

R.B.M.H. OLWE, G.  
 ADIPIENZUR 1015  
 SCHAAL 1:40 JANUARI 1960

# Verlag van het schema van de productie van adipineer.

R. Holweg  
Palamedesstraat 8  
Delft.

## A. Toepassing van adipineer.

Adipineer wordt gebruikt voor de vervaardiging van nylon-6,6, hexamethyleendiamine, polyesters, smeeralicesters, kunstharzen en weelmakers.

In de Verenigde Staten wordt nagenoeg alle geproduceerde adipineer gebruikt voor de bereiding van nylon-6,6 en hexamethyleendiamine. Voorover bekend geldt dit ook voor andere landen. (Zie lit 1, pag 61)

Het nylon-6,6 is een plastic en na verwerking ervan tot een wefel bij voorbeeld, vindt het als roclanig toepassing.

Voor de bereiding van het nylon-6,6 is naast adipineer het hexamethyleendiamine nodig, dat veelal uit adipineer gemaakt wordt. Beide stoffen worden allereerst omgeset in het "nylon-rouw". Dit rouw bestaat uit een molecuul hexamethyleendiamine en een molecuul adipineer en levert na polycondensatie het nylon-6,6.

## B. De productie van adipineer.

Verschiedende methoden van de productie van adipineer

Er zijn zeer vele methoden om adipineer te maken. De uitgangproducten kunnen achtereenvolgens zijn:

- 1) Cyclohexaan.
- 2) Benzene resp. fenol
- 3) Furfural resp. tetrahydrofuran.
- 4) Butadieen.

### 1) Adipineerum uit cyclohexaan.

Om uit cyclohexaan adipineerum te maken kan men verschillende wegen volgen:

- a) Tweetrapsoxydatie met resp. lucht en salpeterzure.
- b) Eéntraps oxydatie met lucht.
- c) Eéntraps oxydatie met salpeterzure.
- d) Eéntraps oxydatie met stikstofdioxide.
- e) Meertraps oxydatie met lucht oxydatie als eerste trap.

Beschrijving van deze processen:

#### a) Tweetrapsoxydatie met resp. lucht en salpeterzure.

Bij de eerste trap, de lucht oxydatie, wordt lucht geblazen door vloeibaar cyclohexaan. Een Co-rout werkt katalytisch. Bij de oxydatie moet de temperatuur liggen tussen 75 en 200°C en de druk tussen 3,5 en 35 atm. Als reactieproduct ontstaat voor namelijk cyclohexanol en cyclohexanon. De reactieproducten worden met salpeterzure bij 2-watru en bij 40-120°C omgeset in adipineerum.

Vanadium en koper werken katalytisch bij deze laatste oxydatie. Opbrengsten bij beide trappen zijn hoog. De totale opbrengst kan 77% bedragen, maar dit getal is sterk afhankelijk van de uitvoering. (Zie lit. 1)

#### b) Eéntraps oxydatie met lucht.

Ook hier wordt lucht geblazen door vloeibaar cyclohexaan, onder druk, maar bij een temperatuur kleiner dan 120°C. Ook hier kan een Co katalysator gebruikt worden. Bij de oxydatie wordt, in tegenstelling met het vorige proces,

een oplosmiddel gebruikt nl.: acrynum of aceton.  
Een contacttijd van 1 tot 8 uur is hier noodzakelijk.

Het aceton is stabiel onder deze omstandigheden bij de aanwezigheid van cyclohexaan en bij de afwezigheid van acrynum. Aceton als oplosmiddel is te verkiezen boven acrynum, daar het minder corrosief is, het geen esters vormt met ontstane alcoholen en het gemakkelijker terug te winnen is. Opbrengst aan adipineum bedraagt maximaal 50%. (zie: lit. 1)

c) Eéntrapsoxydatie met salpeterum.

Dit proces is niet erg geschikt om op grote schaal te worden toegepast, daar de opbrengst slechts 25-30% bedraagt en de kosten voor reagentia groot zullen zijn! (zie: lit. 1)

d) Eéntrapsoxydatie met stikstofdioxide.

De opbrengst, gebaseerd op het verbruik van het NO<sub>2</sub> bij deze oxydatie bedraagt 98%. Alleen bij lage temperatuur (50°C) is zo'n opbrengst te verkrijgen en tengevolge van deze lage temperatuur is de reactiesnelheid klein. (zie: lit. 1)

e) Meertrapsoxydaties met als eerste trap een lucht-oxiydatie.

Bij de eerste trap uitgevoerd zoals beschreven onder a), ontstaat voornamelijk cyclohexanon en cyclohexanol. Dit wordt door destillatie van elkaar gescheiden. Cyclohexanol en cyclohexanon kunnen dan op één van de volgende wijzen in adipineum overgevoerd worden:

1) Lucht-oxiydatie van het cyclohexanon.

Het cyclohexanon, aldus verkregen, wordt met



behulp van lucht bij 60-70°C in adipineerum overgevoerd. De oxydatie wordt uitgevoerd bij de aanwezigheid van 0,1%  $KMnO_4$  in het reactiemengsel. Tevens wordt het mengsel met ultraviolet licht bestraald. Door het vaste adipineerum uit de reactie vloeistof af te scheiden en het laatste terug te voeren zijn bijna kwantitatieve omzettingen te bereiken. (Vergelyk lit. 1.)

2) Oxydatie van het cyclohexanol met vloeibaar  $NO_2$ .

De oxydatie van cyclohexanol met vloeibaar  $NO_2$  wordt uitgevoerd bij 120°C en met een contacttijd van 2½ uur. De verhouding van het  $NO_2$  en cyclohexanol in de voeding moet 5:1 bedragen. De opbrengst, gebaseerd op de alcohol, is dan 60% (Zie lit 1).

3) Luchtoxydatie van cyclohexanol.

Het cyclohexanol kan met lucht in cyclohexanon overgevoerd worden en dit vlg. e 1) weer met lucht in adipineerum overgevoerd worden. (Vergl. lit. 3) (Een scheiding tussen cyclohexanol en -anon is hier niet noodzakelijk.)

Van de bovenstaande processen is het eerste proces het meest gunstige. De andere processen hebben of te veel een te lange contacttijd, een lage opbrengst of benodigen te veel dure reagentia.

Het cyclohexaan is door gefractioneerde destillatie van de hoger kookende natuurlijke benzine fracties van de aardolie te winnen, of door hydrogenering van benzeen (ook uit aardolie te winnen eventueel).

Het is verder niet noodzakelijk om niver cyclohexaan te gebruiken. Voor een bepaalde variatie op 't eerste proces is het geen be-

zwaar, dat in de voeding andere koolwaterstoffen dan cyclohexaan aanwezig zijn. Dit proces is dan ook geschikt voor de verwerking van cyclohexaan uit aardolie.

### 2) Adipineerum uit benzene resp. fenol.

Het benzene kan men op de eerste plaats hydrogeneren en het verkregen cyclohexaan volgens één van bovenstaande processen oxyderen.

Vervolgens is het benzene met het Raschig of Dow proces over te voeren in fenol. Het fenol wordt daarna gehydrogeneerd tot cyclohexanol en dit kan op één van de boven beschreven wijzen geoxydeerd worden tot adipineerum. Langs deze weg is adipineerum te maken met een hoge opbrengst.

Het benzene is te verkrijgen door destillatie van ruwe aardolie of door dehydrogenering van cyclohexaan. Ook is het, evenals fenol, een bijproduct bij de cokes en lichtgasbereiding. (Vergl. lit. 3.)

### 3) Adipineerum uit furfural resp. tetrahydrofuran (zie lit. 2 en 4)

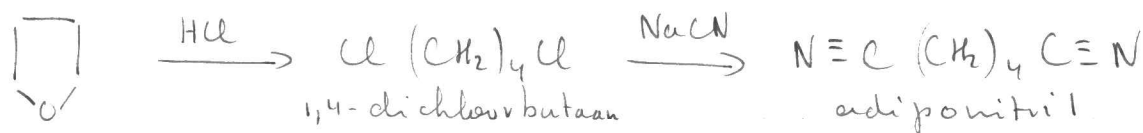
De weg van furfural naar adipineerum is vrij lang. Furfural is een natuurlijk product en is door behandeling van stro of zemelen met zwavelzure te verkrijgen.

Het furfural, aldus verkregen, wordt met 33% natronloog omgezet in het overeenkomstige rum en alcohol (Cannizzaro-reactie). Decarboxylatie van het rum bij 200°C levert het furan. Dit wordt vervolgens tot het tetrahydrofuran gehydrogeneerd.

