

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
10. April 2014 (10.04.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/053363 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 1/20 (2006.01) *B01J 21/02* (2006.01)
C07C 1/24 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2013/069846

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. September 2013 (24.09.2013)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102012217924.0 1. Oktober 2012 (01.10.2012) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **EVONIK DEGUSSA GMBH** [DE/DE]; Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE). **EVONIK INDUSTRIES AG** [DE/DE]; Rellinghauser Straße 1-11, 45128 Essen (DE).

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder (nur für US): **NAU, Asli** [DE/DE]; Im Kühlen Grunde 87, 58300 Wetter (Ruhr) (DE). **ZANTHOFF, Horst-Werner** [DE/DE]; Luxemburger Allee 93, 45481 Mülheim a.d. Ruhr (DE). **GEILEN, Frank** [DE/DE]; Weseler Str. 55 A, 45721 Haltern am See (DE). **QUANDT, Thomas** [DE/DE]; Hochfeldstr. 38, 45772 Marl (DE). **MASCHMEYER, Dietrich** [DE/DE]; Wickingstr. 5 a, 45657 Recklinghausen (DE). **WINTERBERG, Markus** [DE/DE]; Brucknerstr. 26, 45711 Datteln (DE). **PEITZ, Stephan** [DE/DE]; Ludwigstr. 40a, 45739 Oer-Erkenschwick (DE). **BUKOHL, Reiner** [DE/DE]; Sauerlandstr. 31, 45770

Marl (DE). **BÖING, Christian** [DE/DE]; Deutz-Kalker Str. 35, 50679 Köln (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: DECOMPOSITION OF ETHERS AND ALCOHOLS USING BORON ZEOLITES

(54) Bezeichnung : SPALTUNG VON ETHERN UND ALKOHOLEN UNTER VERWENDUNG VON BOR-ZEOLITHEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for decomposing ethers and a method for decomposing alcohols, characterized in that the method is carried out on a catalyst containing a boron silicate which has a zeolite structure of the MFI framework type.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft Verfahren zur Spaltung von Ethern bzw. Alkoholen, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass es an einem Katalysator durchgeführt wird, der ein Bor-Silicat zeolithischer Struktur des Typs MFI enthält.

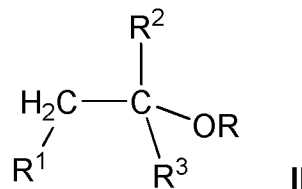


WO 2014/053363 A1

Spaltung von Ethern und Alkoholen unter Verwendung von Bor-Zeolithen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Spaltung von Alkyl-*tert.*-alkylethern in Gegenwart eines heterogenen Katalysators, welcher mindestens ein Bor-haltiges Silicat zeolithischer Struktur enthält. Ferner betrifft die Erfindung ein analoges Verfahren zur Spaltung von *tert.*-Alkylalkoholen.

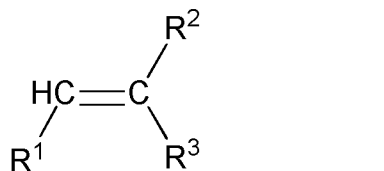
Alkyl-*tert.*-alkylether (ATAE) sind Verbindungen der Formel II



wobei der Rest R für einen Alkylrest mit 1 oder 2 Kohlenstoffatom(en) steht, der Rest R¹ für H, Methyl- oder Ethylrest steht und die Reste R² und R³ für Methyl- oder Ethylreste stehen, wobei die Reste R² und R³ gleich oder unterschiedlich sein können.

Wichtige Vertreter der Substanzklasse der ATAЕ sind Methyl- *tert.*-butylether (MTBE), Ethyl-*tert.*-butylether (ETBE) und *tert.*-Amyl-methylether (TAME).

Olefine, auch Alkene genannt, sind ungesättigte Kohlenwasserstoffe der Formel I



wobei der Rest R für einen Alkylrest mit 1 oder 2 Kohlenstoffatom(en) steht, der Rest R¹ für H, Methyl- oder Ethylrest steht und die Reste R² und R³ für Methyl- oder Ethylreste stehen, wobei die Reste R² und R³ gleich oder unterschiedlich sein können.

Isobuten ist ein Olefin im Sinne dieser Definition.

Alkohol im Sinne der Erfindung ist eine Verbindung der Formel III

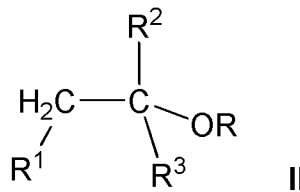
- 2 -

R-OH III

wobei der Rest R für einen Alkylrest mit 1 oder 2 Kohlenstoffatom(en) steht.

Als Alkohol beispielhaft zu nennen sind Methanol und Ethanol.

Tert.-Alkylalkohole (TAO) sind Verbindungen der Formel II



wobei der Rest R für H steht, der Rest R¹ für H, Methyl- oder Ethylrest steht und die Reste R² und R³ für Methyl- oder Ethylreste stehen, wobei die Reste R² und R³ gleich oder unterschiedlich sein können.

Wichtiger Vertreter der Substanzklasse TAO ist tert.-Butanol (TBA).

- 10 Das Olefin Isobuten ist ein wertvoller Ausgangsstoff für die Herstellung einer Vielzahl organischer Verbindungen in der chemischen Industrie. Es wird für die Herstellung von Butylkautschuken in der Reifenindustrie eingesetzt sowie zur Gewinnung von Polyisobuten, einem Vorprodukt für unter anderem Schmierstoff- und Kraftstoffadditive sowie für Kleb- und Dichtstoffe. Außerdem wird Isobuten als Alkylierungsmittel,
- 15 insbesondere zur Synthese von tertiären Butylaromaten und als Zwischenprodukt für die Erzeugung von Peroxiden eingesetzt. Darüber hinaus kann Isobuten als Vorstufe für Methacrylsäure und deren Ester verwendet werden. Als Beispiel ist hier Methylmethacrylat zu nennen, welches zur Herstellung von Plexiglas® verwendet wird. Weitere Produkte aus Isobuten sind verzweigte C₅-Aldehyde, -Carbonsäuren, -Alkohole
- 20 und C₅-Olefine. Isobuten stellt damit eine hohe Wertschöpfung mit einer steigenden Nachfrage auf dem Weltmarkt dar. Ausschlaggebend für viele Anwendungen ist die chemische Reinheit des Isobutens; hier sind Reinheiten von bis zu 99.9 % gefordert.

Der Rohstoff Isobuten fällt in Leichtbenzinfractionen, den C₄-Fraktionen aus den FCC-Einheiten oder aus den Steamcrackern der Raffinerien an und liegt somit in einer Mischung mit anderen Alkenen und gesättigten Kohlenwasserstoffen mit gleicher Kohlenstoffatomzahl vor. Bei der Aufarbeitung des C₄-Schnitts wird in einer ersten Stufe das Butadien, das ca. 50 % der C₄-Fraktion ausmacht, durch Extraktivrektifikation abgetrennt oder durch Selektivhydrierung zu linearen Butenen umgesetzt. Das verbleibende Gemisch, das so genannte Raffinat 1, besteht aus bis zu 50 % Isobuten. Weitere wesentliche Komponenten des Raffinat 1 sind n-Butan, Isobutan, 1-Buten, 2-Buten. Aufgrund der nahezu identischen physikalischen Eigenschaften von Isobuten und 1-Buten, ist eine wirtschaftliche Abtrennung des Isobutens durch Destillations- oder Extraktionsverfahren nicht möglich.

Eine Alternative zu den physikalischen Trennverfahren ist die Derivatisierung des Isobutens, da es eine höhere Reaktionsfähigkeit besitzt als die restlichen C₄-Komponenten. Voraussetzung ist, dass die Derivate leicht vom Raffinat 1 abzutrennen sind und anschließend wieder in das gewünschte Produkt Isobuten und das Derivatisierungsmittel gespalten werden können. Wichtige Verfahren sind hier die Reaktionen mit Wasser zu *tert*-Butanol und mit Methanol zu MTBE. Nach dem Hüls-Prozess wird die MTBE-Synthese in der Flüssigphase säurekatalysiert bei Temperaturen unter 100 °C durchgeführt. Ionenaustauscher, wie sulfonierte Copolymere von Styrol und Divinylbenzol kommen hierbei als heterogener Katalysator zum Einsatz. Im Anschluss an die Synthese kann in einem nächsten Prozessschritt MTBE aus dem C₄-Schnitt aufgrund der großen Unterschiede in den Siedetemperaturen destillativ leicht abgetrennt und anschließend selektiv in die Produkte Isobuten und Methanol zurück gespalten werden. Das Koppelprodukt Methanol kann im Kreislauf zurück in die MTBE-Synthese geführt werden. Die bestehenden Anlagen zur C₄-Aufbereitung und zur MTBE-Synthese können damit um den Prozessschritt der MTBE-Spaltung erweitert werden.

- 4 -

Eine analoge Prozessführung ist bei der Derivatisierung mit Wasser zu tert.-Butanol möglich. Bei der Spaltung von TAO tritt anstelle des Alkohols gemäß Formel III Wasser (H_2O) als Koppelprodukt auf.

Die Spaltungen von ATAE oder TAO sind endotherme Gleichgewichtsreaktionen. Das thermodynamische Gleichgewicht verschiebt sich somit mit steigender Temperatur in Richtung der Spaltprodukte. Eine Druckerhöhung bewirkt eine Verschiebung des chemischen Gleichgewichts in Richtung des Edukts. Die Spaltung kann sowohl homogen in der Flüssigphase als auch heterogen katalysiert in der Gasphase durchgeführt werden. Aufgrund der geringen Beständigkeit der Homogenkatalysatoren und der niedrigeren Gleichgewichtsumsätze in der Flüssigphase, wird die Gasphasenspaltung von an sauren Feststoffkatalysatoren vorgezogen. Bei einer Gasphasenreaktion bei Atmosphärendruck wird bereits oberhalb von 160 °C ein Gleichgewichtsumsatz von etwa 95 % erreicht.

Im technischen Betrieb wird ein Absolutdruck von 7 bar, somit oberhalb der Dampfdrücke der zu erwartenden Komponenten im Reaktionsmedium, angestrebt, um im Downstream-Processing Kosten für die Kompression der Gase einzusparen und gleichzeitig eine Kondensation mit Kühlwasser realisieren zu können. Die Spaltung sowohl von MTBE als auch von TBA findet in Anwesenheit eines sauren Katalysators statt. In der Literatur wird die Anwendbarkeit von amorphen und kristallinen Alumosilikaten sowie von Metallsulfaten auf Silizium bzw. Aluminium, geträgerter Phosphorsäure und von Ionenaustauscherharzen berichtet. Der genaue Mechanismus der säurekatalysierten Spaltung von MTBE bzw. TBA wurde jedoch in der Literatur bisher nicht aufgezeigt.

