

**Verfahren zur Herstellung von gamma-Butyrolacton
sowie dessen Verwendung**

Beschreibung:

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von gamma-Butyrolacton durch katalytische Hydrierung von Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid oder deren Säuren in der Dampfphase sowie dessen Verwendung zur Herstellung von Pyrrolidonen und N-Alkylpyrrolidonen.

Gamma-Butyrolacton ist eine wichtige Chemikalie, die als Ausgangsstoff für zahlreiche Synthesen von Bedeutung ist. Sie spielt zum Beispiel eine Rolle bei der Herstellung von Buttersäure und deren Derivaten, 1,4-Butandiol, Tetrahydrofuran, N-Methylpyrrolidon, Polyvinylpyrrolidon, Methionin und dergleichen. Gamma-Butyrolacton ist ferner ein wichtiges Lösungsmittel unter anderem für Acrylate und Polymere auf Styrolbasis. Es kann ferner als Lösungsmittel unter anderem bei der Herstellung von Synthese-Fasern eingesetzt werden.

Eine Reihe von Herstellungsmethoden gehen von Maleinsäureanhydrid bzw. Abkömmlingen wie Maleinsäure, Bernsteinsäureanhydrid, Maleinsäureester aus, die einer Hydrierung unterworfen werden. Die Hydrierung wird meistens in der Dampfphase und in Gegenwart von Katalysatoren durchgeführt. Es werden in der Pa-

tentliteratur zahlreiche Katalysatoren für diese Reaktionen beschrieben. So ist zum Beispiel der US-PS 3 065 243 ein Verfahren zu entnehmen, bei dem Kupferchromit als Katalysator dient. Wie der Beschreibung und den Beispielen dieser Patentschrift zu entnehmen ist, entstehen bei dieser Umsetzung noch beträchtliche Mengen an Bernsteinsäureanhydrid, das im Kreislauf gefahren werden muß.

Es hat nicht an Versuchen gefehlt, Katalysatoren zu entwickeln, um die Ausbeute und die Selektivität zu verbessern. Auch war es Ziel der Untersuchungen, die Lebensdauer der Katalysatoren zu verbessern, da bei vielen Katalysatoren die Standzeiten für den Dauerbetrieb zu kurz sind; es kommt bei Dauerbetrieb nämlich zu schnell zu einer Desaktivierung des Katalysators.

So werden in der kanadischen Patentschrift Nr. 840 452 weiterentwickelte Katalysatoren beschrieben, die auf der Basis von Kupfer/Zink aufgebaut sind. Diese können zusammen mit Asbest zu entsprechenden Katalysatorteilchen verarbeitet werden. Sowohl der in dieser kanadischen Patentschrift beanspruchte Katalysator als auch der vergleichsweise hergestellte Kupferchromitasbest-Katalysator erfüllen noch nicht alle Wünsche, die an einen guten Katalysator für die Herstellung von gamma-Butyrolacton gestellt werden.

In der DE-OS 24 04 493 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem in Gegenwart von Wasserdampf hydriert wird. Dadurch soll die Verkokung des Katalysators reduziert werden. Von Nachteil bei diesem Verfahren ist unter anderem, daß zusätzlich Wasser eingeführt wird, das sowieso schon als Nebenprodukt gebildet wird, was dieses Verfahren aufwendiger macht.

Weitere Katalysatoren auf Basis von Kupferchromit werden zum Beispiel in der US-PS 4 006 165 beschrieben, wobei dieser Katalysator noch Nickel enthalten muß. Diese Katalysatoren

können auf Aluminiumoxyd oder Silica wie Kieselgur aufgebracht werden oder auch durch Mischung mit denselben hergestellt werden.

In der EP-A1-0 638 565 wird ein Verfahren beschrieben, bei dem gamma-Butyrolacton durch katalytische Hydrierung von Maleinsäureanhydrid in der Dampfphase in Gegenwart von Katalysatoren auf der Basis von Kupferchromit in reduzierter Form hergestellt wird. Obwohl mit dem dort eingesetzten einheitlichen, d.h. homogenen Katalysator auf der Basis der drei Komponenten Kupferoxid, Chromoxid und Siliziumdioxid hohe Selektivitäten und gute Ausbeuten erreicht werden, hat es sich gezeigt, daß die Dauerbelastbarkeit des Katalysators noch zu wünschen übrig läßt.

In der US-PS 5 347 021 wird ein Verfahren zur Herstellung von gamma-Butyrolacton beschrieben, bei dem ebenfalls in der Dampfphase Wasserstoff und Maleinsäureanhydrid in Gegenwart eines Katalysators umgesetzt werden. Der Katalysator ist auf der Basis der Bestandteile Kupferoxid, Zinkoxid, Aluminiumoxid und Graphit aufgebaut. Obwohl das Verfahren mit verhältnismäßig guten Selektivitäten und Ausbeuten arbeitet, muß bei dem dort beschriebenen Verfahren nach etwa 100 Std. Laufzeit der Katalysator reaktiviert werden.

Wenn auch bereits zahlreiche Katalysatoren für die Umsetzung von Wasserstoff und Maleinsäureanhydrid etc. zu gamma-Butyrolacton beschrieben sind, besteht noch ein Bedürfnis nach Katalysatoren, mit denen sich diese Umsetzung auf noch bessere und vorteilhaftere Weise durchführen läßt.

Aufgabe der Erfindung ist es deshalb, ein Verfahren zur Herstellung von gamma-Butyrolacton durch Hydrierung von Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid oder deren Säuren in der Dampfphase in Gegenwart eines Katalysators zur Verfügung zu stellen, das mit hohen Ausbeuten arbeitet, das eine hervorra-

gende Selektivität besitzt, das sowohl unter erhöhtem Druck als auch bei normalem oder unteratmosphärischem Druck arbeiten kann, das wirtschaftlich arbeitet, das flexibel ist und das insbesondere Vorteile bei der Aufarbeitung des Reaktionsprodukts und bei der Rückführung bestimmter Komponenten in den Kreislauf bietet und das auch so gefahren werden kann, daß ein Rezyklieren von Bernsteinsäureanhydrid, das ggf. als Zwischenstufe entsteht, nicht erforderlich wird.

Aufgabe der Erfindung ist es ferner ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das über längere Zeit betrieben werden kann, ohne daß es zu einer Desaktivierung des Katalysators kommt.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von gamma-Butyrolacton durch katalytische Hydrierung von Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid oder deren Säuren in der Dampfphase in Gegenwart von Katalysatoren auf der Basis von Kupferoxid und Aluminiumoxid in reduzierter Form, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Durchführung der Reaktion einen Katalysator verwendet, der auf der Basis von 50 bis 95 Gew% Kupferoxid, 3 bis 30 Gew% Aluminiumoxid und 0 bis 25 Gew% eines Binders aufgebaut ist. Vorzugsweise ist der verwendete Katalysator auf Basis von 80 bis 90 % Kupferoxid, 5 bis 15 % Aluminiumoxid und in dem zu 100 % fehlenden Rest aus einem Binder aufgebaut. Als Binder sind insbesondere Graphit und Kieselgel geeignet. Ein besonders vorteilhafter Katalysator für das Verfahren ist auf der Basis von 83,5 - 85,5 Gew% Kupferoxid, 9 - 11 Gew% Aluminiumoxid und 4,5 - 6,5 Gew% Graphit aufgebaut. Es ist vorteilhaft, wenn der Katalysator eine einheitliche Struktur aufweist, d.h. homogen aufgebaut ist. Der Katalysator kann auch auf einem Träger aufgebracht sein.

