



## Ausschliessungspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes  
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461 (11)

201 774

Int.Cl.<sup>3</sup> 3(51) C 07 C 69/36  
C 07 C 67/36

## MT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

1)	AP C 07 C/ 2327 843	(22)	25.08.81	(44)	10.09.83
1)	116456/1980;116458/1980	(32)	26.08.80;26.08.80	(33)	JP;JP

- 1) siehe (73)
- 2) TAHARA, SUSUMU;FUJII, KOZO;NISHIHIRA, KEIGO;MATSUDA, MASAOKI;JP;  
MIZUTARE, KATSUHIKO;JP;
- 3) UBE INDUSTRIES, LTD, YAMAGUCHI-KEN, JP
- 4) INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

## 4) VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG EINES OXALSAEUREDIESTERS

7) Es wird ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Oxalsäurediesters gezeigt, das gekennzeichnet ist durch eine erste Stufe, bei welcher man Kohlenmonoxid mit einem alpetrigsäureester in der Gasphase umsetzt; einer zweiten Stufe, bei der man das gasförmige Reaktionsgemisch in ein nichtkondensiertes Gas und ein flüssiges Kondensat aus dem Oxalsäurediester auftrennt; einer dritten Stufe, bei der man das nichtkondensierte Gas aus der zweiten Stufe in eine Regenerierungssäule einbringt und dabei mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas und einem Alkohol in Berührung bringt und Stickstoffmonoxid in dem nichtkondensierten Gas in einen Salpetrigsäureester überführt und wobei man die Konzentration an Stickstoffmonoxid in dem Gas am Auslaß der Kolonne auf ein Niveau von 2 bis 7 Vol. % bringt; und einer vierten Stufe, bei der man das Gas aus der dritten Stufe, enthaltend den alpetrigsäureester und 2 bis 7 Vol. % Stickstoffmonoxid in den Reaktor der ersten Stufe zurückführt.

232784 3 - 1 -

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Oxal-  
säurediesters

Anwendungsgebiet:

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung eines Oxalsäurediesters und insbesondere ein neues Verfahren, bei dem die Herstellung eines Oxalsäurediesters industriell wirtschaftlich durchgeführt wird durch eine Gasphasenreaktion unter Verwendung von Kohlenmonoxid und einem Salpetrisäureester als Ausgangsmaterial in Gegenwart eines Festkatalysators aus einem Platingruppenmetall.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen:

Oxalsäurediester sind wichtige Ausgangsmaterialien für die Synthese von Oxalsäure, Oxamid, Glykole, Zwischenprodukte für Farbstoffe und Arzneimittel.

Bekannt ist ein Verfahren zur Herstellung von Oxalsäurediestern, bei dem man Kohlenmonoxid und einen Ester der Salpetrigsäure mit einem festen Katalysator eines Platingruppenmetalls in der Gasphase umsetzt. Diese Umsetzung selbst ist eine sehr gute Reaktion für die Herstellung von Oxalsäurediestern. Um jedoch diese Reaktion technisch anwenden zu können ist es erforderlich, ein Verfahren anzuwenden, bei dem man die Umsetzung kontinuierlich wie bei anderen chemischen Verfahren durchführen kann.

Ziel der Erfindung:

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung der Oxalsäurediester zur Verfügung zu stellen, bei dem man die Umsetzung der Ausgangsverbindungen kontinuierlich durchführen kann, um dadurch ein industrielles Verfahren mit hoher Wirtschaftlichkeit zu ermöglichen.

Wesen der Erfindung:

Aufgrund von Untersuchungen mit dem Ziel, ein industriell vorteilhaftes, kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Diestern von Oxalsäure durch Kontaktieren von Kohlenmonoxid und einem Salpetrisäureester mit einem festen Katalysator der Platingruppe in der

Gasphase zu zeigen, wurde gefunden, dass man Oxalsäure-  
diester wirtschaftlich und technisch sehr vorteilhaft  
herstellen kann, wenn man ein Verfahren der folgenden  
Stufen anwendet:

(1) Einer ersten Stufe, bei der man ein Gas, ent-  
haltend Kohlenmonoxid und einen Salpetrigsäureester, in  
einen Reaktor einführt, in dem ein fester Katalysator,  
der ein Platingruppenmetall oder ein Salz davon enthält,  
enthalten ist und dadurch eine katalytische Reaktion  
in der Gasphase unter Erhalt eines Oxalsäurediesters be-  
wirkt;

(2) einer zweiten Stufe, bei der man das Produkt  
der ersten Stufe in einen Kühler einführt und dadurch  
nichtkondensiertes Gas, enthaltend Stickstoffmonoxid,  
das bei der katalytischen Reaktion der ersten Stufe ge-  
bildet wurde, aus der kondensierten Flüssigkeit, die  
den Oxalsäurediester enthält, abtrennt;

(3) einer dritten Stufe, bei der man das nicht-  
kondensierte Gas aus der zweiten Stufe in eine Rege-  
nerierungssäule einführt und mit einem molekularen  
Sauerstoff enthaltenden Gas und einem Alkohol in Berüh-  
rung bringt und dadurch Stickstoffmonoxid in dem nicht-  
kondensierten Gas in einen Ester der Salpetrigsäure über-  
führt und dabei die Konzentration an Stickstoffmon-  
oxid in dem Gas am Auslass der Kolonne auf ein Niveau  
von 2 bis 7 Vol.-% bringt; und

(4) einer vierten Stufe, bei der man das Gas aus  
der dritten Stufe, enthaltend einen Salpetrigsäureester

und 2 bis 7 Vol.% Stickstoffmonoxid, in den Reaktor der ersten Stufe zurückführt. Auf diese Weise ist ein kontinuierliches Herstellungsverfahren entwickelt worden.

