



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 285 110**

51 Int. Cl.:
C07D 307/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **03717319 .2**

86 Fecha de presentación : **25.04.2003**

87 Número de publicación de la solicitud: **1501816**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **02.02.2005**

54 Título: **Proceso para producir gamma-butirolactona.**

30 Prioridad: **30.04.2002 DE 102 19 224**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2007

73 Titular/es: **BASF Aktiengesellschaft
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es: **Pinkos, Rolf;
Fischer, Rolf-Hartmuth;
Rösch, Markus;
Bottke, Nils;
Schlitter, Stephan;
Hesse, Michael;
Weck, Alexander;
Windecker, Gunther y
Heydrich, Gunnar**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso para producir gamma-butirolactona.

5 La presente invención se refiere a un proceso para la preparación de gamma-butirolactona opcionalmente sustituida con alquilo de C₁ hasta C₄- por medio de hidrogenación catalítica de ácido maleico, ácido succínico sustituidos opcionalmente con alquilo de C₁ hasta C₄, y/o de sus ésteres y anhídridos en la fase gaseosa. Por derivados de ácido maleico en la presente solicitud se entienden ésteres y anhídridos, que así mismo como los ácidos pueden tener uno o más sustituyentes de alquilo de C₁ hasta C₄. Un catalizador que comprende 10 hasta 80% en peso de óxido de cobre y 10 hasta 90% en peso de al menos un soporte de catalizador del grupo de catalizadores de óxido de silicio, dióxido de titanio, óxido de hafnio, silicato de magnesio, carbón activado, carburo de silicio, dióxido de circonio y óxido de alfa-aluminio, en el cual el óxido de cobre está presente de manera finamente distribuido y mezclado íntimamente con los otros componentes.

15 La preparación de gamma-butirolactona (GBL) mediante la hidrogenación en fase gaseosa de anhídrido de ácido maleico (AM) es una reacción conocida desde hace varios años. Para la realización de esta reacción catalítica en la literatura se describen numerosos sistemas de catalizadores.

20 En la WO 97/24346 se divulga un catalizador constituido exclusivamente de óxidos de Cu y Al para la hidrogenación en fase gaseosa de AM para producir la GBL. Este catalizador contiene 50 hasta 95%, preferentemente 80 hasta 90% de óxido de cobre, 3 hasta 30% en peso, preferentemente 5 hasta 15% en peso de óxido de aluminio así como opcionalmente un aglutinante. En la hidrogenación de AM con un catalizador de este tipo en un espacio de tiempo de ensayo de 1600 horas es de un rendimiento de GBL de 92 hasta 93% en peso. Los altos contenidos de cobre de los catalizadores perjudican la economía debido a los altos costos materiales.

25 EP 404 808 divulga catalizadores recubiertos que tienen masas activas catalíticas de la fórmula general



30 en la cual M es de al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en elementos de grupos IIA hasta IVA, grupo VIII, Ag, Au, grupos IIIB, VIIB y de tierras raras para catalizar la hidrogenación de AM y formar mezclas de GBL y THF. La composición activa catalítica se aplica sobre un soporte que tiene una superficie externa esencialmente inerte, al menos parcialmente porosa. En contraposición al catalizador no soportado, que da THF como producto principal, este catalizador recubierto da GBL como producto producido preferentemente. En el ejemplo 3, por ejemplo, se alcanza un rendimiento de GBL de 91,3% usando un catalizador de la composición $\text{CuAl}_{1,2}\text{ZnCr}_{0,004}\text{O}_x$ a una presión de 2 bar, 280°C, una relación hidrógeno/AM de 100 y una GHSV (Gas hourly space velocity o velocidad de gas espacial horaria) de 11420 h. La desventaja es que aquí también está presente el cromo en todos los catalizadores usados en los ejemplos. Además, se forman grandes cantidades de anhídrido succínico.

40 Sistemas catalizadores libres de cromo para la producción de GBL mediante hidrogenación de AM se conocen, por ejemplo, de WO 99/35139. Los catalizadores divulgados, soportados opcionalmente, contienen en calidad de composición catalíticamente activa, 50 hasta 90% de CuO y 10 hasta 50% de ZnO. Según el ejemplo 2, se opera en presencia de un catalizador que contiene 64% en peso de CuO y 23,5% en peso de ZnO. En este ejemplo se logran 45 rendimientos de GBL de 94,9 hasta 96,6% a 245 hasta 270°C y 5 bar.