Man kann die Hydrierung auch in Gegenwart eines inerten Gases als Verdünnungsmittel, vorzugsweise Stickstoff, durchführen. Außer Stickstoff können auch die bekannten Edelgase wie Argon,

Krypton, Helium oder deren Gemische unter sich oder mit Stickstoff verwendet werden.

Es versteht sich von selbst, daß der Katalysator auf Basis der 3 Komponenten in an sich bekannter Weise vor dem Einsatz in der Reaktion in üblicher Weise reduziert wird. Vorzugsweise wird die Reduktion im Reaktor selbst durchgeführt.

Die Reduktion kann zum Beispiel nach folgender Verfahrensweise durchgeführt werden. Der Katalysator, der als Katalysator-Bett vorliegt, wird im Reaktor im Stickstoffstrom auf 150 °C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wird langsam Wasserstoff bis zu einer Eingangskonzentration von bis zu 8 Vol% eingespeist. Die Temperatur sollte dabei im Katalysator-Bett nicht stärker als um 25°C steigen.

Nach Abklingen der Reaktionswärme wird die Wasserstoff-Konzentration auf 80 - 100 % durch Zurücknahme des Stickstoffstromes gesteigert und die Temperatur bis zu 280°C angehoben. Die Temperatur wird 12 Stunden unter H₂-Durchfluß eingehalten; diesen Vorgang nennt man im allgemeinen Nachreaktion.

Selbstverständlich kann die Reduktion auch auf andere Weise geschehen, zum Beispiel wie in der US-PS 3 065 243 in Spalte 2, Zeilen 54 bis 66 angegeben.

Einheitlicher Katalysator im Rahmen der Erfindung bedeutet, daß die Komponenten so innig miteinander verbunden sind, daß der Katalysator eine einheitliche Struktur aufweist, d.h. im wesentlichen homogen ist und keine größeren heterogenen unterschiedlich aufgebauten Bestandteile aufweist.

Der Katalysator kann dann sogleich in den Reaktor eingebracht und nach entsprechender Reduktion für die Reaktion verwendet werden.

Die Hydrierung von Maleinsäureanhydrid, d.h. die Reaktion von Maleinsäureanhydrid mit Wasserstoff wird in der Dampfphase durchgeführt, d.h. bei erhöhten Temperaturen zum Beispiel in einem Bereich von etwa 100 - 400 °C, bevorzugt ist der Bereich von etwa 260 - 320 °C.

Das dampfförmige Maleinsäureanhydrid kann für sich selbst durch Erhitzen und Überführen in die Dampfphase und entsprechendes Dosieren in den Reaktionsraum geführt werden. Es ist aber auch möglich, die erforderlichen Mengen an Maleinsäureanhydrid-Dämpfen mittels des zu dosierenden Wasserstoffstromes in den Reaktor mitzuführen. Selbstverständlich kann dies auch durch das gegebenenfalls mitverwendete inerte Gas wie Stickstoff geschehen.

Das molare Verhältnis von Maleinsäureanhydrid zu Wasserstoff kann in dem Strom der Ausgangsprodukte in weiten Bereichen variieren und zum Beispiel zwischen 1 : 20 bis 1 : 250 liegen. Der Bereich 1 : 40 bis 1 : 100 wird bevorzugt.

Die Reaktion kann sowohl bei normalem Druck als auch bei Unterdruck oder erhöhtem Druck durchgeführt werden wie zum Beispiel zwischen 0,1 bis 10 bar.

Inertes Gas bedeutet im Rahmen der Erfindung, daß es bei der Umsetzung nicht als Reaktionspartner oder Reaktionsprodukt teilnimmt und sich auch nicht selbst durch eine Reaktion verändert.

Durch Verwendung eines inerten Gases als Verdünnungsmittel ist es möglich, die Reaktion in günstiger Weise zu beeinflussen. Das Verhältnis von inertem Gas, zu dem vorzugsweise Stickstoff zu zählen ist, das aber auch ein Edelgas oder Kohlendioxid sein kann, bzw. ein Gemisch dieser Gase zu Wasserstoff kann eben-

falls in weiten Bereichen variieren. Es versteht sich von selbst, daß die Verdünnung, abhängig von den gewählten sonstigen Reaktionsbedingungen dort ihre Grenze findet, wo der Anteil des Verdünnungsmittels so groß ist, daß zu wenig Wasserstoff vorhanden ist und die Ausbeute bezogen auf Maleinsäureanhydrid stark abnimmt. Diese Grenze kann durch wenige einfache Versuche, die zum handwerklichen Können eines Durchschnittsfachmannes gehören, ermittelt werden.

Es ist möglich, die Reaktion durch Variieren der verschiedensten Verfahrensparameter zu beeinflussen. So kann die Verweilzeit geändert werden, was durch Einstellen verschiedener Dosiergeschwindigkeiten ermöglicht werden kann, was aber auch durch Verlängerung der Reaktionsstrecke bewerkstelligt werden kann, zum Beispiel durch Verwendung eines längeren Reaktionsrohres, das entsprechend mit Katalysator gefüllt ist. Zur beschleunigten Abführung der Reaktionswärme kann der Katalysator ganz oder teilweise mit einem im Reaktionsmedium inerten Material mit ausreichend hoher Wärmeleitfähigkeit verdünnt werden, wozu sich z.B. Stahlkugeln, Steatit usw. eignet.

Die Reaktion läßt sich so steuern, daß das als Zwischenstufe entstehende Bernsteinsäureanhydrid am Ende des Reaktors nicht mehr vorhanden ist und somit nicht mehr im Kreislauf gefahren werden muß. Andererseits läßt sich bei Bedarf die Reaktion auch so steuern, daß Bernsteinsäureanhydrid in mehr oder weniger großen Mengen noch in den austretenden Reaktionsprodukten vorhanden ist und dann entweder nach Abtrennung für sich selbst weiterverarbeitet wird oder auch wieder im Kreislauf gefahren wird.

Das gamma-Butyrolacton und das gebildete Wasser werden in an sich bekannter Weise getrennt.

Es war völlig überraschend, daß die erfindungsgemäße Verwendung des Katalysators sowohl eine hohe Selektivität als auch eine hohe Ausbeute bewirkt. Die Vorteile des erfindungsgemäß verwendeten Katalysators zeigen sich nicht nur beim Arbeiten mit oder ohne Verdünnungsmittel, sie zeigen sich auch, wenn man die molaren Verhältnisse der Reaktionspartner verändert, und wenn man die Temperaturen variiert. Somit ist dieser Katalysator bei der Herstellung von gamma-Butyrolacton durch Reduktion von Maleinsäureanhydrid mittels Wasserstoff unter den verschiedensten Verfahrensbedingungen mit großen Vorteilen zu verwenden.