Aufgrund der hohen Reaktionstemperaturen der heterogen katalysierten Gasphasenspaltung, entstehen neben Isobuten und Methanol bzw. Wasser einige unerwünschte Nebenprodukte. Die Dehydratisierung von Methanol führt im Falle der Spaltung von Methyl-tert.-Alkylethern zum unerwünschten Folgeprodukt Dimethylether (DME). Isobuten dimerisiert zu den Oligomeren 2,4,4 Trimethyl-1-penten (TMP-1) und

2,4,4 Trimethyl-2-penten (TMP-2). Je nach Katalysatorsystem sind weitere Oligomerisierungsreaktionen, wie z.B. die Bildung von Trimeren, nicht auszuschließen. Außerdem ist die Gleichgewichtsreaktion des Isobutens mit Wasser zu *tert*-Butanol (TBA) zu erwarten. Weiterhin ist nicht auszuschließen, dass MTBE mit Wasser direkt zu TBA und Methanol reagiert.

Aufgrund der hohen Anforderungen an die Reinheit des Isobutens für Folgeanwendungen ist die Bildung der vorgenannten unerwünschten Nebenprodukte möglichst zu unterdrücken. Der Fokus liegt hier hauptsächlich in dem Ziel die Folgereaktion von Isobuten zu den Oligomeren und die Dehydratisierung von Methanol zu Dimethylether zu minimieren, da die Nebenproduktbildung zum einen maßgeblich die Kosten der Aufreinigung festlegt und zum anderen die Ausbeute bezüglich der Produkte Isobuten und Methanol verringert. Der Katalysator, der für die Spaltung von MTBE oder TBA eingesetzt wird, spielt bei der Bildung der unerwünschten Komponenten eine entscheidende Rolle.

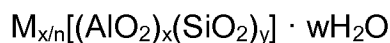
Eine Vielzahl von Katalysatoren mit aziden Eigenschaften sind in der Literatur für die Gasphasenspaltung beschrieben. Mehrere Patente beanspruchen Sulfonsäuren als Katalysator für die Etherspaltung und garantieren Selektivitäten bzgl. der Hauptkomponenten Isobuten und Methanol von bis zu 89.3 % beziehungsweise 97.8 % bei Umsätzen von bis zu 55 %. Allerdings ist festzustellen, dass der Einsatz stark saurer Katalysatoren, wie Sulfonsäuren und Phosphorsäuren, zu einem Einbruch der Isobuten-Selektivitäten führt.

Amorphe beziehungsweise kristalline Alumosilicate sowie modifizierte Alumosilicate sind Gegenstand zahlreicher Veröffentlichungen. Bei Einsatz von Alumosilicaten werden üblicherweise Reaktionstemperaturen von 150 bis 300 °C und Drücke von 1 bis 7 bar gefahren. Viele Patente beanspruchen amorphe oder auch kristalline Alumosilicate, die einen Anteil von 0.1 bis zu 80 % Aluminium aufweisen und erreichen damit bei Umsätzen von 98 % Selektivitäten bezüglich Isobuten beziehungsweise Methanol von bis zu 99.8 % beziehungsweise 99.2 %.

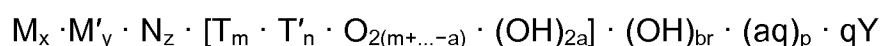
Darüber hinaus sind neben den Alumosilicaten Metalloxide mittelstark elektronegativer Elemente, wie Magnesium, Titan, Vanadium, Chrom, Eisen, Kobalt, Mangan, Nickel, Zirkonium und Bor, für die Etherspaltung patentiert. Weiterhin kann eine Dotierung der Alumosilikate mit den genannten Metalloxiden zur Beeinflussung der Azidität des Katalysators vorgenommen werden.

Es wird deutlich, dass alle Katalysatorsysteme hohe Aktivitäten (über 70 %) bezüglich der Spaltung von MTBE aufweisen. Bei Vergleich der Selektivitäten bzgl. Isobuten und Methanol sind Unterschiede unter den Materialien festzustellen. Hierbei ist kein direkter Zusammenhang zur Zusammensetzung, zusätzlichen Dotierung oder Oberflächenbeschaffenheit der Feststoffe zu erkennen.

Zeolithe sind hydratisierte kristalline Alumosilicate mit einem dreidimensionalen Anionengerüst aus $[\text{SiO}_4]$ und $[\text{AlO}_4]$ -Tetraedern, die durch Sauerstoffatome miteinander verbunden sind. Das Zeolithgerüst bildet meist eine hochgeordnete Kristallstruktur aus Kanälen und Hohlräumen aus. Zur Ladungskompensation der anionischen Gerüstladung dienen Kationen, die ausgetauscht bzw. reversibel entfernt werden können. Die chemische Zusammensetzung der Elementarzelle wird mit der folgenden allgemeinen Formel angegeben:



wobei n die Wertigkeit des Kations M bezeichnet und w die Zahl der Wassermoleküle pro Elementarzelle ist. Für das Si/Al-Verhältnis gilt: $y/x \geq 1$. Die isomorphe Substitution von Aluminium bzw. Silicium durch andere netzwerkbildende Elemente führt zu variantenreichen und vielfältigen zeolith-analogen Materialien. Unter Berücksichtigung der Substitutionsmöglichkeiten ergibt sich folgende Formel für Zeolithe und zeolith-analoge Materialien:



$T = \text{Al, B, Be, Ga, P, Si, Ti, V}$ usw.

- 7 -

M und M' stehen für austauschbare bzw. nicht austauschbare Kationen, N steht für nichtmetallische Kationen, $(aq)_p$ für stark gebundenes Wasser, qY für Sorbatmoleküle, die auch Wasser einschließen und $(OH)_{2a}$ für Hydroxylgruppen an Netzwerkbruchstellen. Findet der Ladungsausgleich durch Protonen statt, so liegen
5 protonenausgetauschte Zeolithe vor, die je nach Zeolitheigenschaften schwach bis starke Aziditäten aufweisen. Diese Eigenschaft und das definierte Porensystem mit einer großen spezifischen Oberfläche (mehrere $100 \text{ m}^2/\text{g}$) prädestinieren Zeolithe als Katalysatoren für sauer katalysierte, formselektive, heterogene Umsetzungen. Die Dimension dieser Porenöffnungen, die in der Größenordnung von
10 Moleküldurchmessern liegen, bedingt die besondere Eignung der Zeolithe als selektive Adsorbentien, wofür sich der Ausdruck „Molekularsiebe“ etabliert hat.

Für die natürlichen Zeolithe und zeolithartigen Substanzen wurde von der IZA im „*Atlas of Zeolite Structure Types*“ eine Nomenklatur, basierend auf der Topologie des Wirtsgüsters, vorgeschlagen und von der IUPAC genehmigt. So werden die meisten
15 synthetischen Zeolithe durch die Kombination eines dreibuchstabigen Struktur-Codes benannt. Als Beispiele seien die Struktur-Typen SOD (Sodalith), LTA (Zeolith A), MFI (Pentasil Zeolith), FAU (Zeolith X, Zeolith Y, Faujasit), BEA (Zeolith Beta) und MOR (Mordenit) genannt.

Zeolithe vom Struktur-Typ MFI sind sog. „mittelporige“ Zeolithe. Ein Vorteil dieses
20 Struktur-Typs ist die im Vergleich zu den „engporigen“ Struktur-Typen (SOD, LTA) und „weitporigen“ Strukturtypen (FAU, BEA, MOR) einheitliche Kanalstruktur. Der Struktur-Typ MFI gehört zur Reihe der kristallinen, mikroporösen Alumosilikate und ist in seiner Erscheinung ein außerordentlich formselektiver und temperaturstabiler, jedoch auch ein hochazider Zeolith. Der Einsatz stark saurer Zeolithe als Katalysatoren für die MTBE-
25 Spaltung kann jedoch, wie bereits ausgeführt, zu einem Einbruch der Isobuten-Selektivitäten führen.

Im Stand der Technik finden sich einige wenige Nachweise für die Verwendung von Bor-Zeolithen als Katalysator in der Spaltung von ATAE oder speziell MTBE:

- 8 -

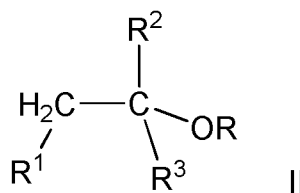
So beschreibt DE2953858C2 den Einsatz von „Boraliten“ als Katalysatoren in der MTBE-Spaltung. Bei diesen Boraliten handelt es sich um Doppeloxyde des Siliciums und des Bors mit poröser kristalliner Struktur, die mit Bor modifizierte Kieselsäuren darstellen und eine zeolithische Struktur besitzen. Es fehlen Angaben zum Struktur-Typ dieser Boralite. Die Herstellung erfolgt unter hydrothermalen Bedingungen bei einem pH-Wert von 9 bis 14.

Aus EP0284677A1 ist ein Verfahren zur Herstellung eines Katalysators zur Spaltung von Stickstoff-haltigem Öl wie Schiefer-Öl bekannt, der auf einem Bor-haltigen kristallinen Material von zeolithischer Struktur basiert. Als mögliche Zeolith-Strukturen sind ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, Beta und Nu-1 genannt. Die Herstellung erfolgt im basischen Milieu. Die Eignung dieser Katalysatoren zur MTBE- oder TBA-Spaltung wird nicht geschildert.

Im Lichte dieses Standes der Technik liegt der Erfindung die Aufgabe zu Grunde ein Verfahren zur Spaltung von ATBE bzw. TAO anzugeben, welches neben einer hochaktiven Spaltung des Ethers gleichzeitig hohe Selektivitäten zu den Hauptprodukten Olefin und Alkohol bzw. Wasser gewährleistet.

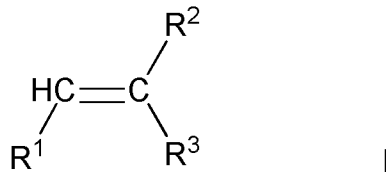
Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Etherspaltung nach Anspruch 1 gelöst. Eine analoge Lösung zur Spaltung von Alkohol ist in Anspruch 16 niedergelegt.

Gemeinsamer Gegenstand der Erfindung ist mithin ein Verfahren zur Spaltung eines Alkyl-tert.-alkylethers bzw. von tert.-Alkylalkohols der Formel II



- 9 -

in ein Olefin der Formel I



5 und einen Alkohol der Formel III



bzw. in Wasser,

wobei in den Formeln I bis III der Rest R für einen Alkylrest mit 1 oder 2 Kohlenstoffatom(en) bzw. für H steht, der Rest R¹ für H, Methyl- oder Ethylrest steht
 10 und die Reste R² und R³ für Methyl- oder Ethylreste stehen, wobei die Reste R² und R³ gleich oder unterschiedlich sein können,

welches in Gegenwart eines heterogenen Katalysators durchgeführt wird, der mindestens ein Bor-haltiges Silicat zeolithischer Struktur des Typs MFI enthält.

Erfindungswesentlich ist der Einsatz Bor-haltiger Silicate zeolithischer Struktur vom
 15 Typs MFI als Katalysator.