Nachfolgend werden die einzelnen Stufe beschrieben.

#### Erste Stufe

Ein gasförmiges Ausgangsmaterial, enthaltend Kohlenmonoxid und einen Ester der Salpetrigsäure, wird in einen Reaktor eingeführt, der einen festen Katalysator eines Platingruppenmetalls enthält und dadurch wird eine katalytische Reaktion in der Gasphase bewirkt.

Als Reaktor ist eine mit einem Katalysator gepackte Säule aus einem Einzelrohr oder aus vielen Rohren geeignet. Die Kontaktzeit des gasförmigen Ausgangsmaterials mit dem festen Katalysator des Platinmetalls wird auf höchstens 10 Sekunden und vorzugsweise 0,2 bis 5 Sekunden eingestellt.

Als Festkatalysator eines Platingruppenmetalls ist

Palladium besonders geeignet, jedoch sind auch Platin, Rhodium, Ruthenium, und Iridium geeignet. Weiterhin kann man Salze dieser Metalle, wie Nitrate, Sulfate, Phosphate, Halogenide, Acetate, Oxalate oder Benzoate, verwenden. Diese Materialien werden auf einem inerten Träger, wie Aktivkohle, Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Diatomeenerde, Bimstein, Zeolit oder Molekularsieben angewendet. Die angewendete Menge des Platingruppenmetalls liegt im Bereich von 0,01 bis 10 Gew.% und im allgemeinen bei 0,2 bis 2 Gew.%, bezogen auf den Träger.

Das gasförmige Ausgangsmaterial, d.h. ein Gas, das Kohlenmonoxid und einen Salpetrigsäureester enthält, wird im allgemeinen in einer mit einem Inertgas, wie Stickstoff oder Kohlendioxid, verdünnten Form, angewendet.

Der Salpetrigsäureester kann vorzugsweise ein Ester eines gesättigten einwertigen aliphatischen oder alizyklischen Alkohols mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen mit Salpetrigsäure sein. Als Alkoholkomponente können beispielsweise erwähnt werden ein aliphatischer Alkohol, wie Methanol, Ethanol, n-(und Iso-)-Propanol, n-(Iso-, sek- und tert-)-Butanol, n-(und Iso-)Amylalkohol, Hexanol oder Octanol, und ein alizyklischer Alkohol, wie Cyclohexanol oder Methylcyclohexanol. Diese Alkohole können einen Substituenten, wie eine Alkoxygruppe, welche die Reaktion nicht behindert, enthalten. Ganz besonders bevorzugt wird Methylnitrit.

Es ist erforderlich, diese Umsetzung unter solchen

Bedingungen durchzuführen, dass in der Reaktionszone keine Flüssigphase gebildet wird. Die Bedingungen, dass sich keine Flüssigphase in der Reaktionszone bildet, hängen von der Reaktionstemperatur, dem Reaktionsdruck und der Art und der Konzentration des verwendeten Salpetrigsäureesters ab und können deshalb nicht einfach angegeben werden.

Hinsichtlich der Reaktionstemperatur soll die Reaktion jedoch mit einer ausreichenden Geschwindigkeit selbst bei niedrigen Temperaturen ablaufen, denn je niedriger die Reaktionstemperatur ist, umso weniger Nebenreaktionen treten ein. Infolgedessen kann die Umsetzung, sofern die gewünschte Ausbeute in der Zeit aufrechterhalten werden kann, bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen vorgenommen werden, z.B. im allgemeinen bei 50 bis 200°C und vorzugsweise 80 bis 150°C. Hinsichtlich des Reaktionsdruckes wird die Umsetzung im allgemeinen bei einem Druck zwischen Umgebungsdruck bis 10 kg/cm<sup>2</sup> (Überdruck) und vorzugsweise zwischen Umgebungsdruck bis 5 kg/cm<sup>2</sup> (Überdruck) durchgeführt. In einigen Fällen kann der Reaktionsdruck jedoch auch etwas niedriger als der Umgebungsdruck sein.

Die Konzentration des Salpetrigsäureesters in dem gasförmigen Ausgangsmaterial kann innerhalb eines weiten Bereiches variieren. Um eine befriedigende Reaktionsgeschwindigkeit zu erzielen ist es jedoch erforderlich, die Konzentration auf wenigstens 1 Vol.% und im allgemeinen auf 5 bis 30 Vol.%, einzustellen.

Die Konzentration an Kohlenmonoxid in dem gasförmigen

232784 3 - 7 -

Ausgangsmaterial kann innerhalb eines weiten Bereiches varriert werden und wird im allgemeinen in einem Bereich von 10 bis 90 Vol.% gewählt.

#### Zweite Stufe

Das Produkt der ersten Stufe wird in einen Kühler geleitet und auf eine Temperatur gekühlt, bei welcher der Oxalsäurediester in dem Produkt kondensiert und in eine kondensierte Flüssigkeit und ein nichtkondensiertes Gas getrennt.

Die so abgetrennte kondensierte Flüssigkeit enthält geringe Mengen an Nebenprodukten, wie einen Kohlen-säurediester und einen Ester der Ameisensäure, zusätzlich zu dem beabsichtigten Oxalsäurediester. Ein gereinigter Oxalsäurediester ist erhältlich, indem man ein einfaches Reinigungsverfahren, wie eine Destillation, anwendet. Andererseits enthält das nichtkondensierte Gas nichtumgesetztes Kohlenmonoxid, einen Salpetrigsäureester und dergleichen, zusätzlich zu dem durch die katalytische Umsetzung in der ersten Stufe gebildeten Stickstoffmonoxid.