Het reactieschema van deze omzettingen is de volgende:



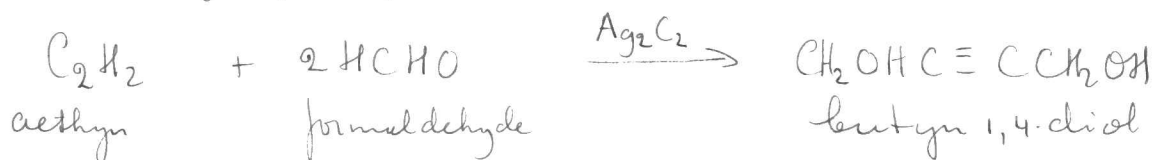
NaCN in adiponitril omgezet worden:



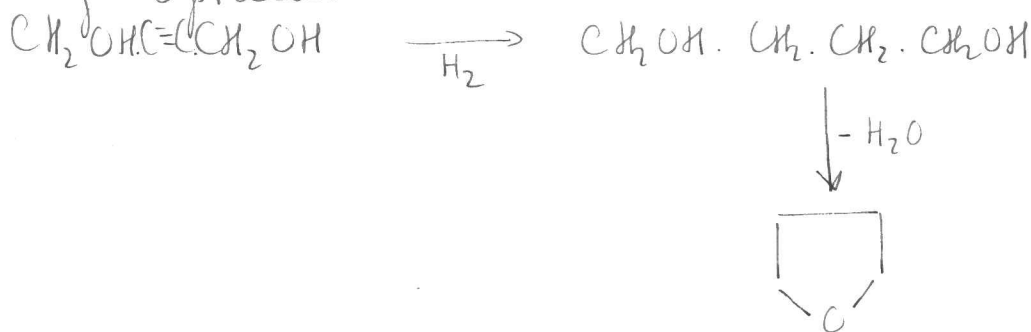
Na verzeeping van het nitril ontstaat het adipinezuur.

Opmerking.

Het tetrahydrofuran is ook geheel synthetisch te vervaardigen uit acethyn en formaldehyde. De reactievergelijking luidt hiervoor:



Het butyndiol, dat hierbij ontstaat wordt met waterstof tot butaandiol gereduceerd. Dit diol splitst bij verhitting water af, waardoor ring-sluiting optreedt:

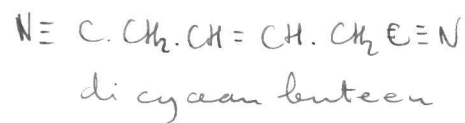
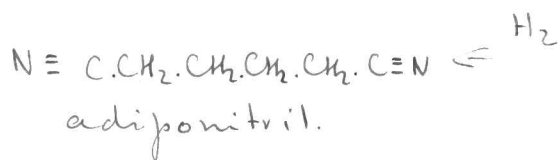
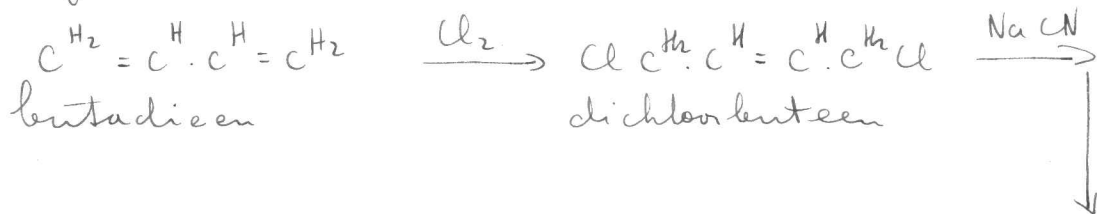


Het butaandiol, echter, kan ook direct met CO en H<sub>2</sub>O in adipinezuur omgezet worden.

4) Adipinezuur uit butadieen.

Butadieen, verkregen door dehydrogenering van butyleen of gesynthetiseerd uit ethylalcohol (en acetaldehyde eventueel), moet allereerst vandaan vervaardiging van adipinezuur in adiponitril omgezet worden. Het reactieschema van de

omzettingen, die hierbij hoordrakelijk zijn, zijn  
 volgende:



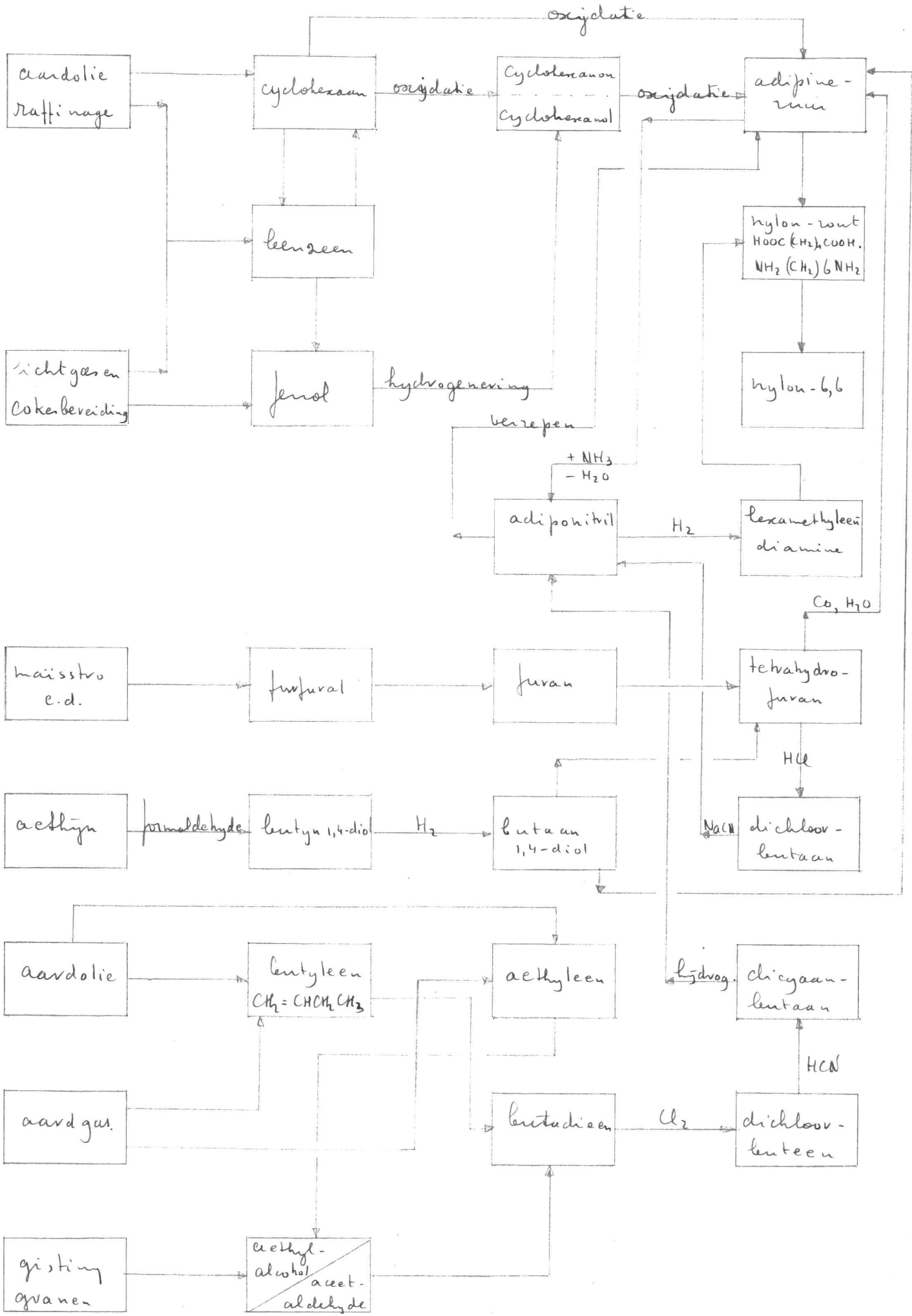
Het adiponitril levert na verzeeping het adipineerum.  
 (Vergelijk lit 1)

Opmerking.

Hydrogenering van het adiponitril, bij verschillende  
 bovenstaande processen verkregen, levert het hexa-  
 methyleen diamine. Dit laatste is, zoals gezegd,  
 de andere grondstof voor de nylon.

Adiponitril kan ook uit adipineerum gemaakt  
 worden door reactie met ammoniak onder  
 gelijktijdige uittreding van water. De bereidingen  
 van de twee grondstoffen voor het nylon-6,6  
 zijn dus eng aan elkaar verwant.

Van de bovengenoemde processen is een  
 schematisch overzicht gemaakt. Zie figuur 1  
 op pag 9.



figuur. 1

Slotbeschouwing over deze processen.

Welk proces toegepast wordt, is afhankelijk van de grondstof (de beschikbaarheid en de prijs ervan) de proceskosten en de kapitaalinvesteringen. Dit is hier afhankelijk van de plaats van de fabriek.

