



SUOMI-FINLAND

(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(B) (11) KUULUTUSJULKAISU
UTLAGGNINGSSKRIFT

82924

C (17) Patenti 53/02, 51/44
Patent beviljadt 10 03 1981

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

C 07C 53/02, 51/44

(21) Patentihakemus - Patentansökning	841946
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	15.05.84
(24) Alkuperäisyys - Löpsdag	15.05.84
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	01.12.84
(44) Nähtäväsipanon ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.01.91
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	
	31.05.83 DE 3319651 P

(71) Hakija - Sökande

1. BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, BRD, (DE)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Bott, Kaspar, Rieslingweg 4, Wachenheim, BRD, (DE)
2. Kaibel, Gerd, Robert-Bosch-Strasse 4, Lampertheim, BRD, (DE)
3. Hartmann, Horst, Lindenstrasse 45, Boehl-Iggelheim, BRD, (DE)
4. Irnich, Rudolf, In den Hahndornen 2, Bobenheim, BRD, (DE)
5. Buelow, Horst, Max-Slevogt-Strasse 12 d, Frankenthal, BRD, (DE)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Kolster Ab

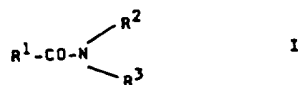
(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä murahaishapon talteenottamiseksi tislaamalla
Förfarande för tillvaratagning av myrsyra genom destillering

(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

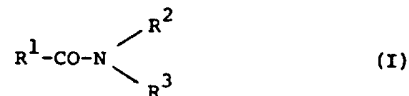
(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö koskee murahaishapon talteenottoa tislaamalla seoksista, jotka sisältävät murahaishappoa ja liuottimia, joilla on yleinen kaava I



jossa R^1 tarkoittaa vetyä, metyyli-, etyyli- tai vinyyliryhmää, ja jossa R^2 ja R^3 tarkoittavat alkyyli-, sykloalkyyli-, aryyli- tai aralkyyli-ryhmiä tai yhdessä 1,4- tai 1,5-alkyyleeniryhmää, joissa kulloinkin on 1-8 C-atomia siten, että R^2 :n ja R^3 :n C-atomien summa on 7-14 ja että vain toinen näistä tähteistä on aryyli-ryhmä, suorttamalla tislaus karboksyylihappoamidin läsnä ollessa, joka kiehuu alempana kuin liuotin I.

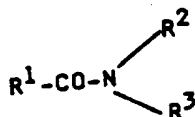
Uppfinningen hänför sig till destillativ utvinning av myrsyra ur blandningar, vilka innehåller myrsyra och lösningsmedel med formeln



vari R^1 står för väte, metyl-, etyl- eller vinylgruppen, och vari R^2 och R^3 betyder alkyl-, cykloalkyl-, aryl- eller aralkylgrupper eller gemensamt bildar en 1,4- eller 1,5-alkylengrupp med i vardera fallet 1-8 C-atomer med villkor att summan av C-atomer i R^2 och R^3 uppgår till 7-14 och att endast den ena av dessa rester kan vara en arylgrupp genom destillation i närvaro av en karbonsyraamid, vilken kokar vid lägre temperatur än lösningsmedlet (I).

Menetelmä muurahaishapon talteenottamiseksi tislamalla

Tämä keksintö koskee parannettua menetelmää muurahaishapon talteenottamiseksi tislamalla sen seoksista liuottimien kanssa, joilla on yleinen kaava I



I

10

jossa R^1 tarkoittaa vetyä, metyyli-, etyyli- tai vinyyli-ryhmää, ja jossa R^2 ja R^3 tarkoittavat alkyyli-, sylkoalkyyli-, aryyli- tai aralkyyli-ryhmiä tai yhdessä 1,4- tai 1,5-alkyleeniryhmää, joissa kulloinkin on 1-8 C-atomia siten, että R^2 :n ja R^3 :n C-atomien summa on 7-14 ja että vain toinen näistä tähteistä on aryyli-ryhmä.

Tällaisia seoksia kertyy tekniikassa, kun muurahaishappoa uutetaan sen vesiliuoksista liuottimilla I, jotta saataisiin tällä tavalla samoin kuin sen jälkeen suoritetun uutosaasin tislauksen avulla vedetöntä tai suurin piirtein vedetöntä happoa (katso DE-A 25 45 658). Vedettömän tai suurin piirtein vedettömän muurahaishapon suurteollista valmistusta varten on näiden yhdisteiden, niiden joukossa ennen kaikkea N-di-n-butyyliformamidin, käyttöä selostettu lisäksi julkaisuissa EP-A 00 12 321 ja 00 17 866.

Kaikille näille menetelmille on yhteistä se, että saadaan liuotinta I ja muurahaishappoa samoin kuin mahdollisesti vielä jonkin verran vettä sisältävä seos, josta happo vast. vesipitoinen happo on tislatta pois.

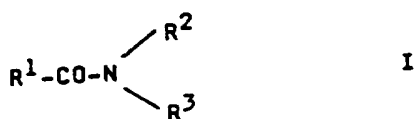
Koska liuottimen I uuttausvaikutus, olipa sitten kysymys neste-neste-uutosta tai uuttotislauksesta, riippuu kuitenkin juuri siitä, että happo sitoutuu aina liuottimen I emäsväkevyyden mukaan enemmän tai vähemmän voimakkaasti suolan tapaisesti liuottimeen I, vaatii näiden yhdisteiden erottaminen hapon pelkän höyrystämisen lisäksi lisää

35

energiaa ja siten tislattavan aineen termistä lisärasitusta. Myöskin silloin, kun tislauksen suoritetaan alipaineessa, jolloin paineen ei tule taloudellisista syistä alittaa 40-60 m-
 baarin abs. painetta, jotta tila-aika-saanto ei muodostu liian vähäiseksi ja jotta tisleen kondensoimiseksi ei tarvitse
 5 kehittää mitään kylmyyttä, ovat kolonnin pohjalämpötilat aina vielä välillä noin 150-170°C haponerottamiseksi täydellisesti liuottimesta I. Näissä lämpötiloissa tapahtuu kuitenkin jo erilaisia ei-toivottuja reaktioita, nimittäin
 10 ennen kaikkea muurahaishapon hajoamista.

Keksinnön lähtökohtana oli sen vuoksi tehtävä muodostaa määritelmän mukaisten seosten tislauksen sellaiseksi, että terminen rasitus vähenee ilman, että tislauksen taloudellisuus samalla kärsii.

15 Sen mukaisesti huomattiin, että muurahaishappo sen seoksista liuottimien kanssa, joilla on yleinen kaava I



20

jossa R¹ tarkoittaa vetyä, metyyli-, etyyli- tai vinyyliryhmää, ja jossa R² ja R³ tarkoittavat alkyyli-, sykloalkyyli-, aryyli- tai aralkyyli- tai yhdessä 1,4- tai 1,5-alkyleeniryhmää, joissa on kulloinkin 1-8 C-atomia siten, että R²:n ja R³:n C-atomien summa on 7-14 ja että
 25 vain toinen näistä tähteistä on aryyli- tai aralkyyli-ryhmä, voidaan tislamalla saada talteen taloudellisesti ja teknisesti edullisella tavalla suorittamalla tislauksen karboksyylihappoamidin II läsnä ollessa, joka kiehuu alempana kuin liuotin I.

30 Erityisen edullisiksi ovat osoittautuneet formamidit ja ennen kaikkea sellaiset, jotka ovat typpi-atomien kohdalla substituoidut yksinkertaisesti tai kaksinkertaisesti C₁ - C₄-alkyyli-ryhmillä, ennen kaikkea metyyli-ryhmällä. Lisäksi
 35 tulevat kysymykseen vastaavat asetamidit ja propionamidit,

mikäli ne täyttävät kulloisessakin järjestelmässä kiehumispiste-ehdon.

5 Esimerkkejä sopivista pareista I ja II on nähtävissä seuraavassa taulukossa, jolloin kiehumispisteet on ilmoitettu normaalipaineessa. Tuöskentelyä alipaineessa silmälläpitäen säilyvät suhteet oleellisesti ennallaan.

Taulukko

Sopivia liuottimen I ja karboksyylihapoamidin II pareja muurahaishapon (k.p. 101°C) talteenottamiseksi tislaamalla.

10	Liuos I	k.p. °C	Karboksyylihapoamidi II laji	kp. °C
	lasi			
	di-n-butyyli			
	formamidi	247,1	formamidi	212,1
15			metyyliformamidi	199,3
			dimetyyliformamidi	153,0
			asetamidi	222,0
			N,N-dimetyyliasetamidi	165,0
	di-n-pentyyli-			
20	formamidi noin	280	formamidi	212,1
			metyyliformamidi	199,3
			dimetyyliformamidi	153,0
			asetamidi	222,0

25 Keksinnön mukaisella menetelmällä on suurin merkitys otettaessa muurahaishappoa talteen uuttamalla liuotinta I uuttausaineena käyttäen sellaisista vesiliuoksista, joita kertyy metyyliformiaatin hydrolyysin yhteydessä. Keksinö ei ole kuitenkaan rajoitettu tähän ja sen vuoksi sitä voidaan käyttää myös muuta alkuperää olevien vastaavien seosten erottamiseen.

30 Yleisesti pätee sääntönä se, että karboksyylihapoamidin II tulisi normaalipaineessa kiehua 20-80°C alempana kuin liuos I ja noin 50-120°C korkeammalla kuin muurahaishappo, jolloin on erityisen edullista, että II:n kiehumispiste on suunnilleen sen välin keskellä, jonka rajaavat I:n ja muurahaishapon kiehumispisteet. Lisäksi on tarkoituksen

mukaista, että I:n ja muurahaishapon kiehumispisteet eroavat toisistaan vähintään noin 50°C , edullisesti noin $100-170^{\circ}\text{C}$.

5 II:n määrä mitoitetaan hapon määrästä ja I:n määrästä riippumattomasti tarkoituksen mukaisesti siten, että tislauksen stationäärisen toiminnan aikana viipyy etupäässä kolonnin keskiosassa eikä joudu enemmältä jakotislaukolonnin pohjalle eikä sen huipun alueelle. Jos kolonnin pohjafraktio ja huipun alueen fraktio sisältävät suurehkoja osuuksia II, niin lisäerotusoperaatiot ovat tarkoituksen mukaisia ja välttämättömiä, siis I:n ja II:n fraktiointi toisaalta ja muurahaishapon mahdollisesti myös pienen vesimäärän, ja II:n fraktiointi toisaalta. Nämä
10 lisäerotusoperaatiot eivät kuitenkaan ole pulmallisia eivätkä käytännössä haittaa hapon talteenoton kokonaismenetelmän taloudellisuutta.
15

Teoreettisten erotusvaiheiden (kolonnin välipohjien) lukumäärä riippuu kulloisestakin tislaustehtävästä, siis liuottimen I lajista eikä ole tämän vuoksi ilmoitettavissa yleisesti kaikkia tapauksia varten. Yleensä tämä luku on
20 kuitenkin välillä 5-50, useimmiten välillä 15-25 erotusvaihetta.

Yleensä suoritetaan tislaukset alipaineessa, jolloin paine alennetaan juuri niin pitkälle, että kohtetun lämpötilan johdosta aiheutuneet hajoamisreaktiot eivät enää merkitse paljoakaan. 40 m-baaria vähäisempi paine ei yleensä ole tarpeen.
25

Karboksyylihappoamidin II käyttäminen mukana sallii lämpötilan merkittävän alentamisen kolonnin keskialueella. Suunnilleen noin $10-50^{\circ}\text{C}$ vähäisemmät lämpötilat merkitsevät tislattavan aineen vähäisempää termistä rasi-
30 tusta tai mahdollistavat taloudellisemmän työskentelyn suhteellisesti korkeammassa paineessa. Koska sitä paitsi erotusteho kasvaa ja tällöin sen vuoksi saman tuloksen saavuttamiseksi voidaan palautussuhdetta pienentää, vähenee myös energian
35 tarve.

Esimerkki

Suurin piirtein vedettömän muurahaishapon talteenotto N-di-n-butyyliformamidia ja jonkin verran vettä sisältävästä seoksesta.

5 Koelaitteena toimi 1,3 metriä pitkä täytekappalekolonni, jonka sisähalkaisija oli 4 cm. Kolonni oli täytetty lasisilla raschigrenkailla (halkaisija 3 mm), jotka antoivat teoreettiseksi erotusvaiheluvuksi luvun, joka vastasi noin 21 välipohjaa. Tislaus suoritettiin kolonnin paineen sen huipussa ollessa 80 m-baaria.

10 Kolonniin syötettiin 9.välipohjan (alhaalta laskettuna) korkeudelta 96 tuntia kestäneen koeajan kuluessa jatkuvasti 45°C:seen esilämmitettyä seosta, joka sisälsi 65 g/h muurahaishappoa, 2,5 g/h vettä ja 433,5 g/h N-di-n-butyyliformamidia, jolloin kolonnin huipun alueelle aset-
15 tui 35°C:n lämpötila ja kolonnin pohjalle 155°C:n lämpötila.

Stationäärisen käyttötilan asettumisen jälkeen lisättiin yhdellä kertaa 30 g monometyyliformamidia 9. väli-
20 pohjan korkeudelta. Palautussuhteen ollessa 1,0 kertyi tuntia kohti 67,5 g 96-paino-%:tista vesipitoista muurahaishappoa, jonka typpipitoisuus oli kvalitatiivisen näyttö-
rajan, 20 miljoonasosan alapuolella.

25 Kolonnin pohjatuotteena kertyi 432,5 g/h N-di-n-butyyliformamidia, jossa ei enää ollut osoitettavissa lainkaan muurahaishappoa eikä myöskään lainkaan monometyyliformamidia.

30 Vertailukokeessa, jossa ei käytetty mukana karboksyylihapoamia II, täytyi samaa kolonnin pohjalämpötilaa (155°C) käytettäessä kohottaa palautussuhde arvoon 1,5. Huolimatta tämän johdosta tarvitusta energian lisäkulutuksesta sisälsi kolonnin pohjatuote vielä 0,5 paino-% muurahaishappoa.

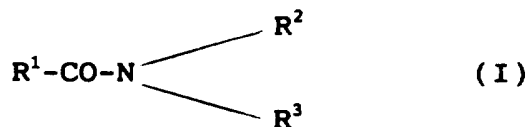
35 Tämä tulos vahvistaa sitä seikkaa, että käyttämällä mukana vähäisiä määriä karboksyylihapoamia II tulee

mahdolliseksi muurahaishapon täydellisen talteenotto ja samanaikaisesti energian tarve pienenee suunnilleen noin 20 %. Sitä paitsi tislattaessa käyttäen mukana karboksyylihapoamia II ei ole havaittavissa lainkaan muurahaishapon hajoamista.

5

Patenttivaatimukset

5 1. Menetelmä muurahaishapon talteenottamiseksi tislamalla muurahaishapon ja kaavan (I) mukaisen liuottimen seoksesta,



10

jossa kaavassa R^1 tarkoittaa vetyä, metyyli-, etyyli- tai vinyyliryhmää, ja R^2 ja R^3 tarkoittavat alkyyli-, sykloalkyyli-, aryyli- tai aralkyyli- tai yhdessä 1,4- tai 1,5-alkyleeniryhmää, jolloin kukin ryhmä sisältää 1-8 C-atomia sillä edellytyksellä, että R^2 :n ja R^3 :n C-atomien summa on 7-14 ja vain toinen ryhmistä R^2 ja R^3 on aryyli-ryhmä, t u n n e t t u siitä, että tislauksen suoritetaan karboksyylihapoamidin (II) läsnäollessa, jonka kiehumispiste on alempi kuin kaavan (I) mukaisen liuottimen kiehumispiste.

20

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että liuotin I on N-di-n-butyyliformamidi.

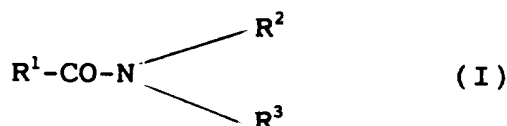
25

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että karboksyylihapoamidina II käytetään N-metyyli-karboksyylihapoamidia.

4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että karboksyylihapoamidina II käytetään N,N-dimetylikarboksyylihapoamidia.

Patentkrav

5 1. Förfarande för destillativ utvinning av myrsyra
ur dess blandningar med lösningsmedel med den allmänna
formeln



10

vari R^1 står för väte, metyl-, etyl- eller vinylgruppen,
och vari R^2 och R^3 betyder alkyl-, cykloalkyl-, aryl- el-
ler aralkylgrupper eller gemensamt bildar en 1,4- eller
1,5-alkylengrupp med i vardera fallet 1-8 C-atomer med
15 villkor att summan av C-atomer i R^2 och R^3 uppgår till 7-
14 och att endast den ena av dessa rester kan vara en
arylgrupp, k ä n n e t e c k n a t därav, att man utför
destillationen i närvaro av en karboxylsyraamid (II), vars
kokpunkt är lägre än hos lösningsmedlet (I).

20

2. Förfarande enligt patentkravet 1, k ä n n e -
t e c k n a t därav, att lösningsmedlet (I) är N-di-n-bu-
tylformamid.

25

3. Förfarande enligt patentkraven 1 och 2, k ä n -
n e t e c k n a t därav, att man som karboxylsyraamid (II)
använder en N-metyl-karboxylsyraamid.

4. Förfarande enligt patentkraven 1 och 2, k ä n -
n e t e c k n a t därav, att man som karboxylsyraamid (II)
använder en N,N-dimetylkarboxylsyraamid.