Todos los catalizadores descritos en las publicaciones mencionadas tienen la desventaja de que dan productos secundarios indeseados. Los catalizadores también contienen frecuentemente cromo. Además, los tiempos operativos que pueden lograrse para los catalizadores no son satisfactorios.

50 La tarea de la presente invención consiste en suministrar un proceso mediante el cual se pueda producir GBL no sustituida o sustituida por alquilo de C1-C4 mediante hidrogenación de ácido maleico, ácido succínico, sustituidos opcionalmente con alquilo de C₁ hasta C₄, y/o de sus ésteres y anhídridos, y tanto AM como también sus derivados deben poder presentar uno o más sustituyentes de alquilo de C₁ hasta C₄. Este proceso debe poder operarse de manera 55 continua y con catalizadores libres de cromo y suministrar las cantidades más grandes posibles del compuesto activo de GBL, para lograr un efecto económico lo más grande posible. Además, el catalizador debe poder emplearse cuando el AM que no se ha sometido a una pre-purificación se usa y sin embargo tienen un tiempo largo de operación, es decir no requiere regeneración frecuente.

60 Esta tarea se resuelve mediante un proceso para la preparación de gamma-butirolactona (GBL) mediante hidrogenación catalítica de ácido maleico, ácido succínico, opcionalmente sustituidos con alquilo de C₁ hasta C₄, y/o de sus ésteres y anhídridos con un catalizador libre de cloro, que contiene 10 hasta 80% en peso de óxido de cobre (CuO) y 10 hasta 90% en peso de por lo menos un soporte de catalizador del grupo de dióxido de silicio, dióxido de titanio, dióxido de hafnio, silicato de magnesio, carbón activado, carburo de silicio, óxido de alfa-aluminio y dióxido de circonio, y el óxido de cobre está presente en partículas finas y mezclado íntimamente con los otros 65 componentes.

ES 2 285 110 T3

El proceso de la invención se caracteriza porque puede operarse de manera favorable en costos y se logran altos rendimientos de GBL y selectividades. Es posible llevarlo a cabo de manera continua lo cual es preferido según la invención.

5 Un aspecto importante de la presente invención es la elección del catalizador que contiene óxido de cobre como principal componente catalíticamente activo. Este óxido de cobre se aplica a un soporte que debe tener un número pequeño de centros ácidos. Números grandes de centros ácidos en el material de soporte, por ejemplo en el óxido de gamma-aluminio, favorecen la formación de tetrahidrofurano como un producto secundario indeseable. El catalizador usado según la invención está libre, por lo tanto, de óxido de gamma-aluminio ácido. Materiales de
10 soporte adecuados que tienen un número pequeño de centros ácidos son óxido de silicio, dióxido de titanio, dióxido de hafnio, silicato de magnesio, carbón activado y carburo de silicio o mezclas de los mismos, de los cuales se prefieren particularmente el dióxido de silicio, dióxido de circonio, dióxido de titanio, carbón activado y óxido de alfa-aluminio.

15 La cantidad de óxido de cobre es de < 80% en peso. Las composiciones preferidas de catalizador tienen < 70% en peso de óxido de cobre y > 10% en peso de soporte, y catalizadores particularmente preferidos comprenden 10 hasta 65% en peso de óxido de cobre y 35 hasta 90% en peso de soporte. Se prefieren contenidos bajos de óxido de cobre debido a la ventaja en costos que se logra de esa manera.

20 Opcionalmente los catalizadores usados según la invención, libres de cromo, pueden comprender opcionalmente además desde 0 hasta 10% en peso, preferentemente de 0,1 hasta 5% en peso de otro o varios más metales o de uno o más compuestos metálicos de los elementos, preferiblemente un óxido, seleccionados del grupo de plata, molibdeno, wolframio, rodio, manganeso, renio, rutenio, paladio y platino, de los cuales se prefieren manganeso, renio, paladio y plata.

25 Además, los catalizadores usados según la invención pueden comprender opcionalmente hasta el 50% en peso, preferible hasta 20% en peso, de un metal o un compuesto de metal, preferentemente de un óxido, de cinc, de un elemento del grupo 1 ó 2 (IA y IIA de la antigua nomenclatura IUPAC) del sistema periódico de los elementos y/o de los metales de tierras raras, incluyendo los lantánidos.