In de Verenigde Staten is het cyclohexaan, verkregen uit aardolie, het uitgangsmateriaal voor de adipineerum productie. Hier wordt toegepast de tweetraps oxidatie met respectievelijk lucht en salpeterum, dat het beste proces is, zoals gezegd, om cyclohexaan in adipineerum over te voeren en ook geschikt is om cyclohexaan uit aardolie te verwerken.

Vroeger werd hier ook de ééntrops oxidatie met lucht en met een oplosmiddel, als ook de drietraps oxidatie met lucht toegepast. (Vergl lit 1 en patent 1).

In 1956 werd nog benzene verwerkt. Of dit nu nog zo is, is niet bekend. Men hydrogeneerde het benzene tot cyclohexaan, ondanks het feit dat het omgekeerde economischer was, maar zo verkreeg men wel ruivere cyclohexaan. Dit was aanvankelijk min of meer noodzakelijk zoals later zal blijken. Ook werd het benzene in fenol overgevoerd. Dit is echter een duur proces. Daarom werd het fenol enerzijds gebruikt om er adipineerum uit te maken, anderzijds om er caprolactam van te maken.

In Engeland werd uit benzene op economische wijze <sup>adipineerum</sup> gemaakt via cyclohexaan en in Duitsland zowel uit benzene via cyclohexaan als uit fenol, uit steenkool, in 1956. Of dit nu nog de uitgangsmaterialen zijn, is niet bekend. (Vergl lit 3)



Uit adiponitril wordt voorover bekend geen adipineerum gemaakt, maar wel hexamethyleen-diamine door hydrogenering. Als uitgangsubstantie bij de nitroering op technische schaal wordt gebruikt: piperonal, bentadineen en adipineerum.

Het proces ter vervaardiging van adipineerum uit tetrahydrofuran met CO en H<sub>2</sub> wordt niet toegepast en bevindt zich nog in een experimenteel stadium in verband met de corrosieproblemen.

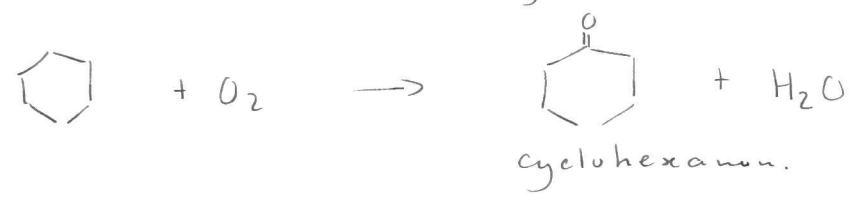
Ook wordt er <sup>nog</sup> geen tetrahydrofuran uit aethyleen gemaakt op technische schaal.

Het gekozen proces is het tweetraps proces met lucht en sulfoeterum als oxyderende stoffen, dat op grote schaal wordt toegepast. Als voeding zal cyclohexaan uit aardolie gebruikt worden. Plaats van de fabriek bv. bij een aardolie-raffinaderij, in Nederland dus bij Pernis.

Beschrijving van de tweetraps oxydatie van cyclohexaan met achtereen volgens lucht en HNO<sub>3</sub>.

a) De lucht oxydatie.

Bij de eerste trap wordt cyclohexaan omgezet in cyclohexanol en cyclohexanon <sup>hoofdzakelijk</sup>. Lucht is het oxydatiemiddel. De reactievergelijkingen zijn de volgende:



Door het vloeibare cyclohexaan wordt lucht geblazen bij verhoogde temperatuur en dus verhoogde druk om het cyclohexaan in de vloeibare fase te houden.

## Voeding.

De voeding voor dit proces bestond oorspronkelijk uit cyclohexaan verkregen door hydrogenering van benzene. Dit cyclohexaan is ruw; aanvaardbaar was het nodig dit ruwe cyclohexaan te verwerken. De aanwezigheid van bijproducten van een grote reststroom noodzakelijk maken, en dit is niet erg efficiënt. Er was nog geen methode om overbodige ongewenste producten tijdens het proces te verwijderen. Indien echter gebruik gemaakt wordt van de verbeteringen beschreven in patent 1, is het ook mogelijk een petroleum cyclohexaan te verwerken, met een relatief kleine reststroom! Dit cyclohexaan, verkregen uit aardolie, bevat onverzadigde zoals n-hexaan, 2,2-dimethylpentaan, 2,4-dimethylpentaan en deze zijn door gefractioneerde destillatie niet gemakkelijk of helemaal niet van het cyclohexaan te scheiden, althans niet voor 100%.

Een petroleum cyclohexaan geschikt voor de bereiding van adipineerum mag de volgende samenstelling hebben volgens patent 1:

Tabel I

cyclohexaan :	60 - 90 gew %
dimethylpentaan :	5 - 20
benzene :	0,1 - 10
methylcyclopentaan :	2,0 - 18
n-hexaan :	1,5 - 3
S :	> 0,015
andere kool- en S verb. :	< 1,5

Het benzene, hierin, zou men kunnen hydrogeneren maar dit is niet economisch.

Het is gebleken dat bij de oxidatie van een petroleum cyclohexaan met lucht de S-verbindingen

dingen groten deels gestructureerd worden. Bij een proef met patent 1 bevatte de voeding 60 mg S/kg en de vloei stof na oxidatie 5,1 mg S/kg. Dat betekent dat de S-verbindingen voor 85% gestructureerd werden.

De verzadigde koolwaterstoffen worden ook door lucht geoxydeerd. Benzene echter is bestendig onder deze omstandigheden en moet verwijderd worden. Dit geschiedt door het niet ongesette petroleum cyclohexaan, na scheiding ervan van de geoxydeerde producten, aan een destillatie te onderwerpen. De aanwezige koolwaterstoffen met 6-7 C-atomen /molecuul (dimethyl pentanen, methyl cyclopentaan en of n-hexaan) vormen bij destillatie met benzene een azeotropische fractie rijk aan benzene en die deze koolwaterstoffen bevat, terwijl cyclohexaan niet noodzakelijkerwijze een azeotropische ingrediënt is. Op deze wijze worden dus ook nog een gedeelte van de andere koolwaterstoffen verwijderd. Vergelyk onderstaande gegevens, verkregen bij uitvoering op semitechnische schaal met een kolom van 45 schotels:

Refluxverhouding: 47

Voeding: 4,8% benzene  
 Destillaat: 20,7% cyclohexaan  
 41,5% benzene

Reflux verhouding: 26

Voeding: 5,4% benzene  
 Destillaat: 35,2% cyclohexaan  
 36,3% benzene.

(Dit betekent niet, dat alle benzene verwijderd wordt, maar juist zoveel opdat er geen ophoping plaats vindt.)

Het destillaat blijkt nagenoeg S-vrij te zijn en het benzene in dit benzene concentraat kan gemakkelijk met een Ni-katalysator gehydrogeneerd worden.



Daar de maximale opbrengst aan cyclohexanol en -anon minder wenselijk is nu, kan men de conversie ook opvoeren. Daardoor is de recycle veel kleiner. De conversie bedraeg aan vankelijk stotw% nu voor uitvoering op technische schaal 12 tot 15%. De opbrengst ligt dan tussen 60 en 75% aan cyclohexanol en -anon, terwijl de hoeveelheid cyclohexanol en -anon meestal even groot is. De opbrengst aan producten, die met salpater men om te retten zijn in adipinemen bedraagt dan 80-85%. (Vergl patent 1)

Aan vankelijk was de uitvoering ongeschikt om op grote schaal te worden toegepast. Bij een conversie van 10% kon men op geen wijze een opbrengst van 70% bereiken, zoals laboratoriumproeven hadden doen beloven. De moeilijkheid bleek te bestaan in de ophoping van water in de reactiewater. Als water niet verwijderd wordt gedurende de reactie dan daalt de opbrengst en bovendien stopt de reactie bij 25-30% conversie. De waterfase, <sup>die dan ontstaat,</sup> ontvakt uit de koolwaterstoffen bepaalde bestanddelen, die als initiator dienst doen of de reactie versnellen. Het reactiewater kan verwijderd worden door verdamping. De hoeveelheid die verdampt is afhankelijk van de temperatuur, druk en hoeveelheid lucht. Ook het cyclohexaan zal verdampen. Na condensatie van de damp worden beide gescheiden en het cyclohexaan teruggevoerd naar de reactor(en). Het restgas kan eventueel dieper gekoeld worden of gewassen worden met een hoogkokende koolwaterstof om de rest van de koolwaterstoffen te winnen.

Katalysator.

Het proces kan zonder katalysator uitgevoerd worden. De reactie is dan auto-katalytisch. Een katalysator bv. Co-naftenaat verhoogt echter de opbrengst. Vergelijk tabel II met patent 1.

