



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C07C 41/00, 43/00	A2	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/12165 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 26. März 1998 (26.03.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/04704 (22) Internationales Anmeldedatum: 29. August 1997 (29.08.97) (30) Prioritätsdaten: 196 37 892.3 17. September 1996 (17.09.96) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67059 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): KANAND, Jürgen [DE/DE]; Altenbacher Strasse 19, D-67098 Bad Dürkheim (DE). RÖPER, Michael [DE/DE]; Pegauer Strasse 10, D-67157 Wachenheim (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67059 Ludwigshafen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.</i>
(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING ALKOXYBUTENES (54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALKOXYBUTENEN (57) Abstract In a process for producing alkoxybutenes, 1,3-butadiene or a butadiene-containing hydrocarbon mixture is reacted with an alcohol of formula ROH (I) at an increased temperature and pressure in the presence of a Brönsted acid, yielding a mixture of addition products of formulas (II) and (III), in which the radical R is a C₂-C₂₀ alkyl, alkenyl, cycloalkyl or cycloalkenyl group substituted or not with 1 to 2 C₁-C₁₀ alkoxy or hydroxy groups, or is a C₂-C₁₀ aryl or C₇-C₁₁ aralkyl group or a methyl group. The disclosed improvement consists in that the reaction is carried out in the presence of water. (57) Zusammenfassung Verfahren zur Herstellung von Alkoxybutenen, bei dem 1,3-Butadien oder ein Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch mit einem Alkohol der Formel (I), ROH, bei erhöhter Temperatur und bei erhöhtem Druck in Gegenwart einer Brönsted-Säure zu einem Gemisch der Addukte der Formeln (II) und (III) umgesetzt wird, in der der Rest R eine unsubstituierte oder mit 1 bis 2 C₁- bis C₁₀-Alkoxy- oder Hydroxygruppen substituierte C₂- bis C₂₀-Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl- oder Cycloalkenyl- oder eine C₂- bis C₁₀-Aryl- oder eine C₇- bis C₁₁-Aralkylgruppe oder die Methylgruppe ist, wobei die Verbesserung darin besteht, daß man die Reaktion in Gegenwart von Wasser durchführt.		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Verfahren zur Herstellung von Alkoxybutenen

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Alkoxybutenen durch Addition von Alkoholen an Butadien in Gegenwart von Wasser.

- 10 1-Alkoxybut-2-ene sind gesuchte Zwischenprodukte z.B. für die Herstellung von n-Butyraldehyd und n-Butanol gemäß dem in WO 95-19 334 beschriebenen Verfahren.

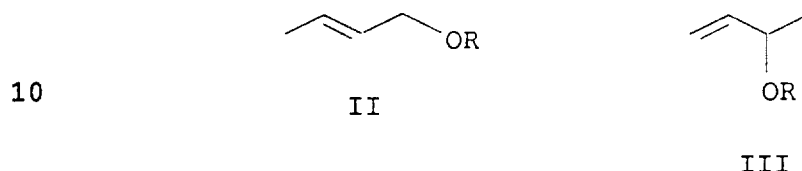
- Es ist aus US 2 922 822 und DE-A 25 50 902 bekannt, daß Alkohole
15 in flüssiger Phase mit 1,3-Butadien in Gegenwart von sauren Ionenaustauschern zu den entsprechenden ungesättigten Ethern reagieren. In US 2 922 822 wird diese Umsetzung in Gegenwart eines großen Überschusses an Methanol durchgeführt, was zu einer erhöhten Bildung des unerwünschten Dimethylethers führt. Gemäß dem
20 Verfahren von DE-A 25 50 902 entsteht bei dieser Umsetzung Vinylcyclohexen als Hauptprodukt. Gemäß EP-A 25 240 wird die Addition von Alkoholen an 1,3-Butadien vorteilhaft in Gegenwart eines polaren, aprotischen Lösungsmittels vorgenommen, das dann wieder abdestilliert werden muß. Gemäß GB-A 943 160 wird die Addition
25 von Alkoholen mit Brönsted-Säuren in Gegenwart von Kupfersalzen durchgeführt. Vor allem in WO 95-19 334 wird die Addition von Alkoholen an Butadien oder Butadien enthaltende Gemische mit bereits guten Ausbeuten eingehend beschrieben. (Dort ist auch beschrieben, wie man durch Isomerisierung von 3-Alkoxybut-1-enen
30 allein die 1-Alkoxybut-2-ene herstellen kann.)

