



PATENTSCHRIFT 142184

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11)	142 184	(44)	11.06.80	Int. Cl. ³	3(51) C 07_C 31/18
(21)	WP C 07 C / 211 247	(22)	27.02.79		

-
- (71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna, DD
- (72) Dietze, Helmut; Hauthal, Hermann-G., Prof. Dr. Dipl.-Chem.; Kloss, Rolf, Dipl.-Chem.; Pieron, Wolfgang; Ratz, Lothar, Dr. Dipl.-Chem., DD
- (73) siehe (72)
- (74) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, FOIP, 4220 Leuna
-

(54) Gewinnung von Trimethylolpropan

(57) Bei der üblichen Gewinnung von Trimethylolpropan aus Formaldehyd und n-Butyraldehyd soll eine höhere Gesamtausbeute dadurch erzielt werden, daß die bei Aufarbeitung der Reaktionsgemische verbleibenden hochsiedenden Destillationsrückstände einer besonderen Behandlung unterworfen werden. Diese besteht in einer Vorbehandlung der auf einen bestimmten Gehalt mit Wasser und Methanol versetzten Rückstände und einer anschließenden Behandlung unter destillativen Bedingungen mittels stark saurer hochvernetzter Kationenaustauscherharze auf Polystyrolbasis sowie destillativer Aufarbeitung der Gemische zur Gewinnung von Trimethylolpropan. Es sind Ausbeuteerhöhungen von durchschnittlich mehr als 5% erreichbar, bezogen auf die theoretische Ausbeute.

211 247-1-

Titel der Erfindung

Gewinnung von Trimethylolpropan

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Trimethylolpropan durch Reaktion von n-Butyraldehyd und Formaldehyd unter alkalischen Bedingungen sowie Aufarbeitung der anfallenden Reaktionsgemische, wobei die höhersiedenden Rückstände der Trimethylolpropan-Destillation zur Erzielung einer höheren Ausbeute an Trimethylolpropan einer besonderen Behandlung unterworfen werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung von Trimethylolpropan erfolgt üblicherweise durch Reaktion von Formaldehyd und n-Butyraldehyd unter alkalischen Bedingungen und unter Verwendung von Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxiden als alkalische Kondensationsmittel. Bei dieser Reaktion werden bekanntermaßen bestimmte Bedingungen, insbesondere bezüglich des Molverhältnisses der Reaktanten, der Temperatur und Verweilzeit, eingehalten, um möglichst hohe Ausbeuten an Trimethylolpropan zu erzielen. In der Praxis werden jedoch nach den bekannten Verfahren

durchschnittliche Ausbeuten von nur 70 bis 80 % der Theorie erreicht. Erhebliche Mengen der eingesetzten Aldehyde wandeln sich zu den verschiedensten Nebenprodukten um.

Diese Nebenproduktbildung liegt in der Reaktionsfähigkeit der Aldehyde bzw. der Zwischenprodukte begründet, die sich primär aus den Aldehyden bilden. Diese Nebenprodukte können sehr unterschiedlicher chemischer Natur sein. Die leichtsiedenden Nebenprodukte bestehen vorwiegend aus Alkoholen, Äthern, Säuren und zyklischen Sauerstoffverbindungen. Die hochsiedenden Nebenprodukte stellen ebenfalls ein sehr komplexes, hochviskoses Stoffgemisch dar, in dem eine Vielzahl meist linearer Kondensationsprodukte enthalten ist.

Die hochsiedenden Nebenprodukte fallen üblicherweise als Rückstand bei der Vakuumdestillation von Trimethylolpropan an. In der Praxis erweist es sich als äußerst schwierig, aus diesem Rückstand bestimmte Komponenten zu isolieren und einer Verwertung zuzuführen. Andererseits stellen verschiedene Komponenten, wie lineare Acetale oder auch Äther des Trimethylolpropans wertvolle Ausgangsprodukte für die Herstellung von Weichmachern oder Alkydharzen dar.

Es sind daher bereits Verfahren bekannt geworden, aus diesen Rückständen Di-trimethylolpropan zu gewinnen, indem diese Rückstände einer Wasserdampfdestillation unterworfen und die anfallenden Destillate z.B. nach einer sauren Behandlung in Gegenwart von Methanol aufgearbeitet werden. Es ist dadurch die Gewinnung von annähernd 30 % Di-trimethylolpropan, bezogen auf den eingesetzten Rückstand, möglich (DT-AS 2058518, 2058519).

Es ist weiter bekannt, die hochsiedenden Rückstände den Bedingungen einer spaltenden Hydrierung zu unterwerfen, wobei insbesondere Alkohole zurückgewonnen werden, aber auch die

Ausbeute an erwünschten Trimethylolalkanen etwas erhöht werden kann (CS-PS 146 333, GB-PS 1 168 216).

Aus der Literatur geht nicht hervor, daß es möglich ist, aus hochsiedenden Rückständen der Trimethylolpropan-Destillation Trimethylolpropan in größerer Menge zu gewinnen und damit die Ausbeute an Trimethylolpropan, bezogen auf den Gesamtprozeß seiner Produktion, erheblich zu erhöhen.

Hinweise auf die Möglichkeit der Reinigung von Roh-Trimethylolpropan durch Anwendung einer sauren Behandlung in Gegenwart von Methanol zielen darauf ab, im Roh-Trimethylolpropan enthaltene zyklische Formale des Trimethylolpropan zu spalten. Damit wird jedoch nur eine unbedeutende Erhöhung der Trimethylolpropan-Ausbeute erzielt (GB-PS 1 290 036, US-PS 3 076 854).

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Trimethylolpropan durch Verbesserung des an sich üblichen Verfahrens seiner Gewinnung aus den Reaktionsgemischen in höherer Ausbeute herzustellen und damit die Ökonomie des Verfahrens zu verbessern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand somit die Aufgabe, ein Verfahren zur Gewinnung von Trimethylolpropan zu entwickeln, nach dem aus den bei der Destillation von Trimethylolpropan verbleibenden hochsiedenden Rückständen durch eine spezielle Behandlung zusätzliches Trimethylolpropan erhalten wird und sich die Ausbeute an Trimethylolpropan bezogen auf den Gesamtprozeß seiner Herstellung gegenüber den bekannten Verfahren erhöht.

Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Gewinnung von Trimethylolpropan aus höhersiedenden Rückständen, die nach

dem Abtrennen des Formiats und des Wassers sowie nach dem Abdestillieren von leichtsiedenden Komponenten und Trimethylolpropan aus den in üblicher Weise durch Reaktion von Formaldehyd und n-Butyraldehyd unter alkalischen Bedingungen anfallenden Reaktionsgemischen verbleiben, erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die höhersiedenden Rückstände durch Zugabe von Wasser und Methanol auf einen Gehalt von mindestens 15 Masse-% Wasser bzw. 10 bis 40 Masse-% Methanol gebracht, mittels eines Kationenaustauscherharzes vorbehandelt, anschließend unter destillativen Bedingungen bei gegebenenfalls erhöhtem Druck mit einem stark sauren hochvernetzten Kationenaustauscherharz auf Polystyrolbasis behandelt werden und die behandelten Gemische unter vermindertem Druck destillativ zerlegt oder nach Abtrennung von überschüssigem Methanol und ggf. Wasser in den Hauptstrom der Trimethylolpropan-Gewinnung zurückgeführt werden.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß die Behandlung der mit Wasser und Methanol versetzten höhersiedenden Rückstände mit einem stark sauren hochvernetzten Kationenaustauscherharz auf Polystyrolbasis bei einer Temperatur von mindestens 350 K außerhalb der Destillationsapparatur in einer gesonderten Vorrichtung unter Aufrechterhaltung eines ständigen Sumpfkreislaufes zwischen dieser Vorrichtung und der Destillationsapparatur erfolgt.