Tabel II

% conversie	Opbrengst aan cyclohexanol/anon : % Temp: 125-165°C. Druk: 3,5 - 17,5 atmosfeer	
	geen katalysator	Co-naftenaat als katalysator.
5	-	85 (laboratorium)
10	50 - 60	< 60-85 (laboratorium)
20	45 - 50	60-75 (op techn. schaal)
30	40 - 45	50 - 60
		45 - 50

Als katalysator kan gebruikt worden een metaal zout van een organisch zuren oplosbaar in cyclohexaan en speciaal Co-naftenaat, Co-stearaat, "chelate"-verbindingen van Co, Cr, Mn, V, Cu en Fe.

De beste en meest gebruikte katalysator is Co-naftenaat. De hoeveelheid mag bedragen 0,1 - 1000 mg Co / kg of beter 0,5 - 50 mg / kg.

Een grotere katalysator concentratie levert een grotere opbrengst en verlaagt de drempeltemperatuur, de temperatuur waarbeneden de snelheid erg klein is. Deze temperatuur is omgekeerd evenredig met de logaritmische waarde katalysator concentratie. Vergelijk tabel III met patent 4:

Tabel III

Katalysator conc. mg/kg	5	20	50
Temperatuur °C. *)	155	145	138
cyclohexaan conversie %	12	12	12
Opbrengst adipinezuur %	69,9	72,4	75,7

\*) Deze temperatuur is de drempeltemperatuur, waarbij het proces uitgevoerd werd.

### Initiator.

Indien het proces met of zonder katalysator uit-  
gevoerd wordt, heeft het proces een vrij lange  
incubatieperiode. Deze kan geëlimineerd worden  
door toevoeging van een initiator. Bijvoorbeeld  
door toevoeging van een stof, die vrije radicalen  
kan leveren zoals: benzoylperoxide, acetyl-  
peroxide. Keto-verbindingen kunnen ook gebruikt  
worden bv: cyclohexanon, één %d reactieproducten.  
De concentratie van de initiator moet bedragen  
0,1 - 2 gew%. (Vergl. patent 2.)

### Reactieomstandigheden.

De oxidatie wordt uitgevoerd bij een temperatuur  
tussen 75 en 200°C, maar het beste bij een temperatuur  
tussen 125 en 165°C. De temperatuur dient gekozen  
te worden in overeenstemming met de katalysator  
concentratie. De druk moet liggen tussen 3,5 en  
35 atmosfeer of beter tussen 3,5 en 17,5 atm. en  
is nodig om de vloeibare fase te handhaven.  
Of er nog een extra systeemdruk nodig is, is  
niet bekend.

### Reactieproducten.

Er worden bij de oxidatie een vele producten  
gevormd. Op de eerste plaats cyclohexanol en -anon.  
Bevolgers: monobasische zuren zoals azijnzuur,  
nierenzuur en valerianaan zuur.

Ketonen: zoals: aceton, hexanon-2, methylacetyl-  
keton.

alcoholen bv: methanol, aethanol, propaanol en  
n-butanol.

producten die niet met stoom vluchtig zijn: adipaat-  
esters,  $\epsilon$ -keto capronzuur,  $\epsilon$ -hydroxy capronzuur  
en esters tezamen met lagere homologen.



Tevens ontstaan de volgende producten: cyclohexylformicaat en valeriaat, cyclohexylcyclohexenylæther, cyclohexaandiol-1,2 en adipinezuur.

In 't restgas bevindt zich ook CO<sub>2</sub>.

Analysen van het reactieproduct, waarvan de vluchtige bestanddelen verwijderd zijn gaven de volgende resultaten:

Vb1. (uit patent 2)

cyclohexanol :	29,6%	→	33,8% droog
cyclohexanon :	28,4		35,2
cyclohexylcyclohexylæther :	0,6		0,7
cyclohexylesters :	3,2		3,8
cyclohexaandiol-1,2 :	iets		
niet met stoom vluchtig :	22,2		26,4
water	16,0		0,0

Vb2 (uit patent 4)

cyclohexanol	29,2%
cyclohexanon	26,5
cyclohexylformicaat	3,49
hogere kokende esters berekend als cyclohexylvaleriaat	1,93
cyclohexaandiol-1,2	0,53
monobasische zuren berekend als valeriaanzuur	3,29
niet met stoom vluchtig :	35,06

Uitvoering volgens patent 1.

De oxidatie wordt bij een continue uitvoering het beste uitgevoerd in een serie van drie cilindrische vaten, eventueel een paar series parallel. Bij een discontinue werkwijze is natuurlijk een vat voldoende.

De reactievaten moeten voorzien zijn van een condensor en een scheidtank. Dit loutert in verband met de verwijdering van water en de terugwinning van het cyclohexaan.

Het cyclohexaan uit de condensors, na van het water gescheiden te zijn, wordt het beste naar de eerste reactor teruggevoerd bij een continue uitvoering met meerdere reactoren. Dit levert een grotere opbrengst, dan het resulteert in een lagere concentratie aan geoxydeerd materiaal gemiddeld over de reactoren. Kleinere vergelijken met het geval wanneer het cyclohexaan naar de eerste, tweede en derde reactor gevoerd wordt.

Het product uit de (laatste) reactor wordt gedestilleerd, eventueel met open stoom, om de koolwaterstoffen en vluchtige geoxydeerde producten te verwijderen. Voor deze destillatie is bijvoorbeeld op semi-technische schaal een kolom met 25 schotels, bij open stoom, gebruikt.

Daarna volgt de destillatie van de koolwaterstoffen om het benzeen samen met andere koolwaterstoffen te verwijderen. Het residu van deze destillatie is de terugvoer.

Nadat het product uit de (laatste) reactor komt is het vrij van water, maar toch is het beter dat er water aanwezig is. Bij afkoeling kunnen adiponem en andere vaste producten uitkristalliseren. De hoeveelheid water, die moet worden toegevoegd bedraagt 0,1 - 0,5 maal het gewicht van de resulterende waterlaag. Er ontstaat, na toevoeging van water aan het reactieproduct, twee fasen, nl. een waterfase en een cyclohexaanfase. De waterfase bevat vnl. alifatische verbindingen en de cyclohexaanfase cyclische producten.

Ook bij de destillatie is water gewent om niet alleen kristallisatie maar ook om dehydratatieprocessen te voorkomen.

Cyclohexanol en cyclohexanon kunnen bij voorbeeld omgezet worden in cyclohexylideen cyclohexanon, cyclohexeenyläthers en cyclohexylesters.

vluchtige geoxydeerde producten verdwijnen in het restgas, in de waterfase van de condensors) en in de waterfase bij de destillatie van de reactor inhoud. De oplosbaarheid van deze producten in water is groter dan in cyclohexaan. Indien de recycle cyclohexaan grote hoeveelheden van deze producten bevat de bevatten dan kan men deze stroom ook nog eens wassen met water, ter verwijdering van deze producten!

## b.) Salpetermuroxydatie.

### Voeding.

Met  $\text{HNO}_3$  wordt het cyclohexanol en -anon hier omgezet in adipineum. Daar verschillende andere primaire oxydatie materialen ook met  $\text{HNO}_3$  adipineum leveren, wordt het beste als voeding voor dit proces het gehele ruwe oxydatiemateriaal gebruikt, waarvan de meest vluchtige bestanddelen verwijderd zijn! Dit levert een grotere opbrengst en er is geen scheiding noodzakelijk.

Het benodigde salpetermuro wordt toegevoegd met een sterkte van 50-60% of eventueel met een concentratie van 30-70% (Vergl. patent 2)

### Katalysator.

De reactie kan zonder katalysator uitgewerd worden, echter bij gebruik van een katalysator kan de opbrengst vergroot worden.

Er kunnen zeer vele katalysatoren of combinaties ervan gebruikt worden.

Handige verduidelijking  
=

Bijvoorbeeld verbindingen van Hg, V, W, Mo, Mn, Ba, Cu, Cr, Ni en W die oplosbaar zijn in het reactiemengsel.

De beste katalysatoren zijn Cu en V, waarvan het beste een combinatie van beiden gebruikt wordt. Het Cu kan toegevoegd worden als metallisch Cu, Cu<sub>2</sub>O of Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> en het V als NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>.

De oxidatie van cyclohexanol/amon levert een opbrengst van 74% met alleen V als katalysator. Met alleen Cu is de opbrengst 55% en met Cu/V 93%! Dus de combinatie levert een grotere opbrengst, dan elke katalysator afzonderlijk.

minimaal 100°C

Alleen bij hoge temperatuur geeft Cu een opbrengstverbetering. Voor V is dit precies omgekeerd. Door gebruik te maken van de combinatie Cu/V ontstaat een ruim temperatuurgebied, waarbinnen de oxidatie met goede opbrengsten verloopt.

De hoeveelheid van deze katalysatoren moet bedragen: 0,05 gew% NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> en 0,15 gew% Cu gebaseerd op de salpeterzuurvoeding.

(Vergl. hiervoor lit no 3 en patent 2)

Initiator.

Voor de reactie is verder noodzakelijk een initiator. NO, HNO<sub>2</sub> en in 't bijzonder NO<sub>2</sub> kunnen de reactie op gang brengen en de gelijkmatigheid van het verloop van de reactie verhogen. Wordt nu aan de HNO<sub>3</sub>-voeding of aan de reactievlst. Cu of Cu<sub>2</sub>O toegevoegd als katalysator dan leveren deze stoffen meteen de initiator. Bij het oplossen ervan ontstaan NO, NO<sub>2</sub> en HNO<sub>2</sub> ont.

Uit onderstaande tabel volgt verder dat bij het gebruik van een initiator de opbrengst ook stijgt.

Tabel IV (patent no 2)

Katalysator	Opbrengst
% gebaseerd op $\text{HNO}_3$ voeding	kg adipine mm / kg organische voeding
geen	0,631 ; 0,637
0,05% $\text{NH}_4\text{VO}_3$ .	0,760 ; 0,792
0,05% $\text{NH}_4\text{VO}_3$ + 0,15% Cu als metaal toegev.	1,003 ; 1,007
0,05% $\text{NH}_4\text{VO}_3$ + 0,15% Cu als $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ toegev.	0,999
0,05% $\text{NH}_4\text{VO}_3$ + 0,15% Cu als $\text{Cu}_2\text{O}$ toegevoegd	0,007

### Reactieomstandigheden.

De oxidatie kan worden uitgevoerd bij een temperatuur liggende tussen 30 en  $150^\circ\text{C}$ . Beter is het echter de  $6^\circ$  oxidatie uit te voeren bij twee temperaturniveaus, daar dit een hogere opbrengst levert. Een milde oxidatie wordt gevolgd door een meer drastische bij een hogere temperatuur om de reactie te beëindigen. (Vergl. patent 2)

Bij een discontinue uitvoering wordt de oxidatie in een vat uitgevoerd: Na een zekere tijd verhoogt men de temperatuur. Bij een continue uitvoering worden twee reactoren gebruikt, die bij verschillende temperaturen werken. (Bij een continue werkwijze moeten immers toch twee reactoren gebruikt worden. Om de reactie in één reactor compleet te maken zou een grote reactietijd noodzakelijk zijn en dus een groot reactievolume!)

Doorgaans wordt de oxidatie uitgevoerd bij een temperatuur tussen 60 en  $80^\circ\text{C}$  of eventueel tussen 40 en  $90^\circ\text{C}$ . De reactie wordt beëindigd bij een temperatuur tussen 95 en  $100^\circ\text{C}$  (of eventueel tussen 90 en  $120^\circ\text{C}$ ).

De reactietijd bij de discontinue uitvoering bedraagt ca 30 minuten. (Vergelijk lit 3) Bij continue uitvoering wordt bij de eerste reactor het beste een contacttijd van 5 minuten gebruikt, maar deze mag ook 1-10 min. bedragen. Bij de tweede reactor wordt een contacttijd van 7 minuten aanbevolen, maar deze mag liggen <sup>tussen</sup> 3 en 20 minuten. (en moet in ieder geval zo groot zijn dat de reactie compleet is) (Vergelijk patent 2).  
 Er wordt bij de oxydatie onder druk gewerkt om het volume aan gasen, die hier vrijkomen zo klein mogelijk te houden. De druk mag liggen tussen 2 en 10 atm. (Vergelijk lit 3 en patent 2)

Uitvoeringsgegevens.

Bij een discontinue werkwijze moet de gewichtsverhouding van 100% HNO<sub>3</sub> in het salpetermin mengsel tot het organische materiaal liggen tussen 5 en 40, maar geprefereerd wordt een verhouding van 15-25. De hoeveelheid salpetermin hierin is voldoende voor de reactie.

Wordt de reactie continu uitgevoerd dan is allereerst noodzakelijk een salpetermin voeding. De gewichtsverhouding van 100% HNO<sub>3</sub> in deze voeding tot de organische voeding moet liggen tussen 2,5 en 6,0.

Vervolgens moet de gewichtsverhouding van 100% HNO<sub>3</sub> in de reactievloeistof (bij het mengpunt met de organische voeding), tot de organische voeding liggen tussen 5 en 40, maar ook hier wordt een verhouding van 15-25 geprefereerd.

Om te kunnen voldoen aan deze eis en aan de contacttijd is het nodig een circulatiestroom bij de eerste reactor toe te passen. (Vergelijk patent 2).

1:20 verhouding  
HNO<sub>3</sub> concentratie?

De grote verhouding van 100% HNO<sub>3</sub> tot de organische voeding die toegepast wordt, houdt direct verband met de mogelijkheid dit proces uit te voeren.

Contact van 50% HNO<sub>3</sub>, waaraan NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> en Cu zijn toegevoegd, met 50/50 cyclohexanol/-anon kan bij kamertemperatuur resulteren in een langzame opwarming van het mengsel. Als de temperatuur dan tot 40°C gestegen dan heet er een zeer snelle stijging op nl. in 20 seconden tot 100°C, gepaard gaande met een sterke gasontwikkeling. Uit een open vat worden alle producten eruit gespoten worden. Deze reactie is niet regelbaar. Dit is vooral het geval als de verhouding van 100% HNO<sub>3</sub> tot het mengsel van cyclohexanol/-anon kleiner is dan 20:1, maar speciaal bij de verhouding 5:1. Bij een verhouding van 2,5:1 is er geen ontleding als de temperatuur kleiner is dan 30°C. De niet te regelen reactie begint bij 40°C.

involves  
HNO<sub>3</sub> 50% / 100%

Bij verhoudingen van 20:1 of hoger is de ontledingssnelheid laag bij kamertemperatuur en met een verhouding van 30-40/1 is het proces regelbaar.

Met een hoge verhouding en een temperatuur van ten minste 70°C is het reactieverloop getyknatisch en vertoont geen heftigheid, waardoor het te regelen is en geschikt voor uitvoering op grote schaal.

### Conversie en reactiesnelheid.

Alle primaire oxidatie producten moeten geheel omgezet worden (uitgezonderd natuurlijk adipinezuur, valeriaan zuur e.d., die reeds aan wege waven) om geen producten in de kristallisatoren te brengen, die ook zouden kunnen uitkristalliseren.



In't begin is de reactie zeer snel. Bij de <sup>discontinue</sup> oxydatie van cyclohexanol/-anon met salpeterminer is de reactie na 5 minuten voor 90% compleet en boven 95% na 10 minuten. Na 30 minuten is de reactie in de regel beëindigd. Vergelyk hiervoor lit. 3.

### Reactieproducten.

Naast adipinerum, als hoofdproduct, ontstaan ook nog andere zuren te weten basische zuren: oxaalzuur, karnsteenruur, glutaaizuur en de monobasische: n-caprozuur, n-valeriaanzuur en n-boterzuur.

De oxydatie levert verder gassen zoals:  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $N_2O$ ,  $NO$  en  $NO_2$ . (ook zijn dan aan wege de volgende producten:  $HNO_2$  (in oplossing),  $N_2O_4$  en  $N_2O_3$ ).

Verder ontstaat ook cyclohexylnitraat, dat in het restgas aangetoond kan worden, maar dat in salpeterminer niet stabiel is, zoals later aangetoond zal worden.

### Opbrengst.

De opbrengst is afhankelijk van de katalysator en initiator, zoals reeds is beschreven. Verder is de opbrengst groter bij een twee-traps oxydatie (bij twee verschillende temperaturen), alhoewel dit uit benedenstaande proeven niet blijkt. Hoewel de verbetering is, is dan ook niet bekend.

Bij oxydatie op semitechnische doch continue schaal en bij toepassing van de beste omstandigheden en het gebruik van katalysatoren zoals boven beschreven werden de volgende resultaten verkregen: (Vergelyk lit 3).

cyclohexanol	levert	92-93 % opbrengst aan adipinerum	
cyclohexanon	"	90-95 %	"
cyclohexanol/anon (50/50)	"	92-94 %	"

Van patent no. 2 is de volgende proef ontleend:  
 (oxydatie op laboratorium schaal en discontinuït)  
 anol levert 92% adipineerum  
 cyclohexylvaleriaat: 75,8%  
 cyclohexanol/cyclohexylvaleriaat levert een opbrengst  
 van 90,0%!

Indien bij de laatste oxydatie de opbrengst aan  
 adipineerum van het cyclohexanol 92%  
 blijft, dan is de conversie van het cyclohexyl-  
 valeriaat voor 86,1% nuttig geweest. Dus  
 de oxydatie van een mengsel van cyclohexanol  
 met andere stoffen, die met salpeterum adipine-  
 rum leveren, geeft een grotere opbrengst, dan  
 indien ze afzonderlijk geoxydeerd worden.

