

(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
20. Mai 2010 (20.05.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/054976 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C07D 307/08 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2009/064660
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
5. November 2009 (05.11.2009)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
08169253.5 17. November 2008 (17.11.2008) EP
- (71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US):** BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) **Erfinder; und**
- (75) **Erfinder/Anmelder (nur für US):** WINDECKER, Gunther [DE/DE]; Von-Sturmfeder-Straße 7, 67067 Ludwigshafen (DE). WEIGUNY, Jens [DE/DE]; Kausch Str. 4a, 67251 Freinsheim (DE). WECK, Alexander [DE/DE]; Buttstädter Strasse 9, 67251 Freinsheim (DE). DAHLHOFF, Ellen [DE/DE]; Austr. 24 a, 67117 Limburgerhof (DE). FREYBERGER, Ralf [DE/CN]; No. 2419 Hong Qiao Road, 200335 Shanghai (CN).
- (74) **Gemeinsamer Vertreter:** BASF SE; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) **Title:** PROCESS FOR PREPARING TETRAHYDROFURAN

(54) **Bezeichnung :** VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TETRAHYDROFURAN

(57) **Abstract:** The present invention provides a process for preparing tetrahydrofuran by absorption of C₄ dicarboxylic acids and/or derivatives thereof from a crude-product mixture into an organic solvent or water as absorbent, separation of the absorbent, catalytic hydrogenation of the resulting C₄ dicarboxylic acids and/or derivatives thereof, and distillation of the crude, water-containing tetrahydrofuran in at least one distillation column, wherein THF-containing waste streams from the distillation are subjected to catalytic hydrogenation with complete or partial recycling into the process.

(57) **Zusammenfassung:** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrofuran durch Absorption von C₄-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten aus einem Rohproduktgemisch in ein organisches Lösungsmittel oder Wasser als Absorptionsmittel, Abtrennung des Absorptionsmittels, katalytische Hydrierung der so gewonnenen C₄-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten und Destillation des wasserhaltigen rohen Tetrahydrofurans in mindestens einer Destillationskolonne, bei dem THF-haltige Abfallströme der Destillation unter vollständiger oder teilweiser Rückführung in das Verfahren katalytisch hydriert werden.



WO 2010/054976 A1

Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrofuran

Beschreibung

5 Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrofuran durch
Absorption von C₄-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten aus einem gasförmigen-
Rohproduktgemisch in ein organisches Lösungsmittel oder Wasser als Absorptionsmit-
tel, Abtrennung des Absorptionsmittels, katalytische Hydrierung der so gewonnenen
C₄-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten und Destillation des wasserhaltigen ro-
10 hen Tetrahydrofurans, bei dem das so erhaltene Sumpfprodukt der Reindestillation des
Tetrahydrofurans unter vollständiger oder teilweiser Rückführung in das Verfahren ka-
talytisch hydriert wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren dient zur Verbesserung der großtechnischen Her-
15 stellung von Tetrahydrofuran aus Maleinsäureanhydrid. Maleinsäureanhydrid ist ein
wertvoller Ausgangsstoff, ein Grundstoff für Polymere oder dient über die Hydrierung
von Maleinsäureanhydrid (MSA) über die Zwischenstufe Bernsteinsäureanhydrid (BSA)
zur Herstellung von gamma-Butyrolacton (GBL), Butandiol (BDO) und Tetrahydrofuran
(THF).

20 Maleinsäureanhydrid kann durch Partialoxidation von Kohlenwasserstoffen wie Butan
oder Benzol gewonnen werden. Aus dem Maleinsäureanhydrid-haltigen Abgas der
Partialoxidation wird das begehrte Produkt üblicherweise in einem Lösungsmittel ab-
sorbiert.

25 Bei der Gasphasenhydrierung von MSA entstehen mit steigendem Hydriergrad nach-
einander die Produkte Bernsteinsäureanhydrid, GBL, THF, Butanol und Butan. Wird
THF als Produkt gewonnen, so sind alle die Substanzen neben dem gebildeten Hyd-
rierwasser in geringem Umfange im Austrag der Hydrierung enthalten. Aus dem in der
30 vorangestellten MSA Gewinnung benutzten Lösemittel können ferner weiteres Butanol
und Phthalsäure und deren Anhydrid in die Hydrierung eingetragen werden.

Durch Nebenreaktionen in der MSA Gewinnung und in der Hydrierung werden ferner
niedrige Alkohole wie Ethanol und Methanol gebildet. Besonders kritisch sind die Ne-
35 benkomponenten n-Butyraldehyd und Butylmethylester, die in der Hydrierung entste-
hen und von THF nur schwer destillativ abgetrennt werden können.

Aus DE-A 37 26 805 und DE-A 10 209 632 sind Destillationsverfahren bekannt, bei
denen man das rohe Tetrahydrofuran durch drei Destillationskolonnen leitet und das
40 reine Tetrahydrofuran über den Seitenabzug der dritten Kolonne, die der Reindestillati-
on dient, oder als deren Kopfprodukt gewinnt. Ein spezifikationsgerechtes THF kann
jedoch auch nach diesen Verfahren nur gewonnen werden, wenn als Sumpfprodukt ein
immer noch hoch THF-haltiger Abfallstrom abgezogen wird. Dieses bisher als Abfall-

strom anfallendes Sumpfprodukt enthält neben bis zu 0,5 Gew.-% der genannten Nebenkomponenten noch über 90 Gew.-% THF. Durch die Gewinnung des reinen THFs durch destillative Abtrennung der Nebenkomponenten entstehen daher hohe THF Verluste von bis zu 5% der Gesamtmenge.

5

Ausgehend von diesem Stand der Technik lag der vorliegenden Erfindung die Aufgabe zugrunde, die hohen THF-Verluste bei der Herstellung spezifikationsgerechten THFs zu vermeiden.

- 10 Überraschend wurde gefunden, dass Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrofuran durch Absorption von C₄-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten aus einem Rohproduktgemisch in ein organisches Lösungsmittel oder Wasser als Absorptionsmittel, Abtrennung des Absorptionsmittels, katalytische Hydrierung der so gewonnenen C₄-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten und Destillation des wasserhaltigen rohen
- 15 Tetrahydrofurans in mindestens einer Destillationskolonne, bei dem THF-haltige Abfallströme der Destillation unter vollständiger oder teilweiser Rückführung in das Verfahren katalytisch hydriert werden, diese Aufgabe löst.

