

(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
13. Januar 2011 (13.01.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/003767 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C07C 67/03 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/059154

(22) Internationales Anmeldedatum:
28. Juni 2010 (28.06.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 027 546.0 8. Juli 2009 (08.07.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **HENKEL AG & CO. KGAA** [DE/DE]; Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **FRIESE, Carsten** [DE/DE]; Lorettostraße 20, 40219 Düsseldorf (DE). **KIRSCHNING, Andreas** [DE/DE]; Im Werder 22, 29221 Celle (DE). **COUTABLE, Ludovic** [FR/DE]; Callinstr. 18, 30167 Hannover (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, 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, 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: METHOD FOR TRANSESTERIFICATION USING AN INDUCTIVELY HEATED HEATING MEDIUM

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR UMESTERUNG MIT HILFE EINES INDUKTIV ERWÄRMTE HEIZMEDIUMS

(57) Abstract: The present invention relates to a method for performing a transesterification reaction by heating a reaction mixture comprising at least one carboxylic acid ester and at least one alcohol as reactants in a reactor, wherein the transesterification reaction is performed in the presence of at least one metal catalyst substantially insoluble in the reaction mixture under the reaction conditions. The reaction mixture is in contact with a heating medium present within the reactor that can be heated in the present method by electromagnetic induction, and said medium is heated by electromagnetic induction by means of an inductor.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Durchführen einer Umesterungsreaktion durch Erwärmen eines Reaktionsgemisches, enthaltend mindestens einen Carbonsäureester und mindestens einen Alkohol als Reaktanten in einem Reaktor, wobei die Umesterungsreaktion in Gegenwart mindestens eines Metallkatalysators durchgeführt wird, der unter den Reaktionsbedingungen im Reaktionsgemisch im Wesentlichen unlöslich ist. Das Reaktionsgemisch steht im vorliegenden Verfahren in Kontakt mit einem durch elektromagnetische Induktion erwärmbaren festen Heizmedium, das sich innerhalb des Reaktors befindet und das durch elektromagnetische Induktion mit Hilfe eines Induktors erwärmt wird.



WO 2011/003767 A2

Verfahren zur Umesterung mit Hilfe eines induktiv erwärmten Heizmediums

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Durchführen einer Umesterungsreaktion durch Erwärmen eines Reaktionsgemisches, enthaltend mindestens einen Carbonsäureester und mindestens einen Alkohol als Reaktanten in einem Reaktor, wobei die Umesterungsreaktion in Gegenwart mindestens eines Metallkatalysators durchgeführt wird, der unter den Reaktionsbedingungen im Reaktionsgemisch im Wesentlichen unlöslich ist. Das Reaktionsgemisch steht im vorliegenden Verfahren in Kontakt mit einem durch elektromagnetische Induktion erwärmbaren festen Heizmedium, das sich innerhalb des Reaktors befindet und das durch elektromagnetische Induktion mit Hilfe eines Induktors erwärmt wird.

Das Verfahren des induktiven Erhitzens wird schon länger in der Industrie verwendet. Die häufigsten Anwendungen sind Schmelzen, Härten, Sintern und die Wärmebehandlung von Legierungen. Aber auch Prozesse wie Kleben, Schrumpfen oder Verbinden von Bauteilen sind bekannte Anwendungen dieser Heiztechnik.

DE 10 2005 051637 beschreibt ein Reaktorsystem mit einem mikrostrukturierten Reaktor sowie Verfahren zur Durchführung einer chemischen Reaktion in einem solchen Reaktor. Dabei wird der Reaktor als solcher durch elektromagnetische Induktion aufgeheizt. Der Wärmeübergang in das Reaktionsmedium erfolgt über die aufgeheizten Reaktorwände. Dies begrenzt zum einen die Größe der Fläche, die zum Erwärmen des Reaktionsmediums zur Verfügung steht. Zum anderen ist es erforderlich, Teile des Reaktors mit zu erwärmen, die nicht in direktem Kontakt mit dem Reaktionsmedium stehen.

Die DE 10 2007 059967 offenbart generell ein Verfahren zum Durchführen einer chemischen Reaktion durch Erwärmen eines Reaktionsmediums enthaltend mindestens einen ersten Reaktanten in einem Reaktor, wodurch eine chemische Bindung innerhalb des ersten Reaktanten oder zwischen dem ersten und einem zweiten Reaktanten gebildet oder verändert wird, wobei man das Reaktionsmedium in Kontakt mit einem

durch elektromagnetische Induktion erwärmbaren festen Heizmedium bringt, das sich innerhalb des Reaktors befindet, und das Heizmedium durch elektromagnetische Induktion mit Hilfe eines Induktors erwärmt. Als chemische Reaktion werden u.a. Esterbildungsreaktionen offenbart.

Aus der Angew. Chem. 2008, 120, 9083 – 9086 sind verschiedene chemische Synthesen bekannt, die unter einer magnetisch induzierten Erwärmung ablaufen. Beispielsweise wird die unkatalysierte Umesterung eines Zimtsäureethylesters zum entsprechenden Methylester beschrieben.

Für eine Vielzahl von Industrieprozessen ist es von großer Bedeutung, dass eine Umesterungsreaktion unter verlässlichen und kontrollierten Bedingungen mit hohen Reaktionsausbeuten abläuft. Ziel der vorliegenden Erfindung war daher die Entwicklung eines effektiven Umesterungsverfahrens, das unter einer magnetisch induzierten Erwärmung abläuft und die Herstellung von Carbonsäureestern in guten Ausbeuten erlaubt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zum Durchführen einer Umesterungsreaktion durch Erwärmen eines Reaktionsgemisches, enthaltend mindestens einen Carbonsäureester und mindestens einen Alkohol als Reaktanten in einem Reaktor, wobei die Umesterungsreaktion in Gegenwart mindestens eines Metallkatalysators durchgeführt wird, der unter den Reaktionsbedingungen im Reaktionsgemisch im Wesentlichen unlöslich ist, wobei das Reaktionsgemisch in Kontakt mit einem durch elektromagnetische Induktion erwärmbaren festen Heizmedium steht, das sich innerhalb des Reaktors befindet und das durch elektromagnetische Induktion mit Hilfe eines Induktors erwärmt wird.

Unter dem Begriff "im Reaktionsgemisch im Wesentlichen unlöslich" ist im Sinne der Erfindung vorzugsweise zu verstehen, dass unter den jeweils gewählten Reaktionsbedingungen weniger als 20 mol-%, vorzugsweise weniger als 10 mol-%, besonders bevorzugt weniger als 5 mol-% und insbesondere weniger als 1 mol-% aller Metallatome des ursprünglich verwendeten Metallkatalysators in der

Reaktionsmischung nachgewiesen werden können. Der Nachweis kann beispielsweise durch Atomemissionsspektroskopie (AES) erfolgen.

Bei der Umesterungsreaktion der vorliegenden Erfindung handelt es sich also um ein heterogen-katalysiertes Verfahren. Ein solches Verfahren ist vorteilhaft, da der Metallkatalysator leicht von der Reaktionsmischung abgetrennt werden kann und das erhaltene Umesterungsprodukt somit keine oder eine geringere Restkonzentration des verwendeten Katalysator aufweist.

