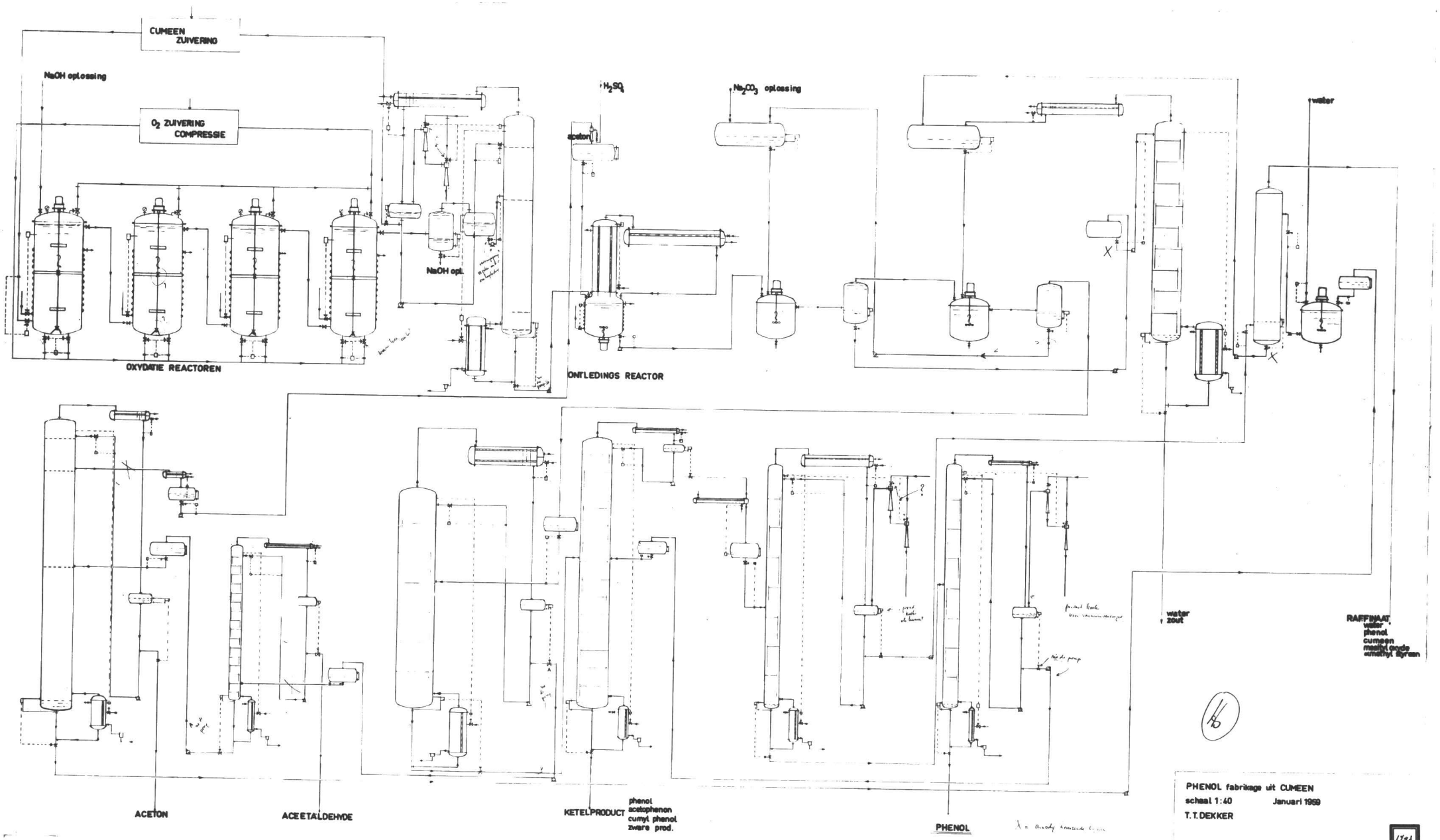
P H E N O L F A B R I K A G E U I T C U M E E N.

Inhoud:

2 grafieken
1 blokschema

T.T. Dekker
koornmarkt 73a
Delft. 18-3-1959



PHENOL fabrikage uit CUMEEN
schaal 1:40 Januari 1969
T. T. DEKKER

1/43

I N L E I D I N G.

De phenolfabrikage, waarbij cumeen als grondstof wordt gebruikt werd in 1953 voor het eerst op industrieel niveau toegepast in Canada. Op dit ogenblik bestaan er negen fabrieksinstallaties, die volgens dit procédé werken en die een totale productie hebben van 170 millioen pounds per jaar. De Europese bedrijven zijn gevestigd in Frankrijk (PROGIL-ELECTROCHIMIE), Duitsland (PHENOLCHEMIE) en Belgie (SOCIETE CHIMIQUE DES DERIVES DE PETROLE). Phenol wordt in de chemische industrie veel toegepast o.a. als grondstof voor de phenolharsen, onkruid verdelgers , als uitgangsstof voor poly amiden en van andere van phenol afgeleide chemicaliën zoals salicylzuur en pikrine zuur. (1,8)

P H E N O L P R O C E S S E N.

