(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)特許出願公表番号
特表2004-507516
(P2004-507516A)
(43)公表日　平成16年3月11日(2004.3.11)

(51)Int.Cl.[7]	F I		テーマコード（参考）
C07C 29/149	C07C 29/149		4C037
C07C 31/20	C07C 31/20	B	4H006
C07D 307/33	C07D 307/32	F	4H039
// C07B 61/00	C07B 61/00	300	

審査請求 未請求　予備審査請求 有　（全 28 頁）

(21)出願番号　特願2002-523434(P2002-523434)
(86)(22)出願日　平成13年8月27日(2001.8.27)
(85)翻訳文提出日　平成15年2月6日(2003.2.6)
(86)国際出願番号　PCT/US2001/026765
(87)国際公開番号　WO2002/018316
(87)国際公開日　平成14年3月7日(2002.3.7)
(31)優先権主張番号　09/651,526
(32)優先日　平成12年8月29日(2000.8.29)
(33)優先権主張国　米国(US)

(71)出願人　599076837
ザ・スタンダード・オイル・カンパニー
アメリカ合衆国６０６０１イリノイ州シカゴ、イースト・ランドルフ・ドライブ２００
(74)代理人　100089705
弁理士　社本　一夫
(74)代理人　100076691
弁理士　増井　忠弐
(74)代理人　100075270
弁理士　小林　泰
(74)代理人　100080137
弁理士　千葉　昭男
(74)代理人　100096013
弁理士　富田　博行

最終頁に続く

(54)【発明の名称】マレイン酸の１，４－ブタンジオールへの水素添加のための２ステージ方法

(57)【要約】
マレイン酸をγ－ブチロラクトン、１，４－ブタンジオール及び／又はテトラヒドロフランに転化するプロセスにおいて、マレイン酸を含む供給流を第１の水素添加ゾーン内で水素添加して、琥珀酸及び未反応水素を含む反応生成物を生成させる。この反応生成物は、次いで第２の水素添加ゾーンに供給され、ここで琥珀酸は１，４－ブタンジオールに転化され、マレイン酸を含む供給流の温度及び第１の水素添加ゾーンの温度は、供給流中のマレイン酸の温度及び第１の水素添加ゾーン内の温度が約１３０℃を越えないように制御され、こうして、マレイン酸の腐食効果を最小化し、反応器寿命を長期化し、全体のプロセス経済を改良する。

【特許請求の範囲】
【請求項１】
γ－ブチロラクトン、１，４－ブタンジオール及びテトラヒドロフランの少なくとも１種の製造方法であって、
（Ａ）直列に連結された第１の水素添加ゾーン及び第２の水素添加ゾーンと、
（Ｂ）第１の水素添加ゾーンに、マレイン酸含有供給流を供給する工程と、
（Ｃ）第１の水素添加ゾーン内で、マレイン酸供給原料と水素とを触媒と接触させて反応させ、琥珀酸を含む反応生成物を生成させる工程と、
（Ｄ）第２の水素添加ゾーンに、第１の水素添加ゾーンの反応生成物を供給する工程と、
（Ｅ）第２の水素添加ゾーン内で、第１の水素添加ゾーンからの反応生成物と水素とを触媒と接触させて、γ－ブチロラクトン、１，４－ブタンジオール及びテトラヒドロフランの少なくとも１種を含む生成物流を生成させる工程と、を含み、
マレイン酸含有供給流の温度及び第１の水素添加ゾーンの温度を、供給流中のマレイン酸の温度及び第１の水素添加ゾーンの温度が約１３０℃を越えないように制御する方法。
【請求項２】
前記マレイン酸含有供給流の温度及び第１の水素添加ゾーンの温度を、供給流中のマレイン酸の温度及び第１の水素添加ゾーンの温度が約１２０℃を越えないように制御する請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記マレイン酸含有供給流の温度及び第１の水素添加ゾーンの温度を、供給流中のマレイン酸の温度及び第１の水素添加ゾーンの温度が約１００℃を越えないように制御する請求項１に記載の方法。
【請求項４】
前記第１の水素添加ゾーンからの反応生成物を第２の水素添加ゾーンに供給する前に、第１の水素添加ゾーンからの反応生成物に熱を加えて、反応生成物を約１３０℃を越える温度まで上昇させる請求項１に記載の方法。
【請求項５】
前記第１の水素添加ゾーンからの反応生成物を第２の水素添加ゾーンに供給する前に、第１の水素添加ゾーンからの反応生成物に熱を加えて、反応生成物を約１３０℃～約１８０℃の温度に上昇させる請求項１に記載の方法。
【請求項６】
前記供給流は、マレイン酸及び少なくとも１種の他の水素添加可能な前駆体を含む請求項１に記載の方法。
【請求項７】
前記水素添加可能な前駆体は、無水マレイン酸、琥珀酸、無水琥珀酸、琥珀酸エステル、マレイン酸エステル又はγ－ブチロラクトンの少なくとも１種である請求項６に記載の方法。
【請求項８】
プロセスに供給される水素対マレイン酸の比率は、約５：１～約１０００：１の間である請求項１に記載の方法。
【請求項９】
各前記水素添加ゾーン内の運転圧力は、独立に、約６５～３００ａｔｍの間である請求項１に記載の方法。
【請求項１０】
各前記水素添加ゾーン内の運転圧力は、独立に、約１００～約２７０ａｔｍの間である請求項１に記載の方法。
【請求項１１】
各前記水素添加ゾーン内の接触時間は、独立に、約０．１分～２０時間の間である請求項１に記載の方法。
【請求項１２】

γ－ブチロラクトン、１，４－ブタンジオール及びテトラヒドロフランの少なくとも１種の製造方法であって、
（Ａ）直列に連結されている第１の水素添加ゾーン及び第２の水素添加ゾーンと、
（Ｂ）第１の水素添加ゾーンに、約７０℃～約１２０℃の入口温度にて、マレイン酸含有供給流を供給する工程と、
（Ｃ）第１の水素添加ゾーン内で、マレイン酸供給原料と水素とを触媒と接触させて反応させ、琥珀酸を含む反応生成物を生成させる工程と、
（Ｄ）第２の水素添加ゾーンに、約１３０℃～約１８０℃の入口温度にて、第１の水素添加ゾーンの反応生成物を供給する工程と、
（Ｅ）第２の水素添加ゾーン内で、第１の水素添加ゾーンからの反応生成物と水素とを触媒と接触させて反応させ、γ－ブチロラクトン、１，４－ブタンジオール及びテトラヒドロフランの少なくとも１種を含む生成物流を生成させる工程と、
を含む方法。
【請求項１３】
γ－ブチロラクトン、１，４－ブタンジオール及びテトラヒドロフランの少なくとも１種の製造方法であって、
（Ａ）直列に連結されている第１の水素添加ゾーン及び第２の水素添加ゾーンであって、各水素添加ゾーンは、独立に、ＶＩＩＩ群貴金属を含む触媒を含む水素添加ゾーンと、
（Ｂ）第１の水素添加ゾーンに、約７０℃～約１２０℃の入口温度にて、マレイン酸を含む供給流を供給する工程と、
（Ｃ）第１の水素添加ゾーン内で、マレイン酸供給原料と水素とを触媒と接触させて反応させて、琥珀酸及び未反応水素を含む反応生成物を生成させる工程と、
（Ｄ）第２の水素添加ゾーンに、約１３０℃～約１８０℃の入口温度にて、第１の水素添加ゾーンの反応生成物を供給する工程と、
（Ｅ）第２の水素添加ゾーン内で、第１の水素添加ゾーンからの反応生成物と水素とを触媒と接触させて、１，４－ブタンジオールを含む生成物流を生成させる工程と、
を含む方法。
【請求項１４】
前記第１の水素添加ゾーン及び第２の水素添加ゾーン内の触媒としてのＶＩＩＩ群貴金属は、独立に、パラジウム、白金、ロジウム及びルテニウムからなる群より選択される請求項１３に記載の方法。
【請求項１５】
前記第１の水素添加ゾーン内の触媒及び前記第２の水素添加ゾーン内の触媒は、それぞれパラジウムを含む請求項１３に記載の方法。
【請求項１６】
前記第１の水素添加ゾーン内の触媒は、カーボン担体上のパラジウムであり、前記第２の水素添加ゾーン内の触媒は、カーボン担体上のパラジウム、レニウム及び銀を含む請求項１３に記載の方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、マレイン酸の１，４－ブタンジオール、場合によってはγ－ブチロラクトン及び／又はテトラヒドロフランへの水素添加方法に関する。この方法において、プロセス設備の腐食（例えば、水素添加反応器及びその内部）は、２つの水素添加ゾーンを用いることにより、及び第１の水素添加反応ゾーンの温度を反応器内部でのマレイン酸の温度が約１３０℃を越えないようにさらに制御することにより、最小化される。
【０００２】
【従来技術の記載】
１，４－ブタンジオールは、多くの用途に用いられる市販品である、例えば、１，４－ブタンジオールは、ポリブチレンテレフタレート及び反応射出成形（ＲＩＭ）ウレタンの製