Die Umesterungsreaktion findet durch Erwärmen eines Reaktionsgemisches in Gegenwart mindestens eines Metallkatalysators statt, wobei das Reaktionsgemisch mindestens einen Carbonsäureester und mindestens einen Alkohol als Reaktanten enthält. Die gesamte Reaktionsmischung kann also ausschließlich aus den Reaktanten bestehen. Weiterhin kann einer oder vorzugsweise beide Reaktanten in einem Lösungsmittel gelöst oder dispergiert vorliegen, wobei das Lösungsmittel selbst inert ist oder seinerseits einen der Reaktanten darstellt, wie etwa den an der Reaktion beteiligten Alkohol.

In jedem Fall ist zu beachten, dass das Reaktionsgemisch mit dem mindestens einem Metallkatalysator der vorliegenden Erfindung in Kontakt steht, damit die Umesterungsreaktion unter hohen Reaktionsausbeuten ablaufen kann.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass die thermische Energie zur Durchführung der Umesterungsreaktion nicht durch Oberflächen wie beispielsweise die Reaktorwände, Heizschlangen, Wärmetauscherplatten oder ähnliches in das Reaktionsgemisch eingebracht wird, sondern direkt im Volumen des Reaktors erzeugt wird. Das Verhältnis von erwärmter Oberfläche zu Volumen des Reaktionsgemischs kann dabei wesentlich größer werden als bei einer Heizung über Wärme übertragende Oberflächen, wie es beispielsweise auch gemäß der eingangs zitierten DE 10 2005 051637 der Fall ist. Zusätzlich wird der Wirkungsgrad von elektrischem Strom zu Heizleistung verbessert. Durch Einschalten des Induktors kann die Wärme in dem gesamten festen Heizmedium, das über eine sehr große Oberfläche mit dem Reaktionsgemisch in Kontakt steht, erzeugt werden. Bei Abschalten des Induktors wird der weitere Wärmeeintrag sehr rasch unterbunden. Dies erlaubt eine sehr gezielte

Reaktionsführung und minimiert die thermische Belastung des mindestens einen an der Reaktion beteiligten Metallkatalysators. Insbesondere thermisch labile Metallkatalysatoren behalten auf diese Weise über einen längeren Zeitraum hinweg ihre katalytische Aktivität, wodurch vergleichsweise höhere Reaktionsausbeuten in der Umesterungsreaktion der vorliegenden Erfindung erzielt werden können.

Das Heizmedium besteht aus einem elektrisch leitfähigen Material, das sich bei Einwirken eines elektromagnetischen Wechselfelds erwärmt. Es ist vorzugsweise ausgewählt aus Materialien, die im Vergleich zu ihrem Volumen eine sehr große Oberfläche aufweisen. Beispielsweise kann das Heizmedium ausgewählt sein aus jeweils elektrisch leitfähigen Spänen, Drähten, Netzen, Wolle, Membranen, porösen Fritten, Füllkörper wie beispielsweise Granulat, Raschig-Ringe und insbesondere aus Partikeln, die vorzugsweise einen mittleren Durchmesser von nicht mehr als 1 mm aufweisen. Um durch elektromagnetische Induktion erwärmbar zu sein, ist das Heizmedium elektrisch leitfähig, beispielsweise metallisch (wobei es diamagnetisch sein kann,) oder es zeigt eine gegenüber Diamagnetismus verstärkte Wechselwirkung mit einem Magnetfeld und ist insbesondere ferromagnetisch, ferrimagnetisch, paramagnetisch oder superparamagnetisch. Dabei ist es unerheblich, ob das Heizmedium organischer oder anorganischer Natur ist oder ob es sowohl anorganische als auch organische Komponenten enthält.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Heizmedium ausgewählt aus Partikeln elektrisch leitfähiger und/oder magnetisierbarer Festkörper, wobei die Partikel eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 1 bis 1000, insbesondere von 10 bis 500 nm haben. Die mittlere Teilchengröße und bei Bedarf auch die Teilchengrößenverteilung ist beispielsweise durch Lichtstreuung bestimmbar. Vorzugsweise wählt man magnetische Partikel, beispielsweise ferromagnetische oder superparamagnetische Partikel, die eine möglichst geringe Remanenz bzw. Restmagnetisierung aufweisen. Dies hat den Vorteil, dass die Partikel nicht aneinander haften. Die magnetischen Partikel können beispielsweise in Form sogenannter „Ferrofluide“ vorliegen, also Flüssigkeiten, in denen ferromagnetische Partikel im nano-Größenmaßstab dispergiert sind. Die flüssige Phase des Ferrofluids kann dann als Reaktionsgemisch dienen.

Magnetisierbare Partikel, insbesondere ferromagnetische Partikel, welche die gewünschten Eigenschaften aufweisen, sind im Stand der Technik bekannt und kommerziell erhältlich. Beispielsweise seien die kommerziell erhältlichen Ferrofluide genannt. Beispiele für die Herstellung magnetischer nano-Partikel, die im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet werden können, können dem Aufsatz von Lu, Salabas und Schüth: „Magnetische nano-Partikel: Synthese, Stabilisierung, Funktionalisierung und Anwendung“, Angew. Chem. 2007, 119, Seiten 1242 bis 1266 entnommen werden.

Geeignete magnetische nano-Partikel sind mit unterschiedlichen Zusammensetzungen und Phasen bekannt. Beispielsweise seien genannt: reine Metalle wie Fe, Co und Ni, Oxide wie Fe_3O_4 und $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, spinellartige Ferromagnete wie MgFe_2O_4 , MnFe_2O_4 und CoFe_2O_4 sowie Legierungen wie CoPt_3 und FePt . Die magnetischen nano-Partikel können homogen aufgebaut sein oder eine Kern-Schale-Struktur besitzen. In letzterem Fall können Kern und Schale aus unterschiedlichen ferromagnetischen oder auch antiferromagnetischen Materialien bestehen. Es sind jedoch auch Ausführungsformen möglich, bei denen ein magnetisierbarer Kern, der beispielsweise ferromagnetisch, antiferromagnetisch, paramagnetisch oder superparamagnetisch sein kann, von einem nicht magnetischen Material umgeben ist. Dieses Material kann beispielsweise ein organisches Polymer darstellen. Durch eine solche Beschichtung kann eine chemische Wechselwirkung der Reaktanden mit dem Material der magnetischen Partikel selbst verhindert werden. Weiterhin kann das Material der Schale oberflächlich funktionalisiert werden, ohne dass das Material des magnetisierbaren Kerns in Wechselwirkung mit der funktionalisierenden Spezies tritt.

Als Heizmedium können beispielsweise nanoskalige Teilchen aus superparamagnetischen Stoffen eingesetzt werden, die ausgewählt sind aus Aluminium, Cobalt, Eisen, Nickel oder deren Legierungen, Metalloxiden vom Typ des γ -Magnetits ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), γ -Magnetits (Fe_3O_4) oder der Ferritte vom Typ des MeFe_2O_4 , wobei Me ein zweiwertiges Metall ausgewählt aus Mangan, Kupfer, Zink, Cobalt, Nickel, Magnesium, Calcium oder Cadmium ist. Vorzugsweise haben diese Teilchen eine durchschnittliche Teilchengröße von ≤ 100 nm, vorzugsweise ≤ 51 nm und insbesondere bevorzugt ≤ 30 nm.