- 20 Das erfindungsgemäße Verfahren ermöglicht es die THF-Verluste der Destillation fast gänzlich zu vermeiden, indem THF-haltige Abfallströme der Destillation in die Abtrennung des Absorptionsmittels oder die Hydrierung der C₄-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten zurückgeführt werden, wobei die Rückführung in die Abtrennung des Absorptionsmittels bevorzugt ist. Durch die Rückführung wird der überwiegende Teil (>95%) des in diesen Strömen enthaltenen THF wiedergewonnen, ohne dass sich die
- 25 Spezifikation des Reinproduktes verschlechtert. Überraschenderweise bleibt die theoretisch zu erwartende Aufpegelung des in der Hydrierung entstehenden und im THF-haltigen Abfallstrom enthaltenen Butyraldehyd aus.

- 30 Unter dem Begriff C₄-Dicarbonsäuren und deren Derivate werden im Bezug auf die vorliegende Anmeldung Maleinsäure und Bernsteinsäure, die gegebenenfalls einen oder mehrere C₁-C₆-Alkylsubstituenten aufweisen sowie die Anhydride dieser gegebenenfalls alkylsubstituierten Säuren verstanden. Ein Beispiel einer solchen Säure ist Citraconsäure. Vorzugsweise werden die jeweiligen Anhydride einer gegebenen Säure eingesetzt. Insbesondere ist das verwendete Edukt Maleinsäureanhydrid (MSA).

35

- Das erfindungsgemäße Verfahren kann eine vorgeschaltete Stufe umfassen, die das Herstellen eines MSA enthaltenden Rohproduktgemischs durch partielle Oxidation eines geeigneten Kohlenwasserstoffs umfasst. Geeignete Kohlenwasserstoffströme sind Benzol, C₄-Olefine (z.B. n-Butene, C₄-Raffinatströme) oder n-Butan. Besonders bevorzugt eingesetzt wird n-Butan, da es einen preiswerten, wirtschaftlichen Einsatzstoff
- 40 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 Reaktionsauszug, das Rohproduktgemisch, wird dann in Wasser oder vorzugsweise in einem geeigneten organischen Lösungsmittel als Absorptionsmittel oder deren Gemisch aufgenommen, wobei das organische Lösungsmittel bei Atmosphärendruck bevorzugt einen um mindestens 30°C höheren Siedepunkt als MSA hat.

Der Maleinsäureanhydrid enthaltende Gasstrom aus der Partialoxidation kann in vielfältiger Weise bei Drücken (absolut) von 0,8 bis 10 bar und Temperaturen von 50 – 300°C in ein oder mehreren Absorptionsstufen mit dem Lösungsmittel (Absorptionsmittel) 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 Packungskolonnen. In allen drei Varianten können die dem Fachmann bekannten Apparate zur Gasabsorption eingesetzt werden. Bei der Wahl des einzusetzenden Lösungsmittels (Absorptionsmittel) ist darauf zu achten, insbesondere bei der MSA-Gewinnung, dass dieses nicht mit dem Edukt, dem eingesetzten MSA, reagiert. Geeignete Absorptionsmittel 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 C₁-C₁₈-Alkylgruppen, beispielsweise Dimethylphthalat, Diethylphthalat, Dibutylphthalat, Di-n-Propyl- und Di-iso-Propylphthalat, Undecylphthalat, Diundecylphthalat, Methylphthalat, Ethylphthalat, Butylphthalat, n-Propyl- oder iso-Propylphthalat; Di-C₁-C₄-Alkylester anderer aromatischer und aliphatischer Dicarbonsäuren, beispielsweise Dimethyl-2,3-Naphthalin-Dicarbonsäure, Dimethyl-1,4-Cyclohexan-Dicarbonsäure; C₁-C₄-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 im Allgemeinen einen MSA-Gehalt von etwa 5 bis 400 Gramm pro Liter.

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

Anschließend wird das gelöste MSA aus dem Absorptionsmittel ausgetrieben bzw. destillativ abgetrennt. Die Abtrennung des Absorptionsmittels erfolgt bevorzugt durch

Austreiben (Strippen) mit Wasserstoff bei maximal 10% oberhalb des Druckes einer sich anschließenden Hydrierung des MSA zu THF, BDO oder GBL bevorzugt bei 100 bis 250°C und Drücken (absolut) von 0,8 bis 30 bar erfolgen. In der Strippkolonnen 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 (Wasserstoff) ergibt. Um Verluste an Lösungsmittel zu verhindern, können sich oberhalb der Zufuhr des Roh-MSA-Stromes Rektifiziereinbauten befinden. Bevorzugt wird der Wasserstoff zwischen Hydrierung und Strippkolonnen im Kreis geführt (Kreisgas).

Der so erhaltene Wasserstoff/Maleinsäureanhydrid-Strom wird nun der Hydrierzone zugeführt. Die katalytische Hydrierung der C₄-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivate wird bevorzugt nach dem in WO 02/48 128, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, ausführlich beschriebenen Verfahren durchgeführt. Die Hydrierung wird danach bevorzugt in der Gasphase mit einem Katalysator enthaltend < 80 Gew.-%, vorzugsweise < 70 Gew.-%, insbesondere 10 bis 65 Gew.-% CuO und > 20 Gew.-%, vorzugsweise > 30 Gew.-%, insbesondere 35 bis 90 Gew.-% eines oxidischen Trägers mit sauren Zentren, wobei das Verfahren bei einer Hot-Spot-Temperatur von 240 bis 310°C, vorzugsweise 240 bis 280°C, und Katalysatorbelastungen von 0,01 bis 1,0, vorzugsweise 0,02 bis 1, insbesondere 0,05 bis 0,5 kg Edukt/l Katalysator Stunde durchgeführt.

Der Katalysator gemäß WO 02/48 128 weist als katalytisch aktiven Hauptbestandteil Kupferoxid auf. Dieses ist auf einem oxidischen Träger, der eine geeignete Anzahl an sauren Zentren besitzen muss, aufgebracht. Die erforderliche Menge an oxidischem Träger hängt von der darin enthaltenen Menge an sauren Zentren ab. Ein geeignetes Trägermaterial mit einer ausreichenden Zahl an sauren Zentren ist Aluminiumoxid, dessen Verwendung gemäß einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bevorzugt ist. Gemäß einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist es bevorzugt, als saures Trägermaterial eine Kombination von Aluminiumoxid mit Zinkoxid im Gew.-Verhältnis 20:1 bis 1:20, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 zu verwenden. Für Materialien, die eine große Menge solcher sauren Zentren aufweisen, liegt die untere Grenze der Menge an aus einem solchen Material bestehendem Träger bei 20 Gew.-%. Die Menge an Kupferoxid liegt bei Werten von <80 Gew.-%. Bevorzugte Katalysatorzusammensetzungen weisen < 70 Gew.-% Kupferoxid und > 30 Gew.-% Träger, besonders bevorzugte Katalysatoren 10 bis 65 Gew.-% Kupferoxid und 35 bis 90 Gew.-% Träger auf.