造に用いられる。
【０００３】
１，４－ブタンジオールは、マレイン酸、無水マレイン酸及び同様の水素添加可能な化合物の触媒水素添加により得られることが知られている。このようなプロセスにおいて、水性マレイン酸を水素と一緒に、固定床触媒を含む反応器に供給する。次いで、１，４－ブタンジオール、テトラヒドロフラン及びγ－ブチロラクトンを含む反応生成物を慣用の手段により回収して精製する。
【０００４】
部分的に、本発明は、１，４－ブタンジオール製造のための２個の反応ゾーンスキームに関する。米国特許Ｕ．Ｓ．４，５８４，４１９は、第２のゾーンの温度が第１のゾーンの温度よりも低い連続運転を行う２個の水素添加ゾーンを用いるジアルキルエステルの１，４－ブタンジオールへの水素添加方法を教示する。米国特許Ｕ．Ｓ．Ｐａｔｅｎｔ６，００８，３８４は、カーボン上のバイメタリック（Ｒｕ及びＲｅ）触媒を用い、第１ステージからの流出物が第２ステージに導入される前に有意に冷却されるマレイン酸の２ステージ水素添加方法を教示する。米国特許Ｕ．Ｓ．Ｐａｔｅｎｔ５，１９６，６０２は、各水素添加ステージに異なる水素添加触媒を用いることを特徴とする連続的に運転される２ステージプロセスでの無水マレイン酸及び／又はマレイン酸の１，４－ブタンジオールへの水素添加方法を教示する。
【０００５】
特に、本発明は、正確に且つ経済的に反応を含み商業的に有用なプロセスを得るように、マレイン酸供給原料が１，４－ブタンジオールに、及び場合によっては他の生成物に水素添加される態様に関する。マレイン酸を１，４－ブタンジオールに水素添加させるために、高められた温度が用いられる。例えば、米国特許Ｕ．Ｓ．Ｐａｔｅｎｔ６，００８，３８４は、１６０℃～２５０℃の間の温度で、マレイン酸を１，４－ブタンジオールに有利に水素添加させることを教示する。しかし、これらの温度にて、マレイン酸は、非常に腐食性であることが観察されている。このような条件は、特別の冶金及び／又は他のコストがかかる構成材料を用いたとしても、プロセス設備（例えば、水素添加反応器、内部構成要素及び補助構成要素）の寿命を短縮させる。いずれにしても、商業的なプラント設計、調達、構築、運転及び維持においてマレイン酸の腐食性をいかに取り扱うかが、マレイン酸－１，４－ブタンジオール化学プラントのプロセス経済性及び商業的な実行可能性における主要な問題である。
【０００６】
本発明の目的は、マレイン酸供給原料の腐食効果を低減する反応器システム構成及び反応温度プロファイルを提供することにある。
【０００７】
【発明の概要】
本発明は、１，４－ブタンジオール、テトラヒドロフラン及びγ－ブチロラクトンの少なくとも１種へのマレイン酸の転化方法（二次的な副産物、例えばｎ－ブタノールを特に問題とすることなく）であり、
（Ａ）直列に連結された第１の水素添加ゾーン及び第２の水素添加ゾーンと、
（Ｂ）第１の水素添加ゾーンに、マレイン酸含有供給流を供給する工程と、
（Ｃ）第１の水素添加ゾーン内で、マレイン酸供給原料と水素とを触媒と接触させて、反応させ、琥珀酸を含む反応生成物を生成させる工程と、
（Ｄ）第２の水素添加ゾーンに、第１の水素添加ゾーンからの反応生成物を供給する工程と、
（Ｅ）第２の水素添加ゾーン内で、第１の水素添加ゾーンからの反応生成物と水素とを触媒と接触させて、反応させ、γ－ブチロラクトン、１，４－ブタンジオール及びテトラヒドロフランの少なくとも１種を含む生成物流を生成させる工程と、を含み、供給流中のマレイン酸及び第１の水素添加ゾーンのの温度が約１３０℃を越えないように、マレイン酸含有供給原料の温度及び第１の水素添加ゾーンの温度を制御し、こうして、マレイン酸の

腐食効果を最小化して、プロセス設備（例えば、水素添加反応器及びその内部並びに補助構成部品）の寿命を長期化させて、プロセス全体の経済性を改良する。

【０００８】

別の実施形態において、本発明は、１，４－ブタンジオール、テトラヒドロフラン及びγ－ブチロラクトンの少なくとも１種の製造方法である（二次的な副産物、例えばｎ－ブタノールを特に問題にすることなく）。本方法は、

（Ａ）直列に連結された第１の水素添加ゾーン及び第２の水素添加ゾーンであって、各水素添加ゾーンは独立に水素添加触媒を含む第１の水素添加ゾーン及び第２の水素添加ゾーンと、

（Ｂ）第１の水素添加ゾーンに、約７０℃～約１２０℃の入口温度にて、マレイン酸を含む供給流を供給する工程と、

（Ｃ）第１の水素添加ゾーン内で、供給流と水素とを反応させて、琥珀酸及び未反応水素を含む反応生成物を生成させる工程と、

（Ｄ）第２の水素添加ゾーンに、約１３０℃～約１８０℃の入口温度にて、第１の水素添加ゾーンからの反応生成物を供給する工程と、

（Ｅ）第２の水素添加ゾーン内で、第１の水素添加ゾーンの反応生成物と水素とを反応させて、１，４－ブタンジオール、テトラヒドロフラン及びγ－ブチロラクトンの少なくとも１種を含む生成物流を生成させる工程と、

を含む。

【０００９】

本発明の別の実施形態において、反応生成物を第２の水素添加ゾーンに供給する前に、第１の水素添加ゾーンからの反応生成物に熱を加えて、第１の水素添加ゾーンの反応生成物の温度を約１３０℃の温度まで上昇させる。

【００１０】

【発明の詳細な記載】

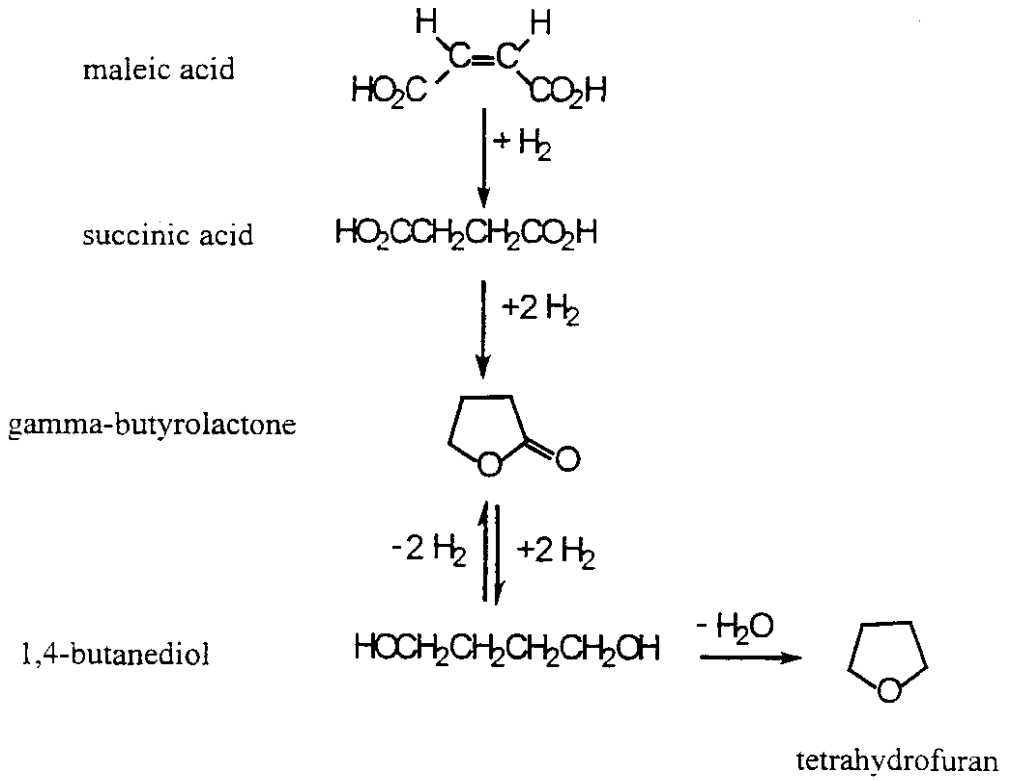
本発明は、１，４－ブタンジオール、テトラヒドロフラン及びγ－ブチロラクトンの少なくとも１種に、マレイン酸を水素添加する方法である。典型的には、この反応は、単一の水素添加反応器システムで行われる。しかし、マレイン酸は反応温度にて非常に腐食性であるので、慣用の材料（例えば、炭素鋼）製の反応器内では顕著な腐食が見られる。

