



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 222 003 A1

4(51) C 07 C 27/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WPC 07 C / 260 025 8

(22) 13.02.84

(44) 08.05.85

(71) VEB Agrochemie Piesteritz, 4602 Wittenberg-Piesteritz, Straße der Neuerer 126, DD

(72) Auräth, Bodo, Dipl.-Chem.; Klose, Manfred; Zaake, Wolfgang; Pigorsch, Brunhild; Wiedemann, Christa; Jasche, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.; Mühlfriedel, Ingeborg, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen durch Selbstkondensation des Formaldehyds unter Zusatz von basischen Katalysatoren. Ziel der Erfindung ist es, die Reaktion bei der Selbstkondensation des Formaldehyds so zu lenken, daß Produkte mit einem minimalen Gehalt an freiem Formaldehyd entstehen, die bei sehr geringem Wassergehalt flüssig und ohne zusätzliche Reinigung als Konditionierungsmittel einsetzbar sind. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Selbstkondensation des Formaldehyds unter Verwendung konzentrierter, handelsüblicher Formalinlösungen durchzuführen. Die Aufgabe wurde dadurch gelöst, daß der Formaldehyd in wäßriger Lösung vor der Kondensation vollständig oder teilweise mit Harnstoff oder Harnstoff und Ammoniak zu Harnstoffmethylolverbindungen bzw. Hexamethylentetramin umgesetzt wird oder daß wäßriger Monomethylolharnstoff bzw. Dimethylolharnstoff bzw. Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensat zur Kondensation eingesetzt wird.

Verfahren zur Herstellung von Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen durch Selbstkondensation des Formaldehyds unter Zusatz von basischen Katalysatoren. Die erfindungsgemäß hergestellten Produkte können als Konditionierungsmittel für ammonium- und nitrathaltige Düngemittel eingesetzt werden, um die Freifließfähigkeit bei Transport, Umschlag und Lagerung zu verbessern und die Staubbildung zu vermindern.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, daß die Selbstkondensation des Formaldehyds in Gegenwart basischer Katalysatoren zu einem Gemisch von Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen führt (R. MAYER u. K. RUNGE, Z. Chem. 3 (1963) 4, S. 134). Als Katalysatoren werden vorzugsweise Oxide oder Hydroxide des Calciums, Magnesiums, Zinns, Bleis aber auch tertiäre organische Basen benannt.

Derartige schwer trennbare Gemische von Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen werden in der Literatur als Formose bezeichnet.

Nahezu alle bekannten Verfahren zur Herstellung von Formose gehen von verdünnten Formaldehydlösungen aus, um

13 FEB 1984 * 149838

die unerwünschte Disproportionierung des Formaldehyds zu Ameisensäure und Methanol (CANNIZARRO-Reaktion) zu unterdrücken. Die Reaktionsgeschwindigkeit der CANNIZARRO-Reaktion ist vom Quadrat der Formaldehydkonzentration abhängig, während die Reaktionsgeschwindigkeit der C-C-Verknüpfung bei der Selbstkondensation des Formaldehyds linear von der Formaldehydkonzentration abhängt.

Zur Verminderung der CANNIZARRO-Reaktion wird in den Patentschriften DE-OS 822.385, DE-OS 884.794 und DE-OS 888.096 die Verwendung von Thallium-, Blei- und Cerverbindungen als Katalysatoren vorgeschlagen.

Die genannten Verbindungen sind toxisch und müssen deshalb durch einen zusätzlichen Verfahrensschritt abgetrennt werden. Ebenfalls sehr aufwendig ist die in der DD-PS 44.094 vorgeschlagene Lösung, wonach zur Verminderung der CANNIZARRO-Reaktion größere Mengen an tertiären organischen Basen als Katalysatoren eingesetzt werden, die destillativ entfernt werden müssen.

In dem deutschen Reichspatent 489.361 und der DE-OS 2.738.512 wird als Verdünnungsmittel für Formaldehyd Formose vorgeschlagen. So wird nach der DE-OS 2.738.512 die Formoselösung mit etwa der 3fachen Menge an 37%igem Formalin und Calciumhydroxid als Katalysator versetzt. Dieses Verfahren bedingt, daß ein Teil des Reaktionsproduktes nach Abtrennung des Calciums mit Schwefelsäure wieder in den Reaktionsprozeß zurückgeführt werden muß. Für den Zweck der Bindung des freien Formaldehyds und zur Verminderung der Viskosität der erhaltenen Produkte können nach dieser Patentschrift geringe Mengen an methylolierbaren Verbindungen, wie z. B. Harnstoff u. a., der Reaktionslösung zugesetzt werden. Es ist jedoch nicht bekannt, die Methylolbildung zur Unterdrückung der Disproportionierung des Formaldehyds auszunutzen. Der Zusatz größerer Harnstoffmengen wäre für die in der Patentschrift DE-OS 2.738.512 aufge-

fürten Anwendungsgebiete, wie nichtionische oberflächenaktive Netzmittel, Gefrierschutzmittel und Ausgangskomponente für Kunststoffe unzweckmäßig, da sie den Reinigungsprozeß erschweren würden.

