



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 296 679 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) C 07 C 67/055
C 07 C 69/22

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) DD C 07 C / 343 156 1
(31) 8917579.8

(22) 30.07.90
(32) 01.08.89

(44) 12.12.91
(33) GB

(71) siehe (73)

(72) Reman, Willem G.; De Boer, Gerben B. J.; Van Langen, Simon A. J.; Najuijsen, Antonie, NL

(73) SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V., Carel van Bylandtlaan 30, 2596 HR Den Haag, NL

(74) Hübner, Neumann, Radwer, Rechtsanwalt und Patentanwälte, Frankfurter Allee 286, O - 1130 Berlin, DE

(54) Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Alkylpropionsäureestern

(55) kontinuierliches Verfahren; Herstellung; Alkylpropionsäureester; Alkanol; Ethen; Reaktionskessel; Carbonylierungskatalysator; Flüssigphase; Gasstrom

(57) Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines Alkylpropionsäureesters, in dem ein Alkanol in Flüssigphase mit Ethen in einem Reaktionskessel in Anwesenheit eines Carbonylierungskatalysators zur Reaktion gebracht werden und Alkylpropionsäureester aus dem Reaktionskessel in einem Gasstrom entzogen wird.

Patentansprüche:

1. Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung eines Alkylpropionsäureesters, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein Alkanol in Flüssigphase mit Ethen und Kohlenmonoxid in einem Reaktionskessel in Anwesenheit eines Carbonylierungskatalysators zur Reaktion gebracht werden und Alkylpropionsäureester aus dem Reaktionskessel in einem Gasstrom entzogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Ethen und Kohlenmonoxid durch die Flüssigphase hindurchperlen.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Carbonylierungskatalysator aus einer Palladiumverbindung, einem Liganden und einer Protonsäure besteht.
4. Verfahren nach Anspruch 3, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Ligand ein Triarylphosphin ist, das in einer Menge von mindestens 5 Mol pro Grammatom des Palladiums anwesend ist..
5. Verfahren nach Anspruch 3 und 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Protonsäure aus Schwefelsäure; Sulfonsäuren; Perhalogensäuren; 2,6-disubstituierter Benzoessäuren; Phosphorsäuren; Phosphonsäuren; Arsensäuren und HF-Gruppen mit fluorhaltigen Lewis-Säuren gewählt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 3 bis 5, **dadurch gekennzeichnet**, daß Phosphin und Protonsäure kontinuierlich in den Reaktionskessel geleitet werden.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Druck im Reaktionskessel im Bereich von 8–12 Bar liegt.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktionstemperatur im Bereich von 90 bis 120°C liegt.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, daß Alkanol Methanol, 2-Propanol oder 1-Butanol ist.
10. Verfahren nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß Alkanol Methanol ist.
11. Verfahren nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Gasstrom abgekühlt wird, um eine Gas- und Flüssigphase zu erzielen, die Gasphase in den Reaktionskessel rückgeführt und ein azeotropes Gemisch von Methanol und Methylpropionsäureester aus der Flüssigphase abdestilliert, verflüssigt und in den Reaktionskessel rückgeführt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren für die Herstellung von Alkylpropionsäureestern.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Alkylpropionsäureester sind als Lösungsmittel, als Geschmacks- und Duftstoffe von Interesse. Sie können dadurch hergestellt werden, daß Alkanol in Flüssigphase mit Ethen und Kohlenmonoxid in einem Reaktionskessel in Anwesenheit eines Carbonylierungskatalysators, wie er beispielsweise in den EP-A-0106379, 0235864 und 0279477 beschrieben ist, zur Reaktion gebracht werden.

Die Bestandteile der Carbonylierungskatalysatoren sind kostspielig, und daher kommt es darauf an, deren Anteilmengen pro Tonne hergestellten Alkylpropionsäureesters möglichst gering zu halten. So enthält das im EP-A-0279477 beschriebene kontinuierliche Verfahren einen Verfahrensschritt, bei dem der aus dem Reaktionskessel während der Gewinnung des Alkylpropionsäureesters entfernte Katalysator in den Reaktionskessel zur Wiederverwendung rückgeführt wird.

