(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
18. Dezember 2003 (18.12.2003)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 03/104174 A1

(51) Internationale Patentklassifikation: C07C 29/149, 31/20

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP03/06062

(22) Internationales Anmeldedatum:
10. Juni 2003 (10.06.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 25 926.7 11. Juni 2002 (11.06.2002) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **HESSE, Michael** [DE/DE]; Weinbietstr. 10, 67549 Worms (DE). **SCHLITTER, Stephan** [DE/DE]; Mainstr. 2, 67117 Limburgerhof (DE). **BORCHERT, Holger** [DE/DE]; Am Hasenlauf 25, 67591 Offstein (DE). **SCHUBERT, Markus** [DE/DE]; Alwin-Mittasch-Platz 11, 67063 Ludwigshafen (DE). **RÖSCH, Markus** [DE/DE]; Friedrich-Ebert Strasse 115 A, 55276 Oppenheim (DE). **BOTTKE, Nils** [DE/DE]; Werderstr. 12, 68165 Mannheim (DE). **FISCHER, Rolf-Hartmuth** [DE/DE]; Bergstr. 98, 69121 Heidelberg (DE). **WECK, Alexander** [DE/DE]; Buttstädter Strasse 9, 67251 Freinsheim (DE). **WINDECKER, Gunther** [DE/DE]; Von-Sturmfeder-Strasse 7, 67067 Ludwigshafen (DE). **HEYDRICH, Gunnar** [DE/DE]; Kirchenstr. 43, 67117 Limburgerhof (DE).

(74) Anwälte: **ISENBRUCK, Günter** usw.; Isenbruck, Bösl, Hörschler, Wichmann, Huhn, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(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, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten *(regional)*: ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:
— *mit internationalem Recherchenbericht*
— *vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen*

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** METHOD FOR THE PRODUCTION OF 1,4- BUTANEDIOL

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 1,4- BUTANDIOL

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for producing optionally alkyl-substituted 1,4-butanediol by means of two-stage catalytic hydration in the gas phase, comprising the following steps: a) a gas stream of C_4-dicarboxylic acid or a derivative thereof is fed into a first reactor and the gas phase is catalytically hydrated so as to obtain a product mainly containing optionally alkyl-substituted y-butyrolactone; b) the obtained product stream is fed into a second reactor and the gas phase is catalytically hydrated so as to obtain optionally alkyl-substituted 1,4-butanediol; c) the desired product is separated from intermediate products, by-products, and an optionally unreacted starting material. A catalyst comprising = 95 percent by weight of CuO and = 5 percent by weight of an oxidic carrier is used in each hydration stage. The product mixture obtained in the first hydration step is introduced into the second hydration stage without further cleaning said product mixture.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls alkylsubstituiertem 1,4-Butandiol durch zweistufige katalytische Hydrierung in der Gasphase mit den folgenden Schritten: a) Einführen eines Gasstroms einer C_4-Dicarbonsäure oder eines Derivates davon in einen ersten Reaktor und katalytische Gasphasenhydrierung zu einem hauptsächlich gegebenenfalls alkylsubstituiertes y-Butyrolacton enthaltenden Produkt; b) Einführen des erhaltenen Produktstroms in einen zweiten Reaktor und katalytische Gasphasenhydrierung zu gegebenenfalls alkylsubstituiertem 1,4-Butandiol, c) Abtrennen des gewünschten Produkts von Zwischenprodukten, Nebenprodukten und gegebenenfalls nicht umgesetztem Edukt; wobei in beiden Hydrierstufen jeweils ein Katalysator verwendet wird, der ≤ 95 Gew.%, Cu0 und ≥ 5 Gew.-%, eines oxidischen Trägers aufweist, und das der ersten Hydrierstufe entnommene Produktgemisch ohne weitere Reinigung in die zweite Hydrierstufe eingeführt wird.

WO 03/104174 A1

VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON 1,4-BUTANDIOL

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls alkylsubstituiertem Butandiol durch katalytische Hydrierung in der Gasphase von Substraten, die ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Derivaten der Maleinsäure und Bernsteinsäure sowie diesen Säuren selbst. Unter Derivaten werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung Anhydride verstanden, die ebenso wie die Säuren einen oder mehrere Alkylsubstituenten aufweisen können.

Die an sich bekannte Hydrierung von MSA führt über die Zwischenstufe Bernsteinsäureanhydrid (BSA) zunächst zu γ-Butyrolacton (GBL). Danach führt die weitere Hydrierung zu Tetrahydrofuran (THF), n-Butanol (BuOH) und/oder n-Butan. GBL steht mit BDO in einem Gleichgewicht, das durch geeignete Massnahmen zum grossen Teil auf die Seite des Butandiols verschoben werden kann. Butandiol kann jedoch ebenso leicht wie GBL durch sogenannte Überhydrierung zu Butanol und Butan abreagieren; Cyclisierung des Butandiol führt zu THF. Diese Produkte können nicht wieder in BDO bzw. GBL überführt werden. Wird BDO als Produkt gewünscht, muss die Bildung vor allem des THF vermieden werden.

Die Gasphasenhydrierung von gereinigtem Maleinsäureanhydrid (MSA) zu Butyrolacton (GBL) und die Umsetzung von gereinigtem GBL zu BDO sind zwei seit vielen Jahren bekannte Reaktionen. Zur Durchführung dieser beiden katalytischen Reaktionen sind in der Literatur zahlreiche Katalysatorsysteme beschrieben. Je nach Zusammensetzung der Katalysatoren und der gewählten Reaktionsparameter werden mit derartigen Katalysatoren unterschiedliche Produktverteilungen erreicht. Verfahren zur direkten Herstellung von Butandiol ausgehend von MSA sind ebenfalls bereits bekannt.

Sollen GBL und BDO hergestellt werden, die Alkylsubstituenten aufweisen, so bietet es sich an, von den vorstehend genannten Edukten auch die entsprechenden alkylsubstituierten Spezies zu verwenden.

Die bei der Hydrierung von MSA zu einem der vorstehend erwähnten Produkte verwendeten Katalysatoren sind, insbesondere bei älteren Verfahren, häufig chromhaltig. Dies findet seinen Niederschlag in der Patentliteratur, in der sich eine große Anzahl von Patenten und Patentanmeldungen findet, die chromhaltige Katalysatoren für die Hydrierreaktion offenbaren, wobei die Hydrierung in den meisten Fällen auf MSA als Edukt beschränkt ist.

Die nachfolgenden Dokumente beschreiben die Verwendung chromhaltiger Katalysatoren bei der Hydrierung von MSA.

In der EP 0 322 140-A1 wird ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrofuran (THF) und zur gleichzeitigen Herstellung von THF und GBL durch Gasphasenhydrierung von MSA und BSA offenbart. Der beanspruchte Katalysator enthält Kupfer, Zink und Aluminium und ein weiteres Element der Gruppe IIA, IIIA, VA, VIII, IIIB bis VIIB, der Lanthan und Actinium-Reihe, bzw. Ag und Au. Bei 40 bar können mit diesen Katalysatorsystemen ausgehend von Rein-MSA THF-Ausbeuten von 90 – 95 % erhalten werden, bei einem Druck von ca. 20 bar lassen sich Gemische von GBL und THF erhalten.

In den US 4,965,378 und US 5,072,009 kommt ein ähnlicher Katalysator zur Anwendung, der jedoch zusätzlich Si, Ge, Sn und Pb enthalten kann. Durch die Anwendung solcher Katalysatoren entstehen hohe Mengen THF (95% bis 31,4%), das nicht zu Butyrolacton oder Butandiol umgesetzt werden kann.

Die EP-A 0 404 408 offenbart einen Katalysator für die MSA-Hydrierung, dessen katalytisch aktives Material im wesentlichen dem Material der US 5,072,009 entspricht. Es wird auf einem Träger fixiert als Schalenkatalysator eingesetzt. In den Ausführungsbeispielen werden ausschließlich chromhaltige Katalysatoren verwendet.

Hohe GBL-Ausbeuten lassen sich bei einem Druck von 2 bar realisieren, wird ein höherer Druck verwandt, steigt die THF-Ausbeute, die GBL-Ausbeute geht zurück.

In der US 5,149,836 wird ein Mehrstufen-Gasphasenverfahren zur Herstellung von GBL und THF mit variablen Produktselektivitäten offenbart, wobei in einer ersten Stufe eine Mischung aus Rein-MSA und Wasserstoff über einen Katalysator geleitet wird, welcher Kupfer, Zink und Aluminium enthält. Dieser rohe Reaktionsaustrag wird anschließend zur Herstellung des THF über einen chromhaltigen Katalysator geführt.

In der WO 99/38856 wird ein lediglich aus Kupfer und Chrom bestehender Katalysator offenbart, mit dem im geraden Durchgang ausgehend von Rein-MSA GBL-Selektivitäten von 92 bis 96 mol-% erhalten werden.

In der EP-A 638 565 wird ein Kupfer-, Chrom- und Silicium-enthaltender Katalysator offenbart, wobei die Zusammensetzung nach einem Beispiel ca. 78% CuO, 20% Cr_2O_3 und 2% SiO_2 entspricht. Mit Rein-MSA und Stickstoff-Wasserstoff-Gemischen konnten GBL-Ausbeute von 98% erhalten werden.

