора от 1,6 до 5,4 ммоль/л происходит значительное (в несколько раз) увеличение скорости реакции, тогда как выход продуктов и селективность практически не изменяются.

Наконец, при исследовании влияния изменения температуры в интервале от 65 до 120 °С оказалось, что скорость реакции возрастает с ростом температуры, причем происходит это не равномерно, а скачкообразно: при увеличении температуры до 75 °С происходит значительное увеличение скорости реакции, затем при 75–85 °С скорость находится на одном уровне и, наконец, при дальнейшем увеличении температуры до 90 °С опять происходит существенное ускорение реакции.

Дальнейшее повышение температуры малоэффективно, так как не приводит к заметному ускорению реакции, однако

происходит увеличение доли побочных процессов: изомеризации АС в PrHO, дегидратации ГМПА в метакролеин (МА), образованию из оксиальдегидов вторичных продуктов конденсации и дезактивации родиевого катализатора.

Также было установлено, что при повышении температуры до 100 °С конверсия АС количественная, но при дальнейшем увеличении температуры до 110 и 120 °С при загрузке 15%, масс часть аллилового спирта остается непрореагировавшей в реакционной смеси по окончании реакции. Возможно, это происходит в результате снижения концентрации активного Rh-катализатора из-за резкого повышения его скорости дезактивации, которая начинает сравниться со скоростью гидроформилирования.

Наблюдаемое увеличение селективности по 2-окситетрагидрофурану(2-ОТГФ), в который переходит альдегид нормального строения(ГБА) в условиях реакции, при температуре выше 90 °С явление кажущееся, что связано с дегидратацией ГМПА в метакролеин, искажающее общую картину соотношения н/изо продуктов.

Для описания механизма реакции гидроформилирования аллилового спирта на основании полученных экспериментальных данных с учетом известных мнений [5–6 и 8–9] была принята следующая схема, приведенная на рисунке.

В основу кинетической модели был положен вышеуказанный механизм, согласно которому реакции соответствует следующая последовательность стадий.

Равновесие стадии (9) сдвинуто в сторону диссоциации комплекса A^* , поэтому в первом приближении можно принять $A^* = 0$.

Брутто-реакции, соответствующие этим пяти маршрутам реакции имеют следующий вид:

1. $\text{AC} + \text{H}_2 + \text{CO} \xrightarrow{W_1} P_1$.
2. $\text{AC} + \text{H}_2 \xrightarrow{W_4} \text{Pr OH}$.
3. $\text{AC} + \text{H}_2 \xrightarrow{W_5} \text{Pr OH}$.
4. $\text{AC} + \text{H}_2 \xrightarrow{W_3} \text{Pr HO}$.
5. $\text{AC} + \text{H}_2 + \text{CO} \xrightarrow{W_2} P_2$.

Реакции по маршрутам 1 и 5 представляют собой гидроформилирование аллилового спирта с образованием оксиальдегидов н- и изостроения. Реакции 2 и 3 представляют гидрирование аллилового спирта, протекающее по двум маршрутам. Реакция 4 – изомеризация аллилового спирта.