Optionsweise können die erfindungsgemäß verwendeten Katalysatoren, die chromfrei sind, 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-Nomenklatur) des Periodensystems der Elemente enthalten. Wird ein solches weiteres Oxid verwendet, wird vorzugsweise TiO₂, ZrO₂, SiO₂ und/oder MgO eingesetzt.

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.

- 5 Die Katalysatoren lassen sich nach dem Fachmann bekannten Methoden herstellen, die in WO 02/48 128 beschrieben sind.

Ein wichtiger Parameter der Hydrierung ist das Einhalten einer geeigneten Reaktionstemperatur. Dies wird zum einen erreicht durch eine genügend hohe Eingangstemperatur der Edukte. Diese liegt bei Werten von > 220 bis 300°C , vorzugsweise 235 bis 270°C . Um eine akzeptable bzw. hohe THF-Selektivität und -Ausbeute zu erhalten, muss die Reaktion 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 bei Werten von 240 bis 310°C , vorzugsweise 240 bis 280°C . Das Verfahren wird 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 15°C , insbesondere 10 bis 15°C , oberhalb der Eintrittstemperatur. Wenn die Hydrierung unterhalb der Minimaltemperaturen der Eingangs- bzw. Hot-Spot-Temperatur durchgeführt wird, dann steigt im Fall der Verwendung von MSA als Edukt die Menge an GBL bei gleichzeitiger Verminderung der Menge an THF an. Weiterhin ist bei einer solchen Temperatur im Verlauf der Hydrierung eine Desaktivierung des Katalysators durch Belegung mit Bernsteinsäure, Fumarsäure und/oder BSA zu beobachten. Wird dagegen mit MSA als Edukt oberhalb der Maximaltemperaturen der Eingangs- bzw. Hot-Spot-Temperatur hydriert, sinken die THF-Ausbeute und Selektivität auf nicht zufriedenstellende Werte. Es ist hierbei die vermehrte Bildung von n-Butanol und n-Butan zu beobachten, also den Produkten einer Überhydrierung.

Die Katalysatorbelastung der erfindungsgemäßen Hydrierung liegt im Bereich von $0,01$ bis $1,0$ kg Edukt/l Katalysator•Stunde.

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 400 angewendet werden. Der Einsatz der oben beschriebenen, erfindungsgemäßen Katalysatoren sowie das Einhalten der oben beschriebenen Temperaturwerte erlaubt den Einsatz günstiger, niedriger Wasserstoff/Edukt-Verhältnisse, die vorzugsweise bei Werten von 20 bis 200 , vorzugsweise 40 bis 150 liegen. Der günstigste Bereich liegt bei Werten von 50 bis 100 .

Um die erfindungsgemäß verwendeten Wasserstoff/Edukt-Molverhältnisse einzustellen, wird ein Teil, vorteilhafterweise die Hauptmenge, des Wasserstoffs im Kreis gefahren. Hierzu setzt man im allgemeinen die dem Fachmann bekannten Kreisgasverdichter ein. 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.

Auch der Volumenstrom der Reaktionsgase, generell ausgedrückt als GHSV (Gas Hourly Space Velocity) ist eine wichtige Größe des erfindungsgemäßen Verfahrens.

5 Die GHSV-Werte des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen bei Werten von 100 bis 10.000 Nm³/m³h, vorzugsweise 1000 bis 3000 Nm³/m³h, insbesondere 1100 bis 2500 Nm³/m³h. Der Druck, bei dem die erfindungsgemäße Hydrierung durchgeführt wird, liegt bei Werten von 1 bis 30 bar, vorzugsweise 2 bis 9 bar, insbesondere 3 bis 7 bar.

10 Die erfindungsgemäße Hydrierstufe wird bevorzugt in einem oder mehreren separaten Reaktoren durchgeführt. Die Hydrierung wird bevorzugt mindestens ein Rohrreaktor wie beispielsweise mindestens ein Schachtreaktor und/oder mindestens ein Rohrbündelreaktor verwendet, wobei ein einzelner Reaktor in Sumpff- oder Rieselfahrweise betrieben werden kann. Bei Verwendung von zwei oder mehr Reaktoren kann mindestens
15 einer in Sumpffahrweise und mindestens einer in Rieselfahrweise betrieben werden.

Der aus dem Reaktor austretende Gasstrom wird auf 10 bis 60°C gekühlt. Dabei werden die Reaktionsprodukte auskondensiert und in einen Abscheider geleitet. Der nicht-
20 kondensierte Gasstrom wird vom Abscheider abgezogen und dem Kreisgasverdichter zugeführt. Eine kleine Kreisgasmenge wird ausgeschleust. Der auskondensierten Hydriereraustrag, das rohe wasserhaltige THF, wird dem System kontinuierlich entnommen und der Aufarbeitung zugeführt. Das rohe wasserhaltige THF, das durch Gasphasenhydrierung von MSA gewonnen wurde, besteht im allgemeinen aus 61 Gew.-% THF,
25 4 Gew.-% n-Butanol (n-BuOH), 0,7 Gew.-% Methanol (MeOH), 0,5 Gew.-% Ethanol (EtOH), 1 Gew.-% Propanol (ProOH), 400 ppm Gamma-Butyrolacton (GBL), 120 ppm Butyraldehyd (BA), 100 ppm Butylmethylether (BME), weiteren O-funktionalisierten CH-Verbindungen in Konzentrationen < 200 ppm, sowie Wasser. Das rohe wasserhaltige THF wird sodann mittel Destillation in mindestens einer Destillationskolonne aufgereinigt.
30

Die während der destillativen Aufarbeitung des rohen wasserhaltigen THFs anfallenden THF-haltigen Abfallströme der Destillation können entsprechend dem erfindungsgemäßen Verfahren zu 0,1 bis 99 %, bevorzugt zu 75 % in das vorstehend beschriebene
35 Herstellungsverfahren des THFs, insbesondere in die Abtrennung des Absorptionsmittels oder die Hydrierung der C4-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten rückgeführt werden. Diese THF-haltigen Abfallströme der Destillation enthalten im Allgemeinen bis zu 99 Gew.-% THF, bis zu 2 Gew.-% Butanol, Ethanol, Propanol, GBL und 3-Methyl-THF sowie bis zu 5 % n-Butyraldehyd und Butylmethylester.