Als Heizmedium sind nanoskalige Ferrite einsetzbar, wie sie beispielsweise aus der WO 03/054102 bekannt sind. Diese Ferrite weisen eine Zusammensetzung $(M^a_{1-x-y} M^b_x Fe^{II}_y) Fe^{III}_2O_4$ auf, bei der

M^a ausgewählt ist aus Mn, Co, Ni, Mg, Ca, Cu, Zn, Y und V,

M^b ausgewählt ist aus Zn und Cd,

x für 0,05 bis 0,95, bevorzugt 0,01 bis 0,8 steht,

y für 0 bis 0,95 steht und

die Summe aus x und y höchstens 1 beträgt.

Die durch elektromagnetische Induktion erwärmbaren Partikel können ohne weitere Zusatzstoffe das Heizmedium darstellen. Es ist jedoch auch möglich, die durch elektromagnetische Induktion erwärmbaren Partikel mit anderen Partikeln zu mischen, die nicht durch elektromagnetische Induktion erwärmbar sind. Beispielsweise kann es sich hierbei um Sand handeln. Die induktiv erwärmbaren Partikel können also durch nicht induktiv erwärmbare Partikel verdünnt werden. Hierdurch kann eine verbesserte Temperaturkontrolle erreicht werden.

Werden nanoskalige durch elektromagnetische Induktion erwärmbare Partikel mit größeren nicht induktiv erwärmbaren Partikeln vermischt, kann dies zu einer Verringerung der Packungsdichte des Heizmediums führen. Bei Ausführungsformen, bei denen das Reaktionsmisch eine Packung aus dem Heizmedium durchströmt, kann dies eine erwünschte Reduktion des Druckverlusts im durchströmten Reaktor zur Folge haben.

Prinzipiell kann die Umesterungsreaktion der vorliegenden Erfindung kontinuierlich oder chargenweise durchgeführt werden. Führt man die Reaktion chargenweise durch, geht man vorzugsweise so vor, dass man während der Reaktion das Reaktionsgemisch und das induktiv erwärmte feste Heizmedium relativ zu einander bewegt. Beim Verwenden eines partikelförmigen Heizmediums kann dies insbesondere dadurch erfolgen, dass man das Reaktionsgemisch zusammen mit dem Heizmedium rührt oder das Heizmedium in dem Reaktionsgemisch verwirbelt. Verwendet man beispielsweise

Netze oder Wolle aus einem fadenförmig ausgestalteten Heizmedium, kann beispielsweise der Reaktionsbehälter, der das Reaktionsgemisch und das Heizmedium enthält, geschüttelt werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform einer chargenweise durchgeführten Umesterungsreaktion besteht darin, dass sich das Reaktionsgemisch zusammen mit Partikeln des Heizmediums in einem Reaktionsbehälter befindet und mit Hilfe eines im Reaktionsgemisch befindlichen Bewegungselements bewegt wird, wobei das Bewegungselement als Induktor eingerichtet ist, durch den die Partikel des Heizmediums durch elektromagnetische Induktion erwärmt werden. In dieser Ausführungsform befindet sich also der Induktor innerhalb des Reaktionsgemischs. Das Bewegungselement kann beispielsweise als Rührer oder als sich auf und ab bewegender Stempel ausgebildet sein.

Man kann zusätzlich vorsehen, dass der Reaktor während der chemischen Reaktion von außen gekühlt wird. Dies ist insbesondere bei Chargenbetrieb möglich, wenn, wie vorstehend angegeben, der Induktor in das Reaktionsgemisch eintaucht. Das Einspeisen des elektromagnetischen Wechselfelds in den Reaktor wird dann nicht durch die Kühleinrichtung behindert.

Eine Kühlung des Reaktors kann von innen über Kühlschlangen oder Wärmetauscher oder vorzugsweise von außen erfolgen. Zur Kühlung kann man beispielsweise ggf. vorgekühltes Wasser oder auch eine Kühlmischung einsetzen, deren Temperatur unterhalb von 0 °C liegt. Beispiele solcher Kühlmischungen sind Eis-Kochsalz-Gemische, Methanol / Trockeneis oder flüssiger Stickstoff. Durch die Kühlung lässt sich ein Temperaturgradient zwischen der Reaktorwand und dem induktiv erwärmten Heizmedium herstellen. Dieser ist besonders ausgeprägt, wenn man eine Kühlmischung mit einer Temperatur deutlich unterhalb von 0 °C einsetzt, beispielsweise Methanol / Trockeneis oder flüssiger Stickstoff. Das Reaktionsgemisch, das durch das induktiv erwärmte Heizmedium aufgewärmt wird, wird dann wieder extern abgekühlt. Die Umesterungsreaktion der vorliegenden Erfindung findet somit vorzugsweise immer nur dann statt, wenn die Reaktanten Kontakt mit dem Heizmedium hat oder sich zumindest in dessen unmittelbarer Nähe befindet. Der in der Reaktion entstandene

Carbonsäureester gelangt durch die Relativbewegung des Reaktionsgemischs zum Heizmedium rasch in kühlere Bereiche des Reaktionsgemischs, so dass seine thermische Weiterreaktion gehemmt ist.

In einer alternativen Ausführungsform führt man die Umesterungsreaktion der vorliegenden Erfindung kontinuierlich in einem Durchflussreaktor durch, der zumindest teilweise mit dem festen Heizmedium gefüllt ist und hierdurch mindestens eine durch elektromagnetische Induktion erwärmbare Heizzone aufweist, wobei das Reaktionsgemisch den Durchflussreaktor kontinuierlich durchströmt und wobei sich der Induktor außerhalb des Reaktors befindet. Vorzugsweise ist der Durchflussreaktor als Rohrreaktor ausgeführt. In diesem Fall kann der Induktor den Reaktor vollständig oder zumindest teilweise umgeben. Das vom Induktor erzeugte elektromagnetische Wechselfeld wird dann allseitig oder zumindest von mehreren Stellen aus in den Reaktor eingeleitet.

Bei dieser kontinuierlichen Verfahrensweise in einem Durchflussreaktor ist es möglich, dass der Reaktor mehrere Heizzonen aufweist. Beispielsweise können unterschiedliche Heizzonen unterschiedlich stark erwärmt werden. Dies kann entweder durch die Anordnung unterschiedlicher Heizmedien in dem Durchflussreaktor oder durch unterschiedlich ausgelegte Induktoren entlang des Reaktors erfolgen.

Weiterhin kann vorgesehen werden, dass das Reaktionsgemisch nach Verlassen der Heizzone mit einer Absorbersubstanz in Kontakt gebracht wird, die Nebenprodukte oder Verunreinigungen aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Beispielsweise können aus einem im Laufe der Reaktion erhaltenen Gemisch verschiedener Carbonsäureester diejenigen Carbonsäureester entfernt werden, die nicht die gewünschte chemische Struktur aufweisen, etwa bei Mischungen aus Mono-, Di- oder Triestern..

Je nach Reaktivität des Metallkatalysators und der verwendeten Reaktanten kann man die Produktausbeute ggf. dadurch erhöhen, dass das Reaktionsgemisch nach Durchströmen des festen Heizmediums zumindest teilweise zum erneuten Durchströmen des festen Heizmediums zurückgeführt wird. Dabei kann man nach dem jeweiligen Durchströmen des festen Heizmediums vorsehen, dass Verunreinigungen,

Nebenprodukte oder auch das erwünschte Hauptprodukt aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Hierfür sind die bekannten unterschiedlichen Abtrennverfahren geeignet, beispielsweise Absorption auf einer Absorbersubstanz, Ausfällen durch Kühlung oder destillative Abtrennung. Hierdurch kann letztlich eine vollständige Umsetzung der Reaktanten erreicht werden.

