
Verfahren zur Herstellung von n-Butanderivaten

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Synthese von n-Butanderivaten, darunter n-Butanol, n-Butanal und n-Buttersäure, n-Butylaminen sowie Butylacetat, 2-Ethylhexanol und 2-Ethylhexansäure sowie ebenfalls Verbindungen, die sich vom Crotonaldehyd ableiten lassen, insbesondere Sorbinsäure, 3-Methoxybutanol und Crotonsäure

5

n-Butanol stellt ein wichtiges industrielles organisches Zwischenprodukt dar, das als solches oder nach Derivatisierung, z.B. in Butylester, wie Butylacetat, vielfältige Anwendung findet, beispielsweise als Lösemittel im Farben und Lackbereich.

- 10 n-Butyraldehyd besitzt aufgrund der Aldehydaktivität eine große wirtschaftliche Bedeutung, so sind (z.B.) durch reduktive Aminierung die Produktreihe der primären, sekundären und tertiären Butylamine zugänglich. Durch Dimerisierung und Reduktion erhält man 2-Ethylhexanol, was als Weichmacheralkohol enorme wirtschaftliche Bedeutung erlangt hat; das Oxidationsprodukt 2-Ethylhexansäure ist ebenfalls eine wichtige Monocarbonsäure für
- 15 die Herstellung von Estern, die als Weichmacher und Schmiermittel verwendet werden. Auch Buttersäure ist eine wichtige Industriechemikalie.

- Aufgrund der aktiven Doppelbindung und Aldehydgruppe findet Crotonaldehyd vielfältige Verwendung, z.B. zur Herstellung von Sorbinsäure, die als Konservierungsmittel für die
- 20 Nahrungsmittelindustrie verwendet wird, zur Herstellung von 3-Methoxybutanol, das als

- 2 -

Hydraulikflüssigkeit oder in Form des Acetatesters als Lacklösemittel verwendet wird, oder zur Herstellung von Crotonsäure, die als Comonomer bei Polymerisationen verwendet wird.

Zur Synthese der n-Butanderivate geht man üblicherweise von Propen aus, dass dann in einer Oxo- oder Hydroformylierungsreaktion zu einem Gemisch aus n- und Isobutyraldehyd umgesetzt wird. Der Oxo-Reaktion immanent ist eine potentielle Diskrepanz zwischen Anfall von Isobutyraldehyd und seiner Nachfrage im Markt. Aus dieser Diskrepanz ergibt sich ein deutlicher Wunsch nach selektiven Zugängen zu dem mengenmäßig bedeutsameren n-C4-Aldehyd, der eine universellere industrielle Folgechemie bietet.

Aufgrund der immensen Bedeutung der n-Butanderivate für die technische organische Chemie besteht somit ständiger Bedarf nach Verbesserungen und neuen Synthesewegen.

Es stellt sich somit die Aufgabe, einen Syntheseweg von n-Butanderivaten bereitzustellen, der insbesondere auf Propen als Edukt verzichtet. Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren gelöst. Demgemäß wird ein Verfahren zur Synthese von n-Butanderivaten bereitgestellt, umfassend die Schritte:

- a) Umsetzung von Methanol zu einem C₂-Baustein
- b) Dimerisierung des C₂-Bausteins zu einem C₄-Baustein
- c) ggf. weitere Umsetzungen des so erhaltenen C₄-Bausteins.

Durch das Syntheseverfahren ist somit eine Synthese von n-Butanderivaten ausgehend von gut verfügbaren C₁-Bausteinen wie Methanol möglich. Das erfindungsgemäße Verfahren bietet bei vielen Anwendungen insbesondere einen oder mehrere der folgenden Vorteile:

- 3 -

- Dadurch, dass die n-Butanderivate mittels initialer Umsetzung zweier C₁-Bausteine synthetisiert werden, wobei einer der Bausteine Methanol darstellt, kann auf den Einsatz von Propen verzichtet werden.
 - Der Rohstoff Methanol steht in großen Mengen kostengünstig auf Basis unterschiedlicher Rohstoffquellen wie Erdgas, Kohle oder Bio-Masse zur Verfügung und ist als bei Normaldruck und Raumtemperatur flüssige Verbindung leicht zu transportieren.
 - Die erhaltenen n-Butanderivate sind hoch isomerenrein und können somit zu Produkten umgesetzt werden, die ebenfalls eine höherer Reinheit aufweisen (z.B. das schon erwähnte 2-Ethylhexanol). Die im Rahmen der Propen-basierten Oxo-Chemie notwendigen aufwendigen Trennverfahren von n- und iso-Butan-Derivaten entfallen.
 - Die in der Oxo-Chemie typischen und mit hohem apparativem Aufwand verknüpften Reaktionsdrücke entfallen.
- 15 Unter „n-Butanderivaten“ im Sinne der vorliegenden Erfindung werden insbesondere 1-Butanol, 1-Butanal, 1-Butansäure, 1-Butylamine, 2-Ethylhexanol, 2-Ethylhexansäure, Butylacetat, Crotonaldehyd, Sorbinsäure, Crotonsäure, 3-Methoxybutanol und Mischungen dieser Verbindungen verstanden.
- 20 Die einzelnen Schritte des Verfahrens werden im Folgenden erläutert
- a) Umsetzung von Methanol zu einem C₂-Baustein
- Als C₂-Bausteine, die für die nachfolgende Dimerisierung gut geeignet sind, kommen vor allem Ethanol und Acetaldehyd in Betracht; diese stellen somit jeweils bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung dar.

1) Umsetzung zu Ethanol

- 4 -

In einer ersten bevorzugten Ausführungsform wird zunächst Methanol zu Essigsäure umgesetzt. Eine mögliche Umsetzung ist u.a. in „Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry“, Wiley-VCH, 6. Aufl. 2003, Vol.1, Seiten 151-165 beschrieben. Hierbei wird
5 Methanol in Gegenwart eines Rhodium oder Iridium-Katalysators mit Kohlenmonoxid carbonyliert.

Die Ethanolsynthese kann dann so erfolgen, dass, beispielsweise gemäß Arpe „Industrielle Organische Chemie“, Wiley-VCH, 6. Aufl. S. 198, Essigsäure zunächst mit weiterem
10 Methanol zu Methylacetat umgesetzt wird, welches mittels Gasphasenhydrogenolyse zu Ethanol und Methanol gespalten wird; das erhaltene Methanol kann natürlich entweder zur erneuten Veresterung oder zur Essigsäuresynthese rückgeführt werden.

Alternativ kann, beispielsweise gemäß der WO 2011/056595 oder WO 2011/056597, die
15 Essigsäure mit Wasserstoff und einem geeignetem Katalysator zu Ethanol hydriert werden.

Alternativ kann das Methanol auch mittels CO / H₂ direkt zu Ethanol homologisiert werden. Hierzu haben sich Eisen-Cobalt Carbonyle unter Zusatz von Iodid-Promotoren bei Temperaturen von 100 bis 250°C und Drücken von 5 bis 100MPa bewährt, wie u.a. in
20 „Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry“, Wiley-VCH, 6. Aufl. 2003, Vol.12, Seiten 404-405 und/oder US 4,320,320 beschrieben.

2) Umsetzung zu Acetaldehyd

25 Acetaldehyd kann aus Ethanol (welches wie oben beschrieben darstellbar ist) mittels Oxidation gewonnen werden. Die Oxidation des Ethanols erfolgt bevorzugt mittels Überleiten einer Ethanol-Luft-Mischung bei 500-650 °C über einen Silberkatalysator oder mittels Dehydrierung in der Gasphase bei 260-290°C an promotierten Kupferkatalysatoren. Hierzu

- 5 -

wird beispielhaft auf „Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry“, Wiley-VCH, 6. Aufl. 2003, Vol.1, Seiten 135-136 verwiesen.

Die oben beschriebene Methanol-Homologisierung zu Ethanol kann - bei veränderten

- 5 Reaktionsbedingungen, insbesondere einem veränderten CO / H₂ -Verhältnis, Temperatur und/oder Druck - aber auch zur direkten Synthese von Acetaldehyd genutzt werden.

Alternativ läßt sich die in Schritt 1) beschriebene Essigsäure zu Acetaldehyd reduzieren; wie beispielsweise in WO2010014146 A2 beschrieben.

10

b) Dimerisierung des C₂-Bausteins zu einem C₄-Baustein

1) Dimerisierung ausgehend von Ethanol

- 15 Ethanol läßt sich im Sinne einer Guerbet-Reaktion direkt zu Butanol dimerisieren. Bevorzugte Reaktionsbedingungen sind u.a. in Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed. Wiley-Intersciences, New York, 1980, S. 372 und/oder Journal of Organic Chemistry, vol. 22, 1956, S. 540-542 beschrieben.

- 20 2) Dimerisierung ausgehend von Acetaldehyd

Bei einer Dimerisierung ausgehend von Acetaldehyd wird dieser bevorzugt zunächst zu Crotonaldehyd (= 2-Butenal) dimerisiert. Bevorzugte Reaktionsbedingungen sind u.a. in „Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry“, Wiley-VCH, 6. Aufl. 2003, Vol.9, Seiten
25 702-703 und/oder der DE 349915 C beschrieben. Der so erhaltene Crotonaldehyd läßt sich dann entweder in Butanol oder (wenn nur die Alkenfunktionalität reduziert wird) in Butyraldehyd umwandeln.

- 6 -

Zur Reduktion zu Butanol kommen u.a. Kupfer- oder Nickelkatalysatoren zum Einsatz. Bevorzugte Reaktionsbedingungen sind u.a. in „Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry“, Wiley-VCH, 6. Aufl. 2003, Vol.5, Seiten 717-718 und/oder der DE 33801 C beschrieben.

5

Zur Reduktion zu Butyraldehyd kann Crotonaldehyd in der Gas- oder Flüssigphase an Kupfer- Nickel oder Palladiumkatalysator hydriert werden. Bevorzugte Reaktionsbedingungen sind u.a. in „Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry“, Wiley-VCH, 6. Aufl. 2003, Vol.5, Seite 696 und/oder der DE 540327 C beschrieben.

10

c) ggf. weitere Umsetzungen

Der in Schritt b) erhaltene Butyraldehyd oder das Butanol kann zu Buttersäure oxidiert werden oder zu 1-Butylaminen reduktiv aminiert werden (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, 6. Aufl., 2003, Vol. 6, Seite 501; Vol. 2, Seiten 383-384)

15

Ebenfalls kann das in Schritt b) erhaltene Butanol zu Butyraldehyd oxidiert werden. Hierzu werden u.a. kupferbasierte Katalysatoren verwendet. Bevorzugte Reaktionsbedingungen sind u.a. in „Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry“, Wiley-VCH, 6. Aufl. 2003, Vol.5, Seite 696 und/oder der DE 832292 C beschrieben.

20

Alternativ läßt sich, wenn in Schritt b) Butyraldehyd dargestellt wurde, dieses dann zu Butanol reduzieren.

Der in Schritt b) oder c) erhaltene Butyraldehyd kann zu weiteren Aldehyd-typischen Umsetzungen eingesetzt werden; insbesondere sei hier die Herstellung von 2-Ethylhexanol über Aldolkondensation und vollständiger Hydrierung oder von 2-Ethylhexansäure über

25

- 7 -

Aldolkondensation, partieller Hydrierung und Oxidation des intermediären 2-Ethylhexanals erwähnt.

Das in Schritt b) oder c) erhaltene Butanol kann insbesondere weiter zu n-Butylacetat
5 umgesetzt werden (vgl. Arpe „Industrielle Organische Chemie“, Wiley-VCH, 6. Aufl. S. 197).

Der in Schritt b) erzeugte Crotonaldehyd kann über die Herstellung von Butyraldehyd und Butanol hinaus auch als Zwischenprodukt für die Herstellung von Crotonsäure,
10 Methoxybutanol und von Sorbinsäure eingesetzt werden. Bevorzugte Reaktionsbedingungen sind u.a. in Arpe „Industrielle Organische Chemie“, Wiley-VCH, 6. Aufl. S. 204-205 beschrieben.

Die vorgenannten sowie die beanspruchten und in den Ausführungsbeispielen beschriebenen
15 erfindungsgemäß zu verwendenden Bauteile unterliegen in ihrer Größe, Formgestaltung, Materialauswahl und technischen Konzeption keinen besonderen Ausnahmereingungen, so dass die in dem Anwendungsgebiet bekannten Auswahlkriterien uneingeschränkt Anwendung finden können.

20 Die einzelnen Kombinationen der Bestandteile und der Merkmale von den bereits erwähnten Ausführungen sind exemplarisch; der Austausch und die Substitution dieser Lehren mit anderen Lehren, die in dieser Druckschrift enthalten sind mit den zitierten Druckschriften werden ebenfalls ausdrücklich erwogen. Der Fachmann erkennt, dass Variationen, Modifikationen und andere Ausführungen, die hier beschrieben werden, ebenfalls auftreten
25 können ohne von dem Erfindungsgedanken und dem Umfang der Erfindung abzuweichen. Entsprechend ist die obengenannte Beschreibung beispielhaft und nicht als beschränkend anzusehen. Das in den Ansprüchen verwendete Wort „umfassen“ schließt nicht andere Bestandteile oder Schritte aus. Der unbestimmte Artikel „ein“ schließt nicht die Bedeutung

- 8 -

eines Plurals aus. Die bloße Tatsache, dass bestimmte Maße in gegenseitig verschiedenen Ansprüchen rezitiert werden, verdeutlicht nicht, dass eine Kombination von diesen Maßen nicht zum Vorteil benutzt werden kann. Der Umfang der Erfindung ist in den folgenden Ansprüchen definiert und den dazugehörigen Äquivalenten.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Synthese von n-Butanderivaten, umfassend die Schritte
 - 5 a) Umsetzung von Methanol zu einem C₂-Baustein
 - b) Dimerisierung des C₂-Bausteins zu einem C₄-Baustein
 - c) ggf. weitere Umsetzungen des so erhaltenen C₄-Bausteins.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei es sich um den C₂-Baustein um Ethanol handelt.
- 10 3. Verfahren nach Anspruch 1, wobei es sich um den C₂-Baustein um Acetaldehyd handelt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei in Schritt a) Methanol zunächst in
 - 15 einem Schritt a1) zu Essigsäure umgesetzt wird, welche dann in einem Schritt a2) reduziert wird.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, wobei Methanol zunächst in Ethanol durch Umsetzung mit Synthesegas umgewandelt wird.
- 20 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 3, wobei Methanol in Acetaldehyd durch Umsetzung mit Synthesegas umgewandelt wird.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei Acetaldehyd durch Oxidation oder Dehydrierung von Ethanol gebildet wird
- 25 8. Verfahren nach Anspruch 1, 2, 4 oder 5, wobei in Schritt b) Ethanol zu Butanol dimerisiert wird

- 10 -

9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5 oder 7, wobei in Schritt b) Acetaldehyd zu Crotonaldehyd dimerisiert wird.
- 5 10. Verfahren nach Anspruch 9, wobei der Crotonaldehyd zu 1-Butanol reduziert wird.
11. Verfahren nach Anspruch 9, wobei der Crotonaldehyd zu Butyraldehyd reduziert wird.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei in Schritt c) eine Oxidation zu Buttersäure erfolgt.
- 10 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei in Schritt c) eine Reduktion zu 1-Butanol oder eine Oxidation zu Butyraldehyd erfolgt.
- 15 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11 oder 13, wobei in Schritt c) 1-Butanol oder Butyraldehyd zu 1-Butylaminen reaktiv ammiert werden.
15. Verfahren nach Anspruch 9, wobei Crotonaldehyd zu Sorbinsäure umgesetzt wird.
- 20 16. Verfahren nach Anspruch 9, wobei Crotonaldehyd zu Methoxybutanol umgesetzt wird.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11 oder 13, wobei der Butyraldehyd zu 2-Ethylhexanol weiterverarbeitet wird.
- 25 18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11 oder 13, wobei der Butyraldehyd zu 2-Ethylhexansäure weiterverarbeitet wird.

- 11 -

19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, wobei das n-Butanol zu n-Butylacetat weiterverarbeitet wird.

20. Verfahren nach Anspruch 9, wobei der Crotonaldehyd zu Crotonsäure umgesetzt wird.