40 Das rohe wasserhaltige THF wird vorzugsweise durch eine Destillation mit drei Kolonnen wie sie beispielsweise in DE-A 37 26 805 und DE-A 102 09 632, beschrieben ist aufgereinigt. Als THF-haltige Abfallströme der Destillation des rohen wasserhaltigen THFs kommen bevorzugt die Sumpffprodukte in Frage. Bei einer Destillation mit drei

Destillationskolonnen kommen das Sumpfprodukt der ersten und dritten Kolonne in Betracht, wobei das Sumpfprodukt der dritten Kolonne besonders bevorzugt ist.

5 Besonders bevorzugt wird daher das Sumpfprodukt der dritten Kolonne der Destillationsverfahren gemäß DE-A 37 26 805 oder DE-A 102 09 632, die jeweils der Reindestillation des THFs dient, im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet. Dieses Sumpfprodukt weist im Allgemeinen bis zu 99 Gew.-% THF, bis zu 0,5 Gew.-% Butanol, Ethanol, Propanol, GBL und Wasser sowie bis zu 2 % n-Butyraldehyd und Butylmethylester sowie Spuren von Methyl-THF auf.

10

Dieses Sumpfprodukt der dritten Kolonne wird insbesondere bevorzugt gemäß DE-A 102 09 632 gewonnen, indem man das rohe wasserhaltige Tetrahydrofuran durch drei Destillationskolonnen leitet, Wasser aus dem Sumpf der ersten Kolonne abzieht, wasserhaltiges Tetrahydrofuran vom Kopf der zweiten Kolonne in die erste Kolonne zurückführt, einen Seitenabzug der ersten Kolonne in die zweite Kolonne leitet, das 15 Sumpfprodukt der dritten Kolonne in die erste Kolonne zurückführt, am Kopf der ersten Kolonne ein Destillat entnimmt, wobei man einen Seitenabzug der zweiten Kolonne in die dritte Kolonne leitet und das reine Tetrahydrofuran als Kopfprodukt der dritten Kolonne sowie das Sumpfprodukt gewinnt. Dieses Verfahren der destillativen Reinigung ist ausführlich in DE-A 102 09 632, auf die hier ausdrücklich Bezug genommen wird, beschrieben.

20

Das Sumpfprodukt der dritten Kolonne der Destillation des wasserhaltigen rohen THFs kann als THF-haltiger Abfallstrom in die Abtrennung des Absorptionsmittels oder die 25 Hydrierung der C₄-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten zurückgeführt werden. Bevorzugt wird das Sumpfprodukt in die vorstehend beschriebene Abtrennung des Absorptionsmittels vor der Hydrierung der C₄-Dicarbonsäuren und/oder von deren Derivaten zurückgeführt und zusammen mit den nach Abtrennung des Absorptionsmittels gewonnenen C₄-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten in die katalytische Hydrierung zum THF geführt werden. Diese Art der Rückführung ist vorteilhaft, da eine eigene Verdampferinheit für das Sumpfprodukt der dritten Kolonne und eine separate Hydrierung eingespart wird.

30

Es ist jedoch auch möglich, das Sumpfprodukt der dritten Kolonne der Destillation des 35 wasserhaltigen rohen THFs direkt in die katalytische Hydrierung der C₄-Dicarbonsäuren und/oder von deren Derivaten in die Hydrierzone zuzuführen. Dabei wird das Sumpfprodukt zunächst verdampft und dann bevorzugt mit dem Wasserstoff/Maleinsäureanhydrid-Strom aus der Absorptionsmittelabtrennung vor oder in der Hydrierzone vermischt.

40

Neben der Hydrierzone der Hydrierung der C₄-Dicarbonsäuren und/oder von deren Derivaten kann das Sumpfprodukt der dritten Kolonne auch in einer separaten Hydrierzone, die aus einem oder mehreren separaten Hydrierreaktoren bestehen kann, kataly-

tisch hydriert werden und sodann in die Destillation zurückgeführt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird der separate Hydrierreaktor für die Hydrierstufe des erfindungsgemäßen Verfahrens mit Abgas-Wasserstoff aus der MSA-Hydrierung zu THF gespeist. Die Rückführung erfolgt dabei bei der bevorzugten Destillationsanordnung mit drei Destillationskolonne vorzugsweise in die erste Kolonne, eine Rückführung in die zweite Kolonne ist jedoch ebenfalls möglich.

Die Rückführung in die Abtrennung des Absorptionsmittels vor der Hydrierung der C₄-Dicarbonsäuren und/oder von deren Derivaten ist bevorzugt.

Die Hydrierung des Sumpfproduktes in der gesonderten Hydrierzone erfolgt in der Flüssigphase an heterogenen Katalysatoren, die fest angeordnet oder suspendiert sein können, wobei fest angeordnete Katalysatoren (Festbettkatalysatoren) bevorzugt sind.

Bevorzugt enthalten die einsetzbaren Katalysatoren mindestens ein Metall aus der 7., der 8., der 9., der 10. oder der 11. Gruppe des Periodensystems der Elemente oder deren Verbindungen wie zum Beispiel Oxide. Weiter bevorzugt enthalten die erfindungsgemäß einsetzbaren Katalysatoren mindestens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Re, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu und Au. Insbesondere bevorzugt enthalten die erfindungsgemäß einsetzbaren Katalysatoren mindestens ein Element, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ni, Pd, Pt, Ru und Cu. Weiterhin insbesondere bevorzugt enthalten die erfindungsgemäß einsetzbaren Katalysatoren Pd, Pt, Ru oder Ni.

Geeignet ist insbesondere mindestens ein heterogener Katalysator, wobei mindestens eines der obenstehend genannten Metalle (Aktivmetalle) als Metall als solches, als Raney-Katalysator und/oder aufgebracht auf einen üblichen Träger eingesetzt werden kann. Werden zwei oder mehr Aktivmetalle eingesetzt, so können diese separat oder als Legierung vorliegen. Hierbei ist es möglich, mindestens ein Metall als solches und mindestens ein anderes Metall als Raney-Katalysator oder mindestens ein Metall als solches und mindestens ein anderes Metall, aufgebracht auf mindestens einen Träger, oder mindestens ein Metall als Raney-Katalysator und mindestens ein anderes Metall, aufgebracht auf mindestens einen Träger, oder mindestens ein Metall als solches und mindestens ein anderes Metall als Raney-Katalysator und mindestens ein anderes Metall, aufgebracht auf mindestens einen Träger, einzusetzen.

Die eingesetzten Katalysatoren können beispielsweise auch so genannte Fällungskatalysatoren sein. Solche Katalysatoren können hergestellt werden, indem man ihre katalytisch aktiven Komponenten aus deren Salzlösungen, insbesondere aus den Lösungen von deren Nitraten und/oder Acetaten, beispielsweise durch Zugabe von Lösungen von Alkalimetall- und/oder Erdalkalimetallhydroxid- und/oder Carbonat-Lösungen, beispielsweise schwerlöslichen Hydroxiden, Oxidhydraten, basischen Salzen oder Carbonaten ausfällt, die erhaltenen Niederschläge anschließend trocknet und diese dann

durch Calcinierung bei im allgemeinen 300 bis 700°C, insbesondere 400 bis 600°C in die entsprechenden Oxide, Mischoxide und/oder gemischt-valentigen Oxide umwandelt, die durch eine Behandlung mit Wasserstoff oder mit Wasserstoff enthaltenden Gasen im Bereich von im Allgemeinen 50 bis 700°C, insbesondere 100 bis 400°C zu den betreffenden Metallen und/oder oxidischen Verbindungen niedriger Oxidationsstufe reduziert und in die eigentliche katalytisch aktive Form überführt werden. Dabei wird in der Regel so lange reduziert, bis kein Wasser mehr gebildet wird. Bei der Herstellung von Fällungskatalysatoren, die ein Trägermaterial enthalten, kann die Fällung der katalytisch aktiven Komponenten in Gegenwart des betreffenden Trägermaterials erfolgen. Die katalytisch aktiven Komponenten können vorteilhaft gleichzeitig mit dem Trägermaterial aus den betreffenden Salzlösungen gefällt werden.

Bevorzugt werden Hydrierkatalysatoren eingesetzt, welche die die Hydrierung katalysierenden Metalle oder Metallverbindungen auf einem Trägermaterial abgeschieden enthalten.

Außer den oben genannten Fällungskatalysatoren, die außer den katalytisch aktiven Komponenten noch zusätzlich ein Trägermaterial enthalten, eignen sich für das erfindungsgemäße Verfahren im Allgemeinen solche Trägermaterialien, bei denen die katalytisch-hydrierend wirkende Komponente beispielsweise durch Imprägnierung auf ein Trägermaterial aufgebracht worden ist.

Die Art des Aufbringens des katalytisch aktiven Metalls auf den Träger ist in der Regel nicht kritisch und kann auf verschiedenerelei Art und Weise bewerkstelligt werden. Die katalytisch aktiven Metalle können auf diesen Trägermaterialien beispielsweise durch Tränkung mit Lösungen oder Suspensionen der Salze oder Oxide der betreffenden Elemente, Trocknung und anschließende Reduktion der Metallverbindungen zu den betreffenden Metallen oder Verbindungen niedriger Oxidationsstufe mittels eines Reduktionsmittels, vorzugsweise mit Wasserstoff oder komplexen Hydriden, aufgebracht werden. Eine andere Möglichkeit zur Aufbringung der katalytisch aktiven Metalle auf diese Träger besteht darin, die Träger mit Lösungen thermisch leicht zersetzbarer Salze, beispielsweise mit Nitraten oder thermisch leicht zersetzbaren Komplexverbindungen, beispielsweise Carbonyl- oder Hydrido-Komplexen der katalytisch aktiven Metalle, zu imprägnieren und den so getränkten Träger zur thermischen Zersetzung der adsorbierten Metallverbindungen auf Temperaturen im Bereich von 300 bis 600°C zu erhitzen. Diese thermische Zersetzung wird vorzugsweise unter einer Schutzgasatmosphäre vorgenommen. Geeignete Schutzgase sind beispielsweise Stickstoff, Kohlendioxid, Wasserstoff oder die Edelgase. Weiterhin können die katalytisch aktiven Metalle auf dem Katalysatorträger durch Aufdampfen oder durch Flammgespritzen abgeschieden werden. Der Gehalt dieser Trägerkatalysatoren an den katalytisch aktiven Metallen ist prinzipiell für das Gelingen des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht kritisch. Im Allgemeinen führen höhere Gehalte an katalytisch aktiven Metallen dieser Trägerkatalysatoren zu höheren Raum-Zeit-Umsätzen als niedrigere Gehalte. Im Allgemeinen wer-

den Trägerkatalysatoren verwendet, deren Gehalt an katalytisch aktiven Metallen im Bereich von 0,01 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 40 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des Katalysators, liegt. Da sich diese Gehaltsangaben auf den gesamten Katalysator inklusive Trägermaterial beziehen, die unterschiedlichen
5 Trägermaterialien jedoch sehr unterschiedliche spezifische Gewichte und spezifische Oberflächen haben, ist es auch denkbar, dass diese Angaben auch unter- oder überschritten werden können, ohne dass sich dies nachteilig auf das Ergebnis des erfindungsgemäßen Verfahrens auswirkt. Selbstverständlich können auch mehrere der katalytisch aktiven Metalle auf dem jeweiligen Trägermaterial aufgebracht sein. Weiterhin können die katalytisch aktiven Metalle beispielsweise nach dem Verfahren von
10 DE-A 25 19 817, EP-A 1 477 219 oder EP-A 0 285 420 auf den Träger aufgebracht werden. In den Katalysatoren gemäß den vorgenannten Schriften liegen die katalytisch aktiven Metalle als Legierungen vor, die durch thermische Behandlung und/oder Reduktion der z.B. durch Tränkung des Trägermaterials mit einem Salz oder Komplex der
15 zuvor genannten Metalle, erzeugt werden.

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
20 insbesondere umwelt- und arbeitstechnischer Natur sind, ergeben. Sowohl die Aktivierung der Fällungskatalysatoren als auch der Trägerkatalysatoren kann auch in situ zu Beginn der Reaktion durch den anwesenden Wasserstoff erfolgen. Bevorzugt werden diese Katalysatoren vor ihrer Verwendung separat aktiviert.