Weiterhin wird während dieser Stufe ein Teil des beabsichtigten Oxalsäurediesters von dem nichtkondensierten Gas getragen und dann durch Wasser, das sich während der Regenerierung des Stickstoffmonoxids in der nachfolgenden dritten Stufe bildet, hydrolysiert und es ist möglich, dass die gebildete Oxalsäure sich innerhalb des Gaskreislaufsystems ansammelt. Wenn das beabsichtig-

232784 3-8-

te Produkt ein solches ist, das einen verhältnismässig hohen Schmelzpunkt hat, wie Dimethyloxalat, ist es weiterhin möglich, dass sich das beabsichtigte Produkt verfestigt und an den Wandungen des Kühlers abscheidet und schliesslich den Kühler verstopft.

Um diese Probleme zu lösen ist es möglich, ein Verfahren anzuwenden, bei welchem das Produkt der ersten Stufe zum Kondensieren auf eine Temperatur, die höchstens dem Siedepunkt eines Alkohols entspricht, gekühlt wird und dabei mit einem Alkohol, vorzugsweise einem Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, in Berührung bringt. Wenn beispielsweise das beabsichtigte Produkt Dimethyloxalat ist, dann wird das Kühlen und Kondensieren vorzugsweise bei einer Temperatur von 30 bis 60°C durchgeführt, währenddem man 0,01 bis 0,1 Volumenteile Methanol, bezogen auf 100 Teile des Volumens des zu behandelnden Produktes, zuführt.

#### Dritte Stufe

Das in der zweiten Stufe abgetrennte nichtkondensierte Gas wird einer Regenerierungssäule zugeführt und mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas und einem Alkohol in Berührung gebracht, wodurch das Stickstoffmonoxid in dem Gas zu einem Salpetrigsäureester regeneriert wird.

Als Regenerierungssäule für diese Stufe wird im allgemeinen eine Gas-Flüssig-Kontaktvorrichtung, wie eine gepackte Säule, eine Rieselsäule, eine Sprühsäule oder eine Vielbodensäule angewendet. Der zu verwendende Alkohol wird aus der Alkoholkomponente, die den Ester der

Salpetrigsäure bildet, ausgewählt.

Das nichtkondensierte Gas, das mit dem Alkohol und dem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas in Berührung gebracht wird, wird in die Regenerierungssäule einzeln oder im Mischzustand eingeleitet.

In der Regenerierungssäule wird ein Teil des Stickstoffmonoxids zu Stickstoffdioxid oxidiert und gleichzeitig lässt man diese Substanzen absorbieren und mit einem Alkohol reagieren, um sie dadurch zu einem Ester der Salpetrigsäure zu regenerieren.

Der wichtigste Punkt in dieser Stufe ist, dass man die Konzentration an Stickstoffmonoxid in dem Gas, das aus der Regenerierungssäule entnommen wird, auf einen Bereich von 2 bis 7 Vol.% einstellt und dass in dem Gas so wenig Stickstoffdioxid und Sauerstoff wie möglich und nach Möglichkeit im wesentlichen kein Stickstoffdioxid und Sauerstoff, enthalten sind. Ist die Konzentration an Stickstoffmonoxid in dem regenerierten Gas grösser als die vorerwähnte Untergrenze, so nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit zur Bildung des Oxalsäureesters ab und die Ausbeute wird erniedrigt, wenn das Gas in den Reaktor der ersten Stufe zurückgeleitet wird. Wenn andererseits die Konzentration niedriger ist als die vorerwähnte Untergrenze, dann nehmen die Mengen an Stickstoffdioxid und Sauerstoff in dem regenerierten Gas zu und stellen dann einen Faktor für eine erhebliche Aktivitätsverminderung des Platingruppenmetallkatalysators der ersten Stufe dar.

232784 3 - 10 -

Infolgedessen werden vorzugsweise 0,08 bis 0,2 Mol ausgedrückt als Sauerstoff, des molekularen, Sauerstoff enthaltenden Gases, bezogen auf 1 Mol an Stickstoffmonoxid in dem in die Regenerierungssäule eingeführten Gas zugeführt und diese Gase lässt man mit dem Alkohol bei einer Temperatur, die höchstens dem Siedepunkt des verwendeten Alkohols entspricht, in Berührung kommen. Die Kontaktzeit beträgt vorzugsweise 0,5 bis 20 Sekunden. Weiterhin wird der Alkohol in solchen Mengen verwendet, dass diese ausreichen für eine vollständige Absorption und Reaktion des erhaltenen Stickstoffdioxids mit einer annähernd äquimolaren Menge an Stickstoffmonoxid, wobei im allgemeinen vorzugsweise 2 bis 5 Volumenteile des Alkohols, bezogen auf 1 Volumenteil des Stickstoffmonoxids in dem Gas, das in die Regenerierungssäule eingeführt wird, angewendet werden.

Weil die Erfindung ein kontinuierliches Verfahren betrifft, ist ein Verlust an einer Stickstoffkomponente unvermeidbar und infolgedessen kann man diese ergänzen, indem man den Salpetrigsäureester in den Reaktor der ersten Stufe einführt oder indem man ein Stickoxid, wie Stickstoffmonoxid, Stickstoffdioxid, Distickstofftrioxid oder Distickstofftetroxid, oder Salpetrigsäure in die Regenerierungssäule der dritten Stufe zuführt.