Das im EP-A-0279477 beschriebene kontinuierliche Verfahren ist relativ kompliziert, und trotz des Verfahrensschrittes der Wiederverwendung des Katalysators werden nach diesem Verfahren relativ große Mengen an Katalysatorkomponenten je Tonne hergestellten Alkylpropionsäureesters verbraucht.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein kostengünstigeres Verfahren zur Herstellung von Alkylpropionsäureestern bereitzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Carbonylierungsverfahren zur Herstellung von Alkylpropionsäureestern mit relativ geringen Katalysatormengen zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein kontinuierliches Verfahren für die Herstellung eines Alkylpropionsäureesters gelöst, das darin besteht, daß ein Alkanol in Flüssigphase mit Ethen und Kohlenmonoxid in einem Reaktionskessel in Anwesenheit eines Carbonylierungskatalysators zur Reaktion gebracht wird und Alkylpropionsäureester dem Reaktionskessel in einem Gasstrom entzogen wird.

Verblüffenderweise hat sich herausgestellt, daß nach dem erfindungsgemäßen Verfahren geringere Mengen an Katalysatorkomponenten je Tonne hergestellten Alkylpropionsäureesters als bei dem im EP-A-0279477 beschriebenen Verfahren verbraucht werden.

Der Gasstrom kann dadurch erzeugt werden, daß ein Gas durch den Reaktionskessel geleitet wird. Das Gas entzieht der Flüssigphase im Reaktionskessel den Alkylpropionsäureester und bildet so den Gasstrom. Weitere in der Flüssigphase enthaltene flüchtige Stoffe, beispielsweise Alkanol, entweichen ebenfalls in den Gasstrom. Somit setzt sich der Gasstrom aus Alkylpropionsäureester, Gas und Alkanol zusammen.

Die Geschwindigkeit, mit der das Gas durch den Reaktionskessel geleitet wird, sollte ausreichen, um den Alkylpropionsäureester der Flüssigphase zu entziehen. Sie kann durch einfaches Experimentieren ermittelt werden.

Das für die Erzeugung des Gasstroms verwendete Gas kann auf die Oberfläche der Flüssigphase geblasen werden, sollte vorzugsweise jedoch hindurchperlen. Wenn das Gas durch die Flüssigphase hindurchperlt, wirbelt es diese auf. In diesem Falle ist im allgemeinen eine mechanische Rührvorrichtung nicht erforderlich. Vorzugsweise werden Ethen und Kohlenmonoxid durch die Flüssigphase hindurchgeleitet.

Das für die Erzeugung des Gasstroms verwendete Gas kann Ethen, Kohlenmonoxid, und/oder ein oder mehrere Inertgase, wie beispielsweise Stickstoff, Kohlendioxid und Edelgase, wie Argon, sein.

Das Molverhältnis von Ethen und Kohlenmonoxid sollte vorzugsweise im Bereich von 9:1 bis 1:9, günstiger jedoch bei 2:1 bis 1:2, am besten jedoch bei 1:1 liegen.

Das Verfahren kann in Anwesenheit eines Lösungsmittels, sollte jedoch vorzugsweise ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Von den Carbonylierungskatalysatoren kommt ein Katalysator in Betracht, der eine vertretbare Reaktionsgeschwindigkeit unter den im Reaktionskessel vorherrschenden Bedingungen gestattet. Beispiele für geeignete Katalysatoren können dem EP-A-0106379, 0235864 und 279477 entnommen werden.

In einer bevorzugten Klasse von Carbonylierungskatalysatoren besteht der Katalysator aus einer Palladium-Verbindung, einem Liganden und einer Protonsäure.

Die Palladium-Verbindung kann ein Palladiumsalz, beispielsweise ein Salz des Palladiums mit Salpetersäure, Schwefelsäure, einer Halogenwasserstoffsäure oder einer Carbonsäure, wie beispielsweise Essigsäure oder einer komplexen Gruppe von Palladium, wie Palladiumacetylacetonat, Tetrakis(triphenylphosphin)palladium, bis-tri-o-Tolylphosphin-palladiumacetat oder bis-triphenylphosphin-palladiumsulfat sein.

Die Anzahl der Grammatome des verwendeten Palladiums je Ethenmol ist nicht entscheidend. Der bevorzugte Bereich ist 10^{-5} bis 10^{-1} .

Der Ligand kann ein phosphor-, arsen- oder antimonhaltiger Ligand sein. Vorzugsweise sollte er ein Phosphin sein. Besonders bevorzugte Liganden sind Triarylphosphine, beispielsweise mit der allgemeinen Formel $PR^1R^2R^3$, wobei R^1 , R^2 und R^3 jeweils für eine Arylgruppe (z. B. Phenyl) steht, die wahlweise durch einen oder mehrere Substituenten, die aus Halogenatomen und Alkyl-, Aryl-, Alkoxy-, Carboxy-, Acyl-, Trihalomethyl-, Cyan-, Dialkylamin-, Sulfonylalkyl- und Alkanoyloxy-Gruppen ausgewählt sind, substituiert wird. Beispiele für geeignete Phosphine sind Tri-p-Tolylphosphin, Tri-p-Methoxyphosphin und Triphenylphosphin. Wenn ein Phosphin-Ligand verwendet wird, sollte er vorzugsweise in einer Menge von mindestens 5 Mol, noch günstiger 10 Mol pro Grammatom Palladium präsent sein. Die Phosphinkonzentration liegt vorzugsweise mindestens bei 10 mmol pro Liter, günstiger noch bei mindestens 20 mmol pro Liter.

Die Protonsäure besitzt vorzugsweise ein nichtkoordiniertes Anion, was bedeuten soll, daß nur eine geringe oder keine kovalente Wechselwirkung zwischen dem Palladium und dem Anion stattfinden sollte. Typische Beispiele für solche Anionen sind PF_6^- , SbF_6^- , BF_4^- und ClO_4^- .

Die Protonsäure sollte vorzugsweise gewählt werden aus:

Schwefelsäure, Sulfonsäuren, wie Fluorsulfonsäure, Chlorsulfonsäure, 2-Hydroxypropan-2-Sulfonsäure, p-Toluolsulfonsäure, Methansulfonsäure und Trifluormethansulfonsäure; Perhalogensäuren, wie Perchlorsäure; 2,6-disubstituierter Benzoessäuren, wie 2,6-Dichlorbenzoessäure, Phosphorsäure; Phosphonsäuren, wie Benzolphosphonsäure und 2-Brombenzolphosphonsäure; Arsensäure; und HF-Gruppen mit fluorhaltigen Lewisäuren, wie BF_3 , SiF_4 , SbF_5 , PF_5 , TaF_5 und NbF_5 .

Die Säure ist vorzugsweise in einer Menge im Bereich von 1–50 Mol pro Grammatom Palladium zu verwenden.

Wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren ein Carbonylierungskatalysator verwendet, der aus einem Phosphin und einer Protonsäure besteht, sind das Phosphin und die Protonsäure vorzugsweise stoßweise, noch günstiger kontinuierlich in den Reaktionskessel zu leiten, um eine kontinuierliche Katalysatortätigkeit zu gewährleisten.

Das Verhältnis der Molmengen des Liganden und der Säure, die während der Reaktionsdauer zugegeben werden, können nach Belieben im Bereich der Reaktionsdauer zugegeben werden, können nach Belieben im Bereich von 0,5 bis 10, vorzugsweise 0,75 bis 5 und noch günstiger von 0,75 bis 3,5 liegen. Bei Reaktionsbeginn wird das Molverhältnis normalerweise im Bereich von 0,5 bis 10, vorzugsweise 0,75 bis 5 und noch günstiger von 1 bis 3,5 liegen, und während der Reaktion wird das Molverhältnis des zugegebenen Liganden und der Säure nach Belieben im Bereich von 0,75–1,25 liegen und vorzugsweise bei ca. 1 liegen. Druck und Temperatur im Reaktionskessel werden so gewählt, daß in der Flüssigphase im Reaktionskessel ausreichend Alkanol vorhanden ist und doch der Alkylpropionsäureester mit dem Gasstrom mitgerissen wird. Im allgemeinen liegt die Temperatur im Reaktionsgefäß im Bereich von 80–125°C, vorzugsweise 90–120°C, günstigenfalls bei 110°C. Der Druck im Reaktionskessel sollte bei 5 bis 20 Bar, vorzugsweise bei 8–12 Bar liegen.

Das in dem erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Alkanol ist vorzugsweise ein C_{1-6} -Alkanol, günstiger ist ein C_{1-4} -Alkanol. Spezielle Beispiele für Alkanole sind Methanol, 2-Propanol und 1-Butanol. Vorzuziehen ist als Alkanol ein Methanol, in diesem Falle ist der gewonnene Alkylpropionsäureester ein Methylpropionsäureester.

Der den Reaktionskessel verlassende Gasstrom kann abgekühlt werden, sodaß eine gasförmige und eine flüssige Phase entstehen kann. Die Gasphase kann in beliebiger Weise im Reaktionskessel wiederverwendet werden. Der Alkylpropionsäureester kann aus der Flüssigphase durch Destillation gewonnen werden. Nicht in der Reaktion verbrauchtes Alkanol kann aus der Flüssigphase wieder in den Reaktionskessel rückgeführt werden.

Wenn ein Gemisch von Methylpropionsäureester und Methanol destilliert wird, entsteht ein azeotropes Gemisch von Methylpropionsäureester und Methanol. Dieses Gemisch läßt sich sehr leicht in den Reaktionskessel rückführen.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nun näher an einem Ausführungsbeispiel unter Bezugnahme auf die beigefügte Zeichnung (Fig. 1) beschrieben werden, in der ein vereinfachtes Verfahrensablaufschema für die Herstellung von Alkylpropionsäureester dargestellt ist. Fig. 1 zeigt einen Reaktionskessel 1, einen Verflüssiger 2, einen Gas/Flüssigkeitsabscheider 3, zwei Destillierkolonnen 4 und 5, einen Gasverdichter 6 und die Rohrleitungen 10 bis 24.

Der Reaktionskessel 1 enthält die Flüssigphase 7 und Gasphase 8. Der Füllstand des Reaktionskessels liegt bei 600 ml. Der Stand der Flüssigphase wird im Reaktionskessel ständig bei 400 ml mit Hilfe eines Pegelstandreglers (nicht abgebildet) aufrecht erhalten.

Die Flüssigphase besteht aus Alkanol, Alkylpropionsäureester und einem Carbonylierungskatalysator, der sich aus Palladiumacetat, Triphenylphosphin und Methansulfonsäure zusammensetzt. Das über die Rohrleitungen 10 und 13 zugeführte Ethen, das über die Rohrleitungen 11 und 13 zugeführte Kohlenmonoxid und das über die Rohrleitungen 12 und 13 wiederverwendete Gas gelangen in die Flüssigphase durch den Verteiler 9 und perlen durch die Flüssigphase zur Gasphase 8 hindurch. Die Gasblasen wirbeln die Flüssigphase bei ihrem Hochsteigen auf.

Frisches und wiedergewonnenes Alkanol, das durch die Rohrleitungen 14 und 15 eingeleitet wird, gelangt in das Reaktionsgefäß über die Rohrleitung 16. Triphenylphosphin und Metansulfonsäure werden kontinuierlich in den Reaktionskessel über die Rohrleitung 17 mit ausreichender Geschwindigkeit eingeleitet, sodaß eine kontinuierliche Katalysatortätigkeit gewährleistet wird. Eine Dickölentnahme erfolgt aus dem Reaktionskessel über die Rohrleitung 18. Eine sehr geringe Menge Palladiumacetat wird ebenfalls kontinuierlich dem Reaktionskessel über die Rohrleitung 17 zugeführt, um die Verluste durch die Dickölentnahme auszugleichen.

Der Gasstrom, bestehend aus Alkylpropionsäureester und Alkanol, gelangt über die Rohrleitung 19 durch den Verflüssiger 2 in den Gas/Flüssigkeitsabscheider 3. Das abgeschiedene Gas wird über die Rohrleitung 20 in den Verdichter 6 geleitet und von dort über die Rohrleitung 12 zurück in den Reaktionskessel geführt.

Die abgeschiedene Flüssigkeit wird über die Rohrleitung 21 in die Destillierkolonne 4 geleitet. Das Kopfprodukt, bestehend aus nichtumgesetzten Alkanol, wird in den Reaktionskessel über die Rohrleitung 15 rückgeführt. Ist das Alkanol ein Methanol, ist das Kopfprodukt ein azeotropes Gemisch von Methanol und Methylpropionsäureester.

Das Bodenprodukt aus der Destillierkolonne 4 wird über die Rohrleitung 23 in die zweite Destillierkolonne 5 geleitet, aus der reiner Alkylpropionsäureester als Kopfprodukt über die Rohrleitung 23 und der Nachlauf als Bodenprodukt über die Rohrleitung 24 entzogen wird.

Die nachstehende Tafel I führt im einzelnen die Verfahrensbedingungen und die Ergebnisse eines 500-h-Fraktionsdurchlaufs mit Methanol als Alkanol auf.

Tafel I

Temperatur	100 °C
Druck	11 Bar
Gasdurchfluß (CO und Ethen) (Molverhältnis 1:1)	110 NI/h
Gasumwandlung pro Durchlauf	10–15 %
Methanolgehalt	18 Gew.-%
Methanolumwandlung pro Durchlauf	25–30 %
Stripeffektivität	100 %
Ausgangskonzentrationen	
von: Palladiumacetat	2,2 mmol/l
Triphenylphosphin	45 mmol/l
Methanolsulfonsäure	13 mmol/l
Triphenylphosphinverbrauch	1,6 kg/t

In Tafel I ist der Ligandenverbrauch mit 1,6 kg/t angegeben. Dies ist vergleichbar mit 2,9 kg/t, die sich aus den Angaben errechnen lassen, die in dem Ausführungsbeispiel der EP-A-0279477 angeführt sind. Somit wird nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gegenüber dem bekannten Verfahren eine Verringerung des Ligandenverbrauchs von über 40% erzielt.

2-Propylpropionsäureester mit 1-Butylpropionsäureester wurden aus 2-Propanol und 1-Butanol nach Verfahren hergestellt, die den oben beschriebenen ähneln. In beiden Fällen war die Verfahrensdauer 75 Stunden. Die Probeläufe wurden durchgeführt, um zu zeigen, daß Alkylpropionsäureester außer Methylpropionsäureester nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt werden können und keine Versuche zur Optimierung der Verfahrensbedingungen unternommen wurden. Tafel II führt die Verfahrensbedingungen und Ergebnisse aus.

Tafel II

Alkanol	2-Propanol	1-Butanol
Temperatur	115–120 °C	110–115 °C
Druck	11 Bar	7 Bar
Gasdurchlauf (CO und Ethen) (Molverhältnis 1:1)	30–25 NI/h	40 NI/h
Alkanolgehalt	20 Gew.-%	20 Gew.-%
Strippeffektivität	95 %	93 %
Ausgangskonzentrationen von: Palladiumacetat	1 mmol/l	2 mmol/l
Triphenylphosphin	50 mmol/l	50 mmol/l
Methansulfonsäure	20 mmol/l	20 mmol/l
Triphenylphosphinverbrauch	5,5 kg/t	3,3 kg/t (0–19 h) 6,8 kg/t (19–43 h)
Alkylpropionsäureesterertragsmenge	ca. 350 mol/molPd/h	anfangs 500 mol/molPd/h zurückgehend auf 100 mol/molPd/h während der ersten 20 h dann im wesentl. konstant bleibend