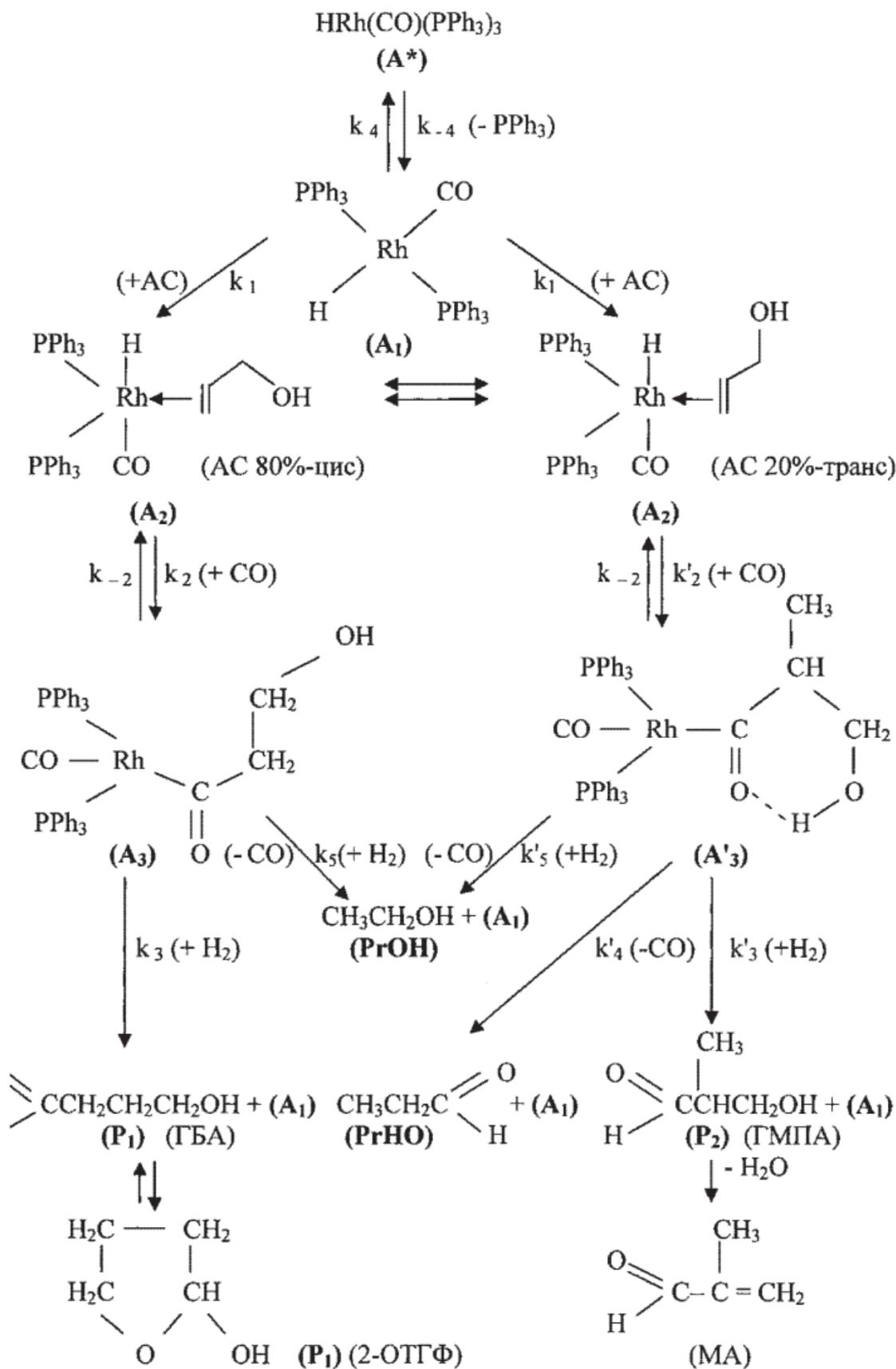


Схема механизма реакции гидроформилирования аллилового спирта

Таблица 1

Последовательность стадий и маршрутов реакций

№ п/п	Стадия реакции	Маршруты реакций				
		I	II	III	IV	V
1	$AC + A_1 \xrightarrow{k_1} A_2$	I	I	I	I	I
2	$A_2 + CO \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} A_3$	I	I	0	0	0
3	$A_3 + H_2 \xrightarrow{k_3} A_1 + P_1$	I	0	0	0	0
4	$A_3 + H_2 \xrightarrow{k_5} A_1 + CO + Pr OH$	0	I	0	0	0
5	$A_2 + CO \xrightleftharpoons[k'_{-2}]{k'_2} A'_3$	0	0	I	I	I
6	$A'_3 \xrightarrow{k'_4} A_1 + CO + ПА$	0	0	0	I	0
7	$A'_3 + H_2 \xrightarrow{k'_5} A_1 + CO + PrOH$	0	0	I	0	0
8	$A'_3 + H_2 \xrightarrow{k'_3} P_2 + A_1$	0	0	0	0	I
9	$A_1 + Ph_3 P \xrightleftharpoons[k_{-4}]{k_4} A^*$					

Кинетические выражения для скоростей по маршрутам реакции были получены из принципа квазистационарности каталитиче-

ских комплексов и общего баланса по катализатору. В результате получены следующие выражения для скоростей по маршрутам:

$$\begin{aligned}
 W_1 &= k_1 k_2 k_3 [H_2] [CO] J k_0 / [CO] [(k_2 + k'_2) h_1 - k_2 k_{-2} - k'_2 k'_{-2} h_1 / h_2] + \\
 &\quad + (k_2 + k'_2 h_1 / h_2) k_1 [CO] J + k_1 J h_1; \\
 W_2 &= k_1 k'_2 k'_3 [H_2] [CO] J k_0 / [CO] [(k_2 + k'_2) h_2 - k_2 k_{-2} h_1 / h_2 - k'_2 k'_{-2}] + \\
 &\quad + (k'_2 + k_2 h_2 / h_1) k_1 [CO] J + k_1 J h_2; \\
 W_3 &= k'_4 k_1 k'_2 [CO] J k_0 / [CO] [(k_2 + k'_2) h_2 - k_2 k_{-2} h_2 / h_1 - k'_2 k'_{-2}] + \\
 &\quad + (k'_2 + k_2 h_2 / h_1) k_1 [CO] J + k_2 J h_2; \\
 W_4 &= k_5 k_1 k_2 [H_2] [CO] J k_0 / [CO] [(k_2 + k'_2) h_1 - k_2 k_{-2} - k'_2 k'_{-2} h_1 / h_2] + \\
 &\quad + (k_2 + k'_2 h_1 / h_2) k_1 [CO] J + k_1 J h_1; \\
 W_5 &= k'_5 k_1 k'_2 [H_2] [CO] J k_0 / [CO] [(k_2 + k'_2) h_2 - k_2 k_{-2} h_2 / h_1 - k'_2 k'_{-2}] + \\
 &\quad + (k'_2 + k_2 h_2 / h_1) k_1 [CO] J + k_1 J h_2,
 \end{aligned}$$