In dem Fall, dass der Gehalt an Stickstoffmonoxid in dem nichtkondensierten Gas in der zweiten Stufe gross ist, und wenn der Ester der Salpetrigsäure in einer übergrossen Menge während der Regenerierung des Stickstoffmonoxids zu einem Ester der Salpetrigsäure in der dritten Stufe erhalten wird, braucht man die gesamte Menge des nichtkondensierten Gases nicht in die

Regenerierungszone zu leiten, sondern einen Teil davon kann man direkt in den Reaktor der ersten Stufe zurückleiten.

Die aus der Regenerierungszone abgezogene Flüssigkeit ist eine alkoholische Lösung, enthaltend das als Nebenprodukt bei der Regenerierungsreaktion gebildete Wasser. Diese kann durch ein Verfahren, z.B. durch Destillation, so gereinigt werden, dass der Wassergehalt in dem Alkohol im äussersten Fall 5 Vol.% und vorzugsweise höchstens 2 Vol.% beträgt, und kann dann als Alkoholquelle für die dritte Stufe wiederverwendet werden und im geeigneten Falle auch als Alkoholquelle für die zweite Stufe.

#### Vierte Stufe

Das aus der Regenerierungssäule abgegebene Gas aus der dritten Stufe mit einem Gehalt von 2 bis 7 Vol.% Stickstoffmonoxid wird in den Reaktor der ersten Stufe zurückgeführt.

Wenn der regenerierte Ester der Salpetrigsäure ein Ester eines Alkohols mit wenigstens 4 Kohlenstoffatomen ist, wie n-Butylnitrit oder n-Amylnitrit, dann bildet er mit Wasser, das sich als Nebenprodukt bei der Regenerierungsreaktion bildet, ein azeotropes Gemisch und infolgedessen ist Wasser in dem Regenerierungsgas enthalten. Wenn man dieses Gas in diesem Zustand in

den Reaktor der ersten Stufe einleitet, dann hindert das Wasser die Umsetzung zur Bildung eines Oxalsäure-diesters. Deshalb ist es wünschenswert, dass das Wasser in dem Gas durch ein Verfahren, z.B. durch eine Destillation, entfernt wird, bevor man das Gas in den Reaktor zurückleitet. Wenn andererseits der regenerierte Ester der Salpetrigsäure Methylnitrit, Ethylnitrit, n-Propylnitrit oder Isopropylnitrit ist, bildet er kein azeotropes Gemisch mit Wasser, das als Nebenprodukt bei der Regenerierungsstufe gebildet wurde und infolgedessen enthält das regenerierte Gas kein Wasser und kann so wie es ist in den Reaktor zurückgeleitet werden.

Dieses regenerierte Gas kann ausserdem auch mit einem anderen gasförmigen Ausgangsmaterial, z.B. mit Kohlenmonoxid, abgemischt werden und das Gemisch kann in den Reaktor zurückgeführt werden.

Nachfolgend wird das Verfahren anhand des Fliessschemas in Fig. 1 näher beschrieben. Dort bedeutet 1 einen Reaktor, 2 einen Kühler, 3 eine Regenerierungssäule und 11 bis 21 Leitungen.

Ein Kohlenmonoxid enthaltendes Gas, ein Salpetrigsäure-ester und Stickstoffmonoxid werden durch eine Gaskreislaufvorrichtung (nicht gezeigt) komprimiert und durch die Leitung 21 oben in einen Mehrrohrreaktor 1 mit Reaktionsrohren, in welche ein Platingruppenmetallkatalysator gefüllt ist, eingeleitet. Im Reaktor 1 wird eine katalytische Reaktion in der Gasphase durchgeführt.

232784 3 - 13 -

Das beim Durchströmen durch die Katalysatorschicht gebildete Gas wird am Boden abgezogen und in einen Kühler 2 durch eine Leitung 11 eingeleitet.

Im Kühler 2 wird das gasförmige Reaktionsprodukt, während es mit einem aus der Leitung 13 zugeführten Alkohol in Berührung kommt, kondensiert und die kondensierte Flüssigkeit, die hauptsächlich den Oxalsäurediester enthält, wird am Boden durch die Leitung 12 aus dem System herausgenommen, so dass man auf diese Weise den Oxalsäurediester gewinnt. Nichtkondensiertes Gas, enthaltend nichtungesetztes Kohlenmonoxid und den Ester der Salpetrigsäure, und als Nebenprodukt gebildetes Stickstoffmonoxid werden am Kopf abgezogen und in den Boden der Regenerierungssäule 3 durch die Leitung 14 eingeleitet.

In der Regenerierungssäule 3 wird das nichtkondensierte Gas im Gegenstrom mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, das in den Boden durch die Leitung 16 eingeleitet wird und einem Alkohol, der am Kopf durch die Leitung 18 eingeleitet wird, kontaktiert und umgesetzt unter Ausbildung eines Salpetrigsäureesters. Am unteren Punkt der Regenerierungssäule 3 findet die Oxidationsreaktion von Stickstoffmonoxid zu Stickstoffdioxid vorwiegend statt und am Kopfteil findet vorwiegend die Absorptionsreaktion an den Alkohol statt. Wenn die Stickstoffquelle zur Bildung des Salpetrigsäureesters nicht ausreicht, kann Stickstoffdioxid durch die Leitung 15 in den Boden eingeführt werden.

