



SCHWEIZERISCHE EIDGENOSSENSCHAFT
BUNDESAMT FÜR GEISTIGES EIGENTUM

⑤① Int. Cl.³: C 07 C 41/06
C 07 C 43/04

Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978



⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑪

638 477

⑮① Gesuchsnummer: 2670/79

⑮② Anmeldungsdatum: 21.03.1979

⑮③ Priorität(en): 23.03.1978 NL 7803135

⑮④ Patent erteilt: 30.09.1983

⑮⑤ Patentschrift
veröffentlicht: 30.09.1983

⑮⑦ Inhaber:
Shell Internationale Research Maatschappij B.V.,
Den Haag (NL)

⑮⑦② Erfinder:
Hendrik Adriaan Cornelis Groeneveld,
Amsterdam (NL)
Ariën Kwantes, Amsterdam (NL)

⑮⑦④ Vertreter:
Kirker & Cie SA, Genève

⑮④ Verfahren zur Herstellung von tertiären Alkyläthern.

⑮⑦ Tertiäre Alkyläther werden durch Umsetzen eines tert. Monoolefins mit einem primären Alkohol in Gegenwart eines Katalysators in flüssiger Phase hergestellt. Zur Verbesserung der Ausbeute wird ein Teil des Reaktionsgemisches aus dem Reaktor direkt zurückgeführt.

Die tertiären Alkyläther können z.B. zur Erhöhung der Octanzahl von bleifreien oder bleiarmer Benzin verwendet werden.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von tert.-Alkyläthern durch Umsetzen eines tert.-Monoolefins mit einem primären Alkohol in Gegenwart eines Katalysators in flüssiger Phase in einem Reaktor, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Teil des Reaktionsgemisches aus dem Reaktor direkt zurückführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem Gewichtsverhältnis von Rückführstrom zu Einspeisstrom von 0,5:1 bis 6:1 zurückführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem Gewichtsverhältnis von Rückführstrom zu Einspeisstrom von 1:1 bis 2:1 zurückführt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von tertiären Alkyläthern durch Umsetzen eines tertiären Monoolefins mit einem primären Alkohol in flüssiger Phase in einem Reaktor und in Gegenwart eines Katalysators.

Dieses Verfahren ist aus den NL-Veröffentlichungen 273 294 und 7505991 bekannt, wobei die Herstellung von Methyl-tert.-butyläther aus Isobuten und Methanol bei einer Temperatur von etwa 60°C in Gegenwart von sauren Kationenaustauscherharzen als Katalysatoren beschrieben ist. Bekannt ist, dass bei niedrigerer Reaktionstemperatur das Gleichgewicht der Reaktion für die Synthese der Äther günstiger ist (vgl. NL-Anmeldung 7505991, S.1, Z.13–15). Für die Synthese des Äthers ist daher eine relativ niedrige Temperatur notwendig, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit durch einen Katalysator erhöht werden muss. Da die Reaktion jedoch exotherm ist, verschiebt sich das Reaktionsgleichgewicht durch die stetig steigende Temperatur auf die ungünstige Seite, was wiederum einen beträchtlichen Verlust an Ausbeute und Umwandlung zur Folge hat.

Es wurde nun festgestellt, dass man höhere Umwandlungen erhält, wenn ein Teil des Reaktionsgemisches direkt zurückgeführt wird.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von tertiären Alkyläthern durch Umsetzen eines tertiären Monoolefins mit einem primären Alkohol in Gegenwart eines Katalysators in flüssiger Phase in einem Reaktor, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man einen Teil des Reaktionsgemisches aus dem Reaktor direkt zurückführt.

Mit dem erfindungsgemässen Verfahren erhält man höhere Umwandlungen bei konstanten Raumgeschwindigkeiten unter ansonsten identischen Bedingungen als mit einem Verfahren, in dem nicht zurückgeführt wird. Der Vorteil des erfindungsgemässen Verfahrens liegt darin, dass man mit einem kleineren Reaktor auskommt und dass der relativ heisse Reaktorabfluss das Vorwärmen des Einspeisstromes während der Reaktion überflüssig macht.

Beispiele für im erfindungsgemässen Verfahren geeignete primäre Alkohole sind Methanol, Äthanol, Propanol, Butanol und gegebenenfalls höhere Alkanole. Methanol ist besonders geeignet. Das molare Verhältnis von Alkohol zu tertiärem Monoolefin kann schanken, ein Molverhältnis von 1:1 ist sehr geeignet.

Tertiäre Monoolefine mit 4 bis 7 Kohlenstoffatomen, insbesondere Isobuten, sind im erfindungsgemässen Verfahren besonders wichtig.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird bei einer Temperatur von im allgemeinen 50 bis 130°C, vorzugsweise 60 bis 100°C, bei Drücken von 5 bis 50 bar oder darüber durchgeführt.

