



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 699 15 627 T2** 2005.02.03

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 097 121 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **699 15 627.0**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB99/02101**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **99 929 534.8**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/03967**

(86) PCT-Anmeldetag: **01.07.1999**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **27.01.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **09.05.2001**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **17.03.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **03.02.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C07C 67/04**
C07C 69/14

(30) Unionspriorität:
9815135 14.07.1998 GB

(73) Patentinhaber:
BP Chemicals Ltd., London, GB

(74) Vertreter:
Lederer & Keller, 80538 München

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:
**FROOM, Frederick, Simon, East Yorkshire DN14
9JQ, GB; HODGE, Robert, Stephen, Beverley, GB;
PACYNKO, Franciszek, Witold, Beverley, GB**

(54) Bezeichnung: **ESTERSYNTHESE**

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

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Synthese von Estern durch Reaktion eines Olefins mit einer niedrigen Carbonsäure in Gegenwart eines sauren Katalysators.

[0002] Es ist wohl bekannt, dass Olefine mit niedrigen aliphatischen Carbonsäuren unter Bildung der entsprechenden Ester umgesetzt werden können. Eine solche Methode wird in GB-A-1259390 beschrieben, bei der eine ethylenisch ungesättigte Verbindung mit einem flüssigen Medium in Kontakt gebracht wird, das eine Carbonsäure und eine freie Heteropolysäure mit Molybdän oder Wolfram enthält. Dieses Verfahren ist ein homogenes Verfahren, bei dem der Heteropolysäurekatalysator nicht auf einem Träger ist. Ein weiteres Verfahren zur Herstellung von Estern wird in JP-A-05294894 beschrieben, bei dem eine niedrige Fettsäure mit einem niedrigen Olefin verestert wird, um einen Niedrigfettsäureester zu bilden. In diesem Dokument wird die Reaktion in der Gasphase ausgeführt in Gegenwart eines Katalysators, der aus mindestens einem Heteropolysäuresalz eines Metalls, z. B. Li, Cu, Mg oder K, das auf einem Träger gehalten ist, besteht. Die Heteropolysäure, die verwendet wird, ist Phosphorwolframsäure und der beschriebene Träger ist Siliciumdioxid.

[0003] EP-A-0 757 027 betrifft ein Verfahren zur Herstellung von niedrigen aliphatischen Estern, wobei das Verfahren umfasst, dass ein niedriges Olefin mit einer gesättigten niedrigen aliphatischen Monocarbonsäure in der Dampfphase in Gegenwart eines Heteropolysäurekatalysators umgesetzt wird, das dadurch gekennzeichnet ist, dass eine Menge an Wasser im Bereich von 1 bis 10 Mol-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Olefin, aliphatischer Monocarbonsäure und Wasser, der Reaktionsmischung während der Reaktion zugegeben wird.

[0004] Es wurde nun gefunden, dass metallische oder Metallverbindungsverunreinigungen, die in den für die Reaktion verwendeten Reaktanten und Inertgasen vorhanden sind, die Tendenz haben, den sauren Katalysator zu deaktivieren. Insbesondere ist die Gegenwart z. B. von Eisen, Chrom, Molybdän und Nickel, die durch Korrosion der Anlage entstehen und von Natrium/Kalium (falls in wesentlichen Mengen vorhanden) oder Calcium aus Wasser oder dem Essigsäurereaktanten, der verwendet wird, für den Heteropolysäurekatalysator schädlich. Diese Verunreinigungen können den Katalysator entweder durch Mitreißen im Dampfstrom oder als Acetatsalze in der Gasphase im Dampfstrom kontaminieren.

[0005] Die vorliegende Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung von niedrigen aliphatischen Estern, das umfasst, dass ein niedriges Olefin mit einer gesättigten niedrigen aliphatischen Monocarbonsäure in der Dampfphase in Gegenwart eines Heteropolysäurekatalysators umgesetzt wird, das dadurch gekennzeichnet ist, dass a) die Reaktion in einer Mehrzahl von Reaktoren, die in Reihe aufgestellt bzw. geschaltet sind, durchgeführt wird und b) die Beschickung im Wesentlichen frei von metallischen Substanzen oder Metallverbindungsverunreinigungssubstanzen gemacht wird, bevor sie mit dem Heteropolysäurekatalysator in Kontakt gebracht wird.

[0006] Durch Verwendung einer gasförmiger Beschickung oder eines gasförmigen Einsatzmaterials, die/das im Wesentlichen frei von solchen Verunreinigungen ist, kann die Verfahrenseffizienz signifikant verbessert werden.

