



PATENT-SCHRIFT 146 176

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 146 176 (44) 28.01.81 Int. Cl.³ 3(51) C 07 C 85/26
C 07 C 87/08
(21) WP C 07 C / 215 773 (22) 25.09.79

-
- (71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, Leuna, DD
(72) Hacker, Irmfried, Dipl.-Ing.; Kaspereit, Martin, Dipl.-Ing.;
Kloss, Rolf, Dipl.-Chem.; Schmidt, Günter, Dipl.-Ing., DD
(73) siehe (72)
(74) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, FOIP, 4220 Leuna 3
-

(54) Destillative Trennung von Methylamin/Ammoniak/Wasser-Gemischen

(57) Die Aufarbeitung der Reaktionsgemische der Methylaminsynthese soll derart verbessert werden, daß nur die der jeweiligen Absatzstruktur entsprechenden Mengen an Methylaminen bei minimalem Destillationsaufwand reindestilliert werden und die überschüssigen Mengen in einfacher Weise in die Synthesestufe zurückgeführt werden. Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht, daß die überschüssigen Methylamine und Ammoniak in einer ersten Destillationsstufe vollständig abgetrennt, aus dem wasserhaltigen Sumpfprodukt nach Entwässerung Monomethylamin und Dimethylamin in an sich üblicher Weise gewonnen werden und reines Trimethylamin aus einem Seitenstrom der ersten Kolonne in einer Nebenkolonne unter extraktiven Bedingungen destillativ abgetrennt wird. Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird die notwendige Extraktionswassermenge erheblich verringert, der Energiebedarf herabgesetzt und eine apparative Vereinfachung erreicht.

-4- 215773

VEB Leuna-Werke
"Walter Ulbricht"

Leuna, 12.9.79
DC. Kl/Schu

LP 7943

Titel der Erfindung

Destillative Trennung von Methylamin/Ammoniak/Wasser-Gemischen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur destillativen Trennung von Methylamin/Ammoniak/Wasser-Gemischen, die üblicherweise bei der Methylaminsynthese aus Methanol und Ammoniak als Reaktionsgemische anfallen, wobei Monomethylamin, Dimethylamin und Trimethylamin als Reinprodukte gewonnen und überschüssiges Ammoniak, Trimethylamin und Monomethylamin in die Synthesestufe zurückgeführt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei der Herstellung von Methylaminen durch katalytische Umsetzung von Methanol und Ammoniak werden bekanntermaßen stets alle drei Methylamine nebeneinander gebildet. Die Reaktionsgemische enthalten demnach die Methylamine, überschüssiges Ammoniak und Reaktionswasser. Diese Reaktionsgemische werden mit Vorteil destillativ getrennt.

Nach den bekannten Destillationsverfahren erfolgt meistens zuerst die Abtrennung des überschüssigen Ammoniaks zusammen mit einem Teil des Trimethylamins als Ammoniak/Trimethylamin-Azeotrop (DRP 628 759, DE-AS 1 204 683). Bei verbesserten Verfahren wird in der ersten Destillationsstufe das gesamte Ammoniak zusammen mit dem gesamten überschüssigen Trimethylamin oder auch zusammen mit dem gesamten in den Reaktionsgemischen enthaltenen Trimethylamin und ggf. zusammen mit überschüssigem Monomethylamin abgetrennt (US-PS 2 206 584, DD-PS 129 960 u. 118 414).