【００１１】

理論的に結びつけようとするものではないが、マレイン酸の１，４－ブタンジオールへの反応は、下記

【００１２】

【化１】



【００１３】
のように少なくとも２種の中間体を経由して進行する。さらに加工することなく、γ－ブチロラクトン、１，４－ブタンジオール及びテトラヒドロフランは反応生成物であり、水素及び／又は水の添加／置換によりある生成物は別の生成物に転化する。さらに、第２の水素添加ゾーンの運転パラメータを調整することにより、生成物スレートを変えて、種々の比率の１，４－ブタンジオール、テトラヒドロフラン及びγ－ブチロラクトンを製造してもよい。典型的には、１，４－ブタンジオールが本発明の好ましい生成物である。

【００１４】
前述したように、約１４０℃を越える温度で、マレイン酸は非常に腐食性であることが観察されている。さらに、（ｉ）マレイン酸の琥珀酸への水素添加は、琥珀酸の１，４－ブタンジオールへの水素添加に必要な温度よりも低い温度で適切な速度で進行すること、及び（ｉｉ）琥珀酸は、高められた温度でマレイン酸ほど腐食性ではないこと、が知られている。

【００１５】
マレイン酸の腐食効果を最小化する願望と結びつけられたこれらの事項により、第１のステージを約１３０℃よりも低温、好ましくは約１２０℃よりも低温にて運転してマレイン酸を琥珀酸に転化し、次いで、第２のステージの温度を約１３０℃を越える温度で運転して琥珀酸をγ－ブチロラクトン、１，４－ブタンジオール及びテトラヒドロフランの少なくとも１種に転化する２個の別個の反応ステージ又はゾーンでマレイン酸の１，４－ブタンジオールへの転化をより有利に行う、という発明を導いた。より詳細には、マレイン酸を約７０℃～約１２０℃の温度にて、第１の水素添加ゾーンに供給し、次いで、琥珀酸まで水素添加する。第１の水素添加ゾーン内の反応温度は、第１の水素添加ゾーンからの流出物が約１３０℃の温度を超えないように制御される。好ましくは、入口温度及び反応器温度は、マレイン酸が約１２０℃を越えないように、より好ましくはマレイン酸が１００℃を越えないように、第１の水素添加ゾーン内で制御される。次いで、第１の水素添加ゾーンからの琥珀酸を約１３０℃～約１８０℃の温度にて（必要であれば、この流れに熱を加える）第２の水素添加ゾーンに送り、第２の水素添加ゾーン内で、γ－ブチロラクトン、１，４－ブタンジオール及びテトラヒドロフランの少なくとも１種に水素添加させる。

マレイン酸が高められた温度にて反応器内に存在しないので（理想的には、約１００℃を越えてマレイン酸が存在しない）、マレイン酸の腐食効果は顕著に最小化され、よって水素添加反応器及び任意の他の関連するプロセス設備の寿命を長期化し、プロセス全体の経済性（設備投資、運転コスト及び維持コスト）を改良する。

反応物質

本発明のプロセスにおいて、マレイン酸は、触媒の存在下で水素含有ガスと反応する。他の水素添加可能な前駆体をマレイン酸供給原料と組み合わせてもよい。「水素添加可能な前駆体」とは、任意のカルボン酸又はその無水物、カルボン酸エステル、ラクトン又はこれらの混合物であり、水素添加される場合に、γ－ブチロラクトン、１，４－ブタンジオール及びテトラヒドロフランを生成するものである。代表的な水素添加可能な前駆体としては、無水マレイン酸、フマル酸、無水琥珀酸、琥珀酸、C_1～C_8ジアルキルサクシネート（例えばジメチルサクシネート）などの琥珀酸エステル、C_1～C_8ジアルキルマレート（例えばジメチルマレート）などのマレイン酸エステル、γ－ブチロラクトン及びこれらの混合物を挙げることができる。本明細書において「マレイン酸供給原料」とは、マレイン酸、その他の水素添加可能な前駆体、水又はその他の適切な溶剤を含むプロセス供給物をいう。

【００１６】

マレイン酸は、典型的にはｎ－ブタン又はベンゼンを酸素含有ガス中で触媒（典型的には酸化バナジウム及びリン酸の混合物）の存在下で反応させて、蒸気相中でｎ－ブタン又はベンゼンを無水マレイン酸に酸化させ、次いで、水急冷により無水マレイン酸を集めてマレイン酸水溶液を生成させることにより得られる。このような溶液中のマレイン酸濃度は、１０～６０ｖｏｌ％の範囲にある。ｎ－ブタン又はベンゼンの酸化は、典型的には約３００℃～６００℃の温度で、約０．５～２０ａｔｍ（５０～２０００ｋＰａ）の圧力にて、行われる。

【００１７】

典型的には、水素含有ガスは、希釈ガスを含まない商業的な純粋水素である。しかし、水素含有ガスは、水素（Ｈ）に加えて、窒素（N_2）、任意のガス状炭化水素（例えば、メタン）並びにガス状炭素酸化物（例えば、一酸化炭素及び二酸化炭素）を含むものでもよい。好ましくは、化学量論を越える量の水素（すなわち、マレイン酸を１，４－ブタンジオールに完全に転化するために必要な水素よりも多量の水素）をプロセスに用いて、反応の完全性を確実にし、温度制御を補助する。典型的には、第１の水素添加ゾーンへ導入される前に、水素はマレイン酸供給原料と組み合わせられる。次いで、反応生成物及び未反応水素を第２の水素添加ゾーンに供給する。あるいは、水素を直接、第１の水素添加ゾーンに供給しても、又は各水素添加ゾーンに同時に供給してもよい。

触媒

本発明において用いる触媒は、マレイン酸を１，４－ブタンジオールに水素添加する際に有用な任意の触媒である。典型的には、触媒は、パラジウム、ルテニウム、ロジウム、オスミウム、イリジウム及び白金の少なくとも１種からなる群より選択される周期律表第ＶＩＩＩ群の貴金属を含む。これらは、（ｉ）英国特許公報ＵＫ Ｐａｔｅｎｔ Ｐｕｂｌｉｃａｔｉｏｎ Ｎｏ．０１５５１７４１に記載されているレニウム、マンガン又はテルリウムの少なくとも１種をさらに含む触媒、（ｉｉ）米国特許Ｕ．Ｓ．Ｐａｔｅｎｔ ４，０９６，１５６に記載されている銀及び金の少なくとも１種をさらに含む触媒、（ｉｉｉ）米国特許Ｕ．Ｓ．Ｐａｔｅｎｔ ５，１４９，６８０に記載されている第ＶＩＩＩ群貴金属と合金化可能な少なくとも１種の金属及びレニウム、タングステン又はモリブデンの少なくとも１種をさらに含む触媒、及び（ｉｖ）米国特許Ｕ．Ｓ．Ｐａｔｅｎｔ ５，９６９，１６４に記載されている銀及びレニウム並びに鉄、アルミニウム及びコバルトの少なくとも１種をさらに含む触媒を含む。他の適切な触媒の例としては、英国特許公報ＵＫ Ｐａｔｅｎｔ Ｐｕｂｌｉｃａｔｉｏｎ Ｎｏ．０１５４３２３２及び米国特許Ｕ．Ｓ．Ｐａｔｅｎｔ ４，６５９，６８６に記載されているようなカーボン担体上のパラジウム及びレニウムを挙げることができる。このような触媒は、上記に挙げた特許に記

