(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
6. Januar 2011 (06.01.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/000463 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 67/08 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/003446

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Juni 2010 (09.06.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 031 053.3 30. Juni 2009 (30.06.2009) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US)*: **CLARIANT INTERNATIONAL LTD** [CH/CH]; Rothausstrasse 61, CH-4132 Muttenz (CH).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: **KRULL, Matthias** [DE/DE]; Am Rheinhessenblick 27, 55296 Harxheim (DE). **MORSCHHÄUSER, Roman** [DE/DE]; Jakob-Nikolaus-Weg 4, 55122 Mainz (DE).

(74) Anwälte: **MIKULECKY, Klaus** et al.; Clariant Produkte (Deutschland) GmbH, Patent Management, Am Unisys-Park 1, 65843 Sulzbach (DE).

(81) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, 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, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)*

(54) **Title**: CONTINUOUS METHOD FOR PRODUCING ESTERS OF ALIPHATIC CARBOXYLIC ACIDS

(54) **Bezeichnung** : KONTINUIERLICHES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ESTERN ALIPHATISCHER CARBONSÄUREN

(57) **Abstract**: The invention relates to a continuous method for producing aliphatic carbonic acid esters by reacting at least one aliphatic carboxylic acid of formula (I) R^1-COOH (I), wherein R^1 represents hydrogen or an optionally substituted aliphatic hydrocarbon group with 1 to 50 carbon atoms, with at least one alcohol of formula (II) R^2-$(OH)_n$ (II), wherein R^2 represents an optionally substituted hydrocarbon group with 1 to 100 C atoms and n is an integer from 1 to 10, in the presence of at least one transesterification catalyst in a reaction tube the longitudinal axis of which extends in the direction of propagation of the microwaves of a monomode microwave applicator, under microwave irradiation to form the ester.

(57) **Zusammenfassung**: Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Carbonsäureestern, indem mindestens eine aliphatische Carbonsäure der Formel (I) R^1-COOH (I) worin R^1 für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen steht, mit mindestens einem Alkohol der Formel (II) R^2-$(OH)_n$ (II) worin R^2 für einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 100 C-Atomen und n für eine Zahl von 1 bis 10 stehen, in Gegenwart mindestens eines Veresterungskatalysators unter Mikrowellenbestrahlung in einem Reaktionsrohr, dessen Längsachse sich in der Ausbreitungsrichtung der Mikrowellen eines Monomode-Mikrowellenapplikators befindet, zum Ester umgesetzt wird.

WO 2011/000463 A2

Beschreibung

Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Estern aliphatischer Carbonsäuren

Die vorliegende Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Estern aliphatischer Carbonsäuren unter Mikrowellenbestrahlung im technischen Maßstab.

Ester sind eine industriell sehr wichtige Stoffgruppe, die vielfältige Verwendung findet und beispielsweise als Weichmacher, Schmierstoff sowie als Bestandteil von Kosmetika und Pharmazeutika eingesetzt wird. Eine bewährte und vielfach angewendete Methode zur Herstellung von Estern ist die Kondensation von Carbonsäuren mit Alkoholen in Gegenwart von Katalysatoren. Dabei wird das Reaktionsgemisch gewöhnlich mehrere Stunden lang erhitzt und das sich bildende Wasser ausgetragen. Es sind auch Verfahren bekannt, bei denen die Veresterung in einem geschlossenen System unter Druck und hohen Temperaturen durchgeführt wird. So offenbart WO 2007/126166 eine konventionell thermische Veresterung von Fettsäuren mit Alkoholen bei Temperaturen von 200 bis 350 °C und Drucken von bis zu 10 bar. Bei der mehrstündigen Reaktion, in deren Verlauf das entstehende Reaktionswasser kontinuierlich mit überschüssigem Alkohol ausgetragen wird, wird jedoch nur eine unvollständige Umsetzung zum Methylester erzielt, so dass eine aufwendige Aufarbeitung bzw. Weiterverarbeitung des Rohprodukts erforderlich ist. Problematisch bei derartigen Hochtemperaturreaktionen ist weiterhin die Korrosivität der Reaktionsgemische, die einerseits zur Schädigung der Reaktionsgefäße und andererseits zu unerwünschten Metallgehalten in den so hergestellten Estern führt.

Ein neuerer Ansatz zur Synthese von Estern ist die durch Mikrowellen unterstützte Umsetzung von Carbonsäuren und Alkoholen, wodurch insbesondere die für befriedigende Ausbeuten erforderlichen Reaktionszeiten deutlich vermindert werden.

Pipus et al. (First European Congress on Chemical Engineering, Firenze, Italy, May 4-7, 1997; AIDIC: Milan, Italy, 1997; pp. 45-48) offenbaren homogen wie auch heterogen katalysierte Veresterungen von Benzoesäure mit Ethanol in einem kontinuierlichen, mit Mikrowellenstrahlung geheizten Rohrreaktor. Bei einem Druck von 7 atm und einer Temperatur von 140 °C wird bei einer Verweilzeit im Reaktor von 127 Sekunden ein Umsatz von 30 % erreicht.

WO 03/014272 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Fettsäuremethylestern aus Triglyceriden und Methanol unter Mikrowellenbestrahlung durch Hydrolyse und Veresterung sowie eine Vorrichtung zur kontinuierlichen Durchführung des Verfahrens, bei dem die Umesterung in einem gerührten Stahlzylinder von etwa 120 cm Länge stattfindet, wobei die Mikrowellenstrahlung mittels einer Vielzahl an Magnetrons und Wellenleitern in das Reaktionsgefäß eingekoppelt wird.

US 2005/0274065 offenbart Prozesse, bei denen Fettsäuren mit Alkoholen in Gegenwart von Katalysatoren und/oder unter dem Einfluss von Mikrowellenenergie verestert werden. Dabei wird in einer speziellen Ausführungsform das sich in einer Vorlage befindliche Reaktionsgut kontinuierlich umgepumpt und dabei durch einen in einem Mikrowellen-Applikator befindlichen, gerührten Behälter geführt. Erst nach mehrmaligem Durchfahren des Mikrowellen-Applikators werden hohe Veresterungsgrade erzielt.

Amore et al. (Macromolecular Rapid Communications, Volume 28 (2007), Issue 4, Pages 473 - 477) offenbart ein mikrowellenunterstütztes Verfahren zur Herstellung von Propionsäureestern, bei dem die Veresterung durch Wasserauskreisen vervollständigt wird.

Q. Yang et al. (Synth. Commun. 2008, 38, 4107-4115) beschreibt sauer katalysierte Veresterungen verschiedener Carbonsäuren mit Alkoholen unter Mikrowellenbestrahlung. Die Reaktionen werden bei 100 °C im Labormaßstab durchgeführt und führen zu hohen Umsätzen.

Das Scale-Up derartiger mikrowellenunterstützter Reaktionen aus dem Labor in

einen technischen Maßstab und damit die Entwicklung von Anlagen, die für eine Produktion von mehreren Tonnen wie beispielsweise mehreren zehn, mehreren hundert oder mehreren tausend Tonnen pro Jahr mit für großtechnische Anwendungen interessanten Raum-Zeit-Ausbeuten geeignet sind, konnte bisher jedoch nicht realisiert werden. Ursache dafür ist zum einen die üblicherweise auf einige Millimeter bis wenige Zentimeter begrenzte Eindringtiefe von Mikrowellen in das Reaktionsgut, was insbesondere in Batch-Verfahren durchgeführte Reaktionen auf kleine Gefäße beschränkt oder in gerührten Reaktoren zu sehr langen Reaktionszeiten führt. Einer für die Bestrahlung großer Substanzmengen mit Mikrowellen wünschenswerten Erhöhung der Feldstärke sind insbesondere in den bisher bevorzugt zum Scale-Up chemischer Reaktionen eingesetzten Multimode-Geräten durch dann auftretende Entladungsvorgänge und Plasmenbildung enge Grenzen gesetzt. Weiterhin bereitet die in Multimode-Mikrowellengeräten zu lokalen Überhitzungen des Reaktionsgutes führende, durch mehr oder weniger unkontrollierte Reflektionen der in den Mikrowellenofen eingestrahlten Mikrowellen an dessen Wänden und dem Reaktionsgut verursachte Inhomogenität des Mikrowellenfeldes Probleme bei der Maßstabsvergrößerung. Zudem bereitet der sich während der Reaktion oftmals ändernde Mikrowellen-Absorptionskoeffizient des Reaktionsgemischs Schwierigkeiten hinsichtlich einer sicheren und reproduzierbaren Reaktionsführung.

WO 90/03840 offenbart ein kontinuierliches Verfahren zur Durchführung verschiedener chemischer Reaktionen wie beispielsweise Veresterungen in einem kontinuierlichen Labor-Mikrowellenreaktor. Die erzielten Ausbeuten wie auch das Reaktionsvolumen von 24 ml der im Multimode betriebenen Mikrowelle erlauben jedoch kein Up-Scaling in den großtechnischen Bereich. Der Wirkungsgrad dieses Verfahrens bezüglich der Mikrowellenabsorption des Reaktionsguts ist auf Grund der in Multimode-Mikrowellenapplikatoren auf den Applikatorraum mehr oder weniger homogen verteilten und nicht auf die Rohrschlange fokussierten Mikrowellenenergie niedrig. Eine starke Erhöhung der eingestrahlten Mikrowellenleistung kann zu unerwünschten Plasma- Entladungen oder zu so genannten thermischen Runaway-Effekten führen. Weiterhin machen die als Hot-Spots bezeichneten, sich zeitlich verändernden räumlichen Inhomogenitäten des

Mikrowellenfeldes im Applikatorraum eine sichere und reproduzierbare Reaktionsführung im großen Maßstab unmöglich.

Weiterhin sind Monomode- bzw. Singlemode-Mikrowellenapplikatoren bekannt, bei denen mit einem einzigen Wellen-Modus gearbeitet wird, der sich in nur einer Raumrichtung ausbreitet und durch exakt dimensionierte Wellenleiter auf das Reaktionsgefäß fokussiert wird. Diese Geräte erlauben zwar höhere lokale Feldstärken, sind bisher aber auf Grund der geometrischen Anforderungen (z. B. ist die Intensität des elektrischen Feldes an seinen Wellenbergen am größten und geht an den Knotenpunkten gegen Null) auf kleine Reaktionsvolumina (≤ 50 ml) im Labormaßstab beschränkt.