Aus dem Sumpfprodukt dieser ersten Destillationsstufe, worin je nach angewendetem Verfahren neben Monomethylamin, Dimethylamin und Wasser auch Trimethylamin enthalten ist, wird in einer nachfolgenden Extraktivdestillation mit Wasser das Trimethylamin als Kopfprodukt gewonnen. Das verbleibende Gemisch aus Monomethylamin, Dimethylamin und Wasser wird nachfolgend entwässert. Monomethylamin und Dimethylamin können anschließend auf destillativem Wege als Reinprodukte gewonnen werden (US-PS 2 119 474 u. 2 999 053). Reines Trimethylamin wird demnach in den meisten Fällen durch Extraktivdestillation mit Wasser aus den ammoniakfreien, wäßrigen Methylaminlösungen gewonnen. Soweit die Gewinnung von reinem Trimethylamin überhaupt erwünscht ist, wird der destillative Aufwand zu seiner Abtrennung relativ umso größer, je geringer die zu gewinnende Menge ist. Der destillative Aufwand ist dabei sowohl apparativ als auch energetisch begründet, da jeweils die Gesamtmenge des zu trennenden Produktgemisches der Extraktivdestillation unterworfen werden muß, wozu außerdem erhebliche zusätzliche Wassermengen erforderlich sind. Dies ist als hauptsächlicher Nachteil der bekannten Verfahren zu betrachten.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es daher, den apparativen und energetischen Aufwand bei der Gewinnung der Methylamine in reiner Form durch destillative Trennung von Methylamin/Ammoniak/Wasser-Gemischen, die üblicherweise als Reaktionsgemische bei der Methylaminsynthese anfallen, herabzusetzen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es bestand somit die Aufgabe, die Reaktionsgemische der Methylaminsynthese derart destillativ zu trennen, daß einerseits der in die Synthese zurückzuführende Anteil an überschüssigem Trimethylamin neben Ammoniak und Monomethylamin in einfacher Weise und andererseits die der jeweiligen Absatzstruktur entsprechende Menge an reinem Trimethylamin mit verringertem Aufwand gewonnen werden kann. Die Aufgabe wird durch ein Verfahren zur destillativen Trennung von Methylamin/Ammoniak/Wasser-Gemischen, die üblicherweise bei der Methylaminsynthese aus Methanol und Ammoniak als Reaktionsgemische anfallen, erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß man das Reaktionsgemisch dem mittleren Teil einer ersten Hauptkolonne zuführt, in den oberen Teil dieser Kolonne zusätzliches Extraktionswasser einführt, als Kopfprodukt dieser Kolonne das gesamte im Ausgangsgemisch enthaltene Ammoniak und mit diesem zusammen Trimethylamin sowie Monomethylamin in einer solchen Menge abtrennt, die dem jeweiligen Überschuß entspricht, und in die Synthesestufe zurückführt, aus dem oberen Teil in Höhe der Extraktionswasserzuführung dieser Kolonne einen flüssigen Seitenstrom entnimmt, in einer Nebenkolonne daraus unter extraktiven Bedingungen mit Wasser reines Trimethylamin als Kopfprodukt gewinnt, das Sumpfprodukt dieser Nebenkolonne oberhalb der Zuführung des Reaktionsproduktes in die erste Hauptkolonne zurückführt, das aus Monomethylamin, Dimethylamin und Wasser bestehende Sumpfprodukt der ersten Hauptkolonne in einer zweiten Hauptkolonne entwässert, das aus

Monomethylamin und Dimethylamin bestehende Kopfprodukt oder Seitenstromprodukt dieser Kolonne in an sich bekannter Weise in einer oder mehreren weiteren Kolonnen zur Reingewinnung von Monomethylamin und Dimethylamin auftrennt und einen Teil des als Sumpfprodukt in der zweiten Hauptkolonne anfallenden Wassers als Extraktionswasser in der ersten Hauptkolonne und der Nebenkolonne verwendet.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden alle drei Methylamine in guter Qualität gewonnen. Der erfindungsgemäße Vorteil stellt sich besonders dann ein, wenn die erforderliche Menge an reinem Trimethylamin nur bis zu 20 % der Menge an Monomethylamin und Dimethylamin zusammen beträgt. Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens ergeben sich daraus, daß zur Gewinnung von reinem Trimethylamin, verglichen mit dem Stand der Technik, nur eine geringe Menge eines an Trimethylamin angereicherten Seitenstromes der Kolonne zur Abtrennung des Azeotrops aus Ammoniak und Trimethylamin zusammen mit überschüssigem Trimethylamin und Monomethylamin einer relativ aufwendigen Extraktivdestillation mit Wasser unterworfen werden muß. Daraus folgt, daß mit der möglichen Verringerung der Menge an Extraktionswasser bis zu 30 %, verglichen mit der nach dem Stand der Technik notwendigen Wassermenge zur Extraktion des gesamten nach der ersten Kolonne verbleibenden Produktgemisches, der Energiebedarf zur Trennung der Reaktionsgemische bis zu 40 % verringert werden kann. Außerdem treten durch den Wegfall einer großen Destillationskolonne beträchtliche apparative Vorteile ein.

Anwendungsbeispiel

Das erfindungsgemäße Verfahren wird anhand der Zeichnung näher erläutert.