載されている技術並びに米国特許Ｕ．Ｓ．Ｐａｔｅｎｔ ５，４７３，０８６及び５，６９８，７４９に記載されている技術によって、調製することができる。これらの触媒組成物は、第ＩＡ群、ＩＩＡ群又はＶＩＩＩ群から選択される１種の金属又は複数種の金属を組み込むことによってさらに変性することもできる。

【００１８】

本発明において用いる第１の水素添加ゾーン用の好ましい触媒は、カーボン上に担持されたパラジウムを含み、第２の水素添加ゾーン用の好ましい触媒は、カーボン上に担持されたパラジウム、銀及びレニウムを含む。このような第２の水素添加ゾーン触媒は、より好ましくは、鉄、コバルト及びアルミニウムの少なくとも１種を追加的に含む。本発明において用いるカーボンは、少なくとも２００m^2／ｇ、好ましくは５００～１５００m^2／ｇの範囲にあるＢＥＴ表面積（定義する）を有する。このタイプの触媒は米国特許Ｕ．Ｓ．Ｐａｔｅｎｔ ５，１４９，６８０に記載されている。

【００１９】

本発明において、第１の水素添加ゾーン及び第２の水素添加ゾーンは、直列に連結されており、各水素添加ゾーンは、触媒を含む。各ゾーンに、同一又は異なる触媒を用いてもよい。第１の水素添加ゾーン内における主要な反応（すなわち、マレイン酸から琥珀酸へ）は、第２の水素添加ゾーン内における主要な反応（すなわち、琥珀酸 から１，４－ブタンジオールへ）よりも、容易である。このように、各ゾーン内で用いられる触媒は、各ゾーンにとって技術的な性能及び製造経済の両者を最適化するように選択することができる。

プロセス

本プロセスを実施するための方法は、水素添加触媒の存在下で、マレイン酸含有供給原料を水素含有ガスと反応させ、反応生成物を蒸留により回収して精製することを含む。この反応は、直列に操作されているか又は連結されている２個の水素添加ゾーン内の液相中で行われる。

【００２０】

本発明の実施に際して、２個の水素添加ゾーンを組み合わせて、単一の反応器系にすることもできるし、あるいは各水素添加ゾーンが１個以上の反応器系を含むこともできる。典型的には、各水素添加ゾーンは、単一の固定床反応器を含む、しかし、本プロセスに必要な温度、圧力及び接触時間に適合することができる他の慣用の装置及び技術、例えば撹拌スラリー反応器などを用いることもできる。場合によっては、各水素添加ゾーン内に多段ステージ反応器を用いることもできる。プロセスは、バッチモード又は連続モードで運転することもできる。各水素添加ゾーンに必要な触媒の量は、広範囲に変動し、多数の因子、例えば反応器サイズ及び設計、接触時間などに依存する。

【００２１】

液体マレイン酸供給原料を第１のゾーンの頂部に供給する。マレイン酸供給原料は、希薄溶液から最大溶解レベル付近までの範囲の濃度で、連続的に供給する。供給原料は、約１０～約６０ｗｔ．％のマレイン酸（又は他の水素添加可能な前駆体）を含むものでもよく、高濃度であるほど再循環又は廃棄する水が少ないので、商業的用途にとってより経済的でより好ましい。好ましくは、前駆体溶液は、約２０～約５０ｗｔ．％のマレイン酸（又は他の水素添加可能な前駆体）を含む。

【００２２】

水素含有ガスもまた、第１の水素添加ゾーンに連続的に供給する。典型的には、第１の水素添加ゾーンへの供給原料の導入前に、水素をマレイン酸供給原料と組み合わせる。あるいは、水素を直接第１の水素添加ゾーンに供給しても、もしくは各水素添加ゾーンに同時に供給してもよい、典型的には、水素の量は、所望の最終生成物にまで反応を進行させるために適切な水素分圧効果を確実にするために、他の反応物質に対して有意な化学量論的過剰量である。

【００２３】

第１の水素添加ゾーンにおいて、マレイン酸は水素と反応して、琥珀酸を生成させる。よ

り詳細には、約７０℃～約１２０℃の温度にて、マレイン酸を第１の水素添加ゾーンに供給して、次いで、水素添加させて琥珀酸にする。第１の水素添加ゾーン内の温度は、第１の水素添加ゾーンからの流出物が約１３０℃、好ましくは１２０℃を越えないように、制御される。より好ましくは、マレイン酸を含む供給流の温度及び第１の水素添加ゾーンの温度は、供給流中のマレイン酸の温度及び第１の水素添加ゾーンの温度が約１００℃を越えないように、制御される。マレイン酸から琥珀酸への十分な転化が維持される限り、もっと低温の供給流及び第１の水素添加ゾーン内の反応温度も可能であり好ましい。第１の水素添加ゾーンは、水素対水素添加可能な前駆体の比率（H_2／Ｐ）が５：１～１０００：１の間で、接触時間が約０．１分～約２０時間の間で、約１０００ｐｓｉｇ～約４，５００ｐｓｉｇ（ほぼ約６５ａｔｍ～約３００ａｔｍ）、好ましくは約１００～２７０ａｔｍの圧力で運転される。

【００２４】

主として琥珀酸、未反応水素及び水（マレイン酸供給原料からのもの）である第１の水素添加ゾーンからの流出物は、連続的に第２の水素添加ゾーンに供給され、ここで琥珀酸は水素と反応して（１種以上の中間体を経由して）、主として１，４－ブタンジオールであり、場合によってはテトラヒドロフラン及びγ－ブチロラクトンを含む反応生成物を生成する。

【００２５】

第１の水素添加ゾーの反応生成物を、約１３０℃以上の温度で、より典型的に約１３０℃～約１８０℃の間の温度で、第２の水素添加ゾーンに供給する。第１の水素添加ゾーンからの反応生成物を第２の水素添加ゾーンに供給する前に、第１の水素添加ゾーンからの反応生成物に熱を加えて、この反応生成物の温度を安全に約１３０℃～約１８０℃の温度まで昇温させる。１，４－ブタンジオールを含む第２の水素添加ゾーンからの流出物が約１８０℃の温度を超えないように、第２の水素添加ゾーン内の反応温度を制御する。流出物温度を約１８０℃未満に維持するように第２の水素添加ゾーンを運転することで、好ましくは、１，４－ブタンジオールを生成させ、テトラヒドロフランの形成を最小化する。加えて、第２の水素添加ゾーンを約１，０００ｐｓｉｇ～約４，５００ｐｓｉｇ（およそ約６５ａｔｍ～約３００ａｔｍ）、好ましくは約１００～約２７０ａｔｍの圧力で、５：１～１０００：１の間の水素対水素添加可能な前駆体の比率（H_2／Ｐ）及び約０．１分～約２０時間の間の接触時間で、運転する。第２の水素添加ゾーンからの流出物は、主として１，４－ブタンジオール、未反応水素及び水であり、少量のテトラヒドロフラン、γ－ブチロラクトン及び他の副産物を含む。

【００２６】

未反応水素を分離して、第１の水素添加ゾーンに再循環させるか、もしくはマレイン酸供給原料と組み合わせる。分留により、１，４－ブタンジオールを回収し、精製する。少量で又は未反応供給物中に形成される副産物、例えば琥珀酸を場合によっては、水素添加ステージ、好ましくは第２の水素添加ゾーンに戻す。γ－ブチロラクトンもまた、第１及び／又は第２の水素添加ゾーン、好ましくは第２の水素添加ゾーンに再循環させてもよい。

【００２７】

本発明のプロセスを用いて、特に水素添加触媒を用いて本明細書に記載したパラメータで運転することにより、マレイン酸を単純な反応で、実質的に定量的に転化させる。達成された１，４－ブタンジオールの収率は、約８０モル％以上であり、典型的には約９０モル％以上である。重要なことに、非実用的な副産物の形成はわずかである。