где $h_1 = k_{-2} + k_3 [H_2] + k_5 [H_2]$; $h_2 = k'_4 + k'_{-2} + k'_3 [H_2] + k'_5 [H_2]$;

J – концентрация AC; $[H_2]$, $[CO]$ – концентрации H_2 и CO в жидкой фазе; k_0 – исходная концентрация катализатора.

Из кинетических выражений следует, что все скорости имеют первый порядок по катализатору и дробные – по концентрации AC, H_2 и CO, причем эти порядки изменяются в течение реакции в пределах 0–1, что подтверждается полученными экспериментальными данными.

Решением обратной кинетической задачи были определены константы элементар-

ных стадий, входящих в выражения для скоростей. Значения констант для различных температур приведены в табл. 2.

Были проведены теоретические расчеты измерения концентраций аллилового спирта и оксиальдегидов, эти данные сравнивались с экспериментальными значениями изменения концентраций этих веществ для различных условий гидроформилирования. При этом было установлено, что относительная ошибка теоретического описания экспериментальных данных не превышает 20%.

Таблица 2

Значения кинетических параметров, энергий активации и предэкспоненциальных множителей

T, °C	k_1	k_2	k_{-2}	k_3	k'_2	k'_{-2}	k'_3	k'_4	k_5	k'_5
	$\frac{\text{л} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}$	$\frac{\text{л} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}$	$\frac{1}{\text{мин}}$	$\frac{\text{л} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}$	$\frac{\text{л} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}$	$\frac{1}{\text{мин}}$	$\frac{\text{л} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}$	$\frac{1}{\text{мин}}$	$\frac{\text{л} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}$	$\frac{\text{л} \cdot \text{л}}{\text{моль} \cdot \text{мин}}$
65	44,8	4283	0,48	6757	2033	2,0	3054	44,4	704,4	101,3
75	111,3	4688	1,38	22270	2100	5,5	5414	88,7	2918	242
85	141	4944	3,25	28230	2424	12,1	8449	158	5000	498
95	227	22780	10,0	55200	8804	22,4	25150	399	8776	908
$E_{\text{акт}}^{\circ}$ ккал/ моль	12,6	12,3	24,5	16,2	11,0	19,8	16,6	17,6	20,1	18,0
$\ln K_0$	22,8	26,4	35,9	33,2	23,8	30,3	32,7	30,1	36,8	31,6

Заключение и выводы

Из полученных данных следует, что лимитирующей стадией образования целевого продукта (2-окситетрагидрофурана) является стадия присоединения аллилового спирта (k_1), тогда как стадии гидрирования и карбонилирования протекают со значительно более высокими соизмеримыми скоростями. К тому же, константы скоростей обратных реакций (k_{-2} и k'_{-2}) значительно меньше соответствующих констант скоростей прямых реакций (k_2 и k'_2). Поэтому обратимостью указанных стадий можно пренебречь, и рассмотренный механизм носит существенно необратимый характер.

Таким образом, из наиболее важных технологических параметров (P, T, °C, $C_{\text{кат}}$ и др.) наибольшее влияние на гидроформилирование аллилового спирта оказывают температура, состав синтез-газа и концентрация катализатора. Повышение температуры до 90 °C приводит к заметному ускорению реакции, однако при $T > 80$ °C начинается дезактивация катализатора, поэтому повышение температуры выше 80 °C нежелательно. Увеличение концентрации катализатора также ускоряет реакцию, но использование больших количеств Rh-соединений нежелательно из-за экономической целесообразности. На селективность реакции оказывает влияние прежде всего состав синтез-газа, с увеличением содержания H_2 в смеси увеличивается селективность по 2-ОТГФ, однако при этом увеличивается и степень изомеризации и гидрирования аллилового спирта, поэто-

му лучше использовать синтез-газ состава $H_2/CO = (1:1) \sim (2:1)$.