Tot nu toe wordt ongeveer 20% van de totale phenolproductie uit cumeen gemaakt. Uit economische oogpunten bezien zijn de andere phenolfabrikage processen vrijwel gelijkwaardig aan de phenolbereiding uit cumeen. De natuurlijke bron van phenol is steenkoolteer, waaruit het door destillatie gewonnen kan worden. De opbrengst hiervan kan bij lange na de behoefte niet dekken en dus wordt de meeste phenol synthetisch bereid.
Het tot nu toe meest toegepaste proces bestaat uit de chlorering van benzeen tot monochloorbenzeen, gevolgd door hydrolyse met een alkalische oplossing bij hoge temperatuur. Dit proces is gebaseerd op de volgende reacties:

$$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} C_6H_5Cl + HCl \quad 20\text{-}55\ ^oC.$$

$$C_6H_5Cl + 2\ NaOH \longrightarrow C_6H_5ONa + NaCl \quad 370\text{-}400\ ^oC. \quad 30\ atm.(+\ H_2O)$$

Een hoge opbrengst aan de monochloorverbinding kan verkregen worden door bij de chloreringsreactie de temperatuur laag te houden. De hoogte van deze temperatuur wordt natuurlijk bepaald door de reactie snelheid. De conversie bij dit proces is groter dan bij het nog te beschrijven Raschig proces. De chlorering vindt plaats in de vloeistoffase en $FeCl_3$ wordt hierbij als katalysator gebruikt. Een nadeel van dit proces is het verbruik van dure chemicaliën zoals Cl_2 en NaOH. De phenol, die volgens dit proces wordt bereid kan niet in de pharmaceutische industrie gebruikt worden omdat er sporen diphenylaether aanwezigzijn. Eventuele bijproducten

zijn dichloorbenzeen, diphenyl en diphenyloxyde. (2)
Chloorbenzeen is ook het tussenproduct bij het Raschig proces. Het wordt dan verkregen door HCl katalytisch te laten reageren met benzeen in tegenwoordigheid van lucht. Hierna vindt dan weer hydrolyse plaats waardoor phenol en HCl ontstaat. Theoretisch is er voor dit proces slechts benzeen als uitgangsstof nodig maar in werkelijkheid vinden er verliezen plaats, waardoor HCl gesuppleerd moet worden. Dit proces is gebaseerd op de volgende reacties:

$$C_6H_6 + HCl + \frac{1}{2} O_2 \xrightarrow{\text{Al Fe Cr ox.}} C_6H_5Cl + H_2O \quad 220\text{-}270\,^{\circ}C.\text{(koelen)}$$

$$C_6H_5Cl + H_2O \xrightarrow{Ca_3(PO_4)_2} C_6H_5OH + HCl \quad 450\text{-}500\,^{\circ}C.$$

De gevormde phenol wordt met benzeen geextraheerd en daarna gedestilleerd. De afgedestilleerde benzeen wordt weer in het proces teruggevoerd en het HCl dat bij de hydrolyse ontstaat wordt geconcentreerd en weer gebruikt. Het energie verbruik van dit proces is zeer hoog en het heeft daarom zin de warmte economie van het proces zoveel mogelijk uit te buiten. Een tweede nadeel is dat het werken met vochtig HCl zeer veel moeilijkheden geeft in verband met de korrosie. (3)
Het proces, waarbij benzeen gesulfoneerd wordt is meer dan de andere geschikt voor kleine installaties. Benzeen reageert met zwavelzuur , waardoor benzeen sulfonzuur ontstaat. Dit wordt dan geneutraliseerd en daarna gehydrolyseerd, waarna het aldus gevormde Na-phenolaat met zuur in phenol wordt omgezet. Dit proces is dus gebaseerd op de volgende reacties:

$$C_6H_6 + H_2SO_4 \rightarrow C_6H_5SO_3H + H_2O \quad 75\text{-}105\,^{\circ}C.$$

$$2C_6H_5SO_3H + Na_2SO_3 \rightarrow 2\,C_6H_5SO_3Na + SO_2 + H_2O$$

$$C_6H_5SO_3Na + 2\,NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + Na_2SO_3 + H_2O \quad 280\text{-}350\,^{\circ}C.$$

$$C_6H_5ONa + H^+ \rightarrow C_6H_5OH + Na^+$$

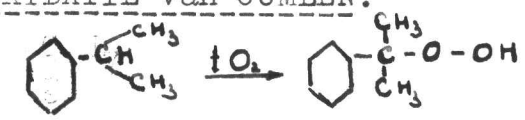
De sulfonering kan plaats vinden in de vloeistof- of dampfase, waarbij de laatste methode het voordeel heeft dat er geen overmaat zwavelzuur toegevoegd hoeft te worden, die men later weer moet verwijderen (als $CaSO_4$). De sulfonering vindt plaats bij 75 °C. waarna de reactie volledig wordt gemaakt door de temperatuur op te voeren tot 105 °C.

De omzetting van het sulfonaat in het phenolaat vindt plaats bij 280 °C. De aanzuring vindt plaats door SO_2 in het mengsel te leiden en wordt gecompleteerd door hierna nog zwavelzuur toe te voegen, waarbij de temperatuur tot 350 °C. wordt opgevoerd.
De nadelen van dit proces zijn het grote aantal fabrikage stappen dat doorlopen moet worden en het grote verbruik aan vrij dure chemicaliën zoals zwavelzuur en loog. Als bijproduct van dit proces wordt sulfiet gevormd, dat dus voor een deel de economie van het proces bepaalt. (2)
Een potentiele bron van phenol bestaat uit de hydrogenering van kolen of aardolie onder hoge druk. Dit proces wordt uitgevoerd om vloeibare brandstoffen te verkrijgen en het gehalte aan phenol en phenolische verbindingen is vrij hoog. Dat zou betekenen dat als er een economische (en technische) methode bestond om deze bestanddelen zuiver af te zonderen de markt voor phenol overvoerd zou worden. Daar ziet het evenwel momenteel nog niet naar uit. (1)

P H E N O L uit C U M E E N.

lit. (4,5,6,7,8,)
Het uitgangsproduct voor de phenolbereiding is cumeen,dat gevormd wordt door alkylatie van benzeen met propeen uit de kraakgassen. Dit kan plaats vinden in de dampfase, waarbij ortho fosfoszuur op een basis van kiezelguhr gebruikt wordt als katalysator.
In de vloeistoffase wordt de alkylering uitgevoerd in tegenwoordigheid van zwavelzuur of $AlCl_3$. Als men uitgaat van zwavelvrije grondstoffen ontstaat cumeen met een zuiverheid van 99,9%.
Bij de oxydatie van cumeen ontstaat cumeenhydroperoxyde. Dit product wordt gehydrolyseerd, waarbij phenol en aceton ontstaat. Er treden een groot aantal nevenreacties op, De gevormde hoeveelheid van ieder der nevenproducten is echter gering. Hoe deze nevenreacties zoveel mogelijk voorkomen kunnen worden en hoe de zuivering van phenol en aceton van de nevenproducten plaats vindt zal nu verder beschreven worden.

a. OXYDATIE van CUMEEN.