Silicate sind die Salze und Ester der Orthokieselsäure Si(OH)₄ und deren Kondensationsprodukte. Ein „Bor-haltiges Silicat“ (kurz: „Bor-Silicat“) im Sinne dieser Erfindung ist ein Silicat, welches Bor in oxidischer Form enthält. Unter „zeolithischer Struktur“ ist eine Morphologie entsprechend der Zeolithe zu verstehen. Synonym wird
 20 der Begriff „zeolith-analog“ gebraucht. Der geläufigen Definition nach gehören Zeolithe zu der Gruppe der Alumosilicate, also der Silicate, die Aluminium in oxidischer Form enthalten. Da die hier beschriebenen Bor-Silicate hinsichtlich ihrer Morphologie den

Zeolithen entsprechen, werden sie im Folgenden auch kurz als „Bor-Zeolithe“ bezeichnet. Die Verwendung des Begriffes „Bor-Zeolith“ bedeutet aber nicht, dass dieses Material zwangsläufig Aluminium enthalten muss. Bevorzugt sind erfindungsgemäße Bor-Zeolithe – von Verunreinigungen oder Spurenbestandteilen abgesehen – sogar frei von Aluminium.

Der erfindungsgemäß eingesetzte Bor-Zeolith erweist sich als aktiver und selektiver Katalysator für die Spaltung von MTBE in Isobuten und Methanol. Das Resultat ist ein Verfahren zur Herstellung von Isobuten durch Spaltung von MTBE, das bis zu 90 % Umsatz bei vernachlässigbaren Oligomerisierungsraten (bis zu 0.01 % C₈-Selektivität) und die niedrigsten bisher beobachteten DME-Selektivitäten (bis zu 0.2 %) aufweist.

Es steht zu erwarten, dass sich die nachweislich vorteilhaften Eigenschaften der Bor-Zeolithe in der MTBE-Spaltung auch in der Spaltung anderer ATAE wie ETBE oder TAME nutzen lassen. Soweit im Folgenden bevorzugte Weiterbildungen der Erfindung am Beispiel der MTBE-Spaltung offenbart werden, gilt das Gesagte mutatis mutandis auch für andere ATAE-Spaltprozesse.

Da Katalysatoren, welche die Spaltung von ATAE katalysieren in aller Regel auch hervorragende Katalysatoren für die Spaltung von TAO darstellen, ist es naheliegend anzunehmen, dass die in der ATAE-Spaltung eingesetzten Bor-Zeolithe auch als Katalysatoren für die Spaltung von TAO mit gutem Umsatz und guter Selektivität geeignet sind. Soweit im Folgenden bevorzugte Weiterbildungen der Erfindung am Beispiel der MTBE-Spaltung offenbart werden, gilt das Gesagte mutatis mutandis auch für TAO-Spaltprozesse, insbesondere TBA-Spaltprozesse.

Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt die Spaltreaktion an einem heterogenen Katalysator enthaltend mindestens ein Bor-Silicat, wobei der Katalysator erhältlich ist durch die nachfolgenden Schritte:

- 11 -

- a) Bereitstellung einer wässrigen Suspension enthaltend mindestens ein Bor-haltiges Silicat mit zeolithischer Struktur vom Typ MFI,
- b) Zugabe von Säure zur Einstellung eines pH-Wertes zwischen 1 und 5,
- c) Rühren der Suspension ,
- 5 d) Isolierung des erhaltenen Feststoffs,
- e) Optionales Waschen des Feststoffs,
- f) Kalzinieren des Feststoffs.

Zur Herstellung des Katalysators werden Bor-Zeolithe vom Struktur-Typ MFI eingesetzt, da sie viele Vorteile mit sich bringen. Es wurde gefunden, dass sich die Acidität eines
10 Zeoliths durch Einbau von Heteroatomen in das Siliciumgerüst wie folgt beeinflussen lässt:

Säurestärke : B << Fe < Ga < Al

Danach ist ein Bor-haltiger Zeolith ein viel weniger saurer Zeolith als ein Zeolith, der
15 lediglich Aluminium und Silizium enthält. Dies ist nicht erwartungsgemäß, da Bor eine höhere Elektronegativität als Aluminium aufweist.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das Si/B-Verhältnis über einen breiten Bereich variiert werden und offeriert damit viele Möglichkeiten zur Einstellung der
20 katalytischen Eigenschaften. Außerdem besitzen Zeolithe vom Struktur-Typ MFI eine einheitliche Kanalstruktur und zeichnen sich dadurch als außerordentlich formselektiv und temperaturstabil aus. Vermutlich aufgrund der geringen Dimensionierung sind Zeolithe von diesem Struktur-Typ außerdem besonders koksresistent.

Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens weist der Katalysator in
25 vorteilhafterweise ein molares Verhältnis $\text{SiO}_2 / \text{B}_2\text{O}_3$ zwischen 2 und 4 auf, vorzugsweise zwischen 2.3 und 3.7, besonders bevorzugt von 3 auf.

Wie bereits ausgeführt, ist der erfindungsgemäß eingesetzte Bor-Zeolith kein Zeolith im strengen Sinne, da er kein Aluminium enthält. Bevorzugt ist er frei von Aluminium oder

weist es allenfalls in Form von Verunreinigungen auf. Eine Aluminium-Verunreinigung ist dann tolerabel, wenn der Gehalt an Aluminium unter 0.1 Gew.-% liegt.

Maßgeblich ist jedoch, dass der Bor-Gehalt des Katalysators unter 1 Gew.-% liegt. Ein erhöhter Bor-Gehalt könnte die Nebenproduktbildung begünstigen. Bevorzugt liegt der Bor-Gehalt sogar unter 0.5 Gew.-%, ganz besonders bevorzugt etwa 0.3 Gew.-%. Weist der bereitgestellte Bor-Zeolith noch einen überhöhten Bor-Gehalt auf, lässt sich dieser durch die Säurebehandlung reduzieren. Bor lässt sich nämlich im Vergleich zu Al recht gut mit Säure herauswaschen. So ist es gelungen, den Bor-Gehalt eines Bor-Zeolithen von 1 Gew.-% im unmodifizierten Zustand durch Säurebehandlung auf etwa 0.1 Gew.-% zu senken. Somit sollte das in der Suspension bereitgestellte Bor-haltige Silicat zumindest nach der Säurebehandlung einen Bor-Gehalt im angegebenen Bereich aufweisen.

Darüber hinaus ist es für die katalytischen Eigenschaften von Vorteil, wenn der Katalysator eine Oberfläche gemessen nach BET zwischen 300 m²/g und 500 m²/g aufweist, vorzugsweise zwischen 330 und 470 m²/g, besonders bevorzugt zwischen 370 und 430 m²/g aufweist.

Von den zahlreichen Methoden, die der Festkörperchemie zur Verfügung stehen, stellt die Hydrothermalsynthese eine bevorzugt geeignete Methode zur Synthese der in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Zeolithe dar. Es sind weitere Wege zur Zeolithsynthese denkbar. Die Edukte, die essentiell für die Zeolithsynthese sind, lassen sich in folgende vier Kategorien einteilen: Quelle der T-Atome (Bor-, bzw. Siliciumquelle), Templat, Mineralisator und Lösungsmittel.

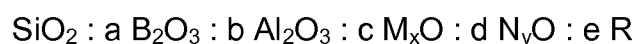
Siliciumquellen, die häufig bei der Zeolithsynthese zum Einsatz kommen, sind Kieselgele, pyrogene Kieselsäuren, Kieselsole (kolloidal gelöstes SiO₂) und Alkalimetasilicate. Geläufige Borquellen sind Borsäure oder Alkaliborate.

Die Templatverbindungen besitzen strukturdirigierende Eigenschaften und stabilisieren die entstehende Zeolithstruktur während der Synthese. Template sind in der Regel ein-

oder mehrwertige anorganische oder organische Kationen. Neben Wasser werden Basen (NaOH), Salze (NaCl) oder Säuren (HF) als anorganische Kationen bzw. Anionen verwendet. Organische Verbindungen, die für Zeolithsynthesen in Frage kommen, sind vor allem Alkyl- oder Aryl-Ammonium-Hydroxide.

- 5 Der Mineralisator katalysiert die Bildung der Übergangszustände, die für die Kern- und Kristallbildung benötigt werden. Dies geschieht durch Lösungs-, Fällungs- oder Kristallisationsvorgänge. Zusätzlich erhöht der Mineralisator die Löslichkeit und damit die Konzentration der Komponenten in der Lösung. Als Mineralisator können Hydroxidionen eingesetzt werden, wodurch der ideale pH-Wert für die Zeolithsynthese
 10 eingestellt werden kann. Mit dem Anstieg der OH-Konzentration kommt es zur Abnahme der Kondensation der Silicium-Spezies, wohingegen die Kondensation der Aluminiumanionen konstant bleibt. Somit wird bei hohen pH-Werten die Bildung von aluminiumreichen Zeolithen unterstützt; Silicium-reiche Zeolithe werden bevorzugt bei niedrigeren pH-Werten gebildet. Bei weitestgehend aluminiumfreien Bor-Silicaten
 15 führen pH-Werte von 9 bis 11 zu geringen Bor-Gehalten von unter 1 Gew.-%. Das Lösungsmittel, das in vielen Fällen bei der Zeolithsynthese eingesetzt wird, ist Wasser.

Für die Synthese der Zeolithe werden die reaktiven T-Atomquellen, der Mineralisator, das Templat und das Wasser vermischt, wobei eine Suspension entsteht. Die molare Zusammensetzung des Synthesegels ist der wichtigste Faktor zur Beeinflussung der
 20 Reaktionsprodukte:



- M und N stehen für Alkali- oder Erdalkalitionen und R für ein organisches Templat.
 25 Ferner geben die Koeffizienten *a* bis *e* die molaren Verhältnisse bezogen auf ein Mol Siliciumdioxid an.

Für die Koeffizienten ergeben sich bevorzugt folgende Werte:

$$a = 0.000001 \text{ bis } 0.2$$

$$b < 0.006$$

5 $c < 1$

$$d < 1$$

$$0 < e < 1$$

Die Suspension wird in einen Autoklaven überführt und wird alkalischen Bedingungen,
10 autogenem Druck und Temperaturen von 100 bis zu 250 °C für wenige Stunden bis hin
zu mehreren Wochen ausgesetzt. Unter hydrothermalen Bedingungen kommt es zu
einer Übersättigung der Syntheselösung, welches die Keimbildung und das hieran
anknüpfende Kristallwachstum initiiert. Neben der Keimbildung sind bei der
Zeolithsynthese die Kristallisationstemperatur und –dauer für den Ausgang
15 entscheidend. Da die Kristallisation ein dynamischer Prozess ist, werden gebildete
Kristalle wieder gelöst und umgewandelt. Entsprechend der Ostwaldschen Stufenregel
bilden sich zunächst die energiereichsten Spezies aus, anschließend erfolgt
stufenweise die Bildung energieärmerer Spezies. Die Kristallisationsdauer hängt unter
anderem auch von der Zeolithstruktur ab. Bei Zeolithen vom Struktur-Typ MFI ist
20 erfahrungsgemäß die Kristallisation nach 36 Stunden abgeschlossen.

