(19) **Bundesrepublik Deutschland**
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 601 04 684 T2** 2005.08.11

(12) # Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 286 947 B1**
(21) Deutsches Aktenzeichen: **601 04 684.6**
(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/US01/18534**
(96) Europäisches Aktenzeichen: **01 942 095.9**
(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 01/096275**
(86) PCT-Anmeldetag: **07.06.2001**
(87) Veröffentlichungstag der PCT-Anmeldung: **20.12.2001**
(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **05.03.2003**
(97) Veröffentlichungstag der Patenterteilung beim EPA: **04.08.2004**
(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **11.08.2005**

(51) Int Cl.[7]: **C07C 67/24**
C07C 69/14

(30) Unionspriorität:

210551 P	**09.06.2000**	**US**
871074	**31.05.2001**	**US**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE, GB

(73) Patentinhaber:
Celanese International Corp., Dallas, Tex., US

(72) Erfinder:
MURPHY, David, Carl, Sandia, US; WARNER, Jay, R., Corpus Christi, US

(74) Vertreter:
Patentanwälte von Kreisler, Selting, Werner et col., 50667 Köln

(54) Bezeichnung: **HERSTELLUNG VON TERTIÄR-BUTYLESSIGSÄUREESTER AUS MTBE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Hintergrund

[0001] Relevante Hintergrundinformationen, die zu berücksichtigen sind, schließen die folgenden ein: US 3,102,905, US 3,644,497, US 5,866,714, US 5,994,578, PCT WO 99/54276 und US 3,678,099. JP-A-10 059899 offenbart die Herstellung von tert-Butylestern von Alkyl- oder Halogenalkylcarbonsäuren durch Umsetzung der Säuren mit MTBE.

[0002] Die Reaktion von Isobutylen und Essigsäure in Gegenwart eines sauren Katalysators und eines Überschusses an Reaktionsteilnehmern ist in der Technik wohlbekannt. Tert-butylacetat ("t-BuAc") wird typischerweise durch säurekatalysierte Acetoxylierung von Isobutylen mit Essigsäure ("HOAc") hergestellt. Die Reaktionsmischung, die das Produkt tert-Butylacetat, nicht umgesetzte Essigsäure und Isobutylen und das Nebenprodukt Isobutylen-Dimer plus irgendwelche nicht umgesetzten Beschickungskomponenten enthält, wird typischerweise Destillationskolonnen zugeführt, um nicht umgesetzte Beschickung zurückzugewinnen und das Produkt tert-Butylacetat zu reinigen. Es gibt verschiedene Faktoren, die die Herstellung von tert-Butylacetat beeinflussen, welche die folgenden einschließen, ohne aber auf dieselben beschränkt zu sein: Die Betriebsbedingungen der Fraktionierungskolonne (z.B. Temperatur, Zugabepunkt, Beschickungsrate, Entnahmerate des Produkts usw.) und die Temperatur der Reaktionsmischung, mit der sie der Kolonne zugeführt wird. Ein übliches Vorkommnis ist der Aufbau von (Isobutylen)-Dimer oder von neutralisiertem Katalysator in der Kolonne während des Destillationsverfahrens, was zur Schlammbildung führt und schließlich ein Abschalten und/oder Reinigen der Kolonne erfordert.

[0003] Somit ist es erwünscht, tert-Butylacetat mit einer alternativen Acetoxylierungs-Zielquelle herzustellen oder mit anderen Worten mit einem Material, das besser verfügbar ist als reines Isobutylen. Die herkömmlichen Probleme, die mit den Verfahren des Standes der Technik verbunden sind, werden dabei minimiert oder vermieden, ebenso wie die hohen Kosten der Verwendung von gereinigtem Isobutylen vermieden werden.

[0004] Die vorliegende Erfindung stellt einen Vorteil bezüglich der Herstellung von tert-Butylacetat aus dem leicht verfügbaren und kostengünstigen Methyl-tertbutylether ("MTBE") oder Ethyl-tert-butylether ("ETBE") als Rohmaterial bereit, verglichen mit der derzeitigen Verwendung von kostspieligerem Isobutylen. In dem vorliegenden erfindungsgemäßen Weg profitiert man auch von der Essigsäureanhydrid-Produktion und gegebenenfalls der Methylacetat-Hydrolyse.

Kurzbeschreibung

[0005] Hierin wird ein Verfahren zur Herstellung von tert-Butylacetat und die Co-Produktion von Methylacetat (MeAc) oder Ethylacetat (EtAc) direkt aus MTBE oder ETBE offenbart, indem man eine Mischung von Essigsäure, Essigsäureanhydrid und MTBE oder alternativ ETBE mit einem sauren Katalysator in Kontakt bringt.

