

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. August 2001 (02.08.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/55070 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07C 51/09,
51/44, 51/48, B01J 14/00

WAGNER, Gerhard [AT/DE]; Deichstr. 20, 67069 Ludwigshafen (DE). ADRIAN, Till [DE/DE]; Littersheimer Weg 25, 67240 Bobenheim-Roxheim (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/00747

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Bardehle, Pagenberg, Dost, Altenburg, Geissler, Isenbruck, Theodor-Heuss-Anlage 12, 68165 Mannheim (DE).

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Januar 2001 (24.01.2001)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
100 02 790.3 24. Januar 2000 (24.01.2000) DE

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): AUER, Heinz [DE/DE]; Albrecht-Dürer-Str. 12, 68809 Neulussheim (DE). BESSLING, Bernd [DE/US]; 26021 Thorpe Court, Grosse Ille, MI 48138 (US). HAMMER, Hans [DE/DE]; Waldlichtung 42, 68219 Mannheim (DE). HASSE, Hans [DE/DE]; Schlehweg 25a, 67661 Kaiserlautern (DE). SAUER, Friedrich [DE/DE]; Karlbacher Weg 24, 67271 Oberstülzen (DE). VICARI, Maximilian [DE/DE]; Paul-Münch-Str. 6, 67117 Limburgerhof (DE).

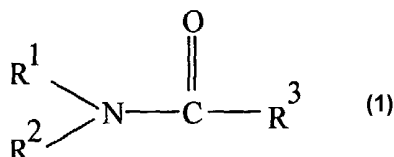
Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: METHOD FOR CLEANING OFF-GAS FLOWS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR REINIGUNG VON ABGASSTRÖMEN



and in which R³ stands for hydrogen or a C₁-C₄-alkyl group.

(57) Abstract: The invention concerns a method for the production of anhydrous or substantially anhydrous formic acid. The method is characterized in that a liquid of general formula (1) that is used as extracting agent is also used as washing liquid for the off-gas produced during implementation of the method, wherein radicals R¹ and R² represent alkyl, cycloalkyl, aryl or aralkyl groups or R¹ and R² together form with the N atom a heterocyclic five or six-membered ring and in which only one of the radicals is an aryl group

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wasserfreier oder weitgehend wasserfreier Ameisensäure. Das Verfahren hat die Besonderheit, dass eine als Extraktionsmittel eingesetzte Flüssigkeit der allgemeinen Formel (I), in der die Reste R¹ und R² Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppen bedeuten oder R¹ und R² gemeinsam zusammen mit dem N-Atom einen heterocyclischen 5- oder 6-Ring ausbilden und in der nur einer der Reste eine Arylgruppe ist und in der R³ für Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe steht, ausserdem als Waschflüssigkeit für in dem Verfahren anfallende Abgas eingesetzt wird.



WO 01/55070 A2

Verfahren zur Reinigung von Abgasströmen

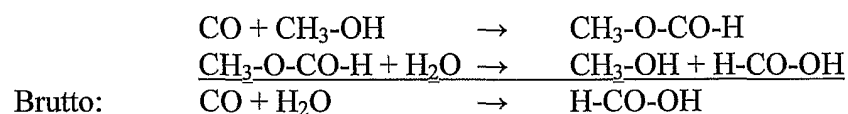
5

Die Erfindung betrifft eine Vorrichtung und ein Verfahren zur Gewinnung von wasserfreier oder weitgehend wasserfreier Ameisensäure und die Verwendung des bei dem
 10 Verfahren eingesetzten Extraktionsmittels.

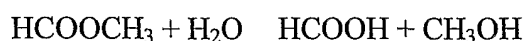
Aus „Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie“, 4. Auflage, Band 7, Seite 365, ist bekannt, Ameisensäure durch Acydolyse von Formamid mit Schwefelsäure herzustellen. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß stöchiometrische Mengen Ammoniumsulfat
 15 als Zwangsanfall erhalten werden.

Ein weitere Möglichkeit zur Herstellung von Ameisensäure besteht in der Hydrolyse von Methylformiat, das aus Methanol und Kohlenmonoxid synthetisiert wird. Dabei liegen die folgenden Gleichungen zugrunde:

20



25 Die in „Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie“, 4. Auflage, Band 7, Seite 366 beschriebene Hydrolyse von Methylformiat



30 hat den Nachteil einer ungünstigen Lage des Hydrolysegleichgewichts. Eine Gleichgewichtsverschiebung durch destillative Entfernung der gewünschten Verfahrensprodukte ist nicht möglich, da Methylformiat (Sdp. 32°C) wesentlich niedriger

- 2 -

als Methanol (Sdp. 65°C) und Ameisensäure (Sdp. 101°C) siedet. Aus der anfallenden wäßrigen Ameisensäurelösung kann wasserfreie Ameisensäure wegen Azeotropbildung mit Wasser nicht ohne weiteres destillativ gewonnen werden. Die Schwierigkeit besteht also darin, aus dem Hydrolysegemisch des Methylformiat wasserfreie Ameisensäure zu gewinnen.

