



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **245 868 A1**

4(51) **C 07 C 43/303**
C 07 C 43/04
C 07 C 43/30
C 07 C 41/50
C 07 C 41/56

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C / 275 755 8

(22) 30.04.85

(44) 20.05.87

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

(72) Moll, Karl-Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Jauch, Ruth; Voigt, Hiltrud, Dipl.-Chem.; Weber, Manfred, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) **Verfahren zur Herstellung von Formalen**

(57) Das Verfahren zur Herstellung von Formalen aus Alkoholen und Formaldehyd bzw. diesen abgebenden Stoffen kann in vielen Zweigen der chemischen Industrie Anwendung finden. Ziel war eine ökonomisch besonders günstige Lösung. Diese besteht in der Umsetzung von Formaldehyd bzw. diesen abgebenden Stoffen mit Alkohol bei erhöhten Temperaturen an kristallinen siliciumreichen Alumosilikaten, wobei die Reaktion am Zeolith vom Typ LZ40 mit einem $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 30 bis 90 in Gegenwart von maximal 4 Mol Wasser bei 473–573 K in der Flüssigphase bei 1–10 MPa erfolgt.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung von Formalen aus Alkoholen und Formaldehyd und bzw. oder Formaldehyd abgebenden Substanzen bei erhöhten Temperaturen an kristallinen siliciumreichen Alumosilikaten, **dadurch gekennzeichnet**, daß Alkohole und Formaldehyd und bzw. oder Formaldehyd abgebende Substanzen in technischer Reinheit eingesetzt werden und daß die Reaktion an Zeolithen vom Typ LZ 40 mit einem Verhältnis von $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ von 30 bis 90 in Gegenwart von maximal 4 Mol Wasser je Mol Formaldehyd bei 473 bis 573 K in der Flüssigphase unter einem Druck von 1 bis 10 MPa durchgeführt wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Herstellung der Formale durch kontinuierliche Reaktion von Alkoholen und Formaldehyd und bzw. oder Formaldehyd abgebenden Substanzen in einem Strömungsreaktor oder in einem Rührreaktor mit Abzug der Reaktionsprodukte oberhalb des Katalysators erfolgt.
3. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Zeolith in seiner H^+ -Form in die Reaktion eingesetzt wird.
4. Verfahren nach den Punkten 1 und 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Zeolith als Formling mit einem Bindemittelanteil von 20 bis 40 Ma.-% in die Reaktion eingesetzt wird.
5. Verfahren nach den Punkten 1, 3 und 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Bindemittel Aluminiumoxid oder ein röntgenamorphes Alumosilikat ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formalen aus Alkoholen und Formaldehyd und bzw. oder Formaldehyd abgebenden Stoffen. Formale werden hergestellt, um bei verschiedenen Reaktionen die freie Aldehydgruppe zu schützen. Formale werden an Stelle von Formaldehyd bei der Reaktion von Kohlenmonoxid und Wasser bzw. Alkoholen zu Glykolsäure und ihren Derivaten eingesetzt. Formale dienen ferner als Lösungsmittel, Ausgangsprodukte zur Herstellung polymerer Substanzen und können auch in der pharmazeutischen Industrie als Zwischenprodukte eingesetzt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellungsmethoden für Acetale und damit auch für Formale sind überaus vielfältig. Technisch interessant sind aber nur die Umsetzungen von Carbonylverbindungen mit Alkoholen in Gegenwart starker Säuren, wobei gebildetes Wasser durch chemische Reaktion oder mit Hilfe physikalisch-chemischer Trennmethode aus dem Gleichgewicht entfernt werden muß. Die als Katalysatoren angewendeten Säuren sind äußerst vielfältig. Die Reaktion mit Hilfe von Flüssigkeiten besitzt aber schwerwiegende Nachteile: die Produktgewinnung aus einem sauren Zweiphasensystem ist aufwendig, Korrosionsprobleme sind zu lösen und bei der Abwasserbehandlung sind Schwierigkeiten zu überwinden. Bei der Anwendung von Festsäuren, wie z. B. Molekularsieben, wirken diese als Wasseradsorbens.

Es ist auch beschrieben, Formale aus Formaldehyd und Alkoholen an Zeolithen herzustellen. Dabei werden unter Einhaltung bestimmter Mengenverhältnisse von Zeolith zu Formaldehyd und in Gegenwart eines Überschusses von Alkohol gegenüber Formaldehyd diskontinuierlich in nicht befriedigenden Ausbeuten Formale erhalten.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein ökonomisch günstiges Verfahren zur Synthese von Formalen aus Formaldehyd und bzw. oder Formaldehyd abgebenden Substanzen mit Alkoholen an kristallinen Alumosilikaten zu entwickeln.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand die Aufgabe, ein Verfahren zu entwickeln, das es gestattet, Formale aus Formaldehyd und bzw. oder Formaldehyd abgebenden Substanzen mit Alkoholen an kristallinen Alumosilikaten ohne Wasserabscheidung während der Reaktion herzustellen, wobei bei quantitativem Umsatz kaum Nebenreaktionen eintreten und damit praktisch quantitativ Formale gebildet werden und die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte auf einfachste Weise durchgeführt werden kann, ohne daß Korrosionsprobleme bei Reaktion und Aufarbeitung auftreten.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Herstellung von Formalen aus Alkoholen und Formaldehyd und bzw. oder Formaldehyd abgebenden Substanzen bei erhöhten Temperaturen an kristallinen siliciumreichen Alumosilikaten erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß Alkohole und Formaldehyd und bzw. oder Formaldehyd abgebende Substanzen in technischer Reinheit eingesetzt werden, wobei die Reaktion von Zeolithen vom Typ LZ 40 mit einem Verhältnis von $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ von 30 bis 90 in Gegenwart von maximal 4 Mol Formaldehyd bei 473 bis 573 K in der Flüssigphase unter einem Druck von 1 bis 10 MPa durchgeführt wird.