Das zu trennende Reaktionsgemisch der Methylaminsynthese wird über Leitung 1 in den mittleren Teil der ersten Hauptkolonne 2 eingeleitet. Diese Kolonne ist zweckmäßig eine Bodenkolonne und besitzt möglichst mehr als 40 theoretische Trennstufen und wird mit Vorteil bei Drücken zwischen 1600 und 2000 kPa betrieben. Das Rücklaufverhältnis beträgt je nach der Trennstufenzahl 1,25 bis 1,5. In den oberen Teil der Kolonne gelangt zusätzliches Extraktionswasser, dessen Menge so bemessen wird, daß sich im Sumpfprodukt dieser Kolonne ein Wassergehalt von 60 bis 70 Ma.-% einstellt. Als Kopfprodukt werden das gesamte Ammoniak und die Anteile des Trimethylamins und des Monomethylamins gewonnen, die bei der Synthese gegenüber der gewünschten Absatzstruktur im Überschuß entstehen. Das gesamte Kopfprodukt wird über Leitung 3 in die Synthesestufe zurückgeführt. Das Sumpfprodukt der Kolonne 2 enthält neben Wasser praktisch das gesamte Dimethylamin und den der gewünschten Absatzstruktur entsprechenden Teil an Monomethylamin. Das Sumpfprodukt ist frei von Ammoniak und Trimethylamin und gelangt über Leitung 4 in die zweite Hauptkolonne 5, wo es entwässert wird. Diese Kolonne wird bei einem Druck von etwa 700 bis 1200 kPa betrieben. Sie besitzt zweckmäßig eine theoretische Trennstufenzahl von etwa 30, wobei sich ein Rücklaufverhältnis von etwa 2 als notwendig erweist. Als Kopfprodukt oder Seitenstromprodukt dieser Kolonne wird ein Gemisch von Dimethylamin und Monomethylamin erhalten, das zur Reingewinnung der beiden Methylamine in eine oder mehrere weitere Destillationskolonnen über Leitung 6 abgeführt wird, wo es nach bekannten Verfahren aufgearbeitet wird.

Das als Sumpfprodukt anfallende Wasser, das Spuren nicht umgesetzten Methanols und Spuren an Nebenprodukten enthält, wird zum größeren Teil als Extraktionswasser in der Hauptkolonne 2 und der Nebenkolonne 7 verwendet, wohin es über die Leitungen 8 bzw. 9 gelangt und demzufolge im Kreis geführt wird. Der dem Reaktionswasser entsprechende Teil des Sumpfwassers wird über Leitung 10 aus dem Prozeß ausgekreist.

Zur Reingewinnung von Trimethylamin wird aus dem oberen Teil der Hauptkolonne 2 in Höhe der Extraktionswassereinführung ein flüssiger Seitenstrom über Leitung 11 abgezogen und der Nebenkolonne 7 zugeführt. Dieser Seitenstrom enthält Trimethylamin als Hauptbestandteil, Ammoniak, kleine Mengen Monomethylamin und geringe Mengen Dimethylamin.

In den oberen Teil der Nebenkolonne 7 wird außerdem Extraktionswasser über Leitung 9 in einer solchen Menge eingeführt, daß Trimethylamin als reines Kopfprodukt gewonnen und über Leitung 12 abgeführt wird und alle anderen Produkte vom Extraktionswasser gelöst werden. In der Praxis hat es sich als vorteilhaft erwiesen, wenn die Menge des Extraktionswassers so bemessen wird, daß der Wassergehalt im Sumpf dieser Kolonne ungefähr 80 Ma.-% beträgt. Das Sumpfprodukt der Nebenkolonne 7 wird mittels einer Pumpe 13 über Leitung 14 an einer Stelle zwischen der Seitenstromentnahme und des Eingangs des Reaktionsgemisches in die Hauptkolonne 2 in diese zurückgeführt.

Es werden stündlich 2651 kg eines Reaktionsgemisches der Methylaminsynthese, das die Zusammensetzung

Ammoniak	31,30 Ma.-%
Monomethylamin	11,05 "
Dimethylamin	13,74 "
Trimethylamin	31,50 "
Wasser	12,41 "

besitzt, in eine Bodenkolonne 2 eingeleitet.

Die Kolonne wird bei 1750 kPa betrieben und besitzt 45 theoretische Trennstufen. Am oberen Teil gelangen außerdem 554,5 kg/h Extraktionswasser in die Kolonne. Das Extraktionswasser wird dem in der Kolonne 5 anfallenden Sumpfwasser entnommen. Bei einem Rücklaufverhältnis von 1,35 und einer Sumpftemperatur von ca. 157 °C fallen 1870 kg/h Destillat mit folgender Zusammensetzung an

Ammoniak	44,40 Ma.-%
Monomethylamin	11,27 "
Dimethylamin	1,60 "
Trimethylamin	42,73 "

Dieses Destillat wird in die Synthesestufe zurückgeführt. Das Sumpfprodukt der Kolonne 2 setzt sich zusammen aus

Monomethylamin	6,11 Ma.-%
Dimethylamin	25,13 "
Wasser	68,76 "

Seine Menge beträgt 1328,2 kg/h.