Verder wordt bij vele proeven de opbrengst  
 in kg adipineerum per kg organische voeding  
 opgegeven. Deze getallen zijn minder geschikt  
 dan bovenstaande percentage opbrengsten, daar  
 deze getallen sterk afhankelijk zijn van de  
 samenstelling van de organische voeding.

De hoeveelheid monobasische uren die  
 ontstaat is te berekenen uit het feit dat in  
 de stroom uit de oxydeerder de concentratie  
 ervan 0,4 - 1,0 gew% bedraagt.

De hoeveelheid aan barnsteenruim en  
 glutaaerum wordt vastgelegd door de volgende  
 gegevens: (Vergelijk patent 4)

adipineerum	:	0,921 kg / kg droge voeding)
barnsteenruim	:	0,071 " " " "
glutaaerum	:	0,11 g " " " "

Stof verbruik van salpeterum.

Per kg geproduceerd adipineerum wordt 1,28 - 1,46  
 kg salpeterum verbruikt. (Vols resp. patent No  
 en lit No 3.)

kg salpeterum  
 per kg adipineerum

## De gasvormige bijproducten

De gasvormige stikstofoxyden, die bij de oxydatie ontstaan, zijn te verdelen in twee groepen:

- $N_2$  en  $N_2O$ , die niet (zo gemakkelijk) in  $HNO_3$  zijn om te zetten.
- $NO$  en  $NO_2$ , die wel in  $HNO_3$  zijn over te voeren.

(De aanwezigheid van andere N-oxiden wordt buiten beschouwing gelaten.)

Het  $NO_2$  kan door absorptie in water weer salpeterzuur leveren. De daarbij vrij komende  $NO$  en de reeds aanwezige  $NO$  in het vestgas kunnen met lucht in  $NO_2$  overgevoerd worden. De voornaamste reactievergelijkingen, hierop betrekking hebbende, luiden:



De hoeveelheid  $NO$  en  $NO_2$  in het vestgas blijkt nagenoeg even groot te zijn. Verder blijkt dat bij een verbruik van 1,46 kg  $HNO_3$  0,43 kg ontleedt wordt in  $NO$  en  $NO_2$  en 1,03 kg in  $N_2$  en  $N_2O$ . Dit geldt voor de oxydatie van het gehele ruwe primaire oxydatie materiaal. De oxydatie van anol en cyclohexanon afzonderlijk of als mengsel levert een hogere waarde voor de hoeveelheid  $NO$  en  $NO_2$ . (Vergelijk lit. 3.)

In het restgas is, zoals gezegd, ook cyclohexyl-nitraat aanwezig. Dit is door condensatie eruit te winnen en kan niet geconcentreerd salpeterzuur in adipineruim omgezet worden. (Vergelijk patent 5). In de reactieolaeistof zal dus wel geen cyclohexyl-nitraat voorkomen.

## Uitvoering.

De reactie is zeer sterk exotherm. Bij de oxydatie van cyclohexanol /-anon bedraagt de reactiewaarde 1550 kcal/kg omgezet.

Indien de productie capaciteit kleiner is dan 250 kg adipineer per uur, dan is de discontinue uitvoering economischer dan een continue en kan de reactiewarmte bij gebruik van een cilindrisch reactievat gemakkelijk via de wand ervan afgevoerd worden.

Bij grotere hoeveelheden is de continue werkwijze economischer en zijn er drie uitvoeringen mogelijk volgens literatuur 3:

a) Bij een productie van 250-500 kg adipineer per uur kan men twee cilindrische vaten gebruiken. Door koeling van de wand van de reactor kan de reactiewarmte afgevoerd worden.

b) Bij een capaciteit van 500 kg of hoger zijn twee reactoren in de vorm van een warmte-wisselaar met verticale pijpen geschikt. Deze hebben een groot koelend oppervlak.

c) Bij dergelijke hoeveelheden zijn ook reactievaten te gebruiken. Afvoering van de reactiewarmte wordt bij de eerste reactor, waar de grootste hoeveelheid moet worden afgevoerd, bewerkstelligd door de circulatiestroom door een warmte wisselaar te sturen. Bij de 2<sup>de</sup> reactor kan dit door koeling van de wand.

In de reactiebloeistof lossen grote hoeveelheden gassen op, tevens is veel  $HNO_2$  aanwezig in de reactiebloeistof. Deze kunnen gewonnen worden door lucht te blazen door de reactiebloeistof. Dit kan bv. geschieden in een gepakte kolom, waarboven in de bloeistof uit de reactor gevoerd wordt en onderin de lucht. Rechts de (laatste) reactor een vat, dan kan de lucht ook hierin geleid worden.

De gassen en het  $HNO_2$  gaan er echter niet volledig uit.

De vloeistof bevat aan van kelyk  $\pm 0,3$  gew%  $\text{HNO}_2$  en na lucht doorblazen  $\pm 0,1$  %. De rest van het  $\text{HNO}_2$  en de gassen verdwijnen bij de hierop <sup>volgende</sup> en nog te beschrijven, destillatie onder verminderde druk.

### d) Winning van het adipineerum door kristallisatie.

#### Inleiding.

Het adipineerum voor nylon-bereiding moet ruiver zijn.  $0,1$  gew% bariumeum beïnvloedt reeds de kwaliteit van het nylon ongunstig (zie paragraaf 3).

Het adipineerum moet volgens lit. 2 een zuurgetal hebben nagenoeg gelijk aan het theoretische. Het estergetal moet null zijn. Het asgehalte  $\leq 0,01$  % en de hoeveelheid vluchtige bestanddelen moeten kleiner zijn dan  $0,15$  %. Verder moet het kleurloos en reukloos zijn.

Om dit te bereiken moet de kristallisatie zorgvuldig uitgevoerd worden.

Bij de kristallisatie van het adipineerum kunnen tevens aanwesige en slecht oplosbare stoffen uitkristalliseren, zoals bariumeum en glutamine. Het tegelijkertijd mee uitkristalliseren is te voorkomen door het kiezen van een juiste concentratie en temperatuur. En voor <sup>zover</sup> dat mogelijk is bepaalde bestanddelen verwijderen. Ook kunnen insluitingen en mengkristallen ontstaan, het geen nooit geheel te voorkomen is.

#### Concentratie.

De oplossing uit de reactoren moet meestal eerst geconcentreerd worden en wel tot 30 à 60 %  $\text{HNO}_3$ , door middel van destillatie onder verminderde druk.

(Wet % HNO<sub>3</sub> wordt hier bedoeld:  $\left(\frac{\text{kg HNO}_3}{\text{kg HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}}\right) \times 100\%$ )

Tevens kan men hierbij een gedeelte van de monobasische ruren verwijderen. Het residu van deze destillatie kan op twee manieren behandeld worden, zoals zal worden beschreven.

Bij de destillatie van de vloeistof uit de reactor komt ca 1% HNO<sub>3</sub> in het destillaat ondanks het gebruik van een reflux. Dit HNO<sub>3</sub> gaat verloren door dit slecht van de monobasische ruren te verwijderen is. Op deze wijze kan ook slechts 25% van de monobasische ruren verwijderd worden.

Beter is een gefractioneerde destillatie met water reflux. Het destillaat bevat dan slechts 0,2% HNO<sub>3</sub>. Op deze wijze kunnen ook meer monobasische ruren verwijderd worden. Per 360,5 delen voeding werden 160 delen water als reflux gebruikt bij een proef uit patent 2. Het adipinerum bleek 0,07% monobasische ruren te bevatten na éénmaal kristallisatie en waarbij de vloeistof waaraan het adipinerum gekristalliseerd werd op deze wijze behandeld was.

De destillatie wordt onder vacuüm uitgevoerd om de temperatuur te verlagen in verband met de corrosie. De temperatuur moet echter groter zijn dan +70°C anders kristalliseert het adipinerum uit.

Twee methoden voor de kristallisatie.

a) Eéntraps kristallisatie.

Wil men door éénmaal te kristalliseren het adipinerum winnen, dan is er een relatief grote reststroom nodig!, anders is het adipinerum bij vonden onruisier! Dit zou enkele

Handwritten note in the top left margin.

Handwritten note in the middle left margin.

Handwritten note in the bottom left margin.

maken herkristalliseren noodzakelijk maken. Terugvoeren van een deel van de moederloog verhoogt de concentratie van het adipineerum veel, maar de verhouding van adipineerum tot de andere zuren daalt! Best is daarom het volgende:

b) Twee trappskristallisatie volgens patent 3.