Ein quantitativer Umsatz mit hoher Ausbeute an Formalen wird nur bei Kombination der genannten Reaktionsbedingungen an Zeolithen von Typ LZ40 erreicht. Die Herstellung der Formale kann durch kontinuierliche Reaktion von Alkoholen und Formaldehyd und-bzw. oder Formaldehyd abgebenden Substanzen in einem Strömungsreaktor oder in einem Rührreaktor mit Abzug der Reaktionsprodukte oberhalb des Katalysators erfolgen.

In die Reaktion können Gemische von Formaldehyd und Wasser, Gemische von Trioxan und Wasser oder auch Paraformaldehyd mit Wasser mit einem Alkohol, wie Methanol, Ethanol, Propanol u. a. eingesetzt und in An- oder Abwesenheit von Lösungsmitteln umgesetzt werden. Dabei können ohne Nachteile für den Umsatz und die Selektivität auch technische Produkte eingesetzt werden. Die Reaktion verläuft bei 473 bis 573 K in der Flüssigphase unter Druck mit annähernd quantitativer Ausbeute, wobei sich Reaktionsdauer und -temperatur gegenseitig bedingen.

Die Reaktion von Formaldehyd und bzw. oder Formaldehyd abgebenden Stoffen erfolgt zweckmäßigerweise so, daß der Zeolith in seiner H^+ -Form in die Reaktion eingesetzt wird. Vorteilhafterweise wird der Zeolith als Formling mit einem Bindemittelanteil von 20 bis 40 Ma.-% in die Reaktion eingesetzt. Es ist zweckmäßig, wenn das Bindemittel Aluminiumoxid oder ein röntgenamorphes Aluminosilikat ist.

Nach Abtrennung von den festen Zeolithen erfolgt die Aufarbeitung der Reaktionsprodukte in an sich bekannter Weise.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

In einen Schüttelautoklaven von 1,2 Liter Volumen wurden 60 g Trioxan, 384 g Methanol und 20 g Zeolith gefüllt. Der Autoklav wurde geschlossen und in Bewegung gesetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch innerhalb von 3 Stunden auf 473 K aufgeheizt. Diese Temperatur wurde drei Stunden gehalten, wobei der Reaktionsdruck 5 MPa nicht überschritt. Der Autoklav wurde abgekühlt, entspannt und das Reaktionsgemisch nach Abtrennung des festen Katalysators gaschromatographisch analysiert. Das Reaktionsprodukt enthielt ohne Berücksichtigung des Methanols 90,1 % Methylal und insgesamt 9,9 % Nebenprodukte. Im Reaktionsprodukt konnte kein Formaldehyd bzw. Trioxan nachgewiesen werden.

Der Zeolith vom Typ LZ40 mit einem molaren Verhältnis von SiO_2 zu Al_2O_3 von 78 wurde vor der Reaktion in an sich bekannter Weise durch Ionenaustausch mittels 0,5 n Ammoniumnitratlösung in die Ammoniumform und anschließend durch zweistündiges Tempern an Luft bei ca. 770 K in die H^+ -Form überführt.

Beispiele 2-8

In den im Beispiel 1 beschriebenen Autoklaven wurden Gemische von Formaldehyd und Wasser, Trioxan und Wasser oder Paraformaldehyd und Wasser gemeinsam mit 384 g Methanol und 25 g Zeolith gefüllt, der Autoklav wurde geschlossen und in Bewegung gesetzt. Er wurde innerhalb von 4 Stunden auf Reaktionstemperatur aufgeheizt. Diese Reaktionstemperatur wurde unterschiedliche Zeiten beibehalten, wobei der Reaktionsdruck 5 MPa nicht überschritt. Der Autoklav wurde abgekühlt, entspannt und die Reaktionsprodukte nach Abtrennung des festen Katalysators gaschromatographisch analysiert. Die angewandten Reaktionsbedingungen sowie die Ergebnisse der Umsetzung sind in der folgenden Tabelle angegeben:

Beispiel	Formaldehyd bzw. HCHO-abgebende Substanz g	H_2O g	Reaktionsbe- dingungen		Zusammensetzung d. Reaktionsproduktes* %	
			K	h	Methylal	Nebenprodukte
2	60 g Trioxan	—	503	5	94,0	6,0
3	60 g Trioxan	—	523	1	88,9	11,1
4	60 g Trioxan	—	543	1	95,1	4,9
5	60 g Trioxan	140	523	3	99,8	0,2
6	70 g Formalin	130	523	3	99,0	1,0
7	60 g Paraformaldehyd	140	503	6	99,6	0,4
8	66 g Paraformaldehyd	—	493	8	88,6	11,4

*ohne Methanol

Beispiel 9

In der im Beispiel 1 verwendeten Apparatur wurden jeweils 0,33 Mol Trioxan gemeinsam mit jeweils 2 Mol eines Alkohols in Gegenwart von 10 g Zeolith nach Beispiel 1 auf 493 K aufgeheizt. Diese Temperatur wurde jeweils 2 Stunden beibehalten, wobei der Reaktionsdruck 4 MPa nicht überschritt. Der Autoklav wurde abgekühlt und die Reaktionsprodukte nach Abtrennung des festen Katalysators gaschromatographisch analysiert. Die Ergebnisse der jeweiligen Reaktion sind in der folgenden Tabelle dargestellt:

Alkohol	Zusammensetzung des Reaktionsproduktes (ohne Methanol) %	
	Acetal	Nebenprodukte
Ethanol	96,7	3,3
Isopropanol	52,8	47,2
n-Butanol	97,1	2,9