Als Katalysatoren im erfindungsgemässen Verfahren geeignet sind Kationenaustauscherharze auf der Basis von vinylaromatischen Polymerisaten, die Sulfonsäuregruppen

enthalten (vgl. NL-Anmeldung 273 294), sulfonierte Harze, wie sulfonierte Kohle, die durch Behandlung von bituminöser Kohle mit Schwefelsäure erhalten worden ist, und sulfonierte Phenol-Formaldehydharze. Geeignet sind auch Produkte von sulfonierten Cumaron-Inden-Harzen mit Cyclopentadien oder mit Furfural und von sulfonierten Cyclopentadienharzen mit Furfural. Als Katalysator bevorzugt sind sulfonierte Polystyrolharze, z.B. eine Matrix von Divinylbenzol und vernetztem Polystyrol mit 0,5 bis 20% copolymerisiertem Divinylbenzol und ionisierbaren Sulfonsäuregruppen. Andere geeignete Katalysatoren sind perfluorierte Polymerisate oder Copolymerisate, die Sulfonsäuregruppen enthalten. Alle diese Harze sind im Handel erhältlich. Ein besonders geeigneter Katalysator ist «Duolite C-26», der eine hohe Reaktionsgeschwindigkeit gibt. Bei der Herstellung der Äther ist die Reaktionsgeschwindigkeit mit «Duolite C-26» als Katalysator etwa zweimal höher als mit «Amberlyst 15 H⁺». Die Austauschkapazität des sauren Harzes beträgt vorzugsweise mindestens 2,0 mVal H⁺/g Trockenharz, insbesondere 3,0 bis 5,5 mVal H⁺/g Trockenharz.

Im erfindungsgemässen Verfahren wird vorzugsweise so zurückgeführt, dass das Gewichtsverhältnis von Rückführstrom zu Einspeisstrom an Monoolefin und primärem Alkohol 0,5:1 bis 6:1, vorzugsweise 1:1 bis 2:1 beträgt.

Obwohl man eine höhere Umwandlung schon durch Zurückführen des Reaktionsgemisches erhält, kann man die Umwandlung in Methyl-tert.-butyläther noch weiter bis auf 95% steigern, wenn man einen zweiten Reaktor verwendet. Nach Verlassen des ersten Reaktorsystems (mit Rückführung) wird das Reaktionsgemisch auf etwa 70°C abgekühlt und in den zweiten Reaktor eingeführt, wo das Isobuten und der Alkohol weiter reagieren können.

Das Reaktionsgemisch kann vom Isobuten und Alkohol weiter gereinigt werden; man kann aber auch nur das Isobuten entfernen und den noch Methanol enthaltenden Methyl-tert.-butyläther als solchen verwenden, z.B. zur Erhöhung der Octanzahl in bleifreien oder bleiarmer Benzin.

Spuren von Säure im Reaktionsgemisch, die aus dem Katalysator stammt, können z.B. durch Behandeln mit aktiviertem Aluminiumoxid entfernt werden. Zu diesem Zweck wird das Reaktionsgemisch durch ein Gefäss mit aktiviertem Aluminiumoxid geleitet und auf diese Weise neutralisiert. Das Aluminiumoxid wird regelmässig ergänzt oder mit einer 2prozentigen wässrigen Natriumcarbonatlösung behandelt und wiederverwendet.

Die Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1 (Vergleich)

Ein 0,3 Liter fassender Reaktor wird mit einer wässrigen Aufschlämmung von 90 g (Trockengewicht) sulfoniertem Styroldivinylbenzol-Harz mit einer Austauscherkapazität von 4,75 mVal H⁺/g Trockengewicht gefüllt. Das Harz wird mit trockenem Methanol gewaschen, um ein wasserfreies Harzbett herzustellen.

Durch den Reaktor wird bei einem Druck von 25 bar und einer Raumgeschwindigkeit von 50 Litern. (Liter Katalysator)⁻¹. Std.⁻¹ ein Strom von Methanol und Isobuten in einem molaren Verhältnis von 1,25:1 kontinuierlich geleitet. Das Reaktionsgemisch wird kontinuierlich abgezogen. Die Anfangstemperatur des Einspeisstroms beträgt 70°C, die Temperatur am Reaktorauslass 130°C. Die Umwandlung von Methanol und Isobuten in Methyl-tert.-butyläther wird im Abflussstrom bestimmt, sie beträgt 73%, bezogen auf Isobuten.

Beispiel 2

Die Arbeitsweise des Beispiels 1 wird wiederholt, mit dem Unterschied, dass das den Reaktor verlassende Reaktionsge-

misch in zwei Ströme aufgeteilt wird. Der eine Strom wird über eine Leitung zum Einlass des Reaktors zurückgeführt, wobei das Gewichtsverhältnis von Rückführstrom zu eingespeistem Gemisch von Methanol und Isobuten 1,5 beträgt. Die Raumgeschwindigkeit beträgt wieder 50 Liter. (Liter

Katalysator)⁻¹ · Std.⁻¹. Der Einspeisstrom muss nicht durch einen Vorwärmer geleitet werden, um ihn auf 70°C zu bringen. Die Temperatur am Reaktorauslass beträgt 104°C. Der zweite Strom wird abgezogen. Die Umwandlung in^s Methyl-tert.-butyläther beträgt 84%, bezogen auf Isobuten.