Im Anschluss an die Hydrothermalsynthese wird das Templat durch die Kalzinierung im
Luftstrom bei 400 bis 600 °C entfernt. Dabei wird die Organik zu Kohlendioxid, Wasser
und Stickoxiden verbrannt.

Zur Modifizierung des Bor-Silicats wird eine Säurebehandlung durchgeführt, wobei es
25 zu einer Reduzierung des Bor-Gehalts kommt. Dies führt zur Steigerung der Aktivität
der Zeolithe bzw. zur selektiven Herstellung gewünschter aktiver Zentren. Außerdem
wird eine zusätzliche Stabilisierung des Gerüsts beobachtet.

Für die Säurebehandlung ist die Anwendung von Salzsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure, Essigsäure, Salpetersäure und Oxalsäure möglich. Der Grad der Reduktion des Bor-Gehalts hängt hier vor allem von der verwendeten Säure, ihrer Konzentration und der Temperatur der Behandlung ab. Im Rahmen der vorliegenden
5 Erfindung wurde festgestellt, dass Salzsäure und Phosphorsäure im Gegensatz zu Schwefelsäure und Salpetersäure schon bei geringen Konzentrationen Bor extrahieren. In einer bevorzugten Weiterbildung der Erfindung erfolgt die Einstellung des pH-Wertes daher durch Zugabe von Salzsäure oder von Phosphorsäure.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wurde weiterhin festgestellt, dass das Rühren
10 der Suspension in vorteilhafter Weise bei maximal 80 °C erfolgt. Bevorzugte Weiterbildungen der vorliegenden Erfindung sehen daher vor, dass das Rühren der Suspension bei maximal 80°C erfolgt. Allerdings hängt die maximale Rühr-Temperatur von der verwenden Säure ab. Während HCl eine Temperatur von 80°C erfordert, wurden bei H₃PO₄ bereits bei 25°C gute Ergebnisse erzielt. Bei der Verwendung von
15 Phosphorsäure sollte die maximale Rührtemperatur daher 25°C betragen. Eine minimale Rührtemperatur von 0°C sollte tunlichst nicht unterschritten werden, da gefrierendes Wasser das Rühren erschwert.

Die Zeitdauer des Rührens beträgt mindestens 6 Stunden, vorzugsweise von mindestens 12 Stunden, besonders bevorzugt von mindestens 24 Stunden. In der
20 Praxis können Rührzeiten bis etwa 36 h betragen.

Die Isolierung des Feststoffs kann nach jeder beliebigen Methode erfolgen. Je nach Partikelgröße bietet sich dabei die Vakuum- bzw. die Überdruckfiltration an.

Zur Aufreinigung kann der Feststoff in einem weiteren Schritt gegebenenfalls wiederholt mit Wasser gewaschen werden.

25 Es ist möglich, dass die erzeugten Defekte im Gerüst bei hohen Kalziniertemperaturen durch Silanolkondensation unter Entstehung eines Cristobalits ausgeheilt werden. Im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens erfolgt das Kalzinieren des Feststoffs

bevorzugt bei einer Temperatur von maximal 500 °C, besonders bevorzugt von maximal 400 °C, insbesondere bevorzugt von maximal 350 °C.

Das Kalzinieren des Feststoffs kann prinzipiell im Luftstrom erfolgen. Eine Weiterbildung der vorliegenden Erfindung besteht somit darin, dass das Kalzinieren des Feststoffs im Luftstrom erfolgt.

Das Ausheilen der erzeugten Defekte im Gerüst bei hohen Kalziniertemperaturen durch Silanolkondensation kann darüber hinaus vermieden werden, indem die Abwesenheit von Wasser oder Sauerstoff während des Kalziniervorgangs durch Zufuhr eines Inertgases, wie Stickstoff, gewährleistet wird.

In einer Weiterbildung der vorliegenden Erfindung erfolgt daher das Kalzinieren des Feststoffs im reinen Stickstoffstrom.

Da sich sowohl Luft, als auch Stickstoff als Kalzinier-Atmosphäre eignen, lässt sich allgemein vermuten, dass die Kalzinierung vorteilhaft in jedweder Stickstoff-haltigen Atmosphäre durchgeführt werden kann. Eine Weiterbildung der Erfindung sieht demnach die Kalzinierung in Stickstoff-haltiger Atmosphäre vor. Eine „Stickstoff-haltige Atmosphäre“ ist als Gas oder Gasgemisch zu verstehen, welches Stickstoff in molekularer Form enthält. Die Kalzinierung kann daher in Gegenwart von molekularem Stickstoff-Gas (N₂) oder in Gegenwart eines Gases durchgeführt werden, das neben Stickstoff weitere Molekülararten enthält, wie beispielsweise Wasserstoff (H₂).

Zur Entfernung der überschüssigen Säure kann der erhaltene Feststoff nach Abkühlen auf Raumtemperatur gegebenenfalls mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen werden. Zum Schluss wird die Kalzinierung im Stickstoffstrom beziehungsweise Luftstrom wiederholt.

Eine bevorzugte Weiterbildung der Erfindung ist somit auch das zuvor beschriebene Verfahren, wobei der kalzinierte Feststoff mit Wasser gewaschen und anschließend wiederholt kalziniert wird.

Nach Abschluss der Kalzinierung bietet es sich an, den erhaltenen Feststoff mit Methanol zu behandeln. Dabei wird der Feststoff in stehendes Methanol eingetaucht oder von fließendem Methanol überströmt. Das Methanol kann in beiden Fällen flüssig, gasförmig oder gemischt flüssig/gasförmig sein. Die Behandlung des Feststoffes mit Methanol bewirkt eine Verringerung der Initialaktivität des Katalysators, was sich im industriellen Einsatz als vorteilhaft erwiesen hat. Die Methanol-Behandlung des auf Bor-Silicat basierenden Katalysators erfolgt analog zu der Methanol-Behandlung von Alumosilicat-basierten Katalysatoren, welche in der zum Zeitpunkt der Anmeldung noch unveröffentlichten deutschen Patentanmeldung DE102012215956 beschrieben ist. Auf den Inhalt dieser Anmeldung wird insoweit ausdrücklich Bezug genommen. Anstelle von Methanol kann der Feststoff auch mit einem anderen bevorzugt einwertigen Alkohol wie beispielsweise Ethanol behandelt werden.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein – von Verunreinigungen oder Spurenbestandteilen abgesehen – Aluminium-freier Katalysator eingesetzt, der ein molares Verhältnis $\text{SiO}_2 / \text{B}_2\text{O}_3$ von etwa 3, einen Bor-Gehalt unter 0.5 Gew.-% und eine Oberfläche gemessen nach BET von etwa $405 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist und dessen Herstellung nach der Folgenden Maßgabe erfolgt: Die Einstellung des pH-Wertes geschieht durch Zugabe von Salzsäure oder Phosphorsäure, das Rühren der Suspension bei einer Temperatur zwischen 20 und 80 °C für einen Zeitraum von mindestens 24 Stunden und die Isolierung des Feststoffs durch Vakuumfiltration oder Überdruckfiltration, der Feststoff wird mit Wasser gewaschen, und das Kalzinieren des Feststoffs erfolgt bei einer Temperatur von maximal 350 °C im reinen Stickstoffstrom oder im Luftstrom.

Das Porenvolumen des Katalysators beträgt vorzugsweise von 0,5 bis 1,3 ml/g, bevorzugt von 0,65 bis 1,1 ml/g.

Der mittlere Porendurchmesser (vorzugsweise bestimmt in Anlehnung an DIN 66133) des Katalysators beträgt vorzugsweise von 5 bis 20 nm, bevorzugt von 8 bis 15 nm. Besonders bevorzugt entfällt mindestens 50%, vorzugsweise über 70% des

Gesamtporenvolumens (Summe des Porenvolumens der Poren mit einem Porendurchmesser von grösser-gleich 3.5 nm bestimmt mit Quecksilberporosimetrie gemäß DIN 66133) des Katalysators auf Poren mit einem Durchmesser von 3.5 bis 50 nm (Mesoporen).

5 Im erfindungsgemäßen Verfahren werden bevorzugt Katalysatoren eingesetzt, die eine mittlere Korngröße (bestimmt durch Siebanalyse) von 10 µm bis 10 mm, vorzugsweise 0,5 mm bis 10 mm, besonders bevorzugt eine mittlere Korngröße von 1 bis 5 mm aufweisen. Vorzugsweise werden feste Katalysatoren eingesetzt, die eine mittlere Korngröße d50, von 2 bis 4 mm, insbesondere von 3 bis 4 mm.

10 In dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der Katalysator als Formkörper eingesetzt werden. Die Formkörper können jegliche Form einnehmen. Bevorzugt wird der Katalysator als Formkörper in Form von Kugeln, Extrudaten oder Tabletten eingesetzt. Die Formkörper weisen vorzugsweise die oben genannten mittleren Korngrößen auf.

Grundsätzlich eignet sich der beschriebene Katalysator zur Spaltung jedweder ATAE
15 und TAO. Besonders bevorzugt ist aber der Einsatz als Spaltkatalysator für MTBE und TBA. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird demnach MTBE zu Isobuten und Methanol bzw. TBA zu Isobuten und Wasser gespalten.

Vorzugsweise wird die Spaltung des MTBE in der Gasphase im Temperaturbereich von 120 bis 400 °C, insbesondere 180 bis 350 °C, und bei Drücken von 0.1 bis 2 MPa(abs),
20 insbesondere bei Drücken von 0.3 bis 1 MPa(abs), ganz besonders bei Drücken von 0.5 bis 0.8 MPa(abs) durchgeführt.

Die Spaltung von MTBE in Isobuten und Methanol ist eine endotherme Reaktion, dass bedeutet, dass sich die Reaktionsmischung bei der Reaktion abkühlt. Bevorzugt wird der Reaktor derart betrieben, dass es unter den gewählten Druckbedingungen zu keiner
25 Partialkondensation von MTBE und Produkten am Katalysator kommt. Besonders bevorzugt wird der Reaktor so betrieben, dass die Minimaltemperatur im Reaktor an jeder Stelle des Katalysatorbetts größer als 150 °C, ganz besonders bevorzugt größer

200 °C ist. Der maximale Temperaturabfall kann durch zahlreiche Parameter, wie zum Beispiel durch die Temperatur des zum Heizen verwendeten Wärmeträgers sowie durch die Geschwindigkeit, mit der der Wärmeträger durch den Mantel strömt, eingestellt werden. Bevorzugt wird das Temperaturprofil im Katalysatorbett durch eine
5 ausreichende Anzahl von Temperaturmessungen überwacht.

Der Reaktor wird vorzugsweise mit einer Raumgeschwindigkeit (Weight Hourly Space Velocity (WHSV) in Kilogramm Edukt je Kilogramm Katalysator je Stunde) von 0.1 bis 5 h⁻¹, insbesondere von 1 bis 3 h⁻¹ im geraden Durchgang betrieben.

Edukt für das erfindungsgemäße Verfahren ist MTBE. Dieses stammt bevorzugt aus
10 einer MTBE – Synthese, in welcher in einem C₄-Kohlenwasserstoffgemisch enthaltendes Isobuten mit Methanol zu MTBE umgesetzt wird (umgekehrte Spaltreaktion). Die Kombination von MTBE-Synthese und MTBE-Spaltung wird bei der Aufreinigung von C₄-Kohlenwasserstoffgemischen großindustriell angewendet. Das MTBE muss nicht in reiner Form in den Spaltreaktor gefahren werden. Es kann auch
15 von Begleitstoffen begleitet sein, die bei der mit C₄-Kohlenwasserstoffströmen gespeisten Synthese von MTBE üblicherweise anfallen.

Als Reaktoren werden bevorzugt Rohrreaktoren oder Rohrbündelreaktoren, insbesondere solche mit inneren Rohrdurchmessern von 10 bis 60 mm, verwendet. Die Beheizung der Rohre erfolgt über den Reaktormantel durch Dampf, Salzschnmelzen
20 oder Wärmeträgeröle. Insbesondere bei Einsatz von flüssigen Heizmedien wird dabei die Mantelseite konstruktiv so ausgeführt, dass ein möglichst homogener Temperaturgradient an allen Rohren anliegt. Die hierfür notwendigen technischen Maßnahmen sind dem Fachmann bekannt und in der Literatur beschrieben (Einbau von Umlenklechen, Disc- an Donut-Bauweise, Einspeisung/Abfuhr des Wärmeträgers an
25 verschiedenen Stellen des Reaktors usw.). Bevorzugt werden Reaktionsmedium und Wärmeträger im Gleichstrom, besonders bevorzugt von oben nach unten durch die Traktorrohre beziehungsweise den Reaktormantel geführt. Eine bevorzugte Ausführungsform ist beispielsweise in DE102006040433A1 beschrieben.

- 20 -

Neben Rohrbündelapparaten können auch Plattenreaktoren für die Durchführung der Spaltungsreaktion eingesetzt werden. Plattenreaktoren sind analog zu Plattenwärmetauschern aufgebaut. Der Abstand der Platten, zwischen denen sich der Katalysator befindet, beträgt dabei bevorzugt 10-80 mm.

- 5 Bei der Spaltung von MTBE treten Nebenreaktionen auf. Diese sind entweder auf MTBE oder die Spaltprodukte Isobuten und Methanol zurückzuführen.

Standardmäßig tritt bei der MTBE Spaltung die Bildung von Dimethylether (DME) auf. Dabei reagieren zwei Moleküle Methanol zu DME und Wasser. Vorzugsweise wird der erfindungsgemäße Prozess so betrieben, dass die DME-Selektivität der Reaktion zu
10 DME unter 10% beträgt, bevorzugt unter 4% (DME-Selektivität = $2 \cdot [\text{Mol gebildetes DME}]/[\text{Mol umgesetztes MTBE}]$).

Eine weitere Nebenreaktion ist die Bildung von C₈-Kohlenwasserstoffen durch Dimerisierung von Isobuten. Diese bestehen hauptsächlich aus einem Gemisch aus 2,4,4-Trimethylpenten-1 und 2,4,4-Trimethylpenten-2.

- 15 In der Regel in deutlich geringerer Masse wird die Bildung von weiteren Nebenprodukten beobachtet. Dazu gehören beispielsweise Isobutan, Isopren und Dimethoxymethan sowie höherer Oligomere (C₁₂ und C₁₆-Kohlenwasserstoffe).

Zu den Nebenreaktionen kommen meisten noch parallel ablaufende Reaktionen hinzu, bei denen Verunreinigungen aus dem Reaktorzulauf reagieren. Darunter fällt
20 beispielsweise die Spaltung von im MTBE enthaltenen 2-Methoxybutan. Aus diesem können sich durch Abspaltung von Methanol 1-Buten und 2-Butene bilden. Aus im MTBE enthaltenen 3-Methoxy-1-buten oder 1-Methoxy-2-buten kann in der Spaltung 1,3-Butadien gebildet werden.

Das in der MTBE-Spaltung anfallende Isobuten liegt in dem Reaktionsgemisch mit
25 Methanol und weiteren Nebenprodukten vor und muss für seine weitere Verwertung daraus noch isoliert werden. Dies geschieht bevorzugt destillativ:

- 21 -

Bei der Destillation des Spaltproduktes werden Isobuten werden als Leichtsieder
weitere C₄-Kohlenwasserstoffe (1-Buten, 2-Butene) und DME erhalten. Isopren und
Dimethoxymethan sind Beispiele für Mittelsieder mit Siedepunkten, die zwischen MTBE
und denen der C₄-Kohlenwasserstoffe liegen. Die Mittelsieder werden zum Teil in der
5 Reaktion gebildet oder gelangen als Verunreinigungen über den Zulauf in die Spaltung.
Als Hochsieder, also Komponenten mit einem höheren Siedepunkt als MTBE, sind
beispielsweise *tert.*-Butanol, Diisobuten und 2-Methoxybutan enthalten.

Marktgängige Isobutenqualitäten sind üblicherweise praktisch frei von Methanol. Der bei
der destillativen Trennung der Spaltprodukte anfallende Isobutenstrom enthält noch
10 Methanol. Dies kann nach an sich bekannten Verfahren, beispielsweise durch
Extraktion, abgetrennt werden. Die Extraktion von Methanol aus dem Isobuten kann
beispielsweise mit Wasser oder einer wässrigen Lösung als Extraktionsmittel z. B. in
einer Extraktionskolonne durchgeführt werden.

Vorzugsweise wird die Extraktion mit Wasser oder einer wässrigen Lösung in einer
15 Extraktionskolonne durchgeführt, die vorzugsweise 4 bis 16 theoretische Trennstufen
aufweist. Das Extraktionsmittel durchströmt die Extraktionskolonne in Bezug auf den zu
extrahierenden Strom vorzugsweise im Gegenstrom. Die Extraktion wird vorzugsweise
bei einer Temperatur von 15 bis 50 °C, bevorzugt 25 bis 40 °C durchgeführt.

Beispielweise kann bei der Verwendung einer Extraktionskolonne mit mehr als sechs
20 theoretischen Trennstufen, die bei einem Druck von 0.9 MPa(abs) und einer
Temperatur von 40 °C betrieben wird, ein wassergesättigtes Isobuten mit einem
Methanolgehalt von unter 10 ppm erhalten werden.

Der bei der Extraktion anfallende Methanol haltige Wasserextrakt kann destillativ in
Wasser und Methanol getrennt werden. Das Wasser kann als Extraktionsmittel in die
25 Extraktionsstufe zurückgeführt werden. Das Methanol wird bevorzugt in eine vor der
MTBE-Spaltung angeordnete MTBE Synthese rezykliert.

Der feuchte Isobutenstrom aus der Extraktionskolonne kann in einer oder mehreren
weiteren Destillationskolonnen durch Abtrennung von Wasser und optional von DME zu

trockenem Isobuten aufgearbeitet werden. Das trockene Isobuten wird dabei als Sumpfprodukt erhalten. Im Kondensationssystem am Kopf der Kolonne kann nach einer Phasentrennung Wasser flüssig und DME mit Restmengen Isobuten flüssig und/oder gasförmig abgezogen werden. Eine für die Trocknung bevorzugt eingesetzte
5 Destillationskolonne weist vorzugsweise von 30 bis 80 theoretische Trennstufen, bevorzugt von 40 bis 65 theoretische Trennstufen auf. Das Rücklaufverhältnis beträgt, in Abhängigkeit von der realisierten Stufenzahl und der erforderlichen Reinheit des Isobutens, vorzugsweise kleiner 60, bevorzugt kleiner 40.

Der Betriebsdruck der Kolonne kann vorzugsweise zwischen 0.1 und 2.0 MPa(abs)
10 eingestellt werden. Der am Kopf der Kolonne erhaltene DME-reiche Strom kann, falls nötig, weiter destillativ getrennt werden.

Besonders bevorzugt wird im erfindungsgemäßen Verfahren eine Kolonne zur Abtrennung von DME und Wasser mit einem Dekanter zur Abtrennung von Wasser, der sich im Seitenstrom der Kolonne befindet, verwendet. Durch die Einbindung des
15 Dekanters im Seitenstrom der Kolonne können Isobutenverluste minimiert werden. Ein derartiges Verfahren ist beispielsweise auch in der Anmeldung DE10238370 beschrieben. Der feuchte Isobutenstrom aus der Extraktion wird dabei, gegebenenfalls nach Abtrennung von restlichem heterogenem Wasser, beispielsweise durch einen Dekanter oder Koaleszer, in eine Kolonne eingespeist. Am Kopf der Kolonne wird DME
20 und im Sumpf trockenes Isobuten erhalten. Unterhalb oder oberhalb der Edukteinleitungsstelle wird ein Seitenstrom aus der Kolonne flüssig entnommen, der in einen Dekanter geführt wird. Im Dekanter wird die wässrige Phase von der an Wasser verarmten organischen Phase getrennt. Das Wasser wird ausgeschleust, die organische Phase in die Kolonne zurückgeführt. Der Abzug des Stroms zum
25 Seitendekanter erfolgt dabei bevorzugt unterhalb des Kolonnenzulaufs, die Rückführung des Stroms vom Dekanter in die Kolonne unterhalb der Entnahmestelle. Die Kolonne weist dabei vorzugsweise eine Trennstufenzahl von 30 bis 80 theoretischen Trennstufen, bevorzugt von 40 bis 65 theoretischen Trennstufen auf. Das zu reinigende Isobuten wird vorzugsweise oberhalb der 15 bis 30 Trennstufe, jeweils

gezählt von oben, eingespeist. Bevorzugt wird zwei bis fünf Trennstufen oberhalb der Einspeisestelle das gesamte Kondensat dieser Trennstufe abgezogen und in den Dekanter geleitet. Nach Abtrennung des Wassers wird die organische Phase ein bis zwei Trennstufen tiefer in die Kolonne zurückgeführt.

- 5 Das Rücklaufverhältnis der Kolonne beträgt, in Abhängigkeit von der realisierten Stufenzahl und der erforderlichen Reinheit des Isobutens, vorzugsweise kleiner 60, bevorzugt kleiner 40. Der Betriebsdruck der Kolonne liegt vorzugsweise zwischen 0.1 und 2.0 MPa(abs), besonders bevorzugt zwischen 1.0 und 1.5 MPa(abs).

Die im Isobuten enthaltenen linearen Butene (1-Buten, 2-Butene) sind von diesem
10 technisch sinnvoll nicht abtrennbar. Die Bildung der linearen Butene erfolgt unter anderem aus der Spaltung von 2-Methoxybutan, welches im MTBE enthalten sein kann. Daher kann durch vollständige Abtrennung von 2-Methoxybutan vor der Spaltung die Bildung der linearen Butene vermieden werden. Um die Destillationskosten zu begrenzen, kann es jedoch vorteilhaft sein, eine geringe Konzentration an 2-
15 Methoxybutan zuzulassen. Je nach Reinheitsanforderungen sind aber bei Bedarf auch geringere Konzentrationen der Nebenkomponenten erreichbar.

Das mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte Isobuten kann z. B. zur Herstellung von Diisobuten, Isobuten-Oligomeren, Polyisobutylen, Butylkautschuk, t-Butylaromaten, Methacrylsäure, Methylmethacrylat, Methallylchlorid, oder
20 Methallylsulfonaten eingesetzt werden. Insbesondere kann es vorteilhaft sein, sowohl das bei der Spaltung erhaltene Methanol als auch das Isobuten zur Herstellung von Methylmethacrylat einzusetzen.

Das im erfindungsgemäßen Verfahren für die MTBE- Spaltung gemachte Vorgehen lässt sich auch auf den Einsatz anderer Alkohole übertragen. Dies betrifft vor allem die
25 Synthese und Spaltung von Ethyl-*tert.*-butylether (Einsatz von Ethanol als Alkohol), n-Propyl-*tert.*-butylether (Einsatz von n-Propanol als Alkohol), n-Butyl-*tert.*-butylether (Einsatz von n-Butanol als Alkohol) und iso-Butyl-*tert.*-butylether (Einsatz von iso-Butanol als Alkohol). Bei all diesen Alkoholen kommt zudem hinzu, dass aus ihnen in

- 24 -

der Spaltung durch Abspaltung von Wasser Olefine gebildet werden können, wodurch ein zusätzlicher Eintrag von Wasser in den Prozess erfolgt.

5 Aufgrund der engen Analogie zwischen der Etherspaltung und Alkoholspaltung lässt sich das Gesagte auch auf die Spaltung von TAO übertragen.

Bevorzugt wird in der Gasphase tert.-Butanol (TBA) in Isobuten und Wasser gespalten und zwar besonders bevorzugt bei diesen Betriebsbedingungen:

- a) Temperatur von 120°C bis 400°C, bevorzugt 180°C bis 350°C;
- b) Druck von 0.1 MPa (absolut) bis 2 MPa (absolut), bevorzugt 0.5 bis 0.8
10 MPa (absolut);
- c) Raumgeschwindigkeit (WHSV) von 0.1 h⁻¹ bis 10 h⁻¹, bevorzugt von 1 h⁻¹ bis 5
h⁻¹.

15 Der in der TAO-Spaltung eingesetzte Katalysator ist in derselben Weise herstellbar wie der Katalysator, der für die ATBE-Spaltung beschrieben wurde.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die vorliegende Erfindung veranschaulichen.

BeispieleHerstellung Bor-haltiger Silicate vom Struktur-Typ MFI:

Variante 1

90 g TPAOH (Tetrapropylammoniumhydroxid), 117 g SiO₂ in Form von kolloidalem Silizium (LUDOX AS 40 der Firma Sigma Aldrich), 10 g H₃BO₃ (Borsäure) und 901 g destilliertes Wasser werden in einem Becherglas zu einer Suspension verarbeitet. Die angesetzte Lösung wird für weitere fünf Stunden gerührt. In diesem Zeitraum stellt sich ein pH-Wert zwischen 9.3 und 9.6 ein. Anschließend wird die Synthese-Lösung in einen doppelwandigen Rührreaktor von Büchi® mit PTFE-Beschichtung überführt und für 24 Stunden bei 185 °C unter autogenem Druck gerührt. Nach der Hydrothermalsynthese wird der Feststoff in der Suspension über eine Vakuumfiltration gewonnen. Der zurückbleibende Filterkuchen wird wiederholt mit destilliertem Wasser gewaschen und anschließend kalziniert. Die Kalzinierung des Feststoffs erfolgt in einem Muffelofen im Stickstoffstrom (200 ml/min). Die Aufheizrate beträgt 1 °C/min, die Endtemperatur von 500 °C wird fünf Stunden gehalten.

Variante 2

79 g TPABr (Tetrapropylammoniumbromid), 6 g NaOH, 72 g SiO₂ (LUDOX AS 30 der Firma Sigma Aldrich), 4 g H₃BO₃ und 524 g destilliertes Wasser werden in einem Becherglas zu einer Suspension verarbeitet. Es stellt sich ein pH-Wert von 12.57 ein. Anschließend wird die Synthese-Lösung in einen Rührreaktor überführt und für 24 Stunden bei 165 °C unter autogenem Druck gerührt. Nach der Hydrothermalsynthese wird der Feststoff in der Suspension über eine Überdruckfiltration gewonnen. Der zurückbleibende Filterkuchen wird wiederholt mit destilliertem Wasser gewaschen und im Anschluss kalziniert. Die Kalzinierung des Feststoffs erfolgt in einem Muffelofen im Luftstrom (200 ml/min). Die Aufheizrate beträgt 1 °C/min, die Endtemperatur von 450 °C wird acht Stunden gehalten. Zum Ionenaustausch wird 5 g des feinen Pulvers in drei Durchgängen für zwei Stunden bei Raumtemperatur mit einer Lösung, bestehend aus

- 26 -

0.1 molare NH_4Cl und 1 molarer NH_4OH , behandelt. Unter ständigem Rühren stellt sich ein pH-Wert zwischen 10 und 11 ein. Nach abgeschlossenem Ionenaustausch wird der Feststoff erneut über eine Überdruckfiltration von der Suspension separiert.

Anschließend wird der Filterkuchen mit 1 molarer NH_4OH einer Diffusionswäsche unterzogen. In einem letzten Schritt wird der gewonnene Feststoff in einem Muffelofen im Luftstrom (200 ml/min) kalziniert (Aufheizrate: $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$; Endtemperatur: $450\text{ }^\circ\text{C}$; Dauer: 8 Stunden).

Modifizierung der Bor-haltigen Silicate:

Beispiel 1

10 3 g des nach Variante 2 hergestellten Feststoffs werden mit 300 ml destilliertem Wasser in einen Doppelmantel-Behälter aus Glas überführt. Es folgt die Zugabe von 0.01 molarer HCl , so dass je nach Zielsetzung pH-Werte von 1 bis 5 eingestellt werden können. Die Lösung wird unter Einsatz eines Magnetrührers über die gesamte
Behandlungszeit gerührt und über einen angeschlossenen Thermostaten
15 (Wärmeträgeröl: Ethylenglykol) auf 20 bis $80\text{ }^\circ\text{C}$ temperiert. Nach 24 Stunden wird die Suspension auf Umgebungstemperatur abgekühlt und je nach Partikelgröße über Vakuum- oder Überdruckfiltration filtriert. Der hieraus gewonnene Feststoff wird wiederholt mit destilliertem Wasser gewaschen und in einem letzten Schritt in einem
Muffelofen im Stickstoff- bzw. Luftstrom (200 ml/min) bei $350\text{ }^\circ\text{C}$ (Aufheizrate: $7\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$)
20 für 5 Stunden kalziniert.

Beispiel 2

3 g des nach Variante 1 hergestellten Feststoffs werden mit 300 ml destilliertem Wasser in einen Doppelmantel-Behälter aus Glas überführt. Es folgt die Zugabe von 85 %-iger H_3PO_4 , so dass je nach Zielsetzung pH-Werte von 1 bis 5 eingestellt werden können.
25 Die Lösung wird unter Einsatz eines Magnetrührers über die gesamte Behandlungszeit bei Raumtemperatur gerührt. Nach 24 Stunden wird der Feststoff je nach Partikelgröße über Vakuum- oder Überdruckfiltration filtriert, mit destilliertem Wasser gewaschen und

kalziniert. Die Kalzinierung erfolgt in einem Muffelofen im Stickstoff- bzw. Luftstrom (200 ml/min) bei 350 °C (Aufheizrate: 7 °C/min). Zur Entfernung der überschüssigen H₃PO₄ werden die Proben nach Abkühlen auf Raumtemperatur mehrmals abwechselnd mit destilliertem Wasser gewaschen und filtriert. Zum Schluss wird die Kalzinierung bei 350 °C (Aufheizrate: 7 °C/min) im Stickstoff- bzw. Luftstrom wiederholt.

Erfindungsgemäße Spaltung von MTBE:

Beispiel 3

Die Reaktionskomponenten werden aus getrennten Vorlagen mengen- bzw. druckgeregelt über einen Verdampfer auf die Katalysatorbetten gefahren. Die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgt mittels online-Gaschromatographie.

Durch Variation der Reaktortemperatur zwischen 200 und 230 °C sowie der Raumgeschwindigkeit (WHSV) zwischen 0.005 und 5 h⁻¹ werden Umsätze zwischen 10 und 100 % eingestellt.

In Tabelle 1 werden die Selektivitäten bei Umsätzen um 88 % verglichen, in Tabelle 2 bei Umsätzen um 98 %, in beiden Tabellen sind die erfindungsgemäßen Katalysatoren sind mit * gekennzeichnet.

- 28 -

| | Material | Modifizierung | T | p | Verweilzeit | Umsatz | S(DME) | S(C8) |
|---|-----------------------|---------------|-----|-----|-------------|--------|--------|-------|
| | | | °C | bar | s | % | % | % |
| | AAS | | 225 | 7 | 33 | 87.6 | 1.84 | 0.08 |
| | ZSM-5 | | | | | 90.0 | 1.7 | 0.9 |
| | Zeolith Y | | | | | 90.0 | 5 | 0.1 |
| * | B-ZSM-5 Variante 1 | | 225 | 7 | 40 | 88.4 | 1.31 | 0.01 |
| * | B-ZSM-5 Variante 2 | | 250 | 7 | 40 | 87.9 | 0.25 | 0.01 |
| * | B-ZSM-5 Variante 1 | HCl | 225 | 7 | 28 | 88.6 | 0.34 | 0.1 |
| * | B-ZSM-5 Variante 2 | HCl | | | | | | |
| * | B-ZSM-5 Variante 1 | H3PO4 | 250 | 6 | 45 | 80.1 | 0.21 | 0.02 |
| * | B-ZSM-5 Variante 2 | H3PO4 | | | | | | |

Tabelle 1 Selektivitäten bei MTBE Umsätzen von 88%

| | Material | Modifizierung | T | p | Verweilzeit | Umsatz | S(DME) | S(C8) |
|---|-----------------------|---------------|-----|-----|-------------|--------|--------|-------|
| | | | °C | bar | s | % | % | % |
| | AAS | | 225 | 7 | 40 | 98.4 | 7.79 | 0.35 |
| * | B-ZSM-5 Variante 1 | | 250 | 7 | 38 | 98.7 | 1.95 | 0.03 |
| * | B-ZSM-5 Variante 2 | | | | | | | |
| * | B-ZSM-5 Variante 1 | HCl | 250 | 7 | 40 | 97.8 | 0.82 | 0.06 |
| * | B-ZSM-5 Variante 2 | HCl | | | | | | |
| * | B-ZSM-5 Variante 1 | H3PO4 | 275 | 6 | 40 | 98.6 | 0.49 | 0.03 |
| * | B-ZSM-5 Variante 2 | H3PO4 | | | | | | |

Tabelle 2 Selektivitäten bei MTBE Umsätzen von 98%

Erfindungsgemäße Spaltung von TBA:

Zur Testung der Katalysatorsysteme für die TBA-Spaltung wurde eine Hochdurchsatzapparatur betrieben. Diese ermöglicht die Testung von Katalysatoren in zwölf parallel geschalteten Reaktoren.

- 5 Aus einer 6 l TBA-Vorlage gelangt das Edukt (TBA/Wasser-Azeotrop mit ca. 12,3 % Wasser-Anteil) über eine Rohrleitung mit einem Druck von 10 bar(ü) zum Massendurchflussregler FIC-101, einem LIQUI-FLOW® der Firma Bronkhorst. Über die Massendurchflussregler, EL-FLOW® (Bronkhorst), FIC-102 und FIC-103 wird Stickstoff zur Verdünnung des Edukts bzw. zur Spülung der Apparatur gefahren.
- 10 Der durch eine Rückschlagarmatur gesicherte Eduktstrom gelangt in den elektrisch beheizten Verdampfer. Der Verdampfer ist ein aus Edelstahl gefertigtes Rohr (200 mm x 20 mm), welches mit 3 mm Glaskugeln befüllt ist. Hier wird die gewünschte Reaktionstemperatur eingestellt. Diese Temperatur wird nach dem Verdampfer bis zur Online-Analytik über elektrische Beheizungen der Hauptströme gehalten. Das Edukt
- 15 wird nach dem Verdampfer über ein Verteilersystem, dem so genannten Manifold der Firma VICI®, bestückt mit Restriktoren einheitlich in zwölf Ströme aufgeteilt. Die Restriktoren, auch Durchflussbegrenzer genannt, die eine Länge von 200 mm und einen Innendurchmesser von 0.1 mm aufweisen, sind so ausgelegt, dass der Druckverlust über diese dreimal so groß ist wie über die nachfolgenden
- 20 Anlagenbestandteile. Diese Einstellung gewährleistet, dass Druckverlustschwankungen in der Anlage, vor allem hervorgerufen durch unterschiedliche Eigenschaften der Katalysatorschüttungen in den Reaktoren, keine Auswirkung auf die Gleichverteilung des Volumenstroms haben. Nach Aufteilung des Eduktstroms in zwölf gleiche Volumenströme gelangt das Edukt in die Reaktoren, die sich in einem Ofen von Agilent
- 25 Technologies befinden. In diesem Ofen liegen isotherme Bedingungen vor, so dass auch hier gewährleistet ist, dass alle Reaktoren unter gleichen Betriebsbedingungen operieren.

- 30 -

Die Ausgangsleitungen der Reaktoren werden gebündelt zu einem Schaltventil geführt. Es handelt sich hierbei um ein 12-Port-Schaltventil von VICI®, welches die Selektion eines Stromes aus einem Reaktor und die anschließende Zuführung zum online geschalteten Gaschromatographen ermöglicht. Die restlichen elf Gasströme werden
5 zusammengeführt und in die Abgasaufreinigung geleitet. Hierzu werden Hochsieder über einen Liebigkühler auskondensiert und über die Lösemittelabfälle entsorgt. Die Niedrigsieder werden ausreichend mit Stickstoff verdünnt und der Abgasleitung im Abzug zugeführt. Da die Reaktion bei verschiedenen Drücken untersucht wird, wird ein elektronischer Drucksensor PIC-102, EL-PRESS® (Bronkhorst), zur kontinuierlichen
10 Regelung des Druckes in der Anlage verwendet.

Die Analyse der Gasphase erfolgt für beide Anlagen online über einen Gaschromatographen (HP 6890) ausgestattet mit einem Flammen-Ionisations-Detektor (FID). Als Trennsäule wird eine HP-1 Methylsiloxan Säule von Agilent (Länge: 15 m; Dicke: 0.25 mm, Filmdicke: 1 µm) mit einer nachgeschalteten HP-AL/S von Agilent
15 (Länge: 30 m; Dicke: 0.25 mm, Filmdicke: 5 µm) eingesetzt. Die Verwendung von zwei verschiedenen Säulen erfüllt die hohen Anforderung an die Trennleistung und ermöglicht damit die Auftrennung aller bekannten und wichtigen Produkte der MTBE-Spaltung. Die HP-1 eignet sich zur Trennung von C4 – C8-Verbindungen. Die HP-AL/S (Plot) eignet sich in diesem Stoffsystem zur Trennung von C4-Kohlenwasserstoffen. Die
20 Analyse beginnt mit einer Starttemperatur von 35 °C im GC-Ofen, die für 2 Minuten gehalten wird. Anschließend wird mit 30 °C/min bis auf 100 °C aufgeheizt und die Endtemperatur für 14 Minuten gehalten, bevor der Ofen wieder abkühlt, um die nächste Analyse zu starten. Mit Aufheiz- und Rückkühlphase ergibt sich somit eine Analysendauer von etwa 21 Minuten. Die zusätzliche Variation des Volumenstroms
25 durch die Säule ermöglicht eine bessere Trennung der C4-Verbindungen bei gleichzeitiger Optimierung der Analysendauer.

Beispiel 4

Zur Testung von verschiedenen Katalysatorsystemen werden zu Beginn einer Versuchsreihe die zwölf Reaktoren mit ausgewählten Proben erfindungsgemäßer und nicht erfindungsgemäßer Katalysatoren gefüllt. Zum Vergleich werden als nicht erfindungsgemäße Katalysatoren verschiedene amorphe und kristalline Alumosilikate verwendet. Die Ein- und Ausgänge eines jeden Reaktors werden mit Quarzwolle versehen. Für die aktive Schüttung werden 0.2 g Katalysator mit 0.4 g granuliertem Quarz optisch verdünnt. In jeder Versuchsreihe werden zur Erhöhung der statistischen Sicherheit die zu untersuchenden Katalysatoren redundant eingesetzt. Zudem wird jedes Mal ein Referenzsystem mitgeführt, so dass die Versuchsreihen untereinander vergleichbar sind. Als Referenzsystem dient hier ein klassisches amorphes Alumosilikat mit Magnesium-Dotierung (AAS). In jeder Versuchsreihe wird ein Reaktor eingesetzt, der ausschließlich mit Inertmaterial (Quarzbruch) gefüllt ist. Die Besonderheit beim Anfahren einer Hochdurchsatzapparatur ist die Gewährleistung identischer Volumenströme über alle Reaktoren. Hierzu wird nach Einsatz der mit Katalysator gefüllten Reaktoren Stickstoff mit einem definierten Volumenstrom über die Anlage gefahren. Die einzelnen Volumenströme der Reaktoren werden am Ausgang des Online-Gaschromatographen durch das manuelle Betätigen des Schaltventils bestimmt. Somit sind die Massenströme über die einzelnen Reaktoren auch während des Versuches bekannt. Durch Einstellen der Reaktortemperatur zwischen 289 und 330 °C sowie der Raumgeschwindigkeit (WHSV) wird der Reaktionsumsatz variiert.

In Tabelle 3 werden die Umsätze und Selektivitäten bei gleichen Reaktionsbedingungen ($T_R = 289^\circ\text{C}$, $p = 7.02$ bar, $V = 1.4 \pm 0.2$ g/h) verglichen. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren sind mit * gekennzeichnet.

- 32 -

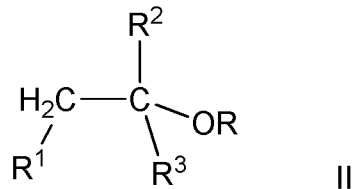
| | Material | Modifizierung | T | p | Verweilzeit | Umsatz | S(IBEN) | S(C8) |
|---|-----------------------|---------------|------------|--------------|-------------|----------------|----------------|--------------|
| | | | °C | bar | s | % | % | % |
| | AAS | | 289 329 | 7.02 7.02 | | 99.91 99.95 | 99.21 96.79 | 0.78 3.00 |
| * | B-ZSM-5 Variante 1 | | 289 329 | 7.02 7.02 | | 69.48 99.89 | 99.21 99.09 | 0.66 0.63 |
| * | B-ZSM-5 Variante 1 | HCl | 288 329 | 7.02 7.02 | | 99.91 99.95 | 99.43 99.67 | 0.15 0.10 |

Tabelle 3 Selektivitäten bei nahezu vollständigen TBA-Umsätzen

Patentansprüche

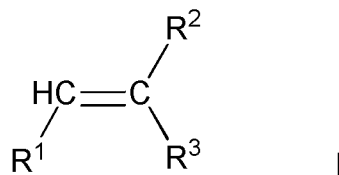
1. Verfahren zur Spaltung eines Alkyl-tert.-alkylethers der Formel II

5



in ein Olefin der Formel I

10



und einen Alkohol der Formel III



15

wobei in den Formeln I bis III der Rest R für einen Alkylrest mit 1 oder 2 Kohlenstoffatom(en) steht, der Rest R¹ für H, Methyl- oder Ethylrest steht und die Reste R² und R³ für Methyl- oder Ethylreste stehen, wobei die Reste R² und R³ gleich oder unterschiedlich sein können,

20

durchgeführt in Gegenwart eines heterogenen Katalysators, welcher mindestens ein Bor-haltiges Silicat zeolithischer Struktur enthält, dadurch gekennzeichnet, dass die Struktur des Bor-haltigen Silicats vom Typ MFI ist.

- 34 -

2. Verfahren nach Anspruch 1 gekennzeichnet durch den Einsatz eines Katalysators, der durch die nachfolgenden Schritte erhältlich ist:
- a) Bereitstellung einer wässrigen Suspension enthaltend mindestens einen Bor-haltiges Silicicat mit zeolitischer Struktur des Typs MFI,
 - b) Zugabe von Säure zur Einstellung eines pH-Wertes zwischen 1 und 5,
 - c) Rühren der Suspension,
 - d) Isolierung des erhaltenen Feststoffs,
 - e) optionales Waschen des Feststoffs,
 - f) Kalzinieren des Feststoffs.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator SiO_2 und B_2O_3 enthält, wobei das molare Verhältnis von SiO_2 zu B_2O_3 zwischen 2 und 4, bevorzugt zwischen 2.3 und 3.7 liegt.
4. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator einen Aluminium-Gehalt kleiner 0.1 Gew.-% aufweist, insbesondere, dass der Katalysator frei von Aluminium ist.
5. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator einen Bor-Gehalt kleiner 1 Gew.-% aufweist, insbesondere, dass der Katalysator einen Bor-Gehalt kleiner 0.5 Gew.-% aufweist.
6. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,

- 35 -

dass der Katalysator eine Oberfläche gemessen nach BET zwischen 300 m²/g und 500 m²/g aufweist; insbesondere, dass die BET-Oberfläche des Katalysators zwischen 330 m²/g und 470 m²/g, besonders bevorzugt zwischen 370 m²/g und 430 m²/g liegt.

5

7. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Einstellung des pH-Wertes durch Zugabe von Salzsäure oder von Phosphorsäure erfolgt.

10

8. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Rühren der Suspension bei einer Temperatur von maximal 80°C, bevorzugt von maximal 25°C erfolgt.

15

9. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Rühren der Suspension für einen Zeitraum von mindestens 24 Stunden erfolgt.

20

10. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 9, bei welchem der Feststoff gewaschen wird, dadurch gekennzeichnet, dass der Feststoff mit Wasser gewaschen wird, insbesondere, dass der Feststoff wiederholt mit Wasser gewaschen wird.

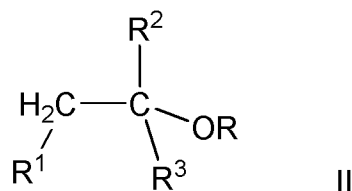
25

11. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Kalzinieren des Feststoffs bei einer Temperatur von maximal 500 °C erfolgt, bevorzugt, dass die Kalziniertemperatur maximal 350°C beträgt.

30

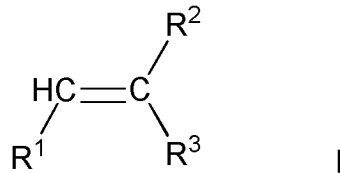
- 36 -

12. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 11,
dadurch gekennzeichnet,
dass das Kalzinieren des Feststoffs in Stickstoff-haltiger Atmosphäre erfolgt;
vorzugweise, dass sie im reinen Stickstoffstrom oder im Luftstrom erfolgt.
- 5
13. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 2 bis 12,
dadurch gekennzeichnet,
dass der Katalysator vor Einsatz in der Spaltung mit Methanol und/oder einem
anderen bevorzugt einwertigen Alkohol behandelt wird.
- 10
14. Verfahren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 13,
dadurch gekennzeichnet,
dass Methyl-tert.-butylether (MTBE) zu Isobuten und Methanol gespalten wird.
- 15
15. Verfahren nach Anspruch 14,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Spaltung des MTBE in der Gasphase bei den folgenden Bedingungen
erfolgt:
- 20
- a) Temperatur von 120°C bis 400°C, bevorzugt 180°C bis 350°C;
 - b) Druck von 0.1 MPa (absolut) bis 2 MPa (absolut), bevorzugt 0.5 bis 0.8
MPa (absolut);
 - c) Raumgeschwindigkeit (WHSV) von 0.1 h⁻¹ bis 5 h⁻¹, bevorzugt von 1 h⁻¹ bis
3 h⁻¹.
- 25
16. Verfahren zur Spaltung eines tert.-Alkylalkohols der Formel II



- 37 -

in ein Olefin der Formel I



5

und in Wasser,

wobei in den Formeln I bis II der Rest R für H steht, der Rest R¹ für H, Methyl- oder Ethylrest steht und die Reste R² und R³ für Methyl- oder Ethylreste stehen, wobei
10 die Reste R² und R³ gleich oder unterschiedlich sein können,

durchgeführt in Gegenwart eines heterogenen Katalysators, welcher mindestens ein Bor-haltiges Silicat zeolithischer Struktur enthält,

15 dadurch gekennzeichnet,

dass die Struktur des Bor-haltigen Silicats vom Typ MFI ist.

17. Verfahren nach Anspruch 16,
20 dadurch gekennzeichnet,
dass tert.-Butanol (TBA) zu Isobuten und Wasser gespalten wird.

18. Verfahren nach Anspruch 17,
dadurch gekennzeichnet,
25 dass die Spaltung des TBA in der Gasphase bei den folgenden Bedingungen erfolgt:

a) Temperatur von 120°C bis 400°C, bevorzugt 180°C bis 350°C;

- 38 -

- b) Druck von 0.1 MPa (absolut) bis 2 MPa (absolut), bevorzugt 0.5 bis 0.8 MPa (absolut);
- c) Raumgeschwindigkeit (WHSV) von 0.1 h^{-1} bis 10 h^{-1} , bevorzugt von 1 h^{-1} bis 5 h^{-1} .

5

19. Verfahren nach Anspruch 16, 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass der in einem der Verfahren nach Anspruch 2 bis 12 verwendete Katalysator eingesetzt wird.

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2013/069846

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C07C1/20 C07C1/24 B01J21/02
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | US 4 666 692 A (TARAMASSO MARCO [IT] ET AL) 19 May 1987 (1987-05-19) examples 14-25 | 1-19 |
| T | KULKARNI S B ET AL: "Studies in the synthesis of ZSM-5 zeolites", ZEOLITES, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, US, vol. 2, no. 4, 1 October 1982 (1982-10-01), pages 313-318, XP002688624, ISSN: 0144-2449, DOI: 10.1016/S0144-2449(82)80077-8 table 1 | 1 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 February 2014

Date of mailing of the international search report

25/02/2014

Name and mailing address of the ISA/
 European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer
 Megido, Benigno

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

| |
|---|
| International application No PCT/EP2013/069846 |
|---|

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|---------------------------|
| US 4666692 | A | 19-05-1987 | AR 225417 A1 31-03-1982 |
| | | | AT 381483 B 27-10-1986 |
| | | | AU 531123 B2 11-08-1983 |
| | | | BG 39638 A3 15-07-1986 |
| | | | CA 1155824 A1 25-10-1983 |
| | | | CH 643803 A5 29-06-1984 |
| | | | DD 144398 A5 15-10-1980 |
| | | | DE 2924915 A1 03-01-1980 |
| | | | DK 3592 A 10-01-1992 |
| | | | DK 3692 A 10-01-1992 |
| | | | DK 165173 C 01-03-1993 |
| | | | DK 165174 C 01-03-1993 |
| | | | DK 240379 A 23-12-1979 |
| | | | DK 593084 A 11-12-1984 |
| | | | EG 13934 A 31-03-1983 |
| | | | ES 8101921 A1 01-04-1981 |
| | | | FR 2429182 A1 18-01-1980 |
| | | | GB 2024790 A 16-01-1980 |
| | | | GB 2078704 A 13-01-1982 |
| | | | GR 66589 A1 30-03-1981 |
| | | | HU 181955 B 28-11-1983 |
| | | | IE 48198 B1 31-10-1984 |
| | | | IL 57582 A 30-09-1983 |
| | | | IN 151534 A1 14-05-1983 |
| | | | JP H0217482 B2 20-04-1990 |
| | | | JP H0223481 B2 24-05-1990 |
| | | | JP H0230612 A 01-02-1990 |
| | | | JP H01275417 A 06-11-1989 |
| | | | LU 81415 A1 12-09-1979 |
| | | | NL 7904909 A 28-12-1979 |
| | | | NO 792059 A 28-12-1979 |
| | | | PH 15865 A 13-04-1983 |
| | | | PL 216527 A1 21-04-1980 |
| | | | PT 69799 A 01-07-1979 |
| | | | RO 78795 A1 03-08-1983 |
| | | | SE 445521 B 30-06-1986 |
| | | | SE 462845 B 10-09-1990 |
| | | | SE 464248 B 25-03-1991 |
| | | | SE 464249 B 25-03-1991 |
| | | | TR 21215 A 02-01-1984 |
| | | | US 4656016 A 07-04-1987 |
| | | | US 4666692 A 19-05-1987 |
| | | | YU 148479 A 21-01-1983 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/069846

| | | |
|--|--|--------------------|
| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES INV. C07C1/20 C07C1/24 B01J21/02 ADD. | | |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC | | |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) C07C B01J | | |
| Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen | | |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe) EPO-Internal, CHEM ABS Data, WPI Data | | |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| X | US 4 666 692 A (TARAMASSO MARCO [IT] ET AL) 19. Mai 1987 (1987-05-19) Beispiele 14-25 ----- | 1-19 |
| T | KULKARNI S B ET AL: "Studies in the synthesis of ZSM-5 zeolites", ZEOLITES, ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING, US, Bd. 2, Nr. 4, 1. Oktober 1982 (1982-10-01), Seiten 313-318, XP002688624, ISSN: 0144-2449, DOI: 10.1016/S0144-2449(82)80077-8 Tabelle 1 ----- | 1 |
| <input type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie | | |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : | | |
| "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt) "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist | "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist | |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts | |
| 18. Februar 2014 | 25/02/2014 | |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | Bevollmächtigter Bediensteter Megido, Benigno | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/069846

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 4666692 | A | 19-05-1987 | AR 225417 A1 31-03-1982 |
| | | | AT 381483 B 27-10-1986 |
| | | | AU 531123 B2 11-08-1983 |
| | | | BG 39638 A3 15-07-1986 |
| | | | CA 1155824 A1 25-10-1983 |
| | | | CH 643803 A5 29-06-1984 |
| | | | DD 144398 A5 15-10-1980 |
| | | | DE 2924915 A1 03-01-1980 |
| | | | DK 3592 A 10-01-1992 |
| | | | DK 3692 A 10-01-1992 |
| | | | DK 165173 C 01-03-1993 |
| | | | DK 165174 C 01-03-1993 |
| | | | DK 240379 A 23-12-1979 |
| | | | DK 593084 A 11-12-1984 |
| | | | EG 13934 A 31-03-1983 |
| | | | ES 8101921 A1 01-04-1981 |
| | | | FR 2429182 A1 18-01-1980 |
| | | | GB 2024790 A 16-01-1980 |
| | | | GB 2078704 A 13-01-1982 |
| | | | GR 66589 A1 30-03-1981 |
| | | | HU 181955 B 28-11-1983 |
| | | | IE 48198 B1 31-10-1984 |
| | | | IL 57582 A 30-09-1983 |
| | | | IN 151534 A1 14-05-1983 |
| | | | JP H0217482 B2 20-04-1990 |
| | | | JP H0223481 B2 24-05-1990 |
| | | | JP H0230612 A 01-02-1990 |
| | | | JP H01275417 A 06-11-1989 |
| | | | LU 81415 A1 12-09-1979 |
| | | | NL 7904909 A 28-12-1979 |
| | | | NO 792059 A 28-12-1979 |
| | | | PH 15865 A 13-04-1983 |
| | | | PL 216527 A1 21-04-1980 |
| | | | PT 69799 A 01-07-1979 |
| | | | RO 78795 A1 03-08-1983 |
| | | | SE 445521 B 30-06-1986 |
| | | | SE 462845 B 10-09-1990 |
| | | | SE 464248 B 25-03-1991 |
| | | | SE 464249 B 25-03-1991 |
| | | | TR 21215 A 02-01-1984 |
| | | | US 4656016 A 07-04-1987 |
| | | | US 4666692 A 19-05-1987 |
| | | | YU 148479 A 21-01-1983 |