Es war ferner völlig überraschend, daß die erfindungsgemäße Verwendung des Katalysators ein Verfahren mit sehr langen Katalysatorstandzeiten erlaubt, ohne daß es zu einer Desaktivierung kommt. Es ist also nicht erforderlich, den Katalysator nach verhältnismäßig kurzen Laufzeiten zu erneuern oder wieder zu aktivieren, was zu Unterbrechungen führen würde und einen erheblichen Aufwand bedeuten würde.

Von besonderem Vorteil ist, daß das bei dem Verfahren gemäß der Erfindung entstehende gamma-Butyrolacton direkt ohne Abtrennung des gebildeten Wassers zur Herstellung von Pyrrolidon und N-Alkylpyrrolidonen in der Flüssigphase unter hohem Druck, insbesondere zur Herstellung von N-Methylpyrrolidon durch Zusatz von Methylamin verwendet werden kann.

Hierbei kann das klassische Aminierungsverfahren wie z.B. in Ullmann's, Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. überarbeitete Ausgabe, Band A22, Seite 457 - 459 oder JP 49-0585 beschrieben, angewandt werden.

Die Erfindung wird an Hand folgender Beispiele näher erläutert:

Beispiel 1 - (Atmosphärischer Druck ohne Wasserstoffrecyclen)

Ein Katalysator mit der Zusammensetzung 77 % Kupferoxid (CuO), 9 % Aluminiumoxid (Al_2O_3), 5 % Graphit und 9 % flüchtige Bestandteile, insbesondere Hydratwasser, käuflich erhältlich bei der Firma Mallinckrodt Chemical GmbH, D 53761 Hennef/Sieg wird zunächst von seinen flüchtigen Bestandteilen befreit und reduziert. Die Reduktion des Katalysators erfolgte in folgender Weise:

Der Katalysator wird im Stickstoffstrom auf 150°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wird langsam Wasserstoff bis zu einer Eingangskonzentration von bis zu 8 Volumenprozent eingespeist. Der Temperaturanstieg der Schüttung wird dabei auf unter 25°C gehalten. Nach Abklingen der Reaktionswärme wird der Wasserstoffgehalt von 80 % auf 100% gesteigert und die Temperatur auf bis zu 280°C angehoben. Die Temperatur wird 2 Stunden unter Wasserstofffluß beibehalten (Nachreaktion).

Durchführung der Umsetzung

Hierauf wird Maleinsäureanhydrid und Wasserstoff in gewünschter Menge gasförmig zudosiert, d.h. 1 Mol pro Stunde Wasserstoff und 0,01 Mol pro Stunde Maleinsäureanhydrid. Die Temperatur der Beheizung wird auf 265°C eingestellt. Dabei wird ein Hot-Spot von 7°C beobachtet. Die Ausbeute betrug bei 100%igem Umsatz 98%.

Beispiel 2 - (Kontinuierliches Verfahren unter Druck mit Wasserstoffrecyclen)

In einem Edelstahlrohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 30 mm und einer Länge von 1,2 m werden 660 g Katalysator, wie in Beispiel 1 beschrieben, unzerkleinert eingesetzt. Von den

eben genannten 660 g Katalysator werden 160 g mit 160 g eines aus Stahlkugeln bestehenden Inertmaterials gemischt, um die Temperatur im Bereich des Hot Spots zu reduzieren. Diese Mischung bildet den oberen Teil der Katalysatorschüttung. Die Wärmeabfuhr erfolgt über ein Wärmeträgeröl, das den Doppelmantel des Reaktorrohres durchströmt. Der zur Hydrierung eingesetzte Wasserstoff wird recycelt, nachdem die Produkte kondensiert wurden (Kondensation bei 25°C). Die kondensierten Produkte werden direkt einer Analyse zugeführt. Ca. 10 % der für die eigentliche Umsetzung benötigten Wasserstoffmenge wird ausgeschleußt, um eine Anreicherung von Nebenprodukten im Kreisgas zu verringern. Der Druck beträgt 6 bar absolut.

Bei dem Verfahren wird nach der Reduktion ein Wasserstoffstrom durch den Reaktor von 1000 nl/h eingestellt, wobei nl Normliter bedeutet. Es werden 60 g/Stunde Maleinsäureanhydrid zudosiert. Die frisch zudosierte Wasserstoffmenge beträgt 60 nl/h. Die ausgeschleußte Gasmenge wird über einen Druckregler gesteuert. Die Zudosierung des Maleinsäureanhydrids erfolgt flüssig in einem dem eigentlichen Reaktor vorgeschalteten Verdampfer. Die ausgeschleußte Gasmenge wird über einen Druckregler gesteuert. Der Druck beträgt 6 bar.

Die Ausbeute blieb bei einer Temperatur des Wärmeträgermediums von 277°C und einer max. im Reaktor gemessenen Temperatur von 304°C über einen Zeitraum von 1600 Stunden konstant bei ca. 92 % (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1

Zeit (h)	Ausbeute (%)
0	92,1
200	92,2
400	92,8
600	92,6
800	92,9
1100	93,3
1600	92,8

Beispiel 3 - (Vergleichsbeispiel)

Zum Nachweis der völlig überraschenden, überlegenen Reaktionsweise des erfindungsgemäßen Katalysators werden sieben verschiedene Katalysatoren auf Basis Kupferchromit vorgestellt, die übliche bekannte Kupferchromit-Katalysatoren darstellen, während Katalysator 8 dem erfindungsgemäßen Katalysator entspricht. Die Katalysatoren werden durch Fällen entsprechender Lösungen gewonnen. Die Zusammensetzung der eingesetzten Katalysatoren ist in Tabelle 2 gegeben, wobei die Zusammensetzung diejenige vor der Reduktion ist.

Tabelle 2

Zusammensetzung (vor Reduktion)	Kat.-Nr.
2 CuO · Cr ₂ O ₃ *	1
Cu-chromit (9.7 % BaO)	2
80 % CuO, 20 % Cr ₂ O ₃	3
78 % CuO, 20 % Cr ₂ O ₃ , 2 % SiO ₂	4
42 % CuO, 38 % Cr ₂ O ₃	5
33 % CuO, 38 % Cr ₂ O ₃ , 9 % BaO	6
76 % CuO, 24 % Cr ₂ O ₃	7
84,6 % CuO, 9,9 % Al ₂ O ₃ 5,5 % Graphit**	8

* Handelsprodukt E-113 T der Firma Mallinckrodt

** Handelsprodukt E-408 der Firma Mallinckrodt

Die Ausführung der Reduktion erfolgte nach folgender an sich üblicher Verfahrensweise:

Das Katalysatorbett, das sich bereits in dem vorgesehenen Reaktor befindet, wird im Stickstoffstrom auf 150°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wird langsam Wasserstoff bis zu einer Eingangskonzentration von bis zu 8 Vol% eingespeist. Der Temperaturanstieg der Schüttung sollte nicht größer als 25°C sein (Reduktionsschritt).

Nach Abklingen der Reaktionswärme wird die Wasserstoffkonzentration auf 80 bis 100% gesteigert und die Temperatur auf bis zu 280°C angehoben. Die Temperatur wird 12 h unter H₂-Durchfluß eingehalten (Nachreduktion).

Verfahrensdurchführungen:

Die Katalysatorpellets werden zerkleinert und eine Fraktion von 0,8 bis 1,2 mm ausgewählt. Diese werden in ein mit Silikonöl beheizbares Quarzglasrohr mit 1 cm Innendurchmesser und 30 cm Länge gegeben. Nach Durchführung des oben beschriebenen Reduktionsschrittes erfolgt die Versuchsausführung. Wasserstoff wird über einen Massendurchflußregler dosiert und der Maleinsäureanhydridpartialdruck über einen sogenannten Sättiger eingestellt. Dies erfolgt dadurch, daß Wasserstoff und ggf. Stickstoff durch den Sättiger, in dem sich flüssiges Maleinsäureanhydrid befindet, geleitet werden, wobei sich aufgrund der genau fixierten Temperatur ein bekannter Maleinsäureanhydrid-Partialdruck einstellt. Das Gemisch wird über beheizte Leitungen dem Reaktor zugeführt.

Die Katalysatoren wurden reduziert wie oben beschrieben. Jeweils 20 ml Schüttvolumen des reduzierten Katalysators wurden in den Reaktor gefüllt und bei einem Durchfluß von 0,38 mol N_2 /h und 2 mol H_2 /h auf eine Reaktionstemperatur von 275°C gebracht. Dann wurde das Gasgemisch durch den Sättiger geleitet und so ein Molenstrom an Maleinsäureanhydrid von 0,02 mol/h eingestellt. Nach 2 h Reaktionszeit wurde das Produktgemisch analysiert. Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 3 wiedergegeben.

Tabelle 3

Kat- Nr.	Ausbeuten (in %)	Ausbeuten (in %)	Umsatz (in %)
	gamma-Butyro- lacton	Bernsteinsäure- anhydrid	Maleinsäure anhydrid
1	22.1	77,6	100
2	49.8	49,6	100
3	64.9	34,2	100
4	98.1	-	100
5	25.0	62	100
6	4.7	14,0	19,5
7	90.9	6,9	100
8	98,2	0	100

Daraus ist die besondere Qualität der Katalysatoren Nr. 4 und 8 zu erkennen, wobei von besonderer Bedeutung ist, daß auch das Zwischenprodukt Bernsteinsäureanhydrid vollständig umgesetzt wird, ansonsten sind häufig technische Probleme mit der Kristallisation des Bernsteinsäureanhydrids zu erwarten, die sich in Verstopfung von Rohrleitungen usw. auswirkt. Der Nachteil von Katalysator Nr. 4 gegenüber dem erfindungsgemäßen Katalysator liegt in seiner kürzeren Dauerstandfestigkeit, wie das folgende Beispiel zeigt.

Beispiel 4 - (Vergleichsbeispiel)

Der unerwartete Vorteil des erfindungsgemäßen Katalysators gegenüber Katalysator 4 liegt in seiner wesentlich höheren Langzeitstabilität. Bereits innerhalb weniger Stunden desaktivierte Katalysator Nr. 4 (s. Tabelle 4), während der erfindungsgemäße Katalysator über 1600 Stunden stabil blieb (s. Tabellen 1 und 4). Die Vorgehensweise, Katalysatormasse, Reaktionsbedingungen und Verdünnung sind identisch mit Beispiel 2. Zum besseren Vergleich wurden die Ergebnisse, die mit dem erfindungsgemäßen Katalysator erzielt wurden, in Tabelle 4 noch einmal mit aufgenommen.

Tabelle 4

Zeit [h]	Ausbeute [%]	
	Katalysator Nr. 8	Katalysator Nr. 4
0	92,1	91,1
20	92,5	89,2
40	92,7	85,4
100	92,4	82,6
200	92,2	73,1
400	92,8	56,4

Beispiel 5 - (Herstellung von N-Methylpyrrolidon)

12,8 g des Reaktionsproduktgemisches aus Beispiel 2 (0,11 mol gamma-Butyrolacton) werden mit 14 g 40 % wässriger Monomethylaminlösung (0,19 mol Monomethylamin) gemischt und in einen Hochdruckautoklaven gegeben. Das Gemisch wird auf Reaktionstempera-

tur (290°C) gebracht, wobei der Druck auf 77 bar steigt. Nach einer Reaktionsdauer von zwei Stunden sind mehr als 99 % des gamma-Butyrolacton umgesetzt. Die Ausbeute an N-Methylpyrrolidon beträgt 99,1 % bezogen auf gamma-Butyrolacton und 91,8 % bezogen auf Maleinsäureanhydrid. Die Durchführung des Experiments entspricht der klassischen Herstellungsmethode von NMP wie zum Beispiel in JP 49-20585 beschrieben, es sind jedoch noch alle Reaktionsprodukte aus der 1. Reaktionsstufe wie z.B. Wasser oder Butanol im Eduktgemisch enthalten.



**Verfahren zur Herstellung von gamma-Butyrolacton
sowie dessen Verwendung**

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von gamma-Butyrolacton durch katalytische Hydrierung von Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid oder deren Säuren in der Dampfphase in Gegenwart von Katalysatoren auf der Basis von Kupferoxid und Aluminiumoxid in reduzierter Form, dadurch gekennzeichnet, daß man zur Durchführung der Reaktion einen Katalysator verwendet, der auf der Basis von 50 bis 95 Gew% Kupferoxid, 3 bis 30 Gew% Aluminiumoxid und 0 bis 25 Gew% eines Binders aufgebaut ist.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator auf Basis von 80 bis 90 % Kupferoxid, 5 bis 15 Gew% Aluminiumoxid und in dem zu 100 Gew% fehlenden Rest aus einem Binder aufgebaut ist.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Binder Graphit verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator auf der Basis von 83,5 bis 85,5 Gew%



Kupferoxid, 9 - 11 Gew% Aluminiumoxid und 4,5 bis 6,5 Gew% Graphit aufgebaut ist.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Binder Kieselgel verwendet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator eine einheitliche Struktur aufweist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator auf einem Träger aufgebracht ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung in Gegenwart von reinem Wasserstoff durchführt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Hydrierung in Gegenwart eines inertes Gases als Verdünnungsmittel durchführt.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verdünnungsmittel Stickstoff verwendet.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck zwischen 0,1 und 10 bar beträgt.
12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß der Druck 4 - 7 bar beträgt.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Wasserstoff : Maleinsäureanhy-



drid-, Bernsteinsäureanhydrid- oder deren Säurenverhältnis zwischen 20 : 1 und 250 : 1 liegt.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis zwischen 40 : 1 und 100 : 1 liegt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Hydrierung in einem Temperaturbereich von etwa 100 bis 400 °C, bevorzugt in einem Temperaturbereich von etwa 260 bis 320 °C durchgeführt wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß der überschüssige Wasserstoff rezirkuliert wird, nachdem die Reaktionsprodukte auskondensiert wurden.
17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Kondensation bei einer Temperatur zwischen 0°C und 40°C erfolgt.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß man den Katalysator durch Reduktion im Reaktor vorbereitet.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 18, dadurch gekennzeichnet, daß man den eingesetzten Katalysator ganz oder teilweise mit Inertmaterial verdünnt.
20. Verwendung des bei einem der Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 19 anfallenden Reaktionsgemisches ohne Abtrennung des gebildeten Wassers und der anderen Nebenprodukte zur Herstellung von 2-Pyrrolidon mit Ammoniak und N-Alkylpyrrolidonen mit Alkylaminen insbesondere N-Methylpyrrolidon durch Umsetzung von Monomethylamin in der Flüssigphase unter Druck.



WO 97/24346

PCT/EP96/05486

20

21. Verwendung des bei einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 19 erhaltenen und reinen gamma-Butyrolacton zur Herstellung von N-Methylpyrrolidon in an sich bekannter Weise.

**Process for manufacturing gamma-butyrolactone
and its use**

Akzo Nobel nv, Arnhem

* * *

Description:

The invention relates to a process for manufacturing gamma-butyrolactone by catalytic hydrogenation of maleic anhydride, succinic anhydride or their acids in the vapor phase and its use for manufacturing pyrrolidones and N-alkylpyrrolidones.

Gamma-butyrolactone is an important chemical significant as the basis for a large number of syntheses. For instance, it plays a role in the manufacture of butyric acid and its derivatives, 1,4-butanediol, tetrahydrofuran, N-methylpyrrolidone, polyvinylpyrrolidone, methionine and so forth. Gamma-butyrolactone is also an important solvent among other things for acrylates and styrol-based polymers. It can additionally be employed among other things in the manufacture of synthetic fibers.

A series of manufacturing processes start from maleic anhydride or derivatives such as maleic acid, succinic anhydride or maleate, which are subjected to hydrogenation. Hydrogenation is usually conducted in the vapor phase and

in the presence of catalysts. In the patent literature a large number of catalysts are described for this reaction. For example, US-PS 3 065 243 mentions a process in which copper chromite acts as a catalyst. As can be gathered from the description and the examples in this patent specification, large quantities of succinic anhydride are still produced in this conversion which must be recirculated.

There has been no lack of attempts to develop catalysts to improve the yield and the selectivity. Another goal of the experimentation was to improve the lifetime of the catalysts since their useful lifetimes in continuous operation are too short: the catalyst deactivates too soon.

Thus, the Canadian patent specification 840 452 describes more advanced catalysts formed on the basis of copper/zinc. These can be processed together with asbestos into suitable catalyst particles. Neither the catalyst claimed in this Canadian patent specification nor the comparatively produced copper chromite-asbestos catalyst can yet fulfill all demands made on a good catalyst for the manufacture of gamma-butyrolactone.

DE-OS 24 04 493 describes a process in which the hydrogenation is performed in the presence of water vapor. This is intended to reduce the coking of the catalyst. One disadvantage of this process is the fact that additional water is introduced, although water is produced as a by-product in any case, which makes this process more expensive.

Other copper chromite-based catalysts are described for example in US-PS 4 006 165, where this catalyst also has to contain nickel. These catalysts can be applied to aluminum oxide or silica such as kieselgur or be produced by mixing with these substances.

EP-A1-0 638 565 describes a process in which gamma-butyrolactone is produced by catalytic hydrogenation of maleic anhydride in the vapor phase in the presence of catalysts based on copper chromite in reduced form. Although high selectivity and a good yield are achieved with the uniform, i.e. homogeneous catalyst based on the three components copper oxide, chromium oxide and silicon di-oxide, it appeared that the long-term capacity of the catalyst still leaves a lot to be desired.

US-PS 5 347 021 describes a process for manufacturing gamma-butyrolactone in which hydrogen and maleic anhydride are converted in the presence of a catalyst, again in the vapor phase. The catalyst is formed on the basis of the components copper oxide, zinc oxide, aluminum oxide and graphite. Although this process operates with comparatively good selectivity and a good yield, the catalyst has to be reactivated after this process has been running for about 100 hours.

Although a large number of catalysts for converting hydrogen and maleic anhydride into gamma-butyrolactone have already been described, there is still the need for catalysts with which this conversion can be conducted in a better, more advantageous manner.

The object of the invention is thus to make available a process for the manufacture of gamma-butyrolactone by the hydrogenation of maleic anhydride, succinic anhydride and their acids in the vapor phase in the presence of a catalyst which works with high yields, which possesses excellent selectivity, which can work both under high pressure and under normal or below atmospheric pressure, which is economical, which is flexible and which in particular offers advantages in terms of the isolation of the reaction product and the return of certain components into the cycle and which can also be operated in such a manner that recycling of succinic anhydride, which may be produced as an intermediate stage, is not necessary.

It is a further object of the invention to make available a process which can be operated over long periods of time without causing the catalyst to deactivate.

This task is solved by a process for manufacturing gamma-butyrolactone by the catalytic hydrogenation of maleic anhydride, succinic anhydride or their acids in the vapor phase in the presence of catalysts based on copper oxide and aluminum oxide in reduced form, characterized in that a catalyst is used to conduct the reaction which is formed on the basis of 50 to 95% by weight copper oxide, 3 to 30% by weight aluminum oxide and 0 to 25% by weight of a binder. Preferably the catalyst used is formed on the basis of 80 to 90% by weight copper oxide, 5 to 15% by weight aluminum oxide, the difference to 100 % by weight consisting of a binder. Graphite and silica gel are particularly suitable as binders. An especially advantageous catalyst for the process is formed on the basis of 83.5 to 85.5% by weight copper oxide, 9 to 11% by weight aluminum oxide, and 4.5 to

6.5% by weight graphite. It is advantageous for the catalyst to have a uniform structure, i.e. to be homogeneous. The catalyst can also be applied to a carrier.

The hydrogenation can also be conducted in the presence of an inert gas, preferably nitrogen, acting as a diluent. Apart from nitrogen, the familiar noble gases such as argon, krypton, helium or a mixture of these together or with nitrogen can be used.

It is obvious that before its use in the reaction the catalyst on the basis of the three components is reduced in a manner which is well known per se. Preferably the reduction is conducted in the reactor itself.

For example, the reduction can be conducted in the following way: the catalyst which is present in the form of a catalyst bed is heated to 150°C in the reactor in a stream of nitrogen. At this temperature hydrogen is slowly added up to an input concentration of up to 8% by volume whereby the temperature in the catalyst bed should not be increased by more than 25°C.

After the dissipation of the reaction heat the hydrogen concentration is increased to 80 - 100% by reducing the nitrogen stream and the temperature is raised to 280°C. The temperature is maintained for 12 hours under a stream of H₂. This process is generally termed follow-up reaction.

Naturally, the reduction can be conducted in other ways, for example as described in US-PS 3 065 243 in column 2, lines 54 to 66.

In the scope of the invention a uniform catalyst is taken to mean that the components are so thoroughly joined to one another that the catalyst has a uniform structure, i.e. it is essentially homogeneous and does not display any greater heterogeneous, dissimilarly structured components.

The catalyst can then be immediately introduced into the reactor and after suitable reduction be employed for the reaction.

The hydrogenation of maleic anhydride, i.e. the reaction of maleic anhydride with hydrogen is conducted in the vapor phase, i.e. at higher temperatures, e.g. in the range of about 100 - 400°C, the preferable range being about 260 - 320°C.

The vaporous maleic anhydride can itself be introduced into the reaction chamber by heating and converting into the vapor phase and suitable dosing. However, it is also possible to bring into the reactor the required amount of maleic anhydride vapors by means of the hydrogen stream which must be dosed. This can naturally also be effected by the inert gas such as nitrogen where this is also employed.

The molar ratio of maleic anhydride to hydrogen can vary over a wide range in the stream of the starting products. For instance it may be between 1 : 20 and 1 : 250. The preferable range is 1: 40 to 1 : 100.

The reaction can be conducted both under normal pressure and partial vacuum or high pressure such as 0.1 to 10 bar.

In the scope of the invention inert gas signifies a substance which does not participate in the conversion as a reactant or reaction product and itself does not alter as a result of a reaction.

By means of using an inert gas as a diluent it is possible to influence the reaction positively. The ratio of inert gas, preferably including nitrogen, but which can also be a noble gas or carbon dioxide, or a mixture of these gases, to hydrogen can equally vary over a wide range. It is obvious that, depending on the other reaction conditions selected, the dilution is limited to the amount at which the proportion of the diluent is so large that too little hydrogen is present and the yield relative to maleic anhydride is reduced sharply. This limit can be determined by a few simple experiments which can be accomplished by one averagely skilled in the art.

It is possible to influence the reaction by varying quite different process parameters. For example, the residence time can be altered, which can be effected by setting different dosing speeds, but which can also be accomplished by increasing the reaction distance, for example by using a longer reaction tube suitably filled with catalyst. In order to accelerate the dissipation of the reaction heat the catalyst may be diluted in whole or part with a material with sufficient thermal conductivity and which is inert in the reaction medium. For this purpose e.g. steel spheres, steatite etc. are suitable.

The reaction can be controlled in such a way that the succinic anhydride produced as an intermediate stage is no longer present at the end of the reactor and thus no longer

has to be recirculated. On the other hand, if required, the reaction can be controlled in such a way that succinic anhydride is still present in the reaction products outputted in larger or smaller amounts and then either further processed alone after being separated or recirculated.

The gamma-butyrolactone and the water formed are separated in a process which is well known per se.

It was a complete surprise to find that the use of the catalyst according to the invention causes both high selectivity and a high yield. The advantages of the catalyst employed according to the invention are not only apparent when working with or without diluents, they are also apparent when the molar ratios of the reactants are altered and when the temperature is varied. Thus, in the manufacture of gamma-butyrolactone by reduction of maleic anhydride by means of hydrogen, this catalyst can be used under the most varied process conditions to great advantage.

It was equally most surprising to discover that the use of the catalyst according to the invention allows for a process with a very long lifetime of the catalyst without deactivation occurring. Thus it is not necessary to renew or reactivate the catalyst after a short time of usage, which would lead to interruptions and would mean considerable expense.

A particular advantage is the fact that in the process according to the invention the gamma-butyrolactone formed can be employed directly, without separating off the water

produced, in the manufacture of pyrrolidone and N-alkylpyrrolidones in the liquid phase under high pressure, particularly in the manufacture of N-methylpyrrolidone by the addition of methylamine.

Here, the classical amination process as described for instance in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th revised edition, volume A22, pages 457 - 459 or in JP 49-20585, can be employed.

The invention will be described in more detail with the aid of the following examples:

Example 1 - (atmospheric pressure without hydrogen recycling)

A catalyst composed of 77% copper oxide (CuO), 9% aluminum oxide (Al_2O_3), 5% graphite and 9% volatile components, especially water of hydration, which can be obtained from Mallinckrodt Chemical GmbH, D 53761 Hennef/Sieg, is first separated from its volatile components and reduced. The reduction of the catalyst is effected as follows:

The catalyst is heated at 150°C in a stream of nitrogen. At this temperature hydrogen is slowly fed in up to an input concentration of up to 8% by volume, whereby the temperature increase of the packing is maintained at below 25°C . After the reaction heat has dissipated the hydrogen content is increased from 80% to 100% and the temperature raised to up to 280°C . The temperature is maintained for two hours under a stream of hydrogen (follow-up reaction).

Conducting the conversion

After this the desired quantity of maleic anhydride and hydrogen in gaseous form is fed in, i.e. 1 mol per hour hydrogen and 0.01 mol per hour maleic anhydride. The temperature of the heating is set to 265°C, whereby a hotspot at 7°C is noticed. The yield was 98% with a conversion of 100%.

Example 2 - (continuous process under pressure with hydrogen recycling)

In a stainless steel tube reactor with an inner diameter of 30 mm and a length of 1.2 m 660 g catalyst as described in Example 1 is introduced without being crushed. 160 g of said 660 g of catalyst are mixed with 160 g of an inert material consisting of steel spheres in order to reduce the temperature in the range of the hotspot. This mixture forms the upper part of the catalyst packing. The heat is drawn off by means of a heat carrier oil which flows through the double shell of the reactor tube. The hydrogen employed for the hydrogenation is recycled after the products have been condensed (condensation at 25°C). The condensed products are immediately subjected to analysis. About 10% of the hydrogen required for the conversion per se is removed in order to reduce the concentration of byproducts in the circulating gas. The pressure is 6 bar absolute.

In this process a hydrogen stream of 1000 nl/h through the reactor is set following reduction, where nl is norm liter. 60 g/h maleic anhydride is fed in. The freshly fed in hydrogen is 60 nl/h. The gas quantity removed is controlled via a pressure regulator. The addition of the maleic anhydride is effected in liquid form in a vaporization

chamber upstream from the reactor itself. The gas quantity removed is controlled via a pressure regulator. The pressure is 6 bar.

At a heat carrier temperature of 277°C and a maximum temperature measured in the reactor of 304°C the yield remained constant at about 92% over a period of 1600 hours (see Table 1).

Table 1

Time (h)	Yield (%)
0	92.1
200	92.2
400	92.8
600	92.6
800	92.9
1100	93.3
1600	92.8

Example 3 - (Comparative example)

In order to determine the completely surprising superior reaction character of the catalyst of the invention, seven different catalysts on the basis of copper chromite are presented representing widely known copper chromite catalysts, while catalyst 8 is the catalyst of the invention. The catalysts are obtained by the precipitation of corresponding solutions. The composition of the catalysts employed is shown in Table 2, whereby the composition is that prior to reduction.

Table 2

Composition (prior to reduction)	Catalyst No.
2 CuO • Cr ₂ O ₃ *	1
Cu chromite (9.7% BaO)	2
80% CuO, 20% Cr ₂ O ₃	3
78% CuO, 20% Cr ₂ O ₃ , 2% SiO ₂	4
42% CuO, 38% Cr ₂ O ₃	5
33% CuO, 38% Cr ₂ O ₃ , 9% BaO	6
76% CuO, 24% Cr ₂ O ₃	7
84.6% CuO, 9.9% Al ₂ O ₃ , 5.5% graphite **	8

* Commercial product E-113 T from Mallinckrodt

** Commercial product E-408 from Mallinckrodt

The reduction was effected according to the following common process:

The catalyst bed which is already situated in the reactor provided is heated to 150°C in a stream of nitrogen. At this temperature hydrogen is slowly added up to an input concentration of up to 8% by volume. The temperature increase of the packing should not be more than 25°C (reduction step).

When the reaction heat has dissipated the hydrogen concentration is increased to 80 - 100% and the temperature is raised to 280°C. The temperature is maintained for 12 hours under a stream of H₂ (follow-up reduction).

Conducting the process:

The catalyst pellets are crushed and a fraction of 0.8 to 1.2 mm selected. These are placed in a quartz glass tube with an inner diameter of 1 cm and a length of 30 cm, which can be heated with silicon oil. After the reduction step described above has been conducted the experiment is begun. Hydrogen is dosed using a mass flow controller and the partial pressure of the maleic anhydride is set using a so-called saturator. This is effected by leading hydrogen and possibly nitrogen through the saturator, in which liquid maleic anhydride is located whereby a known partial pressure of maleic anhydride is set by means of the precisely fixed temperature. The mixture is introduced into the reactor via heated feed lines.

The catalysts were reduced as described above. In each case, the reactor was filled with 20 ml of the reduced catalyst and heated to a reaction temperature of 275°C at a flow of 0.38 mol N₂/h and 2 mol H₂/h. Then the gas mixture was fed through the saturator and in this way a maleic anhydride mol flow of 0.02 mol/h was set. After a reaction time of 2 hours the product mixture was analyzed. The results are shown in the following Table 3.

Table 3

Cat. No.	Yield (%)	Yield (%)	Conversion (%)
	gamma-butyro- lactone	succinic anhydride	maleic anhydride
1	22.1	77.6	100
2	49.8	49.6	100
3	64.9	34.2	100
4	98.1	-	100
5	25.0	62	100
6	4.7	14.0	19.5
7	90.9	6.9	100
8	98.2	0	100

This illustrates the especial quality of catalysts 4 and 8, whereby it is particularly significant that the intermediate product succinic anhydride is also completely converted, otherwise technical problems with the crystallization of the succinic anhydride are often to be expected, such as blocking the tubing etc. The disadvantage of catalyst 4 compared to the catalyst according to the invention lies in its shorter lifetime in continuous operation, as the following example shows.

Example 4 - (Comparative example)

The unexpected advantage of the catalyst according to the invention over catalyst 4 is its essentially higher long-

term stability. Within only a few hours catalyst 4 deactivated (see Table 4), whereas the catalyst according to the invention remained stable over a period of 1600 hours (see Table 1 and 4). The procedure, catalyst mass, reaction conditions and dilution are identical to those in Example 2. To facilitate comparison the results achieved with the catalyst according to the invention were shown again in Table 4.

Table 4

	Yield [%]	
Time [h]	Catalyst No. 8	Catalyst No. 4
0	92.1	91.1
20	92.5	89.2
40	92.7	85.4
100	92.4	82.6
200	92.2	73.1
400	92.8	56.4

Example 5 - (Manufacture of N-methylpyrrolidone)

12.8g of the reaction product mixture from Example 2 (0.11 mol gamma-butyrolactone) is mixed with 14g 40% aqueous monomethylamine solution (0.19 mol monomethylamine) and put into a high-pressure autoclave. The mixture is heated to reaction temperature (290°C), the pressure rising to 77 bar. After a reaction time of two hours more than 99% of the gamma-butyrolactone has been converted. The yield of N-

methylpyrrolidone is 99.1% relative to gamma-butyro-lactone and 91.8% relative to maleic anhydride. The experiment is conducted according to the classical manufacturing process of NMP as described for example in JP 49-20585, but all reaction products from the first reaction stage such as water or butanol are still present in the educt mixture.



AGW2446

18

Process for manufacturing gamma-butyrolactone
and its use

Akzo Nobel nv, Arnhem

* * *

Claims:

1. Process for manufacturing gamma-butyrolactone by catalytic hydrogenation of maleic anhydride, succinic anhydride or their acids in the vapor phase in the presence of catalysts based on copper oxide and aluminum oxide in reduced form, characterized in that a catalyst is used to conduct the reaction which is formed on the basis of 50 to 95% by weight copper oxide, 3 to 30% by weight aluminum oxide and 0 to 25% by weight of a binder.
2. Process according to Claim 1, characterized in that the catalyst is formed on the basis of 80 to 90% by weight copper oxide, 5 to 15% by weight aluminum oxide, the difference to 100.% by weight consisting of a binder.
3. Process in accordance with one of Claims 1 and 2, characterized in that graphite is employed as the binder.
4. Process in accordance with Claim 2 or 3, characterized in that the catalyst is formed on the basis of 83.5 to

This Sheet Has Been Replaced





THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED

AGW2446

19

85.5% by weight copper oxide, 9 to 11% by weight aluminum oxide and 4.5 to 6.5% by weight graphite.

5. Process according to one of Claims 1 and 2, characterized in that silica gel is employed as the binder.
6. Process according to one of Claims 1 to 5, characterized in that the catalyst has a uniform structure.
7. Process according to one of Claims 1 to 6, characterized in that the catalyst is applied to a carrier.
8. Process according to one of Claims 1 to 7, characterized in that the hydrogenation is conducted in the presence of pure hydrogen.
9. Process according to one of Claims 1 to 8, characterized in that the hydrogenation is conducted in the presence of an inert gas acting as a diluent.
10. Process according to Claim 9, characterized in that nitrogen is employed as the diluent.
11. Process according to one of Claims 1 to 10, characterized in that the pressure is between 0.1 and 10 bar.
12. Process according to Claim 11, characterized in that the pressure is 4 to 7 bar.

This Sheet Has Been Replaced





THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED

AGW2446

20

13. Process according to one of Claims 1 to 12, characterized in that the ratio of molar hydrogen to maleic anhydride, succinic anhydride or their acids is between 20 : 1 and 250 : 1.
14. Process according to Claim 13, characterized in that the ratio is between 40 : 1 and 100 : 1.
15. Process according to one of claims 1 to 14, characterized in that the hydrogenation is performed in a temperature range of about 100 to 400°C, preferably 260 to 320°C.
16. Process according to one of Claims 1 to 15, characterized in that the excess hydrogen is recirculated after the reaction products have been condensed.
17. Process according to Claim 16, characterized in that the condensation takes place at a temperature between 0°C and 40°C.
18. Process according to one of Claims 1 to 17, characterized in that the catalyst is prepared by reduction in the reactor.
19. Process according to one of Claims 1 to 18, characterized in that the catalyst employed is diluted in whole or part with inert material.
20. Use of the reaction mixture resulting from one of the processes according to one of Claims 1 to 19 without separation of the water formed and the other by-

This Sheet Has Been Replaced



THIS SHEET HAS BEEN
REPLACED



AGW2446

21

products, for the manufacture of 2-pyrrolidone with ammonia and N-alkylpyrrolidones with alkylamines particularly N-methylpyrrolidone by the conversion of monomethylamine in the liquid phase under pressure.

21. Use of the pure ~~gamma~~-butyrolactone obtained by a process according to ~~one~~ of Claims 1 to 19 for the manufacture of N-methylpyrrolidone in a manner which is well known per se.

This Sheet Has Been Replaced



**Process for manufacturing gamma-butyrolactone
and its use**

Akzo Nobel nv, Arnhem

*** * ***

Abstract:

A process for manufacturing gamma-butyrolactone by the catalytic hydrogenation of maleic anhydride, succinic anhydride or their acids in the vapor phase in the presence of catalysts based on copper oxide and aluminum oxide in reduced form is described, which is characterized in that a catalyst is employed to conduct the reaction which is formed on the basis of 50 to 95% by weight copper oxide, 3 to 30% by weight aluminum oxide and 0 to 25% by weight of a binder. Preferably the catalyst is formed on the basis of 83.5 to 85.5% by weight copper oxide, 9 to 11% by weight aluminum oxide, and 4.5 to 6.5% by weight graphite. The reaction mixture obtained can be used directly without separating off the water, e.g. for manufacturing N-methylpyrrolidone.



AGW2446

18

Process for manufacturing gamma-butyrolactone
and its use

Akzo Nobel nv, Arnhem

* * *

Claims:

1. Process for manufacturing gamma-butyrolactone by catalytic hydrogenation of maleic anhydride, succinic anhydride or their acids in the vapor phase in the presence of catalysts based on copper oxide and aluminum oxide in reduced form, characterized in that a catalyst is used to conduct the reaction which is formed on the basis of 50 to 95% by weight copper oxide, 3 to 30% by weight aluminum oxide and 0 to 25% by weight of a binder.
2. Process according to Claim 1, characterized in that the catalyst is formed on the basis of 80 to 90% by weight copper oxide, 5 to 15% by weight aluminum oxide, the difference to 100.% by weight consisting of a binder.
3. Process in accordance with one of Claims 1 and 2, characterized in that graphite is employed as the binder.
4. Process in accordance with Claim 2 or 3, characterized in that the catalyst is formed on the basis of 83.5 to

REPLACEMENT SHEET

11 NOV 1998

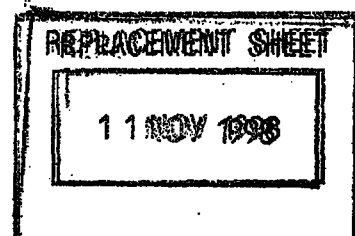


AGW2446

19

85.5% by weight copper oxide, 9 to 11% by weight aluminum oxide and 4.5 to 6.5% by weight graphite.

5. Process according to one of Claims 1 and 2, characterized in that silica gel is employed as the binder.
6. Process according to one of Claims 1 to 5, characterized in that the catalyst has a uniform structure.
7. Process according to one of Claims 1 to 6, characterized in that the catalyst is applied to a carrier.
8. Process according to one of Claims 1 to 7, characterized in that the hydrogenation is conducted in the presence of pure hydrogen.
9. Process according to one of Claims 1 to 8, characterized in that the hydrogenation is conducted in the presence of an inert gas acting as a diluent.
10. Process according to Claim 9, characterized in that nitrogen is employed as the diluent.
11. Process according to one of Claims 1 to 10, characterized in that the pressure is between 0.1 and 10 bar.
12. Process according to Claim 11, characterized in that the pressure is 4 to 7 bar.





AGW2446

20

13. Process according to one of Claims 1 to 12, characterized in that the ratio of molar hydrogen to maleic anhydride, succinic anhydride or their acids is between 20 : 1 and 250 : 1.
14. Process according to Claim 13, characterized in that the ratio is between 40 : 1 and 100 : 1.
15. Process according to one of claims 1 to 14, characterized in that the hydrogenation is performed in a temperature range of about 100 to 400°C, preferably 260 to 320°C.
16. Process according to one of Claims 1 to 15, characterized in that the excess hydrogen is recirculated after the reaction products have been condensed.
17. Process according to Claim 16, characterized in that the condensation takes place at a temperature between 0°C and 40°C.
18. Process according to one of Claims 1 to 17, characterized in that the catalyst is prepared by reduction in the reactor.
19. Process according to one of Claims 1 to 18, characterized in that the catalyst employed is diluted in whole or part with inert material.
20. Use of the reaction mixture resulting from one of the processes according to one of Claims 1 to 19 without separation of the water formed and the other by-

REPLACEMENT SHEET

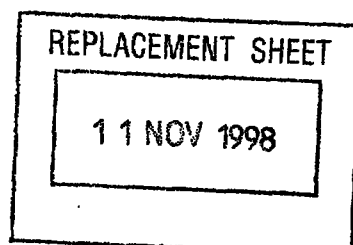
11 NOV 1998



AGW2446

21

products, for the manufacture of 2-pyrrolidone with ammonia and N-alkylpyrrolidones with alkylamines particularly N-methylpyrrolidone by the conversion of monomethylamine in the liquid phase under pressure.





PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07D 307/33	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/24346 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 10. Juli 1997 (10.07.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: ✓ PCT/EP96/05486 (22) Internationales Anmeldedatum: 7. December 1996 (07.12.96) (30) Prioritätsdaten: 195 48 818.0 ✓ 27. December 1995 (27.12.95) DE ✓ (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): AKZO NOBEL N.V. [NL/NL]; Postbus 9300, NL-6824 BM Arnhem (NL). ✓ (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BERGFELD, Manfred, Josef [DE/DE]; August-Pfeffer-Strasse 6, D-63906 Erlenbach (DE). UIHLEIN, Kurt [DE/DE]; Pfarrer-Bayer-Strasse 38, D-63920 Großheubach (DE). ✓ (74) Anwalt: FETT, Günter; Akzo Nobel Faser AG, Kasinostrasse 19-21, D-42103 Wuppertal (DE).	(81) Bestimmungsstaaten: AT, BR, CA, CH, CN, DE, DK, ES, GB, IL, JP, KR, MX, PL, PT, SE, (SG) US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>	
(54) Title: PROCESS FOR THE PREPARATION OF GAMMA-BUTYROLACTONE AND THE USE THEREOF (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GAMMA-BUTYROLACTON SOWIE DESSEN VERWENDUNG (57) Abstract The invention relates to a process for the preparation of gamma-butyrolactone by catalytic hydrogenation of maleic acid anhydride, succinic acid anhydride or the acids thereof in the vapour phase in the presence of catalysts based on copper oxide and aluminium oxide after reduction. Said process is characterised in that a catalyst used to carry out the reaction consists of from 50 to 95 % by weight of copper oxide, 3 to 30 % by weight of aluminium oxide and 0 to 25 % by weight of a binder. The catalyst preferably consists of from 83.5 to 85.5 % by weight of copper oxide, 9-11 % by weight of aluminium oxide and 4.5 to 6.5 % by weight of graphite. The reaction mixture obtained can be used, without the removal of water, directly for other applications, e.g. for the preparation of N-methylpyrrolidone. (57) Zusammenfassung Es wird ein Verfahren zur Herstellung von gamma-Butyrolacton durch katalytische Hydrierung von Maleinsäureanhydrid, Bernsteinsäureanhydrid oder deren Säuren in der Dampfphase in Gegenwart von Katalysatoren auf der Basis von Kupferoxid und Aluminiumoxid in reduzierter Form beschrieben, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man zur Durchführung der Reaktion einen Katalysator verwendet, der auf der Basis von 50 bis 95 Gew.-% Kupferoxid, 3 bis 30 Gew.-% Aluminiumoxid und 0 bis 25 Gew.-% eines Binders aufgebaut ist. Vorzugsweise ist der Katalysator auf der Basis von 83,5 bis 85,5 Gew.-% Kupferoxid, 9 - 11 Gew.-% Aluminiumoxid und 4,5 bis 6,5 Gew.-% Graphit aufgebaut. Das erhaltene Reaktionsgemisch kann direkt ohne Abtrennung von Wasser weiterverwendet werden, z.B. zur Herstellung von N-Methylpyrrolidon.		