Door de kristallisatie in twee trappen uit te voeren is het mogelijk ruiver adipineerum te winnen met een hoge opbrengst. 96% kan gewonnen worden in tegenstelling met 92% met het hiervoor behende beste proces. In de reststroom is hier per kg barnsteenruim 0,46 kg adipineerum aanwezig en vroeger 1,00 kg. Na de destillatie wordt de oplossing gekoeld tot bv. 50°C., maar niet lager dan 40°C. Van de aanwezige hoeveelheid adipineerum wordt dan 70-85% uitgekristalliseerd. Uit de moederloog, na scheiding van de kristallen in een centrifuge, wordt door destillatie (onder verminderde druk) minstens 75% van het HNO<sub>3</sub> bv. 85% verwijderd. Het residu wordt daarna verdund met water tot de concentratie van het HNO<sub>3</sub> 15% bedraagt of lager bv. 10%. Kristallisatie wordt dan bv. bij 30°C uitgevoerd. De vloeistof die na afscheiden van de kristallen overblijft is de reststroom.

#### Reststroom.

De reststroom kan nogmaals gedestilleerd worden om het daarin aanwezige salpeterruim te winnen. Ook kan men hieruit andere dibasische zuren winnen.

#### Herkristallisatie.

Ondanks de twee trappskristallisatie blijft een herkristallisatie noodzakelijk. Deze herkristallisatie kan bv. geschieden uit water.

De zuiverheid van het adipineerum

Schone  
het  
zuren

aan  
2 doch  
1/2 deel  
afzuiveren?



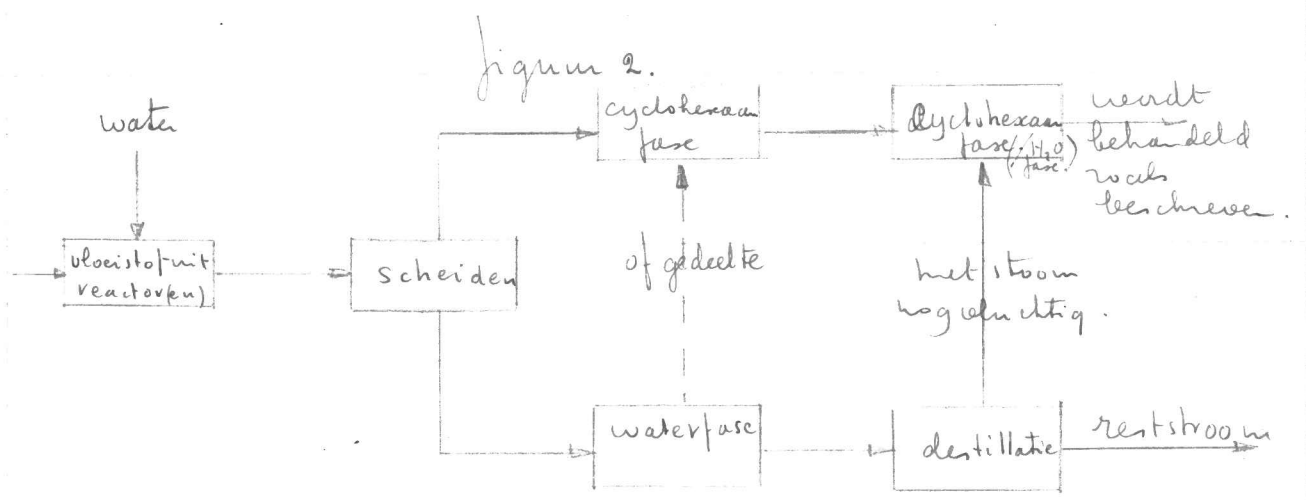
blijkt na een ééntrapskristallisatie te zijn  $98,9\% \pm 0,4\%$   
 Na herkristallisatie uit water:  $99,9\% \pm 0,05\%$   
 (Vergelijk patent 2.)

De kristallen behoeven, voor de bereiding van nylon-6,6 hieruit, niet gedroogd te worden na centrifugeren, daar ze toch weer opgelost worden in een water/alcohol mengsel.

Ander proces.

Volgens patent no. 4. is de salpeterium oxydatie niet zo effectief als deze theoretisch zijn kon, daar verschillende <sup>stoffen uit het</sup> primaire oxydatie materiaal aanleiding geven tot verhoging van de barnsteenruur en glutaarzuur concentratie. De kosten aan salpeterium (en van de kristallisatie) kunnen verlaagd worden.

Een gedeelte of het totale niet met stoom vluchtige materiaal van een waterextract moet worden verwijderd volgens patent no. 4. Hierin bevinden zich nl. deze stoffen, die glutaarzuur en barnsteenruur leveren bij oxydatie met salpeterium. Schematisch is aangegeven in figuur 2. hoe men volgens dit patent te werk gaat:



Dit proces levert een lagere opbrengst dan indien men het gehele primaire oxidatie materiaal met salpeterminerale oxideert. Bij een cyclohexaan conversie van 5,6% bedraagt deze 6,5%. Bij 9,75% conversie reeds 11%. Deze lagere opbrengst is bijna even groot als de verbetering die optreedt als het gehele primaire oxidatie-materiaal met  $HNO_3$  geoxideerd wordt in plaats van cyclohexanol en -anon.

Dit proces wordt daarom dan ook niet gevolgd.

Alleen de producten in de cyclohexaan-fase worden verder geconserveerd, geen enkel deel uit de waterfase.

#### D. Berekeningen.

Van het proces is een schets gemaakt aan de hand van het hierboven beschrevene, voor het geval de fabriek continue werkt. (zie pagina 34). De uitvoering is steeds zo, dat de aanbevolen werkwijze gevolgd wordt.

Bij de hoofdstromen zijn de massa hoeveelheden per uur en de temperaturen vermeld. Bij warmte-reisselaars de temperaturen van de hoofdstroom en de warmte hoeveelheid per uur. Tevens is de druk in de verschillende apparaten vermeld. Voor de specificatie van de massastromen zie pagina 49 e.v.

De berekeningen, die hieraan ten grondslag liggen en de berekeningen van de grootte van de apparaten worden hier besproken. Deze berekeningen zijn uitgevoerd met behulp van de gegevens uit de literatuur en in het vorige deel vermeld.

Ondanks de vele gegevens moesten er nog aannamen gemaakt worden, die hier ook vermeld zijn.

Massastromen

Bij de berekeningen, indien nodig, is zoveel mogelijk gebruik gemaakt van fysische constanten bij de juiste temperatuur en druk. Niet steeds is echter een fysische constante bekend; in zo'n geval is die gebruikt van een analoge stof.

## 1) Massabalans.

### a) Lucht oxidatie. Voeding

De benodigde hoeveelheid cyclohexaan wordt bepaald door de hoeveelheid adipineerum, die geproduceerd moet worden (rendementen meegerekend) en de hoeveelheid cyclohexaan die verloren gaat in het vestgas en in het destillaat van de benzene verwijdering.

Zie voor de gekozen hoeveelheid Tabel IX op pagina 49. Volgevoegd wordt een petroleum cyclohexaan met een samenstelling volgens onderstaande tabel en in overeenstemming met patent 1.

Tabel V

cyclohexaan :	84,58	gew. %.
benzene :	4,38	" "
dimethylpentanen :	6,23	
methylcyclopentaan :	3,03	
n-hexaan :	1,31	
S-verb. gekozen thiofeen :	0,47	

## Conversie

Van de voeding voor de reactor (voeding en terugvoer) stellen we dat 15% van het aanwezige cyclohexaan omgezet wordt. Aangenomen wordt dat van het aanwezige dimethylpentaan, methylcyclopentaan en n-hexaan ook 15% wordt omgezet. Het thiofeen wordt, zo stellen we, voor 85% omgezet en het benzene in't geheel niet. De contacttijd nodig voor deze conversies wordt later besproken.

### Terugvoer van koolwaterstoffen.

De terugvoer is te berekenen met behulp van bovenstaande concentraties van deze stoffen en de hoeveelheid die in't restgas en in het distillaat bij destillatie II verdwijnt.

Stel : Voeding :  $V$  kg per uur ; Concentrie  $C\%$   
 Terugvoer :  $T$  kg per uur. ; Verdwenen in restgas en bij dest. II :  $R$

$$\rightarrow \frac{(V+T)(100-C)}{100} - R = T.$$

Door  $R$  te kiezen is  $T$  te berekenen.

Van benzeen is  $C=0$  en de hoeveelheid willekeurig.

### Terugvoer van oxidatieproducten.

Dese is willekeurig te kiezen, maar moet natuurlijk zo klein mogelijk zijn.

### Reactieproducten.

Bekend is nu ook de hoeveelheden van de koolwaterstoffen, die omgezet worden.

Cyclohexaan kan in zeer vele producten omgezet worden. Hier wordt aangenomen dat cyclohexaan omgezet wordt in cyclohexanol, cyclohexanon, cyclohexaan-1,2-diol, cyclohexylcyclohexenylaeether, cyclohexylvaleriaat, valeriaanruur, cyclohexyladipaat,  $\delta$ -formylvaleriaanruur,  $\delta$ -hydroxyvaleriaanruur,  $\epsilon$ -hydroxy caproonruur, asijnruur en nierenruur.