30 Elementos preferidos que pueden estar presentes en los catalizadores usados de acuerdo con la invención son cinc, litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, magnesio, calcio, estroncio, bario, escandio, itrio, lantano y los elementos de tierras raras que tienen números atómicos desde 58 hasta 71. Se da preferencia particular a sodio, potasio, calcio, magnesio, lantano y cinc.

35 Además, los catalizadores usados según la invención pueden contener adicionalmente un auxiliar en una cantidad de 0 hasta 10% en peso. Por auxiliar se entienden sustancias orgánicas e inorgánicas que contribuyen al procesamiento mejorado durante la producción del catalizador y/o a un aumento de la fuerza mecánica de los cuerpos moldeados del catalizador. Auxiliares de tal tipo son conocidos por la persona técnica en la materia; ejemplos de los mismos incluyen
40 grafito, ácido esteárico, gel de sílice y/o polvo de cobre.

Los catalizadores pueden producirse mediante procesos conocidos por la persona técnica en la materia. Se da preferencia a procesos en los que el óxido de cobre se obtiene en una forma finamente dividida y se mezcla íntimamente con los otros componentes.

45 Estos materiales de partida pueden procesarse para formar cuerpos moldeados mediante procesos conocidos, por ejemplo extrusión, formación de tabletas o procesos de aglomeración, eventualmente con adición de auxiliares.

Los catalizadores de la invención pueden producirse también, por ejemplo, mediante la aplicación de componentes
50 activos sobre un soporte, por ejemplo mediante impregnación o deposición de vapor. Además, los catalizadores capaces de usarse según la presente invención pueden obtenerse moldeando una mezcla heterogénea de componente activo o de compuesto precursor del mismo con un componente de soporte o componente precursor del mismo.

En la hidrogenación según la presente invención, en la cual pueden usarse como material de partida no solo AM,
55 sino también otros ácidos dicarboxílicos de C4 o derivados de los mismos, definidos abajo, el catalizador se usa en forma reducida, activada. La activación se lleva a cabo usando gases reductores, preferiblemente hidrógeno o mezclas de hidrógeno/gas inerte, bien sea antes o después de la instalación en el reactor en el cual se lleva a cabo el proceso de la presente invención. Si el catalizador se instala en el reactor en forma de óxido, la activación puede realizarse bien sea antes de que la planta inicie la realización de la hidrogenación de la presente invención o durante el inicio, es decir
60 *in situ*. La activación separada antes del iniciar la planta se lleva a cabo generalmente por medio de gases reductores, preferiblemente hidrógeno o mezclas de hidrógeno/gas inerte, a temperaturas elevadas, preferiblemente entre 100 y 300°C. En la activación *in situ*, se realiza la activación durante la aceleración de la planta por contacto con hidrógeno a temperatura elevada.

65 Los catalizadores se usan como cuerpos moldeados. Los ejemplos abarcan mechas, mechas nervadas, otras formas extrudidas, tabletas, anillos, esferas y material triturado.

ES 2 285 110 T3

El área de superficie BET de los catalizadores de cobre es, en estado de óxido, de 10 hasta 400 m²/g, preferentemente 15 hasta 200 m²/g, particularmente 20 hasta 150 m²/g. El área de superficie de cobre (descomposición de N₂O) del catalizador reducido es de > 0,2 m²/g, en estado instalado; preferentemente > 1 m²/g, particularmente > 2 m²/g.

Según una variante de la invención, se usan catalizadores que tienen una porosidad definida. Estos catalizadores tienen, como cuerpos moldeados, un volumen de poro de $\geq 0,01$ ml/g para diámetros de poro > 50 nm, preferentemente $\geq 0,025$ ml/g para diámetros de poro > 100 nm y especialmente $\geq 0,05$ ml/g para diámetros de poro > 200 nm. Además, la relación entre macroporos que tienen un diámetro > 50 nm y el volumen total de poro para poros con un diámetro > 4 nm es > 10%, preferible > 20%, particularmente > 30%. Las porosidades mencionadas se determinaron mediante intrusión de mercurio según DIN 66133. Se calcularon los datos en el rango de diámetro de poro de 4 nm hasta 300 nm.