So offenbaren Chemat et al. (J. Microwave Power and Electromagnetic Energy 1998, 33, 88-94) verschiedene kontinuierlich durchgeführte Veresterungen in einer Monomode-Mikrowellenkavität, wobei der Mikrowellenleiter senkrecht auf das Reaktionsrohr trifft. Dabei werden bei heterogen katalysierten Veresterungen beschleunigte Umsetzungen beobachtet. Das für die Mikrowellenbestrahlung zur Verfügung stehende Volumen von nur 20 ml erfordert jedoch mehrmaliges Durchfahren der Reaktanden durch die Bestrahlungszone, um interessante Ausbeuten zu erzielen. Eine deutliche Erhöhung des Querschnitts des Reaktionsrohres ist auf Grund der Geometrie des Applikators nicht möglich und wegen der geringen Eindringtiefe von Mikrowellen auch nicht zum Up-Scaling geeignet.

Esveld et al. (Chem. Eng. Technol. 23 (2000), 429-435 offenbaren ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Wachsestern, bei dem Fettalkohol und Fettsäure lösemittelfrei in Gegenwart von Montmorillonit verestert werden. Auf einem Förderband wird das Reaktionsgemisch durch eine Mikrowellenkavität gefördert wobei die Kondensation durch weitgehende Entfernung des entstehenden Reaktionswassers vervollständigt wird. Dieses Verfahren ist naturgemäß nur auf hoch siedende Alkohole und Säuren anwendbar.

Es wurde daher ein Verfahren zur Herstellung von Estern aliphatischer

Carbonsäuren gesucht, bei dem aliphatische Carbonsäure und Alkohol auch im technischen Maßstab unter Mikrowellenbestrahlung zum Ester umgesetzt werden können. Dabei sollen möglichst hohe, das heißt bis zu quantitative Umsetzungsraten und Ausbeuten erzielt werden. Das Verfahren soll weiterhin eine möglichst energiesparende Herstellung der Ester ermöglichen, das heißt, die eingesetzte Mikrowellenleistung soll möglichst quantitativ vom Reaktionsgut absorbiert werden und das Verfahren somit einen hohen energetischen Wirkungsgrad bieten. Dabei sollen keine bzw. nur untergeordnete Mengen an Nebenprodukten anfallen. Die Ester sollen ferner einen möglichst niedrigen Metallgehalt und eine geringe Eigenfärbung aufweisen. Zudem soll das Verfahren eine sichere und reproduzierbare Reaktionsführung gewährleisten.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass sich Ester aliphatischer Carbonsäuren durch direkte Umsetzung von aliphatischen Carbonsäuren mit Alkoholen in einem kontinuierlichen Verfahren durch nur kurzzeitiges Erhitzen mittels Bestrahlung mit Mikrowellen in einem Reaktionsrohr, dessen Längsachse sich in der Ausbreitungsrichtung der Mikrowellen eines Monomode-Mikrowellenapplikators befindet, in technisch relevanten Mengen herstellen lassen. Dabei wird die in den Mikrowellenapplikator eingestrahlte Mikrowellenenergie praktisch quantitativ vom Reaktionsgut absorbiert. Das erfindungsgemäße Verfahren besitzt zudem eine hohe Sicherheit bei der Durchführung und bietet eine hohe Reproduzierbarkeit der eingestellten Reaktionsbedingungen. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Ester zeigen eine im Vergleich zu nach konventionellen Herstellverfahren ohne zusätzliche Verfahrensschritte nicht zugängliche hohe Reinheit und niedrige Eigenfärbung.

Gegenstand der Erfindung ist ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Carbonsäureestern, in dem mindestens eine aliphatische Carbonsäure der Formel (I)

$$R^1\text{-COOH} \quad (I)$$

worin R^1 für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen steht,

mit mindestens einem Alkohol der Formel (II)

$$R^2\text{-}(OH)_n \qquad (II)$$

worin

R^2 für einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 100 C-Atomen und

n für eine Zahl von 1 bis 10 stehen,

in Gegenwart mindestens eines Veresterungskatalysators unter Mikrowellenbestrahlung in einem Reaktionsrohr, dessen Längsachse sich in der Ausbreitungsrichtung der Mikrowellen eines Monomode-Mikrowellenapplikators befindet, zum Ester umgesetzt wird.

Als aliphatische Carbonsäuren der Formel (I) sind allgemein Verbindungen geeignet, die mindestens eine Carboxylgruppe an einem gegebenenfalls substituierten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 C-Atomen besitzen, sowie Ameisensäure. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der aliphatische Kohlenwasserstoffrest ein unsubstituierter Alkyl- oder Alkenylrest. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform trägt der aliphatische Kohlenwasserstoffrest einen oder mehrere wie beispielsweise zwei, drei, vier oder mehr weitere Substituenten. Geeignete Substituenten sind beispielsweise Halogenatome, halogenierte Alkylreste, Hydroxyl-, C_1-C_5-Alkoxy- wie beispielsweise Methoxy-, Poly(C_1-C_5-Alkoxy)-, Poly(C_1-C_5-Alkoxy)alkyl-, Carboxyl-, Ester-, Amid-, Cyano-, Nitril-, Nitro- und/oder Arylgruppen mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen wie beispielsweise Phenylgruppen, mit der Maßgabe, dass diese unter den Reaktionsbedingungen stabil sind und keine Nebenreaktionen wie beispielsweise Eliminierungsreaktionen eingehen. Die C_5-C_{20}-Arylgruppen können ihrerseits wiederum Substituenten wie beispielsweise Halogenatome, halogenierte Alkylreste, C_1-C_{20}-Alkyl-, C_2-C_{20}-Alkenyl-, C_1-C_5-Alkoxy- wie beispielsweise Methoxy-, Ester-, Amid-, Cyano-, Nitril-, und/oder Nitrogruppen tragen. Die

Arylgruppen können ein oder mehrere Heteroatome enthalten wie beispielsweise Stickstoff, Sauerstoff und/oder Schwefel, jedoch nicht mehr Heteroatome als Kohlenstoffatome. Der aliphatische Kohlenwasserstoffrest trägt höchstens so viele Substituenten wie er Valenzen hat. In einer speziellen Ausführungsform trägt der aliphatische Kohlenwasserstoffrest R^1 weitere Carboxylgruppen. So ist das erfindungsgemäße Verfahren ebenso zur Veresterung von Polycarbonsäuren mit beispielsweise zwei, drei, vier oder mehr Carboxylgruppen geeignet. Dabei können die Carboxylgruppen vollständig oder auch nur teilweise verestert werden. Der Veresterungsgrad lässt sich beispielsweise durch die Stöchiometrie zwischen Carbonsäure und Alkohol im Reaktionsgemisch einstellen.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind Carbonsäuren (I), die einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 30 C-Atomen und insbesondere mit 2 bis 24 C-Atomen wie beispielsweise mit 3 bis 20 C-Atomen tragen. Sie können natürlichen oder synthetischen Ursprungs sein. Der aliphatische Kohlenwasserstoffrest kann auch Heteroatome wie beispielsweise Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor und/oder Schwefel enthalten, bevorzugt jedoch nicht mehr als ein Heteroatom pro 3 C-Atome.

Die aliphatischen Kohlenwasserstoffreste können linear, verzweigt oder zyklisch sein. Die Carboxylgruppe kann an einem primären, sekundären oder tertiären C-Atom gebunden sein. Bevorzugt ist sie an einem primären C-Atom gebunden. Die Kohlenwasserstoffreste können gesättigt oder, sofern ihr Kohlenwasserstoffrest R^1 mindestens 2 Kohlenstoffsatome umfasst, auch ungesättigt sein. Ungesättigte Kohlenwasserstoffreste enthalten bevorzugt eine oder mehrere C=C-Doppelbindungen und besonders bevorzugt eine, zwei oder drei C=C-Doppelbindungen. So hat sich das erfindungsgemäße Verfahren besonders zur Herstellung von Estern mehrfach ungesättigter Carbonsäuren bewährt, da die Doppelbindungen der ungesättigten Carbonsäuren unter den Reaktionsbedingungen des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht angegriffen werden. Bevorzugte zyklische aliphatische Kohlenwasserstoffreste besitzen mindestens einen Ring mit vier, fünf, sechs, sieben, acht oder mehr Ringatomen.

In einer bevorzugten Ausführungsform steht R^1 für einen gesättigten Alkylrest mit 1, 2, 3 oder 4 C-Atomen. Dieser kann linear oder bei 4 C-Atomen auch verzweigt sein. Die Carboxylgruppe kann an einem primären, sekundären oder, wie im Falle der Pivalinsäure, tertiären C-Atom gebunden sein. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist der Alkylrest ein unsubstituierter Alkylrest. In einer weiteren besonders bevorzugten Ausführungsform trägt der Alkylrest einen bis neun, bevorzugt einen bis fünf wie beispielsweise zwei, drei oder vier weitere Substituenten. Bevorzugte weitere Substituenten sind Carboxylgruppen, Hydroxylgruppen sowie gegebenenfalls substituierte C_5-C_{20}-Arylreste.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der Carbonsäure (I) um eine ethylenisch ungesättigte Carbonsäure. Dabei steht R^1 für eine gegebenenfalls substituierte Alkenylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen. Unter ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren werden hier solche Carbonsäuren verstanden, die eine zur Carboxylgruppe konjugierte C=C-Doppelbindung besitzen. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Alkenylrest ein unsubstituierter Alkenylrest. Besonders bevorzugt ist R^1 ein Alkenylrest mit 2 oder 3 C-Atomen. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform trägt der Alkenylrest einen oder mehrere, wie beispielsweise zwei, drei oder mehr weitere Substituenten. Der Alkenylrest trägt jedoch höchstens so viele Substituenten, wie er Valenzen hat. In einer bevorzugten Ausführungsform trägt der Alkenylrest R^1 als weiteren Substituenten eine Carboxylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte C_5-C_{20}-Arylgruppe. So ist das erfindungsgemäße Verfahren ebenso zur Umsetzung von ethylenisch ungesättigten Dicarbonsäuren geeignet.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei der Carbonsäure (I) um eine Fettsäure. Dabei steht R^1 für einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 50 C-Atomen. Besonders bevorzugt sind dabei Fettsäuren, die einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 30 C-Atomen und insbesondere mit 7 bis 26 C-Atomen wie beispielsweise mit 8 bis 22 C-Atomen tragen. In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Kohlenwasserstoffrest der Fettsäure ein unsubstituierter Alkyl- oder Alkenylrest. In einer weiteren bevorzugten

Ausführungsform trägt der Kohlenwasserstoffrest der Fettsäure einen oder mehrere wie beispielsweise zwei, drei, vier oder mehr weitere Substituenten.