実施例

カーボン上の４％Ｐｄ／４％Ａｇ／４％Ｒｅ触媒を含む２００ｃｃ反応器内でいくつかのテストを行った。マレイン酸水溶液（２２ｗ／ｖ％及び４４ｗ／ｖ％）及び気体状水素を反応器に供給した。数種のハステロイ合金、チタングレード７、ジルコニウム７２０２及び３１６Ｌステンレススチールを含む種々の金属組成物の腐食テストロッドを、触媒床内に置いた。反応器を種々の温度で運転して、供給材料を琥珀酸、γ－ブチロラクトン及び／又は１，４－ブタンジオールを含む反応生成物に転化させた。より高温で運転すると

、テストロッドに腐食の証拠が見られた。テストロッドの分析及び数種の実験からのデータ（例えば、テストロッド上に腐食が見られた実験と腐食が見られなかった実験における反応温度の比較、及び腐食が見られたテストロッドに対する内部反応器温度プロットとテストロッド上の腐食位置の比較、すなわち温度対床高さ）は、テストロッドが約１４０℃を越える温度にてマレイン酸にいつ、どこで暴露された場合にテストロッドに腐食か生じたかを明らかにする。さらに、触媒床の部分が約１３０℃を越えない温度でマレイン酸に暴露された場合に、テストロッド上の腐食が本質的に排除されたことをも示す。

【００２８】

本発明は上述の記載に限定されるものではないことは理解されたい。これらは、運転可能性を主として示すに過ぎず、触媒、プロセス設備冶金学、カーボン担体、プロセス流濃度、接触時間、固体充填量、供給原料、反応条件及び製造物の選択は、特許請求の範囲を逸脱しない限りにおいて本明細書全体から決定することができ、特許請求の範囲はその範囲内にある変形例及び変態例を含む。

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
7 March 2002 (07.03.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/18316 A2

(51) International Patent Classification⁷: C07C 51/36, 55/10, 29/149, 31/20

(21) International Application Number: PCT/US01/26765

(22) International Filing Date: 27 August 2001 (27.08.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/651,526 29 August 2000 (29.08.2000) US

(71) Applicant: THE STANDARD OIL COMPANY [US/US]; 200 East Randolph Drive, MC 2207A, Chicago, IL 60601 (US).

(72) Inventors: HEPFER, Robert, P.; 406 Hunt Club Drive, St. Charles, IL 60174 (US). MILLER, Craig, T.; 1243 Halladay Drive, Batavia, IL 60510 (US). ATTIG, Thomas, G.; 507 Pottawatomie Trail, Batavia, IL 60510 (US). NORENBERG, Gregory, A.; 4888 Century Oak Circle, Medina, Ohio 44256 (US). BUDGE, John, R.; 2565 Edgewood Road, Beachwood, OH 44122 (US).

(74) Agent: YUSKO, David, P.; BP America Inc., BP Legal, 200 East Randolph Drive, MC 2207A, Chicago, IL 60601 (US).

(81) Designated States (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States (regional): ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— without international search report and to be republished upon receipt of that report

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/18316 A2

(54) Title: TWO-STAGE PROCESS FOR THE HYDROGENATION OF MALEIC ACID TO 1,4-BUTANEDIOL

(57) Abstract: In the process for the conversion of maleic acid to gamma-butyrolactone. 1.4-butanediol and/or tetrahydrofuran, a feedstream comprising maleic acid is hydrogenated in a first hydrogenation zone to produce a reaction product comprising succinic acid and unreacted hydrogen which is then supplied to a second hydrogenation zone, where succinic acid is converted to 1,4-butanediol, the temper atures of the feedstream comprising maleic acid and the first hydrogenation zone are controlled such that the temperature of maleic acid in the feedstream and the first hydrogenation zone does not exceed about 130 °C, thereby minimizing the corrosive effects of the maleic acid and prolonging reactor life and improving overall process economics.

TWO-STAGE PROCESS FOR THE HYDROGENATION OF MALEIC ACID TO 1,4-BUTANEDIOL

Background of the Invention

Field of the Invention

This invention relates to an process for the hydrogenation of maleic acid to 1.4-butanediol and optionally gamma-butyrolactone and/or tetrahydrofuran. In this process, corrosion of process equipment (e.g. hydrogenation reactors and their internals) is minimized by the use of two hydrogenation zones and by further controlling the temperature of the first hydrogenation reaction zone such that the temperature of maleic acid in the reaction zone does not exceed about 130°C.

Description of the Prior Art

1,4-Butanediol is a commercial commodity with a plurality of uses. For example, 1,4-butanediol is used in the production of polybutylene terepthalate and reaction-injected molded (RIM) urethanes.

It is well known that 1,4-butanediol may be obtained by the catalytic hydrogenation of maleic acid, maleic anhydride and similar hydrogenatable compounds. In such processes, aqueous maleic acid is fed with hydrogen to a reactor containing a fixed-bed catalyst. The reaction products containing 1,4-butanediol, tetrahydrofuran and gamma-butyrolactone are then recovered and purified by conventional means.

In part, the invention relates to a two reaction-zone scheme for the production of 1,4-butanediol. U.S. 4,584,419 teaches a process for the hydrogenation of a di-alkyl ester to 1,4-butanediol employing two hydrogenation zones operating in sequence, where the temperature of the second zone is less than the first. U.S. Patent 6,008,384 teaches a two-stage hydrogenation process for the hydrogenation of maleic acid which employs a bimetallic (Ru and Re)-on-carbon catalyst and wherein the effluent of the first-stage is cooled considerably prior to introduction into the second stage. U.S. Patent 5,196,602 teaches a process for the hydrogenation of a maleic anhydride and/or maleic acid to 1,4-butanediol in a two-stage process, operated sequentially, characterized by the use of a different hydrogenation catalysts in the each hydrogenation stage.

More specifically, the invention relates to the manner in which a maleic acid feedstock is hydrogenated to 1,4-butanediol and optionally other products, so as to properly and economically contain said reactions and yield a commercially viable process. To hydrogenate

maleic acid to 1,4-butanediol, an elevated temperature is required. For example, U.S. Patent 6,008, 384 teaches that maleic acid is advantageously hydrogenated to 1,4-butanediol at temperatures between 160°C and 250°C. However, at these temperatures, maleic acid has been observed to be extremely corrosive. Such conditions shorten the expected life of process equipment (e.g. hydrogenation reactors, internals and their auxiliary components), unless specialized metallurgy and/or other costly materials of construction are used. In either event, how the corrosiveness of the maleic acid is addressed in the commercial plant's design, procurement, construction, operation and maintenance has a major impact on process economics of a maleic acid to 1,4-butanediol chemical plant and hence its commercial viability.

A goal of the instant invention is a reactor system configuration and reaction temperature profile which lessens the corrosive effects of the maleic acid feedstock.

Summary of the Invention

The instant invention is a process for the conversion of maleic acid to at least one of 1,4-butanediol, tetrahydrofuran and gamma-butyrolactone (without specific reference to their secondary by-products, e.g. n-butanol), wherein the process comprises:

(A) a first hydrogenation zone and a second hydrogenation zone connected in series,

(B) supplying to the first hydrogenation zone a feedstream comprising maleic acid,

(C) reacting in the first hydrogenation zone, the maleic acid feedstock and hydrogen in contact with a catalyst to produce a reaction product comprising succinic acid,

(D) supplying to the second hydrogenation zone, the reaction product of the first hydrogenation zone,

(E) reacting in the second hydrogenation zone, the reaction product from the first hydrogenation zone and hydrogen in contact with a catalyst to produce a product stream comprising at least one of gamma-butyrolactone, 1,4-butanediol and tetrahydrofuran,

and wherein the temperature of the feedstream comprising maleic acid and the temperature of the first hydrogenation zone are controlled such that the temperature of maleic acid in the feedstream and the first hydrogenation zone does not exceed about 130°C, thereby minimizing the corrosive effects of the maleic acid and prolonging the life of the process equipment (e.g.

the hydrogenation reactor and its internals and auxiliary components), thereby improving the overall process economics.