Das den Salpetrigsäureester, der in der Regenerierungs-

kolonne 3 gebildet wurde, enthaltende Gas (welches 2 bis 7 Vol.% Stickstoffmonoxid enthält), wird in den Reaktor 1 durch die Leitungen 19 und 21 zusammen mit frischem durch die Leitung 20 zugeführten Kohlenmonoxid eingeleitet. Das in der Regenerierungssäule 3 als Nebenprodukt gebildete Wasser wird in Form einer wässrigen alkoholischen Lösung am Boden durch die Leitung 17 abgezogen. Diese wässrige alkoholische Lösung wird zur Entfernung des Wassers behandelt, z.B. destilliert, und kann dann anschliessend als Alkoholquelle, die in die Regenerierungssäule 3 oder in den Kühler 2 durch die Leitungen 18 oder 13 zugeführt werden, verwendet werden.

#### Ausführungsbeispiele:

##### Beispiel 1

In die Rohre eines Mehrrohrenreaktors aus rostfreiem Stahl mit sechs Rohren mit einem Innendurchmesser von 36,7 mm und einer Höhe von 550 mm wurden 3 kg (3 l)  $\gamma$ -Aluminiumoxidkatalysator in Form eines Granulates mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Höhe von 3 mm, auf dem 0,5 Gew.% Palladium aufgetragen waren, eingefüllt.

Ein Gasmisch aus Kohlenmonoxid und dem regenerierten Gas aus der nachfolgend erwähnten Regenerierungssäule (Druck 0,2 kg/cm<sup>2</sup> Überdruck, Zusammensetzung:

22,0 Vol.% Kohlenmonoxid, 9,1 Vol.% Methylnitrit, 3,1 Vol.% Stickstoffmonoxid, 9,4 Vol.% Methanol, 8,5 Vol.% Kohlendioxid und 47,0 Vol.% Stickstoff) wurde in einem Wärmeaustauscher auf etwa 90°C vorerwärmt und dann von oben auf diese Katalysatorschicht mit einer Membrangasumlaufpumpe in einer Rate von 12,0 Nm<sup>3</sup>/h gegeben und die Temperatur in der Katalysatorschicht wurde auf 104 bis 117°C durch Zirkulieren von heissem Wasser in der Reaktorwandung gehalten.

Das durch die Katalysatorschicht hindurchtretende Gas wurde in den Boden eines mit Raschig-Ringen gefüllten Kühlers vom Gas-Flüssig-Kontakt-Typ mit einem Innendurchmesser von 158 mm und einer Höhe von 1400 mm eingeleitet und am Kopf des Kühlers wurde Methanol in einer Rate von 5,6 l/h eingeleitet, wodurch ein Gegenstromkontakt bei einer Temperatur von etwa 35°C (d.h. 30°C am Kopf des Kühlers und 40°C am Boden des Kühlers) stattfand. Am Boden des Kühlers wurden 2,8 kg/h einer kondensierten Flüssigkeit (Zusammensetzung: 46,6 Gew.% Dimethyloxalat, 4,9 Gew.% Dimethylkarbonat, 0,03 Gew.% Methylformiat und 48,0 Gew.% Methanol) erhalten. Am Kopf des Kühlers wurden 30,6 Nm<sup>3</sup>/h eines nichtkondensierten Gases (Zusammensetzung: 15,4 Vol.% Kohlenmonoxid, 3,9 Vol.% Methylnitrit, 6,8 Vol.% Stickstoffmonoxid, 24,2 Vol.% Methanol, 7,6 Vol.% Kohlendioxid und 41,4 Vol.% Stickstoff) erhalten.

Zu diesem nichtkondensierten Gas wurden 140 l/h Sauerstoff und 9 l/h Stickstoffmonoxid zugemischt (das Molverhältnis von Sauerstoff zu Stickstoffmonoxid in dem

Gas betrug 0,15) und das Gemisch wurde dem Boden einer Regenerierungskolonie vom Gas-Flüssig-Kontakt-Typ mit einem Innendurchmesser von 158 mm und einer Höhe von 1400 mm zugeführt. Vom Kopf der Kolonne wurde Methanol (einschliesslich des Kreislaufmethanols aus der Regenerierungskolonie) in einer Menge von 40 l/h zugeführt. Der Gegenstromkontakt wurde bei einer Temperatur von etwa 35°C (d.h. 30°C am Kopf der Kolonne und 40°C am Boden der Kolonne) durchgeführt, wodurch das Stickstoffmonoxid in dem Gas in Methylnitrit überführt wurde. Zu 14,2 Nm<sup>3</sup>/h des aus der Regenerierungskolonie erhaltenen regenerierten Gases (Zusammensetzung: 15,4 Vol.% Kohlenmonoxid, 8,0 Vol.% Methylnitrit, 2,8 Vol.% Stickstoffmonoxid, 24,2 Vol.% Methanol, 7,6 Vol.% Kohlendioxid und 41,3 Vol.% Stickstoff) wurden 550 l/h Kohlenmonoxid gegeben und das Gemisch wurde zu einer Gaskreislaufpumpe zugeführt und komprimiert. Das abgegebene Gas wurde auf 20°C gekühlt, um das kondensierte Methanol zu entfernen, und dann in den Reaktor geführt.

1,2 l/h einer wässrigen methanolischen Lösung, enthaltend 20,0 Gew.% Wasser, wurden aus der Regenerierungskolonie abgezogen und destilliert, um das Wasser zu entfernen und als Methanolquelle für die Kolonne wieder zu verwenden.

Die anfängliche Raumzeitausbeute an Dimethyloxalat in diesem Beispiel betrug 432 g/l·h. Nach kontinuierlichem 480-stündigem Betrieb wurde keine Verminderung dieser Raumzeitausbeute an Dimethyloxalat festgestellt.

Beispiel 2 und Vergleichsbeispiele 1 und 2

In das Gas, welches der Regenerierungskolonnen zugeführt wurde, wurde Sauerstoff in einem Molverhältnis zu Stickstoffmonoxid von 0,094 in Beispiel 2 und in einem Molverhältnis von 0,27 im Vergleichsbeispiel 1 und von 0,051 im Vergleichsbeispiel 2 zugeführt und die Gaszusammensetzungen an den verschiedenen Stellen der Apparatur werden in der nachfolgenden Tabelle gezeigt. Die Herstellung von Dimethyloxalat erfolgte kontinuierlich unter sonst gleichen Bedingungen wie in Beispiel 1.

In der Tabelle wird auch die Gaszusammensetzung des Beispiels 1 gezeigt.

Tabelle 1

	Ort	Zusammensetzung des Gases (Vol.%)									
		CO	CH <sub>3</sub> ONO	NO	O <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> OH	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Andere		
Beispiel 1	Reaktoreinlass : I	22,0	9,1	3,1	0	9,4	8,5	47,0	0,9		
	Reaktorauslass : II	17,8	4,6	7,9	0	9,6	8,8	47,9	3,4		
	Kühlerauslass : III	15,4	3,9	6,8	0	24,2	7,6	41,4	0,7		
	Regenerierungssäuleneinlass : IV	15,3	3,9	6,8	1,0	24,2	7,6	40,9	0,3		
	Regenerierungssäulenauslass : V	15,4	8,0	2,8	0	24,2	7,6	41,3	0,7		
Beispiel 2	I	21,0	9,6	6,0	0	9,5	4,8	48,1	1,0		
	II	17,7	6,1	9,8	0	9,7	4,9	48,9	2,9		
	III	15,2	5,3	8,4	0	24,2	4,2	42,1	0,6		
	IV	15,1	5,2	8,3	0,8	24,2	4,2	41,8	0,4		
	V	15,2	8,4	5,2	0	24,2	4,2	42,0	0,8		

Fortsetzung Tabelle 1

Vergleichs- beispiel 1	I	23,0	9,6	1,0	0,3	9,5	13,4	42,2	1,0
	II	21,0	8,1	2,7	0,2	9,1	13,8	42,8	2,3
	III	17,8	6,8	2,3	0,1	24,2	11,7	36,3	0,8
	IV	17,8	6,8	2,3	0,5	24,2	11,6	36,1	0,7
	V	17,8	8,2	0,9	0,3	24,2	11,7	36,2	0,7
Vergleichs- beispiel 2	I	21,5	9,7	9,0	0	9,5	4,2	45,1	1,0
	II	19,5	7,5	11,4	0	9,6	4,3	45,6	2,1
	III	16,6	6,4	9,7	0	24,2	3,6	38,7	0,8
	IV	16,5	6,4	9,7	0,5	24,1	3,6	38,7	0,5
	V	16,6	8,3	7,7	0	24,2	3,6	38,9	0,7

Die Raumzeitausbeute an Dimethyloxalat in Beispiel 2 betrug 340 g/l·h und auch nach 340-stündigem Betrieb wurde kein Nachlassen dieser Raumzeitausbeute festgestellt. Dagegen betrug die Anfangsraumzeitausbeute an Dimethyloxalat im Vergleichsbeispiel 1 207 g/l·h aber diese Ausbeute nahm nach 24 Stunden auf 145 g/l·h und nach 36 Stunden auf 105 g/l·h ab. Im Vergleichsbeispiel 2 betrug die Anfangsraumzeitausbeute an Dimethyloxalat nur 216 g/l·h und diese Ausbeute verminderte sich nach 48 Stunden noch auf 184 g/l·h.

### Beispiel 3

In die Röhren eines Vielröhrenreaktors aus rostfreiem Stahl mit sechs Röhren mit einem Innendurchmesser von 36,7 mm und einer Höhe von 550 mm wurden 3 kg (3 l)  $\gamma$ -Aluminiumoxidkatalysator in Form eines Granulates mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Höhe von 3 mm, auf dem 0,5 Gew.% Palladium abgeschieden war, eingefüllt.

Ein gasförmiges Ausgangsmaterial unter einem Druck von 2,0 kg/cm<sup>2</sup> (Überdruck) (Zusammensetzung: 20,2 Vol.% Kohlenmonoxid, 14,9 Vol.% Methylnitrit, 3,0 Vol.% Stickstoffmonoxid, 12,7 Vol.% Methanol, 2,0 Vol.% Kohlendioxid und 46,2 Vol.% Stickstoff) wurde in einem Wärmeaustauscher auf etwa 90°C vorerwärmt und dann von oben durch diese Katalysatorschicht mittels einer Membrangasumlaufpumpe in einer Rate von 6,0 Nm<sup>3</sup>/h eingeführt

und die Temperatur in dem zentralen Teil der Katalysatorschicht wurde auf etwa 110°C gehalten, indem man heisses Wasser durch die Reaktorwandung zirkulieren liess.

Das durch die Katalysatorschicht hindurchströmende Gas wurde in den Boden eines mit Raschig-Ringen gefüllten Kühlers von Gas-Flüssig-Kontakt-Typ mit einem Innendurchmesser von 158 mm und einer Höhe von 1400 mm eingeleitet, während vom Kopf des Kühlers Methanol in einer Rate von 1,5 l/h zugeführt wurden, wodurch ein Gegenstromkontakt bei einer Temperatur von 40°C am Kopf und von 43°C am Boden erfolgte. Am Boden des Kühlers wurden 2,46 kg/h einer kondensierten Flüssigkeit (Zusammensetzung: 48,0 Gew.% Dimethyloxalat, 1,7 Gew.% Dimethylkarbonat, 0,04 Gew.% Methyloxalat und 47,8 Gew.% Methanol) gewonnen. Am Kopf des Kühlers wurden 5,5 Nm<sup>3</sup>/h eines nichtkondensierten Gases (Zusammensetzung: 13,3 Vol.% Kohlenmonoxid, 7,3 Vol.% Methylnitrit, 11,9 Vol.% Stickstoffmonoxid, 13,8 Vol.% Methan, 2,4 Vol.% Kohlendioxid und 50,2 Vol.% Stickstoff) erhalten.

Zu diesem nichtkondensierten Gas wurden 119,0 l/h Sauerstoff und 14,0 l/h Stickstoffmonoxid zugemischt (das Molverhältnis von Sauerstoff zu Stickstoffmonoxid in dem Gasgemisch betrug 0,18) und das Gemisch wurde dem Boden einer Regenerierungskolonnen vom Gas-Flüssig-Kontakt-Typ mit einem Innendurchmesser von 158 mm und einer Höhe von 1400 mm zugeführt. Am Kopf der Kolonne wurde Methanol in einer Rate von 40 l/h (einschliesslich

des aus der Regenerierungskolonie im Kreislauf gefahrenen Metanols) zugeführt. Der Gegenstromkontakt wurde bei einer Temperatur von 41°C am Kopf der Kolonne und von 42°C am Boden der Kolonne durchgeführt, wobei Stickstoffmonoxid in dem Gas in Methylnitrit überführt wurde. Das regenerierte Gas aus der Regenerierungskolonie (Zusammensetzung: 13,3 Vol.% Kohlenmonoxid, 15,9 Vol.% Methylnitrit, 3,5 Vol.% Stickstoffmonoxid, 14,0 Vol.% Methanol, 2,4 Vol.% Kohlendioxid und 49,9 Vol.% Stickstoff) wurde der Gaskreislaufpumpe in einer Rate von 5,55 Nm<sup>3</sup>/h zugeführt und komprimiert. Zu 5,15 Nm<sup>3</sup>/h des abgegebenen Gases wurden 0,85 Nm<sup>3</sup>/h eines Gasgemisches aus 62,6 Vol.% Kohlenmonoxid, 9,2 Vol.% Methylnitrit, 4,7 Vol.% Methanol und 23,4 Vol.% Stickstoff zugegeben und das Gemisch wurde in den Reaktor eingeführt.

1,3 l/h der Methanollösung mit einem Gehalt von 18,0 Gew.% Wasser, die aus der Regenerierungskolonie abgezogen worden war, wurden zur Entfernung des Wassers destilliert und dann als Methanolquelle für diese Säule wiederverwendet.

Die Anfangsraumzeitausbeute an Dimethyloxalat in diesem Beispiel betrug 393 g/l.h. Nach 480-stündigem kontinuierlichen Betrieb wurde keine Verschlechterung der Raumzeitausbeute an Dimethyloxalat festgestellt.

#### Beispiel 4

In die Rohre eines Mehrrohrreaktors aus rostfreiem Stahl

mit acht Rohren mit einem Innendurchmesser von 28,0 mm und einer Höhe von 1000 mm wurden 3,85 kg (3,85 l)  $\gamma$ -Aluminiumoxidkatalysator in Form von Granulat mit einem Durchmesser von 5 mm und einer Höhe von 3 mm, auf dem 0,5 Gew.% Palladium abgeschieden waren, eingefüllt.

Ein Gasgemisch (Zusammensetzung: 20,0 Vol.% Kohlenmonoxid, 7,0 Vol.% Ethylnitrit, 3,0 Vol.% Stickstoffmonoxid, 6,0 Vol.% Ethanol, 3,2 Vol.% Kohlendioxid und 59,8 Vol.% Stickstoff) wurde mit einer Membran-Gaskreislaufpumpe auf einen Druck von 1,8 kg/cm<sup>2</sup> (Überdruck) gebracht und in einem Wärmeaustauscher auf etwa 90°C erwärmt und dann oben auf die Katalysatorschicht in einer Rate von 23,0 Nm<sup>3</sup>/h gegeben und die Temperatur im zentralen Teil der Katalysatorschicht wurde auf etwa 110°C gehalten, indem man heisses Wasser durch die Reaktorwandung umlaufen liess.

Das durch die Katalysatorschicht hindurchgeströmte Gas wurde dem Boden eines mit Raschig-Ringen gefüllten Kühlers vom Gas-Flüssig-Kontakt-Typ mit einem Innendurchmesser von 158 mm und einer Höhe von 1400 mm zugeführt und am Kopf des Kühlers wurde Ethanol in einer Rate von 1,8 l/h zugegeben, so dass ein Gegenstromkontakt bei einer Temperatur von 40°C am Kopf und von 43°C am Boden stattfand. Am Boden des Kühlers wurden 2,7 kg/h einer kondensierten Flüssigkeit (Zusammensetzung: 51,1 Gew.% Diethyloxalat, 1,8 Gew.% Diethylkarbonat, 0,3 Gew.% Ethylformiat und 38,9 Gew.% Ethanol) erhalten. Am Kopf des Kühlers wurden 22,6 Nm<sup>3</sup>/h eines

nichtkondensierten Gases (Zusammensetzung: 18,4 Vol.-% Kohlenmonoxid, 5,1 Vol.-% Ethylnitrit, 5,0 Vol.-% Stickstoffmonoxid, 6,1 Vol.-% Ethanol, 3,3 Vol.-% Kohlendioxid und 60,8 Vol.-% Stickstoff) erhalten.