Los catalizadores usados según la invención poseen en general un tiempo suficiente de operación. Para el caso en el que la actividad y/o la selectividad del catalizador deba sin embargo caer durante el período de operación, éstas pueden restaurarse por medio de medidas conocidas por la persona técnica en la materia. Estas medidas incluyen, por ejemplo, tratamiento reductivo del catalizador en un flujo de hidrógeno a temperatura elevada. Opcionalmente, el tratamiento reductivo puede precederse por un tratamiento oxidativo. En este caso, se hace pasar una mezcla de gas que contiene oxígeno molecular, por ejemplo aire, por el lecho del catalizador a temperatura elevada. Además, es posible lavar el catalizador con un solvente adecuado, por ejemplo etanol, THF o GBL, y secar a continuación en una corriente de gas.

Por el término ácido maleico y sus derivados como materiales de partida se entienden, con respecto a la presente solicitud, ácido maleico y ácido succínico, que tienen opcionalmente uno o más sustituyentes de alquilo de C₁-C₄, así como los ésteres y anhídridos de estos ácidos opcionalmente sustituidos por alquilo. Un ejemplo de tales ácidos es el ácido citracónico. Preferentemente se usan los anhídridos respectivos de un ácido dado. Se prefiere particularmente el uso de AM como material de partida.

El proceso de la invención se caracteriza porque puede operarse favorablemente en costos, alcanza altos rendimientos de GBL hasta 95% y más, y porque proporciona una GBL pura mediante un procesamiento simple.

El proceso puede llevarse a cabo continua o discontinuamente, preferible continuamente.

Para lograr los rendimientos de GBL de la invención es un requisito observar ciertos parámetros de reacción.

Un parámetro importante es la observancia de una temperatura adecuada de reacción. Esto puede lograrse mediante una temperatura suficientemente alta de entrada de los materiales de partida. Esta se encuentra en valores de > 180°C hasta 300°C, en particular > 220 hasta 300°C, preferentemente 240 hasta 290°C. Para obtener una selectividad y un rendimiento de GBL aceptables o alto, la reacción debe llevarse a cabo de modo que prevalezca una temperatura de reacción adecuadamente alta en el lecho de catalizador sobre el que tiene lugar propiamente la reacción. Esta temperatura, llamada de "hot-spot" (de sitio caliente), se establece después de la entrada de los materiales de partida al reactor y se encuentra en el rango de 240 hasta 320°C, preferentemente 240 hasta 300°C.

La relación molar entre hidrógeno/material de partida es así mismo un parámetro que tiene una influencia importante en la distribución de producto y también en la economía de los procesos de la presente invención. Desde un punto de vista económico, es deseable una relación baja de hidrógeno/material de partida. El límite más bajo es de alrededor de 3, aunque pueden emplearse relaciones molares más altas entre hidrógeno/material de partida de 20 hasta 600. El uso de los catalizadores descritos arriba y el cumplimiento de las temperaturas arriba descritas permiten el uso de relaciones favorables bajas de hidrógeno/material de partida, preferiblemente en el rango de 20 hasta 200, preferentemente 40 hasta 150. El rango más favorable es de 50 hasta 100. El calor que surge de la reacción se retira en este caso mediante una evacuación interna de calor. Alternativamente es posible emplear relaciones de hidrógeno/AM de 400:1 hasta 600:1. En este caso, el calor se lleva desde el reactor mediante el gas circulante. En este caso puede usarse un reactor de pozo favorable en costos.

Para establecer la relación molar entre hidrógeno/material de partida usada según la presente invención, parte del hidrógeno, ventajosamente la mayor parte del hidrógeno, se hace circular. Esto se hace generalmente usando compresores de gas de reciclaje conocidos por la persona técnica en la materia. Se reemplaza el hidrógeno consumido químicamente por la hidrogenación. En una realización preferida, parte del gas circulante se descarga para retirar los compuestos inertes, por ejemplo, n-butano. El hidrógeno puesto a circular puede usarse también, opcionalmente después de pre-calentar, para vaporizar el flujo de material de partida.

El flujo de volumen de los gases de reacción, generalmente expresados como GHSV (Gas Hourly Space Velocity, o Velocidad de gas espacial horaria) es una magnitud importante de los procesos de la invención. Los valores de GHSV de los procesos según la invención están en el rango de 100 hasta 20.000 Nm³/m³h, preferentemente 1000 hasta 3000 Nm³/m³h, particularmente 1100 hasta 2500 Nm³/m³h.