Dieses Sumpfprodukt wird in der Bodenkolonne 5 entwässert. Diese Kolonne besitzt 30 theoretische Trennstufen und wird bei 900 kPa und einem Rücklaufverhältnis von 2,5 betrieben. Bei einer Sumpftemperatur von 176 °C werden stündlich 81,1 kg Monomethylamin und 334,1 kg Dimethylamin im Gemisch als Destillat erhalten. Dieses Gemisch wird einer weiteren Kolonne zur Auftrennung zugeführt. Vom anfallenden Sumpfwasser der Kolonne 5, das Spuren nicht umgesetzten Methanols und Spuren an Nebenprodukten enthält, werden 331 kg/h aus dem Prozeß ausgekreist. Diese Menge entspricht der Menge an Reaktionswasser im Reaktionsgemisch.

Der Hauptteil des anfallenden Sumpfwassers wird zur Extraktion in der Kolonne 2 und der Nebenkolonne 7 wieder verwendet. Einen Boden oberhalb der Extraktionswasserzuführung in die Kolonne 2 werden 45,75 kg/h eines flüssigen Seitenstromes mit der Zusammensetzung

Ammoniak	4,10 Ma.-%
----------	------------

Monomethylamin	7,45 Ma.-%
Dimethylamin	2,52 "
Trimethylamin	80,20 "
Wasser	5,83 "

entnommen und in den mittleren Teil der Nebenkolonne 7 eingeleitet. In den oberen Teil dieser Kolonne, die ebenfalls mit Böden ausgerüstet ist, gelangen außerdem 28 kg/h Sumpfwasser der Kolonne 5. Die Nebenkolonne 7 wird bei einem Druck von 500 kPa betrieben. Bei einer Kopftemperatur von 52 °C und einem Rücklaufverhältnis von ca. 1,5 wird aus dieser Kolonne reines Trimethylamin in einer Menge von 36 kg/h abgezogen. Die Zusammensetzung des Sumpfproduktes der Nebenkolonne 7 ist

Ammoniak	5,00 Ma.-%
Monomethylamin	9,10 "
Dimethylamin	3,10 "
Trimethylamin	1,80 "
Wasser	81,00 "

Seine stündliche Menge beträgt 37,5 kg. Dieses Sumpfprodukt wird mittels einer Pumpe 13 einige Böden oberhalb der Einführung des Reaktionsgemisches in die erste Hauptkolonne 2 zurückgeführt.

Erfindungsanspruch

Destillative Trennung von Methylamin/Ammoniak/Wasser-Gemischen, die üblicherweise bei der Methylaminsynthese aus Methanol und Ammoniak als Reaktionsgemische anfallen, dadurch gekennzeichnet, daß man das Reaktionsgemisch dem mittleren Teil einer ersten Hauptkolonne zuführt, in den oberen Teil dieser Kolonne zusätzliches Extraktionswasser einführt, als Kopfprodukt dieser Kolonne das gesamte im Ausgangsgemisch enthaltene Ammoniak und mit diesem zusammen Trimethylamin sowie Monomethylamin in einer solchen Menge abtrennt, die dem jeweiligen Überschuß entspricht, und in die Synthesestufe zurückführt, aus dem oberen Teil in Höhe der Extraktionswasserzuführung dieser Kolonne einen flüssigen Seitenstrom entnimmt, in einer Nebenkolonne daraus unter extraktiven Bedingungen mit Wasser reines Trimethylamin als Kopfprodukt gewinnt, das Sumpfprodukt dieser Nebenkolonne oberhalb der Zuführung des Reaktionsproduktes in die erste Hauptkolonne zurückführt, das aus Monomethylamin, Dimethylamin und Wasser bestehende Sumpfprodukt der ersten Hauptkolonne in einer zweiten Hauptkolonne entwässert, das aus Monomethylamin und Dimethylamin bestehende Kopfprodukt oder Seitenstromprodukt dieser Kolonne in an sich bekannter Weise in einer oder mehreren weiteren Kolonnen zur Reingewinnung von Monomethylamin und Dimethylamin auftrennt und einen Teil des als Sumpfprodukt in der zweiten Hauptkolonne anfallenden Wassers als Extraktionswasser in der ersten Hauptkolonne und der Nebenkolonne verwendet.