Zu diesem nichtkondensierten Gas wurden 118,5 Nl/h Sauerstoff zugemischt (das Molverhältnis von Sauerstoff zu Stickstoffmonoxid in dem Gasgemisch betrug 0,104) und das Gemisch wurde in den Boden einer Regenerierungskolonne vom Gas-Flüssig-Kontakt-Typ mit einem Innendurchmesser von 158 mm und einer Höhe von 1400 mm geleitet. Am Kopf der Kolonne wurde Ethanol in einer Rate von 4,2 l/h zugegeben. Der Gegenstromkontakt wurde bei einer Temperatur von 40°C am Kopf der Kolonne und von 42°C am Boden der Kolonne durchgeführt, wobei das Stickstoffmonoxid in Ethylnitrit überführt wurde. Das regenerierte Gas aus der Regenerierungskolonne (Zusammensetzung: 18,4 Vol.-% Kohlenmonoxid, 7,1 Vol.-% Ethylnitrit, 3,1 Vol.-% Stickstoffmonoxid, 6,2 Vol.-% Ethanol, 3,3 Vol.-% Kohlendioxid und 60,9 Vol.-% Stickstoff) wurde der Gaskreislaufpumpe in einer Rate von 22,6 Nm<sup>3</sup>/h zugeführt und komprimiert. Zu 22,3 Nm<sup>3</sup>/h des abgegebenen Gases wurden 0,7 Nm<sup>3</sup>/h eines Gasgemisches aus 71,5 Vol.-% Kohlenmonoxid, 4,4 Vol.-% Ethylnitrit, 0,6 Vol.-% Ethanol und 23,6 Vol.-% Stickstoff zugegeben und das Gemisch wurde in den Reaktor geleitet.

4,1 l/h einer ethanolischen Lösung, enthaltend 9,2 Gew.-% Wasser, wurden aus der Regenerierungskolonne abgezogen und dehydratisiert und dann als Ethanolquelle für die Kolonne wiederverwendet.

232784 3 - 25 -

Die Anfangsraumzeitausbeute an Diethyloxalat in diesem Beispiel betrug 355 g/l·h. Auch nach kontinuierlichem Betrieb während 480 Stunden wurde nur ein geringer Abfall der Raumzeitausbeute an Diethyloxalat festgestellt.

ERFINDUNGSANSPRUCH

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung eines Oxalsäurediesters, gekennzeichnet durch folgende Stufen:
  - (1) einer ersten Stufe, bei der man ein Gas, enthaltend Kohlenmonoxid und einen Salpetrigsäure-ester in einen Reaktor einführt, in dem ein fester Katalysator, der ein Platingruppenmetall oder ein Salz davon enthält, enthalten ist und dadurch eine katalytische Reaktion in der Gasphase unter Erhalt eines Oxalsäurediesters bewirkt;
  - (2) einer zweiten Stufe, bei der man das Produkt der ersten Stufe in einen Kühler einführt und dadurch nichtkondensiertes Gas, enthaltend Stickstoffmonoxid, das bei der katalytischen Reaktion der ersten Stufe gebildet wurde, aus der kondensierten Flüssigkeit, die den Oxalsäurediester enthält, abtrennt;
  - (3) einer dritten Stufe, bei der man das nichtkondensierte Gas der zweiten Stufe in eine Regenerierungssäule einführt und es mit einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas und einem Alkohol in Berührung bringt und dadurch Stickstoffmonoxid in dem nichtkondensierten Gas in einen Salpetrigsäure-ester überführt, wobei man die Konzentration an Stickstoffmonoxid in dem Gas am Auslass der Säule auf

ein Niveau von 2 bis 7 Vol.% bringt; und

(4) einer vierten Stufe, bei der man das Gas aus der dritten Stufe, welches den Salpetrigsäure-ester und 2 bis 7 Vol.% Stickstoffmonoxid enthält, in den Reaktor der ersten Stufe zurückführt.

2. Verfahren gemäss Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an molekularem Sauerstoff in der dritten Stufe im Bereich von 0,08 bis 0,2 Mol Sauerstoff in bezug auf 1 Mol Stickstoffmonoxid, das in die Regenerierungskolonne eingeführt wird, liegt.
3. Verfahren gemäss Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des in der dritten Stufe verwendeten Alkohols im Bereich von 2 bis 5 Vol.-Teilen in bezug auf 1 Vol.-Teil des in die Regenerierungskolonne eingeführten Stickstoffmonoxids liegt.
4. Verfahren gemäss Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Ester der Salpetrigsäure ein Ester eines gesättigten einwertigen aliphatischen oder alizyklischen Alkohols mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen mit Salpetrigsäure ist.
5. Verfahren gemäss Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Festkatalysator Palladium oder dessen Salz trägt.

6. Verfahren gemäss Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytische Umsetzung bei einer Temperatur von 50 bis 200°C durchgeführt wird.
7. Verfahren gemäss Punkt 6, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytische Umsetzung bei einer Temperatur von 80 bis 150°C durchgeführt wird.
8. Verfahren gemäss Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, dass die katalytische Umsetzung bei einem Druck von Umgebungsdruck bis 10 kg/cm<sup>2</sup> (Überdruck) durchgeführt wird.
9. Verfahren gemäss Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Produkt der ersten Stufe zur Kondensation auf eine Temperatur gekühlt wird, die äusserstenfalls dem Siedepunkt eines Alkohols entspricht, während man es mit einem Alkohol in Berührung hält.
10. Verfahren gemäss Punkt 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Alkohol ein niedriger Alkohol mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist.

Hierzu 1 Seite Zeichnungen

FIG. 1