In another embodiment, the instant invention is a process for the production of at least one of 1,4-butanediol, tetrahydrofuran and gamma-butyrolactone (without specific reference to their secondary by-products, e.g. n-butanol) which comprises:

(A) a first hydrogenation zone and a second hydrogenation zone connected in series wherein each hydrogenation zone independently contains a hydrogenation catalyst,

(B) supplying to the first hydrogenation zone at an inlet temperature of about 70°C to about 120°C a feedstream comprising maleic acid,

(C) reacting, the feedstream and hydrogen in the first hydrogenation zone to produce reaction product comprising succinic acid and unreacted hydrogen,

(D) supplying to the second hydrogenation zone at an inlet temperature of about 130°C to about 180°C, the reaction product of the first hydrogenation zone,

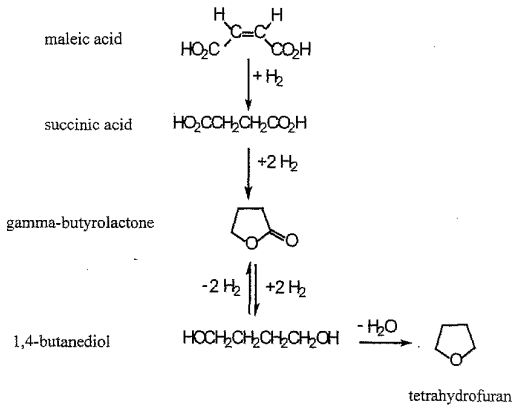
(E) reacting, in the second hydrogenation zone, the reaction product of the first hydrogenation zone and hydrogen to produce product stream comprising at least one of 1,4-butanediol, tetrahydrofuran and gamma-butyrolactone.

In another embodiment of the instant invention, heat is added to the reaction product from the first hydrogenation zone to raise the temperature of the reaction product of the first hydrogenation zone to a temperature above about 130°C prior to supplying the reaction product to the second hydrogenation zone.

Detailed Description of the Invention

The instant invention is a process for the hydrogenation of maleic acid to at least one of 1,4-butanediol, tetrahydrofuran and gamma-butyrolactone. Typically, this reaction is conducted in a single hydrogenation reactor system. However, since the maleic acid is very corrosive at reaction temperatures, significant corrosion is visible in reactors constructed of conventional (i.e., carbon steel) materials.

While not intending to be bound by theory it is believed that the reaction of maleic acid to 1,4-butanediol proceeds through at least two intermediates as follows:



Without further elaboration, gamma-butyrolactone, 1,4-butanediol and tetrahydrofuran are reaction products and by the addition/subtraction of hydrogen and/or water one product is converted to another. Further, by adjusting the operating parameters of the second hydrogenation zone, the product slate may be altered to produce varying ratios of 1.4-butanediol, tetrahydrofuran and gamma-butyrolactone. Typically, 1,4-butanediol is the preferred product of the instant process.

As stated earlier, it has been observed that maleic acid is very corrosive at temperatures exceeding approximately 140°C. It has also known (i) that the hydrogenation of maleic acid to succinic acid proceeds at acceptable rates at lower temperatures than required for the hydrogenation of succinic acid to 1,4-butanediol, and (ii) that succinic acid is much less corrosive than maleic acid at such elevated temperatures.

These items coupled with the desire to minimize the corrosive effects of the maleic acid has led to the discovery that the conversion of maleic acid to 1,4-butanediol is more beneficially conducted in two, separately distinct reaction stages or zones, wherein the first stage is operated at a temperature below about 130°C, preferably below about 120°C, to convert the maleic acid to succinic acid and then the temperature of the second stage is

operated at a temperature above about 130°C to convert the succinic acid to at least one of gamma-butyrolactone, 1,4-butanediol and tetrahydrofuran. More specifically, maleic acid is supplied to a first hydrogenation zone at a temperature of about 70°C to about 120°C and is then hydrogenated to succinic acid. The reaction temperature in the first hydrogenation zone is controlled such that the effluent from the first hydrogenation zone does not exceed a temperature of about 130°C. Preferably, inlet and reactor temperatures are controlled in the first hydrogenation zone such that the maleic acid does not exceed about 120°C, more preferably such that the maleic acid does not exceed 100°C. The succinic acid from the first hydrogenation zone is then routed to the second hydrogenation zone at a temperature of 130°C to about 180°C, (heat is added to this stream, if necessary) where it is hydrogenated in the second hydrogenation zone to at least one of gamma-butyrolactone, 1,4-butanediol and tetrahydrofuran. Since maleic acid is not present in a reactor at elevated temperatures (ideally no maleic acid at approximately 100°C and above), the corrosive effects of the maleic acid are significantly minimized, thereby prolonging the life of the hydrogenation reactor(s) and any other affected process equipment and improving the overall process economics (capital, operating and maintenance costs).

Reactants

In the process of the instant invention, maleic acid is reacted with a hydrogen-containing gas in the presence of the catalyst. Other hydrogenatable precursors may be combined with the maleic acid feedstock. A "hydrogenatable precursor" is any carboxylic acid or anhydride thereof, carboxylic acid ester, lactone or mixtures thereof which, when hydrogenated, produces gamma-butyrolactone, 1,4-butanediol and tetrahydrofuran. Representative hydrogenatable precursors include: maleic anhydride, fumaric acid, succinic anhydride, succinic acid, succinate esters such as the C_1 to C_8 dialkyl succinates (e.g. dimethyl succinate), maleate esters such as the C_1 to C_8 dialkyl maleates (e.g. dimethyl maleate), gamma-butyrolactone or mixtures thereof. As used herein, "maleic acid feedstock" shall refer to the process feed comprising maleic acid, other hydrogenatable precursors, water or other suitable solvents.

Maleic acid which is typically obtained by reacting n-butane or benzene in an oxygen-containing gas in the presence of a catalyst (typically a mixed oxide of vanadium and phosphorus) to oxidize in the vapor phase the n-butane or benzene to maleic anhydride, and then collecting the maleic anhydride by a water quench to produce maleic acid in an aqueous

solution. The maleic acid concentrations of such solutions is in the range of 10 to 60 percent by volume. The oxidation of n-butane or benzene is typically operated at a temperature of about 300°C to 600°C and a pressure of about 0.5 to 20 atmospheres (50 to 2000 kPa).

Typically, the hydrogen-containing gas is commercially pure hydrogen with no diluent gases. However, the hydrogen containing gas in addition to hydrogen (H_2) may also contain nitrogen (N_2), any gaseous hydrocarbons (e.g. methane), as well as gaseous oxides of carbon (e.g. carbon monoxide and carbon dioxide). Preferably, a stoichiometric excess of hydrogen (i.e. more hydrogen than required for the complete conversion of the maleic acid to 1,4-butanediol) is employed in the process to ensure reaction completeness and aid in temperature control. Typically, the hydrogen is combined with the maleic acid feedstock prior to introduction to the first hydrogenation zone. The reaction product and unreacted hydrogen is then fed to the second hydrogenation zone. Alternatively, the hydrogen may be fed directly to the first hydrogenation zone, or fed the simultaneously to each hydrogenation zone.

Catalyst

The catalysts employed in the instant invention are any catalyst useful for the hydrogenation of maleic acid to 1,4-butanediol. Typically, the catalyst comprises a noble metal of Group VIII of the Periodic Table selected from the group consisting of at least one of palladium, ruthenium, rhodium, osmium, iridium and platinum. These include (i) catalysts also containing at least one of rhenium, manganese or tellurium as described in UK Patent Publication No. 01551741, (ii) catalysts also containing at least one of silver and gold as described in U. S. Patent 4,096,156, (iii) catalysts also containing at least one metal capable of alloying with the noble Group VIII metal and at least one of rhenium, tungsten or molybdenum as described in U. S. Patent 5,149,680, and (iv) catalysts also containing silver and rhenium and at least one iron, aluminum and cobalt as described in U. S. Patent 5,969,164. Examples of other suitable catalyst include palladium and rhenium on a carbon support as described in UK Patent Publication No. 01543232 and U. S. Patent 4,659,686. Such catalysts may be prepared by the techniques described in the listed patents as well as by the techniques described in U. S. Patents 5,473,086 and 5,698,749. These catalyst compositions may also be further modified through the incorporation of a metal or metals selected from Groups IA, IIA or VIII.

The preferred catalysts employed in the instant invention for the first hydrogenation zone comprise palladium supported on carbon and for the second hydrogenation zone comprise palladium, silver and rhenium supported on carbon. More preferably such second hydrogenation zone catalysts contain additionally at least one of iron, cobalt and aluminum. The carbons for use in this invention have a BET (define) surface area of at least 200 m^2/g, and preferably be in the range of 500-1500 m^2/g. Catalysts of this type are described in U. S. Patent 5.149,680.