Давление не оказывает принципиального влияния на ход реакции, поэтому с целью упрощения аппаратного оформления процесса нецелесообразно применять давление выше 0,6 МПа.

Установленные на основании экспериментальных данных кинетические закономерности позволили определить возможные направления интенсификации процесса гидроформилирования аллилового спирта, включающие необходимость исследования влияния роли аллилового спирта и гидродинамических параметров колонных аппаратов реакторного узла на опытном заводе. Кроме того, показано, что существенное влияние на протекание реакции могут оказывать факторы, способствующие образованию побочных продуктов и дезактивации Rh-катализатора.

Список литературы

1. Балов А., Станишевский М. Бутандиол и его производные: аналит. обзор, сент. 2011 / The Chemical Journal // Химический журнал. – 2011. – №9.
2. Каверин В.В. Производство 1,4-бутандиола: информ. обзор, 1987 / Сер. Производство мономеров. – М.: НИИТЭ-ХИМ, 1987. – 46 с.
3. Перспективы мирового спроса на 1,4-бутандиол: отрасл. обзор, февр. 2009 / АКПР, Сер. Химия и нефтепереработка. – М., 2009. – 32 с.
4. Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров: учеб. пособие. – М.: Наука: МАИК – Наука/Интерпериодика, 2002. – 696 с. – С. 397.
5. Abatjoglou A. G., Bryant D. R. // Arab. J. Sci. Eng. – 1985. – Vol. 10, № 4. – P. 427–436.

6. Arau S., Saito T., Matsunaga H., Tsutsumi, Y. // *Toyo Soda Kenkyu Hokoku*. – 1981. – Vol. 25. – № 1. pp. 3–12.
 7. Day A.C., Nabney J., Scott A.I. // *J. Chem.Soc.* – 1961. – P. 4067.
 8. Deshpande R.M., Chaudhari R.V. // *J. Catal.* – 1989. – Vol. 115. – №. 2. –P. 326–336.
 9. De Munk N.A., Notenboom P.A. // De Leur J.E. and Scholten J.J.F., *J. Mol. Catal.* – 1981. – № 11. – P. 233–246.
 10. Патент Японии № 53 – 19563, 21.06.1978.
 11. Патент Японии № 60 – 6630, 14.01.1985.
 12. Патент США № US 6,225,509 B1, 01.05.2001.
 13. Патент США № US 7,271,295 B1, 18.09.2007.
 14. Патент США № US 7,612,241 B1, 03.11.2009.
 15. Патент США № US 7,790,932 B1, 09.10.2010.

5. Abatjoglou A.G., Bryant D. R., *Arab. J. Sci, Eng.*, 1985. Vol. 10, no. 4. pp. 427–436.
 6. Arau S., Saito T., Matsunaga H., Tsutsumi, Y., *Toyo Soda Kenkyu Hokoku*, 1981. Vol. 25, no. 1. pp. 3–12.
 7. Day A.C., Nabney J., Scott A.I., *J. Chem.Soc.*, 1961. p. 4067.
 8. Deshpande R. M., Chaudhari R.V., *J. Catal.*, 1989. Vol. 115, no. 2. pp. 326–336.
 9. De Munk N. A., Notenboom P. A., De Leur J. E. and Scholten J. J. F., *J. Mol. Catal.*, 1981. no. 11. pp. 233–246.
 10. Japan Patent no. 53 – 19563, 21.06.1978.
 11. Japan Patent no. 60 – 6630, 14.01.1985.
 12. US Patent no. 6,225,509 B1, 01.05.2001.
 13. US Patent no. 7,271,295 B1, 18.09.2007.
 14. US Patent no. 7,612,241 B1, 03.11.2009.
 15. US Patent no. 7,790,932 B1, 09.10.2010.

References

1. Balov A., Stanishevsky M. Buthandiol and its derivatives: analytic review, Sept. 2011 / *The Chemical Journal* 2011. no. 9.
 2. Kaverin V.V. 1,4-butanediol production: inf.review, 1987 / Ser. Monomer production. M. NIITECHIM, 1987. 46 p.
 3. Outlook of world demand for 1,4-butanediol: branch review, Feb. 2009 / *AKPR, Ser. Chemistry and Processing*, M., 2009, 32 p.
 4. Platte N.A., Slivinsky E.V. Foundations: of Monomer Chemistry and Technology: educational supplies M., Nauka: MAIK Nauka / Interperiodika. 2002, 696 p. pp. 397.

Рецензенты:

Вулах Е.Л., д.х.н., профессор, генеральный директор ООО «Фенил», г. Тула;
 Шахкельдян И.В., д.х.н., профессор, декан факультета естественных наук, ФГБОУ ВПО «Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого», г. Тула.

Работа поступила в редакцию 19.07.2013.