25 Als Trägermaterialien sowohl für Fällungskatalysatoren als auch für Trägerkatalysatoren können die Oxide des Aluminiums und Titans, Zirkoniumdioxid, Siliciumdioxid, Tonerden wie beispielsweise Montmorillonite, Bentonite, Silikate wie beispielsweise Magnesium- oder Aluminiumsilikate, Zeolithe wie beispielsweise der Strukturtypen ZSM-5 oder ZSM-10, oder Aktivkohle verwendet werden. Bevorzugte Trägermaterialien sind Aluminiumoxide, Titandioxide, Siliciumdioxid, Zirkoniumdioxid und Aktivkohle. Selbstverständlich können auch Mischungen verschiedener Trägermaterialien als
30 Träger für im erfindungsgemäßen Verfahren verwendbare Katalysatoren dienen. Geeignet sind auch metallische Träger, auf denen das hydrieraktive Metall abgeschieden wurde, beispielsweise Cu auf dem z.B. Pd, Pt oder Ru aus den entsprechenden in
35 Wasser gelösten Metallsalzen abgeschieden wurde.

Insbesondere bevorzugte erfindungsgemäße Katalysatoren sind Trägerkatalysatoren, die Ni, Pt und/oder Pd enthalten, wobei insbesondere bevorzugte Träger Aktivkohle,
40 Aluminiumoxid, Titandioxid und/oder Siliciumdioxid oder deren Gemische sind.

Ein erfindungsgemäß einsetzbarer heterogener Katalysator kann als Suspensionskatalysator und/oder als Festbettkatalysator in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzt werden.

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

Das erfindungsgemäße Verfahren wird nun in den nachfolgenden Beispielen näher erläutert.

10

Beispiele

Beispiel 1

- 15 1a) Versuchsanlage

Die Versuchsanlage besteht aus einem Oxidationsreaktor, einer Absorptionskolonne zur Abtrennung des MSA aus dem Abgas des Oxidationsreaktors mittels Dibutylphthalats (DBP) als Lösungsmittel, einer Kolonne zum Ausstrippen des Maleinsäureanhydrids (MSA) aus dem Lösungsmittel mittels Wasserstoff, dem Hydrierreaktor, in dem MSA zu THF und den Nebenkomponenten hydriert wird und einer Verschaltung von drei Kolonnen entsprechend DE 10209632 zur Reindestillation des THF.

20

In Figur 1 ist Versuchsanlage schematisch dargestellt. In die Absorptionskolonne wird ein Strom aus 99,8 Gew.-% THF, 0,1 Gew.-% Butanol und 0,1 Gew.-% n-BA („n-BA-Dosierung“) eingespeist. Die Zusammensetzung dieses Stroms entspricht der tatsächlichen Zusammensetzung eines Sumpfprodukts der dritten Kolonne der Versuchsanlage und simuliert die Rückführung dieses Sumpfproduktes als THF-haltiger Abfallstrom.

25

- 30 1b) Versuchsdurchführung:

Der Oxidationsreaktor wurde bei einem Druck von 2,9 bar und einer Temperatur von 403°C betrieben mit 41,2 kg/h Luft und 1,4 % Butan bei einem Umsatz von ca. 83 %. Das in der Oxidation hergestellte MSA wurde in der Absorptionskolonne in Dibutylphthalat absorbiert. Die erhaltene Lösung bestehend aus 9,5 Gew.-% MSA in Dibutylphthalat wurde mit einem Strom von 60 g/h bestehend aus 99,8 % THF, 0,1 % Butanol und 0,1 % n-BA (n-Butyraldehyd) gemischt, so dass sich eine n-BA-Konzentration im Feed zum Stripper von ca. 0,3 Gew.-% n-BA einstellte.

35

Es ergab sich eine Konzentration von 0,0125 Gew.-% n-BA im Austrag der Hydrierung und eine Konzentration von 1,7 – 2 Gew.-% im Sumpf der dritten Kolonne, bei einer Abzugsmenge die einem simulierten THF-haltigen Abfallstrom (Sumpfprodukt der dritten Kolonne) von 60 g/h entsprach. Die maximale Konzentration an n-BA im Hydrier-
40 austrag ist damit geringer als die simulierte Konzentration im THF-haltigen Abfallstrom.

Es wird also n-BA durch diese Art der Rückführung in unschädliche Verbindungen umgesetzt.

Die Ausbeute an THF in der Destillation betrug 97,5 %.

5 Vergleichsbeispiel 2

2 a) Versuchsapparatur

Die Versuchsapparatur in diesem Versuch entspricht der unter 1a) beschriebenen Versuchsapparatur, jedoch wird in die Absorptionskolonne kein Strom aus 99,8 Gew.-% THF, 0,1 Gew.-% Butanol und 0,1 Gew.-% n-BA („n BA-Dosierung“) eingespeist.

2b) Versuchsdurchführung:

15 Die Oxidation, Absorption und Strippung wurden mit den gleichen Parametern wie in Versuch 1 betrieben. Hier erfolgte jedoch keine n-BA-Dosierung.
Im Hydrieraustrag ergab sich eine n-BA-Konzentration von 0,0182 % n-BA im Sumpf der dritten Kolonne fanden sich 1,8 % n-BA. Diese Konzentration entspricht der stationären Konzentration mit Rückführung wie in Beispiel 1 beschrieben. N-BA wird in der
20 Hydrierung im Gleichgewicht mit seinen Edukten gebildet und die stationäre Konzentration im Hydrieraustrag ist von der n-BA Konzentration im Hydriereintrag im relevanten Konzentrationsbereich unabhängig.

Die Ausbeute an THF in der Destillation betrug 99,5 %.

25 Der Vergleich von erfindungsgemäßem und Vergleichsbeispiel zeigt, dass keine Aufpegelung der Nebenprodukte durch die Rückführung erfolgt. Die THF-Ausbeute konnte durch Rückgewinnung von THF aus Abfallströmen um 2 % gesteigert werden.