Die nachfolgenden Dokumente offenbaren die Verwendung chromfreier Katalysatoren bei der Hydrierung von MSA.

In der GB-A 1 168 220 ist ein Gasphasen-Verfahren zur Herstellung von GBL offenbart, bei dem MSA oder BSA an einem binären Kupfer-Zink-Katalysator zu GBL hydriert werden. In allen Ausführungsbeispielen wird bei atmosphärischem Druck gearbeitet, wobei ausgehend von Rein-MSA GBL-Ausbeuten von 94 mol-% erreicht werden konnten.

In der deutschen Offenlegungsschrift DE 2 404 493 wird ebenfalls ein Verfahren zur Herstellung von GBL durch katalytische Hydrierung von Gemischen aus MSA, BSA, Maleinsäure (MS), Bernsteinsäure (BS) und Wasser an einem metallischen Katalysator offenbart, neben Kupfer-Chromit-Katalysatoren kommen auch Kupfer-Zink- und Kupfer-Zink-Aluminium-Fällkatalysatoren zur Anwendung.

In der WO 91/16132 ist die Hydrierung von MSA zu GBL offenbart, wobei ein CuO, ZnO und Al_2O_3 enthaltender Katalysator, der bei 150°C bis 350°C reduziert und bei 400 °C aktiviert wird, eingesetzt wird. Durch die Aktivierung soll die Standzeit des Katalysatorsystems erhöht werden.

Ein CuO – ZnO – enthaltender Katalysator wird in US 6297389 offenbart. Mit ihm kann nach Aktivierung Rein-MSA zu GBL umgesetzt werden, wobei im geraden Durchgang ausgehend von Rein-MSA GBL-Ausbeuten von 92 bis 96 % erhalten werden.

Die WO 95/22539 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von GBL durch katalytische Hydrierung von MSA und/oder BSA an einem Katalysator der aus Kupfer, Zink und Zirkonium besteht. Hierbei werden ausgehend von Rein-MSA GBL-Ausbeuten von bis zu 99 % erreicht.

In der WO 99/35136 wird ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von GBL und THF offenbart, wobei MSA in einer ersten Stufe mit einem Kupfer-haltigen Katalysator hydriert und dieser Reaktionsaustrag über einen sauren Silizium-Aluminium-haltigen Katalysator geleitet wird.

In der WO 97/24346 wird ein Kupferoxid-Aluminiumoxid-Katalysator beschrieben, mit welchem die Hydrierung von MSA in Ausbeuten von 92 mol-% zu GBL gelingt.

Auch die Umsetzung von GBL zu BDO ist eine seit langem bekannte Reaktion. Die nachfolgend erwähnten Dokumente offenbaren diese Reaktion unter Einsatz chromhaltiger Katalysatoren.

In DE 1 277 233 wird ein Verfahren zur Herstellung von Gemischen verschiedener Alkohole durch Hydrierung von Lactonen mit Wasserstoff offenbart. Als Katalysatoren werden mit Barium versetztes Kupferchromit auf einem inaktiven Aluminiumoxydträger verwendet.

In GB-A 1 230 276 wird ein Verfahren zur Herstellung von BDO aus GBL an einem Kupferoxid-Chromoxid-Katalysator bei einer Temperatur zwischen 180 °C und 230 °C beschrieben.

Nach der DE-A 2 231 986 soll mit Kupfer-Chromit-Katalysatoren, die mit Kalium, Natrium, Rubidium, Aluminium, Titan, Eisen, Kobalt oder Nickel dotiert sind, die Standzeit der Katalysatoren verlängert werden.

Nach der DE-A 2501499 wird zur Herstellung von BDO eine Mischung aus Dioxan, GBL, Wasser und Carbonsäuren eingesetzt. Die beschriebene Reaktion findet bei Hochdruck (170 bar) in der flüssigen Phase, vorzugsweise unter Verwendung des Lösemittels Dioxan statt und es kommen ebenfalls Kupfer-Chromoxid-Katalysatoren zum Einsatz.

Kupferchromitkatalysatoren werden nach der J01121-228-A mit Pd dotiert, um einen höheren Umsatz zu erreichen.

Weitere Kupferchromitkatalysatoren sind beschrieben bei Dasunin, Maeva, Z.Org.chim. 1 (1965), Nr.6, S996-1000; JA 5366/69; JA 7240770; J4 9024-906; J49087-610; wobei in den Ausführungsbeispielen Rein-GBL in der flüssigen Phase zu BDO umgesetzt wird.

Die Gasphasenhydrierung von Rein-GBL zu Butandiol ist in der US 4,652,685 an Kupfer-Chromit-Katalysatoren beschrieben. Hierbei konnte bei einem Druck von 41 bar bei einem Umsatz von 60-68% eine BDO-Selektivität von 92-97 % erreicht werden.

In den US 5,406,004 und US 5,395,990 werden Verfahren zur Herstellung von Gemischen aus Alkoholen und Diolen durch Hydrierung von Rein-GBL an Kupfer-haltigen Katalysatoren offenbart. Hierbei wird eine mit Kupferkatalysator gefüllte Hydrierzone mit Hydrierfeed und Wasserstoff bei einer Temperatur von 150 bis 350°C und Drücken zwischen 10,3 bar und 138 bar beaufschlagt und ein Produkt bestehend aus Alkoholen und Diolen isoliert. In den Ausführungsbeispielen wird eine Reihe von Kupfer, Zink und Chrom enthaltenden Katalysatoren beschrieben.

Schliesslich offenbaren die nachfolgend aufgeführten Dokumente den Einsatz chromfreier Kupferkatalysatoren zur Hydrierung von GBL zu BDO.

Ein aus CuO und ZnO bestehender Katalysator wird in WO 82/03854 beschrieben. Hiermit kann in der Gasphase bei einem Druck von 28,5 bar und einer Temperatur von 217 °C eine BDO-Selektivität von 98,4 % erreicht werden. Der Umsatz an Rein-GBL ist jedoch unbefriedigend gering.

Mit Palladium und Kalium dotierte Kupfer-Tränkkatalysatoren sind in den Dokumenten US 4,797,382; US 4,885,411 und EP-A 0 318 129 beschrieben. Sie sind zur Umsetzung von GBL zu Butandiol geeignet.

Die Verwendung eines Gemisches aus GBL und Wasser als Feedstrom in Verbindung mit einem Kupferoxid-Zinkoxid-Katalysator ist in US 5030773 A beschrieben. Hierin wird offenbart, daß die Aktivität derartiger Katalysatoren zunimmt, falls dem Rein-GBL-Strom 1 bis 6 % Wasser zugemischt werden und dieses Gemisch in der Gasphase hydriert wird. Falls Rein-GBL für diese Reaktion Verwendung findet, so muß extra Wasser zu gemischt werden, welches anschließend wieder abgetrennt werden muß. Falls GBL eingesetzt würde, das durch Hydrierung von MSA entsteht, wären 17% Wasser im Feed enthalten. Demzufolge müssten mindestens 11% Wasser vor der Hydrierung zu BDO abgetrennt werden.

In JP 0 634 567 – A ist ein Kupfer-Eisen-Aluminium-enthaltender Katalysator beschrieben, der sich zur Hydrierung von Rein-GBL zu BDO bei Hochdruck (250 bar) eignet.

Ein Verfahren zur Herstellung von BDO ausgehend von Maleinsäureestern ist in WO 99/35113 aufgeführt. Hierbei wird in drei aufeinanderfolgenden Stufen hydriert. Ausgehend von Maleinsäureester wird an einem edelmetallhaltigen Katalysator Bernsteinsäureester hergestellt, welcher in einer zweiten Stufe zu GBL und THF umgesetzt wird. GBL wird abgetrennt und in einer dritten Stufe bei höherem Druck zu BDO umgesetzt.

In der WO 99/35114 wird ein Verfahren zur Herstellung von BDO durch Flüssigphasenhydrierung von GBL, Bernsteinsäureester oder Gemische der beiden bei Drucken zwischen 60 bar und 100 bar und Temperaturen zwischen 180 °C und 250 °C beschrieben. Als Katalysator wird ein Kupferoxid-Zinkoxid-Katalysator eingesetzt.

Eine weitere Gasphasenvariante der Hydrierung von GBL zu BDO wird in WO 99/52845 an einem Kupferoxid-Zinkoxid-Katalysator offenbart. Zusätzlich zum üblichen Reaktionsfeed wird Kohlenmonoxid dem Wasserstoff beigemischt, um gleichzeitig Methanol herzustellen.

In der EP-A 0 382 050 wird an der Hydrierung von Rein-GBL an einem Cobaltoxid, Kupferoxid, Manganoxid und Molybdänoxid enthaltenden Katalysator gearbeitet.

Auch die direkte Herstellung von BDO ausgehend von MSA ist bekannt. Die nachfolgend aufgeführten Dokumente beschreiben diese Reaktion unter Einsatz von chromhaltigen Katalysatoren.

In der DE 2 845 905 wird ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Butandiol ausgehend von Maleinsäureanhydrid beschrieben. Hierbei wird MSA gelöst in einwertigen aliphatischen Alkoholen mit Wasserstoff bei Drücken von 250 bar und 350 bar an Kupferchromitkatalysatoren umgesetzt.