La presión, en la que se lleva a cabo la hidrogenación según la invención, está en valores de 1 hasta 30 bar, preferentemente 1 hasta 15 bar, particularmente 1 hasta 10 bar.

Todos los productos que no se condensan o que se condensan solo de manera incompleta al enfriarse la corriente de gas al dejar el reactor de hidrogenación se hacen circular junto con el hidrógeno circulante. Estos son, en particular, agua y productos secundarios tales como THF, metano y butano. La temperatura a la que la corriente de producto se enfría es de 0 hasta 60°C, preferentemente 20 hasta 45°C. El contenido de THF del gas circulante es desde 0,1 hasta 5% en volumen, particularmente 0,5 hasta 3% en volumen.

La hidrogenación de AM hasta GBL procede a través del producto intermedio anhídrido de ácido succínico (AAS). El proceso de la presente invención hace posible hidrogenar AM y derivados del mismo para dar mezclas de reacción que contienen poco THF y, por consiguiente, 95% molares de GBL (con respecto a AM) o más. El rendimiento de GBL puede influenciarse, en particular, por la elección del catalizador de hidrogenación, la velocidad sobre el catalizador, la temperatura de hidrogenación, la presión de reacción y la relación molar de material de partida/hidrógeno. La cantidad de THF aumenta con el número creciente de centros ácidos en el catalizador, con la velocidad espacial decreciente sobre el catalizador, con temperatura creciente y con presión creciente de reacción.

Posibles tipos de reactor son todos los aparatos que son adecuados para reacciones catalizadas heterogéneamente usando una corriente gaseosa de material de partida y corriente de producto. Se prefieren reactores de tubo, reactores de pozo o reactores que tienen evacuación interna de calor, por ejemplo reactores de haz de tubos, y también es posible el uso de lecho fluidizado. Se da preferencia a usar reactores de haz de tubos.

La corriente de gas que abandona el reactor se enfría a 10 hasta 100°C. Los productos de reacción se condensan de esta manera y se pasan a un separador. La corriente de gas no condensado se saca del separador y se transporta al compresor de gas reciclado. Se descarga una pequeña cantidad de gas circulante. Los productos de reacción que se han condensado se retiran continuamente del sistema y se pasan a procesamiento. Los productos secundarios presentes en la fase líquida que se han condensado son principalmente agua y n-butanol junto con cantidades pequeñas de propanol, metanol, etanol, n-butilaldehído, éter de butil-metilo y otros compuestos que contienen oxígeno cuya concentración está por debajo de 200 ppm.

El proceso de la presente invención se distingue porque los materiales de partida, de diferente pureza, por hidrogenarse pueden usarse en la reacción de hidrogenación. Obviamente es posible usar un material de partida de alta pureza, en particular AM, en la reacción de hidrogenación. Sin embargo, el catalizador usado según la presente invención y también las otras condiciones de reacción, seleccionadas según la presente invención, hacen posible usar materiales de partida, en particular AM que están contaminados con los compuestos habituales obtenidos en la oxidación de benceno, butenos o n-butano y posiblemente otros componentes. Así, el proceso de hidrogenación de la presente invención puede, en otra realización, incluir una etapa acoplada previamente que comprende la preparación, por hidrogenarse, mediante oxidación parcial del material de partida de un hidrocarburo adecuado y separación del material de partida, por hidrogenarse, de la corriente resultante de producto.

En particular, este material de partida por hidrogenarse es AM. Se prefiere usar AM que proviene de la oxidación parcial de hidrocarburos. Corrientes de hidrocarburos adecuados son benceno, olefinas de C₄ (por ejemplo, n-butenos, corrientes refinadas de C₄) o n-butano. Particularmente se prefiere usar n-butano, puesto que es un material de partida que no es caro y sí económico. Los procesos para la oxidación parcial de n-butano se describen, por ejemplo, la Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry (Enciclopedia de Ullmann de química industrial), 6a. Edición, Entrega Electrónica, ácidos maleico y fumárico - anhídrido maleico.

El producto crudo de reacción obtenido de esta manera se toma luego a un solvente orgánico adecuado o mezcla solvente que tiene un punto de ebullición a presión atmosférica que es al menos de 30°C más alto que el de AM.

Este solvente (medio de absorción) se lleva a una temperatura en el rango de 20 a 160°C, preferible entre 30 y 80°C. La corriente gaseosa que contiene el anhídrido de ácido maléico de la oxidación parcial puede ponerse en contacto con el solvente de una variedad de maneras: (i) pasando la corriente de gas al solvente (por ejemplo a través de boquillas de entrada de gas o anillos de gaseado), (ii) aspersión del solvente a la corriente de gas y (iii) poniendo la corriente gaseosa que fluye hacia arriba en contacto de contracorriente con el solvente que fluye hacia abajo en una columna de piso o empacada. En todas las tres variantes, pueden usarse los aparatos conocidos por la persona técnica en la materia para absorción de gas. Al elegir el solvente a usarse, se debe asegurar que no reacciona con el material de partida, por ejemplo el AM, que se usa preferiblemente. Solventes adecuados son: fosfato de tricresilo, maleato de dibutilo y fumarato de dibutilo, maleato de dimetilo y fumarato de dimetilo, ceras de alto peso molecular, hidrocarburos aromáticos que tienen un peso molecular desde 150 hasta 400 y un punto de ebullición por encima de 140°C, por ejemplo dibenzilbenceno; ftalatos de dialquilo que tienen grupos alquilo de C₁-C₈, por ejemplo, ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de dibutilo, ftalato de di-n-propilo y ftalato de diisopropilo; di-ésteres de C₁-C₄-de otros ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos, por ejemplo 2,3-naftalin-dicarboxilato de dimetilo, 1,4-ciclohexan-dicarboxilato de dimetilo, ésteres de metilo de ácidos grasos de cadena larga que tienen, por ejemplo, de 14 hasta 30 átomos de carbono, éteres de alto punto de ebullición, por ejemplo éteres de dimetilo de glicol polietilénico, por ejemplo éter de dimetilo de glicol tetraetilénico. En lugar de de diésteres, también es posible usar los monoésteres correspondientes. Los ejemplos preferidos son maleatos de monoalquilo y fumarato de monoalquilo, en particular los ésteres de metilo y de butilo.

Se prefiere el uso de ftalatos.

ES 2 285 110 T3

La solución que resulta después del tratamiento con el medio de absorción generalmente tiene un contenido de AM desde 5 hasta 400 gramos por litro.

La corriente de gas de escape que permanece después del tratamiento con el medio de absorción comprende principalmente productos secundarios de la oxidación parcial precedente, por ejemplo agua, monóxido carbónico, butanos no reaccionados, ácido acético y ácido acrílico. La corriente de gas de escape está virtualmente libre de AM.

A continuación, el AM disuelto se separa del medio de absorción. Esto se lleva a cabo usando hidrógeno a una presión que es igual a, o al menos 10% por encima de, la presión en la hidrogenación siguiente o alternamente a presión reducida con posterior condensación de AM restante. En la columna de separación, se observa un perfil de temperatura que resulta de los puntos de ebullición de AM en la cima y el medio de absorción virtualmente libre de AM en el fondo de la columna a la presión de columna respectiva y la dilución con gas transportador empleado (en el primer caso con hidrógeno).

Para prevenir pérdidas de solvente, pueden localizarse unas estructuras internas de rectificación por encima del punto de alimentación para la corriente de AM crudo. EL medio de absorción virtualmente libre de AM retirado en el fondo se devuelve a la zona de absorción. En el caso de separación directa con hidrógeno, en la cima de la columna se retira una corriente de gas virtualmente saturada de AM en hidrógeno. En el otro caso, el AM condensado se bombea hacia un vaporizador y se vaporiza allí a la corriente de gas circulante.

La corriente de AM-hidrógeno contiene además productos secundarios formados en la oxidación parcial de n-butano, butenos o benceno por medio de gases que contienen oxígeno y también medio de absorción que no se haya separado. Estos componentes son, en particular, ácido acético y ácido acrílico como productos secundarios, agua, ácido maleico y los ftalatos de dialquilo que se usan preferiblemente como medio de absorción. El AM contiene de 0,01 hasta 1% en peso, preferentemente 0,1 hasta 0,8% en peso, de ácido acético y de 0,01 hasta 1% en peso, preferentemente 0,1 hasta 0,8% en peso, de ácido acrílico, con respecto a AM. En la etapa de hidrogenación, el ácido acético y el ácido acrílico se hidrogenan al menos parcialmente hasta etanol y propanol, respectivamente. El contenido de ácido maleico es de 0,01 hasta 1% en peso, en particular de 0,05 hasta 0,3% en peso, con respecto a AM.

Si se usan ftalatos de dialquilo como medio de absorción, la cantidad presente en el AM es críticamente dependiente de una correcta operación de la columna de separación, en particular la sección de enriquecimiento. No deben excederse contenidos de ftalato de hasta 1,0% en peso, en particular de hasta 0,5% en peso, en una operación adecuada, puesto que el consumo de medio de absorción se vuelve de otra manera demasiado alto.

La corriente de hidrógeno/anhídrido maleico obtenida de esta manera se alimenta luego a la zona de hidrogenación y se hidrogena tal como se describe arriba. La actividad catalítica y el tiempo de operación del catalizador virtualmente no cambiaron en este caso en comparación con aquellos obtenidos al usar AM que se hubiera pre-purificado sustancialmente, por ejemplo mediante destilación.

El producto de hidrogenación que se ha condensado se procesa luego mediante destilación para dar GBL que cumple la especificación requerida.

Ejemplos

Ejemplo 1

a) Producción del catalizador

Catalizador A

El catalizador A se produjo mediante impregnación de mechas extrudidas de 5 mm que comprende una mezcla de 92% en peso de SiO_2 y 8% de CaO con una solución de carbonato de cobre en amoníaco acuoso concentrado. La impregnación se llevó a cabo aspergiendo la solución de carbonato de cobre por 15 minutos.

Las mechas extrudidas impregnadas se secaron por 3 horas a 120°C y luego se calcinaron por 2 h a 350°C . El catalizador terminado A comprende 13% en peso de CuO , 7% de CaO y 80% SiO_2 (calculado con respecto a 100% de óxido).

Catalizador B

El catalizador B se produjo mediante la impregnación de esferas de SiO_2 con un diámetro de 3 hasta 5 mm con una solución de carbonato de cobre en amoníaco acuoso concentrado. La impregnación se efectuó en solución que cubría las esferas durante 15 minutos. Las esferas impregnadas se secaron por 5 horas a 120°C y luego se calcinaron por 2 h a 250°C . Estos pasos de impregnación y calcinación se repitieron un número de veces. El catalizador acabado B comprende 25,6% en peso de CuO y 74,4% de SiO_2 (calculado con respecto a 100% de óxido).

ES 2 285 110 T3

Catalizador B

(25% en peso de CuO, 75% en peso de SiO₂) se produjo de manera análoga.

5 b) Activación del catalizador

Antes de comenzar la reacción, el catalizador se sometió a tratamiento con hidrógeno en un aparato de hidrogenación. Para este propósito el reactor se llevó a 240 o 250°C y el catalizador se activó por el tiempo indicado en la tabla 1 con la mezcla de hidrógeno y nitrógeno indicada en cada caso a presión atmosférica.

TABLA 1

Tiempo (minutos)	Temperatura (°C)	Hidrógeno (NI/h)	Nitrógeno (NI/h)
15	240	500	10
10	240	500	20
20	240	400	40
120	240	200	65
720	265	0	65

25 c) Aparato para hidrogenación

El aparato de presión usado para hidrogenación comprende un vaporizador, un reactor, un condensador con alimentación de apagado, una entrada de hidrógeno, una línea de escape de gas y un fuelle de gas para reciclaje. La presión se mantiene constante en el aparato.

El AM fundido se bombeó desde arriba hacia el vaporizador precalentado (245°C) y se evaporó. Una mezcla de hidrógeno fresco y gas circulante fue así mismo alimentada al vaporizador desde arriba. DE esta manera, el hidrógeno y el AM entraron al reactor calentado desde abajo. El contenido del reactor consistió en una mezcla de anillos de vidrio y catalizador. Después de la hidrogenación, la GBL resultante junto con agua, otros productos de reacción e hidrógeno abandonaron el reactor y se dio una condensación en el refrigerador (condensador) con apagado. Parte del gas circulante se descargó antes de que el restante mezclado con hidrógeno fresco entrara de vuelta al vaporizador.

El producto de la reacción líquido condensado, el gas de escape y el gas circulante se analizaron cuantitativamente por medio de cromatografía de gas.

40 Ejemplos 2 y 3

Hidrogenación de anhídrido maleico preparado a partir de n-butano

El reactor del aparato de hidrogenación descrito en el ejemplo 1c se cargó con 220 ml del catalizador A preparado tal como se describe en el ejemplo 1 a y 126 ml de anillos Raschig. La activación se llevó a cabo tal como se describe en el ejemplo 1 b.

El material de partida usado fue anhídrido maleico preparado a partir de n-butano. Durante la reacción no se observó desactivación del catalizador, es decir disminución de la conversión de anhídrido maleico y/o rendimiento de la gamma-butirolactona. La tabla 2 resume los parámetros de reacción en la hidrogenación y los resultados.

Ejemplo 4

En lugar del catalizador A se usó el catalizador B con la composición 25% en peso de CuO, 74,4% en peso de SiO₂. Después de la activación del catalizador, éste también se usó para la hidrogenación de anhídrido maleico preparado a partir de n-butano sin observarse desactivación durante la reacción. La tabla 2 resume los parámetros de reacción en la hidrogenación y los resultados.

Tabla 2

Ejemplo	Catalizador	Temperatura [°C]	Presión [bar]	Rendimiento [kg _{AM} /kg _{cat} ·h]	H ₂ /AM [mol/mol]	Conversión [%]	GBL [%]	BDO [%]	THF [%]	SA [%]
2	A	280	5,4	0,15	115	100	94	0,3	1	0
3	A	267	15	0,1	126	100	84	0,7	6,2	0,2
4	B	260	5,3	0,1	93	100	93	0,4	1,3	0
BDO = 1,4-Butanodiol BSA = Anhídrido de ácido de Bernstein										

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para preparar gamma-butirolactona insustituida o sustituida por alquilo de C₁-C₄ mediante hidrogenación catalítica de ácido maleico insustituido o sustituido por alquilo de C₁-C₄, ácido succínico y/o ésteres y anhídridos en la presencia de catalizador libre de cromo que contienen de 10 hasta 80% en peso de óxido de cobre, hasta 50% en peso de al menos un metal o compuesto metálico de los elementos de los grupos 1 y 2 de la tabla periódica de los elementos y/o los metales de tierras raras incluyen a los lantánidos y desde 10 hasta 90% en peso de al menos un soporte de catalizador seleccionado del grupo consistente en dióxido de silicio, dióxido de titanio, dióxido de hafnio, silicato de magnesio, carbón activado, carburo de silicio, dióxido de circonio y óxido alfa-aluminio, estando el óxido de cobre finamente dividido e íntimamente mezclado con los otros componentes.
2. El proceso según la reivindicación 1 en la cual el catalizador contiene además hasta 10% en peso de uno o más metales o compuestos de los mismos, seleccionados de plata, molibdeno, tungsteno, manganeso, rodio, rutenio, renio, paladio y platino.
3. El proceso según la reivindicación 1 ó 2 realizado a presiones de 1 hasta 30 bar.
4. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 3 en el cual la relación molar de hidrógeno/material de partida está en el rango de 20 hasta 600.
5. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 4 en el cual la GHSV está en el rango de 100 hasta 20,000 estándar m³/m³h.
6. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 5 en el cual la temperatura de entrada está en el rango de > 180 hasta 300°C.
7. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 6 en el cual el catalizador se activa mediante reducción, preferiblemente mediante tratamiento con hidrógeno o una mezcla de hidrógeno/gas inerte, antes o después de que se instale en el reactor y antes de que se use en la reacción de hidrogenación.
8. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 7 en el cual el catalizador contiene un auxiliar, preferiblemente grafito, ácido esteárico, gel de sílice y/o polvo de cobre, en una cantidad de <10% en peso.
9. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 8 en el cual el cuerpo moldeado del catalizador tiene un volumen de poro de ≥ 0.01 ml/g para diámetros de poro de > 50 nm.
10. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 9 en el cual la relación entre los macroporos que tienen un diámetro de > 50 nm y el volumen total de poro para poros que tienen un diámetro de > 4 nm en el cuerpo moldeado del catalizador es > 10%.
11. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 10 en el cual se usa anhídrido maleico que ha sido preparado por oxidación de benceno, olefinas de C₄ o n-butano, y el anhídrido maleico crudo obtenido por oxidación se ha extraído de la mezcla de producto crudo por medio de un solvente y posteriormente se ha separado con hidrógeno de este solvente.