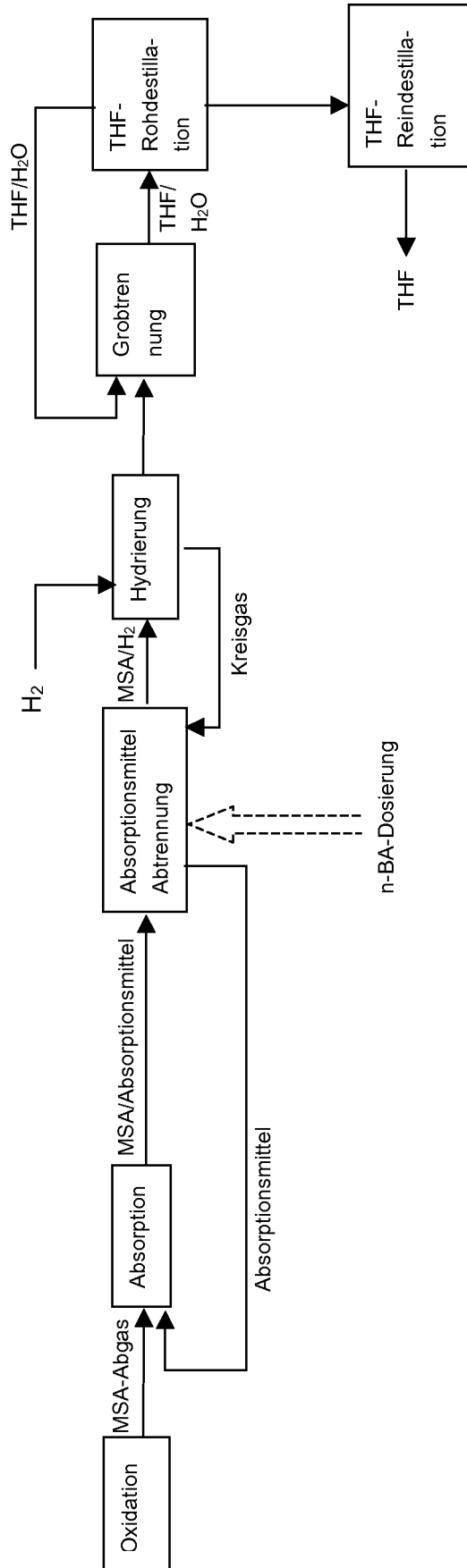
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrofuran durch Absorption von C₄-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten aus einem Rohproduktgemisch in ein organisches Lösungsmittel oder Wasser als Absorptionsmittel, Abtrennung des Absorptionsmittels, katalytische Hydrierung der so gewonnenen C₄-Dicarbonsäuren und/oder deren Derivaten und Destillation des wasserhaltigen rohen Tetrahydrofurans in mindestens einer Destillationskolonne, bei dem THF-haltige Abfallströme der Destillation unter vollständiger oder teilweiser Rückführung in das Verfahren katalytisch hydriert werden.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Destillation in drei Kolonnen durchgeführt und das Sumpfprodukt der Tetrahydrofuran-Reindestillation (dritte Kolonne) als THF-haltiger Abfallstrom verwendet wird.
15
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das rohe Tetrahydrofuran durch drei Destillationskolonnen leitet, Wasser aus dem Sumpf der ersten Kolonne abzieht, wasserhaltiges Tetrahydrofuran vom Kopf der zweiten Kolonne in die erste Kolonne zurückführt, einen Seitenabzug der ersten Kolonne in die zweite Kolonne leitet, das Sumpfprodukt der dritten Kolonne in die erste Kolonne zurückführt, am Kopf der ersten Kolonne ein Destillat entnimmt, einen Seitenabzug der zweiten Kolonne in die dritte Kolonne leitet und das reine Tetrahydrofuran als Kopfprodukt der dritten Kolonne gewinnt.
20
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Sumpfprodukt in die Absorptionsmittelabtrennung vor der Hydrierung der C₄-Dicarbonsäuren und/oder von deren Derivaten zurückgeführt wird.
25
5. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, das Sumpfprodukt in die katalytische Hydrierung der C₄-Dicarbonsäuren und/oder von deren Derivaten zurückgeführt wird.
30
6. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, das Sumpfprodukt in einem gesonderten Hydrierreaktor katalytisch hydriert und der Hydrieraustrag in die Destillation zurückgeführt wird.
35
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydrierung in der Gasphase mit einem Katalysator enthaltend < 80 Gew.-%, vorzugsweise < 70 Gew.-%, insbesondere 10 bis 65 Gew.-% CuO und > 20 Gew.-%, vorzugsweise > 30 Gew.-%, insbesondere 35 bis 90 Gew.-% eines oxidischen Trägers mit sauren Zentren, wobei das Verfahren bei einer Hot-Spot-Temperatur von 240 bis 310°C, vorzugsweise 240 bis 280°C, und Katalysatorbelastungen von
40

0,01 bis 1,0, vorzugsweise 0,02 bis 1, insbesondere 0,05 bis 0,5 kg Edukt/l Katalysator Stunde durchgeführt wird.

- 5 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der oxidische Träger Aluminiumoxid oder eine Kombination von Aluminiumoxid mit Zinkoxid im Gew.-Verhältnis 20:1 bis 1:20, vorzugsweise 5:1 bis 1:5 ist.
- 10 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass Maleinsäureanhydrid enthaltendes Rohproduktgemisch eingesetzt wird, das durch Oxidation von Benzol, C₄-Olefinen oder n-Butan hergestellt wurde.
- 15 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Maleinsäureanhydrid von dem Absorptionsmittel destillativ oder durch Strippen mit Wasserstoff, abgetrennt wird.
- 20 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, durch 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-C₁-C₄-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 C₁-C₁₈-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.
- 25 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, 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, angetrieben wird.
- 30 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12 dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren diskontinuierlich, semi-kontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt wird, vorzugsweise kontinuierlich.
- 35

Figur 1: Blockfließbild der Versuchsapparatur



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/064660

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D307/08

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)
C07D

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, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02/48128 A2 (BASF AG [DE]; FISCHER ROLF-HARTMUTH [DE]; STEIN FRANK [DE]; PINKOS ROL) 20 June 2002 (2002-06-20) cited in the application the whole document	1-13
A	DE 102 09 632 A1 (BASF AG [DE]) 11 September 2003 (2003-09-11) cited in the application the whole document	1-13
A	US 4 257 961 A (COATES JOHN S) 24 March 1981 (1981-03-24) column 1, line 44 - line 60	1-13
A	US 4 093 633 A (TANABE YASUO ET AL) 6 June 1978 (1978-06-06) column 4, line 40 - line 58	1-13
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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.
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 4 February 2010	Date of mailing of the international search report 16/02/2010
---	---

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Kollmannsberger, M
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/064660