In the instant invention a first hydrogenation zone and a second hydrogenation zone are connected in series and each hydrogenation zone contains a catalyst. The same or different catalysts may be used in each zone. The predominant reaction in the first hydrogenation zone (i.e. maleic acid to succinic acid) is more facile then the predominant reactions in the second hydrogenation zone (i.e. succinic acid through to 1,4-butanediol). As such, the catalysts employed in each zone may be selected, so as to optimize both the technical performance and production economics for each zone.

The Process

The method for carrying out the process comprises reacting a maleic acid-containing feedstock with a hydrogen-containing gas in the presence of a hydrogenation catalyst, and recovering and purifying the reaction products by distillation. The reaction is conducted in the liquid phase in two hydrogenation zones operated or connected in series.

In the practice of the instant invention, the two hydrogenation zones can be combined into a single reactor system or each hydrogenation zone can comprise one or more reactor systems. Typically, each hydrogenation zone comprises a single, fixed-bed reactor. However, other conventional apparatus and techniques, such as agitated slurry reactors, which can accommodate the temperature, pressure and contact times required for the instant process for may be employed. Optionally, multiple-stage reactors may be employed in each hydrogenation zone. The process may be operated in batch or continuous mode. The amount of catalyst required in each hydrogenation zone will vary widely and is dependent upon a number of factors, such as reactor size and design, contact time and the like.

Liquid maleic acid feedstock is fed to the top of the first zone. The maleic acid feedstock is fed continuously at concentrations ranging from dilute solutions to near the maximum solubility level. The feedstock may contain about 10 to about 60 weight percent

maleic acid (or other hydrogenatable precursor) with the higher concentrations being more economical for commercial applications and preferred due to less water to recycle or dispose. Preferably the precursor solution contains about 20 to about 50 weight percent maleic acid (or other hydrogenatable precursor).

The hydrogen-containing gas is also fed continuously to the first hydrogenation zone. Typically, the hydrogen is combined with the maleic acid feedstock prior to the introduction of the feedstock into the first hydrogenation zone. Alternatively the hydrogen may be fed directly to the first hydrogenation zone, or fed simultaneously to each hydrogenation zone. Typically, the amount of hydrogen is in considerable stoichiometric excess to the other reactants to ensure suitable hydrogen partial pressure effects for reactions to proceed to desired end-products.

In the first hydrogenation zone maleic acid is reacted with hydrogen to produce succinic acid. More specifically, maleic acid is supplied to a first hydrogenation zone at a temperature of about 70°C to about 120°C and is then hydrogenated to succinic acid. The reaction temperature in the first hydrogenation zone is controlled such that the effluent from the first hydrogenation zone does not exceed a temperature of about 130°C, preferably 120°C. More preferably, the temperatures of the feedstream comprising maleic acid and the first hydrogenation zone are controlled such that the temperature of maleic acid in the feedstream and the first hydrogenation zone does not exceed about 100°C. Even lower feedstream and reaction temperatures for the first hydrogenation zone are possible and preferred as long as sufficient conversion of maleic acid to succinic acid is maintained. The first hydrogenation zone is operated at a pressure of about 1000 psig to about 4,500 psig (approximately about 65 atmospheres to about 300 atmospheres), preferably about 100 to 270 atmospheres, with hydrogen to hydrogenatable precursor ratios (H_2/P) of between 5 to 1 and 1000 to 1 and contact times of about 0.1 minutes to about 20 hours.

The effluent from the first hydrogenation zone, predominately succinic acid, unreacted hydrogen and water (from the maleic acid feedstock) is fed continuously to the second hydrogenation zone, wherein the succinic acid reacts with hydrogen (passing through one or more intermediates) to produce a reaction product composed predominantly of 1,4-butanediol and optionally tetrahydrofuran and gamma-butyrolactone.

The reaction product of the first hydrogenation zone is supplied to the second hydrogenation zone at a temperature at or above about 130°C, more typically between about 130°C to about 180°C. Heat is added to the reaction product from the first hydrogenation zone to safely raise this reaction product to a temperature of about 130°C to about 180°C prior to supplying the reaction product from the first hydrogenation zone to the second hydrogenation zone. The reaction temperature in the second hydrogenation zone is controlled such that the reactor effluent from the second hydrogenation zone comprising 1,4-butanediol does not exceed a temperature of about 180°C. Operating the second hydrogenation zone to maintain an effluent temperature at less than about 180°C will preferentially produce 1,4-butanediol and minimize the formation of tetrahydrofuran. Additionally, the second hydrogenation zone is operated at a pressure of about 1000 psig to about 4,500 psig (approximately about 65 atmospheres to about 300 atmospheres) preferably about 100 to about 270 atmospheres, with hydrogen to hydrogenatable precursor ratios (H_2/P) of between 5 to 1 and 1000 to 1 and contact times of about 0.1 minutes to about 20 hours. The effluent from the second hydrogenation zone, predominately 1,4-butanediol, unreacted hydrogen and water with minor quantities of tetrahydrofuran, gamma-butyrolactone and other by-products.

Unreacted hydrogen is separated and recycled to the first hydrogenation zone or combined with the maleic acid feedstock. The 1,4-butanediol is recovered and purified by fractional distillation. By-products which are formed in small amounts or unreacted feed, such as succinic acid, are optionally returned to the hydrogenation stage, preferably the second hydrogenation zone. Gamma-butyrolactone may also be recycled to the first and/or second hydrogenation zones, preferably to the second hydrogenation zone.

Using the process of this invention, more specifically using the hydrogenation catalyst and operating parameters described herein , maleic acid is converted virtually quantitatively in a simple reaction. The yields of 1,4-butanediol achieved are about 80 mole percent or greater, typically about 90 mole percent or greater. Significantly, the formation of non-utilizable by-products is slight.

Examples

Several tests were conducted in a 200cc reactor containing 4%Pd/4%Ag/4%Re on carbon catalyst. Aqueous maleic acid solutions (22 and 44 w/v%) and vaporous hydrogen were fed to the reactors. Corrosion test rods of various metal compositions were placed inside

the catalyst bed, including several Hastelloy alloys, titanium grade 7, Zirconium 7202 and 316L stainless steel. The reactors were operated at various temperatures to convert the feed materials to a reaction product comprising succinic acid, gamma-butyrolactone and/or 1,4-butanediol. It was noted that at higher temperature runs, evidence of corrosion existed on the test rods. An analysis of the test rods and data from the several runs (for example, comparing the reaction temperatures for the test runs with corrosion on the test rods versus test runs with no corrosion, and for the test runs with corrosion on the test rods comparing internal reactor temperature plots, i.e. temperature vs. bed height, to the location of the corrosion on the test rods) revealed that corrosion on the test rods occurred when and where the test rods were exposed to maleic acid at temperatures above approximately 140°C. It was further noted that when portions of the catalyst bed were exposed to maleic acid at temperatures not exceeding approximately 130°C that corrosion on the test rods was essentially eliminated.

It is to be understood that the subject invention is not to be limited by the exact description set forth herein. These have been provided merely to demonstrate operability, and the selection of catalysts, process equipment metallurgies, carbon supports, process stream concentrations, contact times, solids loadings, feedstocks, reaction conditions, and products, if any, can be determined from the total specification disclosure provided, without departing from the spirit of the invention herein disclosed and described, the scope of the invention including modifications and variations that fall within the scope of the attached claims.

The claimed invention is:

1. A process for the production of at least one of gamma-butyrolactone, 1,4-butanediol and tetrahydrofuran comprising:

(A) a first hydrogenation zone and a second hydrogenation zone connected in series,

(B) supplying to the first hydrogenation zone a feedstream comprising maleic acid,

(C) reacting in the first hydrogenation zone, the maleic acid feedstock and hydrogen in contact with a catalyst to produce a reaction product comprising succinic acid,

(D) supplying to the second hydrogenation zone, the reaction product of the first hydrogenation zone,

(E) reacting in the second hydrogenation zone, the reaction product from the first hydrogenation zone and hydrogen in contact with a catalyst to produce a product stream comprising at least one of gamma-butyrolactone, 1,4-butanediol and tetrahydrofuran,

wherein the temperature of the feedstream comprising maleic acid and the temperature of the first hydrogenation zone are controlled such that the temperature of maleic acid in the feedstream and the first hydrogenation zone does not exceed about 130°C.

2. The process of claim 1, wherein the temperature of the feedstream comprising maleic acid and the temperature of the first hydrogenation zone are controlled such that the temperature of maleic acid in the feedstream and the first hydrogenation zone does not exceed about 120°C.

