



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 258 221 A1

4(51) C 07 C 31/22
C 07 C 29/36

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 07 C / 300 468 1	(22)	05.03.87	(44)	13.07.88
(71)	VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna 3, 4220, DD				
(72)	Brändel, Siegrun, Dipl.-Chem.; Löttsch, Angelika, Dipl.-Chem.; Heßler, Mario, Dipl.-Ing.; Mank, Uta; Ratz, Lothar, Dr. Dipl.-Chem.; Raue, Hartmut, Dr. Dipl.-Chem.; Richter, Karl-Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Trautmann, Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Urban, Rainer, Dr. Dipl.-Chem., DD				
(54)	Verfahren zur Herstellung von Trimethylolpropan				

(55) Verfahren, Trimethylolpropan, Aufarbeitung Zersetzungsreaktionen, Entsalzung, Kondensationslösung, Lösungsmittel Azeotropbildner, Nitrile, Ketone, Ether, Acetonitril, Diisobutylketon, Dioxan, Methyl-ethylketon

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Trimethylolpropan, das bei der Gewinnung von Polyurethanen und Alkydharzen von großer Bedeutung ist. Das erfindungsgemäße Verfahren hat zum Ziel, bei der weiteren thermischen Aufarbeitung Zersetzungsreaktionen, die bei Gegenwart von Salzen im Syntheseprodukt auftreten, zu vermeiden und so höchste Ausbeuten an Trimethylolpropan zu erreichen. Der Schritt zur Entsalzung der Kondensationslösung soll auf einfache Weise vorgenommen werden können, um gleichzeitig das Verfahren ökonomischer zu gestalten. Die Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die anfallende Kondensationslösung schonend entwässert wird, indem ein nichtalkoholisches Lösungsmittel als Azeotropbildner eingesetzt wird, das gleichzeitig eine weitgehende Entsalzung bewirkt. Bevorzugte hydroxylgruppenfreie Lösungsmittel sind zum Beispiel aliphatische Nitrile, aliphatische und cycloaliphatische Ketone und cycloaliphatische Ether, besonders Acetonitril, Diisobutylketon, Isobutyron, Methyl-ethylketon und Dioxan.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Trimethylolpropan durch Kondensation von n-Butyraldehyd mit Formaldehyd in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalimetallhydroxiden und anschließender Entwässerung des Synthesegemisches, dadurch gekennzeichnet, daß dem entwässerten Synthesegemisch ein nichtalkoholisches Lösungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe aliphatischer Nitrile, aliphatischer oder cycloaliphatischer Ketone oder cycloaliphatischer Ether, zugesetzt wird, das feste Alkali- beziehungsweise Erdalkalimetallformiat und anschließend das Lösungsmittel abgetrennt werden und das erhaltene Rohtrimethylolpropan in an sich bekannter Weise einer thermischen Reinigung unterworfen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß dem entwässerten Syntheseprodukt ein nichtalkoholisches Lösungsmittel im Volumenverhältnis zum Rohprodukt von mindestens 1 : 1, vorzugsweise 3 : 1 bis 5 : 1, zugesetzt wird, das mit Wasser ein niedrigsiedendes Azeotrop bildet.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als hydroxylgruppenfreies Lösungsmittel Acetonitril eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Lösungsmittel Diisobutylketon eingesetzt wird.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Trimethylolpropan

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Aufarbeitung wasserhaltiger organischer Produkte, wie sie bei der Synthese von Trimethylolpropan gewonnen werden. Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorteilhafterweise in Verbindung mit thermischen Verfahren der Aufarbeitung trimethylolhaltiger Synthesegemische angewendet und dient der Entsalzung der Gemische. Trimethylolpropan ist ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Herstellung von Alkydharzen und Polyurethanen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Wie bekannt ist, werden mehrwertige Alkohole durch Kondensation von aliphatischen Aldehyden mit Formaldehyd in Gegenwart von Alkali- und Erdalkalimetallhydroxiden, vorzugsweise Calciumhydroxid, in wässrigem Medium hergestellt. Das anfallende Reaktionsgemisch enthält neben dem gebildeten Trimethylolpropan organische Nebenprodukte, Formiate des eingesetzten alkalischen Kondensationsmittels, nichtumgesetztes Formaldehyd und Wasser.

Zur Gewinnung von reinem Trimethylolpropan müssen diese Nebenprodukte und Verunreinigungen abgetrennt werden. Die Anwendung thermischer Trennverfahren ist gewöhnlich durch thermische Zersetzung mit Trimethylolpropan-Verlusten verbunden, wobei die thermische Zersetzung durch die im organischen Produkt enthaltenen Formiate erheblich katalysiert wird.

Nach bekannten Verfahren zur Aufarbeitung trimethylolpropanhaltiger Synthesegemische wird zunächst das im Synthesepro-

dukt enthaltene Wasser verdampft, das dabei auskristallisierte Salz mechanisch abgetrennt und das Trimethylolpropan von den Nebenprodukten destillativ abgetrennt.

Nach einem anderen bekannten Verfahren werden die organischen Produkte aus dem wässrigen Reaktionsgemisch mit geeigneten Lösungsmitteln extrahiert und Trimethylolpropan aus dem erhaltenen Extrakt destillativ abgetrennt.

Bei beiden Verfahrensweisen verbleiben erhebliche Salzanteile im erhaltenen Roh-Trimethylolpropan, so daß bei der nachfolgenden thermischen Aufarbeitung des organischen Produktes thermische Zersetzungen im erheblichen Umfange katalysiert werden. Die thermische Zersetzung des Trimethylolpropan und der organischen Nebenprodukte führt zur Qualitätsminderung des Zielproduktes und zu Materialverlusten. Weitere Nachteile ergeben sich aus den Salzablagerungen in den Apparaten. Diese Salzablagerungen beeinträchtigen die Funktion der Apparate, reduzieren deren Betriebsdauer und erfordern häufige Reinigungsoperationen.

Nachteilig bei der Anwendung der bekannten Verfahren sind weiterhin die hohe thermische Belastung des organischen Produktes und die Materialverluste, die mit Entfernung des restlichen Wassers vom organischen Produkt verbunden sind. Verzichtet man auf die weitgehende Abtrennung des Wassers, verbleiben hohe Formiatanteile im Gemisch gelöst und der Aufwand für die Vakuumerzeugung bei der destillativen Gewinnung des Trimethylolpropan wird sehr hoch.

In anderen bekannten Verfahren, zum Beispiel DE-OS 1020012 und DE-AS 1056595, werden sauer reagierende Substanzen, wie Mineralsäuren oder saure Salze, eingesetzt, um eine Restentsalzung des organischen Produktes vorzunehmen und dadurch eine thermische Stabilität bei der weiteren Aufarbeitung zu erreichen. Von Nachteil dabei ist, daß neben einem weiteren aufwendigen Aufarbeitungsschritt bei der Restentsalzung mit sauer reagierenden Substanzen gleichzeitig Ameisensäure frei-

gesetzt wird, die die Qualität des Zielproduktes mindert und die die weitere Reaktion der Nebenprodukte mit dem Zielprodukt katalysiert und somit ausbeutemindernd wirkt.

Ein weiteres Verfahren, um mehrwertige Alkohole von Salzen zu trennen, ist die Behandlung mit Ionenaustauschern (DE 967552). Dieses Verfahren hat den Nachteil, daß durch den noch relativ hohen Salzgehalt der Lösungen die sauren Ionenaustauscherharze in kurzen Zeitabständen regeneriert werden müssen und starke Ausbeuteverluste an organischem Rohprodukt, hervorgerufen durch den hohen Benetzungsgrad mit dem Austauschharz, zu verzeichnen sind.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, ein Verfahren zur Aufarbeitung von organischen Produkten, wie sie bei der Synthese von Trimethylolpropan gewonnen werden, zu entwickeln, das Verluste an Trimethylolpropan durch Nebenreaktionen oder thermische Zersetzung in den nachfolgenden Bearbeitungsstufen möglichst vermeidet.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand die Aufgabe, das bei der Umsetzung von n-Butyraldehyd mit Formaldehyd gewonnene Syntheseprodukt praktisch salzfrei zu gewinnen, um dadurch möglichst ohne Verluste an Trimethylolpropan die weitere Aufarbeitung der Syntheselösung vornehmen zu können. Gleichzeitig sind die im Stand der Technik beschriebenen Mängel der jeweiligen Aufbereitungsverfahren zu beseitigen.

Die Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Trimethylolpropan durch Kondensation von n-Butyraldehyd mit Formaldehyd in Gegenwart von Alkali- oder Erdalkalihydroxiden und anschließender Entwässerung des Synthesegemisches, wobei erfindungsgemäß dem entwässerten Synthesepro-

dukt ein nichtalkoholisches Lösungsmittel, ausgewählt aus der Gruppe aliphatischer Nitrile, aliphatischer oder cycloaliphatischer Ketone oder cycloaliphatischer Ether, zugesetzt wird, das feste Alkali- oder Erdalkaliformiat und anschließend das Lösungsmittel abgetrennt werden und das erhaltene Roh-Trimethylolpropan in an sich bekannter Weise einer thermischen Reinigung unterworfen wird.

Es hat sich gezeigt, daß durch den Zusatz des nichtalkoholischen Lösungsmittels eine erhebliche Reduzierung des Gehaltes an Alkali- beziehungsweise Erdalkalimetallformiat erreicht wird. Von den aliphatischen Nitrilen eignen sich zu diesem Zweck besonders solche Produkte, die auf Grund eines nicht zu hohen Siedepunktes auf einfache Weise aus dem Gemisch durch Destillation abgetrennt werden können. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist die Verwendung von Acetonitril als nichtalkoholisches Lösungsmittel.

Auch in der Gruppe aliphatischer und cycloaliphatischer Ketone sind solche Stoffe vorteilhaft einsetzbar, deren Siedeverhalten eine einfache Abtrennung von dem Trimethylolpropan enthaltenden Syntheseprodukt ermöglicht.

Aceton ergibt zwar eine gute Reduzierung des Formiatgehaltes, läßt sich aber nicht als Azeotropbildner bei der Entfernung des Wassers verwenden. Methylethylketon eignet sich in jeder Beziehung für die erfindungsgemäße Aufarbeitung des Syntheseproduktes der Trimethylolpropan-Herstellung. Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist die Verwendung von Diisobutylketon.

Eine gute Eignung zur Reduzierung des Formiatgehaltes im Syntheseprodukt der Trimethylolpropanherstellung weisen cyclische Ether auf, wie zum Beispiel die Dioxane oder Tetrahydrofuran.

Es hat sich gezeigt, daß es von Vorteil ist, das nichtalkoholische Lösungsmittel im Volumenverhältnis zum Rohprodukt von mindestens 1 : 1, vorzugsweise 3 : 1 bis 5 : 1 zuzusetzen.

Ein Zusatz des Lösungsmittels zum Rohprodukt unter dem Mischungsverhältnis 1 : 1 wirkt sich ungünstig auf die Qualität und die Ausbeute an reinem Trimethylolpropan aus. Dagegen bringt ein Überschreiten dieses Mischungsverhältnisses von 5 : 1 keine nennenswerte Senkung des Salzgehaltes. Eine Beschränkung des Lösungsmittelanteils nach oben ergibt sich nur durch ökonomische Nachteile durch den erforderlichen Aufwand für Material und Energie. Danach werden die Alkali- und Erdalkalisalze durch Filtration abgetrennt. Eine wirtschaftliche Methode zur Entfernung des Salzes kann hier auch die Zentrifugation sein, da die Viskosität des Rohproduktes durch den Zusatz des nichtalkoholischen Lösungsmittels erheblich verringert wird.

Nach Abtrennung der Salze wird das zugesetzte Lösungsmittel destillativ entfernt. Das gewonnene, praktisch salzfreie Roh-Trimethylolpropan kann danach einer Feinreinigung durch Vakuumdestillation unterzogen werden, ohne daß Zersetzungsreaktionen durch die Gegenwart störender Salzmengen befürchtet werden müssen.

Beispiel 1

Einer Suspension von 53 g Calciumhydroxid in 450 ml Wasser werden innerhalb einer Stunde 100 g n-Butyraldehyd und 400 g einer 37 %igen wässrigen Formaldehydlösung gleichmäßig unter Rühren zugesetzt. Die Reaktionstemperatur wird durch Außenkühlung konstant bei 35°C gehalten. Nachdem der Zusatz der Reaktionspartner beendet ist, wird die erhaltene Mischung noch 30 Minuten bei 50°C gerührt. Anschließend wird das überschüssige Calciumhydroxid durch Einleiten von Kohlendioxid neutralisiert und der Feststoff abfiltriert. 100 g der filtrierten Syntheselösung werden bei 1 bis 3 Torr und 50°C entwässert. Der Rückstand wurde mit 100 ml Acetonitril versetzt und erneut durch Verdampfen eingeeengt. Nach Zugabe weiterer 100 ml Acetonitril wurde die Suspension des ausfallenden Sal-

zes in der Lösung 30 Minuten gerührt und anschließend über einen feinporigen Glasfiltertiegel das Filtrat abgesaugt. Der Filterkuchen wurde mit Acetonitril gewaschen. Aus dem Filtrat wurde unter den genannten Bedingungen das Acetonitril abgedampft. Der erhaltene farblose sirupöse Rückstand enthielt $1,3 \cdot 10^{-3} \%$ Calcium und 0,8 % Wasser. Das Erhitzen des Rückstandes auf 200°C für die Dauer von zwei Stunden hatte keinerlei Zersetzung oder Abnahme der Masse an Trimethylolpropan zur Folge.

Beispiel 2

Unter den Arbeitsbedingungen und mit der Verfahrensweise des Beispiels 1 wurden 100 g der filtrierten Syntheselösung mit Dioxan behandelt. Der farblose klare sirupöse Rückstand enthielt danach $6,4 \cdot 10^{-3} \%$ Calcium und 0,83 % Wasser. Der Rückstand erwies sich unter den im Beispiel 1 genannten Bedingungen als thermisch stabil.

Beispiel 3

Unter den Bedingungen und mit der Verfahrensweise des Beispiels 1 wurden 100 g der filtrierten Syntheselösung mit n-Butanon behandelt. Der farblose klare sirupöse Rückstand enthielt danach $3,3 \cdot 10^{-3} \%$ Calcium und 1,21 % Wasser. Der Rückstand erwies sich unter den im Beispiel 1 genannten Bedingungen als thermisch stabil.

Beispiel 4

Zu einer Lösung von 59 g Natrimhydroxid in 450 ml Wasser werden unter Rühren mit gleichmäßiger Geschwindigkeit 100 g n-Butyraldehyd und 400 g einer 37-%igen wässrigen Formaldehydlösung zugesetzt. Die Reaktionstemperatur wird durch Außenkühlung konstant bei 35°C gehalten. Nachdem der Zusatz der Re-

aktionspartner beendet ist, wird die erhaltene Mischung noch 30 Minuten bei 50°C gerührt. Anschließend wird das überschüssige Natriumhydroxid durch Einleiten von Kohlendioxid neutralisiert und der Feststoff abfiltriert. 100 g der filtrierten Syntheselösung werden bei 1 bis 3 Torr und 50°C entwässert. Der Rückstand wurde dann mit 100 ml Acetonitril versetzt und erneut durch Verdampfen eingeengt. Nach Zugabe weiterer 100 ml Acetonitril wurde die Suspension des ausfallenden Salzes in der Lösung 30 Minuten gerührt und anschließend über einen feinporigen Glasfiltertiegel das Filtrat abgesaugt. Der Filterkuchen wurde mit Acetonitril gewaschen. Aus dem Filtrat wurde unter den genannten Bedingungen das Acetonitril abgedampft. Der erhaltene farblose sirupöse Rückstand enthielt $1,4 \cdot 10^{-2}\%$ Natrium und 1,3 % Wasser und war thermisch stabil.