Deze reactie is exotherm (328 Btu/lb. cumeenhydroperoxyde)
Ze wordt uitgevoerd in stalen vaten, die geroerd en gekoeld kunnen worden. De reactie wordt in de vloeistoffase uitgevoerd, waar gas doorheen wordt geperst. De keuze kan gemaakt worden tussen lucht en zuivere zuurstof. Het gebruik van zuivere zuurstof heeft het voordeel dat de reactie snelheid dan groter is, dit voordeel vervalt echter als men de maximaal mogelijke conversie bereikt. Zuivere zuurstof sleurt minder cumeen mee uit de reactor, terwijl per eenheid van reactor volume een grotere omzetting plaats vindt. Als men gewoon lucht gebruikt, heeft dit het voordeel dat het veel goedkoper is en dat er minder kans bestaat dat er een explosief mengsel met cumeen wordt gevormd. Afgezien van het feit welk gas gebruikt wordt, wordt deze reactie gekenmerkt door het feit dat de reactie snelheid erg klein is. In het begin is deze snelheid bijna verwaarloosbaar klein, maar als ze eenmaal begonnen is verloopt ze met een bijna constante snelheid totdat het cumeenhydroperoxyde gehalte ongeveer 40% bedraagt. De omzettingssnelheid is dan nog steeds klein. Ze bedraagt ongeveer 3-7% per uur.

b. REACTIE VARIABELEN.

De incubatie periode hangt af van het al dan niet aanwezig zijn van cumeen hydroperoxyde in het reactie mengsel. In een continu proces wordt vers cumeen toegevoegd aan een mengsel dat al minstens 3% cumeenhydroperoxyde bevat, zodat deze moeilijkheid dan vermeden wordt. Er zijn meerdere stoffen die de reactie nadelig beinvloeden. Hiertoe behoren o.a. zwavelverbindingen en het is daarom essentieel dat het cumeen bereid wordt uit zwavelvrije grondstoffen. Phenol, styreen en methylstyreen werken nadelig als zij voorkomen in een hoeveelheid groter dan 50 ppm. Deze stoffen moeten dus uit de niet ~~gereageerde~~ omgezette en daarom in het proces teruggevoerde cumeen verwijderd worden. De voorbewerking om zuiver cumeen te verkrijgen bestaat uit een behandeling met Al_2O_3 of met zwavelzuur gevolgd door een bewerking met natrium, of met natrium permanganaat, loog of natriumbisulfiet. Fortuin verkreeg goede resultaten door de cumeenvoeding met geconcentreerd zwavelzuur te wassen, in sommige gevallen gevolgd door een behandeling met een 5% waterige mercuri acetaat oplossing. Als lucht gebruikt

wordt moet deze in een wastoren gewassen worden met NaOH om het van CO_2 te ontdoen.

c. CONVERSIE SNELHEID.

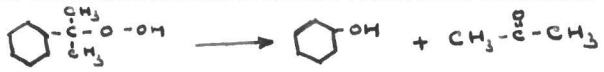
Als zeer zuiver cumeen gebruikt wordt kan de conversie snelheid tussen 3 en 13% per uur liggen. In een bedrijfsinstallatie bedraagt deze 5-7% per uur. In het begin is de opbrengst aan cumeenhydroperoxyde bijna kwantitatief, daarna eisen ontleding en nevenreacties hun tol en verminderen de cumeenhydroperoxyde opbrengst. De verlaging van de efficientie is voornamelijk te wijten aan sporen carbonzuren, die gedurende de reactie worden gevormd. Om dit effect te verminderen wordt de reactie uitgevoerd bij een ph. 8,5-10,5. Dit kan bereikt worden door NaOH toe te voegen of een mengsel van Na_2CO_3 en Na stearaat. (9,10).

d. KATALYSATOREN PROMOTOREN REACTOR.

Als katalysator kan worden gebruikt:
Zouten van zware metalen Mn,Co en Ce.
Alkalische verbindingen, tert. aminen, Na Carbonaat.
Voorbehandelde metalen,Cu en Ag.
NaCl-$BaSO_4$.
Ze kunnen allen in een technisch proces gebruikt worden. Genoemd werd reeds het gebruik van Na_2CO_3 dat tevens de ph. controleert. De oxydatiesnelheid kan aanmerkelijk opgevoerd worden door de reactie uit te voeren in een emulsie van cumeen en een alkalische waterfase. Als emulgator voldoet Na stearaat zeer goed en de beste resultaten worden bereikt als het reactie mengsel heftig wordt geroerd. Zeer belangrijk is hierbij de verhouding water:cumeen. Hoe groter het volume water, des te beter verloopt de reactie. Deze verhouding wordt bepaald door de afmetingen van de reactor, ideaal is als zij ongeveer 3:1 kan zijn.
De oxydatie kan in verschillende stadia uitgevoerd worden bv.
248 °F --10% CONV., 243 °F --15% CONV., 239 °F --20% CONV., 230 °F --27% CONV.
De hoogste temperatuur heerst dus bij het begin van de reactie als er van ontleding nog niet zozeer sprake is. De reactie moet onder een lichte overdruk uitgevoerd worden om ze uit te kunnen

voeren in de vloeistoffase, ongeveer 4-6 atm. In de praktijk wordt een conversie van 25% als eis gesteld. Bij hogere conversie krijgt men teveel last van nevenreacties en ontleding.
Het product dat de reactor verlaat bevat ongeveer 65-70% cumeen dat niet heeft gereageerd. Meestal wordt dit gescheiden van cumeenhydroperoxyde door een vacuum destillatie. Als de reactie in een emulsie is uitgevoerd wordt de destillatie eerst voorafgegaan door een scheiding.
Voordat de niet gereageerde cumeen naar de reactor wordt teruggevoerd moet het eerst goed gezuiverd worden.
Het ruwe geconcentreerde hydroperoxyde bevat naast cumeen nog acetophenon, dimethylphenylcarbinol en a methylstyreen. Zij storen niet bij de hydrolyse en dit geheel ondergaat dus de verdere bewerkingen.