Zur Veresterung gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren geeignete Carbonsäuren sind beispielsweise Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, iso-Buttersäure, Pentansäure, iso-Pentansäure, Pivalinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, 2,2-Dimethylacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Zimtsäure und Methoxyzimtsäure, Bernsteinsäure, Butantetracarbonsäure, Phenylessigsäure, (2-Bromphenyl)essigsäure, (Methoxyphenyl)essigsäure, (Dimethoxyphenyl)essigsäure, 2-Phenylpropionsäure, 3-Phenylpropionsäure, 3-(4-Hydroxyphenyl)propionsäure, 4-Hydroxyphenoxyessigsäure, Indolessigsäure, Hexansäure, Cyclohexansäure, Heptansäure, Octansäure, Nonansäure, Neononansäure, Decansäure, Neodecansäure, Undecansäure, Neoundecansäure, Dodecansäure, Tridecansäure, iso-Tridecansäure, Tetradecansäure, 12-Methyltridecansäure, Pentadecansäure, 13-Methyltetradecansäure, 12-Methyltetradecansäure, Hexadecansäure, 14-Methylpentadecansäure, Heptadecansäure, 15-Methylhexadecansäure, 14-Methylhexadecansäure, Octadecansäure, Iso-Octadecansäure, Icosansäure, Docosansäure und Tetracosansäure, Myristolein-, Palmitolein-, Hexadecadien-, Delta-9-cis-Heptadecen-, Öl-, Petroselin-, Vaccen-, Linol-, Linolen-, Gadolein-, Gondo-, Icosadien-, Arachidon-, Cetolein-, Eruca-, Docosadien- und Tetracosensäure, 2-Hydroxypropionsäure, 3-Hydroxypropionsäure, 2-Hydroxybuttersäure, 3-Hydroxybuttersäure, 4-Hydroxybuttersäure, 2-Hydroxy-2-methylpropionsäure, 4-Hydroxypentansäure, 5-Hydroxypentansäure, 2,2-Dimethyl-3-hydroxypropionsäure, 5-Hydroxyhexansäure, 2-Hydroxyoctansäure, 2-Hydroxytetradecansäure, 15-Hydroxypentadecansäure, 16-Hydroxyhexadecansäure und 12-Hydroxystearinsäure, Dodecenylbernsteinsäure, Octadecenylbernsteinsäure, Hydroxybernsteinsäure, Zitronensäure und aus ungesättigten Fettsäuren herstellbare Dimerfettsäuren sowie deren Mischungen. Weiterhin geeignet sind aus natürlichen Fetten und Ölen wie beispielsweise Baumwollsamen-, Cocos-, Erdnuss-, Färberdistel-, Mais-, Palmkern-, Raps-, Oliven-, Senfsamen, Soja-, Sonnenblumenöl sowie Talg-, Knochen- und Fischöl gewonnene

Carbonsäuremischungen. Als Carbonsäuren bzw. Carbonsäuremischungen für das erfindungsgemäße Verfahren ebenfalls geeignet sind Tallölfettsäure sowie Harz- und Naphthensäuren.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugte niedere aliphatische Carbonsäuren mit 1 bis 4 C-Atomen sind Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure, 2-Hydroxypropionsäure, sowie Phenylessigsäure und ihre am Arylrest substituierten Derivate. Besonders bevorzugte ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren sind Acrylsäure und Methacrylsäure. Besonders bevorzugte Fettsäuren sind Rapsölfettsäure, Cocosfettsäure, Stearinsäure, Talgfettsäure und Tallölfettsäure.

In einer bevorzugten Ausführungsform steht R^2 für einen aliphatischen Rest. Dieser hat bevorzugt 1 bis 24, besonders bevorzugt 2 bis 18 und speziell 3 bis 6 C-Atome. Der aliphatische Rest kann linear, verzweigt oder zyklisch sein. Er kann weiterhin gesättigt oder, sofern er mindestens drei C-Atome hat, ungesättigt sein, bevorzugt ist er gesättigt. Der Kohlenwasserstoffrest kann Substituenten wie beispielsweise Halogenatome, halogenierte Alkylreste, Hydroxyl-, C_1-C_5-Alkoxyalkyl-, Carboxyl-, Cyano-, Nitril-, Nitro- und/oder C_5-C_{20}-Arylgruppen wie beispielsweise Phenylreste tragen. Die C_5-C_{20}-Arylreste können ihrerseits gegebenenfalls mit Halogenatomen, halogenierten Alkylresten, Hydroxyl-, C_1-C_{20}-Alkyl-, C_2-C_{20}-Alkenyl-, C_1-C_5-Alkoxy- wie beispielsweise Methoxy-, Ester-, Amid-, Cyano-, Nitril-, und/oder Nitrogruppen substituiert sein. Besonders bevorzugte aliphatische Reste R^2 sind Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl und tert.-Butyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Octyl, n-Decyl, n-Dodecyl, Tridecyl, Isotridecyl, Tetradecyl, Hexadecyl, Octadecyl und Methylphenyl.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht R^2 für eine gegebenenfalls substituierte C_6-C_{12}-Arylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte heteroaromatische Gruppe mit 5 bis 12 Ringgliedern. Bevorzugte Heteroatome sind Sauerstoff, Stickstoff und Schwefel. An die mindestens eine Hydroxylgruppe tragende C_6-C_{12}-Arylgruppe bzw. die heteroaromatische Gruppe mit 5 bis 12 Ringgliedern können weitere Ringe annelliert sein. Die Aryl- bzw.

heteroaromatische Gruppe kann somit mono- oder polyzyklisch sein. Beispiele für geeignete Substituenten sind Halogenatome, halogenierte Alkylreste sowie Alkyl-, Alkenyl-, Hydroxy-, Hydroxyalkyl-, Alkoxy-, Ester-, Amid-, Nitril- und Nitrogruppen.

In einer speziellen Ausführungsform trägt der Rest R^2 eine oder mehrere wie beispielsweise zwei, drei, vier, fünf, sechs oder mehr weitere Hydroxylgruppen, jedoch nicht mehr Hydroxylgruppen als der Rest R^2 C-Atome bzw. als die Arylgruppe Valenzen besitzt. Die Hydroxylgruppen können an benachbarten C-Atomen oder auch an weiter entfernten Kohlenstoffatomen des Kohlenwasserstoffrestes gebunden sein, jedoch höchstens eine OH-Gruppe pro Kohlenstoffatom. So eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren auch zur Veresterung von Polyolen wie beispielsweise Ethylenglykol, 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, Neopentylglykol, Glycerin, Sorbit, Pentaerythrit, Fructose und Glucose. Die Veresterung kann dabei zu Vollestern oder auch Partialestern geführt werden. Der Veresterungsgrad lässt sich dabei beispielsweise über die Stöchiometrie zwischen Carbonsäure und Alkohol im Reaktionsgemisch steuern.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform steht R^2 für einen mit Heteroatomen unterbrochenen Alkylrest. Besonders bevorzugte Heteroatome sind Sauerstoff und Stickstoff. Sofern der Rest R^2 Stickstoffatome enthält, so tragen diese Stickstoffatome jedoch keine aciden Protonen.

So steht R^2 bevorzugt für Reste der Formel (III)

$$-(R^4\text{-}O)_n\text{-}R^5 \quad \text{(III)}$$

worin

R^4 für eine Alkylengruppe mit 2 bis 18 C-Atomen, bevorzugt mit 2 bis 12 und insbesondere 2 bis 4 C-Atomen wie beispielsweise Ethylen, Propylen, Butylen oder Mischungen daraus,

R^5 für Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 24 C-Atomen oder eine Gruppe der Formel $-R^4\text{-}NR^{10}R^{11}$,

n für eine Zahl zwischen 1 und 500, bevorzugt zwischen 2 und 200 und

insbesondere zwischen 3 und 50 wie beispielsweise zwischen 4 und 20 und

R^{10}, R^{11} unabhängig voneinander für einen aliphatischen Rest mit 1 bis 24 C-Atomen und bevorzugt 2 bis 18 C-Atomen, eine Arylgruppe- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis 12 Ringgliedern, eine Poly(oxyalkylen)gruppe mit 1 bis 50 Poly(oxyalkylen)einheiten, wobei sich die Polyoxyalkyleneinheiten von Alkylenoxideinheiten mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten, oder R^{10} und R^{11} gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Ring mit 4, 5, 6 oder mehr Ringgliedern bilden, stehen.

Beispiele für geeignete Alkohole sind Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol, tert.-Butanol, Pentanol, Neopentanol, n-Hexanol, iso-Hexanol, Cyclohexanol, Heptanol, Octanol, Decanol, Dodecanol, Tetradecanol, Hexadecanol, Octadecanol, Eicosanol, Ethylenglykol, 2-Methoxyethanol, Propylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Triethanolamin, N,N-Dimethylethanolamin, N,N-Diethylethanolamin, Phenol, Naphthol und deren Mischungen. Weiterhin geeignet sind aus natürlichen Rohstoffen gewonnene Fettalkoholmischungen wie beispielsweise Cocosfettalkohol, Palmkernfettalkohol und Talgfettalkohol.

Das Verfahren ist insbesondere geeignet zur Herstellung von Ameisensäureethylester, Essigsäuremethylester, Essigsäureethylester, Propionsäureethylester, Stearylstearat und Rapsölfettsäuremethylester.

Für den Fall, dass die Carbonsäure (I) zwei oder mehr Carboxylgruppen und der Alkohol (II) zwei oder mehr Hydroxylgruppen enthält bzw. beide Reaktanden wie im Falle von Hydroxycarbonsäuren jeweils mindestens eine Carboxyl- und mindestens eine Hydroxylgruppe tragen, wobei die Reaktanden (I) und (II) auch identisch sein können, können gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren auch Oligomere bzw. Polymere hergestellt werden. So lassen sich nach dem erfindungsgemäßen Verfahren beispielsweise Oligomere und Polymere der Milchsäure herstellen. Bei derartigen Polykondensationen ist die während der

Mikrowellenbestrahlung ansteigende Viskosität des Reaktionsgemischs bei der Auslegung der Apparatur zu beachten.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können aliphatische Carbonsäure (I) und Alkohol (II) in beliebigen Verhältnissen miteinander zur Reaktion gebracht werden. Bevorzugt erfolgt die Umsetzung zwischen Carbonsäure und Alkohol mit molaren Verhältnissen von 20:1 bis 1:20, bevorzugt von 10:1 bis 1:10 und speziell von 3:1 bis 1:3 wie beispielsweise von 1,5:1 bis 1:1,5, jeweils bezogen auf die Molequivalente an Carboxyl- und Hydroxylgruppen. In einer speziellen Ausführungsform werden Carbonsäure und Alkohol equimolar eingesetzt. Sofern die aliphatische Carbonsäure (I) eine oder mehrere Hydroxylgruppen trägt, erfolgt die Umsetzung bevorzugt mit mindestens equimolaren Anteilen Alkohol (II), besonders bevorzugt im Verhältnis von aliphatischer Carbonsäure (I) zu Alkohol (II) von 1:1,01 bis 1: 50, speziell im Verhältnis 1:1,5 bis 1:20 wie beispielsweise 1:2 bis 1:10.