- Dennoch bilden sich immer eine Vielzahl von Dimeren oder oligomeren Derivaten des Butadiens oder Dialkylether, für die es praktisch keine Verwendung gibt oder die nur in so geringen Mengen
35 Anwendung finden, daß der größte Teil dieser als Zwangsanfall in einem großtechnischen Verfahren entstehenden Nebenprodukte entsorgt werden müßte.

- Der vorliegenden Erfindung lag somit die Aufgabe zugrunde, eine
40 weitere Verbesserung des Verfahrens zur Herstellung von Alkoxybutenen durch Addition von Alkoholen an Butadien zu finden, die es ermöglicht, diese Produkte mit gesteigerter Selektivität und Ausbeute herzustellen.

- 45 Diese Aufgabe wurde gelöst mit einem Verfahren zur Herstellung von Alkoxybutenen, bei dem 1,3-Butadien oder ein Butadienhaltiges Kohlenwasserstoffgemisch mit einem Alkohol der Formel ROH I

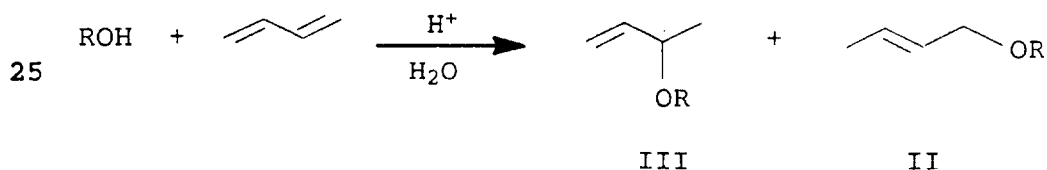
bei erhöhter Temperatur und bei erhöhtem Druck in Gegenwart einer Brönsted-Säure zu einem Gemisch der Addukte der Formeln II und III umgesetzt wird, in der der Rest R eine unsubstituierte oder mit 1 bis 2 C₁-bis C₁₀-Alkoxy- oder Hydroxygruppen substituierte C₂-bis C₂₀-Alkyl- oder Alkenyl-, Cycloalkyl-, Cycloalkenyl, eine C₆- bis C₁₀-Aryl- oder eine C₇- bis C₁₁-Aralkylgruppe oder die Methylgruppe ist,



wobei die Verbesserung darin besteht, daß man die Reaktion in Gegenwart von Wasser z.B. bis zu 20 Gew.-% Wasser, bezogen auf das flüssige Reaktionsgemisch, durchführt.

Im folgenden wird das erfindungsgemäße Verfahren näher erläutert:

20 In der Reaktion wird 1,3-Butadien oder ein Butadien-haltiges Kohlenwasserstoffgemisch in Gegenwart von Wasser und einer Brönsted-Säure mit dem Alkohol ROH I gemäß der Gleichung



zum 1,4-Addukt der Formel II und dem 1,2-Addukt der Formel III umgesetzt. Im entstandenen 1,4-Addukt II kann die Doppelbindung sowohl in der cis- als auch trans-Form vorliegen. Die Addukte II und III entstehen dabei je nach Reaktionsbedingungen und angewandtem Katalysator im allgemeinen in einem Molverhältnis von 1:1 bis 1:3.

35 Die Art des in die Umsetzung eingesetzten Alkohols ROH I ist in der Regel für das Verfahren nicht kritisch. Es können sowohl primäre als auch sekundäre Alkohole verwendet werden, bevorzugt werden aber primäre Alkohole eingesetzt. Es können sowohl

40 aliphatische, cycloaliphatische, aromatische als auch araliphatische Alkohole benutzt werden, vorzugsweise finden aliphatische und araliphatische Alkohole Anwendung. Im allgemeinen werden Alkohole ROH I im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet, in denen der Rest R eine C₁- bis C₂₀-Alkyl-, C₂- bis C₁₀-Alkenyl-, z.B. die