Ebenso ist die Anwendung der gereinigten bzw. ungereinigten Formoseprodukte als Konditionierungsmittel bisher nicht beschrieben.

Nach US-PS 3.195.399 ist bekannt, daß Zuckerlösungen zur Verbesserung der Freifließfähigkeit von Harnstoff geeignet sind. Die Anwendung von Sucrose oder Raffinose ist jedoch unökonomisch. In der DD-PS 146.281 wird ein Reaktionsprodukt aus Harnstoff, Formaldehyd, Hexamethylentetramin und Wasser als Konditionierungsmittel für ammonium- und nitrathaltige Düngemittel beschrieben. Dieses Konditionierungsmittel verbessert die Freifließfähigkeit jedoch nicht im gewünschten Maße.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die Reaktion bei der Selbstkondensation des Formaldehyds so zu lenken, daß Produkte mit einem minimalen Gehalt an freiem Formaldehyd entstehen, die bei sehr geringem Wassergehalt flüssig und ohne zusätzliche Reinigung als Konditionierungsmittel einsetzbar sind.

Darlegung des Wesens der Erfindung

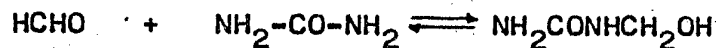
Trotz vieler Vorschläge zur Umwandlung von Formaldehyd in Hydroxyaldehyde oder -ketone erscheinen die Verfahren bisher technisch kaum realisierbar, da sie zu viel Aufwand erfordern. Neben der Verwendung von z. T. toxischen Katalysatoren, wie z. B. Thallium- oder Bleiverbindungen ist von Nachteil, daß die handelsüblichen Formalinlösungen verdünnt werden müssen, wobei als Verdünnungsmittel Wasser, Alkohole oder Formose selbst

vorgeschlagen werden.

Der zu lösende technische Widerspruch besteht also darin, daß entweder mit verdünnten Lösungen gearbeitet werden muß, was eine geringe Reaktionsgeschwindigkeit zur Folge hat, aber die Ausbeuteverluste in Grenzen hält, oder man arbeitet mit solchen Katalysatoren, die zwar die CANNIZARRO-Reaktion minimiert, aber die dann in einem weiteren Verfahrensschritt wieder entfernt werden müssen.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Selbstkondensation des Formaldehyds unter Verwendung konzentrierten, handelsüblicher Formalinlösungen durchzuführen, ohne daß große Ausbeuteminderungen durch die Disproportionierung des Formaldehyds eintreten.

Die Aufgabe der Erfindung wurde dadurch gelöst, daß die Selbstkondensation des Formaldehyds in Gegenwart von Harnstoffmethyloolverbindungen oder Harnstoffmethyloolverbindungen und Hexamethylentetramin durchgeführt wird. Formaldehyd reagiert mit Harnstoff primär unter Bildung von Monomethylolharnstoff.



Es handelt sich um eine bimolekulare, vollständig reversible Reaktion, die in Abhängigkeit vom pH-Wert und der Reaktionstemperatur immer einen bestimmten Formaldehydgehalt in der Lösung gewährleistet (G.A. CROWE jr. u. C.C. LYNCH, Jr. Am. Chem. Soc. 71 (1949) S. 3731). Ähnliche Verhältnisse liegen bei der Umsetzung von Formaldehyd mit Monomethylolharnstoff, wobei Dimethylolharnstoff entsteht, und bei der Umsetzung von Formaldehyd mit Ammoniak, die zum Hexamethylentetramin führt, vor. Die Konzentration an ungebundenem Formaldehyd ist durch diese Reaktionen gering aber ausreichend, damit die Selbstkondensation des Formaldehyds in Anwesenheit von Katalysatoren mit der erforderlichen Geschwindigkeit

abläuft. Als Katalysatoren sind das Oxid und Hydroxid des Calciums geeignet, aber auch Calciumsalze, wenn durch Zusatz von Basen, wie z. B. Natrium- und Kaliumhydroxid oder Ammoniak gewährleistet ist, daß die Reaktion im alkalischen Bereich abläuft. Das Ammoniak erfüllt dabei eine Doppelfunktion, einmal trägt es zur Verminderung des Gehaltes an freiem Formaldehyd bei und zum anderen stabilisiert es durch die Bildung des Hexamethylentetramins den pH-Wert im gewünschten Bereich.