Ein in der EP-B-0 017 866 beschriebenes, die Verfahrensschritte a) bis g) aufweisendes Verfahren ermöglicht ausgehend von Methylformiat die Herstellung wasserfreier Ameisensäure. Dabei erhält man wasserfreie Ameisensäure, falls man

10

- a) Methylformiat der Hydrolyse unterwirft,
- b) vom erhaltenen Hydrolysegemisch Methanol sowie überschüssiges Methylformiat abdestilliert,
- c) das Ameisensäure und Wasser enthaltende Sumpfprodukt der Destillation (b) in einer Flüssig-flüssig-Extraktion mit einem hauptsächlich die Ameisensäure aufnehmenden Extraktionsmittel extrahiert,
- d) die hierbei erhaltene Ameisensäure, Extraktionsmittel und eine Teilmenge des Wassers aufweisende Extraktphase einer Destillation unterwirft,
- e) das bei dieser Destillation erhaltene Wasser und eine Teilmenge der Ameisensäure enthaltende Kopfprodukt in den unteren Teil der Destillationskolonne der Stufe (b) zurückführt,
- f) das vorwiegend Extraktionsmittel und Ameisensäure enthaltende Sumpfprodukt der Destillationsstufe (d) destillativ in wasserfreie Ameisensäure und das Extraktionsmittel auftrennt und
- g) das die Stufe (f) verlassende Extraktionsmittel in den Verfahrensgang zurückführt.

25

Es ist bei diesem Verfahren besonders zweckmäßig,

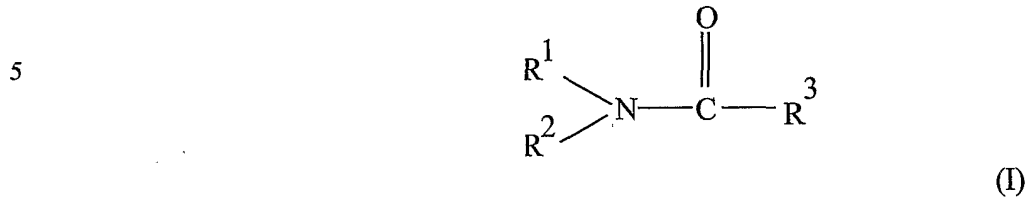
30

- h) die Destillationsschritte (b) und (d) in einer einzigen Kolonne vorzunehmen,
- i) das für die Hydrolyse benötigte Wasser dampfförmig in den unteren Teil der für die Durchführung von Schritt (b) vorgesehenen Kolonne einzubringen,

- 3 -

k) Methylformiat und Wasser bei der Hydrolyse (a) im Molverhältnis 1:2 bis 1:10 einzusetzen und/oder

l) als Extraktionsmittel ein Carbonsäureamid der allgemeinen Formel I



10 einzusetzen, in der die Reste R^1 und R^2 Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppen bedeuten oder R^1 und R^2 gemeinsam zusammen mit dem N-Atom einen heterocyclischen 5- oder 6-Ring ausbilden und daß nur einer der Reste eine Arylgruppe ist und in der R^3 für Wasserstoff oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe steht.

Im folgenden werden die Verfahrensschritte (a) bis (i) des vorstehend beschriebenen, aus der EP-B-0 017 866 bekannten Verfahrens näher erläutert.

15

Verfahrensschritt (a)

Die Hydrolyse wird üblicherweise in einem Temperaturbereich von 80 bis 150°C durchgeführt.

20

Verfahrensschritt (b)

25 Die Destillation des Hydrolysegemisches kann prinzipiell bei beliebigem Druck, bevorzugt 0,5 bis 2 bar, vorgenommen werden. Im allgemeinen empfiehlt sich das Arbeiten unter Normaldruck. In diesem Fall beträgt die Temperatur im Kolonnensumpf etwa 110°C und am Kolonnenkopf etwa 30 bis 40°C. Das Hydrolysegemisch wird zweckmäßigerweise in einem Temperaturbereich von 80 bis 150°C zugegebenen, und das Methanol entnimmt man vorzugsweise flüssig bei Temperaturen von 55 bis 65°C. Eine zufriedenstellende
30 Trennung des Gemisches in Methylformiat sowie Methanol einerseits und die wäßrige Ameisenäure andererseits ist bereits mit einer Destillationskolonne möglich, die 25 theoretischen Böden aufweist (bevorzugt ist eine theoretische Bodenzahl von 35 bis 45).

- 4 -

Die Bauart der für den Verfahrensschritt (b) vorgesehenen Kolonne kann beliebig sein, besonders empfiehlt sich jedoch eine Siebboden- oder Füllkörper-Kolonne.

Verfahrensschritt (c)

5

Die Flüssig-flüssig-Extraktion der Ameisensäure aus ihrer wäßrigen Lösung mittels eines Extraktionsmittels wird vorzugsweise bei Normaldruck und bei Temperaturen von 60 bis 120, insbesondere 70 bis 90°C im Gegenstrom vorgenommen. Je nach Art des Extraktionsmittels benötigt man in der Regel Extraktionseinrichtungen mit 1 bis 12
10 theoretischen Trennstufen. Geeignete Extraktionseinrichtungen dafür sind insbesondere Flüssig-flüssig-Extraktionskolonnen. In den meisten Fällen erzielt man mit 4 bis 6 theoretischen Trennstufen befriedigende Ergebnisse.

Die Wahl des Extraktionsmittels ist nicht beschränkt. Als Extraktionsmittel besonders
15 geeignet sind Carbonsäureamide der vorstehend genannten allgemeinen Formel I. Derartige Extraktionsmittel sind vor allem N-Di-n-butylformamid sowie außerdem N-Di-n-butylacetamid, N-Methyl-N-2-heptylformamid, N-n-Butyl-N-2-ethylhexylformamid, N-n-Butyl-N-cyclohexylformamid und N-Ethylformanilid sowie Gemische dieser Verbindungen. Weitere geeignete Extraktionsmittel sind u.a. Diisopropylether,
20 Methylisobutylketon, Ethylacetat, Tributylphosphat und Butandiolformiat.

Verfahrensschritt (d)

Die Extraktphase wird in einer entsprechenden Destillationseinrichtung destillativ in eine
25 Flüssigphase, die in der Regel vorwiegend Ameisensäure und Extraktionsmittel aufweist, sowie eine vorwiegend Wasser und geringe Mengen Ameisensäure aufweisende Dampfphase getrennt. Es handelt sich dabei um eine Extraktivdestillation. Die Sumpftemperatur beträgt vorzugsweise 140 bis 180°C. Ein ausreichender Trenneffekt wird in der Regel ab 5 theoretischen Böden erzielt.

30

Verfahrensschritt (e)

Die Rückführung des Ameisensäure-Wassergemischs erfolgt in der Regel dampfförmig.

5 Verfahrensschritte (f) und (g)

Die Destillationseinrichtung (meist als Kolonne ausgebildet) zur Durchführung der Stufe (f) wird zweckmäßigerweise unter vermindertem Druck – etwa 50 bis 300 mbar und entsprechend niedrigen Kopftemperaturen - etwa 30 bis 60°C, betrieben.

10

Verfahrensschritt (h)

Diese Variante des Verfahrens betrifft die Schritte (b) und (d). Die Destillationseinrichtungen zur Durchführung der Stufen b) und d) werden in einer
15 Gesamtdestillationseinrichtung angeordnet. Die Destillationseinrichtungen sind dabei in der Regel als Kolonnen ausgebildet.

Verfahrensschritt (i)

20 In diesem Schritt wird für die Hydrolyse benötigtes Wasser in Form von Wasserdampf bereitgestellt.

In dem Verfahren werden insbesondere an den Köpfen der vorhandenen Destillationskolonnen Abgasströme freigesetzt. Diese werden in der Regel über
25 Kondensatoren geleitet, wobei kondensierbare Komponenten auskondensiert und anschließend in das Verfahren zurückgeführt werden. Die an den Kondensatoren nicht auskondensierten, in der Gasphase verbliebenen Komponenten werden als Abgas verworfen bzw. werden der Abgasverbrennung zugeführt. Die Abgasverbrennung ist kostspielig. Außerdem sind in dem Abgasstrom in der Regel noch Wertstoffe,
30 insbesondere Methylformiat, Methanol und/oder Ameisensäure enthalten. Die Verbrennung dieser Wertstoffe verringert die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Die Ausschleusung von Abgasströmen, die in der Regel neben den vorstehend genannten

- 6 -

Wertstoffen noch Inertgase, zum Beispiel Kohlenmonoxid, enthalten, ist aber notwendig, da sich anderenfalls Inertgase in dem Verfahren anreichern würden und die Funktion der Kondensatoren unmöglich wäre.

5 Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein Verfahren hervorzubringen, bei dem Abgasströme aus dem Verfahren ausgeschleust werden, jedoch die Wertstoffverluste und Entsorgungskosten minimiert werden. Wesentlich ist, daß das Verfahren wirtschaftlich durchführbar ist.

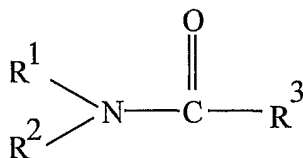
10 Die Lösung dieser Aufgabe geht aus von dem Verfahren zur Gewinnung von wasserfreier oder weitgehend wasserfreier Ameisensäure, bei dem man,

i) Methylformiat der Hydrolyse unterwirft,

15 ii) vom erhaltenen Hydrolysegemisch Methanol sowie überschüssiges Methylformiat abdestilliert,

iii) das Ameisensäure und Wasser enthaltende Sumpfprodukt der Destillation ii) in einer Flüssig-flüssig-Extraktion mit einem hauptsächlich die Ameisensäure aufnehmenden Extraktionsmittel extrahiert und dabei als Extraktionsmittel ein Carbonsäureamid der allgemeinen Formel I

20



(I)

25 einsetzt, in der die Reste R^1 und R^2 Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppen bedeuten oder R_1 und R^2 gemeinsam zusammen mit dem N-Atom einen heterocyclischen 5- oder 6-Ring ausbilden und in der nur einer der Reste eine Arylgruppe ist und in der R^3 für Wasserstoff oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe steht.

30 iv) die hierbei erhaltene, Ameisensäure, Extraktionsmittel und eine Teilmenge des Wassers aufweisende Extraktphase einer Destillation unterwirft,

- 7 -

- v) das bei dieser Destillation erhaltene, Wasser und eine Teilmenge der Ameisensäure enthaltende Kopfprodukt in den unteren Teil der Destillationseinrichtung der Stufe ii) zurückführt,
- vi) das vorwiegend Extraktionsmittel und Ameisensäure enthaltende Sumpfprodukt der Destillationsstufe iv) destillativ in wasserfreie oder weitgehend wasserfreie Ameisensäure und das Extraktionsmittel auftrennt und
- vii) das die Stufe vi) verlassende Extraktionsmittel in den Verfahrensgang zurückführt.

Das erfindungsgemäße Verfahren ist dann dadurch gekennzeichnet, daß man in dem Prozeß anfallende, Methylformiat und/oder Methanol und/oder Ameisensäure enthaltende gasförmige Abgasströme vor dem Ausschleusen aus dem Prozeß mit dem eingesetzten Extraktionsmittel wäscht, wobei sich Methylformiat und/oder Methanol und/oder Ameisensäure in dem Extraktionsmittel lösen und das mit Methylformiat und/oder Methanol und/oder Ameisensäure beladene Extraktionsmittel wieder in den Prozeß zurückgeführt wird.

In dem Verfahren können ein oder mehrere Abgasströme mit dem Extraktionsmittel gewaschen werden. Vorteilhaft ist es, Abgasströme zu vereinigen und anschließend der Wäsche zu unterziehen. Es können jedoch auch in die für die Abgaswäsche vorgesehene Abgaswascheinrichtung mehrere Abgasströme eingeführt werden.

Die mit Extraktionsmittel ausgewaschenen Abgasströme können vorteilhafterweise ohne anschließende Abgasverbrennung entsorgt werden. Dies erspart erhebliche Kosten. Auch durch die Rückführung der Wertstoffe, insbesondere Methylformiat und/oder Methanol und/oder Ameisensäure können erhebliche Kosten eingespart werden. Wesentlich ist es, daß das zur Wäsche eingesetzte Lösungsmittel gleichzeitig als Extraktionsmittel für die Ameisensäure und als Waschflüssigkeit für das Abgas eingesetzt wird – für die Durchführung der Abgaswäsche muß somit kein weiterer zusätzlicher Hilfsstoff in den Prozeß eingeführt werden. Dies ist von erheblicher wirtschaftlicher Bedeutung.

Die für das Verfahren eingesetzten Extraktionsmittel sind relativ schwerflüchtig und können somit nicht von dem zu reinigenden Abgasstrom ausgestrippt werden.

Als Extraktionsmittel werden bevorzugt N,N-Di-n-butylformamid, N,N-Di-n-butylacetamid, N-Methyl-N-2-heptylformamid, N-n-Butyl-N-2-ethylhexylformamid, N-n-Butyl-N-cyclohexylformamid und/oder N-Ethylformanilid eingesetzt. Es besteht sowohl
5 die Möglichkeit nur ein Extraktionsmittel als auch ein Gemisch, das mehrere Extraktionsmittel enthält, einzusetzen. Das zur Wäsche eingesetzte Extraktionsmittel kann neben dem „eigentlichen Extraktionsmittel“ auch noch andere Komponenten enthalten, insbesondere Ameisensäure. Das Extraktionsmittel wird der Abgaswascheinrichtung meist mit einer Temperatur zwischen 10 und 60°C, insbesondere zwischen 20 und 50°C,
10 zugeführt.

In der Regel fallen die mit dem eingesetzten Extraktionsmittel gewaschenen Abgasströme
in Schritt ii) und/oder Schritt vi) des erfindungsgemäßen Verfahrens an. Dabei werden die
Abgasströme in der Regel am Kopf der entsprechenden Destillationskolonnen entnommen
15 und Kondensatoren zugeführt. Vor der Wäsche werden dann entsprechend in dem Abgasstrom enthaltene kondensierbare Komponenten durch Kondensation teilweise aus den Abgasströmen entfernt. Die auskondensierten Komponenten werden dann in der Regel in das Verfahren zurückgeführt, während das von den auskondensierten Komponenten befreite Abgas der Wäsche zugeführt wird. Unter kondensierbaren Komponenten sollen in
20 diesem Zusammenhang Komponenten verstanden werden wie Methanol, Ameisensäure oder Methylformiat, die sich bei 0°C und Atmosphärendruck auskondensieren lassen – Inertgase wie Stickstoff oder Kohlenmonoxid sollen als nichtkondensierbare Komponenten angesehen werden, da diese vollständig im Abgasstrom verbleiben. Hingegen werden kondensierbare Komponenten in der Regel nur teilweise kondensiert. Die nicht
25 kondensierten Anteile gelangen in den Abgasstrom, der mit dem Extraktionsmittel gewaschen wird.

Das nach der Wäsche mit Methylformiat und/oder Methanol und/oder Ameisensäure beladene Extraktionsmittel wird meist in Schritt iii) und/oder Schritt iv) wieder in den
30 Prozeß zurückgeführt – dies entspricht in der Regel der Rückführung in die Extraktionseinrichtung und/oder in die Destillationseinrichtung zur Durchführung der Stufe vi).

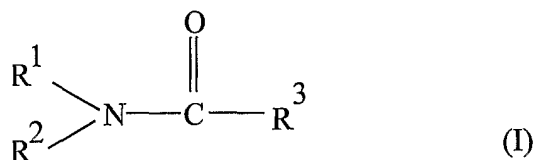
In der Regel wird das zur Wäsche eingesetzte Extraktionsmittel als Teilstrom dem die Stufe vi) verlassenden Extraktionsmittel und/oder der die Stufe iii) verlassenden, im wesentlichen Ameisensäure und Extraktionsmittel enthaltenden Extraktphase, entnommen.

5

Die Wäsche des Abgases mit dem Extraktionsmittel erfolgt in der Regel in einer Abgaswascheinrichtung.

Die Erfindung betrifft außerdem die Verwendung eines Carbonsäureamids der allgemeinen

10 Formel I



15 in der die Reste R¹ und R² Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppen bedeuten oder R¹ und R² gemeinsam zusammen mit dem N-Atom einen heterocyclischen 5- oder 6-Ring ausbilden und in der nur einer der Reste eine Arylgruppe ist und in der R³ für Wasserstoff oder eine C₁-C₄-Alkylgruppe steht, in dem vorstehend beschriebenen Verfahren als Extraktionsmittel für die Flüssig-flüssig-Extraktion von Ameisensäure und als
20 Waschflüssigkeit für Methylformiat und/oder Methanol und/oder Ameisensäure enthaltende gasförmige Abgasströme.

Erfindungsgemäß wird auch eine Vorrichtung zur Durchführung des vorstehend erläuterten Verfahrens bereitgestellt. Diese enthält

25

- α) einen Synthesereaktor,
- β) einen Hydrolysereaktor,
- χ) eine Destillationseinrichtung zur Durchführung der Stufe ii),
- δ) eine Destillationseinrichtung zur Durchführung der Stufe iv),
- 30 ε) eine Extraktionseinrichtung,
- φ) eine Destillationseinrichtung zur Durchführung der Stufe vi) und



- 10 -

γ) eine Abgaswascheinrichtung.

Als Synthesereaktor soll eine Einrichtung verstanden werden, in der einerseits die Synthese von Methylformiat erfolgt (meist in einem entsprechenden Reaktor) und in der gegebenenfalls andererseits noch eine Trennung des erhaltenen Synthesegemischs (meist in einer dem Reaktor nachgeschalteten Destillationseinrichtung) durchgeführt wird. Als Hydrolysereaktor können beliebige Reaktoren eingesetzt werden, mit der die Hydrolyse von Methylformiat durchgeführt werden kann. Als Destillationseinrichtungen kommen insbesondere Destillationskolonnen in Frage. Für die Extraktion der Ameisensäure wird insbesondere eine Extraktionseinrichtung eingesetzt, die als Flüssig-flüssig-Extraktionskolonne ausgebildet ist. Für die Durchführung der Abgaswäsche wird in der Regel eine Abgaswascheinrichtung eingesetzt, welche bevorzugt als Waschkolonne ausgestaltet ist. Diese enthält meist 3 bis 20, insbesondere 4 bis 10, theoretische Trennstufen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die Destillationseinrichtung zur Durchführung der Stufe ii) und die Destillationseinrichtung zur Durchführung der Stufe iv) in einer einzigen Destillationseinrichtung angeordnet. Letzere ist in der Regel als Destillationskolonne ausgebildet.

20

Die anliegende Zeichnung zeigt

in Figur 1 und in Figur 2 Schemata von Anlagen zur Durchführung des Verfahrens nach dem Stand der Technik sowie

25

in Figur 3 und in Figur 4 Schemata von Anlagen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Die mit Pfeilen gekennzeichneten Ströme sind zum Teil mit Bezugszeichen versehen. Diese geben die in diesen Strömen enthaltenen Komponenten an, die darin in der Regel den größten Anteil aufweisen. Da die Anteile der Komponenten in den Strömen variieren können, dienen diese Bezugszeichen nur als Richtwerte. Dabei bedeuten 21 Methylformiat, 22 Wasser, 23 Ameisensäure, 24 Methanol, 25 Extraktionsmittel und 27 Kohlenmonoxid.

Den Anlagen zur Durchführung des Verfahrens nach dem Stand der Technik (Fig. 1, Fig. 2) und den Anlagen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (Fig. 3, Fig. 4) ist gemeinsam, daß diese einen Synthesereaktor 6, einen Hydrolysereaktor 1, eine Destillationseinrichtung 2 zur Durchführung der Stufe ii), eine Destillationseinrichtung 4 zur Durchführung der Stufe iv), eine Extraktionseinrichtung 3 zur Durchführung der Stufe iii) und eine Destillationseinrichtung 5 zur Durchführung der Stufe vi) aufweisen. Dabei können die Destillationseinrichtungen 2; 4 in einer einzigen Destillationseinrichtung 7 angeordnet sein.

Im Gegensatz zu den in Fig. 1 und Fig. 2 aufgezeigten Anlagen weisen die in Fig. 3 und Fig. 4 dargestellten Anlagen zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eine Vakuumpumpe 8, eine Gaswascheinrichtung 9 und eine Leitung 13 für die Zuführung von Extraktionsmittel in die Gaswascheinrichtung 9 auf. Bei den Anlagen gemäß dem Stand der Technik (Fig. 1, Fig. 2) verläßt das Abgas den Prozeß über eine Leitung 12, welche hinter Kondensatoren angeordnet ist. Im Gegensatz dazu ist bei den Anlagen gemäß der Erfindung (Fig. 3, Fig. 4) die Leitung 12, durch die Abgas aus dem Verfahren ausgeschleust wird, der Abgaswascheinrichtung 9 nachgeschaltet.

Im folgenden soll die Erfindung anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert werden.

Beispiel

Dem Beispiel liegt ein erfindungsgemäßes Verfahren zugrunde, das in einer Anlage durchgeführt wird, die schematisch in Fig. 4 aufgezeigt ist. In der Anlage werden kontinuierlich 5,3 kg/h wäßrige Ameisensäure hergestellt. Dabei fallen 94,7 l/h Abgas an, welches in einer Abgaswascheinrichtung 9 mit 1,1 kg/h des Extraktionsmittels N,N-Di-n-Butylformamid von kondensierbaren Komponenten (Ameisensäure, Methylformiat, Methanol) befreit wird. Die als Abgaswascheinrichtung eingesetzte Laborkolonne weist einen Durchmesser von 30 mm auf und ist mit 30 Glockenböden ausgestattet.

Die Ergebnisse des Versuchs sind in der nachstehenden Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

	Ameisen- säure	Abgas (ungereinigt)	Abgas (gereinigt)	Extraktions- mittel (unbeladen)	Extraktions- mittel (beladen)
Anfall pro Zeiteinheit kg/h	5,300	0,176	0,082	1,113	1,207
Wasser Zusammensetzung Gew.-%	5,7	0	0	0	0
Extraktionsmittel Zusammensetzung Gew.-%	0	0	0	99,1	91,4
Ameisensäure Zusammensetzung Gew.-%	94,3	3,9	0	0,9	1,4
Methylformiat Zusammensetzung Gew.-%	0	49,4	1,8	--	7,1
Methanol Zusammensetzung Gew.-%	0	1,1	0	--	0,2
Inertgas Zusammensetzung Gew.-%	0	45,6	98,2	--	0
Temperatur °C	--	47	31	30	46

- 5 Die Versuchsergebnisse zeigen, daß das Abgas nach der Wäsche weitgehend von den Wertstoffen Ameisensäure, Methylformiat und Methanol befreit ist. Das gereinigte Abgas enthält nur noch 1,8 Gew.-% Wertstoffe, während das ungereinigte Abgas insgesamt 54, 4 Gew.-% Wertstoffe enthält. Es zeigt sich, daß sich das eingesetzte Extraktionsmittel N,N-Di-n-Butylformamid als Waschflüssigkeit für die in dem Verfahren freigesetzten Abgase
- 10 eignet.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von wasserfreier oder weitgehend wasserfreier Ameisensäure bei dem man,

- 5
- i) Methylformiat der Hydrolyse unterwirft,
 - ii) vom erhaltenen Hydrolysegemisch Methanol sowie überschüssiges Methylformiat abdestilliert,
 - 10 iii) das Ameisensäure und Wasser enthaltende Sumpfprodukt der Destillation ii) in einer Flüssig-flüssig-Extraktion mit einem hauptsächlich die Ameisensäure aufnehmenden Extraktionsmittel extrahiert und dabei als Extraktionsmittel ein Carbonsäureamid der allgemeinen Formel I



einsetzt, in der die Reste R^1 und R^2 Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppen bedeuten oder R^1 und R^2 gemeinsam zusammen mit dem N-Atom einen heterocyclischen 5- oder 6-Ring ausbilden und in der nur einer der Reste eine Arylgruppe ist und in der R^3 für Wasserstoff oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe steht.

- 20
- iv) die hierbei erhaltene, Ameisensäure, Extraktionsmittel und eine Teilmenge des Wassers aufweisende Extraktphase einer Destillation unterwirft,
 - 25 v) das bei dieser Destillation erhaltene, Wasser und eine Teilmenge der Ameisensäure enthaltende Kopfprodukt in den unteren Teil der Destillationskolonne der Stufe ii) zurückführt,
 - 30 vi) das vorwiegend Extraktionsmittel und Ameisensäure enthaltende Sumpfprodukt der Destillationsstufe iv) destillativ in wasserfreie bzw. weitgehend wasserfreie Ameisensäure und das Extraktionsmittel auftrennt und

- 14 -

vii) das die Stufe vi) verlassende Extraktionsmittel in den Verfahrensgang zurückführt,

dadurch gekennzeichnet, daß man in dem Prozeß anfallende, Methylformiat und/oder Methanol und/oder Ameisensäure enthaltende gasförmige Abgasströme vor dem Ausschleusen aus dem Prozeß mit dem eingesetzten Extraktionsmittel wäscht, wobei sich Methylformiat und/oder Methanol und/oder Ameisensäure in dem Extraktionsmittel lösen und das mit Methylformiat und/oder Methanol und/oder Ameisensäure beladene Extraktionsmittel wieder in den Prozeß zurückgeführt wird.

10

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Extraktionsmittel N,N-Di-n-butylformamid, N,N-Di-n-butylacetamid, N-Methyl-N-2-heptylformamid, N-n-Butyl-N-2-ethylhexylformamid, N-n-Butyl-N-cyclohexylformamid und/oder N-Ethylformanilid eingesetzt wird.

15

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das mit Methylformiat und/oder Methanol und/oder Ameisensäure beladene Extraktionsmittel in Schritt iii) und/oder Schritt iv) wieder in den Prozeß zurückgeführt wird.

20

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die mit dem eingesetzten Extraktionsmittel gewaschenen Abgasströme in Schritt ii) und/oder Schritt vi) anfallen und vor der Wäsche kondensierbare Komponenten durch Kondensation aus den Abgasströmen entfernt werden.

25

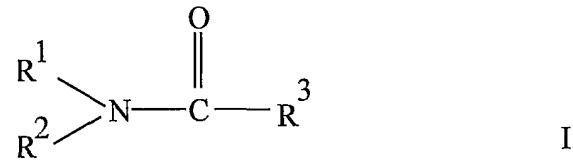
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das zur Wäsche eingesetzte Extraktionsmittel als Teilstrom dem die Stufe vi) verlassenden Extraktionsmittel und/oder der die Stufe iii) verlassenden, im wesentlichen Ameisensäure und Extraktionsmittel enthaltenden Extraktphase, entnommen wird.

30

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Destillationsschritte ii) und iv) in einer einzigen Destillationseinrichtung durchgeführt werden.

7. Verwendung eines Carbonsäureamids der allgemeinen Formel I

5



10 in der die Reste R^1 und R^2 Alkyl-, Cycloalkyl-, Aryl- oder Aralkylgruppen bedeuten oder R^1 und R^2 gemeinsam zusammen mit dem N-Atom einen heterocyclischen 5- oder 6-Ring ausbilden und daß nur einer der Reste eine Arylgruppe ist und in der R^3 für Wasserstoff oder eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe steht, in dem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6 als Extraktionsmittel für die Flüssig-flüssig-Extraktion von Ameisensäure und als Waschflüssigkeit für Methylformiat und/oder Methanol und/oder Ameisensäure enthaltende gasförmige Abgasströme.

15

8. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens gemäß eines der Ansprüche 1 bis 6, enthaltend

- 20 α) einen Synthesereaktor (6),
 β) einen Hydrolysereaktor (1),
 χ) eine Destillationseinrichtung (2) zur Durchführung der Stufe ii),
 δ) eine Destillationseinrichtung (4) zur Durchführung der Stufe iv),
 ϵ) eine Extraktionseinrichtung (3),
 ϕ) eine Destillationseinrichtung (5) zur Durchführung der Stufe vi) und
25 γ) eine Abgaswascheinrichtung (9).

9. Vorrichtung nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Destillationseinrichtung (2) zur Durchführung der Stufe ii) und die Destillationseinrichtung (4) zur Durchführung der Stufe iv) in einer einzigen Destillationseinrichtung (7) angeordnet sind.

30

FIG. 1

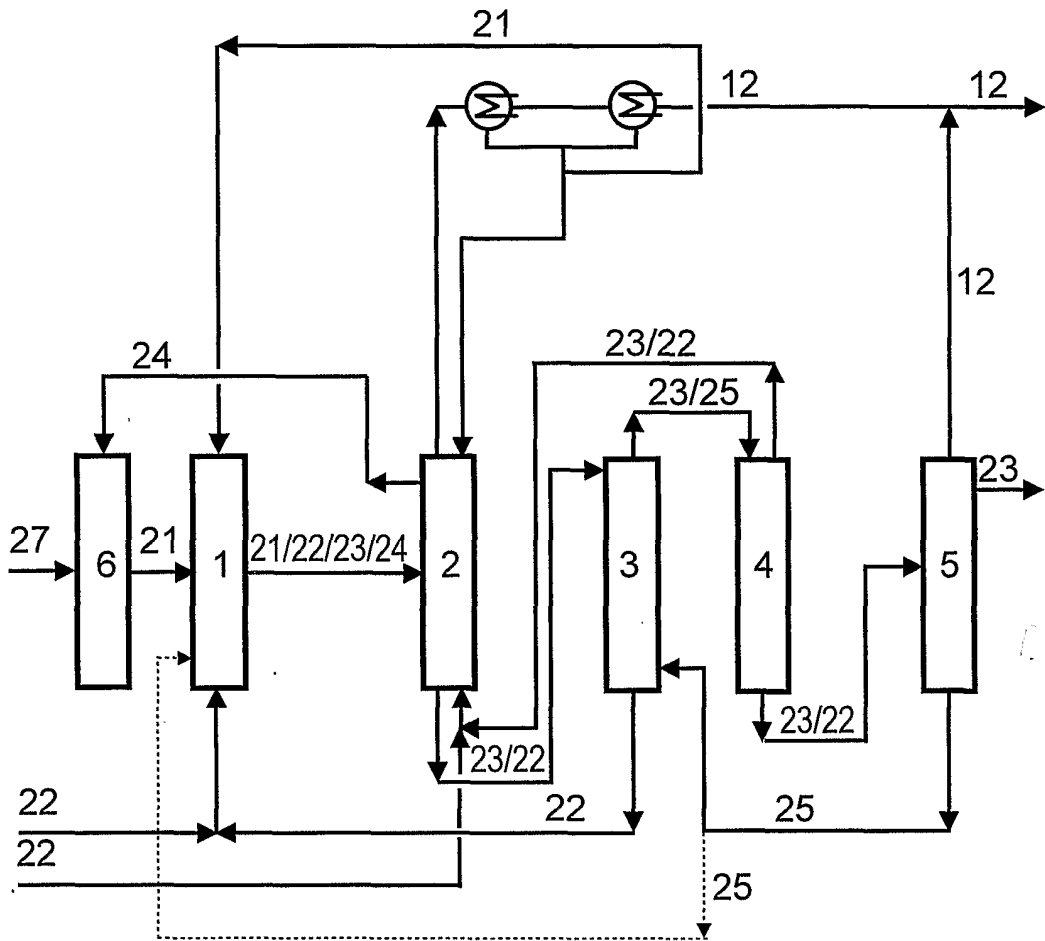


FIG.2

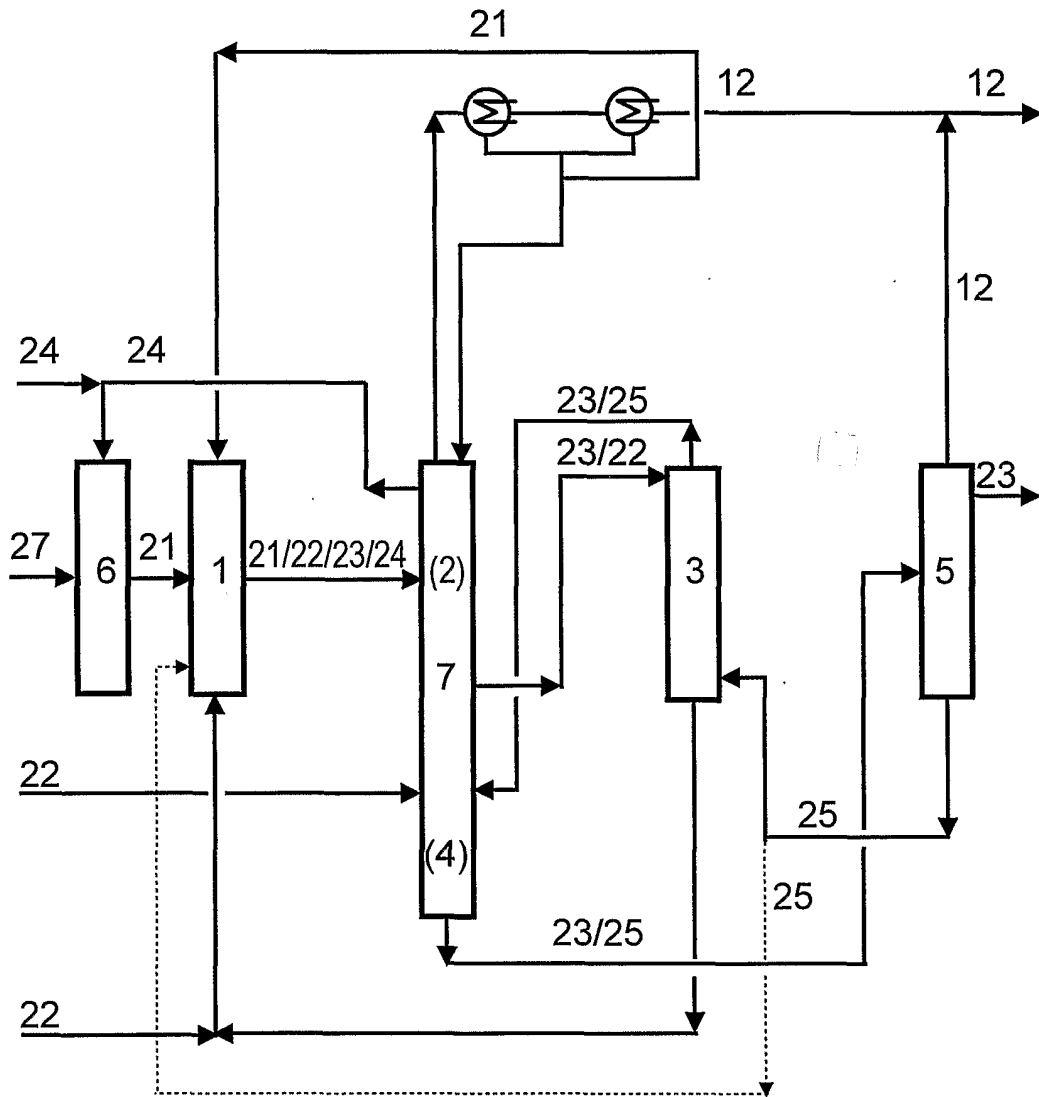


FIG.3

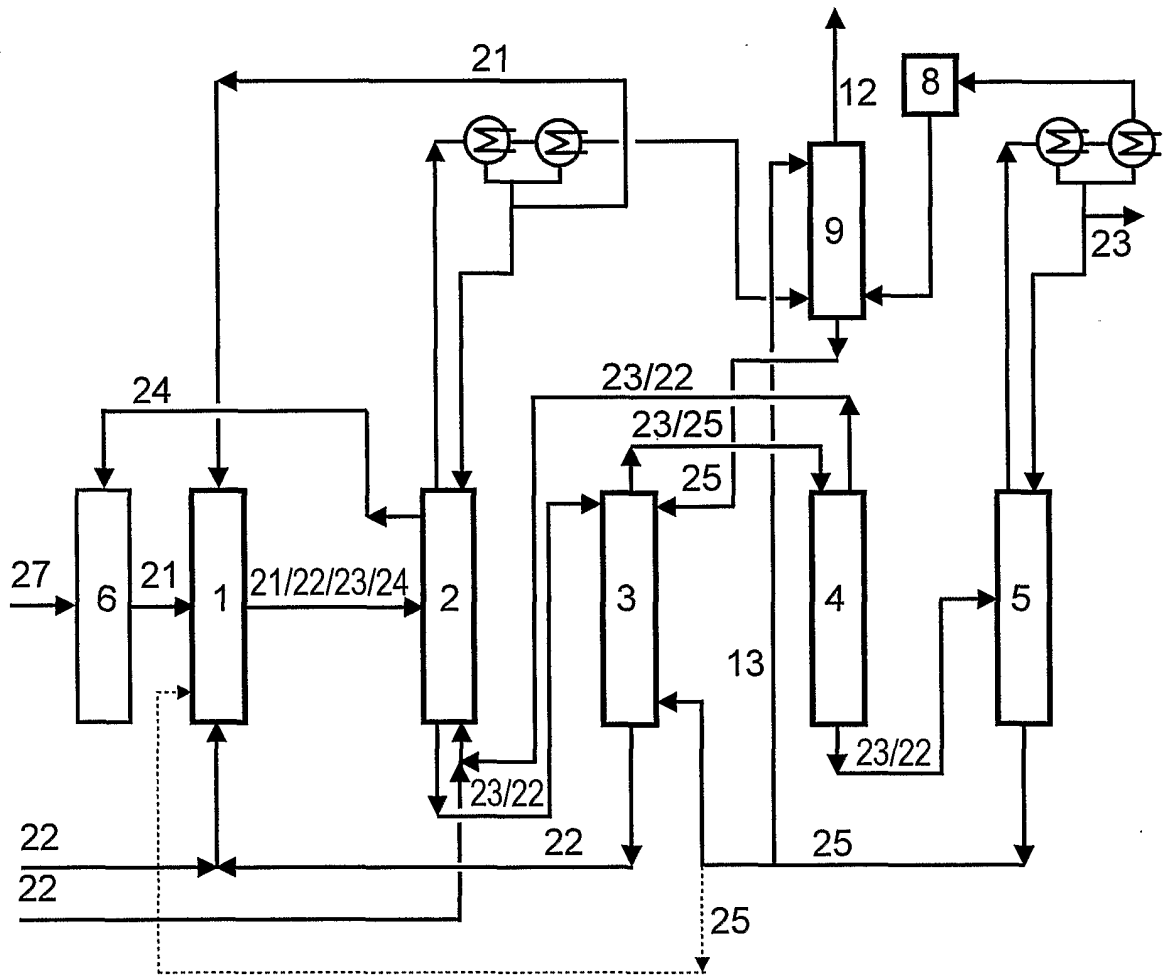


FIG.4