e. HYDROLYSE van CUMEENHYDROPEROXYDE.



De ontleding vindt snel plaats in tegenwoordigheid van sterk zuur en gaat samen met een warmteontwikkeling van 114.700 B.T.U. per lb.mol. gehydrolyseerd. cumeenhydroperoxyde. Er moet daarom zeer goed gekoeld worden, want de contrôle van de temperatuur is essentieel. Zover als bekend is wordt voor de ontleding alleen maar zwavelzuur als katalysator gebruikt in de techniek. Er zijn echter meerdere katalysatoren bekend, zoals fosforzuur, sulfonzuren, Ca en Cu sulfaat, SO_2, S en P. Daar zowel aceton als phenol in water oplossen wordt ernaar gestreefd deze reactie in één fase te laten plaats vinden. In dat geval wordt phenol of aceton naar de ontledingsreactor teruggevoerd om het mengsel te homogeniseren Er kan dan zwavelzuur van een hoge concentratie toegevoegd worden aan de phenol of aceton, zodat er toch geen plaatselijke zuurovermaat ontstaat.
In het eerste geval is de zuurconcentratie in de teruggevoerde phenol 30-75%. Er bevindt zich phenol in de reactor. De voeding wordt zodanig geregeld dat de hoeveelheid cumeenhydroperoxyde in het reactie mengsel niet boven ½% komt. De voeding van het, het phenol-zuur mensel bedraagt 5% maximaal van de cumeenhydroperoxyde voeding.

In het tweede geval wordt aceton in het reactiemengsel teruggevoerd. Bij dit proces wordt een 1% oplossing van geconcentreerd zwavelzuur in aceton ingevoerd. De temperatuur kan gemakkelijk in de hand gehouden worden door aceton te refluxen 133-149 °F.

f. ZUIVERING.

Het mengsel dat nu gezuiverd moet worden is zeer complex. Het bevat phenol, aceton, dimethylphenylcarbinol, alpha methylstyreen, cumylphenol, aceetaldehyde, methanol, mesityloxyde, polymeren, organische zuren en verontreinigingen.
De zuren, die sterker zijn dan phenol worden eerst geneutraliseerd Dit gebeurt door het reactiemengsel met een natriumcarbonaat oplossing te behandelen, of met vast carbonaat, waarbij natriumsulfaat ontstaat, dat afgefiltreerd moet worden. Gedurende de ontledingsreactie wordt een kleine waterlaag gevormd, als het proces in een homogene fase wordt uitgevoerd. Daarom kan de neutralisatie in het getekende processchema het best plaats vinden door vast carbonaat toe te voegen. De verliezen aan phenol en aceton in de kleine hoeveelheid water zullen immers slechts gering zijn. Na de filtratie vindt dan direct de serie destillaties plaats zodat dan de wasvaten met stripper en extractiekolom kunnen vervallen.

g. MOTIVERING PROCESKEUZE.

Afgezien van het feit dat opdracht werd gegeven de phenolfabrikage te beschrijven, waarbij cumeen als uitgangsstof wordt genomen zijn er toch meerdere redenen om dit proces in de practijk toe te passen. Er zijn geen hoge drukken of temperaturen nodig en men krijgt als eindproduct vast phenol van een zeer hoge zuiverheid. Het gebruik van andere chemicaliën is in tegenstelling tot de andere methoden zeer gering en er kunnen afgezien van phenol en aceton nog ~~andere~~ waardevolle bijproducten gewonnen worden. Dezelfde fabrieksinstallatie kan gebruikt worden om gesubstitueerde phenolen te produceren,

Kenne
Inelt - zumstif?

Warum viel.
Alle vier ein front?

F A B R I E K S S C H E M A.

In het bijgevoegde blokschema verwijzen cijfers naar leidingen en letters naar apparaten. In de materiaalbalans worden hoeveelheden aangegeven in kg./uur, warmtehoeveelheden in kcal./uur. De berekeningen zijn opgezet voor een jaarproductie van 10000 ton. phenol.

Waarom?

OXYDATIE SECTIE.

Deze bestaat uit de reactoren a,b,c en d, de ontmenger e en de vacuum destillatiekolom f.

leiding no.	o	1	2	3	4	5	6	7
zuurstof	-	-	68	23	-	-	-	-
cumeen	-	5800	-	-	-	4123	4100	23
NaOH	6	-	-	-	14	-	-	-
water	8	-	-	-		-	-	-
Chp.	-	-	-	-	-	1835	-	1835
andere best.	-	-	-	-	-	243	-	243
totaal	14	5800	68	23	14	6201	4100	2101

reactor	a	b	c	d
conversie tot:	10%	15%	20%	25%
temperatuur:	120°C.	117°C.	115°C.	110°C.
warmte afvoer:	134200	67100	67100	67100

totaal 335500 kcal/uur

De reactie warmte is hierbij 183 kcal. per kg. gevormd cumeenhydroperoxyde.

van de hoofdreactie

? De totale conversie is 25%. De gemiddelde conversie snelheid is 6,25%. De verblijftijd in de vier reactoren bij elkaar is dus 4 uur.