Ein Verfahren zur gleichzeitigen Herstellung von BDO und THF ausgehend von MSA an Kupfer-, Chrom- und Mangan-enthaltenden Katalysatoren ist in der EP-A 0 373 947 offenbart. Es werden Gemische aus MSA und GBL, Gemische aus MSA und 1,4-Dioxan und Rein-MSA eingesetzt. In allen Fällen werden Gemische von THF und BDO erhalten. Nachteilig an diesem Verfahren sind die hohen Ausbeuten an Tetrahydrofuran.

In den Dokumenten CN-A 1 113 831-A, CN-A 1 116 615-A, CN-A 1 138 018-A und CN-A 1 047 328 werden chromhaltige Katalysatoren offenbart. In der CN 1 137 944 A wird ein Kupfer-, Chrom-, Mangan-, Barium-, und Titan-haltiger Katalysator verwendet.

Nach der Offenbarung der CN-A 1 182 639 kann ein Kupfer-, Chrom-, Zink- und Titan-haltiger Katalysator zur Hydrierung von Mischungen aus GBL und MSA benutzt werden.

Die CN-A 1 182 732 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von BDO durch Gasphasenhydrierung von MSA an Kupfer- und Chrom-haltigen Katalysatoren bei 200 bis 250°C und einem Druck von 30 bis 70 bar. Hierbei ist MSA bei der Hydrierung in einem geeigneten Lösemittel gelöst.

Die nachfolgend aufgeführten Dokumente schliesslich offenbaren die direkte Hydrierung von MSA zu BDO unter Einsatz chromfreier Katalysatoren.

So wird in der DE-A 2 455 617 ein dreistufiges Verfahren zur Herstellung von BDO beschrieben. In einer ersten Stufe werden an einem Ni-haltigen Katalysator Lösungen von MSA in GBL zu BSA in GBL hydriert. In einer zweiten Stufe bei hohem Druck (80-200 bar) und höherer Temperatur wird diese Lösung aus BSA in GBL in der flüssigen Phase zu GBL hydriert, anschließend Wasser, Bernsteinsäureanhydrid und Bernsteinsäure vom GBL abgetrennt und das reine GBL teilweise zurückführt und in einer dritten Verfahrensstufe an einem Kupfer-Zinkoxid-Katalysator in der flüssigen Phase bei hohem Druck zu Butandiol umgesetzt.

In der US 4,301,077 wird ein Ruthenium-haltiger Katalysator zur Hydrierung von MSA zu BDO eingesetzt.

Die DE-A 3 726 510 offenbart die Verwendung eines Kupfer, Kobalt und Phosphor enthaltenden Katalysators zur direkten Hydrierung von MSA.

Ein reiner Kupferoxid-Zinkoxid-Katalysator kommt bei J0 2025-434-A zum Einsatz. Laut den Ausführungsbeispielen kann Rein-MSA bei einem Druck von 40 bar umgesetzt werden. Die Ausbeute an Butandiol beträgt jedoch lediglich 53,5 mol-%, als Nebenausbeute werden 40,2 mol-% GBL gefunden.

In der EP-A 373 946 wird ein Verfahren offenbart, bei dem man einem mit Rhenium dotierten Kupferoxid-Zinkoxid-Katalysator MSA der Gasphase direkt zu BDO umgesetzt wird.

Die gleichzeitige Herstellung von BDO und THF ist Gegenstand der Patentanmeldungen J0 2233-627-A (hier wird ein Kupfer-Zink-Aluminium-Katalysator eingesetzt) J0 2233-630-A (hier wird ein Mangan-, Barium- und Silicium-enthaltender Kupfer-Chrom-Katalysator verwendet) und J0 2233-631-A (hier wird ein Kupfer und Aluminium enthaltender Katalysator eingesetzt). Durch Anwendung dieser Katalysatoren werden neben BDO aus MSA neben BDO auch große Mengen THF gebildet.

Ein Katalysator enthaltend Kupfer-, Mangan- und Kalium ist in der J0-A 2233-632 beschrieben.

In EP-A 431 923 wird ein zweistufiges Verfahren zur Herstellung von BDO und THF beschrieben, wobei in einer ersten Stufe GBL durch Flüssigphasen-Hydrierung von MSA entsteht und dieses in einer zweiten Stufe durch Gasphasenreaktion an einem Kupfer-Silizium-enthaltenden Katalysator zu Butandiol umgesetzt wird.

Die US 5,196,602 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Butandiol durch Hydrierung von MSA oder Maleinsäure mit Wasserstoff in einem zweistufigen Prozeß. In einer ersten Stufe wird MSA zu BSA und / oder GBL hydriert, welches in einer zweiten Stufe in Gegenwart eines Ru-enthaltenden Katalysators zu BDO umgesetzt wird.

Die den oben zitierten Druckschriften zugrundeliegenden Technologien benutzen als Edukt für die Hydrierungsreaktionen vorgereinigtes MSA, das nach seiner Herstellung im allgemeinen durch Destillation von Verunreinigungen befreit wurde. MSA wird hergestellt durch partielle Oxidation von bestimmten Kohlenwasserstoffen, nämlich Benzol, Butengemischen sowie n-Butan, wobei dieses letztere vorzugsweise eingesetzt wird. Das Rohprodukt der Oxidation enthält neben dem gewünschten MSA vor allem Nebenprodukte wie Wasser, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, nicht umgesetzten Ausgangskohlenwasserstoff sowie Essig- und Acrylsäure, wobei diese Nebenprodukte

unabhängig von den in die Oxidation eingesetzten Kohlenwasserstoffen sind. Zumeist werden die Nebenprodukte durch aufwendige Verfahren abgetrennt, beispielsweise durch Destillation, wie oben erwähnt. Das Reinigen erweist sich insbesondere als notwendig, weil die in den Hydrierverfahren eingesetzten Katalysatoren generell empfindlich auf solche Verunreinigungen reagieren. Die Desaktivierung der Katalysatoren ist bereits bei Einsatz von gereinigtem MSA ein Problem, da durch Belegung mit dessen Polymerisationsprodukten der Katalysator in der Regel in relativ kurzen Intervallen, die oftmals bei ca. 100 Stunden liegen, regeneriert werden muß. Die Tendenz zur Desaktivierung ist beim Vorliegen polymerisierbarer Verunreinigungen, wie beispielsweise der Acrylsäure, noch erhöht. Diese Tatsache ist dem Fachmann bekannt und wird beispielsweise auch in den Patentanmeldungen EP-A 322 140, WO 91/16132 und DE-OS 240 44 93 beschrieben.

Bis jetzt existiert im Stand der Technik lediglich eine Druckschrift, die die Hydrierung von lediglich grob vorgereinigtem MSA offenbart. Aus der WO 97/43234 ist bekannt, Maleinsäureanhydrid aus Maleinsäureanhydrid enthaltenden Gasströmen, die aus der Oxidation von Kohlenwasserstoffen stammen, mit Hilfe von mindestens 30 °C höher siedenden Absorptionsmitteln zu absorbieren, das Maleinsäureanhydrid aus diesen Absorptionsmitteln mit Hilfe von Wasserstoff herauszutreiben und den Maleinsäureanhydrid enthaltenden Wasserstoffstrom in der Gasphase an einem heterogenen Katalysator zu hydrieren. Dabei wird hauptsächlich BDO neben geringen Mengen GBL und THF erhalten. Die Hydrierung wird bei etwa 150 □C bis 300 □C und einem Druck von 5 bar bis 100 bar in der Gasphase durchgeführt. Als Katalysatoren werden promotierte Kupferkatalysatoren verwendet, wie sie in Journal of Catalysis 150, Seiten 177 bis 185 (1994) beschrieben sind. Dabei handelt es sich um chromhaltige Katalysatoren des Typs Cu/Mn/Ba/Cr und Cu/Zn/Mg/Cr. Somit werden gemäß der Offenbarung dieser Anmeldung chromhaltige Katalysatoren zur Hydrierung von MSA-Qualitäten, die die oben dargelegten Verunreinigungen aufweisen, eingesetzt. Der Einsatz chromhaltiger Katalysatoren wird jedoch aufgrund der Toxizität heutzutage so weit wie möglich vermieden.

Neuere Technologien rücken aufgrund der Toxizität mehr und mehr von der Verwendung chromhaltiger Katalysatoren ab. Beispiele für chromfreie Katalysatorsysteme finden sich in den Druckschriften WO 99/35139 (Cu-Zn-Oxid), WO 95/22539 (Cu-Zn-Zr) sowie der US 5,122,495 (Cu-Zn-Al-Oxid).

Auf dem Gebiet der Hydrierung von MSA zu Folgeprodukten, insbesondere GBL, THF und/oder BDO, existiert also ein nahezu unüberschaubarer Stand der Technik, wobei vorgehend nur eine Auswahl aus dem gesamten existierenden Stand der Technik zitiert wurde.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die bei der Herstellung von BDO durch Hydrierung von MSA auftretenden technischen Probleme gelöst wurden dahingehend, daß befriedigende Ausbeuten und Selektivitäten zu BDO- also nur untergeordnete Bildung von THF - erzielt werden. Dies wurde erreicht durch unterschiedliche Massnahmen bzw. die Kombination verschiedener Massnahmen.

Generell wurde BDO durch direkte Hydrierung von Rein-GBL - das wiederum durch Hydrierung von MSA und anschliessende aufwendige Reinigung gewonnen wurde - erhalten. In jedem Fall wurde als Edukt Rein-MSA eingesetzt, das nur noch geringe Mengen an Verunreinigungen enthielt, da ansonsten keine zufriedenstellende Selektivität und Katalysatorstandzeit erreicht wurden. Es wurden chromhaltige Katalysatoren eingesetzt, insbesondere auch in der zweiten Stufe, um eine hohe BDO-Selektivität und die gewünschte Standzeit zu erreichen. Zur Vermeidung des Einsatzes chromhaltiger Katalysatoren konnte alternativ auf edelmetallhaltige Katalysatoren zurückgegriffen werden, die bezüglich Ausbeute, Selektivität und auch Standfestigkeit mit chromhaltigen Katalysatoren vergleichbar, jedoch deutlich kostenintensiver sind.

Weiterhin wurde bei der bevorzugten Durchführung der Reaktion in zwei getrennten Stufen nach der ersten Hydrierstufe eine aufwendige Reinigung des GBL durchgeführt, um eine hohe Standzeit der Katalysatoren, insbesondere auch im Hinblick auf die gewünschte Selektivität, zu erreichen. Bis jetzt ist lediglich in der erwähnten WO 97/43234 ein Verfahren offenbart, bei dem MSA, das nur grob vorgereinigt wurde, als Edukt zur

Herstellung von BDO durch Hydrierung eingesetzt wird. Das Verfahren wird einstufig durchgeführt, vermeidet also auch die Aufarbeitung nach der ersten Hydrierstufe. Jedoch eignen sich lediglich chromhaltige Katalysatoren für diese Umsetzung.

Gewünscht wird ist ein Verfahren zur Herstellung von BDO aus MSA, das mit möglichst geringem apparativen Aufwand die Gewinnung von BDO in guten Ausbeuten ermöglicht. Weiterhin ist erwünscht, dass in dem Verfahren kein Rein-MSA eingesetzt werden muss und keine Zwischenreinigung der Reaktionsprodukte der ersten Stufe notwendig ist. Weiterhin soll das Verfahren keine chromhaltigen Katalysatoren benötigen, vorzugsweise auch keine Katalysatoren, die Edelmetalle enthalten sowie eine hohe Selektivität zu BDO aufweisen, insbesondere wenig THF liefern.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls alkylsubstituiertem 1,4-Butandiol durch zweistufige katalytische Hydrierung in der Gasphase von C_4-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten mit den folgenden Schritten:

a) Einführen eines Gasstroms einer C_4-Dicarbonsäure oder eines Derivates davon bei 200 bis 300°C und 10 bis 100 bar in einen ersten Reaktor oder in eine erste Reaktionszone eines Reaktors und katalytische Gasphasenhydrierung zu einem hauptsächlich, gegebenenfalls alkylsubstituiertes γ-Butyrolacton enthaltenden Produkt;

b) Einführen des so erhaltenen Produktstroms in einen zweiten Reaktor oder in eine zweite Reaktionszone eines Reaktors bei einer Temperatur von 140°C bis 260°C und katalytische Gasphasenhydrierung zu gegebenenfalls alkylsubstituiertem 1,4-Butandiol,

wobei die Schritte a) und b) bei gleichem Druck durchgeführt werden;

c) Abtrennen des gewünschten Produkts von Zwischenprodukten, Nebenprodukten und gegebenenfalls nicht umgesetztem Edukt;

d) gegebenenfalls Rückführen von nicht umgesetzter Zwischenprodukten in eine oder beide Hydrierstufen,

wobei in beiden Hydrierstufen jeweils ein Katalysator verwendet wird, der ≤ 95 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere 10 bis 80 Gew.-% CuO und ≥ 5 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere 20 bis 90 Gew.-% eines oxidischen Trägers aufweist, und das der ersten Hydrierstufe entnommene Produktgemisch ohne weitere Reinigung in die zweite Hydrierstufe eingeführt wird.

Dabei wird unter "gleicher Druck" in den Schritten a) und b) im Sinne der vorliegenden Anmeldung verstanden, dass der den ersten Reaktor oder die erste Reaktionszone verlassende Produktstrom weder verdichtet noch entspannt wird, bevor dieser in den zweiten Reaktor oder in die zweite Reaktionszone eintritt. Die Reaktion wird im allgemeinen in einem Hydrierkreis, unter Verwendung lediglich eines Verdichters, durchgeführt. Gewisse Druckschwankungen zwischen dem ersten und dem zweiten Reaktor bzw. der ersten und der zweiten Reaktionszone können durch dem Fachmann bekannte Gegebenheiten auftreten, die generell apparativ bedingt sind. Die Druckschwankungen können dabei bis zu wenigen bar betragen.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens wird der apparative Aufwand gegenüber den aus dem Stand der Technik bekannten zweistufigen Verfahren, bei denen die zweite Stufe (Reduktion von GBL zu BDO) bei höheren Drücken durchgeführt wird als die erste Stufe (Reduktion von MSA zu GBL), wesentlich verringert. Es ergibt sich eine kostengünstige Verfahrensdurchführung.

Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht das Erzielen hoher BDO-Selektivitäten.

Um die gewünschten BDO-Selektivitäten erzielen zu können, ist das Einhalten gewisser Reaktionsparameter in beiden Hydrierstufen erforderlich, diese Parameter werden nachfolgend aufgeführt.

Nachfolgend soll im Sinne der vorliegenden Anmeldung unter "erstem Reaktor" sowohl "erster Reaktor" als auch - wenn die erste und zweite Hydrierstufe in einem Reaktor mit mehreren Reaktionszonen durchgeführt werden - "erste Reaktionszone" verstanden werden. Ebenso soll unter "zweitem Reaktor" sowohl "zweiter Reaktor" als auch - wenn die erste und zweite Hydrierstufe in einem Reaktor mit mehreren Reaktionszonen durchgeführt werden - "zweite Reaktionszone" verstanden werden.

In dem erfindungsgemässen Verfahren können Edukte unterschiedlicher Reinheit in der Hydrierreaktion eingesetzt werden. Selbstverständlich kann ein Edukt hoher Reinheit, insbesondere MSA, in der Hydrierreaktion eingesetzt werden. Ein Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens liegt aber darin, dass auch der Einsatz von Edukten, insbesondere MSA, das mit den üblichen, bei der Oxidation von Benzol, Butenen oder n-Butan anfallenden Verbindungen sowie eventuell weiteren Komponenten verunreinigt ist, ermöglicht wird. Somit kann das erfindungsgemässe Hydrierverfahren in einer weiteren Ausführungsform eine vorgeschaltete Stufe umfassen, die das Herstellen des zu hydrierenden Edukts durch partielle Oxidation eines geeigneten Kohlenwasserstoffs sowie das Abtrennen des zu hydrierenden Edukts aus dem damit erhaltenen Produktstrom umfaßt. Dabei wird vorzugsweise nur ein grobes Abtrennen durchgeführt, das keinen unnötig hohen Aufwand erfordert und bei dem noch eine in den bislang bekannten Verfahren nicht tolerierbare Menge an Verunreinigungen in dem Edukt verbleibt.

Insbesondere ist dieses zu hydrierende Edukt MSA. Dabei wird bevorzugt MSA eingesetzt, welches aus der Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen stammt. Geeignete Kohlenwasserstoffströme sind Benzol, C_4-Olefine (z.B. n-Butene, C_4-Raffinatströme) oder n-Butan. Besonders bevorzugt eingesetzt wird n-Butan, da es einen preiswerten, wirtschaftlichen Einsatzstoff darstellt. Verfahren zur Partialoxidation von n-Butan sind beispielsweise in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6th Edition, Electronic Release, Maleic and Fumaric Acids - Maleic Anhydride beschrieben.

Der so erhaltene Reaktionsaustrag wird dann vorzugsweise in einem geeigneten organischen Lösungsmittel oder -Gemisch aufgenommen, das bei Atmosphärendruck einen um mindestens 30°C höheren Siedepunkt als MSA hat.

Dieses Lösungsmittel (Absorptionsmittel) wird auf eine Temperatur im Bereich zwischen 20 und 160 °C, bevorzugt zwischen 30 und 80 °C, gebracht. Der Maleinsäureanhydrid enthaltende Gasstrom aus der Partialoxidation kann in vielfältiger Weise mit dem Lösungsmittel in Kontakt gebracht werden: (i) Einleiten des Gasstroms in das Lösungsmittel (z.B. über Gaseinleitungsdüsen oder Begasungsringe), (ii) Einsprühen des Lösungsmittels in den Gasstrom und (iii) Gegenstromkontakt zwischen dem nach oben strömenden Gasstrom und dem nach unten strömenden Lösungsmittel in einer Boden- oder Packungskolonne. In allen drei Varianten können die dem Fachmann bekannten Apparate zur Gasabsorption eingesetzt werden. Bei der Wahl des einzusetzenden Lösungsmittels ist darauf zu achten, daß dies nicht mit dem Edukt, beispielsweise dem vorzugsweise eingesetzten MSA, reagiert. Geeignete Lösungsmittel sind: Trikresylphosphat, Dibutylmaleat, Butylmaleat, hochmolekulare Wachse, aromatische Kohlenwasserstoffe mit einem Molekulargewicht zwischen 150 und 400 und einem Siedepunkt oberhalb 140 °C, wie beispielsweise Dibenzylbenzol; Alkylphthalate und Dialkylphthalate mit C_1-C_{18}-Alkylgruppen, beispielsweise Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Dibutylphthalat, Di-n-Propyl-und Di-iso-Propylphthalat, Undecylphthalat, Diundecylphthalat, Methylphthalat, Ethylphthalat, Butylphthalat, n-Propyl- und iso-Propylphthalat; Di-C_1-C_4-Alkylester anderer aromatischer und aliphatischer Dicarbonsäuren, beispielsweise Dimethyl-2,3-Naphthalin-Dicarbonsäure, Dimethyl-1,4-Cyclohexan-Dicarbonsäure, C_1-C_4-Alkylester anderer aromatischer und aliphatischer Dicarbonsäuren, beispielsweise Methyl-2,3-Naphthalin-Dicarbonsäure, Methyl-1,4-Cyclohexan-Dicarbonsäure, Methylester langkettiger Fettsäuren mit beispielsweise 14 bis 30 Kohlenstoffatomen, hochsiedende Ether, beispielsweise Dimethylether von Polyethylenglykol, beispielsweise Tetraethylenglykoldimethylether.

Der Einsatz von Phthalaten ist bevorzugt.

Die nach der Behandlung mit dem Absorptionsmittel resultierende Lösung hat generell einen MSA-Gehalt von etwa 5 bis 400 Gramm pro Liter.

Der nach der Behandlung mit dem Absorptionsmittel verbleibende Abgasstrom enthält hauptsächlich die Nebenprodukte der vorangegangenen Partialoxidation, wie Wasser, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, nicht umgesetzte Butane, Essig- und Acrylsäure. Der Abgasstrom ist praktisch frei von MSA.

Anschliessend wird das gelöste MSA aus dem Absorptionsmittel ausgetrieben. Dies erfolgt mit Wasserstoff bei oder maximal 10% oberhalb des Druckes der anschließenden Hydrierung oder alternativ im Vakuum mit anschließender Kondensation von verbleibendem MSA. In der Strippkolonne wird ein Temperaturprofil beobachtet, das sich aus den Siedepunkten von MSA am Kopf und dem nahezu MSA-freien Absorptionsmittel am Sumpf der Kolonne bei dem jeweiligen Kolonnendruck und der eingestellten Verdünnung mit Trägergas (im ersten Fall mit Wasserstoff) ergibt.

Um Verluste an Lösungsmittel zu verhindern, können sich oberhalb der Zufuhr des Roh-MSA-Stromes Rektifiziereinbauten befinden. Das vom Sumpf abgezogene, nahezu MSA-freie Absorptionsmittel wird wieder der Absorptionszone zugeführt. Das H_2/MSA-Verhältnis liegt bei etwa 20 bis 600. Im anderen Fall wird das kondensierte MSA in einen Verdampfer gepumpt und dort in den Kreisgasstrom verdampft.

Der MSA-Wasserstoff-Strom enthält noch Nebenprodukte, die bei der partiellen Oxidation von n-Butan, Butenen oder Benzol mit Sauerstoff enthaltenden Gasen entstehen, sowie nicht abgetrenntes Absorptionsmittel. Hierbei handelt es sich vor allem um Essigsäure und Acrylsäure als Nebenprodukte, Wasser, Maleinsäure sowie die vorzugsweise als Absorptionsmittel verwendeten Dialkylphthalate. Das MSA enthält Essigsäure in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0, 1 bis 0,8 Gew.-% und Acrylsäure in Mengen von 0,01 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 0,8 Gew.-%, bezogen auf MSA. In der Hydrierstufe werden Essigsäure und Acrylsäure ganz oder teilweise zu Ethanol bzw. Propanol hydriert. Der Maleinsäure-Gehalt beträgt 0,01 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf MSA.

Werden Dialkylphthalate als Absorptionsmittel eingesetzt, hängt deren Gehalt im MSA stark vom richtigen Betrieb der Strippkolonne, insbesondere vom Verstärkungsteil ab.

Phthalatgehalte von bis 1,0 Gew.-% , insbesondere bis 0,5 Gew.-% sollten bei geeigneter Betriebsweise nicht überschritten werden, da sonst der Verbrauch an Absorptionsmittel zu hoch wird.

Der vorzugsweise wie vorstehend beschrieben erhaltene Wasserstoff/Maleinsäureanhydrid-Strom wird nun dem ersten Hydrierreaktor oder der ersten Hydrierzone eines Reaktors zugeführt und hydriert. Die Katalysatoraktivitäten und -standzeiten sind dabei verglichen mit dem Einsatz von stark, beispielsweise durch Destillation, vorgereinigtem MSA praktisch unverändert.

Der aus dem ersten Reaktor oder der ersten Hydrierzone eines Reaktors austretende Gasstrom wird mit gegebenenfalls rückgeführtem GBL der zweiten Hydrierung zugeführt.

Das Rückführgas der zweiten Stufe kann in den Eingang der ersten Stufe rückgeführt werden.

Bei allen Reaktionsvarianten kann der aus dem zweiten Reaktor austretende Gasstrom, vorzugsweise auf 10 bis 60°C gekühlt. Dabei werden die Reaktionsprodukte auskondensiert und in einen Abscheider geleitet. Der nichtkondensierte Gasstrom kann vom Abscheider abgezogen und dem Kreisgasverdichter zugeführt. Entstandene Nebenprodukte im rückgeführten Kreisgasstrom können durch dem Fachmann bekannte Massnahmen entfernt werden, vorzugsweise durch Ausschleusen einer kleinen Menge an Kreisgas. Die auskondensierten Reaktionsprodukte werden dem System entnommen und einer Aufarbeitung zugeführt. Als Koppel- und Nebenprodukte findet man in der auskondensierten Flüssigkeitsphase hauptsächlich THF, n-Butanol neben geringen Mengen an Propanol.

Aus dem flüssigen Hydrieraustrag der zweiten Stufe werden dann die Nebenprodukte sowie Wasser abgetrennt und das gewünschte Produkt BDO isoliert. Dies geschieht generell durch fraktionierende Destillation. Neben- und Zwischenprodukte wie beispielsweise GBL und Di-BDO können in die Hydrierung der ersten und/oder zweiten

Stufe, vorzugsweise der zweiten Stufe zurückgeführt oder alternativ destillativ aufgearbeitet werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich, semi-kontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden. Die kontinuierliche Durchführung ist bevorzugt.

Ein wichtiger Parameter ist das Einhalten einer geeigneten Reaktionstemperatur in beiden Hydrierstufen.

In der ersten Hydrierstufe wird dies vorzugsweise erreicht durch eine genügend hohe Temperatur der Edukte beim Eintritt in den ersten Hydrierreaktor oder in die erste Reaktionszone eines Reaktors. Diese sogenannte Anfangshydriertemperatur liegt bei Werten von 200 bis 300°C, vorzugsweise 235 bis 270°C. Um die gewünschte Selektivität und Ausbeute in der ersten Stufe zu erhalten, soll die Reaktion weiterhin vorzugsweise so durchgeführt werden, daß am Katalysatorbett, an dem die eigentliche Reaktion stattfindet, eine geeignet hohe Reaktionstemperatur herrscht. Diese sogenannte Hot-Spot-Temperatur wird nach dem Eintritt der Edukte in den Reaktor eingestellt und liegt vorzugsweise bei Werten von 210 bis 310°C, insbesondere 245 bis 280°C. Das Verfahren wird vorzugsweise so durchgeführt, daß die Eingangstemperatur und die Austrittstemperatur der Reaktionsgase unterhalb dieser Hot-Spot-Temperatur liegen. Die Hot-Spot-Temperatur liegt dabei vorteilhafterweise in der 1. Hälfte des Reaktors, insbesondere bei Vorliegen eines Rohrbündelreaktors. Vorzugsweise liegt die Hot-Spot-Temperatur 5 bis 30°C, insbesondere 5 bis 15°C, besonders bevorzugt bei 5 bis 10°C, oberhalb der Eintrittstemperatur. Wenn die Hydrierung unterhalb der Minimaltemperaturen der Eingangs- bzw. Hot-Spot-Temperatur durchgeführt wird, dann steigt generell im Fall der Verwendung von MSA als Edukt die Menge an BSA bei gleichzeitiger Verminderung der Menge an GBL und BDO an. Weiterhin sind bei einer solchen Temperatur im Verlauf der Hydrierung eine Desaktivierung des Katalysators durch Belegung mit Bernsteinsäure, Fumarsäure und/oder BSA und eine mechanische Schädigung des Katalysators zu beobachten. Wird dagegen mit MSA als Edukt oberhalb der Maximaltemperaturen der Eingangs- bzw. Hot-Spot-Temperatur hydriert, sinken die BDO-Ausbeute und Selektivität

generell auf nicht zufriedenstellende Werte. Es ist hierbei die vermehrte Bildung von THF, n-Butanol und n-Butan zu beobachten, also den Produkten einer weiteren Hydrierung.

Die Eingangstemperatur (Anfangshydriertemperatur) in den zweiten Reaktor ist im allgemeinen gleich der Eingangstemperatur in den ersten Reaktor oder niedriger, wobei eine niedrigere Eingangstemperatur in den zweiten Reaktor gegenüber der Eingangstemperatur in den ersten Reaktor bevorzugt ist.