In vielen Fällen hat es sich als vorteilhaft erwiesen, mit einem Überschuss an Alkohol, das heißt molaren Verhältnissen von Hydroxyl- zu Carboxylgruppen von mindestens 1,01:1,00 und insbesondere zwischen 50:1 und 1,02:1 wie beispielsweise zwischen 10:1 und 1,1:1 zu arbeiten. Dabei werden die Carboxylgruppen praktisch quantitativ zum Ester umgesetzt. Besonders vorteilhaft ist dieses Verfahren, wenn der eingesetzte Alkohol leicht flüchtig ist. Leicht flüchtig heißt hier, dass der Alkohol einen Siedepunkt bei Normaldruck von vorzugsweise unterhalb 200 °C und besonders bevorzugt unterhalb 160 °C wie beispielsweise unterhalb 100 °C besitzt und sich somit destillativ vom Ester abtrennen lässt.

Die Veresterungen werden im erfindungsgemäßen Verfahren in Gegenwart von homogenen Katalysatoren, heterogenen Katalysatoren oder deren Mischungen durchgeführt. Sowohl saure wie auch alkalische Katalysatoren sind dabei geeignet. Erfindungsgemäß bevorzugte Veresterungskatalysatoren sind saure anorganische, metallorganische oder organische Katalysatoren und Gemische aus mehreren dieser Katalysatoren.

Als saure anorganische Katalysatoren im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise Schwefelsäure, Phosphorsäure, Phosphonsäure, hypophosphorige Säure, Aluminiumsulfathydrat, Alaun, saures Kieselgel und saures Aluminiumhydroxid zu nennen. Weiterhin sind beispielsweise Aluminiumverbindungen der allgemeinen Formel $Al(OR^{15})_3$ und Titanate der allgemeinen Formel $Ti(OR^{15})_4$ als saure anorganische Katalysatoren einsetzbar, wobei die Reste R^{15} jeweils gleich oder verschieden sein können und unabhängig voneinander gewählt sind aus C_1-C_{10}-Alkylresten, beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexy, n-Nonyl oder n-Decyl, C_3-C_{12}-Cycloalkylresten, beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, Cyclodecyl, Cycloundecyl und Cyclododecyl; bevorzugt sind Cyclopentyl, Cyclohexyl und Cycloheptyl. Bevorzugt sind die Reste R^{15} in $Al(OR^{15})_3$ bzw. $Ti(OR^{15})_4$ jeweils gleich und gewählt aus Isopropyl, Butyl und 2-Ethylhexyl.

Bevorzugte saure metallorganische Katalysatoren sind beispielsweise gewählt aus Dialkylzinnoxiden $(R^{15})_2SnO$, wobei R^{15} wie oben stehend definiert ist. Ein besonders bevorzugter Vertreter für saure metallorganische Katalysatoren ist Di-n-butylzinnoxid, das als sogenanntes Oxo-Zinn oder als Fascat®-Marken kommerziell erhältlich ist.

Bevorzugte saure organische Katalysatoren sind saure organische Verbindungen mit beispielsweise Phosphatgruppen, Sulfonsäuregruppen, Sulfatgruppen oder Phosphonsäuregruppen. Besonders bevorzugte Sulfonsäuren enthalten mindestens eine Sulfonsäuregruppe und mindestens einen gesättigten oder ungesättigten, linearen, verzweigten und/oder zyklischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40 C-Atomen und bevorzugt mit 3 bis 24 C-Atomen. Insbesondere bevorzugt sind aromatische Sulfonsäuren und speziell alkylaromatische Mono-Sulfonsäuren mit einem oder mehreren C_1-C_{28}-Alkylresten und insbesondere solche mit C_3-C_{22}-Alkylresten. Geeignete Beispiele sind Methansulfonsäure, Butansulfonsäure, Benzolsulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Xylolsulfonsäure,

2-Mesitylensulfonsäure, 4-Ethylbenzolsulfonsäure, Isopropylbenzolsulfonsäure, 4-Butylbenzolsulfonsäure, 4-Octylbenzolsulfonsäure; Dodecylbenzolsulfonsäure, Didodecylbenzolsulfonsäure, Naphthalinsulfonsäure. Auch saure Ionenaustauscher können als saure organische Katalysatoren eingesetzt werden, beispielsweise Sulfonsäuregruppen tragende Poly(styrol)-Harze, die mit etwa 2 mol-% Divinylbenzol vernetzt sind.

Besonders bevorzugt für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Borsäure, Phosphorsäure, Polyphosphorsäure und Polystyrolsulfonsäuren. Insbesondere bevorzugt sind Titanate der allgemeinen Formel $Ti(OR^{15})_4$ und speziell Titantetrabutylat und Titantetraisopropylat.

Wünscht man saure anorganische, metallorganische oder organische Katalysatoren einzusetzen, so setzt man erfindungsgemäß 0,01 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 0,02 bis 2 Gew.-% Katalysator ein.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird die Mikrowellenbestrahlung in Gegenwart von sauren, festen Katalysatoren durchgeführt. Derartige heterogene Katalysatoren können im Reaktionsgemisch suspendiert und gemeinsam mit dem Reaktionsgemisch durch das Reaktionsrohr gepumpt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird das gegebenenfalls mit Lösemittel versetzte Reaktionsgemisch über einen im Reaktionsrohr fixierten Festbettkatalysator geleitet und dabei Mikrowellenstrahlung ausgesetzt. Geeignete feste Katalysatoren sind beispielsweise Zeolithe, Kieselgel, Montmorillonit und (teil)vernetzte Polystyrolsulfonsäure, die gegebenenfalls mit katalytisch aktiven Metallsalzen imprägniert sein können. Geeignete saure Ionentauscher auf Basis von Polystyrolsulfonsäuren, die als Festphasenkatalysatoren eingesetzt werden können, sind beispielsweise von der Firma Rohm & Haas unter der Markenbezeichnung Amberlyst® erhältlich.

Die erfindungsgemäße Herstellung der Ester erfolgt durch Vermischen von Carbonsäure, Alkohol und Katalysator und nachfolgende Bestrahlung des Gemisches mit Mikrowellen in einem Reaktionsrohr, dessen Längsachse sich in

der Ausbreitungsrichtung der Mikrowellen in einem Monomode-Mikrowellenapplikator befindet.

Bevorzugt erfolgt die Bestrahlung des Reaktionsgemisches mit Mikrowellen in einem weitgehend mikrowellentransparenten Reaktionsrohr, das sich innerhalb eines mit einem Mikrowellengenerator verbundenen Hohlleiters befindet. Bevorzugt fluchtet das Reaktionsrohr axial mit der zentralen Symmetrieachse des Hohlleiters.

Der als Mikrowellenapplikator fungierende Hohlleiter ist bevorzugt als Hohlraumresonator ausgeformt. Weiterhin bevorzugt werden die im Hohlleiter nicht absorbierten Mikrowellen an seinem Ende reflektiert. Bevorzugt wird die Länge des Hohlraumresonators so dimensioniert, dass sich in ihm eine stehende Welle ausbildet. Durch Ausformung des Mikrowellenapplikators als Resonator vom Reflexionstyp werden eine lokale Erhöhung der elektrischen Feldstärke bei gleicher vom Generator zugeführter Leistung und eine erhöhte Energieausnutzung erzielt.

Der Hohlraumresonator wird bevorzugt im E_{01n}-Mode betrieben, wobei n für eine ganze Zahl steht und die Anzahl der Feldmaxima der Mikrowelle entlang der zentralen Symmetrieachse des Resonators angibt. Bei diesem Betrieb ist das elektrische Feld in Richtung der zentralen Symmetrieachse des Hohlraumresonators gerichtet. Es hat im Bereich der zentralen Symmetrieachse ein Maximum und nimmt zur Mantelfläche hin auf den Wert null ab. Diese Feldkonfiguration liegt rotationssymmetrisch um die zentrale Symmetrieachse vor. Durch Verwendung eines Hohlraumresonators mit einer Länge, bei der n eine ganze Zahl ist, wird die Ausbildung einer stehenden Welle ermöglicht. Je nach der gewünschten Strömungsgeschwindigkeit des Reaktionsguts durch das Reaktionsrohr, der benötigten Temperatur und der benötigten Verweilzeit im Resonator wird die Länge des Resonators relativ zu der Wellenlänge der eingesetzten Mikrowellenstrahlung ausgewählt. Bevorzugt ist n eine ganze Zahl von 1 bis 200, besonders bevorzugt von 2 bis 100, insbesondere von 4 bis 50 und speziell von 3 bis 20 wie beispielsweise drei, vier, fünf, sechs, sieben, acht, neun

oder zehn.

Die E_{01n}-Mode des Hohlraumresonators wird in Englischer Sprache auch als TM_{01n}-Mode bezeichnet, siehe beispielsweise K. Lange, K.H. Löcherer, Taschenbuch der Hochfrequenztechnik", Band 2, Seite K21 ff.

Die Einstrahlung der Mikrowellenenergie in den als Mikrowellenapplikator fungierenden Hohlleiter kann über geeignet dimensionierte Löcher oder Schlitze erfolgen. In einer erfindungsgemäß besonders bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Bestrahlung des Reaktionsgemischs mit Mikrowellen in einem Reaktionsrohr, das sich in einem Hohlleiter mit koaxialem Übergang der Mikrowellen befindet. Für dieses Verfahren besonders bevorzugte Mikrowelleneinrichtungen sind aus einem Hohlraumresonator, einer Koppeleinrichtung zum Einkoppeln eines Mikrowellenfeldes in den Hohlraumresonator und mit je einer Öffnung an zwei gegenüber liegenden Stirnwänden zum Hindurchführen des Reaktionsrohres durch den Resonator aufgebaut. Die Einkopplung der Mikrowellen in den Hohlraumresonator erfolgt bevorzugt über einen Koppelstift, der in den Hohlraumresonator hineinragt. Bevorzugt ist der Koppelstift als ein als Kopplungsantenne fungierendes, bevorzugt metallisches Innenleiterrohr ausgeformt. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ragt dieser Koppelstift durch eine der stirnseitigen Öffnungen in den Hohlraumresonator hinein. Besonders bevorzugt schließt sich das Reaktionsrohr an das Innenleiterrohr des koaxialen Übergangs an und speziell wird es durch dessen Hohlraum hindurch in den Hohlraumresonator geführt. Bevorzugt fluchtet das Reaktionsrohr axial mit einer zentralen Symmetrieachse des Hohlraumresonators. Dazu weist der Hohlraumresonator bevorzugt je eine zentrische Öffnung an zwei gegenüber liegenden Stirnwänden zum Hindurchführen des Reaktionsrohres auf.

Die Einspeisung der Mikrowellen in den Koppelstift bzw. in das als Kopplungsantenne fungierende Innenleiterrohr kann beispielsweise mittels einer koaxialen Anschlussleitung erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Mikrowellenfeld über einen Hohlleiter dem Resonator zugeführt, wobei das

aus dem Hohlraumresonator herausragende Ende des Koppelstifts in eine Öffnung, die sich in der Wand des Hohlleiters befindet, in den Hohlleiter hineingeführt ist und von dem Hohlleiter Mikrowellenenergie entnimmt und in den Resonator koppelt.

In einer speziellen Ausführungsform erfolgt die Bestrahlung des Reaktionsgemisches mit Mikrowellen in einem mikrowellentransparenten Reaktionsrohr, das sich axialsymmetrisch in einem E_{01n}-Rundhohlleiter mit koaxialem Übergang der Mikrowellen befindet. Dabei wird das Reaktionsrohr durch den Hohlraum eines als Kopplungsantenne fungierenden Innenleiterrohres in den Hohlraumresonator geführt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Bestrahlung des Reaktionsgemisches mit Mikrowellen in einem mikrowellentransparenten Reaktionsrohr, das durch einen E_{01n}-Hohlraumresonator mit axialer Einspeisung der Mikrowellen geführt wird, wobei die Länge des Hohlraumresonators so bemessen ist, dass sich n = 2 oder mehr Feldmaxima der Mikrowelle ausbilden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Bestrahlung des Reaktionsgemisches mit Mikrowellen in einem mikrowellentransparenten Reaktionsrohr, das durch einen E_{01n}-Hohlraumresonator mit axialer Einspeisung der Mikrowellen geführt wird, wobei die Länge des Hohlraumresonators so bemessen ist, dass sich eine stehende Welle mit n = 2 oder mehr Feldmaxima der Mikrowelle ausbildet. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Bestrahlung des Reaktionsgemisches mit Mikrowellen in einem mikrowellentransparenten Reaktionsrohr, das sich axialsymmetrisch in einem kreiszylindrischen E_{01n}-Hohlraumresonator mit koaxialem Übergang der Mikrowellen befindet, wobei die Länge des Hohlraumresonators so bemessen ist, dass sich n = 2 oder mehr Feldmaxima der Mikrowelle ausbilden. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Bestrahlung des Reaktionsgemisches mit Mikrowellen in einem mikrowellentransparenten Reaktionsrohr, das sich axialsymmetrisch in einem kreiszylindrischen E_{01n}-Hohlraumresonator mit koaxialem Übergang der Mikrowellen befindet, wobei die Länge des Hohlraumresonators so bemessen ist, dass sich eine stehende Welle mit n = 2 oder mehr Feldmaxima der Mikrowelle ausbildet.

Mikrowellengeneratoren, wie beispielsweise das Magnetron, das Klystron und das Gyrotron sind dem Fachmann bekannt.

Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten Reaktionsrohre sind bevorzugt aus weitgehend mikrowellentransparentem, hoch schmelzendem Material gefertigt. Besonders bevorzugt werden nichtmetallische Reaktionsrohre eingesetzt. Unter weitgehend mikrowellentransparent werden hier Werkstoffe verstanden, die möglichst wenig Mikrowellenenergie absorbieren und in Wärme umwandeln. Als Maß für die Fähigkeit eines Stoffes, Mikrowellenenergie zu absorbieren und in Wärme zu überführen wird oftmals der dielektrische Verlustfaktor tan $\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$ herangezogen. Der dielektrische Verlustfaktor tan δ ist definiert als das Verhältnis aus dielektrischem Verlust ε'' und Dielektrizitätskonstante ε'. Beispiele für tan δ-Werte verschiedener Materialien sind beispielsweise in D. Bogdal, Microwave-assisted Organic Synthesis, Elsevier 2005 wiedergegeben. Für erfindungsgemäß geeignete Reaktionsrohre werden Materialen mit bei 2,45 GHz und 25 °C gemessenen tan δ-Werten von unter 0,01, insbesondere unter 0,005 und speziell unter 0,001 bevorzugt. Als bevorzugte mikrowellentransparente und temperaturstabile Materialien kommen in erster Linie Werkstoffe auf mineralischer Basis wie beispielsweise Quarz, Aluminiumoxid, Saphir, Zirkonoxid, Siliziumnitrid und ähnliches in Betracht. Auch temperaturstabile Kunststoffe wie insbesondere Fluorpolymere wie beispielsweise Teflon, und technische Kunststoffe wie Polypropylen, oder Polyaryletherketone wie beispielsweise glasfaserverstärktes Polyetheretherketon (PEEK) sind als Rohrmaterialien geeignet. Um den Temperaturbedingungen während der Reaktion zu widerstehen haben sich insbesondere mit diesen Kunststoffen beschichtete Mineralien wie Quarz oder Aluminiumoxid als Reaktormaterialien bewährt.

Für das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeignete Reaktionsrohre haben einen Innendurchmesser von einem Millimeter bis ca. 50 cm, insbesondere zwischen 2 mm und 35 cm und speziell zwischen 5 mm und 15 cm wie beispielsweise zwischen 10 mm und 7 cm. Unter Reaktionsrohren werden hier Gefäße verstanden, deren Verhältnis von Länge zu Durchmesser größer als 5, bevorzugt zwischen 10 und 100.000, besonders bevorzugt zwischen 20 und

10.000 wie beispielsweise zwischen 30 und 1.000 ist. Unter der Länge des Reaktionsrohres wird hier die Strecke des Reaktionsrohres verstanden, auf der die Mikrowellenbestrahlung erfolgt. In das Reaktionsrohr können Stromstörer und/oder andere Mischelemente eingebaut sein.

Für das erfindungsgemäße Verfahren besonders geeignete E_{01}-Hohlraumresonatoren haben bevorzugt einen Durchmesser, der mindestens der halben Wellenlänge der verwendeten Mikrowellenstrahlung entspricht. Bevorzugt beträgt der Durchmesser des Hohlraumresonators das 1,0- bis 10-fache, besonders bevorzugt das 1,1- bis 5-fache und insbesondere das 2,1- bis 2,6-fache der halben Wellenlänge der verwendeten Mikrowellenstrahlung. Bevorzugt hat der E_{01}-Hohlraumresonator einen runden Querschnitt, was auch als E_{01}-Rundhohlleiter bezeichnet wird. Besonders bevorzugt hat er eine zylindrische Form und speziell eine kreiszylindrische Form.

Das Reaktionsrohr ist üblicherweise am Einlass mit einer Dosierpumpe sowie einem Manometer und am Auslass mit einer Druckhaltevorrichtung und einem Wärmetauscher versehen. Damit sind Reaktionen in einem sehr weiten Druck- und Temperaturbereich möglich.

Die Herstellung des Reaktionsgemischs aus Carbonsäure, Alkohol und Katalysator kann kontinuierlich, diskontinuierlich oder auch in semi-Batch-Prozessen durchgeführt werden. So kann die Herstellung des Reaktionsgemischs in einem vorgelagerten (semi)-Batch Prozess durchgeführt werden wie beispielsweise in einem Rührbehälter. In einer bevorzugten Ausführungsform werden die Edukte Carbonsäure und Alkohol sowie der Katalysator, unabhängig voneinander gegebenenfalls mit Lösemittel verdünnt, erst kurz vor dem Eintritt in das Reaktionsrohr vermischt. Der Katalysator kann als solches oder als Mischung mit einem der Edukte dem Reaktionsgemisch zugefügt werden. So hat es sich besonders bewährt, die Mischung aus Carbonsäure, Alkohol und Katalysator in einer Mischstrecke vorzunehmen, aus der das Reaktionsgemisch in das Reaktionsrohr gefördert wird. Weiterhin bevorzugt werden die Edukte und Katalysator dem erfindungsgemäßen Verfahren in flüssiger Form zugeführt. Dazu

können höher schmelzende und/oder höher viskose Edukte beispielsweise in geschmolzenem Zustand und/oder mit Lösemittel versetzt beispielsweise als Lösung, Dispersion oder Emulsion eingesetzt werden. Der Katalysator wird einem der Edukte oder auch der Eduktmischung vor dem Eintritt in das Reaktionsrohr zugesetzt. Auch heterogene Systeme können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren umgesetzt werden, wobei entsprechende technische Vorrichtungen zum Fördern des Reaktionsgutes erforderlich sind.

Das Reaktionsgemisch kann in das Reaktionsrohr entweder an dem durch das Innenleiterrohr geführte Ende eingespeist werden als auch an dem entgegen gesetzten Ende. Das Reaktionsgemisch kann folglich parallel oder antiparallel zur Ausbreitungsrichtung der Mikrowellen durch den Mikrowellenapplikator geführt werden.

Durch Variation von Rohrquerschnitt, Länge der Bestrahlungszone (hierunter wird die Strecke des Reaktionsrohres verstanden, in dem das Reaktionsgut Mikrowellenstrahlung ausgesetzt ist), Fließgeschwindigkeit, Geometrie des Hohlraumresonators sowie der eingestrahlten Mikrowellenleistung werden die Reaktionsbedingungen bevorzugt so eingestellt, dass die maximale Reaktionstemperatur schnellstmöglich erreicht wird und die Verweilzeit bei Maximaltemperatur so kurz bleibt, dass so wenig Neben- oder Folgereaktionen wie möglich auftreten. Das Reaktionsgut kann zur Vervollständigung der Reaktion, gegebenenfalls nach Zwischenkühlung, mehrfach das Reaktionsrohr durchlaufen. Bei langsamer verlaufenden Reaktionen hat es sich oftmals bewährt, das Reaktionsprodukt nach Verlassen des Reaktionsrohres noch eine gewisse Zeit bei Reaktionstemperatur zu halten. Vielfach hat sich bewährt, wenn das Reaktionsprodukt unmittelbar nach Verlassen des Reaktionsrohres z. B. durch Mantelkühlung oder Entspannung abgekühlt wird. Auch hat es sich bewährt, den Katalysator unmittelbar nach Verlassen des Reaktionsrohres zu deaktivieren. Dies kann beispielsweise durch Neutralisation oder bei heterogen katalysierten Reaktionen durch Filtration geschehen.

Bevorzugt wird der durch die Mikrowellenbestrahlung bedingte Temperaturanstieg

beispielsweise durch Regelung der Mikrowellenintensität, der Durchflussgeschwindigkeit und/oder durch Kühlung des Reaktionsrohres, beispielsweise durch einen Stickstoffstrom, auf maximal 500 °C begrenzt. Besonders bewährt hat sich die Durchführung der Umsetzung bei Temperaturen zwischen 120 °C und maximal 400 °C und speziell zwischen 150 °C und maximal 300 °C wie beispielsweise bei Temperaturen zwischen 180 °C und 270 °C.