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 00/27834 A1 (PANTOCHIM SA [BE]; BERTOLA ALDO [IT]; CONSTANTINESCU TAKE [DE]; RAUCQ) 18 May 2000 (2000-05-18) page 5, line 15 - line 20 page 12, line 6 - line 12 -----	1-13
A	WO 92/02298 A1 (DU PONT [US]) 20 February 1992 (1992-02-20) page 15, line 7 - line 11 -----	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2009/064660

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date				
WO 0248128	A2	20-06-2002	AT 276986 T	15-10-2004			
			CN 1479707 A	03-03-2004			
			DE 10061556 A1	13-06-2002			
			EP 1343743 A2	17-09-2003			
			ES 2227309 T3	01-04-2005			
			JP 2004525092 T	19-08-2004			
			KR 20030059331 A	07-07-2003			
			US 2004039214 A1	26-02-2004			
DE 10209632	A1	11-09-2003	AT 299872 T	15-08-2005			
			AU 2003214082 A1	16-09-2003			
			CN 1639144 A	13-07-2005			
			WO 03074507 A1	12-09-2003			
			EP 1483252 A1	08-12-2004			
			ES 2246044 T3	01-02-2006			
			JP 2005519116 T	30-06-2005			
			US 2005258025 A1	24-11-2005			
US 4257961	A	24-03-1981	CA 1162877 A1	28-02-1984			
			DE 3162097 D1	08-03-1984			
			EP 0041790 A2	16-12-1981			
			JP 1052392 B	08-11-1989			
			JP 1572694 C	20-08-1990			
			JP 57028076 A	15-02-1982			
US 4093633	A	06-06-1978	CA 1099731 A1	21-04-1981			
			DE 2704500 A1	11-08-1977			
			FR 2340314 A1	02-09-1977			
			GB 1502591 A	01-03-1978			
			IT 1082522 B	21-05-1985			
			JP 1224129 C	15-08-1984			
			JP 52093763 A	06-08-1977			
			JP 53043504 B	20-11-1978			
			NL 7701056 A	08-08-1977			
			WO 0027834	A1	18-05-2000	AT 222898 T	15-09-2002
AU 1651300 A	29-05-2000						
BE 1012274 A7	01-08-2000						
CN 1332735 A	23-01-2002						
DE 69902683 D1	02-10-2002						
DE 69902683 T2	31-07-2003						
EP 1129085 A1	05-09-2001						
ES 2183630 T3	16-03-2003						
JP 2002529459 T	10-09-2002						
US 6433193 B1	13-08-2002						
WO 9202298	A1	20-02-1992				AU 8307291 A	02-03-1992
						EP 0541648 A1	19-05-1993
			IE 912635 A1	29-01-1992			
			JP 6501875 T	03-03-1994			
			PL 297658 A1	13-07-1992			

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2009/064660

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C07D307/08

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C07D

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, CHEM ABS Data, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 02/48128 A2 (BASF AG [DE]; FISCHER ROLF-HARTMUTH [DE]; STEIN FRANK [DE]; PINKOS ROL) 20. Juni 2002 (2002-06-20) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-13
A	DE 102 09 632 A1 (BASF AG [DE]) 11. September 2003 (2003-09-11) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1-13
A	US 4 257 961 A (COATES JOHN S) 24. März 1981 (1981-03-24) Spalte 1, Zeile 44 - Zeile 60	1-13
A	US 4 093 633 A (TANABE YASUO ET AL) 6. Juni 1978 (1978-06-06) Spalte 4, Zeile 40 - Zeile 58	1-13
	-/--	

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	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts
4. Februar 2010	16/02/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Kollmannsberger, M
--	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/064660

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 00/27834 A1 (PANTOCHIM SA [BE]; BERTOLA ALDO [IT]; CONSTANTINESCU TAKE [DE]; RAUCQ) 18. Mai 2000 (2000-05-18) Seite 5, Zeile 15 - Zeile 20 Seite 12, Zeile 6 - Zeile 12 -----	1-13
A	WO 92/02298 A1 (DU PONT [US]) 20. Februar 1992 (1992-02-20) Seite 15, Zeile 7 - Zeile 11 -----	1-13

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/064660

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung			
WO 0248128	A2	20-06-2002	AT 276986 T	15-10-2004			
			CN 1479707 A	03-03-2004			
			DE 10061556 A1	13-06-2002			
			EP 1343743 A2	17-09-2003			
			ES 2227309 T3	01-04-2005			
			JP 2004525092 T	19-08-2004			
			KR 20030059331 A	07-07-2003			
			US 2004039214 A1	26-02-2004			
			DE 10209632	A1	11-09-2003	AT 299872 T	15-08-2005
AU 2003214082 A1	16-09-2003						
CN 1639144 A	13-07-2005						
WO 03074507 A1	12-09-2003						
EP 1483252 A1	08-12-2004						
ES 2246044 T3	01-02-2006						
JP 2005519116 T	30-06-2005						
US 2005258025 A1	24-11-2005						
US 4257961	A	24-03-1981				CA 1162877 A1	28-02-1984
			DE 3162097 D1	08-03-1984			
			EP 0041790 A2	16-12-1981			
			JP 1052392 B	08-11-1989			
			JP 1572694 C	20-08-1990			
			JP 57028076 A	15-02-1982			
US 4093633	A	06-06-1978	CA 1099731 A1	21-04-1981			
			DE 2704500 A1	11-08-1977			
			FR 2340314 A1	02-09-1977			
			GB 1502591 A	01-03-1978			
			IT 1082522 B	21-05-1985			
			JP 1224129 C	15-08-1984			
			JP 52093763 A	06-08-1977			
			JP 53043504 B	20-11-1978			
			NL 7701056 A	08-08-1977			
WO 0027834	A1	18-05-2000	AT 222898 T	15-09-2002			
			AU 1651300 A	29-05-2000			
			BE 1012274 A7	01-08-2000			
			CN 1332735 A	23-01-2002			
			DE 69902683 D1	02-10-2002			
			DE 69902683 T2	31-07-2003			
			EP 1129085 A1	05-09-2001			
			ES 2183630 T3	16-03-2003			
			JP 2002529459 T	10-09-2002			
			US 6433193 B1	13-08-2002			
			WO 9202298	A1	20-02-1992	AU 8307291 A	02-03-1992
						EP 0541648 A1	19-05-1993
IE 912635 A1	29-01-1992						
JP 6501875 T	03-03-1994						
PL 297658 A1	13-07-1992						