In der zweiten Hydrierstufe liegt die Eingangstemperatur (Anfangshydriertemperatur) bei Werten von 140°C bis 260°C, vorzugsweise 160°C bis 225°C, insbesondere bei 180 bis 200°C. Wenn die Hydrierung unterhalb der Minimaltemperaturen der Eingangstemperatur durchgeführt wird, sinkt die Menge an gebildetem BDO. Der Katalysator verliert an Aktivität. Weiterhin ist unterhalb der Minimaltemperatur mit einem Auskondensieren der Einsatzstoffe und einer Schädigung des Kupferkatalysators durch Wasser zu rechnen. Wird dagegen mit GBL als Edukt oberhalb der Maximaltemperaturen der Eingangs-Temperatur hydriert, sinken die BDO-Ausbeute und Selektivität auf nicht zufriedenstellende Werte. Bei diesen Temperaturen liegt das Hydriergleichgewicht zwischen BDO und GBL auf Seiten des GBL, so dass weniger Umsatz erzielt wird, jedoch ist die Nebenproduktbildung durch Überhydrierung zu THF, n-Butanol und n-Butan bei höherer Temperatur verstärkt zu beobachten.

Die Anfangshydriertemperatur kann in beiden Hydrierstufen die gleiche sein. Vorzugsweise ist die Anfangshydriertemperatur in der zweiten Hydrierstufe niedriger als in der ersten Hydrierstufe.

Die Temperaturerhöhung des Gasstromes im Reaktor sollte 110°C, vorzugsweise 40°C nicht überschreiten, insbesondere nicht mehr als 20°C sein. Auch hier führen grosse Temperaturerhöhungen häufig zu Überhydrierreaktionen und einem (BDO+GBL) Selektivitätsverlust.

Der Druck beträgt sowohl in der ersten Hydrierstufe als auch in der zweiten Hydrierstufe 10 bis 100 bar, bevorzugt 15 bis 50 bar, besonders bevorzugt wird ein Druck von 20 bis 40

bar gewählt. In diesem Druckbereich ist bei der Hydrierung von MSA die Bildung von THF aus dem zunächst entstehenden Zwischenprodukt GBL weitestgehend unterdrückt. Bei den in der zweiten Hydrierstufe angelegten Temperaturen ist der Umsatz an GBL zu BDO hoch, die THF-Bildung gering. Insbesondere bei Anlegen einer niedrigen Hydriertemperatur in der zweiten Hydrierstufe gegenüber der ersten Hydrierstufe sind diese Effekte deutlich.

Die Katalysatorbelastung der ersten Hydrierstufe liegt vorzugsweise im Bereich von 0,02 bis 1, insbesondere 0,05 bis 0,5 kg Edukt/l Katalysator • Stunde. Wird die Katalysatorbelastung der ersten Stufe im Falle von MSA über den genannten Bereich hinaus erhöht, ist generell eine Erhöhung des Anteils an BSA und Bernsteinsäure im Hydrieraustrag zu beobachten. Vorzugsweise liegt die Katalysatorbelastung der zweiten Hydrierstufe im Bereich von 0,02 bis 1,5, insbesondere 0,1 bis 1 kg Edukt/l Katalysator • Stunde. Wird die Katalysatorbelastung über den genannten Bereich hinaus gesteigert, ist mit unvollständigem Umsatz an GBL zu rechnen. Dies kann gegebenenfalls durch eine erhöhte Rückführrate ausgeglichen werden, dies ist jedoch selbstverständlich nicht bevorzugt.

Weiterhin ist das Wasserstoff/Edukt-Molverhältnis ein Parameter, der einen Einfluss auf die Produktverteilung und auch die Wirtschaftlichkeit des erfindungsgemässen Verfahrens hat. Aus wirtschaftlicher Sicht ist ein niedriges Wasserstoff/Edukt-Verhältnis wünschenswert. Die Untergrenze liegt bei einem Wert von 5, wobei jedoch generell höhere Wasserstoff/Edukt-Molverhältnisse von 20 bis 600, vorzugsweise 40 bis 400, insbesondere 60 bis 350, angewendet werden.

Um die erfindungsgemäss verwendeten Wasserstoff/Edukt-Molverhältnisse einzustellen, wird üblicherweise ein Teil, vorteilhafterweise die Hauptmenge, des Wasserstoffs sowohl in der ersten als auch in der zweiten Hydrierstufe im Kreis gefahren. Hierzu setzt man im allgemeinen die dem Fachmann bekannten Kreisgasverdichter ein. Ein Vorteil der vorliegenden Erfindung liegt darin, dass lediglich ein Hydrierkreis aufgebaut werden muss und die Bereitstellung lediglich eines Verdichters notwendig ist, bei Durchführung von zwei Hydrierstufen.

Die chemisch durch die Hydrierung verbrauchte Wasserstoffmenge wird ergänzt. In einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des Kreisgases ausgeschleust, um Inertverbindungen, beispielsweise n-Butan, zu entfernen. Der im Kreis geführte Wasserstoff kann auch, gegebenenfalls nach Vorheizen, zum Verdampfen des Eduktstroms benutzt werden.

Gemeinsam mit dem Wasserstoff-Kreisgas werden alle Produkte im Kreis geführt, die beim Kühlen der aus den Hydrierreaktoren austretenden Gasströme nicht oder nicht vollständig auskondensieren. Dies sind vor allem THF, Wasser und Nebenprodukte wie Methan und Butan. Die Kühltemperatur beträgt vorzugsweise 0 bis 60°C, vorzugsweise 20 bis 45°C.

Als Reaktortypen kommen alle, für heterogen katalysierte Reaktionen mit einem gasförmigen Edukt- und Produktstrom geeigneten Apparate in Betracht. Bevorzugt sind Rohrreaktoren, Schachtreaktoren oder Reaktoren mit innerer Wärmeabfuhr, beispielsweise Rohrbündelreaktoren, es ist auch der Einsatz eines Wirbelbetts möglich. Besonders bevorzugt eingesetzt werden für die erste Hydrierstufe Rohrbündelreaktoren, für die zweite Hydrierstufe werden Schachtreaktoren besonders bevorzugt. Es können sowohl in der ersten als auch der zweiten Hydrierstufe mehrere Reaktoren parallel oder hintereinander geschaltet eingesetzt werden. Prinzipiell kann zwischen die Katalysatorbetten eine Zwischeneinspeisung erfolgen. Möglich ist auch eine Zwischenkühlung zwischen oder in den Katalysatorbetten. Bei Einsatz von Festbettreaktoren ist eine Verdünnung des Katalysators durch Inertmaterial möglich. Das erfindungsgemäße Verfahren wird ganz besonders bevorzugt in einem Zweizonenreaktor durchgeführt.

Ein wichtiger Punkt der vorliegenden Erfindung ist die Wahl der Katalysatoren für beide Stufen, die als katalytisch aktiven Hauptbestandteil Kupferoxid aufweisen. Dieses ist auf einem oxidischen Träger, der eine geringe Anzahl an sauren Zentren besitzen darf, angebracht. Wird ein Katalysator mit einer zu hohen Anzahl an sauren Zentren verwendet, wird BDO dehydratisiert und es entsteht THF.

Ein geeignetes Trägermaterial, das eine ausreichend geringe Anzahl an sauren Zentren besitzt, ist ein Material ausgewählt aus der Gruppe ZnO, Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, ZrO_2, CeO_2, MgO, CaO, SrO, BaO und Mn_2O_3 und Mischungen davon. Bevorzugt sind als Trägermaterialien ZnO-/Al_2O_3-Gemische, die delta-, theta-, alpha- und eta-Modifikationen des Al_2O_3 sowie Mischungen, die mindestens eine Komponente aus der Gruppe SiO_2, TiO_2, ZrO_2 einerseits und aus der Gruppe ZnO, MgO, CaO, SrO und BaO andererseits enthalten. Besonders bevorzugt als Trägermaterialien sind reines ZnO, ZnO/Al_2O_3-Gemische im Gewichtsverhältnis 100:1 bis 1:2, sowie Mischungen von SiO_2 mit MgO, CaO und/oder ZnO im Gewichtsverhältnis 200:1 bis 1:1.

Die Menge an Kupferoxid liegt bei Werten ≤ 95 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere bei 15 bis 80 Gew.-%; der Träger wird in Mengen von ≥ 5 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere 20 bis 85 Gew.-% eingesetzt.

Aufgrund der Toxizität chromhaltiger Katalysatoren werden bevorzugt chromfreie Katalysatoren eingesetzt. Selbstverständlich eignen sich technisch auch entsprechende, dem Fachmann bekannte chromhaltige Katalysatoren für einen Einsatz in dem erfindungsgemässen Verfahren, wodurch sich jedoch nicht die gewünschten Vorteile, die insbesondere umwelt- und arbeitstechnischer Natur sind, ergeben.

In beiden Hydrierstufen kann der gleiche Katalysator verwendet werden, bevorzugt ist jedoch der Einsatz unterschiedlicher Katalysatoren.