[0007] Unter dem Ausdruck "im Wesentlichen frei von metallischen Verunreinigungen oder Metallverbindungsverunreinigungen" bzw. "im Wesentlichen frei von Verunreinigungen aus Metall oder Metallverbindungen" wird hier und in der gesamten Beschreibung verstanden, dass die Gesamtbeschickung für den Reaktor nicht mehr als 0,1 ppm Metalle und/oder Metallverbindungen, bevorzugt weniger als 0,01 ppm, aufweist, bevor sie mit dem Katalysator in Kontakt gebracht wird, um die annehmbare Katalysatorlebensdauer zu verbessern. Die Beschickung für den Reaktor wird aus frischen und recycelten Komponenten gebildet.

[0008] Die metallischen Verunreinigungen und Metallverbindungsverunreinigungen sind besonders schädlich für den sauren Katalysator und verursachen eine Deaktivierung. Spezifische Beispiele für solche Verunreinigungen schließen die Metalle Eisen, Chrom, Nickel, Natrium, Kalium und Calcium und Verbindungen davon ein. Verunreinigungen, wie Eisen, Chrom, Molybdän oder Nickel entstehen gewöhnlich durch Korrosion der Anlage, wohingegen Natrium, Kalium oder Calcium aus Wasser oder Essigsäurereaktanten, die in der Reaktion verwendet werden, kommen. Insbesondere haben diese eine Tendenz, sich in Recycle-Strömen aufzubauen, insbesondere dem Säurerückführungsstrom, da sie in den Verdampfer mitgeführt werden.

[0009] Diese Verunreinigungen können aus der Beschickung für den Reaktor entfernt werden unter Verwendung eines Schutzbettes oder bevorzugt eines Verdampfers. Wenn ein Schutzbett verwendet wird, könnte die-

ses in Form eines Harzes sein, das den flüssigen Strömen zugegeben wird, unabhängig davon, ob dies frische Beschickungen oder Rückführströme sind, bevor diese verdampft werden. Das Schutzbett enthält geeigneterweise ein Ionenaustauschharz, durch das die Flüssigkeitsströme geleitet werden, um die metallische Verunreinigung oder Metallverbindungsverunreinigung, die vorhanden ist, einzuschließen oder einzufangen. Andere Materialien, die als Schutzbett verwendet werden können, schließen amorphe Aluminosilicate, Tone, Zeolithe, Aluminophosphate, Silicoaluminophosphate, Metallaluminophosphate und Heteropolysäuren auf einem Träger ein. Spezifische Beispiele für Harze sind z. B. Amberlyst® 15H, Purolite® CT 145 und CT 175. Da die Verunreinigungen sich wahrscheinlich über die angegebenen Schwellenwerte hinaus in allen in die Reaktion zurückzuführenden Strömen aufbauen, sollten solche Rückführströme auch durch das Schutzbett geleitet werden, um die Kontamination des Katalysators durch zufälligen Eintritt von Metall/Metallverbindungsverunreinigungen in den Reaktor zu minimieren.

[0010] Wenn ein Verdampfer angewendet wird, kann er so aufgebaut sein, dass der Übertrag dieser metallischen Verunreinigungen minimiert wird durch Verwendung von Entneblerkissen und/oder unter Verwendung einer Nachlaufentnahme an der Basis des Verdampfers, wo die meisten Metallsalze entfernt werden. Der Aufbau des Verdampfers kann so sein, dass frische Säure, deren Anteil an Schwermetallen gering ist, im oberen Teil des Reaktors zugeführt wird, um Metalle auszuwaschen. Dies würde die Effizienz der Metallentfernung verbessern.

[0011] In einer Ausführungsform werden sowohl ein Schutzbett als auch ein Verdampfer angewendet, um Metallverunreinigungen aus der Beschickung zu entfernen. Die Beschickung wird zuerst durch ein Schutzbett geleitet, wie oben beschrieben, und die Flüssigkeit, die aus dem Bett austritt (d. h. das Eluat) wird in eine mittlere und/oder obere Region des Verdampfers eingeführt. Wenn z. B. ein Verdampfer mit 5 Böden angewendet wird, kann das Eluat zu Boden 2 (von oben) geleitet werden. Ein Ethylenreaktant kann dann in den unteren Teil des gleichen Verdampfers geführt werden, wodurch die Säure und alle Rückführströme, die zugeführt werden, verdampft werden. Der Verdampfer enthält geeigneterweise einen Flüssigkeitsentnebler am obersten Boden oder darüber, um jeglichen Flüssigkeitsübertrag zu minimieren. Frische Essigsäure wird geeigneterweise oben über den oberen Boden des Verdampfers zugeführt, um die Dämpfe der zurückgeführten Säure, wenn sie in den Verdampfer aufsteigen, zu waschen, wodurch verhindert wird, dass Schwermetall zusammen mit verdampfter Säure und Ethylen übertragen wird.

[0012] Mit verdampfter Säure (und Wasser) gesättigtes Ethylen, das aus dem Verdampfer austritt, kann geeigneterweise weiter erhitzt werden, bevor es der Mehrzahl von Reaktoren zugeführt wird.

[0013] Bei der Reaktion ist der verwendete Olefinreaktant Ethylen, Propylen oder irgendeine Mischung davon. Wenn eine Mischung von Olefinen verwendet wird, ist das entstehende Produkt unvermeidbar eine Mischung von Estern. Die Quelle des verwendeten Olefinreaktanten kann ein Raffinerieprodukt oder ein Olefin chemischer Qualität sein, das einige Alkane vermischt damit enthält. Das weitere Einsatzmaterial, wie insbesondere Säure, Wasser und Rückführströme, kann Metall- oder Metallverbindungsverunreinigungen enthalten, die, wie oben beschrieben, entfernt werden müssen, bevor sie mit dem sauren Katalysator in Kontakt gebracht werden.

[0014] Der gesättigte niedrige aliphatische Monocarbonsäurereaktant ist eine C₁-C₄-Carbonsäure und ist bevorzugt Essigsäure.

[0015] Die Reaktion wird in einer Mehrzahl von Reaktoren durchgeführt, die in Reihe aufgestellt werden, so dass die Reaktantengase, die aus einem ersten Reaktor austreten, als Beschickungsgas in einen zweiten Reaktor geführt werden usw. für nachfolgende Reaktoren, und ein Aliquot des Reaktanten Monocarbonsäure wird in das Beschickungsgas zu dem zweiten und nachfolgenden Reaktoren eingeleitet, um das Verhältnis von Olefin zu Monocarbonsäure in dem Beschickungsgas für jeden der zweiten und nachfolgenden Reaktoren in einem vorbestimmten Bereich zu halten.

[0016] So ist das Molverhältnis von Olefin zu niedriger Monocarbonsäure in den Reaktantengasen, die dem ersten Reaktor zugeführt werden, geeigneterweise in dem Bereich von 1 : 1 bis 18 : 1, bevorzugt 10 : 1 bis 14 : 1. Während der Reaktion, wenn die Reaktantengase mit der Heteropolysäure in einem Katalysatorbett in Kontakt kommen, wird zumindest etwas Säure verbraucht, um den Ester in einer exothermen Reaktion zu bilden und das Molverhältnis von Olefin zu Monocarbonsäure steigt beträchtlich von einem Ausgangsverhältnis von 12 : 1 auf etwa 30 : 1 in den Abgasen aus dem letzten Reaktor. Wenn die Reaktion in einer Mehrzahl von Reaktoren, die in Reihe geschaltet sind, durchgeführt wird, werden die aus dem ersten Reaktor austretenden Gase als Beschickungsgas dem zweiten Reaktor zugeführt und die aus dem zweiten Reaktor austretenden

Gase werden als Beschickung dem dritten Reaktor zugeführt usw. Das Molverhältnis von Olefin zu Monocarbonsäure in dem Beschickungsgas zum zweiten und den nachfolgenden Reaktoren wird erheblich abgereichert aufgrund dessen, dass die Säure bei der Bildung des Esters verbraucht wird. Dieses Molverhältnis von Olefin zu Monocarbonsäure wird auf den gewünschten Bereich gebracht, indem weitere Aliquots an Monocarbonsäure in das Beschickungsgas injiziert werden vor dem Eintritt in den jeweils zweiten und nachfolgenden Reaktor. Im Fall der Herstellung von Ethylacetat aus Ethylen und Essigsäure ist dieser Bereich der Molverhältnisse von Ethylen zu Essigsäure in den Reaktantengasen, die dem ersten Reaktor zugeführt werden, geeigneterweise in einem Bereich von 1 : 1 bis 18 : 1, bevorzugt 10 : 1 bis 14 : 1 und der des Beschickungsgases für den zweiten und nachfolgende Reaktoren geeigneterweise 10 : 1 bis 16 : 1. Die Zugabe weiterer Aliquots der Monocarbonsäure zu dem Beschickungsgas für den zweiten und nachfolgende Reaktoren sollte ausreichend sein, um das Molverhältnis von Olefin zu Säure auf einen Bereich von 10 : 1 bis 16 : 1 zu bringen.

[0017] Die Mehrzahl der Reaktoren, die in Reihe geschaltet werden, auf die oben Bezug genommen wurde, müssen nicht ein diskreter Satz einzelner Reaktoren sein. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung kann in gleicher Weise effektiv durchgeführt werden, wenn die Reaktion in einem langen Reaktor durchgeführt wird, der eine Mehrzahl von Katalysatorbetten hat, die in Reihe geschaltet sind und die Säure in die aus dem ersten Bett austretenden Gase injiziert wird, um das Verhältnis von Olefin zu Monocarbonsäure in der zweiten und nachfolgenden Stufen in dem vorbestimmten Bereich zu halten. Bei einer typischen Reaktion ist es wünschenswert, etwa vier Reaktoren zu verwenden, die in Reihe geschaltet sind, obwohl diese Zahl vermindert oder erhöht werden kann ohne die nützliche Wirkung der Injektion der Monocarbonsäure in das Beschickungsgas für das zweite und nachfolgende Katalysatorbetten oder Reaktoren negativ zu beeinflussen.

[0018] Die in diesem Zusammenhang verwendeten Reaktoren werden geeigneterweise unter adiabatischen Bedingungen eingesetzt. Dadurch, dass die Reaktion exotherm ist, kann es notwendig sein, die Beschickungsgase für den zweiten und nachfolgende Reaktoren zu kühlen, um die Reaktionstemperatur im gewünschten Bereich zu halten. Diese Kühlung kann erreicht werden, entweder indem jeweils eine Zwischenkühlungsstufe zwischen den Reaktoren eingesetzt wird und kann vollständig oder teilweise durch Injektion der Säure in das Beschickungsgas für den zweiten und nachfolgende Reaktoren ersetzt werden. Die Zwischenkühlungsstufe kann auch verwendet werden, wenn ein einzelner langer Reaktor verwendet wird, der eine Mehrzahl von Katalysatorbetten, die in Reihe geschaltet sind, aufweist. Im letzteren Fall wird die Zwischenkühlstufe verwendet, um die Reaktantengase zu kühlen, die in das zweite und nachfolgende Katalysatorbetten eintreten. Wenn eine Kühlstufe verwendet wird, kann diese z. B. erreicht werden, indem ein oder mehrere Wärmeaustauscherrohre verwendet werden und durch Injektion von zusätzlichem Monocarbonsäurereaktanten in die Beschickungsgase, wie oben beschrieben.

[0019] Das erfindungsgemäße Verfahren kann weiter verbessert werden durch Zuführung von Wasser als Komponente der Reaktionsmischung. Das zu der Reaktionsmischung zugegebene Wasser ist geeigneterweise in Form von Dampf vorhanden und kann eine Mischung von Estern und Alkoholen in dem Verfahren erzeugen. Es wurde gefunden, dass die Gegenwart von Wasser in der Reaktionsmischung in einer Menge von 1 bis 10 Mol-%, bevorzugt 3 bis 7 Mol-%, z. B. 5 bis 6,5 Mol-% (bezogen auf die Gesamt-Mol an Essigsäure, Olefin und Wasser), die Stabilität des Katalysators verbessert und dadurch die Effizienz des Verfahrens verstärkt. Weiterhin vermindert die Gegenwart von Wasser auch die Selektivität des Verfahrens hin zu unerwünschten Nebenprodukten, wie z. B. Oligomeren und anderen Unbekannten, unter Ausschluss von Diethylether und Ethanol. Die Zugabe von Wasser kann auch verwendet werden, um die Kühlung der Beschickungsgase für den zweiten und nachfolgende Reaktoren zu ergänzen.

[0020] Es wurde weiterhin gefunden, dass die Bildung unerwünschter Nebenprodukte vermindert wird, wenn der Reaktionsmischung Anteile an Diether, wie z. B. Diethylether, als Co-Beschickung zudosiert werden. Die Menge an Diether, die gleichzeitig zugeführt wird, liegt geeigneterweise in einem Bereich von 0,1 bis 6 Mol-%, bevorzugt in einem Bereich von 0,1 bis 3 Mol-% bezogen auf die gesamte Reaktionsmischung mit Olefin, aliphatischer Carbonsäure, Wasser und Diethylether. Der gleichzeitig zugeführte Diether kann dem als Nebenprodukt gebildeten Diether aus der Reaktion, der durch das reagierende Olefin erzeugt wird, entsprechen. Wenn eine Mischung von Olefinen verwendet wird, z. B. eine Mischung von Ethylen und Propylen, kann der Diether wiederum ein unsymmetrischer Diether sein. Der gleichzeitig zugeführte Diether kann somit das Nebenprodukt der Reaktion sein, wobei das Nebenprodukt in die Reaktionsmischung zurückgeführt wird.

[0021] Der Ausdruck "Heteropolysäure", wie er hier und in der Beschreibung im Zusammenhang mit dem Katalysator verwendet wird, soll die freien Säuren einschließen. Die Heteropolysäuren, die verwendet werden, um die Veresterungskatalysatoren der vorliegenden Erfindung herzustellen, schließen daher unter anderem die freien Säuren und koordinationsartige Teilsäuresalze davon ein, bei denen das Anion eine komplexe Ein-

heit mit hohem Molekulargewicht ist. Typischerweise weist das Anion 2 bis 18 durch Sauerstoff verbundene mehrwertige Metallatome auf, die periphere Atome genannt werden. Diese peripheren Atome umgeben ein oder mehrere Zentralatome in symmetrischer Weise. Die peripheren Atome sind gewöhnlich ein oder mehrere Atome aus Molybdän, Wolfram, Vanadin, Niob, Tantal und anderen Metallen. Die Zentralatome sind gewöhnlich Silicium oder Phosphor, können aber irgendein Atom aus einer großen Vielzahl von Atomen der Gruppen I bis VIII im Periodensystem der Elemente aufweisen. Dies schließt z. B. Kupferionen; zweiwertige Beryllium-, Zink-, Cobalt- oder Nickelionen; dreiwertige Bor-, Aluminium-, Gallium-, Eisen-, Cer-, Arsen-, Antimon, Phosphor-, Wismut-, Chrom- oder Rhodiumionen; vierwertige Silicium-, Germanium, Zinn-, Titan-, Zirkonium-, Vanadin-, Schwefel-, Tellur-, Mangan-, Nickel-, Platin-, Thor-, Hafnium-, Cerionen und andere Selten-Erd-Ionen; fünfwertige Phosphor-, Arsen-, Vanadin-, Antimonionen; sechswertige Tellurionen und siebenwertige Iodionen ein. Solche Heteropolysäuren sind auch bekannt als "Polyoxoanionen", "Polyoxometallate" oder "Metalloxyd-cluster". Die Strukturen von einigen der wohl bekannten Anionen werden nach den ursprünglichen Forschern auf diesem Gebiet benannt und sind z. B. bekannt als Keggin-, Wells-Dawson- und Anderson-Evans-Perloff-Strukturen.

[0022] Heteropolysäuren haben gewöhnlich ein hohes Molekulargewicht, z. B. im Bereich von 700 bis 8500 und schließen dimere Komplexe ein. Sie haben eine relativ hohe Löslichkeit in polaren Lösungsmitteln, wie Wasser oder anderen sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln, insbesondere wenn sie freie Säuren sind und im Fall verschiedener Salze und deren Löslichkeit kann kontrolliert werden, indem die geeigneten Gegenionen ausgewählt werden. Spezifische Beispiele für Heteropolysäuren, die als Katalysatoren in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, schließen ein:

12-Wolframphosphorsäure	$H_3[PW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
12-Molybdophosphorsäure	$H_3[PMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
12-Wolframkieselsäure	$H_4[SiW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
12-Molybdokieselsäure	$H_4[SiMo_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$
Cäsiumhydrogenwolframsilicat	$Cs_3H[SiW_{12}O_{40}] \cdot xH_2O$

[0023] Der Heteropolysäurekatalysator ist, unabhängig davon, ob er als freie Säure oder als Teilsäuresalz verwendet wird, geeigneterweise auf einem Träger, bevorzugt auf einem kieselsäurehaltigen Träger. Der kieselsäurehaltige Träger ist geeigneterweise in Form von Körnchen, Perlen, Agglomeraten, Globuli, Extrudaten oder Pellets.

[0024] Der kieselsäurehaltige Träger, der verwendet wird, kann von amorphem, nicht porösem synthetischen Siliciumdioxid, insbesondere pyrogenem Siliciumdioxid, wie dem durch Flammenhydrolyse von $SiCl_4$ hergestellten abgeleitet sein. Spezifische Beispiele für solche kieselsäurehaltigen Träger schließen Support 350, das durch Pelletisierung von AEROSIL® 200 (beide von Degussa) hergestellt wird, ein. Dieses Pelletisierungsverfahren wird geeigneterweise mit einem Verfahren durchgeführt, das in U.S.-Patent Nr. 5 086 031 beschrieben wird (siehe insbesondere die Beispiele). Ein solches Verfahren der Pelletisierung oder Extrusion beinhaltet keine Dampfbehandlungsstufen und die Porosität des Trägers stammt von Zwischenräumen, die während der Pelletisierung oder Extrusionsstufe des nicht porösen Siliciumdioxids gebildet werden. Der Siliciumdioxidträger ist geeigneterweise in Form von Pellets oder Perlen oder kugelförmig mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 2 bis 10 mm, bevorzugt 4 bis 6 mm. Der kieselsäurehaltige Träger hat geeigneterweise ein Porenvolumen im Bereich von 0,3 bis 1,2 ml/g, bevorzugt 0,6 bis 1,0 ml/g. Der Träger hat geeigneterweise eine Druckfestigkeit bzw. Einzelkornfestigkeit von mindestens 2 kgF, geeigneterweise mindestens 5 kgF, bevorzugt mindestens 6 kg und bevorzugter mindestens 7 kg. Die Einzelkornfestigkeiten, die angegeben sind, basieren auf dem Durchschnitt, der für einen Satz von 50 Perlen/Kugeln auf einem CHATTILLON-Testgerät bestimmt wurde, das die minimale Kraft misst, die notwendig ist, um ein Teilchen zwischen parallelen Platten zu zerbrechen. Die Schüttdichte des Trägers ist geeigneterweise mindestens 380 g/l, bevorzugt mindestens 440 g/l.

[0025] Der Träger hat geeigneterweise einen durchschnittlichen Porenradius (vor der Verwendung) von 10 bis 500 Å, bevorzugt einen durchschnittlichen Porenradius von 30 bis 100 Å.

[0026] Um eine optimale Leistung zu erzielen, ist der kieselsäurehaltige Träger geeigneterweise frei von äußeren Metallen oder Elementen, die die katalytische Aktivität des Systems negativ beeinflussen könnten. Der kieselsäurehaltige Träger hat eine Reinheit von mindestens 99% G/G, d. h. die Verunreinigungen bilden weniger als 1% G/G, bevorzugt weniger als 0,60% G/G und noch bevorzugter weniger als 0,30% G/G. Andere Siliciumdioxidträger sind Siliciumdioxide von Grace mit der Qualität 57 und 1371. Insbesondere hat Siliciumdioxid von Grace Qualität 57 eine Schüttdichte von etwa 0,4 g/ml und eine Oberfläche im Bereich von 250 bis 350 m²/g. Siliciumdioxid von Grace Qualität Nr. 1371 hat eine durchschnittliche Schüttdichte von etwa 0,39 g/ml,

eine Oberfläche von etwa 500 bis 550 m²/g, ein durchschnittliches Porenvolumen von etwa 1,15 ml/g und eine durchschnittliche Teilchengröße im Bereich von etwa 0,1 bis 3,5 mm. Diese Träger können als solche verwendet werden oder nach Zerkleinern auf eine durchschnittliche Teilchengröße im Bereich von 0,5 bis 2 mm und Sieben, bevor sie als Träger für den Heteropolysäurekatalysator verwendet werden.

[0027] Der imprägnierte Träger wird geeigneterweise hergestellt, indem die Heteropolysäure, die bevorzugt eine Wolframkieselsäure ist, z. B. in destilliertem Wasser gelöst wird und dann dem Träger die so gebildete wässrige Lösung zugefügt wird. Der Träger wird geeigneterweise in der Säurelösung mehrere Stunden lang einweichen lassen bei periodischem manuellen Rühren, wonach geeigneterweise filtriert wird unter Verwendung eines Buchner-Trichters, um jede überschüssige Säure zu entfernen.

[0028] Der so gebildete nasse Katalysator wird dann geeigneterweise mehrere Stunden lang in einen Ofen mit erhöhter Temperatur gelegt, um zu trocknen, wonach er auf Umgebungstemperatur in einem Exsikkator abkühlen gelassen wird. Das Gewicht des Katalysators beim Trocknen, das Gewicht des verwendeten Trägers und das Gewicht der Säure auf dem Träger wurden erhalten, indem letzteres von ersterem abgezogen wurde, woraus die Katalysatorbeladung in g/l bestimmt wurde.

[0029] Alternativ kann der Träger mit dem Katalysator imprägniert werden unter Verwendung der Incipient-Wetness-Technik mit gleichzeitigem Trocknen an einem Rotationsverdampfer.

[0030] Der auf einem Träger gehaltene Katalysator (gemessen bezogen auf Gewicht) kann dann in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendet werden. Die Menge an Heteropolysäure, die auf dem Träger abgeschieden/imprägniert wurde zur Verwendung in der Reaktion liegt geeigneterweise in dem Bereich von 10 bis 60 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht von Heteropolysäure und Träger.

[0031] Die Reaktion wird in der Dampfphase durchgeführt, geeigneterweise oberhalb des Taupunktes des Reaktorinhalts, der Reaktantensäure, Alkohol, der sich in situ gebildet hat, das Esterprodukt und Wasser, wie oben angegeben, enthält. Der Taupunkt ist die Temperatur, bei der die Kondensation eines Dampfes einer gegebenen Probe in Luft stattfindet. Der Taupunkt jeder dampfhaltigen Probe hängt von ihrer Zusammensetzung ab. Der Heteropolysäurekatalysator auf dem Träger wird geeigneterweise als Festbett in jedem Reaktor verwendet, der in Form einer gepackten Säule sein kann. Die Dämpfe der Reaktanten, Olefine und Säuren werden über den Katalysator geeigneterweise mit einer GHSV im Bereich von 100 bis 5000 pro Stunde, bevorzugt 30 bis 2000 pro Stunde, geleitet.

[0032] Die Reaktion wird geeigneterweise bei einer Temperatur im Bereich von 150 bis 200°C durchgeführt, wobei in diesem Bereich die Eintrittstemperatur der Reaktantengase geeigneterweise etwa 160 bis 180°C ist und die Temperatur der aus jedem Reaktor austretenden Gase geeigneterweise 170 bis 200°C ist. Der Reaktionsdruck ist geeigneterweise mindestens 400 kPa, bevorzugt 500 bis 3000 kPa, bevorzugter etwa 1000 kPa, abhängig von den relativen Molverhältnissen von Olefin zu Säurereaktant und der Menge an verwendetem Wasser.

[0033] Die Reaktionsprodukte werden z. B. durch fraktionierte Destillation gewonnen. Die erzeugten Ester, unabhängig davon, ob einzeln oder als Mischung von Estern, können zu den entsprechenden Alkoholen oder zu einer Mischung von Alkoholen in relativ hoher Ausbeute und Reinheit hydrolysiert werden.

[0034] Das erfindungsgemäße Verfahren ist besonders geeignet zur Herstellung von Ethylacetat aus Ethylen und Essigsäure durch eine Additionsreaktion mit fakultativer Rückführung von Ethanol oder Diethylether, die sich gebildet haben.

[0035] Die vorliegende Erfindung wird unter Bezugnahme auf die folgenden Beispiele weiter erläutert:

Beispiele

[0036] In den Beispielen ist STY die Raumzeitausbeute gemessen in g EtAc/l Katalysator/h.

Katalysatorherstellung

[0037] Siliciumdioxidkörnchen (Qualität Grace 57, Oberfläche 310 m²/g, Schüttdichte 0,4 g/ml, Porenvolumen 1,03 ml/g, ca. 5 bis 8 mm, 9,3 kg, von W. R. Grace) wurden in einer Lösung von Silicowolframsäure bzw. Wolframkieselsäure [H₄SiW₁₂O₄₀·26 H₂O] (32 kg einer 26%igen G/G wässrigen Lösung) eingeweicht, um den Sili-

ciumdioxidträger mit dem Silicophosphorsäurekatalysator zu imprägnieren. Nach dieser Zeit wurde überschüssige Katalysatorlösung abgegossen. Die entstehenden mit Katalysator imprägnierten Trägerkörnchen wurden dann getrocknet unter Verwendung eines warmen Stickstoffstroms, was einen Katalysator mit einer Beladung von 140 g/l ergab.

Katalysatortest

[0038] Drei Reaktoren, die vorgesehen waren, um einen adiabatischen Betrieb zu simulieren, wurden mit Zwischenkühlern in Reihe gesetzt. Der Beschickungsstrom wurde in einem Verdampfer erhitzt und in den oberen Teil des ersten Reaktors bei 176°C und 1000 kPa Druck geleitet. Die aus dem oberen Reaktor austretenden Gase wurden gekühlt und in den zweiten Reaktor mit 172°C geleitet und die aus diesem zweiten Reaktor austretenden Gase wurden gekühlt und in einen dritten Reaktor mit 168°C geleitet. Die aus dem dritten Reaktor austretenden Gase wurden gekühlt und in einen Dampf-Flüssig-Separator bei 30°C geleitet. Der Dampfstrom aus dem Separator wurde komprimiert und in den Verdampfer zurückgeführt. Der Druck des flüssigen Stroms aus dem Separator wurde auf atmosphärischen Druck entspannt und Proben wurden mit Gaschromatographie analysiert. Die Beschickung des ersten Reaktors wurde aus frischen und rückgeführten Komponenten bereitet mit Ethylen (3690 g/h), Essigsäure (558 g/h), Wasser (147 g/h), Ethanol (EtOH, 6 g/h), Diethylether (28 g/h) und Ethylacetat (EtAc, 113 g/h). Die drei Reaktoren wurden mit 283 g, 430 g bzw. 554 g Silicowolframsäure als Katalysator, wie oben angeführt, beladen.

[0039] Nach dem anfänglichen Absetzen wurde die Katalysatoraktivität durch Gesamt-STY und Exotherme der drei Betten überwacht.

Beispiel 1 (Vergleich)

[0040] Für einen Zeitraum von 200 bis 400 Stunden enthielt die Beschickung aus frischer Säure/Wasser 2,9 ppm Calcium. Die Katalysatordeaktivierung, insbesondere des oberen Betts, wurde beobachtet, wie in der Tabelle unten ausgeführt.

Zeit in Betrieb (h)	Gesamt-STY (g EtAc/l Kat/h)	Exotherme im oberen Bett (°C)
200	227	10,6
300	220	6,5
400	211	2,4

[0041] Nach diesem Zeitraum wurde das obere Bett des Katalysators entfernt und analysiert. Ein durchschnittlicher Calciumgehalt von 0,14% G/G wurde gefunden.

Beispiel 2

[0042] Das obere Bett wurde durch frischen Katalysator ersetzt und weitere 200 Stunden lang beobachtet. Die Beschickung aus frischer Säure/Wasser enthielt nun 0,6 ppm Calcium.

Zeit in Betrieb (h)	Gesamt-STY (g EtAc/l Kat/h)	Exotherme im oberen Bett (°C)
650	212	12,4
850	209	10,6

[0043] Wiederum deaktivierte der Katalysator, aber in einer wesentlich geringeren Rate als in Beispiel 1. Die Analyse des Katalysators ergab einen Calciumgehalt von < 0,01% G/G.

Beispiel 3

[0044] Dieses Beispiel zeigt die Entfernung von Metallionen aus dem Beschickungsstrom.

[0045] Ein Essigsäurestrom mit 78°C und 17 Gew.-% Wasser, 7 Gew.-% EtAc und 4 Gew.-% EtOH wurde durch ein 20 cm³ Purolite® CT145-Kationenharzbett mit einer Strömungsrate von 190 ml/h geleitet. Die in dieses Harzbett eintretende Flüssigkeit enthielt Übergangsmetalle, die die Gegenwart von Korrosionsmetallen in Konzentrationen von 40 ppm Eisen, 10 ppm Nickel und 10 ppm Chrom nachahmten.

[0046] Dieses Bett entfernte diese Korrosionsmetalle auf eine Konzentration von weniger als 0,1 ppm (Nachweisgrenze der Analyse-methode) und behandelte 11 kg Beschickung vor der Regeneration.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von niedrigen aliphatischen Estern, das umfasst, dass ein Olefin ausgewählt aus Ethylen und Propylen mit einer gesättigten aliphatischen C₁-C₄-Monocarbonsäure in der Dampfphase in Gegenwart eines Heteropolysäurekatalysators umgesetzt wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass a) die Reaktion in einer Mehrzahl von Reaktoren, die in Reihe geschaltet sind, durchgeführt wird und b) die Beschickung im Wesentlichen von metallischen oder Metallverbindungsverunreinigungen freigemacht wird, so dass die Beschickung nicht mehr als 0,1 ppm Metalle und/oder Metallverbindungen aufweist, bevor sie mit dem Heteropolysäurekatalysator in Kontakt gebracht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Beschickung weniger als 0,01 ppm Metalle und/oder Metallverbindungen aufweist, bevor sie mit dem Heteropolysäurekatalysator in Kontakt gebracht wird.

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Beschickung im Wesentlichen von metallischen oder Metallverbindungsverunreinigungen freigemacht wird, die durch Korrosion der Anlage entstehen oder die aus Wasser oder Essigsäure-reaktanten, die in der Reaktion verwendet werden, stammen.

4. Verfahren nach Anspruch 3, wobei die metallischen oder Metallverbindungsverunreinigungen, die durch Korrosion der Anlage entstehen, Eisen, Chrom, Nickel und/oder Molybdän umfassen.

5. Verfahren nach Anspruch 3 oder Anspruch 4, wobei die metallischen oder Metallverbindungsverunreinigungen, die aus Wasser oder Essigsäure-reaktant stammen, die in der Reaktion verwendet werden, Natrium, Kalium und/oder Calcium umfassen.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die metallischen oder Metallverbindungsverunreinigungen aus der Beschickung für den Reaktor entfernt werden unter Verwendung eines Schutzbetts und/oder eines Verdampfers.

7. Verfahren nach Anspruch 6, wobei das Schutzbett in Form eines Ionenaustauschharzes ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei das Schutzbett amorphe Aluminosilicate, Tone, Zeolithe, Aluminophosphate, Silicoaluminophosphate, Metallaluminophosphate oder Heteropolysäuren auf einem Träger aufweist.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, wobei die metallischen oder Metallverbindungsverunreinigungen aus der Beschickung für den Reaktor entfernt werden unter Verwendung eines Verdampfers, bei dem Entneblerkissen und/oder eine Nachlaufentnahme im unteren Teil des Verdampfers angewendet werden, um jegliche Verunreinigungen zu entfernen.

10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei frische Säure in den Verdampfer eingeleitet wird, um die metallischen oder Metallverbindungsverunreinigungen auszuwaschen.

11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Olefin Ethylen ist.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Molverhältnis von Olefin zu Monocarbonsäure in den Reaktantengasen, die dem ersten Reaktor zugeführt werden, im Bereich von 1 : 1 bis 18 : 1 liegt.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Mehrzahl von Reaktoren, die in Reihe geschaltet sind, in Form eines langen Reaktors vorliegt, der eine Mehrzahl von Katalysatorbetten hat, die in Reihe geschaltet sind.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen