



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **281 184 A5**4(51) C 07 C 45/82
C 07 C 47/22

PATENTAMT der DDR

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 07 C / 327 526 8

(22) 12.04.89

(44) 01.08.90

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna 3, 4220, DD

(72) Richter, Karl-Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Franke, Heike; Trautmann, Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Heßler, Mario, Dipl.-Ing.; Trillhaase, Erika, DD

(73) siehe (71)

(54) Verfahren zur Isolierung von alpha-Ethylacrolein

(55) Extraktivdestillation; Isolierung; alpha-Ethylacrolein; Butanal; Methanol; Wasser; Trimethylolpropan; Nebenprodukte; thermische Spaltung

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Isolierung von alpha-Ethylacrolein aus Rohprodukten der thermischen Spaltung von organischen Nebenprodukten der Trimethylolpropan-Erzeugung. Durch Extraktivdestillation mit Wasser erfolgt eine Auftrennung des Spaltproduktes in ein praktisch methanolfreies Kopfprodukt, welches die Gesamtmenge an alpha-Ethylacrolein und vorhandenem Butanal enthält, und ein wässriges Sumpfprodukt, welches praktisch alpha-ethylacrolein- und butanalfrei ist, jedoch das gesamte Methanol enthält. Durch destillative Weiterverarbeitung von Kopf- und Sumpfprodukt werden die einzelnen Produkte in hoher Reinheit gewonnen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Isolierung von alpha-Ethylacrolein aus einem Rohprodukt, welches im wesentlichen aus alpha-Ethylacrolein, Methanol, Butanol, Wasser und Formaldehyd besteht und durch thermische Spaltung von organischen Nebenprodukten der Trimethylolpropan-Erzeugung gewonnen wurde, **dadurch gekennzeichnet**, daß dieses Produkt in eine im Temperaturbereich von 338 bis 374 K unter Normaldruck kontinuierlich arbeitende Destillationskolonne mit 20 bis 50 theoretischen Böden eingespeist und die zum Kopf der Kolonne aufsteigenden Brüden durch Aufgeben der 0,5 bis 5fachen Menge Wasser, bezogen auf die Masse des in die Kolonne eingespeisten Rohproduktes, am Kopf der Kolonne einer Extraktivdestillation unterworfen werden, die aus dem Destillat sich abscheidende wäßrige Unterphase in die Kolonne zurückgeleitet und die aus der Gesamtmenge an Butanol und alpha-Ethylacrolein mit geringen Mengen Wasser bestehende, praktisch methanol-, formaldehyd- und nebenproduktfreie Oberphase des Destillates nach bekannten Methoden zu reinem Butanol und reinem alpha-Ethylacrolein aufgearbeitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Extraktivdestillation mit Wasser bei Sumpftemperaturen von 353 bis 374 K, vorzugsweise 361 bis 371 K, bei Kopftemperaturen von 338 bis 358 K, vorzugsweise 343 bis 353 K, und Extraktivwassertemperaturen, die 2 bis 5 K unter den Kopftemperaturen liegen, durchgeführt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß am Kopf der Kolonne die 1,0- bis 3,0fache Menge Wasser, bezogen auf die Masse des in die Kolonne eingespeisten Rohproduktes, aufgegeben wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft die Isolierung von alpha-Ethylacrolein aus einem Rohprodukt, welches durch thermische Spaltung von organischen Nebenprodukten der Trimethylolpropan-Erzeugung gewonnen wurde.

Alpha-Ethylacrolein ist ein wichtiger Ausgangsstoff für Farbstoffe, Pharmazeutika, Schädlingsbekämpfungsmittel, Lösungsmittel und Polymere.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Das bekannte Verfahren der Synthese von alpha-Ethylacrolein über die Mannich-Base und deren Zersetzung führt zu einem Rohprodukt, welches in seiner Zusammensetzung mit dem erfindungsgemäß zu bearbeitendem Rohprodukt nicht vergleichbar ist; (DE 3106557).

Analoges gilt für die Erzeugung von alpha-Ethylacrolein durch Umsetzung von Formaldehyd mit Butanal in der Gasphase an einem geeigneten Katalysator (US 3578702). US 3701798 beansprucht die Gasphaseumsetzung von Butanal mit methanolischem Formaldehyd bei 34% Umsatz zu alpha-Ethylacrolein. Für die Aufarbeitung des dabei entstehenden Synthesegemisches aus Methanol, Butanal, Wasser, alpha-Ethylacrolein und Formaldehyd werden jedoch keine Hinweise gegeben.

Nach der Patentschrift DD 77201 können organische Nebenprodukte der Trimethylolpropanerzeugung thermisch gespalten werden, wobei ein Gemisch aus alpha-Ethylacrolein, Methanol, Wasser, Formaldehyd und Butanal entsteht, welches noch geringere Mengen anderer unbekannter Verunreinigungen enthält.

Ein technisches Verfahren zur Isolierung und Reinigung des alpha-Ethylacroleins aus diesem Gemisch ist bisher nicht bekannt. In der Patentschrift DD 77201 wird unter präparativen Bedingungen die Trocknung des Spaltproduktes mit Calciumchlorid genannt, um ein durch Destillation aufarbeitbares Produkt zu erhalten. Dies ist jedoch technisch aufwendig und unökonomisch und entspricht nicht modernen Forderungen des Umweltschutzes.

Die Hauptbestandteile des erfindungsgemäß aufzuarbeitenden Rohproduktes sind alpha-Ethylacrolein (0,55 bis 0,65 kg/kg), Methanol (0,20 bis 0,30 kg/kg), Wasser (0,05 bis 0,10 kg/kg), Formaldehyd (0,01 bis 0,02 kg/kg), Butanal (bis etwa 0,06 kg/kg) verschiedene unbekannte Komponenten (bis etwa 0,05 kg/kg).

Die Aufarbeitung dieses Rohproduktes, insbesondere die Isolierung und Reinigung des alpha-Ethylacroleins, sind durch das stark nichtideale destillative Verhalten dieses Komponentengemisches, durch das Auftreten von Azeotropen, außerordentlich erschwert. Die zeigt bereits folgende Tabelle des Siedeverhaltens:

Komponente bzw. Azeotrop	Kp. (°C)	Zusammensetzung in kg/kg
Methanol/alpha-Ethylacrolein	63,6	0,762/0,238
Methanol	64,6	100
Butanol/Wasser	68	0,90/0,10 (heterogen)
Butanal	75,7	100
alpha-Ethylacrolein/Wasser	78,7	0,877/0,123 (heterogen)
alpha-Ethylacrolein	92	100

Ob gegebenenfalls weitere Azeotrope in diesem System vorliegen ist bisher nicht bekannt. Nach Ogorodnikov, Lesteva und Kogan in „Azeotrope Gemische“ (Leningrad 1971) wird z. B ein Azeotrop Methanol-Butanal verneint. Eigene Untersuchungen machen jedoch ein solches Azeotrop mit einem Kp. von 335K mit einem Methanolgehalt von etwa 0,37 kg/kg wahrscheinlich. Ein Beispiel für eine technische Trennung des oben beschriebenen komplexen Gemisches ist bisher nicht beschrieben. Durch die starke Nichtidealität, Komplexität und Heterogenität ist dieses System für eine Vorausberechnung oder Berechnung z. Zt. praktisch noch nicht zugänglich.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Entwicklung eines kontinuierlichen Verfahrens zur Isolierung und Gewinnung von alpha-Ethylacrolein aus einem alpha-ethylacroleinhaltigem Rohprodukt, welches durch thermische Spaltung von organischen Nebenprodukten der Trimethylolpropan-Erzeugung gewonnen wird. Gleichzeitig sollte die Möglichkeit zur Rückgewinnung weiterer Wertstoffe bestehen. Weiterhin sollte die Gewinnung von alpha-Ethylacrolein ohne Zusätze systemfremder Stoffe bei möglichst geringen Verlusten an alpha-Ethylacrolein auf ökonomisch günstige Weise möglich sein und den Ansprüchen des Umweltschutzes genügen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand die Aufgabe ein kontinuierliches Verfahren zur Isolierung und Gewinnung von alpha-Ethylacrolein aus einem alpha-ethylacroleinhaltigen Rohprodukt, das durch thermische Spaltung von organischen Nebenprodukten der Trimethylolpropan-Erzeugung erhalten wird, zu entwickeln. Dabei sollte mit möglichst geringem technischen Aufwand das im Rohprodukt enthaltene alpha-Ethylacrolein weitgehend vollständig und umweltschonend gewonnen werden. Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Isolierung und Gewinnung des alpha-Ethylacroleins aus einem alpha-ethylacroleinhaltigen Rohprodukt, welches im wesentlichen aus alpha-Ethylacrolein, Methanol, Wasser, Butanal und Formaldehyd besteht und durch thermische Spaltung von organischen Nebenprodukten der Trimethylolpropan-Erzeugung gewonnen wird, erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß dieses Produkt in eine im Temperaturbereich von 338 bis 374 K unter Normaldruck kontinuierlich arbeitende Destillationskolonne mit 20 bis 50 theoretischen Böden eingespeist und die zum Kopf der Kolonne aufsteigenden Brüden durch Aufgeben der 0,5- bis 5fachen, vorzugsweise der 1,0- bis 3,0fachen Menge Wasser, bezogen auf die Masse des in die Kolonne eingespeisten Rohproduktes, am Kopf der Kolonne einer Extraktivdestillation unterworfen, die aus dem Destillat sich abscheidende wäßrige Unterphase in die Kolonne zurückgeleitet und die aus der Gesamtmenge an Butanal und alpha-Ethylacrolein mit geringen Mengen Wasser bestehende praktisch methanol- und formaldehydfreie Oberphase des Destillats nach bekannten Methoden zu reinem Butanal und reinem alpha-Ethylacrolein aufgearbeitet wird.

Die Festlegung der genauen Fahrparameter, die für die Extraktivdestillation erforderlich sind, hängt ab vom tatsächlichen Methanolgehalt des Spaltproduktes und der Kolonnendimensionierung. Unter den gewählten Destillationsbedingungen erwies sich jedoch die Einhaltung von Sumpftemperaturen von 353 bis 374 K, vorzugsweise von 361 bis 371 K, von Kopftemperaturen von 338 bis 358 K, vorzugsweise von 343 bis 353 K, und von Extraktivwassertemperaturen, die 2 bis 5 K unter den Kopftemperaturen lagen, als vorteilhaft.

Durch die geringe gegenseitige Löslichkeit von Wasser in dem Gemisch aus Butanal/alpha-Ethylacrolein und umgekehrt wird das Butanal/alpha-Ethylacrolein-Gemisch einer normalen destillativen Trennung in einer kontinuierlich arbeitenden Destillationskolonne bei Ausnutzung der im Destillat auftretenden Phasentrennung zugänglich. Für bestimmte technische Zwecke, z. B. Herstellung von Lösungsmitteln, Riechstoffen, Polymerisationsprodukten oder anderen chemischen Umsetzungen, kann das erhaltene Gemisch jedoch auch unmittelbar ohne weitere Trennoperationen eingesetzt werden. Das kontinuierlich aus der Kolonne abgezogene Sumpfprodukt enthält die Gesamtmenge an Methanol und Formaldehyd neben den unbekannten Nebenverbindungen und kann ebenfalls nach bekannten Methoden aufgearbeitet werden, so daß anschließend ein den Anforderungen des Umweltschutzes entsprechendes Abwasser verbleibt.

Das erfindungsgemäß auftretende Trennverhalten des Stoffsystems bei der Extraktivdestillation mit Wasser ist überraschend. Es war nicht vorauszusehen, daß das im Vergleich zu Butanal und alpha-Ethylacrolein und deren Azeotropen mit Wasser niedrigsiedende Methanol praktisch vollständig in den Sumpf gewaschen, gleichzeitig das niedrigsiedende Methanol/alpha-Ethylacrolein-Azeotrop zerstört wird und die höhersiedenden Komponenten Butanal und alpha-Ethylacrolein gemeinsam mit Wasser, praktisch frei von anderen Bestandteilen des rohen Einsatzproduktes, als Destillat gewonnen werden können.

Ausführungsbeispiel

In eine aus etwa 36 berechneten Böden bestehende kontinuierlich arbeitende Füllkörperkolonne werden zwischen dem unteren und dem mittleren Drittel der Kolonnensäule 1000,0 Ma.-T./h des alpha-ethylacroleinhaltigen Rohproduktes folgender Zusammensetzung eingespeist:

Formaldehyd	0,0144 kg/kg
Methanol	0,2180 kg/kg
Wasser	0,0755 kg/kg
Butanol	0,0376 kg/kg
alpha-Ethylacrolein	0,6270 kg/kg
unbek. Nebenprodukte	0,0274 kg/kg

Bei Einhaltung einer Sumpftemperatur von 369 bis 370 K und einer Kopftemperatur von 350 bis 351 K werden am Kopf der Kolonne 2300 Ma.-T/h Wasser mit einer Temperatur von 348 K sowie die 74,0 Ma.-T/h Unterphase, die sich aus dem Destillat abscheiden, aufgegeben. Es fallen 758,0 Ma.-T/h Destillat an, welches in 74,0 Ma.-T/h einer wäßrigen Unterphase und in 684,0 Ma.-T/h einer alpha-ethylacroleinreichen Oberphase folgender Zusammensetzungen (in kg/kg) zerfällt:

	Destillat (Durchschnitt)	Oberphase	Unterphase
Formaldehyd	Spuren	Spuren	Spuren
Methanol	0,0001	0,0001	0,0001
Wasser	0,1217	0,0283	0,9858
Butanal	0,0496	0,0550	Spuren
alpha-Ethylacrolein	0,8286	0,9166	0,0141
unbek. Nebenprodukte	Spuren	Spuren	Spuren

Die Unterphase wird gemeinsam mit dem zur Extraktivdestillation eingesetzten Wasser am Kopf der Kolonne wieder mit aufgegeben.

Die Oberphase kann nach bekannten Methoden destillativ zu reinem Butanal und reinem alpha-Ethylacrolein aufgearbeitet werden. Dabei fallen an:

Wasserfraktion (mit 0,0303 kg/kg Butanal)	19,9 Ma.-T/h
Butanal (0,9921 kg/kg)	34,3 Ma.-T/h
alpha-Ethylacrolein (0,9952 kg/kg)	629,8 Ma.-T/h

Die Wasserfraktion kann an geeigneter Stelle wieder in den Prozeß zurückgeführt werden.

Aus dem Sumpf der Kolonne werden kontinuierlich 2615,9 Ma.-T/h Sumpfprodukt folgender Zusammensetzung abgezogen:

Formaldehyd	0,0055 kg/kg
Methanol	0,0833 kg/kg
Wasser	0,9007 kg/kg
Butanal	Spuren
alpha-Ethylacrolein	Spuren
ubek. Nebenprodukte	0,0105 kg/kg

Aus diesem Sumpfprodukt lassen sich ebenfalls nach bekannten Methoden die enthaltenen Inhaltsstoffe abtrennen bzw. als Werkstoffe zurück gewinnen. Dabei fallen an:

Methanol (0,9844 kg/kg)	221,4 Ma.-T/h
Nebenprodukte + Formaldehyd (mit etwa 0,10 kg/kg Wasser)	44,3 Ma.-T/h
Abwasser (praktisch schadstofffrei)	2 350,2 Ma.-T/h

Der überwiegende Teil des Abwassers wird in die Extraktivdestillation zurückgeführt, eine kleinere Menge wird ausgekreist und verworfen.