3. The process of claim 1, wherein the temperature of the feedstream comprising maleic acid and the temperature of the first hydrogenation zone are controlled such that the temperature of maleic acid in the feedstream and the first hydrogenation zone does not exceed about 100°C.

4. The process of claim 1, wherein heat is added to the reaction product from the first hydrogenation zone to raise the reaction product to a temperature above about 130°C prior to supplying the reaction product from the first hydrogenation zone to the second hydrogenation zone.

5. The process of claim 1, wherein heat is added to the reaction product from the first hydrogenation zone to raise the reaction product to a temperature of about 130°C to about

180°C prior to supplying the reaction product from the first hydrogenation zone to the second hydrogenation zone.

6. The process of claim 1, wherein the feedstream comprises maleic acid and at least one other hydrogenatable precursor.

7. The process of claim 6, wherein the hydrogenatable precursor is at least one of maleic anhydride, succinic acid, succinic anhydride, succinate esters, maleate esters, or gamma-butyrolactone.

8. The process of claim 1, wherein the ratio of hydrogen to maleic acid supplied to the process is between about 5 to 1 and about 1000 to 1.

9. The process of claim 1, wherein the operating pressure in each hydrogenation zone is independently between about 65 and about 300 atmospheres.

10. The process of claim 1, wherein the operating pressure in each hydrogenation zone is independently between about 100 and about 270 atmospheres.

11. The process of claim 1, wherein the contact time the operating pressure in each hydrogenation zone is independently between about 0.1 minutes and 20 hours.

12. A process for the production of at least one of gamma-butyrolactone, 1,4-butanediol and tetrahydrofuran comprising:

(A) a first hydrogenation zone and a second hydrogenation zone connected in series,

(B) supplying to the first hydrogenation zone at an inlet temperature of about 70°C to about 120°C a feedstream comprising maleic acid,

(C) reacting in the first hydrogenation zone, the maleic acid feedstock and hydrogen in contact with a catalyst to produce a reaction product comprising succinic acid,

(D) supplying to the second hydrogenation zone at an inlet temperature of about 130°C to about 180°C, the reaction product of the first hydrogenation zone,

(E) reacting in the second hydrogenation zone, the reaction product from the first hydrogenation zone and hydrogen in contact with a catalyst to produce a product stream comprising at least one of gamma-butyrolactone, 1,4-butanediol and tetrahydrofuran.

13. A process for the production of at least one of gamma-butyrolactone, 1,4-butanediol and tetrahydrofuran comprising:

(A) a first hydrogenation zone and a second hydrogenation zone connected in series therewith wherein each hydrogenation zone independently contains a catalyst comprising a noble metal of Group VIII,

(B) supplying to the first hydrogenation zone at an inlet temperature of about 70°C to about 120°C a feedstream comprising maleic acid,

(C) reacting in the first hydrogenation zone, the maleic acid feedstock and hydrogen in contact with a catalyst to produce a reaction product comprising succinic acid and unreacted hydrogen,

(D) supplying to the second hydrogenation zone at an inlet temperature of about 130°C to about 180°C, the reaction product of the first hydrogenation zone,

(E) reacting in the second hydrogenation zone, the reaction product from the first hydrogenation zone and hydrogen in contact with a catalyst to produce a product stream comprising 1,4-butanediol.

14. The process of claim 13, wherein the noble metal of Group VIII for the catalysts in the first hydrogenation zone and the second hydrogenation zone are independently selected from the group consisting of palladium, platinum, rhodium and ruthenium.

15. The process of claim 13, wherein the catalyst in the first hydrogenation zone and the catalyst in the second hydrogenation zone, each comprise palladium.

16. The process of claim 13, wherein the catalyst in the first hydrogenation zone comprises palladium on a carbon support and the catalyst in the second hydrogenation zone comprises palladium, rhenium and silver on a carbon support.

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
7 March 2002 (07.03.2002)

PCT

(10) International Publication Number
WO 02/18316 A3

(51) International Patent Classification⁷: C07C 51/36, 55/10, 29/149, 31/20

(21) International Application Number: PCT/US01/26765

(22) International Filing Date: 27 August 2001 (27.08.2001)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
09/651,526 29 August 2000 (29.08.2000) US

(71) Applicant: THE STANDARD OIL COMPANY [US/US]; 200 East Randolph Drive, MC 2207A, Chicago, IL 60601 (US).

(72) Inventors: HEPFER, Robert, P.; 406 Hunt Club Drive, St. Charles, IL 60174 (US). MILLER, Craig, T.; 1243 Halladay Drive, Batavia, IL 60510 (US). ATTIG, Thomas, G.; 507 Pottawatomie Trail, Batavia, IL 60510 (US). NORENBERG, Gregory, A.; 4888 Century Oak Circle, Medina, Ohio 44256 (US). BUDGE, John, R.; 2565 Edgewood Road, Beachwood, OH 44122 (US).

(74) Agent: YUSKO, David, P.; BP America Inc., BP Legal, 200 East Randolph Drive, MC 2207A, Chicago, IL 60601 (US).

(81) Designated States *(national)*: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Designated States *(regional)*: ARIPO patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:
— *with international search report*
— *before the expiration of the time limit for amending the claims and to be republished in the event of receipt of amendments*

(88) Date of publication of the international search report:
20 June 2002

For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.

WO 02/18316 A3

(54) Title: TWO-STAGE PROCESS FOR THE HYDROGENATION OF MALEIC ACID TO 1,4-BUTANEDIOL

(57) Abstract: In the process for the conversion of maleic acid to gamma-butyrolactone. 1.4-butanediol and/or tetrahydrofuran, a feedstream comprising maleic acid is hydrogenated in a first hydrogenation zone to produce a reaction product comprising succinic acid and unreacted hydrogen which is then supplied to a second hydrogenation zone, where succinic acid is converted to 1,4-butanediol, the temper atures of the feedstream comprising maleic acid and the first hydrogenation zone are controlled such that the temperature of maleic acid in the feedstream and the first hydrogenation zone does not exceed about 130 °C, thereby minimizing the corrosive effects of the maleic acid and prolonging reactor life and improving overall process economics.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/US 01/26765

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C51/36 C07C55/10 C07C29/149 C07C31/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
BEILSTEIN Data, WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 6 008 384 A (R.E. BOCKRATH, ET AL.) 28 December 1999 (1999-12-28) cited in the application the whole document	1
A	US 5 196 602 A (A.M. GRAHAM, ET AL.) 23 March 1993 (1993-03-23) cited in the application the whole document	1
A	US 5 073 650 A (C. HECHLER, ET AL.) 17 December 1991 (1991-12-17) claim 1	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 April 2002	06/05/2002

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	English, R

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

I''ERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

In ational Application No
PCT/US 01/26765

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 6008384	A	28-12-1999	NONE		
US 5196602	A	23-03-1993	NONE		
US 5073650	A	17-12-1991	DE	4009029 A1	26-09-1991
			AT	98623 T	15-01-1994
			CA	2038710 A1	22-09-1991
			DE	59100708 D1	27-01-1994
			EP	0447963 A1	25-09-1991
			ES	2060222 T3	16-11-1994
			JP	3051190 B2	12-06-2000
			JP	5238971 A	17-09-1993

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

フロントページの続き

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PH,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(74)代理人 100112634
弁理士 松山 美奈子
(72)発明者 ヘプファー，ロバート・ピー
アメリカ合衆国イリノイ州６０１７４，セイント・チャールズ，ハント・クラブ・ドライブ ４０６
(72)発明者 ミラー，クレイグ・ティー
アメリカ合衆国イリノイ州６０５１０，バタヴィア，ハラデイ・ドライブ １２４３
(72)発明者 アティグ，トーマス・ジー
アメリカ合衆国イリノイ州６０５１０，バタヴィア，ポッタワトミック・トレイル ５０７
(72)発明者 ノーレンバーグ，グレゴリー・エイ
アメリカ合衆国オハイオ州４４２５６，メディナ，センチュリー・オーク・サークル ４８８８
(72)発明者 バッジ，ジョン・アール
アメリカ合衆国オハイオ州４４１２２，ビーチウッド，エッジウッド・ロード ２５６５

Ｆターム(参考) 4C037 EA02 EA03
4H006 AA02 AC11 AC41 AC46 BA16 BA23 BA24 BA25 BA26 BA55
BC10 BC11 BD70 BE20 FE11
4H039 CA19 CA60 CB10 CB40