Der pH-Wert soll erfindungsgemäß zwischen 7 und 12 liegen; er darf durch die im geringen Umfang ablaufende CANNIZARRO-Reaktion nicht unter 7 fallen, da ansonsten in stärkerem Maße unlösliche Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte entstehen. Ein bestimmter Anteil an wasserunlöslichen Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukten ist jedoch für die Anwendung als Konditionierungsmittel erwünscht, da sie Unebenheiten und Risse der Düngergranalienoberfläche zusetzen und so die Ausbildung eines stabilen Flüssigfilmes auf der Oberfläche der Granalien gewährleisten.

Das Molverhältnis Formaldehyd zu Harnstoff ist erfindungsgemäß 1 zu 0,2 bis 1,0 und das Molverhältnis Formaldehyd zu Ammoniak soll 1 zu 0 bis 0,5 betragen.

Der Formaldehyd wird vorzugsweise in Form einer 30 - 40%igen wäßrigen Lösung eingesetzt, er kann aber auch ganz oder teilweise in Form von Paraformaldehyd verwendet werden. Das Ammoniak kann in gasförmigem, flüssigem oder gelöstem Zustand eingesetzt werden.

Bei Einsatz von 30 bis 40%igem Formalin ist es zweckmäßig, die Reaktionsprodukte im Vakuum auf den gewünschten Wassergehalt bzw. die gewünschte Viskosität aufzukonzentrieren. Die Viskosität sollte dabei so gewählt werden, daß ungelöste Katalysatorenanteile bzw. unlösliche Harnstoff-Formaldehydprodukte sich leicht und stabil suspendieren lassen. Die Harnstoffmethylolbildung

muß nicht unmittelbar vor oder während der Selbstkondensationsreaktion des Formaldehyds erfolgen. Mono- und Dimethylolharnstoff sowie Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensate können in Gegenwart der erwähnten Katalysatoren und bei Anwesenheit einer geringen Wassermenge ebenfalls zur Selbstkondensation von Formaldehyd verwendet werden. Es resultieren auch flüssige Produkte mit sehr geringem Wassergehalt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich bei Reaktionstemperaturen von 353 - 373 K und Reaktionszeiten von 1 bis 3 Stunden 40 - 80 % des Formaldehyds zu Hydroxyaldehyden und -ketonen umwandeln. Reaktionstemperaturen unter 353 K bedingen entsprechend längere Reaktionszeiten.

Die erhaltenen Produkte sind flüssig, leicht braun gefärbt, riechen angenehm und weisen einen Gehalt an freiem Formaldehyd unter 0,05 Ma.-% auf. Sie sind ohne Reinigung als Konditionierungsmittel für ammonium- und nitrathaltige Düngemittel verwendbar.

Die Erfindung soll an nachfolgenden Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Zu 300 Ma.-Teilen Formalin (30%ig), das mit 5 n Natronlauge auf einen pH-Wert von 8 eingestellt wird, werden unter Rühren 72 Ma.-Teile Harnstoff und 2,5 Ma.-Teile Calciumhydroxid gegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung auf 368 K erhitzt und nach einer Stunde mit 18 Ma.-Teilen Harnstoff versetzt. Nach einer Erhitzungszeit von insgesamt 2,5 Stunden werden bei 8,0 kPa 176 Ma.-Teile Wasser abdestilliert. Es resultiert ein braungelbes Produkt mit einer Viskosität von 290 mPa.s, einem Gehalt an freiem Formaldehyd von 0,01 Ma.-% und einem Gehalt an gebundenem Formaldehyd von 10 Ma.-%.

was etwa einer 76%igen Umwandlung des eingesetzten Formaldehyds in Hydroxyaldehyde und -ketone entspricht.

Beispiel 2

Zu 300 Ma.-Teilen Formalin (30%ig), das mit 5 n Natronlauge auf einen pH-Wert von 8 eingestellt wird, werden unter Rühren 72 Ma.-Teile Harnstoff und 2,5 Ma.-Teile Calciumhydroxid gegeben. Anschließend wird die Reaktionslösung auf 370 K erhitzt und nach einer Stunde mit 22 Ma.-Teilen einer 25%igen wäßrigen Ammoniak-Lösung versetzt. Nach einer Erhitzungszeit von insgesamt 2,0 Stunden werden bei 8,0 kPa 175 Ma.-Teile Wasser abdestilliert. Es resultiert ein braungelbes Produkt mit einer Viskosität von 50 mPa·s, einem Gehalt an freiem Formaldehyd von 0,04 Ma.-% und einem Gehalt an gebundenem Formaldehyd von 11 Ma.-%, was etwa einer 73%igen Umwandlung des eingesetzten Formaldehyds zu Hydroxyaldehyden und -ketonen entspricht.

Beispiel 3

28,8 Ma.-Teile Dimethylolharnstoff werden mit 13,2 Ma.-Teilen Calciumchlorid-Hexahydrat und 0,1 Ma.-Teilen 5 n Natronlauge intensiv verrieben und nach Erwärmen auf 333 K mit 12,1 Ma.-Teile einer 25%igen wäßrigen Ammoniak-Lösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend 3 Stunden bei 370 K belassen.

Es resultiert ein braunes Produkt mit einer Viskosität von 312 mPa·s, einem Gehalt an freiem Formaldehyd von 0,02 Ma.-% und einem Gehalt an gebundenem Formaldehyd von 12,8 Ma.-%, was etwa einer 52%igen Umwandlung des eingesetzten Formaldehyds zu Hydroxyaldehyden und -ketonen entspricht.

Beispiel 4

100 Ma.-Teile eines aufkonzentrierten Vorkondensates, das Harnstoff, Formaldehyd und Ammoniak im Molverhält-

nis von 1 : 1 : 0,3 enthält, wird mit 100 Ma.-Teilen Formalin (30%ig) und 2 Ma.-Teilen Calciumhydroxid versetzt und 1 Stunde auf 372 K erhitzt.

Es wird ein braungelbes Produkt erhalten, das eine Viskosität von 5,7 mPa·s und einen Gehalt an freiem Formaldehyd von 0,03 % aufweist. Der Gehalt an gebundenem Formaldehyd beträgt 13,4 %, was einer Umwandlung des Formaldehyds in Hydroxyaldehyde und -ketone von etwa 52 % entspricht.

Beispiel 5

Ein ammoniumnitrathaltiger NPK-Dünger mit einem Gesamt-N-Gehalt von 15 % wurde in einem geschlossenen Umhüllungsaggregat mit 0,2 Ma.-% der Produkte gemäß Beispiel 1 und 2 bzw. 0,2 Ma.-% von einem Vorkondensat aus Harnstoff, Formaldehyd und Ammoniak, das die genannten Stoffe im Molverhältnis von 1 : 1 : 0,3 enthält, behandelt. Der so behandelte Dünger wurde anschließend zur Beurteilung der Freifließfähigkeit bei der Lagerung einem Verbackungstest unterzogen, der Verhärtungsgrad durch Messung der Eindrückkraft eines Nadelgerätes festgestellt und der Antibackwert nach folgender Formel ermittelt

$$\text{Antibackwert in \%} = \left[1 - \frac{\text{Eindrückkraft d. behand. Probe in N}}{\text{Eindrückkraft d. unbehand. Probe in N}} \right] 100$$

Folgende Antibackwerte wurden erreicht:

Behandlungsmittel gemäß Beispiel 1	78 %
Behandlungsmittel gemäß Beispiel 2	46 %
Vorkondensat aus Harnstoff, Formaldehyd und Ammoniak	32 %

Kalkammonsalpeter mit einem Gesamt-N-Gehalt von 24 % wurde in gleicher Weise behandelt, getestet und geprüft. Im Vergleich zur unbehandelten Probe ergaben sich Antibackwerte von 80 %, 72 % und 55 %.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen durch Selbstkondensation des Formaldehyds in Gegenwart von basischen Katalysatoren, dadurch gekennzeichnet, daß der Formaldehyd in wäßriger Lösung vor der Kondensation vollständig oder teilweise mit Harnstoff oder Harnstoff und Ammoniak zu Harnstoffmethylolverbindungen bzw. Hexamethylentetramin umgesetzt wird oder daß wäßriger Monomethylolharnstoff bzw. Dimethylolharnstoff bzw. Harnstoff-Formaldehyd-Vorkondensat zur Kondensation eingesetzt wird.
2. Verfahren zur Herstellung von Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Formaldehyd in Form einer 30 - 40%igen wäßrigen Lösung oder auch teilweise in Form Paraformaldehyd eingesetzt wird.
3. Verfahren zur Herstellung von Hydroxyaldehyden und Hydroxyketonen nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Umsetzung bei einem Molverhältnis Formaldehyd : Harnstoff = 1 : 0,2 - 1,0 und Formaldehyd : Ammoniak = 1 : 0 - 0,5 erfolgt.