Optionsweise können die erfindungsgemäss verwendeten Katalysatoren, ein oder mehrere weitere Metalle oder eine Verbindung davon, vorzugsweise ein Oxid, aus den Gruppen 1 bis 14 (IA bis VIIIA und IB bis IVB der alten IUPAC-Nomenclatur) des Periodensystems der Elemente enthalten. Wird ein weiteres Metall verwendet, wird vorzugsweise Pd eingesetzt in Mengen von ≤ 1 Gew.-%, vorzugsweise ≤ 0,5 Gew.-%, insbesondere ≤ 0,2 Gew.-%. Die Zugabe eines weiteren Metalls oder Metalloxids ist jedoch nicht bevorzugt.

Die eingesetzten Katalysatoren können zudem ein Hilfsmittel in einer Menge von 0 bis 10 Gew.-% enthalten. Unter Hilfsmittel versteht man organische und anorganische Stoffe, die

zu einer verbesserten Verarbeitung während der Katalysatorherstellung und/oder zu einer Erhöhung der mechanischen Festigkeit der Katalysatorformkörper beitragen. Derartige Hilfsmittel sind dem Fachmann bekannt; Beispiele umfassen Graphit, Stearinsäure, Kieselgel und Kupferpulver.

Die Katalysatoren lassen sich nach dem Fachmann bekannten Methoden herstellen. Bevorzugt sind Verfahren, bei denen das Kupferoxid fein verteilt und innig vermischt mit den anderen Bestandteilen anfällt, besonders bevorzugt sind Auftränken und Fällungsreaktionen.

Diese Ausgangsmaterialien können nach bekannten Methoden zu den Formkörpern verarbeitet werden, beispielsweise Extrudieren, Tablettieren oder durch Agglomerationsverfahren, gegebenenfalls unter Zusatz von Hilfsmitteln.

Alternativ können erfindungsgemässe Katalysatoren beispielsweise auch durch Aufbringen der Aktivkomponente auf einen Träger hergestellt werden, beispielsweise durch Beschichten oder Aufdampfen. Weiterhin können erfindungsgemässe Katalysatoren durch Verformen einer heterogenen Mischung aus Aktivkomponente oder Vorläuferverbindung hiervon mit einer Trägerkomponente oder Vorläuferverbindung hiervon erhalten werden.

Bei der erfindungsgemässen Hydrierung, bei der neben MSA andere, vorstehend definierte C_4-Dicarbonsäuren oder deren Derivate als Edukt eingesetzt werden können, wird der Katalysator in reduzierter, aktivierter Form verwendet. Die Aktivierung erfolgt mit reduzierenden Gasen, vorzugsweise Wasserstoff oder Wasserstoff/Inertgas-Gemischen, entweder vor oder nach dem Einbau in die Reaktoren, in welchen das erfindungsgemässe Verfahren durchgeführt wird. Wurde der Katalysator in oxidischer Form in den Reaktor eingebaut, so kann die Aktivierung sowohl vor dem Anfahren der Anlage mit der erfindungsgemässen Hydrierung als auch während des Anfahrens, also in situ, durchgeführt werden. Die separate Aktivierung vor dem Anfahren der Anlage erfolgt im allgemeinen mit reduzierenden Gasen, vorzugsweise Wasserstoff oder Wasserstoff/Inertgas-Gemischen bei erhöhten Temperaturen, vorzugsweise zwischen 100

und 350°C. Bei der sogenannten in-situ-Aktivierung erfolgt die Aktivierung beim Hochfahren der Anlage durch Kontakt mit Wasserstoff bei erhöhter Temperatur.

Die Katalysatoren werden vorzugsweise als Formkörper eingesetzt. Beispiele umfassen Stränge, Rippstränge, andere Extrudatformen, Tabletten, Ringe, Kugeln und Splitt.
Die BET-Oberfläche der Kupferkatalysatoren sollte im oxidischen Zustand 10 bis 300 m^2/g, vorzugsweise 15 bis 175 m^2/g, insbesondere 20 bis 150 m^2/g betragen. Die Kupferoberfläche (N_2O-Zersetzung) des reduzierten Katalysators sollte im Einbauzustand > 0,2 m^2/g, vorzugsweise > 1 m^2/g, insbesondere > 2 m^2/g betragen.

Gemäß einer Variante der Erfindung werden Katalysatoren verwendet, die eine definierte Porosität aufweisen. Diese Katalysatoren zeigen als Formkörper ein Porenvolumen von ≥ 0,01 ml/g für Porendurchmesser > 50 nm, vorzugsweise ≥ 0,025 ml/g für Porendurchmesser > 100 nm und insbesondere ≥ 0,05 ml/g für Porendurchmesser > 200 nm. Weiterhin liegt das Verhältnis von Makroporen mit einem Durchmesser > 50 nm zum Gesamtporenvolumen für Poren mit einem Durchmesser > 4 nm bei Werten > 10 %, bevorzugt > 20 %, insbesondere > 30 %. Die erwähnten Porositäten wurden durch Quecksilber-Intrusion nach DIN 66133 bestimmt. Es wurden die Daten im Porendurchmesserbereich von 4 nm bis 300 µm ausgewertet.

Die erfindungsgemäss verwendeten Katalysatoren besitzen im allgemeinen eine ausreichende Standzeit. Für den Fall, daß die Aktivität und/oder Selektivität des Katalysators dennoch im Laufe ihrer Betriebszeit sinken sollte, kann dieser durch dem Fachmann bekannte Maßnahmen regeneriert werden. Hierzu zählt vorzugsweise eine reduktive Behandlung des Katalysators im Wasserstoffstrom bei erhöhter Temperatur. Gegebenenfalls kann der reduktiven Behandlung eine oxidative vorausgehen. Hierbei wird die Katalysatorschüttung mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gasgemisch, beispielsweise Luft, bei erhöhter Temperatur durchströmt. Weiterhin besteht die Möglichkeit, die Katalysatoren mit einem geeigneten Lösungsmittel, beispielsweise Ethanol, THF, BDO oder GBL, zu waschen und anschließend in einem Gasstrom zu trocknen.

Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren werden Selektivitäten zu Butandiol erreicht, die generell etwas unterhalb der Selektivitäten liegen, die mit dem Verfahren nach der Anmeldung "Zweistufiges Verfahren zur Herstellung von Butandiol in zwei Reaktoren" vom 11.06.2002 der Anmelderin erreicht werden und bei dem nur sehr geringe Mengen an THF gebildet werden. Mit dem Verfahren nach der vorliegenden Anmeldung erhält man dem gegenüber immer eine deutliche Menge an THF, die - bei einer optimierten Verfahrensdurchführung - bei wenigen Gew.-% liegt. Bei einer nicht optimierten Verfahrensdurchführung - beispielsweise bei Anlegen der gleichen Temperaturen und Verwendung identischer Katalysatoren in beiden Hydrierstufen - werden bis zu 50 Gew.-% THF (bezogen auf BDO) erhalten. Die erhöhte Bildung von THF - das ja vom gewünschten Wertprodukt BDO abgetrennt werden muss - wird jedoch durch den geringen apparativen Aufwand bei der Durchführung des Verfahrens nach der vorliegenden Anmeldung ausgeglichen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls alkylsubstituiertem 1,4-Butandiol durch zweistufige katalytische Hydrierung in der Gasphase von C_4-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten mit den folgenden Schritten:

   a) Einführen eines Gasstroms einer C_4-Dicarbonsäure oder eines Derivates davon bei 200 bis 300°C und 10 bis 100 bar in einen ersten Reaktor oder in eine erste Reaktionszone eines Reaktors und katalytische Gasphasenhydrierung zu einem hauptsächlich gegebenenfalls alkylsubstituiertes γ-Butyrolacton enthaltenden Produkt;

   b) Einführen des so erhaltenen Produktstroms in einen zweiten Reaktor oder in eine zweite Reaktionszone eines Reaktors bei einer Temperatur von 140°C bis 260°C und katalytische Gasphasenhydrierung zu gegebenenfalls alkylsubstituiertem 1,4-Butandiol,

   wobei die Schritte a) und b) bei gleichem Druck durchgeführt werden;

   c) Abtrennen des gewünschten Produkts von Zwischenprodukten, Nebenprodukten und gegebenenfalls nicht umgesetztem Edukt;

   d) gegebenenfalls Rückführen von nicht umgesetzten Zwischenprodukten in eine oder beide Hydrierstufen,

   wobei in beiden Hydrierstufen jeweils ein Katalysator verwendet wird, der ≤ 95 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere 10 bis 80 Gew.-% CuO und ≥ 5 Gew.-%, vorzugsweise 5 bis 95 Gew.-%, insbesondere 20 bis 90 Gew.-% eines oxidischen Trägers aufweist, und das der ersten Hydrierstufe entnommene Produktgemisch ohne weitere Reinigung in die zweite Hydrierstufe eingeführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Eingangstemperatur in den zweiten Reaktor oder in die zweite Reaktionszone eines Reaktors niedriger ist als die Eingangstemperatur in den ersten Reaktor oder in die erste Reaktionszone.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Eingangstemperatur in den ersten Reaktor bei Werten von 235 bis 270 °C und die Eingangstemperatur in den zweiten Reaktor bei Werten von 160°C bis 225°C, insbesondere bei 180 bis 200°C, liegt.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Hot-Spot-Temperatur im ersten Reaktor bei Werten von 210 bis 310°C, vorzugsweise 245 bis 280°C liegt und das Verfahren so durchgeführt wird, dass die Hot-Spot-Temperatur oberhalb der Eintrittstemperatur und der Austrittstemperatur der Reaktionsgase liegt, wobei die Hot-Spot-Temperatur 5 bis 30°C, insbesondere 5 bis 15°C, besonders bevorzugt 5 bis 10°C, oberhalb der Eintrittstemperatur liegt.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichent, dass sowohl in der ersten Hydrierstufe als auch in der zweiten Hydrierstufe ein Druck von 10 bis 100 bar, vorzugsweise ein Druck von 15 bis 50 bar herrscht.

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Katalysatorbelastung der ersten Hydrierstufe im Bereich von 0,02 bis 1, insbesondere 0,05 bis 0,5 kg Edukt/l Katalysator • Stunde, und die Katalysatorbelastung der zweiten Hydrierstufe im Bereich von 0,02 bis 1,5, insbesondere 0,1 bis 1 kg Edukt/l Katalysator • Stunde, liegt

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasserstoff/Edukt-Molverhältnis in beiden Reaktionsstufen bei Werten ≥ 5, vorzugsweise 20 bis 600, liegt.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Wasserstoff/Edukt-Verhältnis bei der Hydrierung der ersten Stufe bei Werten von 20 bis 200, vorzugsweise 40 bis 150, insbesondere 50 bis 100, liegt.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die eingesetzten Reaktoren ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Rohrreaktoren, Schachtreaktoren, Reaktoren mit innerer Wärmeabfuhr, bevorzugt Rohrbündelreaktoren, und Wirbelbettreaktoren.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten Hydrierstufe ein Rohrbündelreaktor eingesetzt wird.

11. Verfahren nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass in der zweiten Hydrierstufe ein Schachtreaktor eingesetzt wird.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass in der ersten und/oder der zweiten Hydrierstufe mehrere Reaktoren parallel oder hintereinander geschaltet eingesetzt werden.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass ein Zweizonenreaktor eingesetzt wird.

14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren in einer Vorrichtung mit einem Hydrierkreis und einem Verdichter durchgeführt wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial des Katalysators ausgewählt ist aus der Gruppe ZnO, Al_2O_3, SiO_2, TiO_2, ZrO_2, CeO_2, MgO, CaO, SrO, BaO und Mn_2O_3 und Mischungen davon, vorzugsweise aus der Gruppe ZnO/Al_2O_3-Gemische, delta-, theta-, alpha- und eta-Modifikationen des Al_2O_3 sowie Mischungen, die mindestens eine Komponente aus

der Gruppe SiO_2, TiO_2, ZrO_2 einerseits und aus der Gruppe ZnO, MgO, CaO, SrO und BaO andererseits enthalten.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Trägermaterial ausgewählt ist aus ZnO, ZnO/Al_2O_3-Gemischen im Gewichtsverhältnis 100:1 bis 1:2 und Mischungen von SiO_2 mit MgO, CaO und/oder ZnO im Gewichtsverhältnis 200:1 bis 1:1.

17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator ein oder mehrere weitere Metalle, vorzugsweise Pd, oder eine Verbindung eines oder mehrer weiterer Metalle, vorzugsweise ein Oxid, aus den Gruppen 1 bis 14 des Periodensystems der Elemente enthält.

18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator als Formkörper eingesetzt wird, vorzugsweise in Form von Strängen, Rippsträngen, Tabletten, Ringen, Kugeln oder Splitt.

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, dass die BET-Oberfläche der Kupferkatalysatoren im oxidischen Zustand 10 bis 300 m^2/g, vorzugsweise 15 bis 175 m^2/g, insbesondere 20 bis 150 m^2/g beträgt.

20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Kupferoberfläche des reduzierten Katalysators im Einbauzustand > 0,2 m^2/g, vorzugsweise > 1 m^2/g, insbesondere > 2 m^2/g, beträgt.

21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, dass die im ersten und zweiten Reaktor verwendeten Katalysatoren gleich oder voneinander verschieden sind, vorzugsweise voneinander verschieden sind.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 21, dadurch gekennzeichnet, dass der eingesetzte Katalysator als Formkörper ein Porenvolumen von ≥ 0,01 ml/g für

Porendurchmesser > 50 nm, vorzugsweise ≥ 0,025 ml/g für Porendurchmesser > 100 nm und insbesondere ≥ 0,05 ml/g für Porendurchmesser > 200 nm, aufweist.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der eingesetzte Katalysator als Formkörper ein Verhältnis von Makroporen mit einem Durchmesser > 50 nm zum Gesamtporenvolumen für Poren mit einem Durchmesser > 4 nm mit Werten > 10 %, bevorzugt > 20 %, insbesondere > 30 %, aufweist.

24. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß Maleinsäureanhydrid als Edukt in die Reaktion eingesetzt wird.

25. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 24, dadurch gekennzeichnet, daß Maleinsäureanhydrid eingesetzt wird, das durch Oxidation von Benzol, C_4-Olefinen oder n-Butan hergestellt wurde, wobei das durch Oxidation erhaltene Roh-Maleinsäureanhydrid mit einem Lösungsmittel (Absorptionsmittel) aus dem Rohproduktgemisch extrahiert und anschließend aus diesem Lösungsmittel mit Wasserstoff ausgetrieben wurde.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß das Absorptionsmittel ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Trikresylphosphat, Dibutylmaleat, hochmolekularen Wachsen, aromatischem Kohlenwasserstoff mit einem Molekulargewicht zwischen 150 und 400 und einem Siedepunkt oberhalb 140 °C, vorzugsweise Dibenzol, Di-C_1-C_4-Alkylestern aromatischer und aliphatischer Dicarbonsäuren, vorzugsweise Dimethyl-2,3-Naphthalin-Dicarbonsäure und/oder Dimethyl-1,4-Cyclohexan-Dicarbonsäure, Methylestern langkettiger Fettsäuren mit 14 bis 30 Kohlenstoffatomen, hochsiedenden Ethern, vorzugsweise Dimethylether von Polyethylenglykol, vorzugsweise von Tetraethylenglykol, und Alkylphthalaten und Dialkylphthalaten mit C_1-C_{18}-Alkylgruppen, vorzugsweise aus der Gruppe Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Dibutylphthalat, Di-n-Propyl- und Di-iso-Propylphthalat, Undecylphthalat, Diundecylphthalat, Methylphthalat, Ethylphthalat, Butylphthalat, n-Propyl- und iso-Propylphthalat.

27. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 26, dadurch gekennzeichnet, daß das Maleinsäureanhydrid aus dem Absorptionsmittel im Vakuum oder bei Drücken, die dem Druck der Hydrierung entsprechen oder maximal 10 % oberhalb dieses Druckes liegen, ausgetrieben wird.

5

28. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 27, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren diskontinuierlich, semi-kontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt wird, vorzugsweise kontinuierlich.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 03/06062

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 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)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 196 602 A (GRAHAM ANNE M ET AL) 23 March 1993 (1993-03-23) claim 1; examples 1-4	1-28
A	WO 97 43234 A (KVAERNER PROCESS TECH LTD ;HILES ANDREW G (GB); WOOD MICHAEL A (GB) 20 November 1997 (1997-11-20) cited in the application claim 1	1-28

☐ 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
9 October 2003	17/10/2003

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	Kleidernigg, O

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

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/EP 03/06062

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 5196602	A	23-03-1993	NONE		
WO 9743234	A	20-11-1997	AU	707824 B2	22-07-1999
			AU	2782097 A	05-12-1997
			BR	9709250 A	09-05-2000
			CN	1218450 A ,B	02-06-1999
			DE	69715640 D1	24-10-2002
			DE	69715640 T2	06-02-2003
			EP	0922022 A1	16-06-1999
			ES	2184088 T3	01-04-2003
			WO	9743234 A1	20-11-1997
			JP	2000510475 T	15-08-2000
			KR	2000011015 A	25-02-2000
			NO	985291 A	13-11-1998
			TW	413673 B	01-12-2000
			US	6077964 A	20-06-2000
			ZA	9703971 A	23-03-1998

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/06062

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C29/149 C07C31/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 196 602 A (GRAHAM ANNE M ET AL) 23. März 1993 (1993-03-23) Anspruch 1; Beispiele 1-4	1-28
A	WO 97 43234 A (KVAERNER PROCESS TECH LTD ;HILES ANDREW G (GB); WOOD MICHAEL A (GB) 20. November 1997 (1997-11-20) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1	1-28

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

° Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen *Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und* diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
9. Oktober 2003	17/10/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Kleidernigg, O

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 03/06062

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5196602	A	23-03-1993	KEINE		
WO 9743234	A	20-11-1997	AU	707824 B2	22-07-1999
			AU	2782097 A	05-12-1997
			BR	9709250 A	09-05-2000
			CN	1218450 A ,B	02-06-1999
			DE	69715640 D1	24-10-2002
			DE	69715640 T2	06-02-2003
			EP	0922022 A1	16-06-1999
			ES	2184088 T3	01-04-2003
			WO	9743234 A1	20-11-1997
			JP	2000510475 T	15-08-2000
			KR	2000011015 A	25-02-2000
			NO	985291 A	13-11-1998
			TW	413673 B	01-12-2000
			US	6077964 A	20-06-2000
			ZA	9703971 A	23-03-1998