Die zweckmäßigerweise zu wählende gesamte Kontaktzeit des Reaktionsgemisches mit dem induktiv erwärmten Heizmedium hängt von der Kinetik der Umesterungsreaktion der vorliegenden Erfindung ab. Die Kontaktzeit ist um so länger zu wählen, je langsamer die jeweilige Umesterungsreaktion ist. Dies ist im Einzelfall empirisch anzupassen. Als Anhaltspunkt kann gelten, dass vorzugsweise das Reaktionsgemisch den Rohrreaktor mit einer solchen Geschwindigkeit einmal oder mehrmals durchströmt, dass die gesamte Kontaktzeit des Reaktionsgemisches mit dem induktiv erwärmten Heizmedium im Bereich von etwa 1 Sekunde bis etwa 2 Stunden liegt. Kürzere Kontaktzeiten sind denkbar, jedoch schwerer zu steuern. Längere Kontaktzeiten können bei besonders langsamen Umesterungsreaktionen der vorliegenden Erfindung erforderlich sein, verschlechtern jedoch zunehmend die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens.

Unabhängig davon, ob man die Umesterungsreaktion der vorliegenden Erfindung chargenweise oder kontinuierlich in einem Durchflussreaktor durchführt, kann man vorsehen, dass der Reaktor als Druckreaktor ausgelegt ist und die Umesterungsreaktion bei einem Druck oberhalb von 1013 mbar, vorzugsweise von mindestens 1,5 bar durchgeführt wird.

In einer speziellen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens ist das Heizmedium ferromagnetisch und weist eine Curie-Temperatur im Bereich von etwa 40 bis etwa 250°C auf, die man so auswählt, dass sich die Curie-Temperatur um nicht mehr als 20°C, vorzugsweise nicht mehr als 10°C von der ausgewählten Reaktionstemperatur unterscheidet. Dies führt zu einem inhärenten Schutz vor einer unbeabsichtigten Überhitzung. Das Heizmedium lässt sich durch elektromagnetische Induktion nur bis zu seiner Curie-Temperatur aufheizen, während es bei einer darüber liegenden Temperatur nicht weiter durch das elektromagnetische Wechselfeld erwärmt

wird. Selbst bei einer Fehlfunktion des Induktors kann auf diese Weise verhindert werden, dass die Temperatur des Reaktionsgemischs unbeabsichtigt auf einen Wert deutlich oberhalb der Curie-Temperatur des Heizmediums ansteigt. Fällt die Temperatur des Heizmediums wieder unter seine Curie-Temperatur ab, lässt es sich erneut durch elektromagnetische Induktion erwärmen. Dies führt zu einer Selbstregelung der Temperatur des Heizmediums im Bereich der Curie-Temperatur und erlaubt es auch thermisch labile Metallkatalysatoren mit einer hohen Verfahrenssicherheit einzusetzen, sofern deren Zerfallstemperatur unterhalb der Curie-Temperatur des Heizmediums liegt.

Es versteht sich von selbst, dass die Natur des Heizmediums und die Auslegung des Induktors so an einander angepasst werden müssen, dass sich die erwünschte Aufheizung des Reaktionsgemischs realisieren lässt. Eine kritische Größe hierfür ist einerseits die in Watt ausdrückbare Leistung des Induktors sowie die Frequenz des vom Induktor erzeugten Wechselfelds. Prinzipiell muss die Leistung umso höher gewählt werden, je größer die Masse des induktiv zu erwärmenden Heizmediums ist. In der Praxis ist die erzielbare Leistung insbesondere durch die Möglichkeit begrenzt, den zur Versorgung des Induktors erforderlichen Generator zu kühlen.

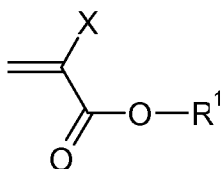
Besonders geeignet sind Induktoren, die ein Wechselfeld mit einer Frequenz im Bereich von etwa 1 bis etwa 100 kHz, insbesondere im Bereich von etwa 10 bis etwa 30 kHz erzeugen. Solche Induktoren sowie die zugehörigen Generatoren sind kommerziell erhältlich, beispielsweise von der IFF GmbH in Ismaning (Deutschland).

Generell kann aber jede Art von Carbonsäureester im vorliegenden Verfahren verwendet werden, sofern dieser unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen einer Umesterungsreaktion zugänglich ist. Vorzugsweise wird der Carbonsäureester aus Methyl-, Ethyl-, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl, sec-Butyl und iso-Butyl-Carbonsäureestern ausgewählt. Allerdings sind Methyl- und/oder Ethyl-Carbonsäureester bevorzugt, da diese in der Umesterungsreaktion den leicht flüchtigen Alkohol Methanol bzw. Ethanol freisetzen, der leicht von der Reaktionsmischung abgetrennt werden kann, so dass das Reaktionsgleichgewicht auf die Seite des gewünschten Umesterungsproduktes hin verschoben wird.

Neben beliebigen Mischungen verschiedener Carbonsäureester können im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Carbonsäureester verwendet werden, die über mindestens eine C-C-Doppel und/oder Dreifachbindung verfügen.

Brauchbare Carbonsäureester können beispielsweise ausgewählt werden aus Estern der Essigsäure, Phenylessigsäure, Triphenylessigsäure, Propionsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, β -Phenylacrylsäure, n-Buttersäure, Isobuttersäure, Valeriansäure, Isovaleriansäure, 5-Phenyl-n-valeriansäure, Hexansäure, 2-Ethylhexansäure, Heptansäure, Capronsäure, Octansäure, Pelargonsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Erucasäure, Linolsäure, Linolensäure, Oleostearinsäure, Lignocerinsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Decan- 1,10-dicarbonsäure, Pentadecan-1,15-dicarbonsäure, Pentacosan-1,25-dicarbonsäure, Propan-1,2,3-tricarbonsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure, Itaconsäure, Muconsäure, Aconitsäure, Cyclopropan-carbonsäure, Cyclobutan-carbonsäure, Cyclohexan-carbonsäure, Cyclopropan-dicarbonsäure, Cyclohexan-dicarbonsäure, Cyclohexan-1,2,3,4,5,6-hexacarbonsäure, Cyclopenten-2-carbonsäure, Cyclohexadien-1,2-dicarbonsäure, Benzoesäure, Toluylsäure, α -Naphthoesäure, β -Naphthoesäure, ortho-, meta- und para-Ethylbenzoesäure, p-Phenylbenzophthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure, Trimellitsäure, Pyromellitsäure, Hydroxyessigsäure, Chloressigsäure, Bromessigsäure, Milchsäure, α oder β -Hydroxypropionsäure, Zitronensäure, Rizinusölsäure, α oder β -Chloracrylsäure, 2-Hydroxycyclohexan-carbonsäure, ortho-, meta- oder para-, Chlor-, Brom-, Nitro- oder Methoxybenzoesäure, Hydroxyphthalsäure, Tallölfettsäure, Lanolinfettsäuren, Kokosnußfettsäuren, Bergwachssäuren, polymere Säuren und dergleichen.

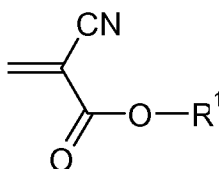
Insbesondere sind als Carbonsäureester Verbindungen der allgemeinen Formel (II) bevorzugt



Formel (II)

wobei R¹ ein verzweigter oder unverzweigter Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen ist, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl und t-Butyl und X ausgewählt wird aus Wasserstoff, Cyanid und Alkyl, wie beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, sec-Butyl und t-Butyl, wobei R¹ besonders bevorzugt Methyl oder Ethyl ist.

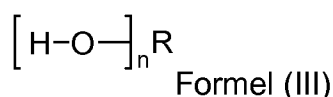
Überaus bevorzugte Carbonsäureester der vorliegenden Erfindung werden aus Verbindungen der der allgemeinen Formel (IIa) ausgewählt



Formel (IIa)

wobei R¹ wie oben definiert ist.

In einer speziellen Ausführungsform werden im erfindungsgemäßen Verfahren Alkohole eingesetzt, die aus Alkoholen der der allgemeinen Formel (III)



Formel (III)

ausgewählt werden, wobei n eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist und R ein n-valenter Rest ist, der 1 bis 100 C-Atomen umfasst.

Unter einem n-valenten Rest R ist im Sinne der vorliegenden Erfindung ein n-valentes organisches Radikal mit 1 bis 100 C-Atomen zu verstehen, das ausgehend vom Cyanacrylsäureester der allgemeinen Formel (I) oder Alkohol der allgemeinen Formel (III) formal durch die homolytische Spaltung von n Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindungen gebildet wird.

Der Begriff des n-valenten Rests soll im Folgenden exemplarisch an dem Beispiel des dreiwertigen Alkohols TMP (n = 3) näher erläutert werden:



Durch die formale homolytische Spaltung der drei C-OH-Bindungen im TMP-Molekül entsteht ein trivalenter organischer Rest im Sinne der vorliegenden Erfindung.

In einer spezifischen Ausführungsform der Erfindung wird der Alkohol ausgewählt aus Diolen und Triolen, da auf diese Weise synthetisch schwieriger zugängliche Di- oder Tricarbonsäureester hergestellt werden können.

In einer spezifischen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst der Rest R in Formel (III) eine C₃ bis C₁₀₀-Kette, vorzugsweise eine C₅ bis C₇₀-Kette und insbesondere eine C₁₀ bis C₅₀-Kette, die durch mindestens ein Sauerstoffatom unterbrochen ist. Der Rest R kann dabei linear, verzweigt oder zyklisch angeordnet sein.

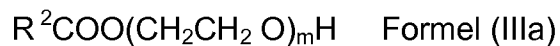
Insbesondere sind Reste R bevorzugt, die mindestens eine Polyethylenglykol- und/oder mindestens eine Polypropylenglykoleinheit aufweisen.

In einer alternativen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst der Rest R in Formel (III) 3 bis 18, insbesondere 4, 8, 10 oder 12 direkt miteinander verbundene C-Atome. Der Rest R kann dabei ebenfalls linear, verzweigt oder zyklisch angeordnet sein. Der Rest R kann weiterhin eine aromatische Gruppe enthalten oder neben Wasserstoff- und Kohlenstoffatomen auch noch mindestens ein Heteroatom, beispielsweise ausgewählt aus Halogen-, Sauerstoff- und/oder Stickstoffatomen, beinhalten.

Die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Alkohole sind vorzugsweise primäre oder sekundäre Alkohole, wobei primäre Alkohole bevorzugt sind, da diese eine höhere Reaktivität in der Umesterungsreaktion aufweisen. Generell können beliebige Mischungen unterschiedlicher Alkohole verwendet werden.

Brauchbare Alkohole können beispielsweise ausgewählt werden aus Ethanol, Chlorethanol, Cyanoethanol, n-Propanol, sec-Propanol, n-Butanol, tert-Butanol, Isoamylalkohol, n-Hexanol, 2-Ethylhexanol, n-Octanol, n-Decanol, Isodecanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, ortho-, meta- und para-Methoxybenzylalkohol, Ethylenglycol, 1,2-Propylenglycol, 1,3-Propylenglycol, 1,2-Butandiol, 1,3-Butandiol, 1,4-Butandiol, 1,4-Pentandiol, 3-Methyl-1,5-pentandiol, 2,3-Dimethyl-2,3-butandiol, Phenylethylalkohol, Triphenylethylalkohol, Trimethylolpropan, Mannitol, Sorbitol, Glycerin, Pentaerythritol, 1,4-Cyclohexandimethanol, Xylenol, Bisphenole, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Polyoxyethylen- oder Polyoxypropylenglycole vorzugsweise mit einem Molekulargewicht bis etwa 4.000, Diethylenglycolmonomethylether, Diethylenglycolmonoethylether, Triethylenglycolmonomethylether, Butoxyethanol, Butylenglycolmonobutylether, Dipentaerythritol, Tetrapentaerythritol, Diglycerin, Triglycerin und dergleichen.

Der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Alkohol der allgemeinen Formel (III) wird in einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung aus Verbindungen der allgemeinen Formel (IIIa)



ausgewählt, in der R^2CO für einen linearen oder verzweigten Acylrest mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen und m für Zahlen von 5 bis 30 und vorzugsweise 15 bis 25 steht.

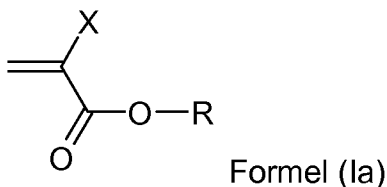
Typische Beispiele sind Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Laurinsäure, Isotridecansäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinäure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Mischungen, die z.B. bei der Druckspaltung von natürlichen Fetten und Ölen oder bei der Reduktion von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese anfallen. Vorzugsweise werden Anlagerungsprodukte von Ethylenoxid an Fettsäuren mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen eingesetzt.

Die Molverhältnisse von Carbonsäureester zu Alkohol können im erfindungsgemäßen Verfahren von 0,01 bis 100 schwanken. Vorteilhafterweise wird der Carbonsäureester im Überschuss eingesetzt. Das molare Verhältnis Carbonsäureester zum Alkohol reicht insbesondere von 20:1 bis 1:1, besonders bevorzugt von 10:1 bis 1,5:1.

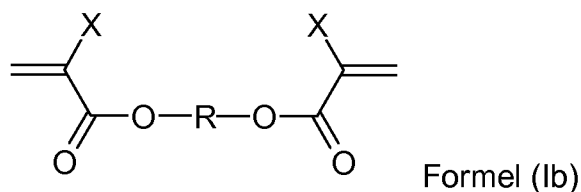
Die Reaktionszeit kann insbesondere zwischen 1 Minute und 48 Stunden liegen, in Abhängigkeit von der Reaktivität des Metallkatalysators für das einzelne Reaktionsgemisch.

Das Verfahren der vorliegenden Erfindung kann bei jeder Temperatur ausgeführt werden. Es wurde jedoch gefunden, dass insbesondere Temperaturen zwischen 50°C und 200°C ausreichende Reaktionsgeschwindigkeiten ergeben. Temperaturen zwischen 70°C und 100°C sind bevorzugt.

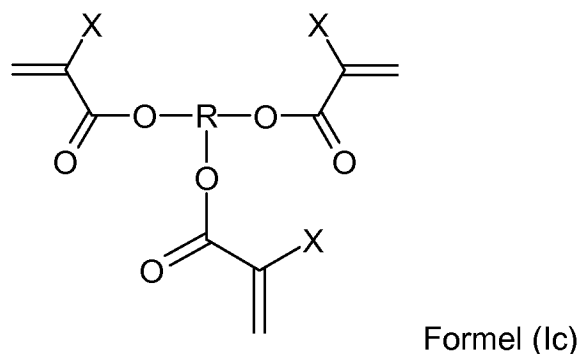
Das Reaktionsprodukt des erfindungsgemäßen Verfahrens ist ein Carbonsäureester, wie etwa ein Mono-Carbonsäureester der allgemeinen Formel (Ia),



und/oder ein Bis-Carbonsäureester der allgemeinen Formel (Ib),



und/oder aus Tris- Carbonsäureester der allgemeinen Formel (Ic),



wobei die Reste R und X wie oben definiert sind.

Da es sich bei dem erfindungsgemäßen Verfahren um eine Umesterungsreaktion handelt, können die Reste R und R¹ nicht identisch sein. Insbesondere ist es bevorzugt, dass Rest R mindestens ein C-Atom, insbesondere mindestens zwei C-Atome mehr als Rest R¹ aufweist.

Als Metallkatalysatoren sind im Sinne der vorliegenden Erfindung alle Verbindungen geeignet, die mindestens ein Metallatom umfassen und eine katalytische Aktivität in der im erfindungsgemäßen Verfahren durchgeführten Umesterungsreaktion aufweisen.

Beispielsweise kann es sich bei dem Metallkatalysator um eine Lewissäure handeln, etwa um die Lewissäure eines Hauptgruppen- oder Übergangsmetalls.

Der Begriff "Übergangsmetall" kennzeichnet im Sinn der Erfindung ein metallisches Element, welches aus den Gruppen Ib, IIb, IIIa (einschließlich der Lanthanoide), IVa, Va, VIa, VIIa und VIII des Periodensystems der Elemente, veröffentlicht im Beiblatt des Bulletin de la Société Chimique de France Nr. 1 (Januar 1966), gewählt ist. Anders formuliert handelt es sich um ein Element, dessen Ordnungszahl zwischen einschließlich 21 und 30, zwischen einschließlich 39 und 48 oder zwischen einschließlich 57 und 80 liegt.

Beispiele für geeignete Lewissäuren sind, ohne sich auf diese zu beschränken, $\text{Sn}(\text{OTf})_2$, $\text{Sm}(\text{OTf})_3$, SnCl_4 , Bu_2SnO , AlCl_3 , BF_3 , BCl_3 , FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{OTf})_3$, ZnCl_2 , $\text{Zn}(\text{OTf})_2$, $\text{Sc}(\text{OTf})_3$, $\text{Y}(\text{OTf})_3$, $\text{Gd}(\text{OTf})_3$.

In einer speziellen Ausführungsform wird der Metallkatalysator der vorliegenden Erfindung durch Umsetzung mindestens eines Hydroxylgruppen-haltigen Trägermaterials mit mindestens einem Metallalkoxid erhalten.

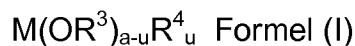
Das Hydroxylgruppen-haltige Trägermaterial unterliegt in seiner Struktur und seiner chemischen Zusammensetzung im Sinne der vorliegenden Erfindung keinen speziellen Limitierungen, sofern es eine Anbindung (Immobilisierung), insbesondere eine kovalente Anbindung mindestens einer geeigneten Metallverbindung, insbesondere eines Metallalkoxids erlaubt.

Üblicherweise werden als Hydroxylgruppen-haltige Trägermaterialien solche verwendet, die an der Oberfläche eine Vielzahl von Hydroxylgruppen aufweisen.

Das Hydroxylgruppen-haltige Trägermaterial kann dabei entweder natürlich oder synthetisch sein. Beispiele sind Kohlenhydrat-basierte Polymere, Cyclodextrine, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Quarzstaub, Silicagel, Boroxid, Tone (wie z.B. Kaolinit, Montmorillonit, Vermiculit, Chlorit und Glimmer-Typen), Zeolithe, Zirkoniumoxid, Titanoxid, Thoriumoxid, Magnesiumoxid, Aluminate, Kohleschwarz, synthetische anorganische Oxide von Silicium, Magnesium, Aluminium, Zink, und ihre Gemische und dergleichen geeignet.

Das Hydroxylgruppen-haltige Trägermaterial ist vorzugsweise ausgewählt aus Siliciumdioxid, Aluminiumoxid und Gemischen davon. Zusätzlich sind auch organische Polymere mit hängenden Hydroxylgruppen brauchbar. Oxide von Silicium und Aluminium sind bevorzugte Hydroxylgruppen-haltige Trägermaterialien.

Geeignete Metallalkoxide im Sinne der vorliegenden Erfindung werden beispielsweise, ohne sich auf die zu beschränken, ausgewählt aus Metallalkoxiden der allgemeinen Formel (I),



wobei a für 3, 4 oder 5 steht, u entweder 0, 1 oder 2 ist, M für ein Metall steht, R^3 eine lineare oder verzweigte gegebenenfalls substituierte C1-20 Alkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte C6-12 Arylgruppe ist und R^4 für eine lineare oder verzweigte gegebenenfalls substituierte C1-4 Alkylgruppe steht.

In einer speziellen Ausführungsform wird das Metall M in Formel (I) ausgewählt aus Übergangsmetallen, wie beispielsweise Titan, Zirkonium, Hafnium, Eisen, Zink oder Vanadium, wobei Titan besonders bevorzugt ist.

Die vorgenannten Alkyl- und/oder Arylgruppen können ein oder mehrere Halogenatome und/oder Heteroatome als Substituenten tragen, wobei die Heteroatome Bestandteil einer funktionellen Gruppe sind, die beispielsweise ausgewählt wird aus primären und sekundären Aminen, Amiden, Urethanen, Alkoholen, Ethern, Estern, Thiolen, Thioethern und Sulfonen

Als Alkoxygruppe OR^2 mit 1 bis 20 C-Atomen sind insbesondere Methoxy-, Ethoxy-, n-Propoxy-, Isopropoxy-, n-Butoxy-, Isobutoxy-, tert-Butoxy-, 2-Ethylhexyloxy-, n-Decyloxy-, Tridecyloxy- und Phenoxygruppen bevorzugt, wobei als Alkoxygruppe OR^2 insbesondere Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, vorzugsweise mit 2, 3 oder 4 C-Atomen verwendet werden können.

Für den Fall, dass u den Wert 1 hat, wird R^3 vorzugsweise ausgewählt aus Methyl-, Ethyl-, Propyl- bzw. iso-Propylgruppen.

Das Metallalkoxid der vorliegenden Erfindung ist insbesondere ein Titantetraalkoxid, wie etwa Tetra-n-butyltitanat, Tetra-t-butyltitanat, Tetra-n-propyltitanat, Tetra-isopropyltitanat, Tetraphenyltitanat, Tetracyclohexyltitanat und Tetrabenzyltitanat oder eine Trialkoxy-monoalkyl Titanverbindung.

In einer alternativen Ausführungsform ist das feste Heizmedium oberflächlich mit einer katalytisch wirkenden Substanz belegt. Beispielsweise kann eine geeignete, katalytisch aktive Metallverbindung auf der Oberfläche des Heizmediums immobilisiert werden, wodurch ein Metallkatalysator im Sinne der vorliegenden Erfindung erhalten wird.

In einer speziellen Ausführungsform der Erfindung trägt die Oberfläche des Heizmediums daher eine Hydroxylgruppen-haltige Schicht, die zur Anbindung, insbesondere zur kovalenten Anbindung geeigneter Metallverbindungen verwendet werden kann. Insbesondere sind nanoskalige Teilchen als Heizmedium bevorzugt, die an der Oberfläche eine Hydroxylgruppen-haltige Schicht, vorzugsweise eine SiO_2 -Schicht aufweisen. Als immobilisierbare Metallverbindungen sind insbesondere Metallalkoxide bevorzugt, wie beispielsweise die oben genannten Übergangsmetallalkoxide der allgemeinen Formel (I).

Generell gilt, dass das (Übergangs)metallalkoxid der allgemeinen Formel (I),

- vor und/oder während der Umsetzung mit dem Heizmedium, insbesondere mit einem Heizmedium, das an seiner Oberfläche eine Hydroxylgruppen-haltige Schicht trägt und/oder
- vor und/oder während der Umsetzung mit dem Hydroxylgruppen-haltigen Trägermaterial

durch Teilhydrolyse in ein Metalloligomer, insbesondere ein Übergangsmetalloligomer überführt werden kann.

Unter einem Metalloligomer, insbesondere einem Übergangsmetalloligomer ist im Sinne der vorliegenden Erfindung eine Verbindungen zu verstehen, die 10 bis 10000 Metallatome, insbesondere 10 bis 10000 Übergangsmetallatome umfasst, wobei die einzelnen (Übergangs)metallatome jeweils durch verbrückende Sauerstoffatome miteinander verknüpft sind.

Die Wassermenge kann in Abhängigkeit vom Ausmaß des erwünschten Oligomerisierungsgrad in einem weiten Bereich schwanken. Ein Mol Wasser ist für jedes Mol Sauerstoffbrücke, die gebildet wird, erforderlich. Es werden im Rahmen der Teilhydrolyse sowohl geradkettige als auch verzweigte Oligomere gebildet. Die Teilhydrolyse kann in jedem organischen Lösungsmittel durchgeführt werden, in welchem das (Übergangs)metallalkoxid löslich und stabil ist. Sie wird jedoch typischerweise in dem Alkohol ausgeführt, der jenem des (Übergangs)metallalkoxids entspricht. Gleichmaßen kann das Wasser rein oder verdünnt sein. Oft wird es mit dem Lösungsmittel verdünnt, das verwendet wird, um das (Übergangs)metallalkoxid aufzulösen. Das Wasser oder die Wasserlösung wird gewöhnlicherweise tropfenweise zugegeben, wobei die Temperatur, der Druck und die Zugabegeschwindigkeit der jeweiligen Reaktivität des (Übergangs)metallalkoxids anzupassen sind. Nach der Reaktion braucht das Lösungsmittel nicht zwingend entfernt zu werden. Für die Umsetzung mit dem Heizmedium, insbesondere mit dem Heizmedium, das an seiner Oberfläche eine Hydroxylgruppen-haltige Schicht aufweist, kann es zweckmäßig sein, dass Lösungsmittel zu entfernen und durch ein anderes Lösungsmittel zu ersetzen.

In einer alternativen Ausführungsform erfolgt die Umsetzung des (Übergangs)metallalkoxids, beispielsweise des (Übergangs)metallalkoxid der allgemeinen Formel (I) mit dem Heizmedium, insbesondere mit einem Heizmedium, das an seiner Oberfläche eine Hydroxylgruppen-haltige Schicht trägt und/oder dem Hydroxylgruppen-haltigen Trägermaterial unter wasserfreien Bedingungen. Auf diese Weise wird die Tendenz zur Oligomerisierung minimiert, wodurch andere Metallkatalysatoren mit anderen Reaktivitäten erhalten werden.

Unter einem (Übergangs)metallalkoxid sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl Metallalkoxide als auch Übergangsmetallalkoxide zu verstehen.

In einer speziellen Ausführungsform wird der Metallkatalysator der vorliegenden Erfindung vor dem Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren calciniert, d.h. über einen gewissen Zeitraum hinweg in Gegenwart von Sauerstoff einer erhöhten Temperatur ausgesetzt.

Brauchbare Metallkatalysatoren können daher auch durch Umsetzung mindestens eines Hydroxylgruppen-haltigen Trägermaterials mit mindestens einem (Übergangs)metallalkoxid erhalten werden, wobei das Umsetzungsprodukt anschließend in Gegenwart von Sauerstoff Temperaturen von 150°C bis 800°C ausgesetzt wird. Bevorzugte Temperaturen liegen zwischen 300°C und 700°C, insbesondere zwischen 400°C und 600°C.

Geeignete Sauerstoffquellen sind insbesondere Mischungen verschiedener Gase, wobei der Sauerstoffgehalt mindestens 10 Gew.-% betragen sollte. Insbesondere kann die Calcinierung in Gegenwart von Luft durchgeführt werden.

Durch die Calcinierung wird die chemische Struktur des Metallkatalysators entscheidend verändert, wodurch in vielen Fällen die katalytische Aktivität gesteigert wird oder eine Anpassung der katalytischen Aktivität an die speziellen Anforderungen einer bestimmten Umesterungsreaktion gelingt.

Selbstverständlich können im Rahmen der vorliegenden Erfindung beliebige Mischungen verschiedener Metallkatalysatoren verwendet werden.

Geeignete Verfahren zur Herstellung der Metallkatalysatoren der vorliegenden Erfindung können beispielsweise X. Ma, S. Wang, J. Gong, X. Yang und G. Xu (Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 222 (2004) 183 – 187) und D. Srinivas, R. Srivastava und P. Ratnasamy (Catalysis Today 96 (2004) 127 – 133) entnommen werden.

Das Verhältnis Metallkatalysator zu Reaktant kann beträchtlich schwanken, und zwar von 0,001 bis 20 Gewichtsteile Metallkatalysator (Gesamtmenge aller im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Metallkatalysatoren) zu 100 Gewichtsteile Reaktanten (Gesamtmenge aller im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Alkohole und Carbonsäureester). 0,1 bis 5 Gewichtsteile Katalysator zu 100 Gewichtsteile Reaktanten sind jedoch bevorzugt.

Die vorliegende Erfindung wird, ohne sich auf diese zu beschränken, durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert

Ausführungsbeispiele

Verwendete Substanzen

Tetraisopropyltitanat, Methyllithium, Methylmethacrylat wurden von Sigma Aldrich bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. 1-Decanol wurde von Merck bezogen und ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Titan-tetrachlorid wurde und vor der Verwendung über Kupfer destilliert. Silicagel (Silica 60, 0.04 - 0.063 mm, 230 - 400 mesh, specific surface area 500 m²/g) wurde von Macherey-Nagel bezogen.

1. Herstellung von Methyltriisopropyltitanat

In einem 100 mL Schlenkkolben wurde zu Ti(O*i*-Pr)₄ (8,98 mL, 30,0 mmol) in trockenem Diethylether (5 mL) TiCl₄ (1,10 mL, 10,0 mmol) langsam bei 0°C zugegeben und die resultierende Mischung 10 min bei 0°C gerührt. Nach 30-minütigem Rühren bei 22°C wurde trockener Diethylether (15 mL) zugegeben und die Mischung auf -40 °C abgekühlt. Anschließend wurde eine Lösung von MeLi (1,6 M in Et₂O, 25,0 mL, 40,0 mmol) tropfenweise zugegeben. Die erhaltene gelbe Mischung wurde 10 min bei -40 °C gerührt und danach innerhalb von 45 min auf 0°C erwärmt. Durch Destillation unter reduziertem Druck konnte Methyltriisopropyltitanat (MeTi(O*i*-Pr)₃) isoliert werden.

2. Herstellung des Metallkatalysators 1

Eine Suspension von Silicagel (6,00 g, Vortrocknung im Vakuum bei 150°C für 20h) in wasserfreiem Toluol (30 mL) wurde mit einer Suspension von MeTi(O*i*-Pr)₃ (1,44 g, 6.00 mmol) in wasserfreiem Toluol (80 mL) versetzt. Die resultierende Reaktionsmischung wurde 16 h bei 22°C geschüttelt. Der erhaltene Metallkatalysator 1 wurde anschließend durch Filtration abgetrennt, mit Toluol gewaschen und für 24 h im Vakuum getrocknet.

3. Umesterungsreaktion

Ein beispielhafter Reaktionsaufbau kann der folgenden Publikation entnommen werden:
Angew. Chem. 2008, 120, 9083 – 9086.

Allgemeine Versuchsdurchführung

Ein Glasreaktor (14 cm Länge × 9 mm interner Durchmesser) wurde mit einem Kupfernetz oder Stahlkugeln und dem Metallkatalysator 1 (2,2 g beim Kupfernetz und 1,8 bei Stahlkugeln) befüllt. Nach Spülen des Reaktors mit wasserfreiem Toluol (10 mL, Flussrate: 0,5 mL/min) wurde eine Lösung von Methylmethacrylat (MMA) (1,5 – 10 eq.), 1-Decanol (1 eq.) und Hydrochinon (0,005 eq./MMA) in wasserfreiem Toluol (2 - 10 mL/mmol Alkohol) durch den Reaktor gepumpt (Flussrate 0,1 – 1,0 mL/min), wobei der Reaktor mittels einer induktiven Heizvorrichtung (Feldfrequenz 20 kHz, Energie 150 Promille (Kupfernetz) oder 280 Promille (Stahlkugeln)) auf ca. 70 - 90 °C erwärmt wurde. Anschließend wurde der Reaktor mit wasserfreiem Toluol (5 mL bei 0,2 mL/min, dann 10 mL bei 0,4 mL/min) gespült und die erhaltene Lösung im Vakuum konzentriert. Der Reaktorausgang wurde mittels NMR-spektroskopischer Methoden untersucht.

Tabelle 1 zeigt die bestimmten Reaktorausträge bei der oben beschriebenen Herstellung des 1-Decylesters von Methylmethacrylat (DMMA)

Tabelle 1: Reaktorausträge

Nr.	Metall-katalysator	Reaktoreintrag MMA/1-Decanol [Molares Verhältnis]	Reaktorausgang 1-Decanol/DMMA [Molares Verhältnis]	Heizmedium
1	1	1.5/1	73/27	Kupfernetz
2	1	10/1	10/90	Stahlkugeln

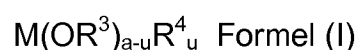
Durch das erfindungsgemäße Verfahren konnte der 1-Decylester von Methylmethacrylat in sehr guten Ausbeuten isoliert werden.

Patentansprüche

- 1) Verfahren zum Durchführen einer Umesterungsreaktion durch Erwärmen eines Reaktionsgemisches, enthaltend mindestens einen Carbonsäureester und mindestens einen Alkohol als Reaktanten in einem Reaktor, dadurch gekennzeichnet, dass die Umesterungsreaktion in Gegenwart mindestens eines Metallkatalysators durchgeführt wird, der unter den Reaktionsbedingungen im Reaktionsgemisch im Wesentlichen unlöslich ist, wobei das Reaktionsgemisch in Kontakt mit einem durch elektromagnetische Induktion erwärmbaren festen Heizmedium steht, das sich innerhalb des Reaktors befindet und das durch elektromagnetische Induktion mit Hilfe eines Induktors erwärmt wird.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Heizmedium ausgewählt ist aus Spänen, Drähten, Netzen, Wolle, Membranen, Fritten, Füllkörper und Partikeln, vorzugsweise aus Partikeln elektrisch leitfähiger und/oder magnetisierbarer Festkörper, wobei die Partikel eine mittlere Teilchengröße im Bereich von 1 bis 1000 nm haben.
- 3) Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Heizmedium ausgewählt ist aus Partikeln magnetisierbarer Festkörper, wobei jedes Partikel einen Kern aus einem magnetisierbarem Material enthält, der von einem nicht magnetischen Material umhüllt ist.
- 4) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man die chemische Reaktion chargenweise durchführt, wobei man während der Reaktion das Reaktionsgemisch und das feste Heizmedium relativ zueinander bewegt.
- 5) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man die Umesterungsreaktion kontinuierlich in einem Durchflussreaktor durchführt, der zumindest teilweise mit dem festen Heizmedium gefüllt ist und hierdurch mindestens eine durch elektromagnetische

Induktion erwärmbare Heizzone aufweist, wobei die Reaktionsmischung den Durchflussreaktor kontinuierlich durchströmt und wobei sich der Induktor außerhalb des Reaktors befindet.

- 6) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Induktor ein Wechselfeld mit einer Frequenz im Bereich von 1 bis 100 kHz erzeugt.
- 7) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Carbonsäureester aus Methyl-, Ethyl, n-Propyl-, iso-Propyl-, n-Butyl, sec-Butyl und iso-Butyl-Carbonsäureestern ausgewählt wird.
- 8) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Carbonsäureester ein Alkyl-2-cyanacrylsäureester ist.
- 9) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol ausgewählt wird aus Diolen und Triolen.
- 10) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallkatalysator durch Umsetzung mindestens eines Hydroxylgruppen-haltigen Trägermaterials mit mindestens einem Metallalkoxid erhalten wird.
- 11) Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Hydroxylgruppen-haltige Trägermaterial ausgewählt wird aus Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Quarzstaub, Silicagel, Boroxid, Tonen, Zeolithen Zirkoniumoxid, Titanoxid, Thoriumoxid oder Magnesiumoxid.
- 12) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 und 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallalkoxid ausgewählt wird aus Metallalkoxiden der allgemeinen Formel (I),



wobei a für 3, 4 oder 5 steht, u entweder 0, 1 oder 2 ist, M für ein Metall steht, vorzugsweise ausgewählt aus Bor, Aluminium, Titan, Zirkonium, Hafnium, Eisen, Zink oder Vanadium, R³ eine lineare oder verzweigte gegebenenfalls substituierte C1-20 Alkylgruppe oder eine gegebenenfalls substituierte C6-12 Arylgruppe ist und R⁴ für eine lineare oder verzweigte gegebenenfalls substituierte C1-4 Alkylgruppe steht.

- 13) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallkatalysator erhalten wird durch Umsetzung mindestens eines Hydroxylgruppen-haltigen Trägermaterials mit mindestens einem Metallalkoxid, wobei das Umsetzungsprodukt anschließend in Gegenwart von Sauerstoff Temperaturen von 150°C bis 800°C ausgesetzt wird.
- 14) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallkatalysator mindestens ein Übergangsmetall umfasst.
- 15) Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Metallkatalysator in einer Konzentration von 0,001 bis 20 Gewichtsteile Übergangsmetall-Katalysator auf 100 Gewichtsteile Reaktanten vorhanden ist.