

(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
22. Oktober 2009 (22.10.2009)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2009/127634 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07C 209/16 (2006.01) C07C 211/04 (2006.01)
C07C 209/86 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/054416

(22) Internationales Anmeldedatum:
15. April 2009 (15.04.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
08154817.4 18. April 2008 (18.04.2008) EP

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

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ANDERS, Joachim-Thierry [DE/DE]; Bergahornweg 28, 01328 Dresden (DE). MELDER, Johann-Peter [DE/DE]; Fichtenstr. 2, 67459 Böhl-Iggelheim (DE). RECKTENWALD, Sven [DE/DE]; Buchnerstr. 3, 67069 Ludwigshafen (DE). ROß, Karl-Heinz [DE/DE]; Am Bildstock 2, 67269 Grünstadt (DE). PAPE, Frank-Friedrich [DE/DE]; Freiherr-v.-Gagern-Str.24, 67259 Kleinniedesheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF SE; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING METHYLAMINES

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON METHYLAMINEN

(57) Abstract: Method for manufacturing methylamines by reacting methanol with ammonia and subsequently distillatively separating the incident monomethylamine, dimethylamine, trimethylamine, ammonia and methanol as the components of the resultant reaction product, wherein during the distillative separation a metal hydride, phosphorous acid, hypophosphorous acid or a salt of any of said acids is added thereto.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Methylaminen durch Umsetzung von Methanol mit Ammoniak und nachfolgende destillative Auftrennung des anfallenden, Monomethylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ammoniak und Methanol als Komponenten enthaltenden Reaktionsprodukts, wobei bei der destillativen Auftrennung ein Metallhydrid, phosphorige Säure, unterphosphorige Säure oder ein Salz einer dieser Säuren zugegeben wird.



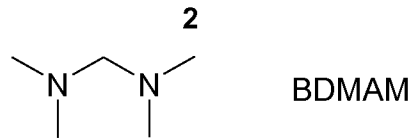
WO 2009/127634 A1

Verfahren zur Herstellung von Methylaminen

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Methylaminen durch Umsetzung von Methanol mit Ammoniak und nachfolgende destillative Auftrennung des anfallenden, Monomethylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ammoniak und Methanol als Komponenten enthaltenden Reaktionsprodukts.
- 10 Bei der Umsetzung von Methanol und Ammoniak in Gegenwart eines heterogenen Katalysators, z. B. auf der Basis von Aluminiumoxid oder eines Zeolithen, werden Monomethylamin, Dimethylamin und Trimethylamin gebildet. Die Reaktion zur Bildung der Methylamine ist exotherm und erfolgt z. B. bei einer Temperatur im Bereich von 390 bis 430°C. Da bei der Umsetzung sowohl die Hinreaktion als auch die Rückreaktion stattfindet, sind neben den Methylaminen auch Ammoniak und Methanol im Produktstrom
- 15 enthalten.

- Nach der Reaktion wird das Reaktionsprodukt, z. B. der Produktstrom einer kontinuierlichen Umsetzung, i.d.R. der Produktgasstrom einer kontinuierlichen Umsetzung, einer
- 20 Destillationsanlage zugeführt. In der Destillationsanlage wird der Produkt(gas)strom in die einzelnen Komponenten aufgetrennt.
- In den typischen Destillationsanlagen wird in einer ersten Kolonne Ammoniak, welches mit Trimethylamin ein Azeotrop bildet, wodurch auch ein Teil des Trimethylamins mit abdestilliert wird, in einer zweiten Kolonne Trimethylamin (TMA) und in einer dritten
- 25 Kolonne Wasser abgetrennt, das in der Regel bei der Reaktion nicht umgesetztes Methanol enthält. Über den Kopf der dritten Kolonne wird ein Monomethylamin (MMA) und Dimethylamin (DMA) enthaltender Gasstrom abgezogen und einer vierten Kolonne zugeführt. In der vierten Kolonne wird der Gasstrom in Monomethylamin und Dimethylamin aufgetrennt.
- 30 Zur Abtrennung des Methanols aus dem methanolhaltigen Wasser der dritten Kolonne kann (optional) der dritten Kolonne eine weitere, fünfte Kolonne nachgeschaltet sein. Das in der weiteren fünften Kolonne erhaltene Methanol wird vorteilhaft, wie auch der in der ersten Kolonne abgetrennte Ammoniak, erneut der Methylaminsynthese zugeführt.
- 35 Störende Nebenprodukte, die an verschiedenen Stellen der Anlage gefunden werden können, sind - unter anderem - Formaldehyd und Folgeprodukte von Reaktionen unter Beteiligung von Formaldehyd.
- 40 Ein besonders störendes Nebenprodukt, das gleichfalls an verschiedenen Stellen der Anlage gefunden werden kann, ist Bis(dimethylamino)methan (BDMAM).



- Besonders störend ist es, wenn diese Nebenkomponente im destillierten Dimethylamin gefunden wird, weil es in den folgenden Umsetzungen des Dimethylamins zu unerwünschten Nebenreaktionen führen kann. Beispielsweise kann BDMAM unter bestimmten Bedingungen auch wieder rückgespalten werden, wodurch der Formaldehyd in den Folgestufen zu Nebenreaktionen führen kann. Dieses äußert sich beispielsweise in unerwünschten Methylierungen oder Farbzahlproblemen.
- 5
- 10 WO-A-2005/030697 (BASF AG) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Methylaminen, bei dem zur Vermeidung von Korrosion im Aufarbeitungsteil Alkalihydroxid zugegeben wird. Die Dosierung erfolgt bevorzugt im Zulauf zur dritten Kolonne oder im Sumpf oder Abtriebsteil der zweiten Kolonne. Zur Vermeidung der Korrosion ist es laut WO 2005/030697 auch bekannt, in Alkylamin-Anlagen dem Zulauf der ersten Kolonne
- 15 Alkalihydroxid zur Korrosionsverhinderung zuzugeben, wobei jedoch bereits nach kurzer Zeit Verstopfungen auf den Böden der ersten Kolonne auftreten können. Die Dosierung des Alkalihydroxids führt zur Neutralisation von sauren Nebenkomponenten, die korrosiv gegenüber Eisen wirken, insbesondere von Kohlendioxid, Ammoniumcarbammat und Ameisensäure. Zur Problematik bezüglich BDMAM lehrt diese Schrift nichts.
- 20 GB 646,976 (Robinson Brothers Ltd.) beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von DMA durch die Reaktion von reinem BDMAM mit verdünnter wässriger Natronlauge (2-16 % NaOH in Wasser, bei ca. 100°C). Zwar zersetzt die Natronlauge das BDMAM, überwiegend zu DMA, untergeordnet zu TMA. Nachteilig ist aber die Tatsache, dass die Umsätze gering sind (im besten Fall, Beispiel 4, Umsatz 41,7 % zu DMA, 0,16 % zu
- 25 TMA, Rest ist unumgesetztes BDMAM). Weiterhin ist die Reaktion von BDMAM mit NaOH recht langsam (siehe die Vergleichsbeispiele weiter unten): Trotz hoher Überschüsse an NaOH wurden Zeiten von 30 min bis zu mehreren Stunden benötigt, um BDMAM vollständig zu zerstören. Solche Verweilzeiten hat man üblicherweise in den
- 30 Destillationskolonnen der Methylamine-Destillation nicht.
- Ein weiterer Nachteil der Reaktion von NaOH mit BDMAM wurde erfindungsgemäß erkannt: Die Aufspaltung ist reversibel. Dadurch wird beobachtet, dass beim Stehenlassen von Proben, in denen BDMAM mit NaOH ‚zerstört‘ wurde, nach einigen Stunden wieder BDMAM nachgebildet wurde.
- 35 GB 1 265 689 (ICI Ltd.) (Äquivalent: DE-A-2 053 709) beschreibt, dass BDMAM zum einen als Verlust an DMA und Methanol im Methylaminverfahren zu bewerten ist, zum anderen Ursache für Korrosion (bereits bei einem Gehalt von 0,5 Gew.-%) in der Anlage sei, was die Wichtigkeit der Entfernung dieser Nebenkomponente aus dem Verfahren unterstreicht. Die Lösung, die GB 1 265 689 vorschlägt, ist die Dosierung von
- 40

Wasserstoff in den Zulauf zum Syntheseteil, sodass die Umsetzung von MeOH und NH₃ an heterogenen Katalysatoren bei 350°C bis 500°C, und einem Druck von 6,9 bar bis 34,5 bar in Anwesenheit von molekularem Wasserstoff (H₂) durchgeführt wird. Von großem Nachteil ist aber, dass man bei diesen eher drastischen Bedingungen die Sicherheitstechnik und das Handling von Wasserstoff beherrschen muss. Zudem gibt GB 1 265 689 kein Beispiel an, in dem beschrieben wird, ob BDMAM vollständig oder nur teilweise zerstört wird.

US 2,657,237 (Southern Production Company Inc.) beschreibt eine Aufarbeitungsmethode für Methylamine, bei der ein Teilschritt die Zerstörung von BDMAM ist. Das Patent schlägt ein Aufarbeitungskonzept vor, bei dem die Methylamine aufgrund unterschiedlicher Reaktivität mit Formaldehyd getrennt werden. Ein möglicher Teilschritt besteht dabei in der Umsetzung von Dimethylamin mit Formaldehyd zu BDMAM. Dieses muss durch Gegenstrom mit einem wasserunlöslichen Lösungsmittel wasserfrei gewonnen werden. Dimethylamin wird dann freigesetzt, indem man wasserfreies BDMAM mit Methylamin reagieren lässt. Dadurch werden 2 mol Dimethylamin pro mol Formaldehyd freigesetzt, und aus 3 mol Methylamin und 3 mol Formaldehyd wird Trimethylentriamin gebildet, das abgetrennt werden kann.

JP-A-2003 146945 (Thomson Derwent Abstract Nr. 2003-818300) (Mitsubishi Rayon Co Ltd.) betrifft in einem Zeolith-katalysierten Methylamineverfahren die Entfernung von Aldehyd-Verbindungen aus zurückgewonnenem Methanol, das wieder in das Verfahren zurückgeführt werden soll. Die Entfernung der Aldehyd-Verbindungen erfolgt durch Umsetzung mit MMA und/oder NH₃.

Aus EP-A-342 999 war bekannt, dass Aldehyde im Methanol beim Zeolith-katalysierten Methylamineverfahren zu Katalysatorverkokungen führen.

JP-A-7108282 (bzw. JP-B-46008282; Derwent Abstract 1971-16179S) (Nitto Chem. Ind. Co. Ltd.) lehrt ein Verfahren zur Verhinderung der Kontamination von Methylaminen bei der Methylamine-Synthese durch Formaldehyd und Nebenprodukten, die vom Formaldehyd abgeleitet werden, durch Destillation der wässrigen Lösung der Methylamine in Gegenwart von Sulfit.

Vergleichsbeispiele zeigen, dass unter vergleichbaren Bedingungen, wie sie auch für die vorliegende Erfindung verwendet wurden, der Umsatz an BDMAM deutlich geringer und langsamer ist (siehe unten die Vergleichsbeispiele 27-28).

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, beim Methylamine-Herstellverfahren Nachteilen des Stands der Technik abzuwehren. Insbesondere sollte ein Verfahren zur Herstellung von Methylaminen mit verbesserter Qualität bereitgestellt werden, besonders hinsichtlich eines geringeren Gehaltes an Formaldehyd und/oder seinen Folgeprodukten (z. B. Formaldehyd-Oligomere, Formaldehyd-Polymere, Aminomethylolverbindungen, Aminomethylenverbindungen und BDMAM), insbesondere hinsichtlich eines besonders

niedrigeren Gehaltes an BDMAM. Das Verfahren sollte auch ohne Wasserstoffhandling auskommen und keinen Schwefel und keine Schwefelverbindungen ins System bringen.

- 5 Demgemäß wurde ein Verfahren zur Herstellung von Methylaminen durch Umsetzung von Methanol mit Ammoniak und nachfolgende destillative Auftrennung des anfallenden, Monomethylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ammoniak und Methanol als Komponenten enthaltenden Reaktionsprodukts gefunden, welches dadurch gekennzeichnet ist, dass bei der destillativen Auftrennung ein Metallhydrid, phosphorige Säure, unterphosphorige Säure oder ein Salz einer dieser Säuren zugegeben wird.

- 15 Beispiele für geeignete Metallhydride sind beispielsweise zu finden in Brückner, Reinhard, „Reaktionsmechanismen: organische Reaktionen, Stereochemie, moderne Synthesemethoden“, Spektrum akademischer Verlag, Heidelberg, Berlin 2003, 2. aktualisierte und erweiterte Auflage, insbesondere die dort in Kapitel 17.4 und Kapitel 10 genannten Verbindungen.

- Geeignete Metallhydride sind z. B. NaBH_4 , LiAlH_4 , NaH , BH_3 , B_2H_6 , LiBHET_3 , $\text{NaAlH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OMe})_2$, $\text{LiAlH}(\text{O-tert-Bu})_3$, $\text{LiBH}(\text{sek-Bu})_3$, $\text{iso-Bu}_2\text{AlH}$ („DIBAL“), LiH_3BNH_2 , Li-pyrrolidinyll-BH₃, 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan („9-BBN“), Monoalkylborane der allgemeinen Formel RBH_2 , Dialkylborane $\text{RR}'\text{BH}$, wobei R, R' jeweils unabhängig voneinander für einen C₁ bis C₆ - Alkylrest stehen, und Phosphane, wie z. B. PH_3 , P_2H_4 oder P_4H_6 .

- 25 Bevorzugt sind Metallborhydride oder Metallaluminiumhydride. Besonders bevorzugt sind NaBH_4 (Natriumborhydrid) und LiAlH_4 (Lithiumaluminiumhydrid).

Das Metallhydrid, bevorzugt Natriumborhydrid, kann in fester Form zugegeben werden.

- 30 In einer besonderen Ausführungsform wird das Metallhydrid, bevorzugt Metallborhydrid oder Metallaluminiumhydrid, als Lösung in einer Alkalimetallauge zugegeben. Bevorzugte Alkalimetallaugen sind Kalilauge, insbesondere Natronlauge. Die Konzentration des Metallhydrids in der Alkalimetallauge liegt besonders im Bereich von 1 bis 50 Gew.-%, ganz besonders im Bereich von 5 bis 20 Gew.-%.

- 35 Ganz besonders bevorzugt wird eine Lösung von 5 bis 20 Gew.-%, z. B. 12 Gew.-%, NaBH_4 in wässriger, bevorzugt 5 bis 20 M, z. B. 14 M, Natronlauge (NaOH) eingesetzt (kommerziell erhältlich, z. B. Aldrich Nr. 45,290-4). (M = Molarität).

- 40 Unter den Säuren ist phosphorige Säure (H_3PO_3) bevorzugt.

Als Salze der phosphorigen Säure und unterphosphorigen Säure sind solche, die die Säuren mit anorganischen Basen, wie z. B. NaOH, KOH, Ca(OH)₂, bilden, bevorzugt.

Beispiele für Salze der phosphorigen Säure und unterphosphorigen Säure sind Na₃PO₃, Na₂HPO₃, NaH₂PO₃, K₃PO₃, K₂HPO₃, KH₂PO₃, Ca₃(PO₃)₂, CaHPO₃,

- 5 Ca(H₂PO₃)₂, Na₃PO₂, Na₂HPO₂, NaH₂PO₂, K₂HPO₂, KH₂PO₂, Ca₃(PO₂)₂, CaHPO₂, Ca(H₂PO₂)₂.

Unter den Salzen sind diejenigen der phosphorigen Säure, besonders Na₃PO₃, Na₂HPO₃, NaH₂PO₃, bevorzugt.

- 10 Die Säure oder deren Salz kann als Reinsubstanz (z. B. phosphorige Säure kristallin, kommerziell erhältlich, z. B. Akzo Nobel) oder bevorzugt als wässrige Lösung zugegeben werden.

Bei Einsatz einer wässrigen Lösung liegt die Konzentration an Säure oder Salz besonders im Bereich von 10 bis 75 Gew.-%.

- 15 Im Fall von H₃PO₃ wird eine wässrige Lösung mit einer Konzentration im Bereich von 40 bis 60 Gew.-%, z. B. 50 Gew.-%, bevorzugt (kommerziell erhältlich, z. B. Honeywell).

- 20 Das einzusetzende Molverhältnis von jeweils Metallhydrid, phosphoriger Säure, unterphosphoriger Säure oder ein Salz einer dieser Säuren zu BDMAM im Reaktionsprodukt, insbesondere zu BDMAM im Zulauf (17) zur dritten Kolonne (3) oder zu BDMAM im Sumpf (15) der zweiten Kolonne (2) oder zu BDMAM im Abtriebsteil der zweiten Kolonne (2), beträgt bevorzugt 0,01 : 1 bis 200 : 1, besonders bevorzugt 0,1 : 1 bis 50 : 1, ganz besonders bevorzugt 0,75 : 1 bis 15 : 1.

- 25 Dabei ist gegebenenfalls zu berücksichtigen, dass ggf. das Metallhydrid mehrere Reduktionsäquivalente pro mol Metallhydridverbindung freisetzen kann. Beispielsweise setzt NaBH₄ bis zu vier Moläquivalente Hydrid frei, weswegen in mol Reduktionsmittel pro mol BDMAM nur bis zu minimal ein Viertel der Menge erforderlich ist, im Vergleich
30 zu einem Reduktionsmittel, das nur ein Moläquivalent Reduktionsmittel freisetzt. Aufgrund der geringeren Mengen an Reduktionsmittel, die man zugeben, bzw. der Kolonne zuführen muss, um BDMAM bzw. freigesetzten Formaldehyd vollständig zu zerstören, sind Metallhydride, die pro mol Metallhydridverbindung mehrere reduktiv aktive Moläquivalente (Hydride) freisetzen, bevorzugt.

- 35 Das einzusetzende Molverhältnis von LiAlH₄ oder NaBH₄ zu BDMAM im Reaktionsprodukt, insbesondere zu BDMAM im Zulauf (17) zur dritten Kolonne (3) oder zu BDMAM im Sumpf (15) der zweiten Kolonne (2) oder zu BDMAM im Abtriebsteil der zweiten Kolonne (2), beträgt weiter bevorzugt 0,5 : 1 bis 5 : 1.

- 40 Das einzusetzende Molverhältnis von H₃PO₃ zu BDMAM im Reaktionsprodukt, insbesondere zu BDMAM im Zulauf (17) zur dritten Kolonne (3) oder zu BDMAM im Sumpf

(15) der zweiten Kolonne (2) oder zu BDMAM im Abtriebsteil der zweiten Kolonne (2), beträgt weiter bevorzugt 5 : 1 bis 15 : 1.

5 Beispielsweise enthält der Zulauf (17) zur dritten Kolonne (3) vor dem erfindungsgemäßen Zusatz an Metallhydrid, phosphoriger Säure, unterphosphoriger Säure oder ein Salz einer dieser Säuren im Bereich von 250 bis 550 ppm, z. B. 400 ppm, BDMAM.

10 Die Menge an Metallhydrid, phosphoriger Säure, unterphosphoriger Säure oder ein Salz einer dieser Säuren ist bevorzugt so bemessen, dass das BDMAM vollständig zerstört wird. Unter vollständiger Zerstörung ist zu verstehen, dass sich BDMAM, z. B. im Destillat 18 der dritten Kolonne (3), insbesondere im abdestillierten DMA-Austrag (23), nicht mehr per Gaschromatographie (GC) nachweisen lässt.

15 Es konnte experimentell mit Hilfe von Verdünnungsreihen gezeigt werden, dass sich mit der verwendeten Gaschromatographie-Methode (siehe unten Beispiel 29) ein Gehalt von 25 ppm BDMAM in 21 Gew.-%iger wässriger Dimethylaminlösung in allen Fällen zuverlässig und reproduzierbar nachweisen ließ.

20 Da in den Versuchsgemischen der Beispiele 8-14 und 17-23 jeweils 400 oder 4000 ppm BDMAM zugesetzt wurden und die Versuche mit erfindungsgemäßem Zusatz an Reduktionsmittel die Verminderung bis unter die Nachweisgrenze von BDMAM im GC erreicht haben, entspricht dies einer Verminderung von 400 ppm auf ≤ 25 ppm und einem Umsatz von ≥ 94 %; eine Verminderung von 4000 ppm auf ≤ 25 ppm entspricht einem Umsatz von $\geq 99,4$ %.

25 Im Beispiel 16 wurde reines BDMAM mit Hilfe von H_3PO_3 zerstört, wobei von ursprünglich 100 % BDMAM nach 15 Minuten nur noch 0,02 GC-Fl.% nachgewiesen wurden, dabei wurden 78 % DMA und 20 % MeOH gebildet. Auch hier wurden ≥ 99 % Umsatz des BDMAM gezeigt.

30 Das erfindungsgemäße Verfahren wird im folgenden durch eine bevorzugte Verfahrensvariante näher erläutert:

Zur Gewinnung von Monomethylamin, Dimethylamin und Trimethylamin aus dem bei der kontinuierlichen Reaktion aus Ammoniak und Methanol gewonnenen Produktgasstrom wird der Produktgasstrom einer Destillationsanlage zugeführt.

35 Im Produktgasstrom sind neben Monomethylamin, Dimethylamin und Trimethylamin bei der Reaktion nicht umgesetztes Methanol und Ammoniak sowie als Reaktionsnebenprodukt gebildetes Wasser und weitere Nebenprodukte, insbesondere BDMAM, enthalten.

40 Der Produktgasstrom wird in einem Seitenzulauf einer ersten Destillationskolonne zugeführt. In der ersten Kolonne (1) wird Ammoniak durch Destillation abgetrennt. Die Destillation erfolgt bei einem Druck von vorzugsweise 15 bis 20 bar und insbesondere

bei einem Druck von 15 bis 18 bar. Der als Azeotrop mit Trimethylamin vorliegende abgetrennte Ammoniak wird über den Kopf der ersten Kolonne abgezogen und vorzugsweise erneut der Methylaminherstellung zugeführt. Die übrigen Bestandteile des Produktgasstromes bilden den Sumpf und werden aus der Kolonne abgezogen und einer zweiten Kolonne zugeführt. Der Zulauf der zweiten Kolonne (2) ist ebenfalls als Seitenzulauf ausgebildet. In der zweiten Kolonne wird durch eine Extraktivdestillation unter Zugabe von Wasser Trimethylamin abgetrennt. Das Trimethylamin wird über den Kopf der zweiten Kolonne abgezogen. Die den Sumpf bildenden restlichen Komponenten des Produktgasstromes werden in einem Seitenzulauf einer dritten Kolonne zugeführt. Über den Sumpf der dritten Kolonne (3) werden das zur Extraktivdestillation in der zweiten Kolonne eingesetzte Wasser und das bei der Reaktion gebildete Wasser, sowie nicht umgesetztes Methanol abgezogen. Über den Kopf der dritten Kolonne wird ein Gemisch aus Monomethylamin und Dimethylamin abgezogen. Die Destillation in der dritten Kolonne erfolgt vorzugsweise bei einem Druck von 7 bis 15 bar und insbesondere bei einem Druck von 8 bis 12 bar. Das über den Kopf der dritten Kolonne abgezogene Gemisch aus Monomethylamin und Dimethylamin wird in einem Seitenzulauf einer vierten Kolonne zugeführt. In der vierten Kolonne (4) wird der Strom aus Monomethylamin und Dimethylamin destillativ bei einem Druck von vorzugsweise 6 bis 10 und insbesondere bei einem Druck von 7 bis 9 bar aufgetrennt. Im Sumpf der vierten Kolonne fällt Dimethylamin an und über den Kopf der vierten Kolonne wird Monomethylamin abgezogen.

Zur Abtrennung des Methanols aus dem bei der Destillation in der dritten Kolonne anfallenden Wasser kann vorteilhaft eine fünfte Kolonne eingesetzt werden, der aus einem Seitenabzug der dritten Kolonne das methanolhaltige Wasser zugeführt wird. In der fünften Kolonne (5) wird durch Destillation das Methanol abgetrennt. Das Methanol wird über den Kopf der fünften Kolonne abgezogen und bevorzugt erneut der Reaktion zugeführt. Das als Sumpf der fünften Kolonne anfallende von Methanol gereinigte Wasser wird bevorzugt zurück in die dritte Kolonne geführt.

Die Beheizung der Kolonnen erfolgt vorzugsweise durch Dampf mit einem Druck von vorzugsweise 10 bis 20 bar und insbesondere einem Druck im Bereich von 12 bis 17 bar im Sumpf der Kolonnen.

Die zur Destillation eingesetzten Kolonnen sind vorzugsweise Bodenkolonnen. Als Kolonnenböden eignen sich alle dem Fachmann bekannten Bauarten. Neben Bodenkolonnen können aber auch Packungskolonnen oder Füllkörperkolonnen eingesetzt werden. Hierbei kann jede beliebige dem Fachmann bekannte Füllkörpergeometrie eingesetzt werden.

Der Transport des Produktstromes durch die Kolonnenkaskade erfolgt vorzugsweise aufgrund der Druckdifferenz zwischen den einzelnen Kolonnen.

Erfindungsgemäß wird zur Zerstörung von Formaldehyd und/oder seinen Folgeprodukten, insbesondere Bis(dimethylamin)methan (BDMAM), ein Metallhydrid, phosphorige Säure, unterphosphorige Säure oder ein Salz einer dieser Säuren zugegeben.

5 Die Zugabe erfolgt bevorzugt zur zweiten und/oder dritten Kolonne.

Weiter bevorzugt wird das Metallhydrid, die phosphorige Säure, die unterphosphorige Säure oder das Salz einer dieser Säuren dem Zulauf (17) zur dritten Kolonne (3) zugegeben.

10

Alternativ oder zusätzlich wird in weiteren bevorzugten Ausführungsformen das Metallhydrid, die phosphorige Säure, die unterphosphorige Säure oder das Salz einer dieser Säuren in den Sumpf (15) oder in den Abtriebsteil der zweiten Kolonne (2) zugegeben.

15 Die Ausführungsform, bei der NaBH_4 in NaOH gelöst zugegeben wird, ist besonders bevorzugt, weil die Vorteile, die in WO-A-2005/030697, GB 646,976 und GB 1 265 689 hinsichtlich Korrosionsschutz durch NaOH genannt sind, durch den Einsatz der Lösung in NaOH erhalten bleiben (sowohl Vermeidung von Korrosion durch saure Nebenkomponenten wie CO_2 , Carbamat usw., als auch Vermeidung von Korrosion verursacht
20 durch BDMAM), aber zusätzlich der Stand der Technik insofern übertroffen wird, weil die Zerstörung von BDMAM mit Hilfe der genannten Mittel viel schneller abläuft als nur mit NaOH (siehe Beispiele). Dadurch ist es möglich, dass innerhalb der in einer Destillationskolonne vorliegenden Verweilzeit das BDMAM vollständig zerstört wird, was aufgrund der langsamen Reaktion von BDMAM mit NaOH in der gegebenen Zeit nicht
25 möglich wäre.

Die Reaktion von BDMAM mit einem Metallhydrid, phosphorige Säure, unterphosphorige Säure oder ein Salz einer dieser Säuren zerstört BDMAM, indem es dieses aufspaltet in Dimethylamin und Formaldehyd und diesen dann reduziert zu Methanol. Da
30 durch wird die Rückreaktion von BDMAM mit freiem Formaldehyd unterbunden, da dieser durch die Reduktion dem System entzogen wird. Außerdem kann Dimethylamin rein und BDMAM-frei aus der Kolonne abdestilliert werden, ohne dass es zu einer Neubildung von BDMAM in der Kolonne kommt.

35 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das BDMAM im Reaktionsprodukt, insbesondere das BDMAM im Zulauf (17) zur dritten Kolonne (3), bevorzugt zu > 92 %, besonders zu ≥ 94 %, weiter besonders zu ≥ 97 %, ganz besonders zu ≥ 99 %, entfernt werden.

40 Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren kann insbesondere DMA mit einem Gehalt an BDMAM von < 50 ppm, besonders < 25 ppm, ganz besonders < 10 ppm, z. B. im Bereich von 1 bis 9 ppm, hergestellt werden.

Ein weiterer Vorteil des Verfahrens ist es, dass ggf. sehr wenige Änderungen an vorhandenen Anlagen, z. B. gemäß WO 2005/030697, nötig sind, da eine NaOH-Dosierung dort schon vorgesehen ist und bei gleicher Dosiermöglichkeit nur der NaOH-Feed durch einen erfindungsgemäßen Feed an Metallhydrid, phosphorige Säure, unterphosphorige Säure oder einem Salz einer dieser Säuren, insbesondere einen NaBH₄/NaOH-Feed oder einen H₃PO₃-Feed, ersetzt werden muss.

Alle ppm-Angaben in dieser Schrift beziehen sich auf das Gewicht (Gew.-ppm).

10 Im Folgenden wird die Erfindung anhand einer Zeichnung einer Ausführungsform und 30 Beispielen näher erläutert.

Es zeigt:

15 Figur 1 eine erfindungsgemäß bevorzugt ausgebildete Destillationsanlage zur Methylamindestillation.

Eine erfindungsgemäß bevorzugt ausgebildete Destillationsanlage zur Methylamindestillation umfasst gemäß der Figur vier, optional fünf, Kolonnen. Ein bei der kontinuierlichen Reaktion von Ammoniak und Methanol zu Methylaminen anfallender Produktgasstrom 10 wird einer ersten Kolonne 1 über einen Seitenzulauf zugeführt. In der ersten Kolonne 1 wird Ammoniak, welcher als Azeotrop mit Trimethylamin vorliegt, aus dem Produktstrom durch Destillation abgetrennt. Über den Kopf der ersten Kolonne 1 wird Ammoniak 11 abgezogen und bevorzugt erneut der Methylaminsynthese zugeführt. Die restlichen Komponenten des Produktstromes 10 fallen als Sumpf 12 der ersten Kolonne 1 an.

Der Sumpf 12 der ersten Kolonne 1 wird über einen Seitenzulauf einer zweiten Kolonne 2 zugeführt. In der zweiten Kolonne 2 wird durch eine Extraktivdestillation Trimethylamin aus dem Sumpf 12 der ersten Kolonne 1 abgetrennt. Für die Extraktivdestillation wird in die zweite Kolonne 2 Wasser 13 über einen zweiten Seitenzulauf zugegeben. Der zweite Seitenzulauf liegt oberhalb des Zulaufs für den Sumpf 12 der ersten Kolonne 1. Über den Kopf der zweiten Kolonne 2 wird Trimethylamin 14 abgezogen. Die restlichen Komponenten sammeln sich im Sumpf 15 der zweiten Kolonne 2.

35 Der Sumpf 15 der zweiten Kolonne 2 wird als Zulauf 17 einer dritten Kolonne 3 zugeführt. In den Zulauf 17 wird ein Metallhydrid, phosphorige Säure, unterphosphorige Säure oder ein Salz einer dieser Säuren 16 zugegeben. Neben der Zugabe des Mittels 16 in den Zulauf 17 zur dritten Kolonne 3 kann das Mittel 16 auch in den Sumpf 15 oder in den Abtriebsteil der zweiten Kolonne 2 zugeführt werden. Das Mittel 16 ist vorzugsweise Natriumborhydrid in wässriger NaOH oder phosphorige Säure in wässriger Lösung.

In der dritten Kolonne 3 wird durch Destillation aus dem Sumpf 15 der zweiten Kolonne 2 Monomethylamin und Dimethylamin abgetrennt. Das Monomethylamin und Dimethylamin wird als Kopfstrom 18 über den Kopf der dritten Kolonne 3 abgezogen und einer vierten Kolonne 4 zugeführt. Im Sumpf der dritten Kolonne 3 sind Wasser, Methanol und weitere Reaktionsnebenprodukte enthalten.

Zur Abtrennung des Methanols aus dem Sumpf der dritten Kolonne 3 kann optional der dritten Kolonne 3 eine fünfte Kolonne 5 nachgeschaltet werden. Der fünften Kolonne 5 wird über einen Zulauf 20 methanolhaltiges Wasser aus der dritten Kolonne 3 zugeführt. Durch Destillation wird in der fünften Kolonne 5 Methanol aus dem Wasser abgetrennt. Das von Methanol gereinigte Wasser wird bevorzugt über einen Rücklauf 21 wieder in die dritte Kolonne 3 zurückgeführt. Über den Kopf der fünften Kolonne 5 wird das abgetrennte Methanol 22 abgezogen und bevorzugt erneut der Methylaminsynthese zugeführt. Aus dem Sumpf der dritten Kolonne 3 wird von Methanol gereinigtes Abwasser 19 abgezogen.

In der vierten Kolonne 4 wird der Kopfstrom 18 der dritten Kolonne 3, der insbesondere Monomethylamin und Dimethylamin enthält, in Monomethylamin und Dimethylamin aufgetrennt. Über den Kopf der vierten Kolonne 4 wird Monomethylamin 24 abgezogen. Aus dem Sumpf der vierten Kolonne 4 wird anfallendes Dimethylamin 23 abgezogen.

Beispiele

Beispiel 1:

Es wurde Dimethylamin-Lösung per Gaschromatographie (GC) auf ihren Gehalt an BDMAM untersucht und nach mehreren Wochen Lagerung (Glasampulle) die Analyse wiederholt.

Probe: Dimethylamin wasserfrei (Kolonnensumpf) in Wasser eingeleitet, ca. 50 Gew.-%ige Lösung.

Tag	GC-Fl. % BDMAM
0	0,001
34	0,029
62	0,031

(GC-Fl. % = GC-Flächen-%)

Beispiel 2:

Eine Probe Dimethylamin wasserfrei (Kolonnensumpf) wurde in Wasser eingeleitet und per Gaschromatographie auf ihren Gehalt an BDMAM analysiert.

5

Tag	GC-FI.% TMA	GC-FI.% BDMAM
0	0,005	<0,001
2	0,004	0,005
9	0,005	0,123
10	0,005	0,130
14	0,005	0,141
24	0,005	0,144
51	0,005	0,142

Endwert: ca. 0,14 GC-FI.% BDMAM (= 1400 ppm)

Beispiele 3-26:

10

Alle Versuche der Beispiele 3-16 und 18-22 wurden in einem 50 ml-Autoklaven mit Magnetrührer und Probenahmeventil durchgeführt. Die Versuche der Beispiele 17 und 23 wurden in einem 3,5 Liter-Autoklaven durchgeführt, die Austräge wurden anschließend destilliert, das überdestillierende DMA wurde in Wasser aufgefangen und der Inhalt des Auffangkolbens danach auf Bor- oder Phosphorspuren untersucht. Versuch 24 ist ein Blindversuch zur Destillation. Die Beispiele 25 und 26 werden im Aufarbeitungsteil einer Methylamin-Anlage durchgeführt.

15

Für Versuchszwecke wurden Gemische angefertigt, die aus Wasser, Methanol, Dimethylamin und BDMAM in unterschiedlichen Verhältnissen bestanden.

20

Im folgenden werden die Versuchslösungen, die eingesetzt wurden, mit Lösung A, Lösung B, Lösung C usw. bezeichnet, wobei die Lösungen wie nachfolgend beschrieben angesetzt wurden:

25

Lösung A:

500 g einer Mischung wurden hergestellt aus:

261,25 g wässrige Dimethylaminlösung (40 Gew.-% Dimethylamin in Wasser), d.h.

156,75 g Wasser und 104,5 g DMA, entsprechend 2,32 mol DMA bzw. 20,9 Gew.-%

30

DMA-Anteil in der Lösung A.

236,75 g Wasser (zusammen mit den 156,75 g Wasser aus der 40 Gew.-%igen DMA-Lösung ergab sich eine Gesamtmenge von 393,5 g Wasser bzw. 21,86 mol Wasser, d.h. 78,7 Gew.-% Wasser in der Lösung A)

2,00 g Methanol, entsprechend 62,50 mmol oder 0,4 Gew.-% in der Lösung A.

Lösung B:

Zu den 500 g der Lösung A wurden 200,00 mg BDMAM, entsprechend 1,96 mmol, zugesetzt, was die fertige Versuchslösung B mit 400 ppm BDMAM-Gehalt (0,04 Gew.-%) ergab.

5

Lösung C:

491,5 g einer Mischung wurden hergestellt aus:

262,5 g wässrige Dimethylaminlösung (40 Gew.-% Dimethylamin in Wasser), d.h.

157,5 g Wasser und 105 g DMA, entsprechend 2,33 mol DMA bzw. 21,4 Gew.-%

10 DMA-Anteil in der Lösung C.

227 g Wasser (zusammen mit den 157,5 g Wasser aus der 40 Gew.-%igen DMA-Lösung ergab sich eine Gesamtmenge von 384,5 g Wasser bzw. 21,36 mol Wasser, d.h. 78,2 Gew.-% Wasser in der Lösung C)

2,00 g Methanol, entsprechend 62,50 mmol oder 0,4 Gew.-% in der Lösung C.

15

Lösung D:

Zu den 491,5 g der Lösung C wurden 2,5 g BDMAM, entsprechend 24,5 mmol, zugesetzt, was die fertige Versuchslösung D mit 5060 ppm BDMAM-Gehalt (0,5 Gew.-%) ergab.

20

Vergleichsbeispiele 3-7: Versuche zur Zerstörung von BDMAM durch NaOH-Dosierung

Vergleichsbeispiel 3:

176,00 mg einer 25 Gew.-%igen wässrigen Natronlauge (entsprechend 44 mg NaOH bzw. 1,1 mmol) wurden in 5 g Lösung B gelöst und als Zulauf bereitgestellt.

25

25 g der Lösung B wurden in den 50 ml-Autoklaven gegeben. Nach Verschließen des Autoklaven wurde unter Rühren innerhalb einer Stunde auf 160°C erhitzt. Nach Erreichen der Solltemperatur wurden die 5,176 g des Zulaufs (aus NaOH in Lösung B) mit einer HPLC-Pumpe in den Autoklaven gepumpt. Es wurde mehrere Stunden bei dieser Temperatur gerührt, und es wurden Proben entnommen und per Gaschromatographie analysiert. Als GC-Säule wurde eine 30 m RTX5 Amine, 0,32 mm, 1,5 µm verwendet, mit dem Temperaturprogramm 50°C – 3 min – 7°C/min – 280°C und 3 µl Injektionsvolumen.

30

Das eingesetzte Molverhältnis NaOH zu BDMAM betrug 9,37 (44 mg / 1,1 mmol NaOH ber. 100 % im Verhältnis zu 12 mg / 0,117 mmol BDMAM pro 30 g Lösung B als Einsatzstoff). Während das Gemisch vor der NaOH-Zugabe 0,70 GC-FI.% BDMAM aufwies, konnten nach 2 h immer noch 0,17 GC-FI.% BDMAM nachgewiesen werden. Erst nach 4 h wurde trotz des hohen Molüberschusses an NaOH kein BDMAM mehr gefunden. Der Gehalt an sonstigen Komponenten ist mit 2,58 GC-FI.% außerdem schon deutlich angestiegen. Weiterhin ist eine Reaktionszeit von über 2 h deutlich zu

40

langsam hinsichtlich der Verweilzeiten in einer Destillationskolonne einer Methylamin-Anlage.

Ergebnisse:

Laufzeit [h]	GC-Analyse in GC-Flächen-%			
	Methanol	Dimethylamin	BDMAM	sonstige
Einsatzgemisch vor NaOH-Zugabe	0,06	98,90	0,70	0,34
2	0,09	98,54	0,17	1,20
4	0,10	97,32	--	2,58
6	0,11	97,21	--	2,68

5 Vergleichsbeispiel 4:

Der Versuch aus Vergleichsbeispiel 3 wurde exakt mit denselben Mengen wiederholt. Die Probenahmeintervalle wurden insbesondere zu Anfang der Reaktion verkürzt. Die Proben, die nach 2 h und später entnommen wurden, wurden allerdings wegen einer technischen Störung erst verzögert nach einem Wochenende per Gaschromatographie vermessen. Auffällig ist dabei, dass die Proben alle wieder einen hohen Gehalt an

10 BDAMM aufwiesen, auch diejenigen, die bei der ersten, zeitnahen Messung schon einen niedrigeren BDAMM-Gehalt aufgewiesen hatten. Das BDAMM ist also offenbar beim Stehen der Probe nachgebildet worden.

15 Auffällig ist aber auch bei den zeitnah gemessenen Proben, dass z. B. nach 1,5 h immer noch 0,25 GC-Fl.% BDAMM gefunden wurden. Auch diese Zeit ist hinsichtlich einer Destillationskolonne zu lang, der Umsatz ist zudem zu dieser Zeit noch nicht vollständig.

Ergebnisse:

20

Laufzeit [h]	GC-Analyse in GC-Flächen-%			
	Methanol	Dimethylamin	BDMAM	sonstige
Einsatzgemisch	0,06	98,90	0,70	0,34
0,5	0,09	98,29	0,39	1,23
1,0	0,09	98,81	0,32	0,77
1,5	0,10	99,14	0,25	0,51
Rest an Proben	standen über's Wochenende			
2,0	0,16	97,72	1,12	1,00
2,5	0,14	97,98	0,78	1,10
3,0	0,17	97,21	1,24	1,38

4,0	0,12	98,60	0,15	1,13
Probe von 1,0 h, wiederholt nach Wochenende	0,13	97,87	0,79	1,21
Austrag zwei Wochen später	1,15	97,40	0,99	0,46

Vergleichsbeispiel 5:

- Der Versuch aus Vergleichsbeispiel 3 wurde exakt mit denselben Mengen wiederholt. Die Probenahmeintervalle wurden insbesondere zu Anfang der Reaktion verkürzt, auf schnelle Messung der Proben nach Entnahme aus dem Autoklaven wurde geachtet.

Ergebnisse:

Laufzeit [h]	GC-Analyse in GC-Flächen-%			
	Methanol	Dimethylamin	BDMAM	sonstige
Einsatzgemisch	1,55	97,24	0,64	0,57
0,5	2,14	96,98	0,41	0,47
1,0	2,26	97,16	0,38	0,20
2,0	2,21	97,22	0,38	0,19
3,0	2,36	96,92	0,25	0,47
4,0	2,38	96,92	0,21	0,49
20,0	2,36	97,29	0,06	0,29

- 10 Auch dieses Vergleichsbeispiel zeigt, dass die Umsätze langsam und erst nach sehr langer Zeit vollständig waren.

Vergleichsbeispiel 6:

- 15 Im Vergleich zu den Vergleichsbeispielen 3-5 wurde die NaOH-Menge auf das Vierfache erhöht.

704,00 mg einer 25 Gew.-%igen wässrigen Natronlauge (entsprechend 176 mg NaOH bzw. 4,4 mmol) wurden in 5 g Lösung B gelöst und als Zulauf bereitgestellt.

- 20 25 g der Lösung B wurden in den 50 ml-Autoklaven gegeben. Nach Verschließen des Autoklaven wurde unter Rühren innerhalb einer Stunde auf 160°C erhitzt. Nach Erreichen der Solltemperatur wurden die 5,704 g des Zulaufs (aus NaOH in Lösung B) mit einer HPLC-Pumpe in den Autoklaven gepumpt. Es wurde mehrere Stunden bei dieser Temperatur gerührt, und es wurden Proben entnommen und per Gaschromatographie analysiert. Als GC-Säule wurde eine 30 m RTX5 Amine, 0,32 mm, 1,5 µm verwendet,

mit dem Temperaturprogramm 50°C – 3 min – 7°C/min – 280°C und 1 µl Injektionsvolumen.

Das eingesetzte Molverhältnis NaOH zu BDMAM betrug 37,48 (176 mg / 4,4 mmol NaOH ber. 100 % im Verhältnis zu 12 mg / 0,117 mmol BDMAM pro 30 g Lösung B als Einsatzstoff). Während das Gemisch vor der NaOH-Zugabe 0,64 GC-Fl.% BDMAM aufwies, konnten trotz des hohen Molüberschusses an NaOH im Verhältnis zu BDMAM nach 30 min immer noch 0,55 GC-Fl.% und nach 2 h immer noch 0,17 GC-Fl.% BDMAM nachgewiesen werden. Weiterhin ist eine Reaktionszeit von über 2 h deutlich zu langsam hinsichtlich der Verweilzeiten in einer Destillationskolonne einer Methyamin-Anlage.

Ergebnisse:

Laufzeit [h]	GC-Analyse in GC-Flächen-%			
	Methanol	Dimethylamin	BDMAM	sonstige
Einsatzgemisch	1,55	97,24	0,64	0,57
0,5	2,02	96,57	0,55	0,86
1,0	2,12	96,94	0,52	0,42
1,5	2,30	96,71	0,38	0,61
2,0	2,48	96,57	0,32	0,63
3,0	2,51	96,42	0,27	0,80
4,0	2,42	96,91	0,33	0,34
22,0	2,57	96,94	0,07	0,43

Vergleichsbeispiel 7:

Im Vergleich zu den Vergleichsbeispielen 3-5 wurde die NaOH-Menge auf das Achtfache erhöht.

1408,00 mg einer 25 Gew.-%igen wässrigen Natronlauge (entsprechend 352 mg NaOH bzw. 8,8 mmol) wurden in 5 g Lösung B gelöst und als Zulauf bereitgestellt.

25 g der Lösung B wurden in den 50 ml-Autoklaven gegeben. Nach Verschließen des Autoklaven wurde unter Rühren innerhalb einer Stunde auf 160°C erhitzt. Nach Erreichen der Solltemperatur wurden die 6,408 g des Zulaufs (aus NaOH in Lösung B) mit einer HPLC-Pumpe in den Autoklaven gepumpt. Es wurde mehrere Stunden bei dieser Temperatur gerührt, und es wurden Proben entnommen und per Gaschromatographie analysiert. Als GC-Säule wurde eine 30 m RTX5 Amine, 0,32 mm, 1,5 µm verwendet, mit dem Temperaturprogramm 50°C – 3 min – 7°C/min – 280°C und 1 µl Injektionsvolumen.

Das eingesetzte Molverhältnis NaOH zu BDMAM betrug 74,93 (352 mg / 8,8 mmol NaOH ber. 100 % im Verhältnis zu 12 mg / 0,117 mmol BDMAM pro 30 g Lösung B als Einsatzstoff). Während das Gemisch vor der NaOH-Zugabe 0,64 GC-Fl.% BDMAM aufwies, konnten trotz des hohen Molüberschusses an NaOH im Verhältnis zu BDMAM

nach 30 min immer noch 0,37 GC-Fl.% und nach 2 h immer noch 0,18 GC-Fl.% BDMAM nachgewiesen werden. Weiterhin ist eine Reaktionszeit von über 2 h deutlich zu langsam hinsichtlich der Verweilzeiten in einer Destillationskolonne einer Methyamin-Anlage.

5

Ergebnisse:

Laufzeit [h]	GC-Analyse in GC-Flächen-%			
	Methanol	Dimethylamin	BDMAM	sonstige
Einsatzgemisch	1,55	97,24	0,64	0,57
0,5	2,34	96,71	0,37	0,58
1,0	2,66	96,47	0,23	0,64
1,5	2,79	96,57	0,26	0,38
2,0	2,88	96,34	0,18	0,60
3,0	3,02	96,40	0,13	0,45
21,0	3,98	95,56	0,01	0,45
Austrag zwei Wochen später	1,38	97,92	0,37	0,33

Beispiele 8-17: Versuche zur Zerstörung von BDMAM durch Zugabe von H_3PO_3

10

Beispiel 8:

176,00 mg einer 50 Gew.-%igen wässrigen Lösung von phosphoriger Säure H_3PO_3 (entsprechend 88 mg H_3PO_3 ber. 100 % bzw. 1,1 mmol) wurden in 2 g Lösung B gelöst und als Zulauf bereitgestellt.

15

20 g der Lösung B wurden in den 50 ml-Autoklaven gegeben. Nach Verschließen des Autoklaven wurde unter Rühren innerhalb einer Stunde auf 160°C erhitzt. Nach Erreichen der Solltemperatur wurden die 2,176 g des Zulaufs (aus H_3PO_3 in Lösung B) mit einer HPLC-Pumpe in den Autoklaven gepumpt, danach wurden zum Nachspülen nochmals 8 g der Lösung B durch dieselbe Pumpe und Leitung in den Autoklaven gepumpt. In Summe befanden sich also 30 g Lösung B und 176 g 50 Gew.-%ige H_3PO_3 -Lösung im Autoklaven. Es wurde mehrere Stunden bei dieser Temperatur gerührt, und es wurden Proben entnommen und per Gaschromatographie analysiert. Als GC-Säule wurde eine 30 m RTX5 Amine, 0,32 mm, 1,5 µm verwendet, mit dem Temperaturprogramm 50°C – 3 min – 7°C/min – 280°C und 1 µl Injektionsvolumen.

25

Das eingesetzte Molverhältnis H_3PO_3 zu BDMAM betrug 9,1 (88 mg / 1,1 mmol H_3PO_3 ber. 100 % im Verhältnis zu 12 mg / 0,117 mmol BDMAM pro 30 g Lösung B als Einsatzstoff). Während das Gemisch vor der H_3PO_3 -Zugabe 1,02 GC-Fl.% BDMAM aufwies, konnte bereits nach 30 min kein BDMAM mehr in der Probe nachgewiesen

werden. Auch nach mehr als 24 h Stehenlassen der Probe wurde kein BDMAM mehr nachgewiesen.

Ergebnisse:

5

Laufzeit [h]	GC-Analyse in GC-Flächen-%			
	Methanol	Dimethylamin	BDMAM	sonstige
Einsatzgemisch	1,52	96,80	1,02	0,66
0,5	1,85	96,50	0,00	1,65
1,0	1,34	96,40	0,00	2,26
1,5	1,39	96,84	0,00	1,77

Beispiel 9: Wiederholung von Beispiel 8 zur Überprüfung und mit kürzerem Probenahmeintervall

10 176,00 mg einer 50 Gew.-%igen wässrigen Lösung von phosphoriger Säure H_3PO_3 (entsprechend 88 mg H_3PO_3 ber. 100 % bzw. 1,1 mmol) wurden in 2 g Lösung B gelöst und als Zulauf bereitgestellt.

15 20 g der Lösung B wurden in den 50 ml-Autoklaven gegeben. Nach Verschließen des Autoklaven wurde unter Rühren innerhalb einer Stunde auf $160^\circ C$ erhitzt. Nach Erreichen der Solltemperatur wurden die 2,176 g des Zulaufs (aus H_3PO_3 in Lösung B) mit einer HPLC-Pumpe in den Autoklaven gepumpt, danach wurden zum Nachspülen nochmals 8 g der Lösung B durch dieselbe Pumpe und Leitung in den Autoklaven gepumpt. In Summe befanden sich also 30 g Lösung B und 176 g 50 Gew.-%ige H_3PO_3 -

20 Lösung im Autoklaven. Es wurde mehrere Stunden bei dieser Temperatur gerührt, und es wurden Proben entnommen und per Gaschromatographie analysiert. Als GC-Säule wurde eine 30 m RTX5 Amine, 0,32 mm, 1,5 μm verwendet, mit dem Temperaturprogramm $50^\circ C - 3 \text{ min} - 7^\circ C/\text{min} - 280^\circ C$ und 1 μl Injektionsvolumen.

25 Das eingesetzte Molverhältnis H_3PO_3 zu BDMAM betrug 9,1 (88 mg / 1,1 mmol H_3PO_3 ber. 100 % im Verhältnis zu 12 mg / 0,117 mmol BDMAM pro 30 g Lösung B als Einsatzstoff). Während das Gemisch vor der H_3PO_3 -Zugabe 1,02 GC-Fl.% BDMAM aufwies, konnte bereits nach 15 min kein BDMAM mehr in der Probe nachgewiesen werden. Auch nach 72 h Stehenlassen der Probe wurden nur 0,02 GC-Fl.% BDMAM

30 nachgewiesen.

Ergebnisse:

Laufzeit [h]	GC-Analyse in GC-Flächen-%			
	Methanol	Dimethylamin	BDMAM	sonstige
Einsatzgemisch	1,52	96,80	1,02	0,66
0,25	2,23	97,22	0,00	0,55
0,5	2,22	96,42	0,00	1,36
1,0	2,39	97,08	0,00	0,53
Austrag nach 72 h Stehen	2,20	97,14	0,02	0,64

Beispiel 10: im Vergleich zu Beispiel 8 verringerte H_3PO_3 -Menge und noch kürzeres

5 Probenahmeintervall

86,00 mg einer 10 Gew.-%igen wässrigen Lösung von phosphoriger Säure H_3PO_3 (entsprechend 8,6 mg H_3PO_3 ber. 100 % bzw. 0,105 mmol) wurden in 2 g Lösung B gelöst und als Zulauf bereitgestellt.

10 20 g der Lösung B wurden in den 50 ml-Autoklaven gegeben. Nach Verschließen des Autoklaven wurde unter Rühren innerhalb einer Stunde auf 160°C erhitzt. Nach Erreichen der Solltemperatur wurden die 2,086 g des Zulaufs (aus H_3PO_3 in Lösung B) mit einer HPLC-Pumpe in den Autoklaven gepumpt, danach wurden zum Nachspülen nochmals 8 g der Lösung B durch dieselbe Pumpe und Leitung in den Autoklaven gepumpt. In Summe befanden sich also 30 g Lösung B und 86 mg 10 Gew.-%ige H_3PO_3 -Lösung im Autoklaven. Es wurde mehrere Stunden bei dieser Temperatur gerührt, und es wurden Proben entnommen und per Gaschromatographie analysiert. Als GC-Säule wurde eine 30 m RTX5 Amine, 0,32 mm, 1,5 µm verwendet, mit dem Temperaturprogramm 50°C – 3 min – 7°C/min – 280°C und 1 µl Injektionsvolumen.

15 20 Das eingesetzte Molverhältnis H_3PO_3 zu BDMAM betrug 0,9 (8,6 mg / 0,105 mmol H_3PO_3 ber. 100 % im Verhältnis zu 12 mg / 0,117 mmol BDMAM pro 30 g Lösung B als Einsatzstoff). Während das Gemisch vor der H_3PO_3 -Zugabe 1,02 GC-Fl.% BDMAM aufwies, konnten bereits nach 5 min nur noch 0,21 GC-Fl.% BDMAM in der Probe nachgewiesen werden, der Wert sank innerhalb von 30 min auf 0,05 GC-Fl.%.

25

Ergebnisse:

Laufzeit	GC-Analyse in GC-Flächen-%			
	Methanol	Dimethylamin	BDMAM	sonstige
Einsatzgemisch	1,52	96,80	1,02	0,66
5 min	2,14	96,85	0,21	0,80

10 min	2,33	96,84	0,11	0,72
15 min	2,39	96,87	0,10	0,65
0,5 h	2,54	96,69	0,05	0,71

Beispiel 11: im Vergleich zu Beispiel 8 verringerte H_3PO_3 -Menge und noch kürzeres Probenahmeintervall

166,00 mg einer 10 Gew.-%igen wässrigen Lösung von phosphoriger Säure H_3PO_3 (entsprechend 16,6 mg H_3PO_3 ber. 100 % bzw. 0,202 mmol) wurden in 2 g Lösung B gelöst und als Zulauf bereitgestellt.

20 g der Lösung B wurden in den 50 ml-Autoklaven gegeben. Nach Verschließen des Autoklaven wurde unter Rühren innerhalb einer Stunde auf 160°C erhitzt. Nach Erreichen der Solltemperatur wurden die 2,166 g des Zulaufs (aus H_3PO_3 in Lösung B) mit einer HPLC-Pumpe in den Autoklaven gepumpt, danach wurden zum Nachspülen nochmals 8 g der Lösung B durch dieselbe Pumpe und Leitung in den Autoklaven gepumpt. In Summe befanden sich also 30 g Lösung B und 166 mg 10 Gew.-%ige H_3PO_3 -Lösung im Autoklaven. Es wurde mehrere Stunden bei dieser Temperatur gerührt, und es wurden Proben entnommen und per Gaschromatographie analysiert. Als GC-Säule wurde eine 30 m RTX5 Amine, 0,32 mm, 1,5 µm verwendet, mit dem Temperaturprogramm 50°C – 3 min – 7°C/min – 280°C und 1 µl Injektionsvolumen. Das eingesetzte Molverhältnis H_3PO_3 zu BDMAM betrug 1,73 (16,6 mg / 0,202 mmol H_3PO_3 ber. 100 % im Verhältnis zu 12 mg / 0,117 mmol BDMAM pro 30 g Lösung B als Einsatzstoff). Während das Gemisch vor der H_3PO_3 -Zugabe 0,99 GC-Fl.% BDMAM aufwies, konnten bereits nach 5 min nur noch 0,45 GC-Fl.% BDMAM in der Probe nachgewiesen werden, der Wert sank innerhalb von 10 min auf 0,16 GC-Fl.%.

Ergebnisse:

25

Laufzeit	GC-Analyse in GC-Flächen-%			
	Methanol	Dimethylamin	BDMAM	sonstige
Einsatzgemisch	1,52	96,80	1,02	0,66
5 min	2,04	96,30	0,45	1,21
10 min	2,25	96,28	0,16	1,31
15 min	2,27	96,27	0,17	1,29
1,0 h	2,43	96,18	0,13	1,26
2,0 h	2,37	96,33	0,12	1,18

Beispiele 12-14: Versuche mit höherer Konzentration an BDMAM

Beispiel 12:

20 g der Lösung D wurden in den 50 ml-Autoklaven gegeben. Nach Verschließen des Autoklaven wurde unter Rühren innerhalb einer Stunde auf 160°C erhitzt. Nach Erreichen der Solltemperatur wurden 2,410 g phosphorige Säure (50 Gew.-%ig in Wasser, d.h. 1,205 g H₃PO₃ ber. 100 %, entsprechend 14,7 mmol) mit einer HPLC-Pumpe in den Autoklaven gepumpt, danach wurden zum Nachspülen nochmals 10 g der Lösung D durch dieselbe Pumpe und Leitung in den Autoklaven gepumpt. In Summe befanden sich also 30 g Lösung D und 2,41 g 50 Gew.-%ige H₃PO₃-Lösung im Autoklaven. Es wurde mehrere Stunden bei dieser Temperatur gerührt, und es wurden Proben entnommen und per Gaschromatographie analysiert. Als GC-Säule wurde eine 30 m RTX5 Amine, 0,32 mm, 1,5 µm verwendet, mit dem Temperaturprogramm 50°C – 3 min – 7°C/min – 280°C und 1 µl Injektionsvolumen.

Das eingesetzte Molverhältnis H₃PO₃ zu BDMAM betrug 10,0 (1,205 g / 14,7 mmol H₃PO₃ ber. 100 % im Verhältnis zu 0,15 g / 1,47 mmol BDMAM pro 30 g Lösung D als Einsatzstoff). Während das Gemisch vor der H₃PO₃-Zugabe 2,27 GC-Fl.% BDMAM aufwies, konnten bereits nach 5 min nur noch 0,36 GC-Fl.% BDMAM in der Probe nachgewiesen werden, nach 10 min konnte kein BDMAM mehr im GC nachgewiesen werden.

20 Ergebnisse:

Laufzeit	GC-Analyse in GC-Flächen-%			
	Methanol	Dimethylamin	BDMAM	sonstige
Einsatzgemisch	1,48	96,38	1,87	0,27
5 min	1,91	96,31	0,36	1,42
10 min	2,12	96,04	0,00	1,84

Beispiel 13:

20 g der Lösung D wurden in den 50 ml-Autoklaven gegeben. Nach Verschließen des Autoklaven wurde unter Rühren innerhalb einer Stunde auf 160°C erhitzt. Nach Erreichen der Solltemperatur wurden 1,205 g phosphorige Säure (50 Gew.-%ig in Wasser, d.h. 0,603 g H₃PO₃ ber. 100 %, entsprechend 7,35 mmol) mit einer HPLC-Pumpe in den Autoklaven gepumpt, danach wurden zum Nachspülen nochmals 10 g der Lösung D durch dieselbe Pumpe und Leitung in den Autoklaven gepumpt. In Summe befanden sich also 30 g Lösung D und 1,205 g 50 Gew.-%ige H₃PO₃-Lösung im Autoklaven. Es wurde mehrere Stunden bei dieser Temperatur gerührt, und es wurden Proben entnommen und per Gaschromatographie analysiert. Als GC-Säule wurde eine 30 m RTX5 Amine, 0,32 mm, 1,5 µm verwendet, mit dem Temperaturprogramm 50°C – 3 min – 7°C/min – 280°C und 1 µl Injektionsvolumen.

Das eingesetzte Molverhältnis H₃PO₃ zu BDMAM betrug 5,0 (0,603 g / 7,35 mmol H₃PO₃ ber. 100 % im Verhältnis zu 0,15 g / 1,47 mmol BDMAM pro 30 g Lösung D als

Einsatzstoff). Während das Gemisch vor der H_3PO_3 -Zugabe 1,97 GC-Fl.% BDMAM aufwies, konnten bereits nach 5 min nur noch 0,40 GC-Fl.% BDMAM in der Probe nachgewiesen werden, nach 10 min wurden nur noch 0,05 GC-Fl.% BDMAM im GC nachgewiesen.

5

Ergebnisse:

Laufzeit	GC-Analyse in GC-Flächen-%			
	Methanol	Dimethylamin	BDMAM	sonstige
Einsatzgemisch	1,32	96,52	1,97	0,19
5 min	2,09	95,90	0,40	1,61
10 min	2,38	97,48	0,05	0,09

Beispiel 14:

10 20 g der Lösung D wurden in den 50 ml-Autoklaven gegeben. Nach Verschließen des Autoklaven wurde unter Rühren innerhalb einer Stunde auf 160°C erhitzt. Nach Erreichen der Solltemperatur wurden 0,241 g phosphorige Säure (50 Gew.-%ig in Wasser, d.h. 0,121 g H_3PO_3 ber. 100 %, entsprechend 1,47 mmol) mit einer HPLC-Pumpe in den Autoklaven gepumpt, danach wurden zum Nachspülen nochmals 10 g der Lösung

15 D durch dieselbe Pumpe und Leitung in den Autoklaven gepumpt. In Summe befanden sich also 30 g Lösung D und 0,241 g 50 Gew.-%ige H_3PO_3 -Lösung im Autoklaven. Es wurde mehrere Stunden bei dieser Temperatur gerührt, und es wurden Proben entnommen und per Gaschromatographie analysiert. Als GC-Säule wurde eine 30 m

20 RTX5 Amine, 0,32 mm, 1,5 μ m verwendet, mit dem Temperaturprogramm 50°C – 3 min – 7°C/min – 280°C und 1 μ l Injektionsvolumen.

Das eingesetzte Molverhältnis H_3PO_3 zu BDMAM betrug 1,0 (0,121 g / 1,47 mmol H_3PO_3 ber. 100 % im Verhältnis zu 0,15 g / 1,47 mmol BDMAM pro 30 g Lösung D als Einsatzstoff). Während das Gemisch vor der H_3PO_3 -Zugabe 1,97 GC-Fl.% BDMAM aufwies, konnten bereits nach 5 min nur noch 0,25 GC-Fl.% BDMAM in der Probe

25 nachgewiesen werden, nach 10 min wurden kein BDMAM im GC mehr nachgewiesen.

Ergebnisse:

Laufzeit	GC-Analyse in GC-Flächen-%			
	Methanol	Dimethylamin	BDMAM	sonstige
Einsatzgemisch	1,32	96,52	1,97	0,19
5 min	1,99	96,29	0,25	1,47
10 min	2,03	96,20	0,00	1,77

Beispiele 15-16: Zerstörung von reinem BDMAM mit H₃PO₃-Lösungen

Beispiel 15:

25 g BDMAM (244,7 mmol) wurden in den 50 ml-Autoklaven gegeben. Nach Verschließen des Autoklaven wurde unter Rühren innerhalb einer Stunde auf 160°C erhitzt. Nach Erreichen der Solltemperatur wurden 4 g phosphorige Säure (50 Gew.-%ig in Wasser, d.h. 2,00 g H₃PO₃ ber. 100 %, entsprechend 24,4 mmol) mit einer HPLC-Pumpe in den Autoklaven gepumpt und mit 1g Wasser nachgespült. Es wurde mehrere Stunden bei dieser Temperatur gerührt, und es wurden Proben entnommen und per Gaschromatographie analysiert. Als GC-Säule wurde eine 30 m RTX5 Amine, 0,32 mm, 1,5 µm verwendet, mit dem Temperaturprogramm 50°C – 3 min – 7°C/min – 280°C und 1 µl Injektionsvolumen.

Das eingesetzte Molverhältnis H₃PO₃ zu BDMAM betrug 0,1 (2,00 g / 24,4 mmol H₃PO₃ ber. 100 % im Verhältnis zu 25 g / 245 mmol BDMAM als Einsatzstoff). Während im Autoklaven vor der H₃PO₃-Zugabe 100 GC-FI.% BDMAM enthalten waren, konnten nach 5 min noch 96,3 GC-FI.% BDMAM in der Probe nachgewiesen werden, nach 2 h wurden noch 86,5 GC-FI.% BDMAM im GC nachgewiesen. Mit dem deutlichen Unterschuss an H₃PO₃ (Molverhältnis 0,1 : 1) war also innerhalb gegebener Zeit kein Vollumsatz erreichbar.

20

Ergebnisse:

Laufzeit	GC-Analyse in GC-Flächen-%				
	Methanol	Dimethylamin	BDMAM	Unbekannte	sonstige
Einsatzgemisch			100,00		0,00
5 min	0,31	2,10	96,28	0,31	1,00
10 min	0,62	2,23	96,05	0,48	0,62
15 min	4,08		94,51	0,76	0,65
0,5 h	5,22		93,03	1,04	0,71
1,0 h	7,68		89,72	1,55	1,05
2,0 h	10,03		86,47	2,24	1,26

Beispiel 16:

12,5 g BDMAM (122 mmol) wurden in den 50 ml-Autoklaven gegeben. Nach Verschließen des Autoklaven wurde unter Rühren innerhalb einer Stunde auf 160°C erhitzt. Nach Erreichen der Solltemperatur wurden 20,0 g phosphorige Säure (50 Gew.-%ig in Wasser, d.h. 10,00 g H₃PO₃ ber. 100 %, entsprechend 122 mmol) mit einer HPLC-Pumpe in den Autoklaven gepumpt und mit 1g Wasser nachgespült. (Während der Reaktion in Substanz wurde ein Anstieg von Druck und Temperatur beobachtet, der bei den Reaktionen der vorangegangenen Beispiele in Lösung nicht erfolgte.) Es

30

wurde mehrere Stunden bei dieser Temperatur gerührt, und es wurden Proben entnommen und per Gaschromatographie analysiert. Als GC-Säule wurde eine 30 m RTX5 Amine, 0,32 mm, 1,5 µm verwendet, mit dem Temperaturprogramm 50°C – 3 min – 7°C/min – 280°C und 1 µl Injektionsvolumen.

- 5 Das eingesetzte Molverhältnis H_3PO_3 zu BDMAM betrug 1,0 (10,0 g / 122 mmol H_3PO_3 ber. 100 % im Verhältnis zu 12,5 g / 122 mmol BDMAM als Einsatzstoff). Während im Autoklaven vor der H_3PO_3 -Zugabe 100 GC-Fl.% BDMAM enthalten waren, konnten nach 5 min noch 0,92 GC-Fl.% BDMAM in der Probe nachgewiesen werden, nach 10 min wurden noch 0,09 GC-Fl.% BDMAM im GC nachgewiesen. Mit Molverhältnis 1 : 1
10 war also innerhalb gegebener Zeit sehr hoher Umsatz erreichbar.

Ergebnisse:

Laufzeit	GC-Analyse in GC-Flächen-%				
	Methanol	Dimethylamin	BDMAM	Unbekannte	sonstige
	1,16	1,26	4,00	7,03	
Einsatzgemisch			100,00		0,00
5 min	0,16	97,76	0,92	0,66	0,50
10 min	16,68	81,74	0,09	0,22	1,27
15 min	20,64	77,94	0,02	0,11	1,29

- 15 Beispiel 17: BDMAM-Zerstörung mit H_3PO_3 mit anschließender DMA-Destillation
Dieser Versuch sollte zeigen, ob nach der Zerstörung von BDMAM in DMA-/ Wasserlösungen das DMA abdestilliert werden kann, ohne dass Phosphorspuren mit übergehen, die ggf. das DMA verunreinigen würden.
Es wurde ein Versuch, analog zu den oben beschriebenen Versuchen, im größeren
20 Maßstab in einem 3,5 Liter - Druckautoklaven durchgeführt.
Dazu wurde ein Gemisch von 30,0 g BDMAM (294 mmol), 580,0 g Wasser (32,2 mol), 151,0 g Dimethylamin (3,35 mol) und 3,6 g Methanol (112,5 mmol) in den Autoklaven eingefüllt und dieser danach verschlossen. Unter Rühren wurde innerhalb von 15 Minuten auf 160°C erhitzt. Nach Erreichen der Solltemperatur wurden 50,0 g phosphorige
25 Säure (50 Gew.-%ig in Wasser, d.h. 25,0 g ber. 100 %, entsprechend 305 mmol) mit einer HPLC-Pumpe innerhalb von 5 Minuten in den Autoklaven gepumpt und 1 Stunde nachgerührt. Das Molverhältnis betrug bei diesem Versuch 1,04 : 1 (305 mmol H_3PO_3 ber. 100 % zu 294 mmol BDMAM). Per Gaschromatographie wurde bestätigt, dass im Austrag kein BDMAM mehr nachweisbar ist. Als GC-Säule wurde eine 30 m RTX5 A-
30 mine, 0,32 mm, 1,5 µm verwendet, mit dem Temperaturprogramm 50°C – 3 min – 7°C/min – 280°C und 1 µl Injektionsvolumen.
Direkt nach dem Abkühlen wurde der Austrag wie folgt weiterbearbeitet:

- In eine Apparatur, bestehend aus 2 x 500 ml Glaskolben verbunden über einen Teflonschlauch und Glasfritte, 1 Ölbad, Trockeneiskühler und Stickstoffabdeckung, wurden 500 g des Austrags im ersten Kolben (A) vorgelegt und auf 80°C erwärmt. Das dabei ausströmende Dimethylamin wurde über einen Teflonschlauch und eine Fritte in den
- 5 zweiten Kolben (B) eingeleitet und dort in 500 g Wasser eingelöst. Als kein Dimethylamin mehr überdestillierte, wurde der Versuch beendet.
- Der Inhalt beider Kolben wurde anschließend per ¹H-NMR und Phosphor-¹⁵P-NMR untersucht. Im Kolben A wurden Dimethylamin und phosphorige Säure sowie Phosphat nachgewiesen. Im Kolben B wurde per NMR kein Phosphor gefunden.
- 10 Weiterhin wurde von dem Inhalt beider Kolben eine Elementaranalyse durchgeführt. In Kolben A wurden 0,92 g Phosphor pro 100 g Probe nachgewiesen. In Kolben B wurde kein Phosphor nachgewiesen (< 0,001 g pro 100 g Probe).
- Es destillierte also kein Phosphor in nachweisbaren Mengen in das Dimethylamin über.

- 15 Beispiele 18-23: Zerstörung von BDMAM durch Reaktion mit NaBH₄

Lösung E:

- Verwendet wurde eine kommerziell erhältliche (Aldrich) Natriumborhydrid-Lösung, bestehend aus 12 Gew.-% NaBH₄ in 14 M wässriger Natronlauge.
- 20 14 M NaOH hat bei 23°C eine Dichte von 1,416 g/cm³, 1000 ml (1416 g) 14 M NaOH bestehen daher aus 560 g NaOH und 856 g Wasser.
- 1000 g der Lösung E bestehen somit aus 120 g NaBH₄ und 880 g der 14 M NaOH, d.h. 348 g NaOH und 532 g Wasser. Lösung E hat eine Dichte von 1,375 g/cm³.

- 25 Beispiel 18:

- 86,00 mg der NaBH₄-Lösung E [entsprechend pro 86 mg: 10,3 mg NaBH₄ (12 Gew.-%), 45,8 mg Wasser (53,2 Gew.-%), 30 mg NaOH (34,8 Gew.-%)] wurden in 2 g Lösung B gelöst und als Zulauf bereitgestellt.
- 30 20 g der Lösung B wurden in den 50 ml-Autoklaven gegeben. Nach Verschließen des Autoklaven wurde unter Rühren innerhalb einer Stunde auf 160°C erhitzt. Nach Erreichen der Solltemperatur wurden die 2,086 g des Zulaufs (aus NaBH₄-Lösung E in Lösung B) mit einer HPLC-Pumpe in den Autoklaven gepumpt, danach wurden zum Nachspülen nochmals 8 g der Lösung B durch dieselbe Pumpe und Leitung in den
- 35 Autoklaven gepumpt. In Summe befanden sich also 30 g Lösung B und 86 mg 12 Gew.-%ige NaBH₄-Lösung im Autoklaven. Es wurde mehrere Stunden bei dieser Temperatur gerührt, und es wurden Proben entnommen und per Gaschromatographie analysiert. Als GC-Säule wurde eine 30 m RTX5 Amine, 0,32 mm, 1,5 µm verwendet, mit dem Temperaturprogramm 50°C – 3 min – 7°C/min – 280°C und 1 µl Injektionsvolumen.
- 40 Das eingesetzte Molverhältnis NaBH₄ zu BDMAM betrug 2,3 (10,3 mg / 0,27 mmol NaBH₄ ber. 100 % im Verhältnis zu 12 mg / 0,117 mmol BDMAM pro 30 g Lösung B als

Einsatzstoff). Während das Gemisch vor der NaBH₄-Zugabe 0,99 GC-FI.% BDMAM aufwies, konnte bereits nach 15 min kein BDMAM mehr in der Probe nachgewiesen werden.

5 Ergebnisse:

Laufzeit	GC-Analyse in GC-Flächen-%			
	Methanol	Dimethylamin	BDMAM	sonstige
Einsatzgemisch	1,52	96,80	1,02	0,66
15 min	2,26	97,33	0,00	0,41
0,5 h	2,42	97,29	0,00	0,29
1,0 h	2,50	97,26	0,00	0,24

Beispiel 19:

61,00 mg der NaBH₄-Lösung E [entsprechend pro 61 mg: 7,3 mg NaBH₄ (12 Gew.-%), 32,5 mg Wasser (53,2 Gew.-%), 21,2 mg NaOH (34,8 Gew.-%)] wurden in 2 g Lösung B gelöst und als Zulauf bereitgestellt.

20 g der Lösung B wurden in den 50 ml-Autoklaven gegeben. Nach Verschließen des Autoklaven wurde unter Rühren innerhalb einer Stunde auf 160°C erhitzt. Nach Erreichen der Solltemperatur wurden die 2,061 g des Zulaufs (aus NaBH₄-Lösung E in Lösung B) mit einer HPLC-Pumpe in den Autoklaven gepumpt, danach wurden zum Nachspülen nochmals 8 g der Lösung B durch dieselbe Pumpe und Leitung in den Autoklaven gepumpt. In Summe befanden sich also 30 g Lösung B und 61 mg 12 Gew.-%ige NaBH₄-Lösung im Autoklaven. Es wurde mehrere Stunden bei dieser Temperatur gerührt, und es wurden Proben entnommen und per Gaschromatographie analysiert. Als GC-Säule wurde eine 30 m RTX5 Amine, 0,32 mm, 1,5 µm verwendet, mit dem Temperaturprogramm 50°C – 3 min – 7°C/min – 280°C und 1 µl Injektionsvolumen.

Das eingesetzte Molverhältnis NaBH₄ zu BDMAM betrug 1,65 (7,3 mg / 0,19 mmol NaBH₄ ber. 100 % im Verhältnis zu 12 mg / 0,117 mmol BDMAM pro 30 g Lösung B als Einsatzstoff). Während das Gemisch vor der NaBH₄-Zugabe 1,02 GC-FI.% BDMAM aufwies, wurden nach 5 min nur noch 0,18 GC-FI.% und nach 10 min 0,08 GC-FI.% BDMAM in der Probe nachgewiesen.

Ergebnisse:

Laufzeit	GC-Analyse in GC-Flächen-%			
	Methanol	Dimethylamin	BDMAM	sonstige
Einsatzgemisch	1,52	96,80	1,02	0,66
5 min	2,11	96,28	0,18	1,43
10 min	2,26	97,02	0,08	0,64

Beispiele 20-22: Versuche mit höherer Konzentration an BDMAM

5

Beispiel 20:

1,158 g der NaBH₄-Lösung E [entsprechend pro 1,158 g: 139 mg NaBH₄ (12 Gew.-%), 616 mg Wasser (53,2 Gew.-%), 403 mg NaOH (34,8 Gew.-%)] wurden in 2 g Lösung D gelöst und als Zulauf bereitgestellt.

10

20 g der Lösung D wurden in den 50 ml-Autoklaven gegeben. Nach Verschließen des Autoklaven wurde unter Rühren innerhalb einer Stunde auf 160°C erhitzt. Nach Erreichen der Solltemperatur wurden die 3,158 g des Zulaufs (aus NaBH₄-Lösung E in Lösung D) mit einer HPLC-Pumpe in den Autoklaven gepumpt, danach wurden zum

15

Nachspülen nochmals 8 g der Lösung D durch dieselbe Pumpe und Leitung in den Autoklaven gepumpt. In Summe befanden sich also 30 g Lösung D und 1,158 g 12 Gew.-%ige NaBH₄-Lösung im Autoklaven. Es wurde mehrere Stunden bei dieser Temperatur gerührt, und es wurden Proben entnommen und per Gaschromatographie analysiert. Als GC-Säule wurde eine 30 m RTX5 Amine, 0,32 mm, 1,5 µm verwendet, mit dem Temperaturprogramm 50°C – 3 min – 7°C/min – 280°C und 1 µl Injektionsvolumen.

20

Das eingesetzte Molverhältnis NaBH₄ zu BDMAM betrug 2,5 (139 mg / 3,66 mmol NaBH₄ ber. 100 % im Verhältnis zu 0,15 g / 1,47 mmol BDMAM pro 30 g Lösung D als Einsatzstoff). Während das Gemisch vor der NaBH₄-Zugabe 1,87 GC-Fl.% BDMAM aufwies, wurden nach 5 min nur noch 0,07 GC-Fl.% und nach 10 min 0,01 GC-Fl.% BDMAM in der Probe nachgewiesen.

25

Ergebnisse:

Laufzeit	GC-Analyse in GC-Flächen-%			
	Methanol	Dimethylamin	BDMAM	sonstige
	1,16	1,26	4,00	
Einsatzgemisch	1,48	96,38	1,87	0,27
5 min	2,10	96,58	0,07	1,25
10 min	2,11	96,59	0,01	1,29

Beispiel 21:

0,579 g der NaBH₄-Lösung E [entsprechend pro 0,579 g: 69,5 mg NaBH₄ (12 Gew.-%), 308 mg Wasser (53,2 Gew.-%), 201,5 mg NaOH (34,8 Gew.-%)] wurden in 2 g Lösung D gelöst und als Zulauf bereitgestellt.

5

20 g der Lösung D wurden in den 50 ml-Autoklaven gegeben. Nach Verschließen des Autoklaven wurde unter Rühren innerhalb einer Stunde auf 160°C erhitzt. Nach Erreichen der Solltemperatur wurden die 2,579 g des Zulaufs (aus NaBH₄-Lösung E in Lösung D) mit einer HPLC-Pumpe in den Autoklaven gepumpt, danach wurden zum

10 Nachspülen nochmals 8 g der Lösung D durch dieselbe Pumpe und Leitung in den Autoklaven gepumpt. In Summe befanden sich also 30 g Lösung D und 0,579 g 12 Gew.-%ige NaBH₄-Lösung im Autoklaven. Es wurde mehrere Stunden bei dieser Temperatur gerührt, und es wurden Proben entnommen und per Gaschromatographie analysiert. Als GC-Säule wurde eine 30 m RTX5 Amine, 0,32 mm, 1,5 µm verwendet, mit
15 dem Temperaturprogramm 50°C – 3 min – 7°C/min – 280°C und 1 µl Injektionsvolumen.

Das eingesetzte Molverhältnis NaBH₄ zu BDMAM betrug 1,25 (69,5 mg / 1,83 mmol NaBH₄ ber. 100 % im Verhältnis zu 0,15 g / 1,47 mmol BDMAM pro 30 g Lösung D als Einsatzstoff). Während das Gemisch vor der NaBH₄-Zugabe 1,87 GC-Fl.% BDMAM
20 aufwies, wurden nach 5 min nur noch 0,20 GC-Fl.% und nach 10 min 0,07 GC-Fl.% BDMAM in der Probe nachgewiesen.

Ergebnisse:

Laufzeit	GC-Analyse in GC-Flächen-%			
	Methanol	Dimethylamin	BDMAM	sonstige
	1,16	1,26	4,00	
Einsatzgemisch	1,48	96,38	1,87	0,27
5 min	2,05	96,53	0,20	1,22
10 min	2,28	96,32	0,07	1,33

25

Beispiel 22:

0,116 g der NaBH₄-Lösung E [entsprechend pro 0,116 g: 13,9 mg NaBH₄ (12 Gew.-%), 61,7 mg Wasser (53,2 Gew.-%), 40,4 mg NaOH (34,8 Gew.-%)] wurden in 2 g Lösung D gelöst und als Zulauf bereitgestellt.

30

20 g der Lösung D wurden in den 50 ml-Autoklaven gegeben. Nach Verschließen des Autoklaven wurde unter Rühren innerhalb einer Stunde auf 160°C erhitzt. Nach Erreichen der Solltemperatur wurden die 2,116 g des Zulaufs (aus NaBH₄-Lösung E in Lösung D) mit einer HPLC-Pumpe in den Autoklaven gepumpt, danach wurden zum

Nachspülen nochmals 8 g der Lösung D durch dieselbe Pumpe und Leitung in den Autoklaven gepumpt. In Summe befanden sich also 30 g Lösung D und 0,116 g 12 Gew.-%ige NaBH₄-Lösung im Autoklaven. Es wurde mehrere Stunden bei dieser Temperatur gerührt, und es wurden Proben entnommen und per Gaschromatographie analysiert. Als GC-Säule wurde eine 30 m RTX5 Amine, 0,32 mm, 1,5 µm verwendet, mit dem Temperaturprogramm 50°C – 3 min – 7°C/min – 280°C und 1 µl Injektionsvolumen.

Das eingesetzte Molverhältnis NaBH₄ zu BDMAM betrug 0,25 (13,9 mg / 0,37 mmol NaBH₄ ber. 100 % im Verhältnis zu 0,15 g / 1,47 mmol BDMAM pro 30 g Lösung D als Einsatzstoff). Während das Gemisch vor der NaBH₄-Zugabe 1,87 GC-Fl.% BDMAM aufwies, wurden nach 5 min noch 0,89 GC-Fl.% und nach 30 min 0,48 GC-Fl.% BDMAM in der Probe nachgewiesen.

Ergebnisse:

15

Laufzeit	GC-Analyse in GC-Flächen-%			
	Methanol	Dimethylamin	BDMAM	sonstige
Einsatzgemisch	1,48	96,38	1,87	0,27
5 min	1,94	96,78	0,89	0,39
10 min	2,12	97,22	0,54	0,12
15 min	2,18	97,19	0,50	0,13
0,5 h	2,20	97,21	0,48	0,12

Beispiel 23: BDMAM-Zerstörung mit NaBH₄ mit anschließender DMA-Destillation

Dieser Versuch sollte zeigen, ob nach der Zerstörung von BDMAM in DMA-/ Wasserlösungen das DMA abdestilliert werden kann, ohne dass Borspuren mit übergehen, die ggf. das DMA verunreinigen würden.

Es wurde ein Versuch, analog zu den oben beschriebenen Versuchen, im größeren Maßstab in einem 3,5 Liter - Druckautoklaven durchgeführt.

Dazu wurde ein Gemisch von 30,0 g BDMAM (294 mmol), 580,0 g Wasser (32,2 mol), 151,0 g Dimethylamin (3,35 mol) und 3,6 g Methanol (112,5 mmol) in den Autoklaven eingefüllt und dieser danach verschlossen. Unter Rühren wurde innerhalb von 15 Minuten auf 160°C erhitzt. Nach Erreichen der Solltemperatur wurden 231,4 g Natriumborhydrid-Lösung E (12 Gew.-%ig in 14 M NaOH, entsprechend 27,8 g NaBH₄ ber. 100 %, d.h. 731 mmol) mit einer HPLC-Pumpe innerhalb von 5 Minuten in den Autoklaven gepumpt und 1 Stunde nachgerührt. Das Molverhältnis betrug bei diesem Versuch 2,5 : 1 (731 mmol NaBH₄ ber. 100 % zu 294 mmol BDMAM). Per Gaschromatographie wurde bestätigt, dass im Austrag kein BDMAM mehr nachweisbar ist. Als GC-Säule wurde eine 30 m RTX5 Amine, 0,32 mm, 1,5 µm verwendet, mit dem Temperaturprogramm 50°C – 3 min – 7°C/min – 280°C und 1 µl Injektionsvolumen.

Direkt nach dem Abkühlen wurde der Austrag wie folgt weiterbearbeitet:

In eine Apparatur, bestehend aus 2 x 500 ml Glaskolben verbunden über einen Teflonschlauch und Glasfritte, 1 Ölbad, Trockeneiskühler und Stickstoffabdeckung, wurden 500 g des Austrags im ersten Kolben (A) vorgelegt und auf 80°C erwärmt. Das dabei ausströmende Dimethylamin wurde über einen Teflonschlauch und eine Fritte in den zweiten Kolben (B) eingeleitet und dort in 500 g Wasser eingelöst. Als kein Dimethylamin mehr überdestillierte, wurde der Versuch beendet.

Es wurde von dem Inhalt beider Kolben eine Elementaranalyse durchgeführt. In Kolben A wurden 0,80 g Bor pro 100 g Probe nachgewiesen. In Kolben B wurde kein Bor nachgewiesen (< 0,001 g pro 100 g Probe).

Es destillierte also kein Bor in nachweisbaren Mengen in das Dimethylamin über.

Der Austrag aus beiden Kolben (A und B) wurde auch auf Phosphor untersucht, um zu prüfen, ob eine Kontamination durch den Versuch aus Beispiel 17 vorgelegen hat. In beiden Kolben wurde kein Phosphor nachgewiesen (< 0,001 g pro 100 g Probe).

Beispiel 24: Blindversuch zur Destillation

Zur Überprüfung der Brauchbarkeit dieser Ergebnisse wurde eine nicht behandelte Portion der Lösung D (DMA / MeOH / H₂O / BDMAM) nach demselben Prinzip (wie in Beispiel 23 dargestellt) in die Destillationsapparatur eingefüllt und DMA überdestilliert. Danach wurden Elementaranalysen auf Bor und Phosphor durchgeführt. In beiden Kolben wurde weder B noch P nachgewiesen (< 0,001 g pro 100 g Probe). In den Beispielen 17 und 23 wurden also keine Querkontaminationen oder ähnliche Fehlmessungen beobachtet.

Beispiel 25

In einer Destillationsanlage wird ein bei der Synthese von Methylamin anfallender Produktstrom aufgetrennt. Die Beheizung der Kolonnen erfolgt über Wasserdampf mit einem Druck von 16 bar. Aus dem Produktstrom wird in einer ersten Kolonne bei einem Druck von 16,5 bar Ammoniak, der als Azeotrop mit Trimethylamin vorliegt, abgetrennt. Der restliche Produktstrom wird einer zweiten Kolonne zugeführt. In der zweiten Kolonne wird bei einem Druck von 14 bar bei einer Sumpftemperatur von 160°C und einer Kopftemperatur von 103°C Trimethylamin abgetrennt und über den Kopf der zweiten Kolonne abgezogen. Der Sumpf der zweiten Kolonne wird einer dritten Kolonne zugeführt, wobei in den Zulauf eine 50 Gew.-%ige wässrige Lösung von phosphoriger Säure im Molverhältnis (H₃PO₃ ber. 100 % : BDMAM) 10 : 1 zu der (im Zulauf zu der dritten Kolonne) enthaltenen Menge BDMAM zugegeben wird. In der dritten Kolonne wird bei einem Druck von 8,3 bar mit einer Sumpftemperatur von 178°C und einer Kopftemperatur von 68°C über den Kopf Dimethylamin und Monomethylamin abgezogen. In dem Sumpfstrom wird Wasser abgezogen, wobei zugleich Abbauprodukte und Überschuss der phosphorigen Säure ausgeschleust werden. Das Monomethylamin und Dimethylamin wird in einer vierten Kolonne bei einem Druck von 7,5 bar mit einer

Sumpftemperatur von 74°C und einer Kopftemperatur von 53°C aufgetrennt. Über den Kopf der vierten Kolonne wird Monomethylamin abgezogen und über den Sumpf der vierten Kolonne Dimethylamin.

5 Mit dieser Verfahrensweise wird das BDMAM im Zulauf zur dritten Kolonne zu $\geq 99\%$ entfernt.

Beispiel 26:

10 In einer Destillationsanlage wird ein bei der Synthese von Methylamin anfallender Produktstrom aufgetrennt. Die Beheizung der Kolonnen erfolgt über Wasserdampf mit einem Druck von 16 bar. Aus dem Produktstrom wird in einer ersten Kolonne bei einem Druck von 16,5 bar Ammoniak, der als Azeotrop mit Trimethylamin vorliegt, abgetrennt. Der restliche Produktstrom wird einer zweiten Kolonne zugeführt. In der zweiten Kolonne wird bei einem Druck von 14 bar bei einer Sumpftemperatur von 160°C und einer Kopftemperatur von 103°C Trimethylamin abgetrennt und über den Kopf der zweiten
15 Kolonne abgezogen. Der Sumpf der zweiten Kolonne wird einer dritten Kolonne zugeführt, wobei in den Zulauf eine 12 Gew.-%ige wässrige Lösung von Natriumborhydrid im Molverhältnis (NaBH_4 ber. 100 % : BDMAM) 2,5 : 1 zu der (im Zulauf zu der dritten Kolonne) enthaltenen Menge BDMAM zugegeben wird. In der dritten Kolonne wird bei
20 einem Druck von 8,3 bar mit einer Sumpftemperatur von 178°C und einer Kopftemperatur von 68°C über den Kopf Dimethylamin und Monomethylamin abgezogen. In dem Sumpfstrom wird Wasser abgezogen, wobei zugleich Abbauprodukte und Überschuss des Natriumborhydrids ausgeschleust werden. Das Monomethylamin und Dimethylamin wird in einer vierten Kolonne bei einem Druck von 7,5 bar mit einer Sumpftemperatur von 74°C und einer Kopftemperatur von 53°C aufgetrennt. Über den Kopf der vier-
25 ten Kolonne wird Monomethylamin abgezogen und über den Sumpf der vierten Kolonne Dimethylamin.

Mit dieser Verfahrensweise wird das BDMAM im Zulauf zur dritten Kolonne zu $\geq 99\%$ entfernt.

30 Vergleichsbeispiel 27:

In einen 3,5 Liter - Druckautoklav wurde ein Gemisch aus 30 g BDMAM, 377,5 g DMA-Lösung (40 Gew.-%ig in Wasser), 202,5 g Wasser und 3,6 g Methanol eingefüllt.

Im Autoklav befanden sich somit 30,0 g BDMAM (294 mmol), 580,0 g Wasser (32,2 mol), 151,0 g Dimethylamin (3,35 mol, ber. 100 %) und 3,6 g Methanol (112,5 mmol).

35 Nach Verschließen des Autoklaven wurde unter Rühren innerhalb von ca. 15 Minuten auf 160°C erhitzt.

Nach Erreichen der Solltemperatur wurden 176,9 g Natriumsulfitlösung (22 Gew.-% in Wasser, d.h. 38,9 g Na_2SO_3 , $M = 126,0$ g/mol, 309 mmol, Molverhältnis Natriumsulfit zu BDMAM = 1,05 : 1) mit einer HPLC-Pumpe innerhalb von 15 Minuten in den Au-
40 toklaven gepumpt und 1 Stunde nachgerührt. Anschließend wurde der Autoklav innerhalb einer 1 Stunde abgekühlt und der Austrag direkt analysiert.

Die Analyse erfolgte mittels Gaschromatographie, Säule: 30 m RTX5 Amine, 0,32 mm, 1,5 µm, Methode: 50°C – 3 min – 7°C/min – 280°C, Injektionsvolumen 1 µl.

Das Ergebnis zeigte, trotz vergleichsweise langer Laufzeit, nur einen geringen Umsatz an BDMAM (etwa 26 % der Anfangsmenge zersetzt).

5

Ergebnisse:

Laufzeit	GC-Analyse in GC-Flächen-%		
	Methanol	Dimethylamin	BDMAM
Einsatzgemisch vor Sulfitdosierung	1,125 %	85,49 %	12,56 %
Austrag > 1 h	1,303 %	89,21 %	9,24 %

10 Vergleichsbeispiel 28:

In einen 300 ml – Druckautoklav wurde ein Gemisch aus 0,62 g BDMAM, 80,70 g DMA-Lösung (40 Gew.-%ig in Wasser), 73,10 g Wasser und 0,62 g Methanol eingefüllt.

15 Im Autoklav befanden sich somit 0,62 g BDMAM (6,07 mmol), 121,5 g Wasser (6,75 mol), 32,28 g Dimethylamin (0,717 mol, ber. 100 %) und 0,62 g Methanol (19,4 mmol). Nach Verschließen des Autoklaven wurde unter Rühren innerhalb von ca. 20 Minuten auf 160°C erhitzt.

20 Nach Erreichen der Solltemperatur wurden 17,4 g Natriumsulfitlösung (22 Gew.-% in Wasser, d.h. 3,83 g Na₂SO₃, M = 126,0 g/mol, 30,4 mmol, Molverhältnis Natriumsulfit zu BDMAM = 5 : 1) mit einer HPLC-Pumpe innerhalb von 1 Minute in den Autoklaven gepumpt und 1 Stunde nachgerührt. Dabei wurden nach 5, 10, 15, 30 und 60 min Proben entnommen, die sofort analysiert wurden. Anschließend wurde der Autoklav abgekühlt.

25 Die Analyse erfolgte mittels Gaschromatographie, Säule: 30 m RTX5 Amine, 0,32 mm, 1,5 µm, Methode: 50°C – 3 min – 7°C/min – 280°C, Injektionsvolumen 1 µl.

Das Ergebnis zeigte, zu allen Zeiten und trotz (im Vergleich zu den obenstehenden Beispielen) gleich hohen Molüberschusses an Reduktionsmittel, nur einen geringen Umsatz an BDMAM, im besten Fall (5 min) etwa 50 % Umsatz.

Ergebnisse:

30

BDMAM Startwert	BDMAM-Wert (in GC-Fl.) nach Laufzeit				
	5 min	10 min	15 min	30 min	1 h
1,69	0,86	1,04	1,24	1,24	1,25

Beispiel 29: Bestimmung der Nachweisgrenze von BDMAM im GC

- In eine Dimethylaminlösung (21 Gew.-% in Wasser) wurden verschiedene Konzentrationen an Bis(dimethylamino)methan BDMAM zugegeben, die Lösungen wurden per Gaschromatographie analysiert. Es wurde darauf geachtet, dass frisch angesetzte Dimethylamin-Lösung und frisches BDMAM verwendet wurden. (Dies ist wichtig, weil
- 5 sich beim Stehenlassen von wässrigen Dimethylaminlösungen BDMAM hätte bilden können, siehe obenstehende Beispiele 1-2, was einen falsch-positiven BDMAM-Nachweis bei niedrigen ppm-Konzentrationen erbracht hätte.)

Analytikergebnisse Gaschromatographie:

angesetzte Gewichts- Konzentration BDMAM	Messwert GC-FI.% Dimethylamin	Messwert GC-FI.% BDMAM
50 ppm	99,965	0,016
25 ppm	99,9802	0,0079
10 ppm	99,9894	0

10

Säule: 30 m Rtx5 Amine 0,32 mm; 1,5 µm

Temperaturprogramm : 40°C – 5 min – 10°C/min – 280°C – 5 min

Injektortemperatur: 250°C

Detektortemperatur: 300°C

15

Injektionsvolumen: 1 µl

Beispiel 30: Bestimmung der Nachweisgrenze von BDMAM im GC

- In eine Dimethylaminlösung (21 Gew.-% in Wasser) wurden verschiedene Konzentrationen an Bis(dimethylamino)methan BDMAM zugegeben, die Lösungen wurden per
- 20 Gaschromatographie analysiert. Es wurde darauf geachtet, dass frisch angesetzte Dimethylamin-Lösung und frisches BDMAM verwendet wurden. (Dies ist wichtig, weil sich beim Stehenlassen von wässrigen Dimethylaminlösungen BDMAM hätte bilden können, siehe obenstehende Beispiele 1-2, was einen falsch-positiven BDMAM-Nachweis bei niedrigen ppm-Konzentrationen erbracht hätte.)

25

Analytikergebnisse Gaschromatographie:

angesetzte Gewichts- Konzentration BDMAM	Messwert GC-FI.% Dimethylamin	Messwert GC-FI.% BDMAM
200 ppm	99,816	0,121
100 ppm	99,888	0,084
50 ppm	99,922	0,051
25 ppm	99,938	0,013
10 ppm	99,942	0
5 ppm	99,926	0

Säule: 30 m Rtx5 Amine, 0,32 mm; 1,5 µm

Temperaturprogramm: 40°C – 5 min – 10°C/min – 280°C – 5 min

Injektortemperatur: 250°C
Detektortemperatur: 300°C
Injektionsvolumen: 2 µl

5

Bezugszeichenliste

- | | | |
|----|----|---|
| | 1 | erste Kolonne |
| | 2 | zweite Kolonne |
| 10 | 3 | dritte Kolonne |
| | 4 | vierte Kolonne |
| | 5 | fünfte Kolonne |
| | 10 | Produktstrom |
| | 11 | Ammoniak |
| 15 | 12 | Sumpf der ersten Kolonne 1 |
| | 13 | Wasser |
| | 14 | Trimethylamin |
| | 15 | Sumpf der zweiten Kolonne 2 |
| | 16 | Lauge |
| 20 | 17 | Zulauf zur dritten Kolonne 3 |
| | 18 | Kopfstrom der dritten Kolonne 3 |
| | 19 | Abwasser |
| | 20 | Zulauf zur fünften Kolonne 5 (optional) |
| | 21 | Rücklauf der fünften Kolonne 5 (optional) |
| 25 | 22 | Methanol |
| | 23 | Dimethylamin |
| | 24 | Monomethylamin |

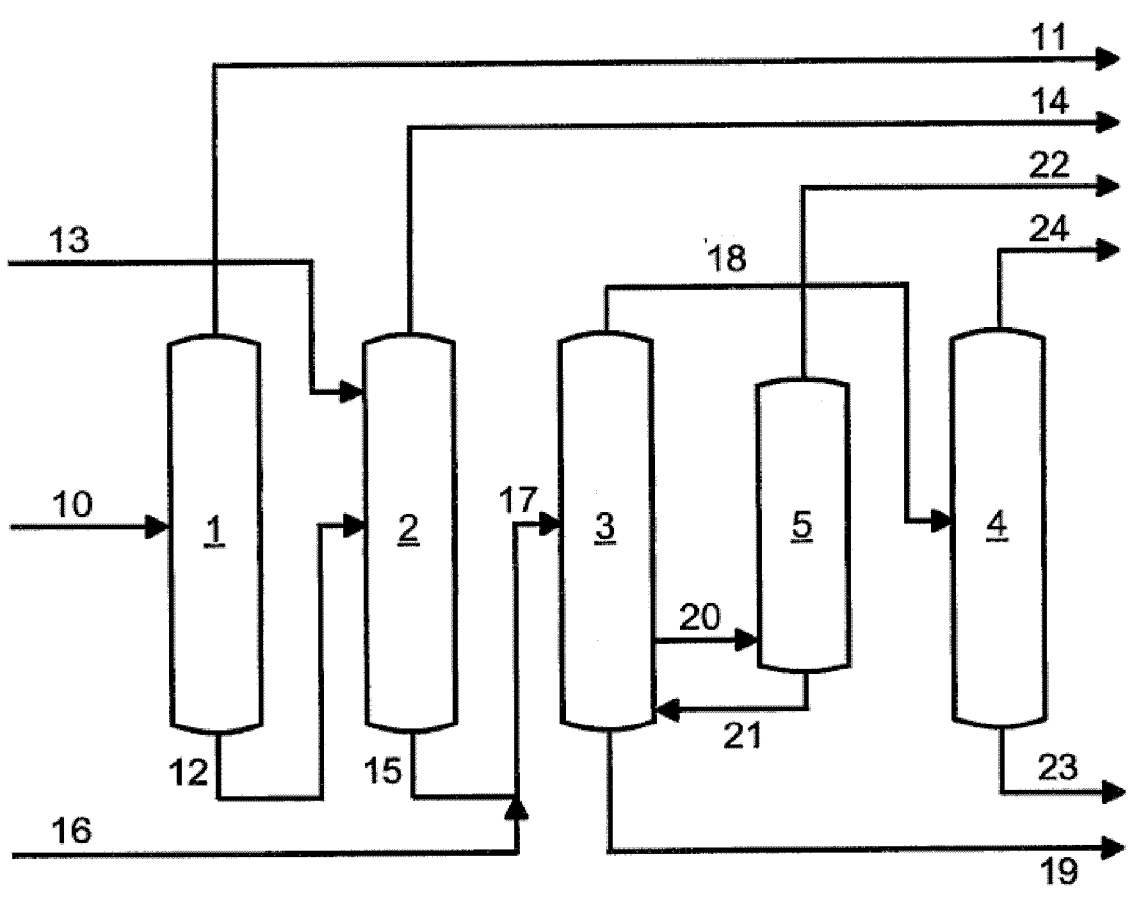
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Methylaminen durch Umsetzung von Methanol mit Ammoniak und nachfolgende destillative Auftrennung des anfallenden, Monomethylamin, Dimethylamin, Trimethylamin, Ammoniak und Methanol als Komponenten enthaltenden Reaktionsprodukts, dadurch gekennzeichnet, dass bei der destillativen Auftrennung ein Metallhydrid, phosphorige Säure, unterphosphorige Säure oder ein Salz einer dieser Säuren zugegeben wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Metallhydrid ein Metallborhydrid oder Metallaluminiumhydrid zugegeben wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als Metallhydrid Natriumborhydrid oder Lithiumaluminiumhydrid zugegeben wird.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallhydrid als Lösung in einer Alkalimetallauge zugegeben wird.
5. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Alkalimetallauge um Natronlauge oder Kalilauge handelt.
6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Natriumborhydrid als 5 bis 20 Gew.-%ige Lösung in Natronlauge zugegeben wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Säure oder deren Salz als Lösung in Wasser zugegeben wird.
8. Verfahren zur Herstellung von Methylaminen nach einem der Ansprüche 1 bis 7 durch kontinuierliche Umsetzung von Methanol mit Ammoniak und nachfolgende kontinuierliche destillative Auftrennung des als Produktstrom (10) anfallenden Reaktionsprodukts, wobei in einer ersten Kolonne (1) Ammoniak (11) durch eine Destillation abgetrennt wird, die als Sumpf (12) anfallenden restlichen Komponenten des Produktstromes einer zweiten Kolonne (2) zugeführt werden, in der zweiten Kolonne (2) durch eine Extraktivdestillation unter Zufuhr von Wasser Trimethylamin (14) abgetrennt wird, die als Sumpf (15) der zweiten Kolonne (2) anfallenden weiteren Komponenten des Produktstromes einer dritten Kolonne (3) zugeführt werden, in der dritten Kolonne (3) Monomethylamin und Dimethylamin abgetrennt werden und das Monomethylamin und das Dimethylamin in einer vierten Kolonne (4) durch Destillation getrennt werden, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallhydrid, die phosphorige Säure, die unterphosphorige Säure oder das Salz einer dieser Säuren der zweiten und/oder dritten Kolonne (2 und/oder 3) zugegeben wird.
9. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass der dritten Kolonne (3) eine zusätzliche fünfte Kolonne (5) nachgeschaltet ist, die

aus einem Seitenabzug oder dem Sumpf der dritten Kolonne (3) gespeist wird und in der Methanol durch Destillation abgetrennt wird.

- 5 10. Verfahren nach dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass das als Sumpf der fünften Kolonne (5) anfallende methanolfreie Wasser in die dritte Kolonne (3) zurückgeführt wird.
- 10 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallhydrid, die phosphorige Säure, die unterphosphorige Säure oder das Salz einer dieser Säuren dem Zulauf (17) der dritten Kolonne (3) zugegeben wird.
- 15 12. Verfahren nach einem der Ansprüche 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Metallhydrid, die phosphorige Säure, die unterphosphorige Säure oder das Salz einer dieser Säuren in den Sumpf (15) oder in den Abtriebsteil der zweiten Kolonne (2) zugegeben wird.
- 20 13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge des/der zugegebenen Metallhydrids, phosphoriger Säure, unterphosphoriger Säure oder Salzes einer dieser Säuren im Bereich von 0,01 bis 200 Mol, bezogen auf 1 Mol Bis(dimethylamino)methan (BDMAM) im Reaktionsprodukt, liegt.
- 25 14. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Umsetzung von Methanol mit Ammoniak in der Gasphase in Gegenwart eines Aluminiumoxid-haltigen Katalysators erfolgt.
- 30 15. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Dimethylamin (DMA) mit einem Gehalt an BDMAM von < 50 ppm erhalten wird.

Figur 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2009/054416A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07C209/16 C07C209/86 C07C211/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	GB 1 265 689 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD) 1 March 1972 (1972-03-01) cited in the application the whole document -----	
A	WO 2005/030697 A (BASF AG [DE]; REUTEMANN WERNER [DE]; WEBER THEODOR [DE]; ROSS KARL-HEI) 7 April 2005 (2005-04-07) cited in the application the whole document -----	
A	DE 619 754 C (IG FARBENINDUSTRIE AG) 5 October 1935 (1935-10-05) the whole document -----	

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

19 Juni 2009

Date of mailing of the international search report

26/06/2009

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Tabanella, Stefania

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2009/054416

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB 1265689	A	01-03-1972	BE 758033 A1	26-04-1971
			DE 2053709 A1	27-05-1971
			FR 2068908 A5	03-09-1971
			NL 7015459 A	05-05-1971
			RO 57668 A1	15-01-1975
			US 3720715 A	13-03-1973
			<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
WO 2005030697	A	07-04-2005	AT 364591 T	15-07-2007
			BR PI0414626 A	07-11-2006
			CN 1856463 A	01-11-2006
			DE 10344282 A1	21-04-2005
			EP 1667956 A1	14-06-2006
			ES 2287766 T3	16-12-2007
			JP 2007506701 T	22-03-2007
			KR 20060081709 A	13-07-2006
			MX PA06003175 A	23-06-2006
			US 2006243584 A1	02-11-2006
			<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>	
DE 619754	C	05-10-1935	NONE	
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>				

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/054416

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C07C209/16 C07C209/86 C07C211/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C07C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	GB 1 265 689 A (IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LTD) 1. März 1972 (1972-03-01) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	
A	WO 2005/030697 A (BASF AG [DE]; REUTEMANN WERNER [DE]; WEBER THEODOR [DE]; ROSS KARL-HEI) 7. April 2005 (2005-04-07) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument -----	
A	DE 619 754 C (IG FARBENINDUSTRIE AG) 5. Oktober 1935 (1935-10-05) das ganze Dokument -----	

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

19. Juni 2009

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

26/06/2009

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Tabanella, Stefania

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2009/054416

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
GB 1265689	A	01-03-1972	BE 758033 A1 26-04-1971
			DE 2053709 A1 27-05-1971
			FR 2068908 A5 03-09-1971
			NL 7015459 A 05-05-1971
			RO 57668 A1 15-01-1975
			US 3720715 A 13-03-1973

WO 2005030697	A	07-04-2005	AT 364591 T 15-07-2007
			BR PI0414626 A 07-11-2006
			CN 1856463 A 01-11-2006
			DE 10344282 A1 21-04-2005
			EP 1667956 A1 14-06-2006
			ES 2287766 T3 16-12-2007
			JP 2007506701 T 22-03-2007
			KR 20060081709 A 13-07-2006
			MX PA06003175 A 23-06-2006
			US 2006243584 A1 02-11-2006

			DE 619754