Opbrengst van cumeenhydroperoxyde is 86% van het verbruikte cumeen

Hoeveelheid niet gereageerd cumeen is 71%.

De hoeveelheid cumeenhydroperoxyde na de destillatie is 87%.

nb. In de tabellen wordt cumeenhydroperoxyde afgekort tot Chp.

Kenze
Aceton – fenol
worden gemengd
met H_2SO_4

De reactoren worden uitwendig gekoeld door opgelaste koelbuizen. De hoeveelheid zuurstof wordt evenredig met de aangegeven omzetting over de reactoren verdeeld. Elke reactor is voorzien van een roerwerk dat voor een intensieve menging moet zorgen. De overmaat zuurstof wordt zodanig afgelaten dat de gasdruk in de reactoren 4-6 atm. bedraagt. De niet verbruikte zuurstof wordt gewassen met NaOH, weer gecomprimeerd en daarna naar de reactoren teruggevoerd.

waarom?

De verwijdering van niet omgezet cumeen uit het reactiemengsel vindt plaats door een destillatie onder verminderde druk (50 mm. Hg.). Ze wordt gezuiverd o.a. door een hydrogenering en weer in het proces teruggevoerd.

HYDROLYSE SECTIE.

Deze bestaat uit de hydrolyse reactor g, met de bijbehorende reflux condensor. In h worden aceton en zwavelzuur gemengd. Het vertikale gedeelte van de reflux condensor dient om de oververhitte acetondamp tot haar kookpunt te koelen, het horizontale gedeelte om de acetondamp te condenseren. Deze constructie werd zo gekozen uit praktische overwegingen, daar anders de warmte wisselaar te groot zou worden om hem in zijn geheel boven op de hydrolyse reactor te plaatsen.

leiding no.	7	8	9	10	30
water	-	-	5	5	5
aceton	-	-	474	474	1140
zwavelzuur	-	5	-	5	5
cumeen	23	-	-	-	23
andere best.	243	-	-	-	334
Chp.	1835	-	-	-	
phenol	-	-	-	-	1078
totaal	2101	5	479	484	2585

kokende aceton hoe?

Opbrengst aan phenol en aceton is 95% van de uitgangshoeveelheid cumeenhydroperoxyde. De temperatuur van de reactor wordt tussen 50-75°C. gehouden.

De ontledingswarmte is 420 kcal. per kg ontleed cumeenhydroper-

? Remove { that Na_2CO_3 applied "

oxyde. De hoeveelheid warmte, die afgevoerd moet worden bedraagt dus 1835. 420=770000 kcal/uur.
Dat betekend dat er verdampt moet worden 770000/124=6220 kg. aceton per uur.

NEUTRALISATIE SECTIE.

Deze bestaat uit de mengvaten i en l, de ontmengers k en m, en de stripper o. Met behulp van deze apparaten wordt het reactie mengsel zodanig geneutraliseerd dat geen phenol of aceton verloren gaat.

hoe is dat?

leiding no.	10	11	12	13	14	15
water	5	1869	-	1864	400	2409
phenol	1078	1118	-	40	1076	1143
aceton	1140	1290	-	150	1079	1295
andere best.	357	357	-	-	357	357
zwavelzuur	5	37	-	-	-	-
Na-carbonaat	-	-	26	32	6	6
totaal	2585	4671	26	2086	2909	5210

leiding no.	16	17	18	19	20	38
water	2009	1864	1470	1299	710	171
phenol	76	40	51	51	25	-
aceton	216	150	211	211	-	-
andere best.	-	-	-	-	5	-
zwavelzuur	-	-	28	-	-	-
Na-carbonaat	-	6		-	-	28 zout.
totaal	2301	2060	1760 $2CO_2$	1561	740	199

De neutralisatie vindt plaats met een waterige Na-carbonaat oplossing. Daar zowel phenol als aceton goed in water oplossen zouden grote verliezen optreden als de wasvloeistof zonder meer gespuid zou worden. Daarom wordt de wasvloeistof, die uit de ontmenger m komt in de stripper o gestript. Onder uit de kolom wordt water met daarin opgeloste zouten afgevoerd, de

damp, die rijk is aan aceton en phenol wordt gecondenseerd en gecombineerd met het raffinaat uit de extractiekolom. Tesamen worden zij als wasvloeistof in het tweede wasvat l gebruikt.

SCHEIDINGS SECTIE.

Deze bevat de destillatiekolommen r,s,t,u, de vacuumdestillatiekolommen v en w. de extractiekolom p en het mengvat q.
Uit het productie circuit wordt afgevoerd:
aceton (29)
aceetaldehyde (27)
ketelproduct (32) phenol aceton cumylphenol en zwaardere producten
phenol (37)
Raffinaat (21) phenol cumeen, Mesitylox. en αmethyl styreen

leiding no.	21	22	23	24	25	26
water	19	576	191	545	392	153
phenol	59	27	-	1103	27	1076
aceton	-	-	-	1145	1145	-
aceetaldehyde	-	-	-	5	5	-
acetophenon	-	-	-	41	-	41
cumeen	23	23	-	23	23	-
mesityloxyde	30	35	-	35	35	-
αmethyl styreen	85	33	-	85	33	52
cumyl phenol	-	-	-	80		80
andere best.	-	-	-	88		
totaal	216	694	191	3150	1660	1492

leiding no.	27	28	29	30	31
water	-	329	2	5	385
phenol	-	27	-	-	27
aceton	-	1145	670	474	-
aceetaldehyde	5	-	-	-	-
acetophenon	-	-	-	-	-
cumeen	-	23	-	-	23
mesityloxyde	-	35	-	-	35
αmethyl styreen	-	33	-	-	33