Vorteilhaft ist es weiterhin, wenn in beiden Kationenaustauscherstufen der gleiche Harztyp verwendet wird, wobei das aktive saure Kationenaustauscherharz zunächst für die Behandlung unter destillativen Bedingungen eingesetzt und nach Absinken seiner Aktivität zur Vorbehandlung der mit Wasser und Methanol versetzten Rückstände verwendet wird.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, aus den hochsiedenden Rückständen der Trimethylolpropan-

Destillation, die in vielen Fällen mangels geeigneter Aufarbeitungsverfahren verworfen werden, erhebliche Mengen an Trimethylolpropan zu gewinnen. Je nach der Zusammensetzung des zu behandelnden Destillationsrückstandes kann der Trimethylolpropan-Gehalt in den Destillationsrückständen bis auf ca. 50 % erhöht werden. Dies kann eine Erhöhung der Gesamtausbeute der Trimethylolpropan-Herstellung um ca. 10 %, bezogen auf die theoretische Ausbeute, bedeuten. Mit diesem Ergebnis, das die Ökonomie der Trimethylolpropan-Herstellung sehr wesentlich verbessert, konnte nicht gerechnet werden, da einerseits z.B. der Gehalt an leichter spaltbaren Formalen in diesen Rückständen üblicherweise weitaus niedriger liegt, als der erzielbaren Erhöhung des Trimethylolpropan-Gehaltes in diesen Rückständen entsprechen würde, und andererseits auch eine Behandlung der Rückstände mit den verschiedensten Mineralsäuren oder auch Sulfonsäuren in Gegenwart von Methanol nur zu einer geringfügigen Erhöhung des Trimethylolpropan-Gehaltes führt.

Für die Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist entscheidend, daß die Rückstände vor ihrer Behandlung unter destillativen Bedingungen durch Zugabe von Wasser und Methanol auf einen Gehalt von mindestens 15 Masse-% Wasser bzw. 10 bis 40 Masse-% Methanol verdünnt und mittels eines Kationenaustauscherharzes vorbehandelt werden. Die Lösung kann entweder zusammen mit dem Austauscherharz in einem geeigneten Behälter gerührt oder besser durch ein fest angeordnetes Bett des Austauscherharzes geleitet werden, wobei zweckmäßig eine Belastung von 1 V/Vh nicht wesentlich überschritten wird. Das für diese Vorbehandlungsstufe verwendete Kationenaustauscherharz ist ein handelsüblicher Typ und wird in mit Mineralsäure aktivierter Form eingesetzt. Durch diese Vorbehandlung wird unter anderem erreicht, daß in den Rückständen enthaltene Reste des verwendeten Kondensationsmittels weitgehend entfernt werden. Im Falle der Ver-

wendung von Calciumhydroxid als Kondensationsmittel werden somit aus den Rückständen Calciumionen entfernt. Dies ist für das erfindungsgemäße Verfahren von entscheidender Bedeutung, da nur nach dieser Vorbehandlung die anschließende Behandlung unter destillativen Bedingungen mit hochvernetztem Kationenaustauscherharz auf Polystyrolbasis zum Ergebnis führt.

Diese Behandlung wird am zweckmäßigsten so durchgeführt, daß die vorbehandelten Lösungen der Rückstände in einer Destillationskolonne auf mindestens 350 K erhitzt werden, wozu gegebenenfalls die Anwendung eines geringen Überdruckes notwendig ist, sich das für die Behandlung verwendete Kationenaustauscherharz in einer gesonderten Apparatur außerhalb der Destillationskolonne befindet und zwischen dieser Apparatur und der Destillationskolonne durch Umpumpen ein ständiger Produktkreislauf aufrecht erhalten wird. Die stündliche Menge des Produktkreislaufes sollte dabei mindestens das 10-fache der zu behandelnden Menge des Rückstandes betragen, wobei durch entsprechende Wahl des Volumens des eingesetzten Kationenaustauscherharzes eine Belastung des Harzes von etwa 20 V/Vh angestrebt wird. Normalerweise kann die Behandlung bereits nach 1 bis 2 Stunden abgebrochen werden. Dies kann daran abgelesen werden, daß der Anfall leichtsiedender Destillate am Kopf der Kolonne zurückgeht und schließlich nur noch überschüssiges Methanol abdestilliert. Die verwendete Destillationskolonne sollte so viele theoretische Trennstufen besitzen, daß die sich bei der Behandlung bildenden leichtsiedenden Produkte ausreichend vom Methanol abgetrennt werden können. Während die leichtsiedenden Produkte, vorwiegend Methylol, aus dem Prozeß entfernt werden, kann das überschüssige Methanol wiederverwendet werden.

Die Behandlung unter destillativen Bedingungen kann natürlich auch derart durchgeführt werden, daß sich das Kationenaus-

tauscherharz im Sumpf der Destillationsapparatur befindet und gegebenenfalls durch Rühren in Bewegung gehalten wird. Allerdings muß dann nach beendeter Behandlung eine Filtration vorgenommen werden.

Als hochvernetzte Kationenaustauscherharze auf Polystyrolbasis sind für das erfindungsgemäße Verfahren solche besonders geeignet, die durch Vernetzung mit Divinylbenzol hergestellt worden sind und einen Vernetzungsgrad von 16 % oder höher aufweisen. Die Kationenaustauscherharze kommen in der mit Mineralsäure aktivierten Form zum Einsatz und zwar zunächst in der Behandlungsstufe unter destillativen Bedingungen und anschließend in der Vorbehandlungsstufe. Dies hat den Vorteil, daß man einerseits für die eigentliche Behandlung Ionenaustauscher mit länger anhaltender maximaler Aktivität zur Verfügung hat und andererseits die für die Kationenaufnahme nutzbare Kapazität besser genutzt werden bzw. die notwendige Regenerierung mit Mineralsäure in ökonomischer Weise erfolgen kann. In einer technischen Ausführung ist es daher zweckmäßig, auf den jeweiligen Produktstrom umschaltbare Vorrichtungen mit Austauscher zu betreiben, je nachdem ob die Vorbehandlung oder die Behandlung unter destillativen Bedingungen erfolgen soll.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird ein mit Trimethylolpropan angereichertes Gemisch erhalten, das durch eine Destillation unter vermindertem Druck zerlegt werden kann, wobei eine beträchtliche Menge an Trimethylolpropan mit hoher Reinheit gewonnen wird. Das Gemisch kann jedoch auch, zweckmäßig nach Entfernung des enthaltenen Methanols, in den Produktstrom des Hauptprozesses der Trimethylolpropan-Herstellung im Anschluß an die Kondensationsstufe zurückgeführt werden. Es kann ggf. auch zweckmäßig sein, das mit Trimethylolpropan angereicherte Gemisch destillativ von überschüssigem Methanol und Wasser zu trennen und danach in den Hauptprozeß der Trimethylolpropan-Herstellung unmittel-

bar vor der Prozeßstufe der destillativen Gewinnung von Rein-Trimethylolpropan zuzusetzen.

Eine charakteristische Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird durch das nachfolgende Beispiel näher beschrieben.

Ausführungsbeispiel

n-Butyraldehyd wird mit einer 30%igen wäßrigen Formaldehydlösung in Gegenwart von Calciumhydroxid zur Reaktion gebracht. Nach der Abtrennung des im Reaktionsgemisch enthaltenen Wassers und Entfernung des als Nebenprodukt gebildeten Calciumformiats durch Zentrifugation wird das erhaltene Roh-Trimethylolpropan bei 400 Pa einer Vakuumdestillation unterworfen. Als Destillationsrückstand verbleibt eine zähflüssige Masse, die noch 3 Masse-% Trimethylolpropan enthält.

29.0 kg des Destillationsrückstandes werden mit 17,5 kg Methanol und 9 kg Wasser verdünnt. Diese Lösung wird mit einer Belastung von 1 V/Vh durch einen Ionenaustauscherturm geleitet, der mit 50 l eines hochvernetzten Kationenaustauschers (z.B. Wofatit KS 10) in der H-Form gefüllt ist. Anschließend wird die gereinigte Lösung in eine Umlaufapparatur eingeführt, die im wesentlichen aus einem Ionenaustauscherturm, der mit dem gleichen Typ des hochvernetzten Kationenaustauscherharzes gefüllt ist, und einer Destillationskolonne besteht. Die vorbehandelte Lösung des Destillationsrückstandes wird zunächst durch Kontakt mit dem Ionenaustauscherharz bei 370 K zur Reaktion gebracht und danach in die Destillationskolonne geleitet, die unter einem Druck von ca. 0,3 MPa betrieben wird. Dadurch werden die gebildeten leichtsiedenden Stoffe, die im wesentlichen Methylol enthalten, aus dem Gleichgewicht entfernt, und die Reaktion kann nach Rückführung in den Ionenaustauscherturm weitergeführt werden. Die Lösung des Rückstandes verbleibt insgesamt eine

Stunde in der Kreislaufapparatur, wobei im Mittel der Kreislauf durch Ionenaustauscherturm und Destillationskolonne mindestens 15 bis 20mal erfolgt. Der Trimethylolpropan-Gehalt hat sich nach dieser Zeit auf 24 Masse-% erhöht. Das entspricht, bezogen auf unverdünnten Destillationsrückstand, einem Trimethylol-Gehalt von 46 Masse-%. Das mit Trimethylolpropan angereicherte Gemisch wird nach dem Abtreiben des Methanols in den Hauptprozeß zurückgeführt, wobei eine Steigerung der Trimethylolpropan-Ausbeute von 78 % auf 86 % der Theorie erzielt wird.

Nach Behandlung von 900 bis 1000 kg des hochsiedenden Destillationsrückstandes wird das für die Vorbehandlung eingesetzte Kationenaustauscherharz regeneriert und an seiner Stelle der Ionenaustauscherturm der Kreislaufapparatur eingesetzt, während der Kreislauf mit frisch regeneriertem Kationenaustauscherharz betrieben wird.

Zum Vergleich wird die gleiche Menge hochsiedender Destillationsrückstand nur mit der angegebenen Menge Methanol verdünnt und nach Zusatz von 0,5 kg konzentrierter Schwefelsäure 5 Stunden bei 370 K unter destillativen Bedingungen behandelt. Der Trimethylolpropan-Gehalt erhöht sich bis auf maximal 2,2 Masse-%. Das entspricht einer Erhöhung auf 3,6 Masse-% in dem unverdünnten hochsiedenden Destillationsrückstand.

Erfindungsanspruch

1. Gewinnung von Trimethylolpropan aus höhersiedenden Rückständen, die nach dem Abtrennen des Formiats und des Wassers sowie nach dem Abdestillieren von leichtsiedenden Komponenten und Trimethylolpropan aus den in üblicher Weise durch Reaktion von Formaldehyd und n-Butyraldehyd unter alkalischen Bedingungen anfallenden Reaktionsgemischen verbleiben, dadurch gekennzeichnet, daß die höhersiedenden Rückstände durch Zugabe von Wasser und Methanol auf einen Gehalt von mindestens 15 Masse-% Wasser bzw. 10 - 40 Masse-% Methanol gebracht, mittels eines Kationenaustauscherharzes vorbehandelt, anschließend unter destillativen Bedingungen bei gegebenenfalls erhöhtem Druck mit einem stark sauren hochvernetzten Kationenaustauscherharz auf Polystyrolbasis behandelt werden und die behandelten Gemische unter vermindertem Druck destillativ zerlegt oder nach Abtrennung von überschüssigem Methanol und ggf. Wasser in den Hauptstrom der Trimethylolpropan-Gewinnung zurückgeführt werden.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der mit Wasser und Methanol versetzten höhersiedenden Rückstände mit einem stark sauren hochvernetzten Kationenaustauscherharz auf Polystyrolbasis bei einer Temperatur von mindestens 350 K außerhalb der Destillationsapparatur in einer gesonderten Vorrichtung unter Aufrechterhaltung eines ständigen Sumpfkreislaufes zwischen dieser Vorrichtung und der Destillationsapparatur erfolgt.
3. Verfahren nach Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß in beiden Kationenaustauscherstufen der gleiche Harztyp verwendet wird, wobei das aktive saure Kationenaustauscherharz zunächst für die Behandlung unter destillativen Bedingungen eingesetzt und nach Absinken seiner Aktivität zur Vorbehandlung der mit Wasser und Methanol versetzten Rückstände verwendet wird.