45 But-2-enyl-, vorzugsweise eine C₁- bis C₄-Alkyl-, insbesondere die n-Butylgruppe, eine C₁- bis C₂₀-Cycloalkyl- oder Cycloalkenyl-, eine C₆- bis C₁₀-Aryl-, vorzugsweise die Phenylgruppe oder eine

C₇- bis C₁₁-Aralkyl-, vorzugsweise die Benzylgruppe ist. Die Reste R können gegebenenfalls mit Substituenten wie C₁- bis C₁₀-Alkoxy- und/oder Hydroxyl-Gruppen substituiert sein. Als Alkohole ROH I können somit auch Dirole oder Triole oder Alkoxyalkohole verwendet werden. Da diese Substituenten in der Regel keinen kritischen Einfluß auf die Umsetzung haben, werden vorzugsweise Alkohole ROH I mit unsubstituierten Resten R verwendet. Selbstverständlich können auch Alkohole mit einer höheren Anzahl an Kohlenstoffatomen eingesetzt werden. Da solche höheren Alkohole in der Regel teurer sind als niedrigere Alkohole, werden aus wirtschaftlichen Gründen vor allem niedrigere Alkanole und insbesondere Butanol bevorzugt verwendet.

Als Brönsted-Säuren zur Addition von Alkoholen ROH I an 1,3-Butadien oder Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen finden beispielsweise herkömmliche, nicht oxidierende Brönsted-Säuren, wie Halogenwasserstoffsäuren, z.B. Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Perchlorsäure, Flußsäure, Tetrafluoroborsäure, Methansulfonsäure oder Toluolsulfonsäure Verwendung, vorzugsweise werden aber feste Brönsted-Säuren, insbesondere organische Kationentauscher, eingesetzt.

Unter organischen Kationenaustauschern werden pulverförmige, gelartige oder makroporöse, polymere Polyelektrolyte verstanden, die Brönsted-acide funktionelle Gruppen, wie Sulfonsäure-, Phosphonsäure- oder Carboxylgruppen auf einer polymeren Matrix tragen, beispielsweise sulfonierte Phenol-Formaldehyd-Harze, sulfonierte Styrol-Divinylbenzol-Copolymere, sulfoniertes Polystyrol, Poly(perfluoralkylen)sulfonsäuren oder sulfonierte Kohlen. Diese Kationenaustauscher können in Form handelsüblicher Produkte eingesetzt werden, wie sie unter den Handelsnamen Amberlite®, Dowex®, Amberlyst®, Lewatit®, Wofatit®, Permutit®, Purolite® und Nafion® im Handel erhältlich sind. Zweckmäßigerweise kommen die Kationenaustauscher in ihrer protonierten Form, der sogenannten H⁺-Form zur Anwendung. Als geeignete organische Kationenaustauscher seien beispielhaft die Handelsprodukte Amberlite® 200, Amberlite® IR 120, Amberlite® IR 132 E, Lewatit® SC 102, Lewatit® SC 104, Lewatit® SC 108, Lewatit® SPC 108, Lewatit® SPC 112, Lewatit® SPC 118, Purolite® CT 175, Purolite® CT 171, Amberlyst® CSP 2 und Amberlyst® 15 genannt.

Diese werden vorzugsweise in einem Festbett angeordnet und von der flüssigen Reaktionsmischung in der Sumpf- oder Rieselfahrweise durchströmt. Das Katalysatorfestbett kann z.B. in Rohrreaktoren oder vorzugsweise in Reaktorkaskaden eingebaut werden. Es ist auch möglich, die Reaktanten gasförmig durch die Katalysatorschüttung zu leiten, bevorzugt wird in der flüssigen

Phase gearbeitet. Es versteht sich von selbst, daß die Addition des Alkohols ROH an 1,3-Butadien oder Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich durchgeführt werden kann.

5

Das Molverhältnis Alkohol/1,3-Butadien kann aus einem weiten Bereich gewählt werden. Im allgemeinen wird ein Molverhältnis Alkohol ROH/1,3-Butadien von 0,5:1 bis 5:1 vorzugsweise von 1:1 bis 2,5:1 und besonders bevorzugt von 1,5:1 bis 2,5:1 angewandt.