	27	28	29	30	31
cumyl phenol	-	-	-	-	-
andere best.	-	-	-	-	-
totaal	5	1655	672	479	503

leiding no.	32	33	34	35	36	37
water	-	153	153	-	-	-
phenol	41	1178	57	1121	143	978
aceton	-	-	-	-	-	-
aceetaldéhyde	-	-	-	-	-	-
acetophenon	41	-	-	-	-	-
cumeen	-	-	-	-	-	-
mesityloxyde	-	-	-	-	-	-
α methyl styreen	-	90	52	38	38	-
cumyl phenol	80	-	-	-	-	-
andere best	88	-	-	-	-	-
totaal	250	1421	262	1159	181	978

In de destillatiekolommen vinden de volgende scheidingen plaats:
t; ruwe scheiding phenol aceton.
s; afscheiding zuiver aceetaldehyde.
r; afscheiding zuiver aceton. Een deel wordt van een der bovenste schotels afgetapt en wordt, na gekoeld te zijn en gemengd met zwavelzuur, naar de hydrolyse reactor gevoerd.
u; scheiding phenol-zwaardere bestanddelen.
v; scheiding phenol- water en een deel van het α methyl styreen
w; afscheiding zuiver phenol, het topproduct bestaande uit phenol en α methyl styreen wordt naar kolom u teruggevoerd.

Het ketelproduct van r wordt gemengd met water in de menger q. Het topproduct van kolom v wordt dan geextraheerd met deze vloeistof.

KRISTALLISATIE.

De phenol moet na het verlaten van de destillatiekolom w nog gekristalliseerd worden. Hoe phenol zich bij zijn stolpunt gedraagd is niet zonder meer te zeggen. Daarom zal niet beschreven worden hoe de kristallisatie plaats vindt.
Mogelijkheden zijn o.a. het te laten kristalliseren in bakken, waarvan het nadeel is dat het daaruit later losgestoten moet worden, of het te laten kristalliseren op gekoelde draaiende cylinders, waarop de vloeibare phenol dan wordt gespoten.
De mogelijkheid bestaat dan dat de kristallen te klein worden met als mogelijke gevolgen vervuiling van de bewegende delen van de apparatuur en moeilijkheden bij verdere verpakking.

opm. Er zijn in het getekende schema twee veranderingen aan te brengen, waarop reeds eerder gewezen werd,

1. neutralisatie met vast Na-carbonaat in plaats van een waterige oplossing. In dat geval kunnen een wasvat en de stripper vervallen, hiervoor in de plaats komen dan een of twee filtratie apparaten.
   Daar er bij deze werkwijze geen water in het reactiemengsel aanwezig is behoeft er dus minder warmte aan de destillatiekolommen te worden toegevoerd.
2. voordat de voeding aan destillatiekolom v wordt toegevoerd wordt de vloeistof gekoeld tot ongeveer 100°C. In plaats van de warmtewisselaar kan een ontspanningsvat komen onder een druk van 50 mm. Hg. Vloeistof en damp worden daar gescheiden, de vloeistof wordt op, de damp boven de voedingsschotel ingevoerd.

BEREKENING DESTILLATIEKOLOM r.

Voeding:

water	392 kg.
phenol	27 kg.
aceton	1145 kg.
cumeen	23 kg.
mesitylox.	35 kg.
αmethyl st.	33kg.
totaal	1655 kg.

Topproduct:

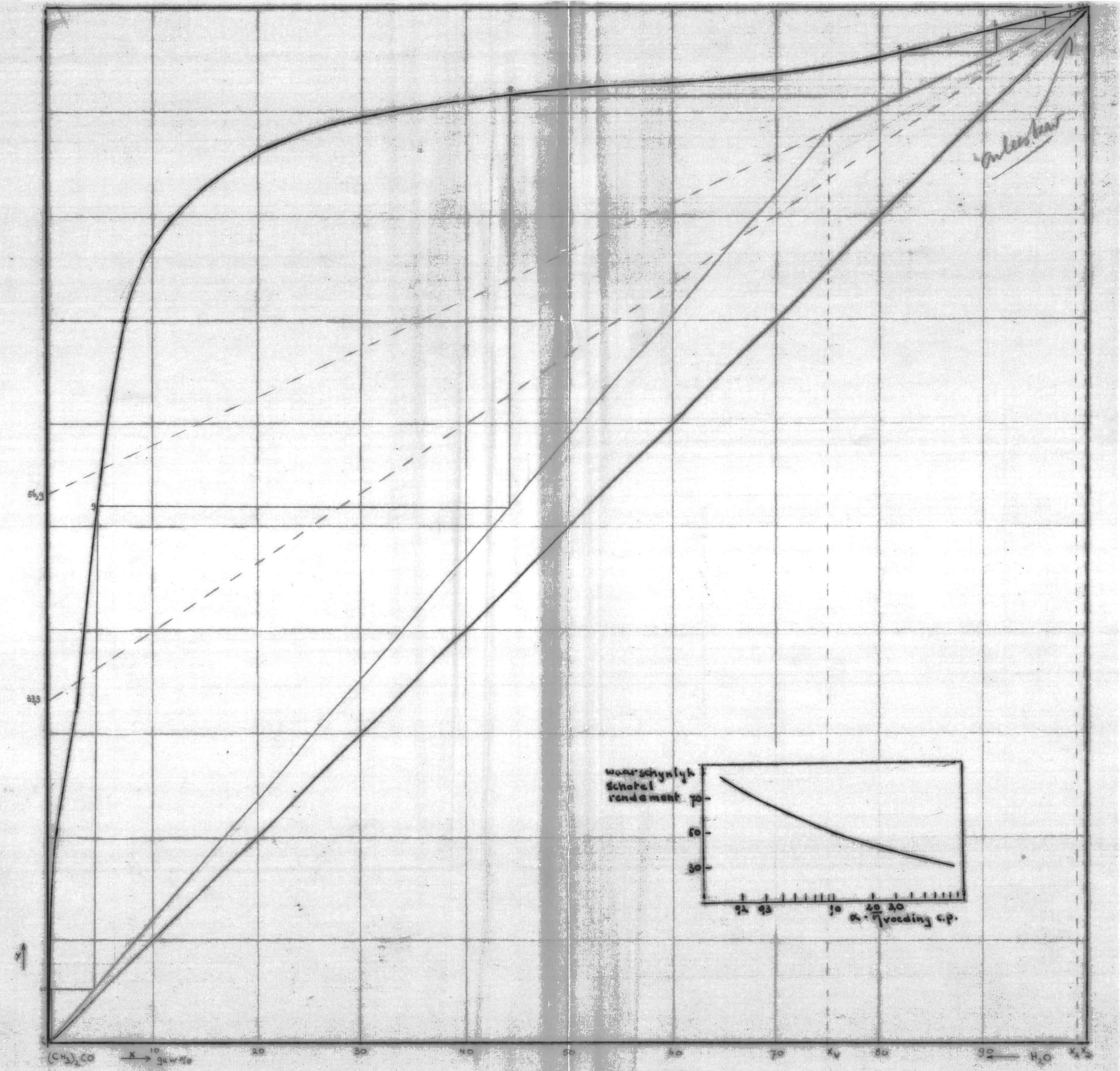
aceton	670 kg.
water	2 kg.
totaal	672 kg.