Die Dauer der Mikrowellenbestrahlung hängt von verschiedenen Faktoren wie beispielsweise der Geometrie des Reaktionsrohres, der eingestrahlten Mikrowellenenergie, der speziellen Reaktion und dem gewünschten Umsetzungsgrad ab. Üblicherweise wird die Mikrowellenbestrahlung über einen Zeitraum von weniger als 30 Minuten, bevorzugt zwischen 0,01 Sekunden und 15 Minuten, besonders bevorzugt zwischen 0,1 Sekunden und 10 Minuten und insbesondere zwischen einer Sekunde und 5 Minuten wie beispielsweise zwischen 5 Sekunden und 2 Minuten vorgenommen. Die Intensität (Leistung) der Mikrowellenstrahlung wird dabei so eingestellt, dass das Reaktionsgut beim Verlassen des Hohlraumresonators die gewünschte Maximaltemperatur hat. In einer bevorzugten Ausführungsform wird das Umsetzungsprodukt direkt nach Beendigung der Mikrowellenbestrahlung möglichst schnell auf Temperaturen unterhalb 120 °C, bevorzugt unterhalb 100 °C und speziell unterhalb 60 °C abgekühlt.

Bevorzugt wird die Umsetzung bei Drücken zwischen 1 bar (Atmosphärendruck) und 500 bar, besonders bevorzugt zwischen 1,5 und 200 bar, insbesondere zwischen 3 bar und 150 bar und speziell zwischen 10 bar und 100 bar wie beispielsweise zwischen 15 und 50 bar durchgeführt. Besonders bewährt hat sich das Arbeiten unter erhöhtem Druck, wobei oberhalb der Siedetemperatur (bei Normaldruck) der Edukte, Produkte, des gegebenenfalls anwesenden Lösemittels und/oder des während der Reaktion gebildeten Reaktionswassers gearbeitet wird. Besonders bevorzugt wird der Druck so hoch eingestellt, dass das Reaktionsgemisch während der Mikrowellenbestrahlung im flüssigen Zustand verbleibt und nicht siedet.

Zur Vermeidung von Nebenreaktionen und zur Herstellung von möglichst reinen Produkten hat es sich bewährt, Edukte und Produkte in Gegenwart eines inerten Schutzgases wie beispielsweise Stickstoff, Argon oder Helium zu handhaben.

Auch wenn die Edukte Carbonsäure und Alkohol oftmals zu gut handhabbaren Reaktionsgemischen führen, hat es sich in vielen Fällen bewährt, in Gegenwart von Lösemitteln zu arbeiten um beispielsweise die Viskosität des Reaktionsmediums abzusenken und/oder das Reaktionsgemisch, insbesondere sofern es heterogen ist, zu fluidisieren. Dafür können prinzipiell alle Lösemittel eingesetzt werden, die unter den angewendeten Reaktionsbedingungen inert sind und nicht mit den Edukten bzw. den gebildeten Produkten reagieren. Ein wichtiger Faktor bei der Auswahl geeigneter Lösemittel ist deren Polarität, die einerseits die Löseeigenschaften und andererseits das Ausmaß der Wechselwirkung mit Mikrowellenstrahlung bestimmt. Ein besonders wichtiger Faktor bei der Auswahl geeigneter Lösemittel ist deren dielektrischer Verlust ε". Der dielektrische Verlust ε" beschreibt den Anteil an Mikrowellenstrahlung, der bei der Wechselwirkung einer Substanz mit Mikrowellenstrahlung in Wärme überführt wird. Letzt genannter Wert hat sich als besonders wichtiges Kriterium für die Eignung eines Lösemittels für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens erwiesen.

Besonders bewährt hat sich das Arbeiten in Lösemitteln, die eine möglichst geringe Mikrowellenabsorption zeigen und somit nur einen kleinen Beitrag zur Erwärmung des Reaktionssystems liefern. Für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugte Lösemittel besitzen einen bei Raumtemperatur und 2450 MHz gemessenen dielektrischen Verlust ε" von weniger als 10 und vorzugsweise weniger als 1 wie beispielsweise weniger als 0,5. Eine Übersicht über den dielektrischen Verlust verschiedener Lösemittel findet sich zum Beispiel in „Microwave Synthesis“ von B. L. Hayes, CEM Publishing 2002. Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet sind insbesondere Lösemittel mit ε"-Werten unterhalb 10 wie N-Methylpyrrolidon, N,N-Dimethylformamid oder Aceton, und insbesondere Lösemittel mit ε"-Werten unterhalb 1. Beispiele für besonders bevorzugte Lösemittel mit ε"-Werten unterhalb 1 sind aromatische und/oder aliphatische Kohlenwasserstoffe wie beispielsweise Toluol, Xylol, Ethylbenzol,

Tetralin, Hexan, Cyclohexan, Decan, Pentadecan, Dekalin sowie kommerzielle Kohlenwasserstoffgemische wie Benzinfraktionen, Kerosin, Solvent Naphtha, Shellsol® AB, Solvesso® 150, Solvesso® 200, Exxsol®, Isopar® und Shellsol®-Typen. Lösemittelgemische, die ε"-Werte bevorzugt unterhalb 10 und speziell unterhalb 1 aufweisen, sind für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens gleichermaßen bevorzugt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren in Lösemitteln mit höheren ε"-Werten von beispielsweise 5 und höher wie insbesondere mit ε"-Werten von 10 und höher durchgeführt. Diese Ausführungsform hat sich insbesondere bei der Umsetzung von Reaktionsgemischen bewährt, die selbst, das heißt ohne Anwesenheit von Löse- und/oder Verdünnungsmitteln nur eine sehr geringe Mikrowellenabsorption zeigen. So hat sich diese Ausführungsform insbesondere bei Reaktionsgemischen bewährt, die einen dielektrischen Verlust ε" von weniger als 10 und vorzugsweise weniger als 1 aufweisen. Die durch die Lösemittelzugabe oftmals beobachtete beschleunigte Aufheizung des Reaktionsgemischs erfordert jedoch Maßnahmen zur Einhaltung der Maximaltemperatur.

Sofern in Gegenwart von Lösemitteln gearbeitet wird, liegt deren Anteil an der Reaktionsmischung bevorzugt zwischen 1 und 95 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 2 und 90 Gew.-%, speziell zwischen 5 und 85 Gew.-% und insbesondere zwischen 10 und 75 Gew.-% wie beispielsweise zwischen 30 und 60 Gew.-%. Besonders bevorzugt wird die Reaktion lösemittelfrei durchgeführt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden dem Reaktionsgemisch in diesem unlösliche, stark Mikrowellen absorbierende Substanzen zugegeben. Diese führen zu einer starken lokalen Erhitzung des Reaktionsgemischs und in der Folge zu weiter beschleunigten Reaktionen. Ein geeigneter derartiger Wärmesammler ist beispielsweise Graphit.

Als Mikrowellen werden elektromagnetische Strahlen mit einer Wellenlänge zwischen etwa 1 cm und 1m und Frequenzen zwischen etwa 300 MHz und

30 GHz bezeichnet. Dieser Frequenzbereich ist prinzipiell für das erfindungsgemäße Verfahren geeignet. Bevorzugt wird für das erfindungsgemäße Verfahren Mikrowellenstrahlung mit den für industrielle, wissenschaftliche, medizinische, häusliche oder ähnliche Anwendungen freigegebenen Frequenzen verwendet wie beispielsweise mit Frequenzen von 915 MHz, 2,45 GHz, 5,8 GHz oder 24,12 GHz.

Die für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens in den Hohlraumresonator einzustrahlende Mikrowellenleistung ist insbesondere abhängig von der angestrebten Reaktionstemperatur, aber auch von der Geometrie des Reaktionsrohrs und damit des Reaktionsvolumens sowie der Durchflussgeschwindigkeit des Reaktionsguts durch die Heizzone. Sie liegt üblicherweise zwischen 200 W und mehreren 100 kW und insbesondere zwischen 500 W und 100 kW wie beispielsweise zwischen 1 kW und 70 kW. Sie kann über einen oder mehrere Mikrowellengeneratoren erzeugt werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die Reaktion in einem druckfesten, chemisch inerten Rohr durchgeführt, wobei das sich bildende Reaktionswasser sowie gegebenenfalls Edukte und, sofern anwesend, Lösemittel zu einem Druckaufbau führen. Nach Beendigung der Reaktion kann der Überdruck durch Entspannung zur Verflüchtigung und Abtrennung von Reaktionswasser, überschüssigen Edukten sowie gegebenenfalls Lösemittel und/oder zur Abkühlung des Reaktionsprodukts verwendet werden. In einer weiteren Ausführungsform wird das gebildete Reaktionswasser nach dem Abkühlen und/oder Entspannen durch übliche Verfahren wie beispielsweise Phasentrennung, Destillation, Strippen, Flashen und/oder Absorption abgetrennt.

Zur Erzielung besonders hoher Umsetzungsgrade hat es sich in vielen Fällen bewährt, das erhaltene Reaktionsprodukt nach Entfernen von Reaktionswasser sowie gegebenenfalls Austragen von Produkt und/oder Nebenprodukt erneut der Mikrowellenbestrahlung auszusetzen, wobei gegebenenfalls das Verhältnis der eingesetzten Reaktanden um verbrauchte oder unterschüssige Edukte zu ergänzen ist.

Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens liegen in einer sehr gleichmäßigen Bestrahlung des Reaktionsgutes im Zentrum eines symmetrischen Mikrowellenfeldes innerhalb eines Reaktionsrohres, dessen Längsachse sich in der Ausbreitungsrichtung der Mikrowellen eines Monomode-Mikrowellenapplikators und insbesondere innerhalb eines E_{01}-Hohlraumresonators beispielsweise mit koaxialem Übergang befindet. Dabei erlaubt das erfindungsgemäße Reaktordesign die Durchführung von Reaktionen auch bei sehr hohen Drücken und/oder Temperaturen. Durch Temperatur- und/oder Druckerhöhung wird eine deutliche Steigerung von Umsetzungsgrad und Ausbeute auch gegenüber bekannten Mikrowellenreaktoren beobachtet, ohne dass es dabei zu unerwünschten Nebenreaktionen und/oder Verfärbungen kommt. Überraschenderweise wird dabei ein sehr hoher Wirkungsgrad bei der Ausnutzung der in den Hohlraumresonator eingestrahlten Mikrowellenenergie erzielt, der üblicherweise über 50 %, oftmals über 80 %, teilweise über 90 % und in speziellen Fällen über 95 % wie beispielsweise über 98 % der eingestrahlten Mikrowellenleistung liegt und somit ökonomische wie auch ökologische Vorteile gegenüber konventionellen Herstellverfahren wie auch gegenüber Mikrowellenverfahren des Standes der Technik bietet.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt zudem eine kontrollierte, sichere und reproduzierbare Reaktionsführung. Da das Reaktionsgut im Reaktionsrohr parallel zur Ausbreitungsrichtung der Mikrowellen bewegt wird, werden bekannte Überhitzungsphänomene durch unkontrollierbare Feldverteilungen, die zu lokalen Überhitzungen durch wechselnde Intensitäten des Mikrowellenfeldes beispielsweise in Wellenbergen und Knotenpunkten führen, durch die Fließbewegung des Reaktionsgutes ausgeglichen. Die genannten Vorteile erlauben es auch, mit hohen Mikrowellenleistungen von mehr als 1 kW wie beispielsweise 2 bis 10 kW und insbesondere 5 bis 100 kW und teilweise auch höher zu arbeiten und somit in Kombination mit einer nur kurzen Verweilzeit im Hohlraumresonator große Produktionsmengen von 100 und mehr Tonnen pro Jahr in einer Anlage zu bewerkstelligen.

Dabei war es überraschend, dass trotz der im kontinuierlich durchflossenen Strömungsrohr nur sehr kurzen Verweildauer des Reaktionsgemischs im Mikrowellenfeld eine sehr weitgehende Veresterung mit Umsätzen im Allgemeinen von über 80 %, oftmals auch über 90 % wie beispielsweise über 95 % bezogen auf die im Unterschuss eingesetzte Komponente stattfindet, ohne Bildung nennenswerter Mengen an Nebenprodukten. Weiterhin überraschend war, dass sich die genannten Umsätze unter diesen Reaktionsbedingungen ohne Abtrennung des bei der Veresterung gebildeten Reaktionswassers erzielen lassen. Bei einer entsprechenden Umsetzung dieser Reaktionsgemische in einem Strömungsrohr gleicher Dimensionierung unter thermischer Mantelheizung werden zur Erzielung geeigneter Reaktionstemperaturen extrem hohe Wandtemperaturen benötigt, die zur Bildung undefinierter Polymere und gefärbter Spezies führten, aber bei gleichem Zeitintervall deutlich geringere Esterbildung bewirken. Des Weiteren besitzen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Produkte sehr niedrige Metallgehalte ohne dass es einer weiteren Aufarbeitung der Rohprodukte bedarf. So liegen die Metallgehalte der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Produkte bezogen auf Eisen als Hauptelement üblicherweise unterhalb 25 ppm bevorzugt unterhalb 15 ppm, speziell unterhalb 10 ppm wie beispielsweise zwischen 0,01 und 5 ppm Eisen.

Das erfindungsgemäße Verfahren erlaubt somit eine sehr schnelle, energiesparende und kostengünstige Herstellung von Carbonsäureestern in hohen Ausbeuten und mit hoher Reinheit in großtechnischen Mengen. Bei diesem Verfahren fallen – neben dem Reaktionswasser – keine wesentlichen Mengen an Nebenprodukten an. Derartig schnelle und selektive Umsetzungen sind nach klassischen Methoden nicht zu erzielen und waren alleine durch Heizen auf hohe Temperaturen nicht zu erwarten.

Beispiele

Die Umsetzungen der Reaktionsgemische unter Mikrowellenbestrahlung erfolgten in einem Keramikrohr (60 x 1 cm), das sich axialsymmetrisch in einem

zylindrischen Hohlraumresonator (60 x 10 cm) befand. An einer der Stirnseiten des Hohlraumresonators verlief das Keramikrohr durch den Hohlraum eines als Kopplungsantenne fungierenden Innenleiterrohres. Das von einem Magnetron erzeugte Mikrowellenfeld mit einer Frequenz von 2,45 GHz wurde mittels der Kopplungsantenne in den Hohlraumresonator eingekoppelt (E_{01}-Hohlraumapplikator; Monomode), in dem sich eine stehende Welle ausbildete.

Die Mikrowellenleistung wurde über die Versuchsdauer jeweils in der Art eingestellt, dass die gewünschte Temperatur des Reaktionsguts am Ende der Bestrahlungszone konstant gehalten wurde. Die in den Versuchsbeschreibungen genannten Mikrowellenleistungen repräsentieren daher den zeitlichen Mittelwert der eingestrahlten Mikrowellenleistung. Die Temperaturmessung des Reaktionsgemischs wurde direkt nach Verlassen der Bestrahlungszone (etwa 15 cm Strecke in einer isolierten Edelstahlkapillare, Ø 1 cm) mittels Pt100 Temperatursensor vorgenommen. Vom Reaktionsgemisch nicht direkt absorbierte Mikrowellenenergie wurde an der der Kopplungsantenne entgegen liegenden Stirnseite des Hohlraumresonators reflektiert; die vom Reaktionsgemisch auch beim Rücklauf nicht absorbierte und in Richtung des Magnetrons zurückgespiegelte Mikrowellenenergie wurde mit Hilfe eines Prismensystems (Zirkulator) in ein Wasser enthaltendes Gefäß geleitet. Aus der Differenz zwischen eingestrahlter Energie und Aufheizung dieser Wasserlast wurde die in das Reaktionsgut eingetragene Mikrowellenenergie berechnet.

Mittels einer Hochdruckpumpe und eines geeigneten Druckentlastungsventils wurde die Reaktionsmischung im Reaktionsrohr unter einen solchen Arbeitsdruck gesetzt, der ausreichte, um alle Edukte und Produkte bzw. Kondensationsprodukte stets im flüssigen Zustand zu halten. Die aus Carbonsäure und Alkohol hergestellten Reaktionsmischungen wurden mit einer konstanten Flussrate durch das Reaktionsrohr gepumpt und die Verweilzeit in der Bestrahlungszone durch Modifizierung der Strömungsgeschwindigkeit eingestellt.

Die Analytik der Produkte erfolgte mittels ^{1}H-NMR-Spektroskopie bei 500 MHz in

$CDCl_3$. Die Bestimmung von Eisengehalten erfolgte mittels Atomabsorptionsspektroskopie.

Beispiel 1: Herstellung von Butylacetat

In einem 10 l Büchi-Rührautoklaven mit Rührer, Innenthermometer und Druckausgleich wurden 3,56 kg n-Butanol (48 mol) vorgelegt und mit 1,44 kg Essigsäure (24 mol) sowie 0,05 kg Methansulfonsäure versetzt.
Das so erhaltene Gemisch wurde bei einem Arbeitsdruck von 25 bar kontinuierlich mit 5 l/h durch das Reaktionsrohr gepumpt und einer Mikrowellenleistung von 2,7 kW ausgesetzt, von denen 91 % vom Reaktionsgut absorbiert wurden. Die Verweilzeit des Reaktionsgemischs in der Bestrahlungszone betrug ca. 35 Sekunden. Am Ende des Reaktionsrohres hatte das Reaktionsgemisch eine Temperatur von 275 °C. Das Reaktionsgemisch wurde direkt nach Verlassen des Reaktors mit einem Intensivwärmetauscher auf Raumtemperatur abgekühlt und zur Neutralisation des Katalysators mit Hydrogencarbonat-Lösung versetzt.

Es wurde ein Umsatz von 84 % d. Th. erreicht. Das Reaktionsprodukt war praktisch farblos und enthielt < 2 ppm Eisen. Nach destillativer Abtrennung von Reaktionswasser und unumgesetzten Edukten sowie Destillation des Produkts wurden 2,25 kg Butylacetat mit einer Reinheit von > 99 % erhalten.

Beispiel 2: Herstellung von Hexansäuremethylester

In einem 10 l Büchi-Rührautoklaven mit Rührer, Innenthermometer und Druckausgleich wurden 4,94 kg Hexansäure (43 mol) vorgelegt und mit 2,56 kg Methanol (80 mol) sowie 0,075 kg Methansulfonsäure versetzt.
Das so erhaltene Gemisch wurde bei einem Arbeitsdruck von 35 bar kontinuierlich mit 7,5 l/h durch das Reaktionsrohr gepumpt und einer Mikrowellenleistung von 3,0 kW ausgesetzt, von denen 90 % vom Reaktionsgut absorbiert wurden. Die Verweilzeit des Reaktionsgemischs in der Bestrahlungszone betrug ca. 23 Sekunden. Am Ende des Reaktionsrohres hatte das Reaktionsgemisch eine Temperatur von 279 °C.

Das Reaktionsgemisch wurde direkt nach Verlassen des Reaktors mit einem

Intensivwärmetauscher auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach Neutralisation des Katalysators mit Hydrogencarbonat-Lösung, Phasentrennung und destillativer Abtrennung von restlichem Wasser und überschüssigem Methanol wurden 5,09 kg Hexansäuremethylester (91 % d. Th.) mit einer Restsäurezahl von 0,5 mg KOH/g erhalten. Das Reaktionsprodukt war leicht gelblich gefärbt, der Eisengehalt des Produktes lag unter 3 ppm:

Beispiel 3: Herstellung von Methacrylsäuremethylester

In einem 10 l Büchi-Rührautoklaven mit Rührer, Innenthermometer und Druckausgleich wurden 4,8 kg Methacrylsäure (56 mol) vorgelegt und mit 2,7 kg Methanol (84 mol), 1,5 g Phenothiazin (Inhibitor) sowie 0,075 kg Methansulfonsäure versetzt.

Das so erhaltene Gemisch wurde bei einem Arbeitsdruck von 35 bar kontinuierlich mit 7,5 l/h durch das Reaktionsrohr gepumpt und einer Mikrowellenleistung von 3,6 kW ausgesetzt, von denen 95 % vom Reaktionsgut absorbiert wurden. Die Verweilzeit des Reaktionsgemischs in der Bestrahlungszone betrug ca. 23 Sekunden. Am Ende des Reaktionsrohres hatte das Reaktionsgemisch eine Temperatur von 249 °C. Das Reaktionsgemisch wurde direkt nach Verlassen des Reaktors mit einem Intensivwärmetauscher auf Raumtemperatur abgekühlt.

Es wurde ein Umsatz von 82 % d. Th. erreicht. Das Reaktionsprodukt war leicht gelblich gefärbt. Nach Neutralisation des Katalysators mit Hydrogencarbonat-Lösung, destillativer Abtrennung von Reaktionswasser und unumgesetzten Edukten sowie Destillation des Produkts wurden 4,32 kg Methylmethacrylat mit einer Reinheit von > 99 % erhalten.

Beispiel 4: Herstellung von Acrylsäurestearylester

In einem 10 l Büchi-Rührautoklaven mit Rührer, Innenthermometer und Druckausgleich wurden 3,6 kg Acrylsäure (50 mol) vorgelegt und mit 6,8 kg Stearylalkohol 25 mol), 3 g Phenothiazin (Inhibitor) versetzt.

Das so erhaltene Gemisch wurde bei einem Arbeitsdruck von 27 bar kontinuierlich mit 4 l/h durch das Reaktionsrohr gepumpt und einer Mikrowellenleistung von 3,1 kW ausgesetzt, von denen 90 % vom Reaktionsgut absorbiert wurden. Die

Verweilzeit des Reaktionsgemischs in der Bestrahlungszone betrug ca. 43 Sekunden. Am Ende des Reaktionsrohres hatte das Reaktionsgemisch eine Temperatur von 254 °C. Das Reaktionsgemisch wurde direkt nach Verlassen des Reaktors mit einem Intensivwärmetauscher auf 60 °C abgekühlt.

Es wurde ein Umsatz von 93 % d. Th. erreicht. Das Reaktionsprodukt war gelblich gefärbt. Nach destillativer Abtrennung von überschüssiger Acrylsäure wurden 7,34 kg Stearylacrylat mit einer Reinheit von >97 % erhalten.

Beispiel 5: Herstellung von 2-Hydroxypropansäure-undecylester

In einem 10 l Büchi-Rührautoklaven mit Rührer, Innenthermometer und Druckausgleich wurden 2,25 kg Milchsäure (als 90%ig wässrige Lösung, 22,5 mol) vorgelegt und mit 7,75 kg Undecylalkohol (Exxal® 11 der Firma Exxon, 45 mol) sowie 0,075 kg Methansulfonsäure versetzt.

Das so erhaltene Gemisch wurde bei einem Arbeitsdruck von 25 bar kontinuierlich mit 6 l/h durch das Reaktionsrohr gepumpt und einer Mikrowellenleistung von 3,7 kW ausgesetzt, von denen 92 % vom Reaktionsgut absorbiert wurden. Die Verweilzeit des Reaktionsgemischs in der Bestrahlungszone betrug ca. 29 Sekunden. Am Ende des Reaktionsrohres hatte das Reaktionsgemisch eine Temperatur von 267 °C. Das Reaktionsgemisch wurde direkt nach Verlassen des Reaktors mit einem Intensivwärmetauscher auf Raumtemperatur abgekühlt.

Es wurde ein Umsatz von 89 % d. Th. erreicht. Das Reaktionsprodukt war farblos. Nach Neutralisation des Katalysators mit Hydrogencarbonat-Lösung und destillativer Abtrennung von Reaktionswasser und unumgesetzten Edukten wurden nach Vakuumdestillation bei 1 mbar und 170 °C 4,7 kg Milchsäure-undecylester mit einer Reinheit von > 98,5 % erhalten.

Beispiel 6: Herstellung von 2-Hydroxypropansäure-2-ethylhexylester

In einem 10 l Büchi-Rührautoklaven mit Rührer, Innenthermometer und Druckausgleich wurden 2,5 kg Milchsäure (als 90 %ig wässrige Lösung, 25 mol) vorgelegt und mit 6,5 kg 2-Ethylhexanol (50 mol) sowie 0,075 kg Methansulfonsäure versetzt.

Das so erhaltene Gemisch wurde bei einem Arbeitsdruck von 25 bar kontinuierlich mit 6 l/h durch das Reaktionsrohr gepumpt und einer Mikrowellenleistung von 3,2 kW ausgesetzt, von denen 94 % vom Reaktionsgut absorbiert wurden. Die Verweilzeit des Reaktionsgemischs in der Bestrahlungszone betrug ca. 29 Sekunden. Am Ende des Reaktionsrohres hatte das Reaktionsgemisch eine Temperatur von 271 °C. Das Reaktionsgemisch wurde direkt nach Verlassen des Reaktors mit einem Intensivwärmetauscher auf Raumtemperatur abgekühlt.

Es wurde ein Umsatz von 92 % d. Th. erreicht. Das Reaktionsprodukt war farblos. Nach Neutralisation des Katalysators mit Hydrogencarbonat-Lösung und destillativer Abtrennung von Reaktionswasser und unumgesetzten Edukten wurden nach Vakuumdestillation 4,52 kg Milchsäure-2-ethylhexylester mit einer Reinheit von > 99 % erhalten.

Beispiel 7: Herstellung von Poly-(2-Hydroxypropansäure)

In einem 10 l Büchi-Rührautoklaven mit Rührer, Innenthermometer und Druckausgleich wurden 5,0 kg Milchsäure (als 90 %ige wässrige Lösung, 50 mol) vorgelegt, mit 10 g konz. Schwefelsäure (0,2 Gew.-%) versetzt und auf 60 °C erhitzt. Die Milchsäurelösung wurde bei einem Arbeitsdruck von 25 bar kontinuierlich mit 3,5 l/h durch das Reaktionsrohr gepumpt und einer Mikrowellenleistung von 3,4 kW ausgesetzt, von denen 92 % vom Reaktionsgut absorbiert wurden. Die Verweilzeit des Reaktionsgemischs in der Bestrahlungszone betrug ca. 50 Sekunden. Am Ende des Reaktionsrohres hatte das Reaktionsgemisch eine Temperatur von 235 °C. Das Reaktionsgemisch wurde direkt nach Verlassen des Reaktors mit einem Intensivwärmetauscher auf Raumtemperatur abgekühlt.

Es wurde ein Umsatz bezogen auf die eingesetzten COOH-Funktionalitäten von 72 % d. Th. erreicht (gemessen über Säurezahl-Titration), was einem durchschnittlichen Polymerisationsgrad von ungefähr 4 entspricht. Das Reaktionsprodukt war farblos bis leicht gelblich und deutlich viskos.

Patentansprüche

1. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von aliphatischen Carbonsäureestern, in dem mindestens eine aliphatische Carbonsäure der Formel (I)

$$R^1\text{-}COOH \quad (I)$$

worin R^1 für Wasserstoff oder einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 50 Kohlenstoffatomen steht,

mit mindestens einem Alkohol der Formel (II)

$$R^2\text{-}(OH)_n \quad (II)$$

worin

R^2 für einen gegebenenfalls substituierten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 100 C-Atomen und

n für eine Zahl von 1 bis 10 stehen,

in Gegenwart mindestens eines Veresterungskatalysators unter Mikrowellenbestrahlung in einem Reaktionsrohr, dessen Längsachse sich in der Ausbreitungsrichtung der Mikrowellen eines Monomode-Mikrowellenapplikators befindet, zum Ester umgesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Bestrahlung des Reaktionsgemischs mit Mikrowellen in einem weitgehend mikrowellentransparenten Reaktionsrohr innerhalb eines mit einem Mikrowellengenerator über Wellenleiter verbundenen Hohlleiters erfolgt.

3. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 und 2, bei dem der Mikrowellenapplikator als Hohlraumresonator ausgestaltet ist.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, bei dem der

Mikrowellenapplikator als Hohlraumresonator vom Reflexionstyp ausgestaltet ist.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, bei dem das Reaktionsrohr axial mit einer zentralen Symmetrieachse des Hohlleiters fluchtet.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, bei dem die Bestrahlung des Reaktionsgemisches in einem Hohlraumresonator mit koaxialem Übergang der Mikrowellen erfolgt.

7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, bei dem der Hohlraumresonator im E_{01n}-Mode betrieben wird, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 200 ist.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, bei dem sich im Hohlraumresonator eine stehende Welle ausbildet.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, bei dem das Reaktionsgut durch die Mikrowellenbestrahlung auf Temperaturen zwischen 120 und 500 °C erhitzt wird.

10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, bei dem die Mikrowellenbestrahlung bei Drücken oberhalb des Atmosphärendrucks erfolgt.

11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, bei dem R^1 ein gegebenenfalls substituierter aliphatischer Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 30 C-Atomen ist.

12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, bei dem R^1 ein gegebenenfalls substituierter gesättigter Alkylrest mit 1, 2, 3 oder 4 C-Atomen ist.

13. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, bei dem R^1 für eine gegebenenfalls substituierte Alkenylgruppe mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen

steht.

14. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, bei dem R^1 mindestens einen weiteren Substituenten ausgewählt aus einer Carboxylgruppe, einer Hydroxylgruppe und/oder einer C_5-C_{20}-Arylgruppe trägt.

15. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, bei dem R^1 für einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 5 bis 50 C-Atomen steht.

16. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, bei dem R^2 für einen gegebenenfalls substituierten aliphatischen Rest mit 2 bis 24 Kohlenstoffatomen steht.

17. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, bei dem R^2 für eine gegebenenfalls substituierte C_6-C_{12}-Arylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte heteroaromatische Gruppe mit 5 bis 12 Ringgliedern steht.

18. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17, bei dem R^2 eine, zwei, drei, vier, fünf oder sechs OH-Gruppen trägt.

19. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, bei dem R^2 für Reste der Formel (III) steht

$$-(R^4\text{-}O)_n\text{-}R^5 \quad \text{(III)}$$

worin

R^4	für eine Alkylengruppe mit 2 bis 18 C-Atomen oder Mischungen daraus,
R^5	für Wasserstoff oder einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 24 C-Atomen oder eine Gruppe der Formel $-R^4\text{-}NR^{10}R^{11}$,
n	für eine Zahl zwischen 1 und 500, und
R^{10}, R^{11}	unabhängig voneinander für einen aliphatischen Rest mit 1 bis 24 C-Atomen, eine Arylgruppe- oder Heteroarylgruppe mit 5 bis

12 Ringgliedern, eine Poly(oxyalkylen)gruppe mit 1 bis 50 Poly(oxyalkylen)einheiten, wobei sich die Polyoxyalkyleneinheiten von Alkylenoxideinheiten mit 2 bis 6 C-Atomen ableiten, oder R^{10} und R^{11}gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen Ring mit 4, 5, 6 oder mehr Ringgliedern bilden, stehen.

20. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 19, bei dem R^1 eine Hydroxylgruppe und R^2 eine Carboxylgruppe tragen.

21. Verfahren nach Anspruch 20, bei dem R^1 und R^2 die gleiche Bedeutung haben.

22. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 21, bei dem aliphatische Carbonsäure (I) und Alkohol (II) im molaren Verhältnis von 20:1 bis 1:20, jeweils bezogen auf die Molequivalente an Carboxyl- und Hydroxylgruppen, zur Reaktion gebracht werden.

23. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 22, welches in Gegenwart von homogenen Katalysatoren, heterogenen Katalysatoren oder deren Mischungen durchgeführt wird.