- 10 Die Umsetzung des Alkohols ROH I mit 1,3-Butadien oder Butadien-haltigen Kohlenwasserstoffgemischen wird im allgemeinen bei Temperaturen von 20 bis 150°C, vorzugsweise von 50 bis 120°C, insbesondere von 70 bis 110°C und bei einem Druck von im allgemeinen 1 bis 100 bar, vorzugsweise von 3 bis 50 bar, insbesondere von 5
15 bis 20 bar, vorgenommen. Die Anwendung eines höheren Drucks ist möglich. Die angewandte Reaktionstemperatur wird zweckmäßigerweise hinsichtlich des jeweils verwendeten Brönsted-Säure-Katalysators in einem Vorversuch optimiert.

- 20 Im allgemeinen wird das Alkohol ROH/1,3-Butadien-Gemisch mit einer Raumgeschwindigkeit von 0,01 bis 0,5 g/cm³·h, vorzugsweise von 0,02 bis 0,4 g/cm³·h und besonders bevorzugt von 0,02 bis 0,05 g/cm³·h durch das Katalysatorfestbett geleitet. Der Zusatz eines Lösungsmittels zum Reaktionsgemisch ist möglich, im allge-
25 meinen aber nicht erforderlich, da der eingesetzte Alkohol als auch die Addukte II und III auch als Lösungsmittel fungieren können. Die Verweilzeit des Alkohol ROH/1,3-Butadiengemisches im Reaktor beträgt im allgemeinen 1 bis 6 Stunden und ist in der Regel von der angewandten Reaktionstemperatur abhängig.

30

- Anstelle von reinem 1,3-Butadien können auch 1,3-Butadien-haltige Kohlenwasserstoffgemische als Rohstoff eingesetzt werden. Derartige Kohlenwasserstoffströme fallen beispielsweise als sogenannter C₄-Schnitt in Steamcrackern an. Zweckmäßigerweise werden diese
35 Kohlenwasserstoffströme vor ihrem Einsatz von gegebenenfalls darin enthaltenen acetylenischen oder allenischen Kohlenwasserstoffen durch deren partielle Hydrierung (Weissermel, Arpe: Industrielle Organische Chemie; 3. Auflage, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988) befreit. Die 1,3-Butadien-haltigen Kohlenwasser-
40 stoffströme können sodann in analoger Weise wie reines 1,3-Butadien eingetragen werden. Zweckmäßigerweise werden die in diesen Kohlenwasserstoffströmen enthaltenen gesättigten oder monoolefinischen Kohlenwasserstoffe, die bei der Umsetzung nicht reagiert haben, aus dem Reaktionsaustrag entfernt, beispielsweise mittels
45 eines Gas-Flüssigkeit-Abscheiders.

Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, daß bei Zusatz von Wasser eine Selektivitäts-, und damit auch zu einer Ausbeutesteigerung erzielt wird.

- 5 Zur Herstellung der Alkoxybutene wird der Reaktionsmischung Wasser in einem Gewichtsanteil im allgemeinen zwischen 20 Gew.-% und 0,0001 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 10 und 0,001 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 5 und 0,01 Gew.-% bezogen auf das flüssige Reaktionsgemisch zugesetzt. Bei der diskontinuierlichen
- 10 Betriebsweise kann das Wasser gemeinsam mit den anderen Reaktanten im Reaktor vorgelegt werden, es kann aber auch vorteilhaft sein, das Wasser erst nach dem Beginn der Umsetzung in den Reaktor zu dosieren. Welche dieser Verfahrensweisen letztlich gewählt wird, hängt vom jeweils verwendeten Katalysator und den
- 15 angewandten Druck- und Temperaturbedingungen ab. Zweckmäßigerweise wird die optimale Verfahrensweise für den jeweils verwendeten Katalysator in einem Vorversuch ermittelt. In analoger Weise kann bei der kontinuierlichen Ausgestaltung des Verfahrens, z.B. in einem Rohr- oder Kaskadenreaktor, das Wasser gemeinsam mit den
- 20 übrigen Reaktanten in den Reaktor geleitet oder aber erst nach einer gewissen Verweilzeit der Reaktanten im Reaktor, über einen separaten Einlaß in den Reaktor dosiert werden. In einer weiteren Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens kann das Wasser anstatt über eine Zudosierung in das Reaktionsgemisch auch über
- 25 die Verwendung von wasserfeuchten Ionenaustauschern in das Reaktionsgemisch eingetragen werden und der Wasseranteil wenn nötig, durch Zudosierung von frischem Wasser oder Entfernung einer bestimmten Wassermenge erhöht bzw. erniedrigt werden.

30 Beispiele

Beispiel 1 (Reaktion ohne Wasser)

- Ein 0,3 l Rührautoklav wurde mit 65,7 g (0,89 mol) n-Butanol und
- 35 mit 15,0 g Purolite® CT 175 in der H⁺-Form, der vorher mit Wasser und Aceton gewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet worden war, befüllt. Anschließend wurden 33,2 g (0,61 mol) 1,3-Butadien in den Reaktor gepreßt. Nach 10 h Reaktionszeit bei einer Temperatur von 90°C und 9 bar Druck wurde bei einem Umsatz von
- 40 73 % eine Selektivität von 40,8 % an 3-Butoxybut-1-en, 40,9 % an 1-Butoxybut-2-en, 11,7 % an Butoxyoctadienen und 3,4 % an Dibutylether erhalten, das ist eine Gesamtausbeute an Alkoxybutenen von 59,6 %.

Beispiel 2 (Reaktion in Gegenwart von Wasser)

Ein 0,3 l Rührautoklav wurde mit 65,7 g (0,89 mol) n-Butanol, 1,2 g Wasser und mit 15,0 g Purolite® CT 175 in der H⁺-Form, der
5 vorher mit Wasser und Aceton gewaschen und im Stickstoffstrom
getrocknet worden war, befüllt. Anschließend wurden 38,0 g
(0,70 mol) 1,3-Butadien in den Reaktor gepreßt. (Die von Beispiel
1 abweichende Menge Butadien ist zufällig, da beim Aufpressen
keine exakte Dosierung möglich ist. Die geringfügig andere Menge
10 beeinflußt die Ausbeute nicht.) Nach 10 h Reaktionszeit bei einer
Temperatur von 90°C und 9 bar Druck wurde bei einem Umsatz von
71 % eine Selektivität von 45,2 % an 3-Butoxybut-1-en, 42,5 % an
1-Butoxybut-2-en, 5,9% an Butoxyoctadienen und 1,1 % an Dibutyl-
ether erhalten, das ist eine Gesamtausbeute an Dialkoxybutenen
15 von 62,3 %.

20

25

30

35

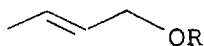
40

45

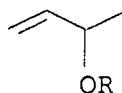
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Alkoxybutenen, durch Umsetzung
5 von 1,3-Butadien oder eines Butadien-haltigen Kohlenwasser-
stoffgemisches mit einem Alkohol der Formel ROH I bei
erhöhter Temperatur und bei erhöhtem Druck in Gegenwart einer
Brönsted-Säure zu einem Gemisch der Addukte der Formeln II
und III

10



II



III

15

- in der der Rest R eine unsubstituierte oder mit 1 bis 2 C₁-
bis C₁₀-Alkoxy- oder Hydroxygruppen substituierte C₂- bis C₂₀-
Alkyl-, Alkenyl-, Cycloalkyl oder Cycloalkenyl oder eine C₂-
bis C₁₀-Aryl- oder eine C₇- bis C₁₁-Aralkylgruppe oder die
20 Methylgruppe ist, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reak-
tion in Gegenwart von Wasser durchführt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
25 die Umsetzung in Gegenwart von bis zu 20 Gew.-% Wasser,
bezogen auf das flüssige Reaktionsgemisch, vornimmt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
30 die Umsetzung in Gegenwart von 0,001 bis 10 Gew.-% Wasser,
bezogen auf das flüssige Reaktionsgemisch, vornimmt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
die Umsetzung in Gegenwart von 0,01 bis 5 Gew.-% Wasser,
bezogen auf das flüssige Reaktionsgemisch, vornimmt.

- 35 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
als Alkohol ROH I n-Butanol verwendet.

40

45