Schotel aftap

aceton	474 kg.
water	5 kg.
totaal	479 kg.

Ketelproduct:

water	385 kg.
phenol	27 kg.
cumeen	23 kg.
mesityl ox.	35 kg.
αmethyl st.	33 kg.
totaal	503 kg.



McCabe-Thiele Diagram Aceton-Water

Temperatuur voeding 53°C.
Als sleutel componenten dienen water en aceton.
Voor dit stelsel wordt een Mc. Cabe-Thiele diagram opgesteld
Voor het T-x diagram water-aceton werd gebruik gemaakt van gegevens uit het Taschenbuch für Chemiker und Physiker (J.D. Ans-E.Lax)

x_d=99,9% Terugvloeiverhouding(top van de kolom) R=2
x_a=99,0% Terugvloeiverhouding(~~van~~af de aftap) R'=0,75
x_v=74,8%
x_k=0,00%

Er worden nu op de bekende wijze drie werklijnen geconstrueerd (!!)
Voor het gebeuren tussen de aftapschotel en de voedingsschotel wordt de terugvloeiverhouding bepaald door in ogenschouw te nemen de totale afvoer boven deze schotel en de hoeveelheid die boven in de kolom wordt teruggevoerd verminderd met de hoeveelheid, die op de aftapschotel wordt afgevoerd.

Aantal theoretische schotels, grafisch bepaald: 12.

Voor de aanname van de schotel efficientie wordt gebruik gemaakt van een grafiek uit G.G. Brown Unit Operations (1951) blz. 347.
Hierin wordt een verband gegeven tussen de waarschijnlijke schotelefficientie en de grootheid, die gegeven wordt door het product van de relatieve vluchtigheid van de sleutelcomponenten en de viscositeit van de voeding.
Relatieve vluchtigheid 760/~~130~~127=5,8 bij 56,5°C
viscositeit water 0,5229 cp.
aceton 0,280 cp.
Physisch is niet te berekenen hoe de viscositeit van het gegeven mengsel zal zijn maar een aanname van 0,34 cp. voor het bestaande mengsel is waarschijnlijk nog aan de lage kant.
Voor de waarschijnlijke schotel efficientie wordt dan gevonden 40%. In dat geval moet de kolom dus 30 schotels bevatten.

Voeding 8e theoretisch schotel = 20e praktische
aftap 4e " " = 10e "

zie p.15

Wat 1ste schotels? Waarom?

? zie p 14

Voor een schotel afstand van 30 cm. is de toelaatbare dampsnelheid:

$$v_d = C\sqrt{\frac{\rho_v - \rho_d}{\rho_d}}$$

Hierin is C=0,025 m/sec.

ρ_v=792 kg/m^3

ρ_d= bij benadering $\frac{58}{22,4} \cdot \frac{273}{326}$ = 2,16 kg/m^3.

Voor de toelaatbare dampsnelheid wordt dan gevonden 0,448 m/sec. Als een dampsnelheid van 30 cm/sec. wordt aangenomen dan volgt hieruit voor de diameter van de kolom 1,05m.
De hoogte van de kolom wordt 31.0,3=9,30 m.

Warmte afvoer condensor:

aceton	3x670x124,5=	250000 kcal.
water	3x2x567 =	3400 kcal.
totaal		253400 kcal./uur.

Koeling aftap van 55-25°C.

aceton	30x474x0,582=	7350 kcal.
water	30x5x0,9989 =	150 kcal.
totaal		7500 kcal./uur.

Temperatuur voeding 53°C. Warmte toevoer aan de kookketel= 253400 kcal

---


1000
6.
5.

PHYSISCHE CONSTANTEN.