[0006] Der Katalysator kann ein stark saures Ionenaustauschharz sein, wie ein Harz vom makrovernetzteren Typ.

[0007] Typischerweise wird der Reaktionsdruck bei $1{,}013\times10^5$ Pa bis 5,065105 Pa (1 – 5 Atmosphären) gehalten und die Reaktionstemperaturen liegen in einem Bereich von etwa 10 °C bis 100 °C, wobei ein bevorzugter Temperaturbereich etwa 40 °C bis 70 °C ist. Dem Fachmann ist es jedoch klar, dass die Reaktionsbedingungen, einschließlich der Drücke und Temperaturen, gemäß der optimalen Konstruktion der Gerätschaften und der Durchführung des Verfahrens variiert werden können. Die Umwandlung von MTBE oder ETBE ist vorzugsweise größer als 69 %, mehr bevorzugt größer als 75 %. Die Selektivität gegenüber t-BuAc ist vorzugsweise größer als 25 %.

[0008] Es wird bevorzugt, die Reaktionsmischung, die tert-Butylacetat (t-BuAc), MeAc oder EtAc enthält, durch fraktionierte Destillation oder konventionelle Techniken zu reinigen.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0009] Schema 1 ist ein mechanistisches Schema der vorliegenden Erfindung.

Einzelheiten der Erfindung

[0010] Der typische und allgemein bevorzugte Weg zu t-BuAc erfolgt über eine gereinigte Isobutylen-Qualität, z.B. chemisch reines Isobutylen. Die Kosten und die Verfügbarkeit von chemisch reinem Isobutylen kann jedoch ein Problem sein, und zwar aufgrund der Schwierigkeit, Isobutylen von anderen Kohlenwasserstoffen abzutrennen, deren Siedepunkte nahe beim Siedepunkt des Isobutylens liegen. Ein Verfahren zum Erhalten von gereinigtem Isobutylen erfolgt über das säurekatalysierte Kracken von MTBE, worauf eine relativ leichte Abtrennung des Isobutylens von Methanol (MeOH) und restlichem MTBE folgt. Dieses reine Isobutylen kann dann in einer Acetoxylierungsreaktion verwendet werden (siehe US 3,102,905).

[0011] Die vorliegende Erfindung stellt einen direkten Weg aus im Handel erhältlichem, preisgünstigem MTBE zu t-BuAc bereit. Die Umsetzung wird durch Säurekatalyse unter Verwendung von Essigsäure als Lösungsmittel und Reaktionsteilnehmer durch Zugabe von Essigsäureanhydrid (Ac_2O) und MTBE durchgeführt, um t-BuAc unter Co-Produktion von MeAc herzustellen. MeAc kann z.B. für den Verkauf gereinigt werden, für die Rückgewinnung zu Methanol und Essigsäure hydrolysiert werden oder als Carbonylierungs-Einsatzmaterial zur Herstellung von Ac_2O verwendet werden. Auch kann MTBE durch ETBE ersetzt werden, um t-BuAc und EtAc gemeinsam herzustellen.

Schema 1

Gl. 1) $\mathrm{MTBE} \underset{\longleftarrow}{\xrightarrow{H+}} \mathrm{Isobutylen} + \mathrm{MeOH}$

Gl. 2) $\mathrm{Isobutylen} + \mathrm{HOAc} \underset{\longleftarrow}{\xrightarrow{H+}} \mathrm{t-BuAc}$

Gl. 3) $\mathrm{MeOH} + \mathrm{HOAc} \underset{\longleftarrow}{\xrightarrow{H+}} \mathrm{MeAc} + \mathrm{H_2O}$

Gl. 4) $\mathrm{Ac_2O} + \mathrm{H_2O} \xrightarrow{H+} 2\mathrm{HOAc}$

$\mathrm{MTBE} + \mathrm{Ac_2O} \rightarrow \mathrm{t\text{-}BuAc} + \mathrm{MeAc}$

[0012] Bei der Herstellung von t-BuAc erfolgen verschiedene miteinander im Wettbewerb stehende Reaktionen was zu einer Unwirksamkeit der Umsetzung oder einer geringeren Ausbeute des erwünschten Produkts führt. Tert-Butylalkohol (t-BuOH), der unter Acetoxylierungsbedingungen durch die Reaktion von Wasser mit Isobutylen gebildet werden kann, wird in der Erfindung durch die Verwendung von Ac_2O als Reaktionsteilnehmer gesteuert. Die Bildung von t-BuOH steht im Wettbewerb mit der erwünschten Bildung von t-BuAc und stellt daher einen Verlust an Rohmaterial-Effizienz dar. Eine andere Ineffizienz der Umsetzung besteht in der Dimerisierung von Isobutylen, um primär Diisobutylen (DIB) zu bilden. Die Bildung von DIB in dem Reaktionsschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird durch die Verwendung bekannter Steuerungstechniken minimiert, die folgende einschließen: Reduktion der Konzentration an Isobutylen im Kontakt mit dem sauren Katalysator, Tieftemperatur-Betrieb und Steuerung der Katalysatoraktivität.

[0013] Die Reaktionen von MTBE und Ac_2O in Essigsäure sind säurekatalysiert und können entweder gemäß diskontinuierlichen oder kontinuierlichen Arten durchgeführt werden. Die reaktive Destillation kann verwendet werden, um die erwünschten Reaktionen zur Vervollständigung zu führen, indem man Ac_2O/HOAc an der Oberseite der Destillations- oder der Fraktionierungskolonne zugibt, MTBE-Beschickung der Unterseite der Kolonne zuführt, wobei MeAc als Destillat entnommen wird und eine Mischung von HOAc und t-BuAc als restlicher Strom entnommen wird. Reines t-BuAc kann aus dem Rückstand der reaktiven Destillationskolonne durch fraktionierte Destillation gewonnen werden. Der MeAc-Überkopfstrom der reaktiven Destillation könnte z.B. zum Verkauf gereinigt werden, für die Ac_2O-Produktion durch Carbonylierung verwendet werden oder zu MeOH und HOAc hydrolysiert werden, wobei das HOAc zur Herstellung von Ac_2O verwendet werden könnte.

[0014] Der bevorzugte Reaktor zur Verwendung von MTBE, um t-BuAc herzustellen, ist ein Pfropfenströmungsreaktor mit Festbett-Katalysator.

[0015] Der heterogene saure Katalysator kann aus einer Reihe typischer Quellen, z.B. Zeolithen, Heteropolysäuren und stark sauren Ionenaustauschharzen (IER), ausgewählt werden. Der bevorzugte heterogene Katalysator ist ein stark saures Ionenaustauschharz vom makrovernetzten Typ, z.B. DPT-1 A-36® von Rohm and Haas. Die Reinigung des rohen t-BuAc-Reaktionsprodukts umfasst die fraktionierte Destillation.

Beispiele

[0016] Die folgenden Beispiele werden präsentiert, um bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung zu zeigen. Es sollte dem Fachmann klar sein, dass die in den Beispielen aufgeführten Techniken, Techniken darstellen, die von den Erfindern gefunden wurden, um bei der praktischen Durchführung der Erfindung zu fungieren. Die durchgeführten Versuche wurden nicht optimiert.

[0017] Die Analysen der Proben, die während der Versuche erhalten wurden, wurden durch Gaschromatographie durchgeführt. Die Werte in den Tabellen sind das Ergebnis von Reaktionsbedingungen, Produktanalysen und Berechnungen.

[0018] Die Temperaturen in den Katalysatorbetten wurden für den Betrieb bei verschiedenen Reaktionsbedingungen und unterschiedlichen Katalysatorgehalten gemessen. Die Katalysatorbett-Spitzentemperaturen waren im Allgemeinen 10 °C höher als die Vorheizungs/Kühlmittel-Einstellungen, die in den Beispielen 1 und 2 verwendet wurden.

[0019] Die in den Tabellen I und II aufgeführten Daten gelten für flüssiges Reaktorprodukt, das bei atmosphärischem Druck und Umgebungstemperatur entnommen wurde. Die Buchstaben A und B stellen Reaktionsteilnehmer dar.

[0020] Umwandlung von A = 100 % (Menge von A im Produkt)/(Menge von A in der Beschickung)

[0021] Selektivität von A zu B = (tatsächliche Menge von B, die im Produkt gefunden wird)/(Menge von B, die aus der umgewandelten Menge von A theoretisch hätte gebildet werden können) × 100

Beispiel 1

[0022] Es fasst die verschiedenen in der Tabelle I aufgeführten Versuche zusammen.

[0023] Eine Mischung, die 47,8 Gew.-% Essigsäure, 28,9 Gew.-% Ac_2O, und 23 Gew.-% MTBE enthält, wurde vorher auf eine Temperatur von 40 °C erwärmt und mit einer Rate von 1,85 g/min zu einem Innenaustausch-Katalysatorbett geschickt, das 6,08 g (8,1 cm^3) des makrovernetzten Ionenaustauschharzes DPT-1 A-36® von Rohm and Haas enthält (Versuch 13-2). Der Rieselbettreaktor wurde ummantelt und mit einem Kühlmittel versehen, und zwar der gleichen Temperatur wie derjenigen des vorher erwärmten Bereichs, und bei atmosphärischem Druck betrieben. Das Reaktorprodukt wurde analysiert und enthielt 1,37 % Isobutylen, 15,24 % Methylacetat, 0,52 % tert-Butylalkohol, 8,61 % tert-Butylacetat, 59,17 % HOAc, 7,24 % 2,4,4-Trimethyl-1-penten (Dimer), 1,83 % 2,4,4-Trimethyl-2-penten (Dimer) und 4,33 % gesamte Trimere und Oligomere. Die MTBE-Umwandlung wurde berechnet und betrug 98,6 % bei einer Selektivität von 27,7 % gegenüber tert-Butylacetat. Das gleiche Ausgangsmaterial wurde mit Raten von 3,71 g/min und 7,4 g/min für die Versuche 17-2 bzw. 17-4 in den Reaktor gegeben. Die Vorheizung/das Reaktorkühlmittel wurde auf 35 °C abgesenkt, und die Beschickung wurde für den Versuch 17-6 auf 1,86 g/min reduziert. Eine Mischung, die 47,1 Gew.-% Essigsäure, 27,4 Gew.-% Essigsäureanhydrid und 25,2 Gew.-% MTBE enthält, wurden in den Versuchen 21-2, 21-4 und 21-6 verwendet, was eine Verwendung von Ac_2O darstellt, die etwa 10 % (molar) geringer war als in den anderen Versuchen.

[0024] Die Daten aus den Versuchen des Beispiels 1 wurden in der folgenden Tabelle I kombiniert.

Tabelle I: Durch DPT-1 A-36® IER katalysierte Acetoxylierung von MTBE zu tert-Butylacetat

Versuchsnummer	13-2	17-2	17-4	17-6	21-2	21-4	21-6
Temperatur, °C	40	40	40	35	35	40	40
Zugaberate, g/min	1,85	3,71	7,40	1,86	1,86	1,86	3,66
MTBE-Umwandlung, %	98,6	97,6	72,7	96,1	92,52	94,9	97,4
Selektivität gegenüber t-BuAc, %	27,6	28,9	56,3	48,2	45,4	35,7	36,2
Isobutylen, Gew.-%	1,37	2,42	3,06	2,50	2,06	1,99	2,77
Methylacetat, Gew.-%	15,24	15,34	11,72	15,23	15,34	15,73	15,07
MTBE, Gew.-%	0,33	0,55	6,47	0,90	1,87	1,27	1,83
tert-Butylalkohol, Gew.-%	0,52	0,24	<0,1	0,11	0,78	1,15	0,63
tert-Butylacetat, Gew.-%	8,61	8,82	12,81	14,49	13,93	11,23	11,68
gesamte Dimere, Gew.-%	9,07	8,83	1,62	5,97	6,79	8,65	7,24
gesamte Trimere, Gew.-%	4,33	5,92	0,68	2,05	1,70	1,97	2,02

[0025] Makrovernetztes Ionenaustauschharz DPT-1 A-36® Amberlyst 36 von Rohm and Haas.

[0026] Der Gesamtoligomer-Gehalt pro Versuch reichte von etwa 2 Gew.-% bis 15 Gew.-%, während die MTBE-Umwandlung von etwa 72 % bis 99 % Umwandlung reichte.

Beispiel 2

[0027] Das Beispiel 2 fasst die verschiedenen in der Tabelle II aufgeführten Versuche zusammen.

[0028] Eine Mischung von 23,66 Gew.-% MTBE, 47,1 Gew.-% Essigsäure und 28,47 Gew.-% Essigsäureanhydrid wurde einem ummantelten Rieselbettreaktor zugeführt, der 6,11 g (10,7 cm^3) des stark sauren Ionenaustauschharzes DPT-1 A-36® von Rohm and Haas enthält. Die Zugabe-Strömungsraten und die Temperaturen von Vorheizung/Kühlmittel wurden in einer Reihe von Versuchen variiert, die in der folgenden Tabelle II zusammengefasst sind.

Tabelle II: Durch DPT-1 A-36® IER katalysierte Acetoxylierung von MTBE zu tert-Butylacetat

Versuchsnummer	33-2	33-4	33-6	37-2	37-4	37-7	37-9	41-1	41-3
Temperatur, °C	40	40	40	40	40	40	35	35	35
Zugaberate, g/min	3,75	2,90	2,20	1,36	0,65	0,31	1,36	1,36	0,68
MTBE-Umwandlung, %	69,8	72,3	75,2	87,9	93,6	96,5	75,7	78,8	88,8
Selektivität gegenüber t-BuAc, %	68,7	69,8	72,3	73,5	75,9	73,2	74,4	75,7	79,5
Isobutylen, Gew.-%	2,58	2,86	2,80	2,78	2,50	2,22	2,16	2,20	2,20
Methylacetat, Gew.-%	11,08	11,41	12,06	13,74	14,80	15,02	11,65	12,2	13,91
MTBE, Gew.-%	7,16	6,55	5,86	2,85	1,52	0,83	5,74	5,03	2,85
tert-Butylalkohol, Gew.-%	0	0	0	0	0	0,03	0	0	0
tert-Butylacetat, Gew.-%	14,95	15,75	16,96	20,14	22,13	22,02	17,58	18,60	22,57
Essigsäure, Gew.-%	52,33	51,14	51,50	52,33	52,17	52,58	50,81	51,49	50,91
Essigsäureanhydrid, Gew.-%	8,22	7,54	6,66	2,39	0,063	0	6,79	5,52	2,89
gesamte Dimere, Gew.-%	0,29	0,25	0,27	0,63	0,94	1,53	0,56	0,21	0,30

[0029] Der Dimer-Gehalt der Versuche in der Tabelle II reichte von etwa 0,2 Gew.-% bis 1 Gew.-%, während die MTBE-Umwandlung von etwa 69 % bis 94 % Umwandlung reichte.

[0030] Die Daten erläutern die Herstellung von tert-Butylacetat und Methylacetat aus MTBE, Essigsäure und Essigsäureanhydrid. Die Reaktionsteilnehmer sind leicht erhältliche Rohmaterialien. Die Reaktion erfolgte unter Verwendung eines stark sauren Katalysators. Eine Reihe von Bedingungen wurde aufgezeigt und eine Reihe von Ergebnissen wurde erhalten. Eine Überprüfung der Tabellen I und II zeigt, dass die wichtigste Umwandlung, d.h. die MTBE-Umwandlung, von etwa 69 % bis etwa 99 % reichte. Der größte Verlust an Wirksamkeit ist die Dimerisierung von Isobutylen (das als Zwischenstufe in diesem Verfahren gebildet wird) zu Oligomeren (Dimere plus Trimere). Dieser Wirksamkeitsverlust ergibt sich aufgrund eines irreversiblen Verlusts an Rohmaterial, und er reichte von etwa 1 % bis etwa 40 %. Obwohl es wünschenswert ist, wenn man geringere Mengen an Isobutylen und tert-Butylalkohol in dem Reaktorprodukt hat, ist zu bedenken, dass diese beiden Materialien durch Standardtechniken zurückgewonnen und zum Reaktor zurückgeführt werden können, in welchem sie unter Verwendung dieses Verfahrens tert-Butylacetat bilden.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von tert-Butylacetat und die Co-Produktion von Alkylacetat, wobei Alkyl Methyl oder Ethyl ist, direkt aus dem entsprechenden Alkyl-tert-butylether durch In-Kontakt-Bringen einer Mischung von Essigsäure, Essigsäureanhydrid und diesem Ether mit einem sauren Katalysator.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Katalysator ein stark saures Ionenaustauschharz ist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, wobei der Katalysator ein Katalysator vom makrovernetzten Typ ist.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Umwandlung von Alkyl-tertbutylether größer als 69 % ist.

5. Verfahren gemäß Anspruch 4, wobei diese Umwandlung größer als 75 % ist.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei die Selektivität gegenüber t-Bu-Ac größer als 25 % ist.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Reaktionsdruck bei $1{,}013 \times 10^5$ Pa bis $5{,}065 \times 10^5$ Pa (1 bis 5 Atmosphären) gehalten wird, und die Reaktionstemperaturen in einem Bereich von 10 – 100 °C liegen.

8. Verfahren gemäß Anspruch 7, wobei die Reaktionstemperaturen in einem Bereich von 40 – 70 °C liegen.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen