



NORGE

(19) [NO]

STYRET FOR DET
INDUSTRIELLE RETTSVERN

[B] (12) UTLEGNINGSSKRIFT (11) NR. 156939

(51) Int. Cl.⁴ C 07 C 103/127, 102/06

(21) Patentsøknad nr. 820506

(22) Inngivelsesdag 18.02.82

(24) Løpedag 18.02.82

(62) Avdelt/utskilt fra søknad nr.

(71)(73) Søker/Patenthaver BASF AKTIENGESSELLSCHAFT
Carl-Bosch-Strasse 38,
D-6700 Ludwigshafen/Rhein,
BRD.

(86) Internasjonal søknad nr. -

(86) Internasjonal inngivelsesdag -

(85) Videreføringsdag -

(41) Alment tilgjengelig fra 20.08.82

(44) Utlegningsdag 14.09.87

(72) Oppfinner KASPAR BOTT, Wachenheim,
GERD KAIBEL, Lampertheim,
HERWIG HOFFMANN, Frankenthal,
RUDOLF IRNICH, Bobenheim,
OTTO KRATZER, Bobenheim-Roxheim,
BRD.

(74) Fullmektig Siv.ing. Sigrun E. Græsbøll,
Bryn & Aarflot A/S, Oslo.

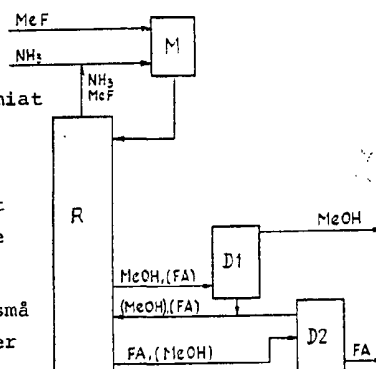
(30) Prioritet begjært 19.02.81, BRD, nr P 31 06 054.

(54) Oppfinnelsens benevnelse FREMGANGSMÅTE TIL KONTINUERLIG FREMSTILLING
AV FORMAMID UT FRA METYLFORMIAT OG AMMONIAKK.

(57) Sammendrag

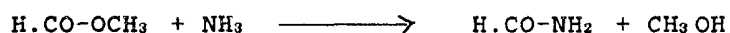
Kontinuerlig fremstilling av formamid fra metylformiat og ammoniakk under gjenvinning av ren metanol, hvor

- omsetningen av metylformiat og ammoniakk utføres i det øvre område av en reaksjonskolonne R, som i alt har 15-30 teoretiske plater, overveiende i flytende fase,
- den ved denne reaksjon dannede metanol sammen med små mengder formamid uttas i dampform fra kolonnen eller fordamperen i høyde med den 1. til 5. plate (regnet nedenfra),
- fra denne metanol/formamid-blanding fraskilles formamidet sammen med små mengder metanol i en destillasjonskolonne D1 og returneres til R, og
- fra det i det vesentlige av formamid bestående sumpprodukt i kolonnen R, hvilket i denne kolonne skal ha en temperatur på 110-130°C, fraskilles de deri inneholdte små mengder av metanol i en destillasjonskolonne D2.



(56) Anførte publikasjoner Ingen.

Den foreliggende oppfinnelse angår en forbedret fremgangsmåte til kontinuerlig fremstilling av formamid ved omsetning av metylformiat med ammoniakk:



Denne omsetning er, når man ser bort fra forbedringen ifølge oppfinnelsen, alminnelig kjent, men i praksis gjør betydelige vanskeligheter seg gjeldende, idet det hittil ikke er lykket å gjenvinne metanolen på økonomisk tilfredsstillende måte i så ren form at den uten videre kan returneres til syntesen av metylformiatet (jefvnfør eksempelvis Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage (1976), Band 11, s. 704).

I henhold til fremgangsmåten ifølge BRD-patent 1 215 130 løses problemet med gjenvinningen av ren metanol ved at man fordamper alle komponentene i aminolyse-blandingen så nær som formamid og utkondenserer metanolfraksjonen fra dampene. Denne arbeidsmåte er imidlertid fremgangsmåteteknisk omstendelig og er ikke helt tilfredsstillende med hensyn til metanolens renhet, da metanolen fremdeles inneholder ca. 500-800 ppm (deler pr. million) bundet nitrogen.

Foreliggende oppfinnelse angår en fremgangsmåte til kontinuerlig fremstilling av formamid fra metylformiat og ammoniakk under gjenvinning av ren metanol, karakterisert ved at

- a) omsetningen av metylformiat og ammoniakk utføres i det øvre område av en reaksjonskolonne R, som ialt har 15-30 teoretiske plater, og i hvilken det ved normalt trykk hersker en temperatur-gradient på 110-130°C i bunnen til 30-62°C ved toppen eller ved svakt forhøyet trykk en tilsvarende temperatur-gradient,
- b) den ved denne reaksjon dannede metanol sammen med små mengder formamid uttas i dampformig tilstand fra kolonnen i høyde med 1. til 5. plate (regnet nedenfra) eller, hvis kolonnen er utstyrt med en tottrinns fordamper, uttas fra fordamperen,
- c) formamidet fjernes fra denne metanol/formamid-blanding sammen med små mengder metanol i en destillasjonskolonne D1 og resirkuleres til R, og
- d) små mengder metanol som inneholdes i bunnproduktet fra R, hvilket hovedsakelig består av formamid, fraskilles i en destillasjonskolonne D2.

156939

2

Fig. 1 anskueliggjør denne fremgangsmåte, og Fig. 2 angår en foretrukken fremgangsmåte teknisk utførelse hvor metylformiat og ammoniakk før innføringen i kolonnen R blandes i et blandekammer M, til hvilket de fra R unnvikende damper, eventuelt under anvendelse av en kompressor (ikke inntegnet på figuren), kan resirkuleres.

Kjernen i fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen er reaksjonskolonnen R med den deri opprettholdte temperatur-gradient, som ved normaltrykk omfatter intervallet fra 30 til 62°C i kolonnens øvre del til 110 til 130°C i bunnen. I praksis anvendes det i denne kolonne fortrinnsvis et svakt forhøyet trykk, såsom opp til 2 bar, idet dette muliggjør kjøling av den øvre del av kolonnen med normalt kjølevann. Eksempelvis er temperaturen ved 2 bar i kolonnetoppen 50-80°C.

Når det gjelder kolonnen R, foretrekkes slike kolonnetyper i hvilke lengre oppholdstider kan innstille seg på de enkelte plater, i det minste i området for de øverste fem plater. I overensstemmelse hermed kommer ventilbunner eller særlig klokkebunner i aller herfor vanlige tekniske utførelser i betraktning. For det midlere og nedre område av kolonnen er derimot lag av fyllegemer mer fordelaktige, da tilbakeraksjon av formamidet til ammoniakk i dette kolonneområde skal undertrykkes ved kortest mulig vask-oppholdstid.

I fremgangsmåte trinn (a) tilfører man til den øvre del av kolonnen R metylformiat og gassformig eller flytende ammoniakk i fortrinnsvis ekvimolart mengdeforhold, hvorved det er hensiktsmessig å blande de to komponenter grundig i et foraninnkoblet blandekammer. Blandeoperasjonen kan eksempelvis utføres ved at reaktantene ledes inn i en beholder gjennom stråledyser. Denne beholder tjener samtidig som pumpereservoar for innmatning til kolonnen.

Temperaturen i den øvre del av kolonnen innstilles slik at den overveiende del av reaksjonsblandingen foreligger i flytende fase. Dampfasen blir som vanlig kondensert og i sin helhet igjen returnert til kolonnen eller blandekammeret.

Nedenfor det øvre kolonneområde fordamper metylformiatet og kommer således igjen inn i den kjøligere væskefase. Også

ammoniakken, som i oppløst form medføres av den nedoversynkende væske, blir som følge av temperaturforhøyelsen avdrevet fra væskefasen, slik at det i den midlere kolonnedel praktisk talt ikke foreligger metylformiat og ikke ammoniakk. Fordelen med denne arbeidsmåte er at de to reaksjonsprodukter formamid og metanol stadig kan unndras reaksjonslikevekten, hvorved omsetningen til formamid forløper hurtig og praktisk talt kvantitativt.

Den midlere oppholdstid for væsken i den øvre kolonnedel, hvilken lar seg innstille ved hjelp av høyden av overløpskanten på klokke- eller ventilbunnene, er fortrinnsvis 10-60 minutter inklusive oppholdstiden i blandebeholderen.

Herav følger at ca. 70-95 vekt% av den samlede fyllmengde i kolonnen befinner seg i det øvre kolonneområde.

I det midlere til nedre kolonneområde fordamper metanolen, som ifølge fremgangsmåtetrinn (b) uttas i dampform fra kolonnen omtrent i høyde med den 1. til 5. plate. Denne metanol inneholder, tilsvarende damptrykket av formamidet, fremdeles ca. 0,3 til 1 vekt% formamid.

Uttagningen av den dampformige metanolstrøm kan også skje direkte fra fordamperen når denne er utført med to trinn. Herved blir det i det første fordampertrinn bare tilført så meget varme til den metanolrike væskeblanding som kommer fra kolonnen, som man trenger for den metanoldmengde som skal fjernes i dampform. Denne varmemengde utgjør ca. to tredjedeler av den samlede varmemengde, hvorved fordampertemperaturen ved normaltrykk ligger ved ca. 95-98°C. Den resterende varmemengde tilføres det 2. fordampertrinn ved en temperatur på 125-128°C. Fra det 1. fordampertrinn blir dampen, som inneholder mindre enn 1 vekt% formamid, uttatt, mens dampen fra det 2. fordampertrinn ledes inn i kolonnen med ca. 3-5 vekt% formamid. Ved denne forholdsregel kan man, på lignende måte som ved et sideuttak fra det nedre kolonneområde, sikre at den uttatte metanoldamp inneholder bare lite formamid.

I fremgangsmåtetrinn (c) blir den formamidholdige metanol i en kolonne D1 skilt i en toppfraksjon av ren metanol og en bunnfraksjon av de små mengder av formamid og små mengder av metanol, hvorefter bunnfraksjonen returneres til kolonne R, og

156939

4

der fortrinnsvis litt nedenfor metanol-sideuttaket.

Separasjonsoperasjonen i D1 er uproblematisk, hvorfor man her foretrekker fylte kolonner med 1-5 plater. Istedenfor en kolonne kan man også anvende et enkelt separasjonskar for partialkondensasjon av formamidet.

Bunnproduktet i reaksjonskolonnen R består i det vesentlige av formamid og inneholder dessuten ca. 7-15 vekt% metanol. Dette bunnprodukt blir i fremgangsmåte-trinn (d) i en kolonne D2 ved et trykk på ca. 30 mbar skilt i en bunnfraksjon av rent formamid og en toppfraksjon av metanol. Også denne destillasjon er uproblematisk, slik at man her fortrinnsvis anvender en fylt kolonne med 5-20 teoretiske plater.

Nitrogeninnholdet i den metanol som utvinnes fra kolonnen D1 og D2, ligger under 100 ppm. Denne verdi er bemerkelsesverdig lav, da metanol/formamid-blandinger er tilbøyelige til tilbake-spaltning til metylformiat og ammoniakk, slik at den metanol som utvinnes ved hittil kjente fremgangsmåter, alltid inneholdt 300-500 ppm bundet nitrogen, slik at en kostbar rensning var nødvendig.

På grunnlag av egne undersøkelser ble det fastslått at innstillingen av likevekten for den innledningsvis formulerte formamid-reaksjon fremskyndes ved nærvær av ammoniakk. I overensstemmelse hermed forløper tilbakedannelsen av metylformiat og ammoniakk fra metanol og formamid bare meget langsomt når ammoniakk ikke er til stede. Da ammoniakken ved den foreliggende fremgangsmåte nesten fullstendig holdes tilbake i det øvre og midlere område av reaksjonskolonnen, kan en slik tilbakedannelse ikke finne sted, hvilket forklarer de fremragende resultater som oppnås ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen, bortsett fra de fremgangsmåte-tekniske fordeler.

Herav følger den fordring, som fremgangsmåte-teknisk er lett å oppfylle, at bunntemperaturene i kolonnen R svidt mulig ikke skal overskrides eller underskrides, idet det ved høyere temperaturer kan dannes ammoniakk ved spaltning av formamid, og ved lavere temperaturer kan ammoniakk bli ført fra det øvre til det nedre område av kolonnen.

Metanolen kan uten ytterligere behandlig returneres til trinnet for metylformiat-syntese. Da praktisk talt ingen metanol

går tapt ved fremgangsmåten, danner metanolen via syntesetrinnet og metylformiat-aminolysen et lukket kretsløp.

Med henblikk på å spare energi kan fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen modifiseres ved at det før kondensatoren foretas en dampfortetning til 10-15 bar. Kondensasjonstemperaturen kan herved stige opp til 150°C. Ved denne høye temperatur skjer det i pumpereservoaret for kolonne-tilbakeløpet, hvilket reservoar samtidig tjener som blandebeholder, en rask reaksjon. Når kolonnen drives ved normaltrykk, er det mulig å benytte varme fra kolonnetoppen til å drive fordamperen i kolonnebunnen og herved spare en tilsvarende mengde av oppvarmningsdamp. Ammoniakk kan tilføres som væske eller som damp. Ved anvendelse av forhøyet kondensatortrykk er anvendelse av væskeformig ammoniakk å foretrekke.

Formamidet erholdes med praktisk talt kvantitativt utbytte og med en så høy renhet at det for de fleste formål ikke behøver å underkastes noen ytterligere rensning.

Eksempel

I den øvre del av en ved normaltrykk drevet 2,5 m høy reaksjons-klokkebunnskolonne R, som hadde 10 teoretiske plater og var plassert på en fylt kolonne med 15 teoretiske plater, ble det pr. time tilført 1100 g formamid og 312 g ammoniakk (molforhold 1:1).

I området ved de øverste 10 plater var temperaturen 59-74°C, under hvilken alle reaktanter overveiende forelå i flytende fase.

Den midlere oppholdstid for reaktantene i dette område var ca. 50 minutter, tilsvarende en andel på ca. 80 vekt% av kolonnefyllingen i det øvre område. Kolonnen ble drevet under fullstendig tilbakeløp.

I høyde med den 1. plate (regnet nedenfra) ble det fra kolonnen ved 98°C uttatt en dampformig blanding av 517 g metanol og 3 g formamid pr. time. Denne blanding ble i en kort fyllegemerkolonne med 8 teoretiske plater skilt i en toppfraksjon på 505 g/time metanol og en bunnfraksjon av 12 g/time metanol og 3 g/time formamid. Bunnfraksjonen ble returnert til kolonnen R i høyde med den 1. plate. Fra bunnen i kolonnen R ble det ved

156939

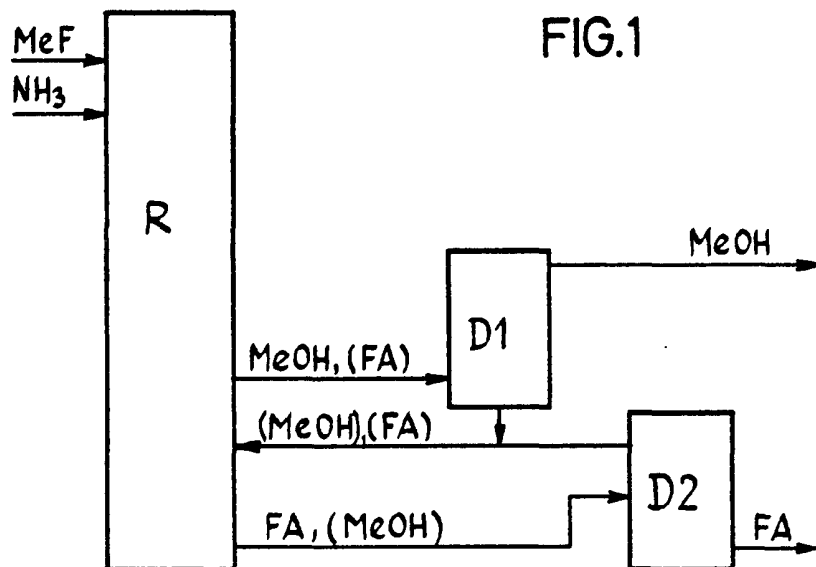
6

128°C uttatt en flytende blanding av 825 g formamid og 82 g metanol pr. time, hvilken blanding ble skilt i en toppfraksjon av 82 g/time metanol og 21 g/time formamid samt en bunnfraksjon av 804 g/time formamid i en fyllegeme-kolonne med 15 teoretiske plater. Formamidets renhet var over 99 %, og metanolen inneholdt mindre enn 100 ppm nitrogen.

P a t e n t k r a v :

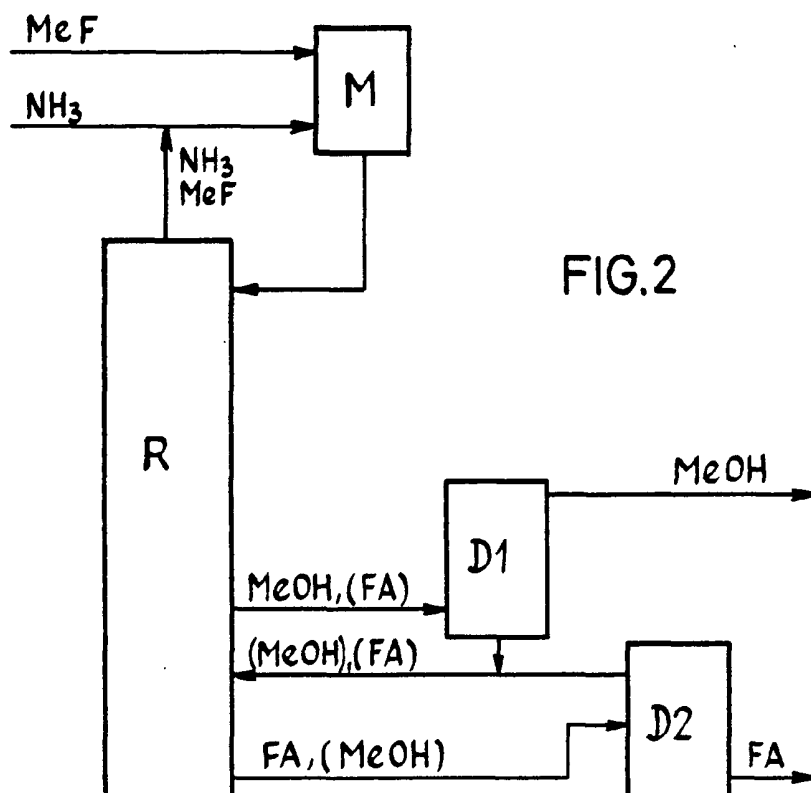
1. Fremgangsmåte til kontinuerlig fremstilling av formamid fra metylformiat og ammoniakk under gjenvinning av ren metanol,
k a r a k t e r i s e r t v e d a t
 - a) omsetningen av metylformiat og ammoniakk utføres i det øvre område av en reaksjonskolonne R, som ialt har 15-30 teoretiske plater, og i hvilken det ved normalt trykk hersker en temperatur-gradient på 110-130°C i bunnen til 30-62°C ved toppen eller ved svakt forhøyet trykk en tilsvarende temperatur-gradient,
 - b) den ved denne reaksjon dannede metanol sammen med små mengder formamid uttas i dampformig tilstand fra kolonnen i høyde med 1. til 5. plate (regnet nedenfra) eller, hvis kolonnen er utstyrt med en tottrinns fordamper, uttas fra fordamperen,
 - c) formamidet fjernes fra denne metanol/formamid-blanding sammen med små mengder metanol i en destillasjonskolonne D1 og resirkuleres til R, og
 - d) små mengder metanol som inneholdes i bunnproduktet fra R, hvilket hovedsakelig består av formamid, fraskilles i en destillasjonskolonne D2.
2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
k a r a k t e r i s e r t v e d a t metylformiatet og ammoniakken blandes i et blandekammer M før de føres inn i kolonnen R.

156939



MeF = Metylformiat
 MeOH = Metanol
 FA = Formamid
 () = Små mengder

156939



MeF = Metylformiat
 MeOH = Metanol
 FA = Formamid
 () = Små mengder

0050/034 953