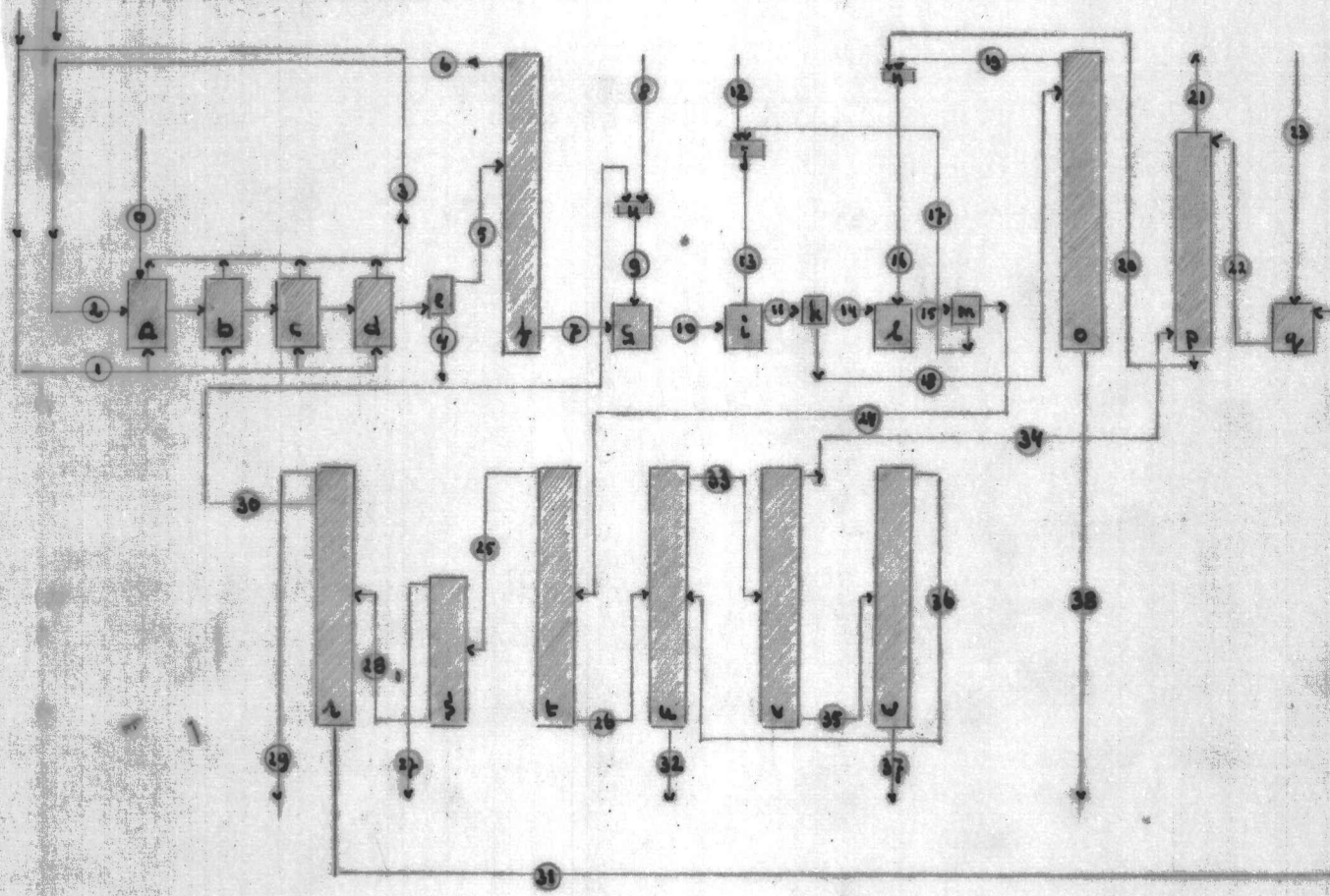
	dichtheid g/cm³ 20°C.	°C. smelt punt.	°C. kook punt.	mol. gew.	kcal/kg. S.W. gem.	kcal/kg. verd warmte kookpunt.
water	1	0	100	18	0,9994	539,5
phenol	1,072	41	182	94	0,516	29
aceton	0,7834	-123,5	56,5	58	0,528	124,5
aceetaldeh.	0,792	-95	21	44	1,14	136
acetophenon	1,062	19,7	202,3	120	0,474	77,2
cumeen	0,8618	-96,9	152,4	120		74,6
mesitylox.	0,8539	-59	128,7	98	0,521	
me styreen	0,9142		164	118		
cumyl phenol	1,028	16(o) 61(p)	204 229,3	136		
Chp.	1,0618		60 20mm. Hg.	152		

Voor de ontbrekende cijfers werd voor zover dat nodig was een schatting gemaakt. Bij de dimensionering van de apparatuur heeft deze schatting weinig invloed, omdat de betreffende stoffen slechts in geringe hoeveelheden voorkomen.

LITERATUUR.

1. P.W. Sherwood — Petr. Eng. 30 (6) C32 (1952)
2. P.W. Sherwood — Petr. Proc. 8 (11) 1722 (1953)
3. P.W. Sherwood — Petr. Proc. 8 (10) 1543 (1953)
4. P.W. Sherwood — Petr. Proc. 8 (9) 1348 (1953)
5. P.W. Sherwood — Petr. Eng. 30 (11) C9 (1958)
6. - - - - - - - - - — Petr. Ref. 32 (11) 154 (1953)
7. J.P. Fortuin — Diss. Delft (1952)
8. H.Hock, H.Kropf — Ang. Chem. 69 319 (1957)
9. L.J. Filar — U.S. 2663735
10. G.P. Armstrong, T. Bewley, E. Turck — E.P. 653761.

BLOK SCHEMA



T.T. Dekker
fenol.

Behoorlijk opgezet schema. Maakt echter de indruk uit de literatuur te zijn overgenomen, waarna achteraf bij de argumentatie in het verslag de logica wel eens wat afbreek. Zie b.v. vorm en modelen van Na_2CO_3 in vaste vorm (pag 7)(pag 10, pag 13)
Zie ook mengen H_2SO_4 met fenol of aceton (pag 6-7)
zie ook kennis lucht-zuurstof (pag 8)

Kennis van de vier reactoren in het geheel niet behandeld (pag 8)

In het algemeen ontbreekt verder de argumentatie waardoor het verslag erg oppervlakkig blijft.

Berekening.
grafiek onleesbaar.
idem rendement willekeurig
refluxverhouding idem.
Nogmaals oppervlakkig bewerkt.

C – D

M