Bij dese omzettingen komt ook  $H_2O$  en  $CO_2$  vrij en wordt  $O_2$  verbruikt!

Het cyclohexaan wordt, zo stellen we, omgezet voor 70% in cyclohexanol en cyclohexanon (terwijl van elk even veel ontstaat in kg) en voor 84,94% in stoffen die met  $HNO_3$  in adipine ruur overgevoerd kunnen worden. Onder dese kunnen gerekend worden (zie bv lit 2) naast cyclohexanol en -anon : cyclohexaan-diol -1,2,  $\delta$ -formylvaleriaanruur,  $\epsilon$ -hydroxy caproonruur, cyclohexylvaleriaat, cyclohexylcyclohexenylaeether en cyclohexyladipaat.

Waarin de andere koolwaterstoffen ongetroffen worden is niet bekend. Aangenomen wordt in  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH$ , aceton en  $SO_2$  (voor thiofen).

Onderstaande tabel is de massabalans van alle omzettingen die hier plaats vinden en is opgesteld met behulp van de reactievergelijkingen voor de verschillende omzettingen.

Tabel VI

Omgezet per uur in kg.	Gevormd in kg.	
cyclohexaan : 795,00	$CO_2$ : 97,53	cyclohexylglutaat : 50
dimethylpentanen : 42	$H_2O$ : 109,27	$\delta$ -formylvaleriaanruim : 36,44
methylcyclopentaan : 17,50	$SO_2$ : 3,80	$\delta$ -hydroxyvaleriaanruim : 60,52
n-hexaan : 6,75	cyclohexanol : 327,81	$\epsilon$ -hydroxycapronruim : 45,93
$O_2$ : 442,13	cyclohexanon : 327,81	azijnruim : 32,43
	cyclohexaan diol-1,2 : 4,55	nierenruim : 48,65
	cyclohexenylcyclohexylacetaat : 9,75	aceton : 45,30
	cyclohexylvaleriaat : 36,42	ethylalcohol : 23,26
	valeriaanruim : 36,42	methylalcohol : 12,49
Som : 1308,38	Som : 1308,38	

Na verwijdering van vluchtige oxidatieve producten blijft er over een mengsel met de volgende samenstelling: (Vergelyk deel C):

Tabel VII

cyclohexanol	35,0 gew %
cyclohexanon	35,0
cyclohexaan diol-1,2	0,5
cyclohexenylcyclohexylacetaat	1,0
cyclohexylvaleriaat	3,9
valeriaanruim	3,9
niet met stoom vluchtig	20,6

Gemakkelijk is het voor de massabalans, de reactieproducten in groepen te verdelen. Bovendien geeft dit een juist beeld, dan hier slechts een beperkt aantal stoffen zijn gekozen:

Cyclohexanol  
Cyclohexanon

- Groep A<sub>1</sub> : stoffen, die in adipineerum overgevoerd kunnen worden met HNO<sub>3</sub> waaronder cyclohexaandiol-1,2, cyclohexylvaleriaat en cyclohexylcyclohexenylaeether.
- Groep A<sub>2</sub> : stoffen die met HNO<sub>3</sub> geen adipineerum leveren waaronder valeriaanrum.
- Groep B<sub>1</sub> : stoffen die <sup>niet</sup> met stoom vluchtig zijn en in adipineerum overgevoerd kunnen worden: Cyclohexyladipaat,  $\delta$ -formylvaleriaanrum en  $\epsilon$ -hydroxycaproonrum.
- Groep B<sub>2</sub> : ook niet met stoom vluchtig, echter des kunnen niet in adipineerum overgevoerd worden:  $\epsilon$ -hydroxylvaleriaanrum.
- Groep C : vluchtige stoffen, lagere oxydatieve producten zoals aethylalcohol.

### Uitvoering van de oxydatie.

De oxydatie wordt continue en in drie reactoren uitgevoerd en aangename wordt dat in elke reactor evenveel wordt onget.

### Reactieconstandigheden.

Gekozen een temperatuur van 160°C en een druk van 17 atm. Hoe hoger de druk, hoe minder koolwaterstoffen er verdwijnen in het restgas. Dit spaart een extra installatie voor de terugwinning ervan.

### Katalysator.

Gekozen werd 50 mg Co als Co-haftenaat per kg betrokken op de stroom uit de eerste reactor. De drempeltemperatuur is dan 130°C (Vergelijk de gekozen temperatuur). De concentratie van de katalysator in de andere reactoren is groter, zoals verder zal blijken (en de drempel-

temperatuur dus kleiner).

De katalysator wordt met de voeding toegevoegd. Opgemerkt is dat de katalysator niet oxydeerbaar is. met lucht en  $HNO_3$  en deze wordt dan uiteindelijk teruggevonden in de vestroom!

Initiator.

In de reactoren bevindt zich een grote hoeveelheid cyclohexanon. Een initiator heeft dus niet te worden toegevoegd.

Hoeveelheid lucht respectievelijk ruurstof.

De hoeveelheid lucht moet in ieder geval zo groot zijn dat de conversie bewerkstelligd kan worden. Tevens moet er voldoende zijn om het reactiewater te verdampen, rekening houdende met druk en temperatuur (d.w.z. dampspanning).

Bij een proef uit patent No. 1. werd bij de oxydatie van petroleum cyclohexaan ca. 2 x zoveel  $O_2$  toegevoegd als er nodig was voor de conversie. Bij een proef uit patent 2, bij de oxydatie van ruiver cyclohexaan, echter ongeveer evenveel. De proeven werden uitgevoerd met gelijktijdige verwijdering van het reactiewater.

Gehouwen wordt hier ca. 2 x zoveel als voor de oxydatie nodig is. Uit de samenstelling van droge lucht: 78,10 vol%  $N_2$ ; 20,94 vol%  $O_2$ ; 0,03 vol%  $CO_2$  en 0,93 vol% A volgt dan de hoeveelheid aan andere producten. Ook iets waterdamp is aanwezig; veel wordt bij de compressie verwijderd.

De hoeveelheid van deze componenten in het gas uit de reactoren en in het vestgas is ook te berekenen, rekening houdende met de omrethningen. In cyclohexanon lossen deze gassen zeer slecht op, de hoeveelheden zijn verwaarloosbaar. De hoeveelheid condenswater is klein en diertengevolge kan de hoeveelheid gas erin ook verwaarloosd worden.

Of nu ook onder dese omstandigheden alle water verdampt is niet exact te berekenen. In een ontstane waterfas boven nl. producten op, die de dampspanning verlagen. Wel is aan te tonen dat bij de hoeveelheid lucht die wordt gebruikt de molfractie in een eventuele waterfas zeer laag mag zijn opdat toch alle water verdampft. En in verband met de proeven hierboven genoemd mag dit ook wel worden aangenomen.

Verdamping van koolwaterstoffen en geoxydeerde stoffen in de reactoren.

Met de hoeveelheid lucht, die door de reactoren stroomt, de druk en met de temperatuur (dwr. dampspanning) zijn de hoeveelheden aan koolwaterstoffen en geoxydeerde producten te berekenen die verdampen, gebruik makende van de wet van Raoult en Dalton. De hoeveelheid organische producten in het vertgas is ook niet te rekenen als de gassen uit de reactor tot 25°C afgehold worden. De rest is het condensaat.

De koolwaterstoffen van de drie condensoren, worden, na gescheiden te zijn van de waterfasen, samen naar de eerste reactor gevoerd. Veel vluchtige oxydatie materialen worden door het water geïxtraheerd. Het condenswater wordt afgevoerd.

Zijn de hoeveelheden van de stoffen die verdampen, almede de samenstelling van het vertgas bekend, dan zijn de stromen uit de reactoren te berekenen.

(Exact zijn de berekeningen niet uit te voeren. Dit zou oneindig veel tijd kosten en bovendien heeft dit geen zin dan de fysische constanten, die hierbij nodig zijn, niet precies bekend zijn, afgezien nog van het feit of bepaalde "ideale" wetten hier opgaan.)

Water toevoegen aan het reactieproduct.

De hoeveelheid toe te voegen bedraagt 0,1-0,5 kg per kg van de resulterende waterlucht.



Lossen alle niet met stoom vluchtige producten en alle vrij vluchtige stoffen in de waterlaag op, dan zou er maximaal 308,30 kg water nodig zijn. Gekozen: 432 kg water.

Dit water wordt bv. in het ontspanvat toegevoegd (Bij het ontspannen koelt nl. de olie stof af.)

### Destillatie I.

Hier wordt een scheiding gemaakt tussen de <sup>hoogkoke</sup>oxydatie producten en de koolwaterstoffen door gefractioneerde destillatie. De vrij vluchtige oxyd. producten destilleren <sup>met de koolwaterstoffen</sup> over. Het residu bestaat uit cyclohexanol/-anon e.a. producten met 10,7%  $H_2O$ . (Vergelijk deel C)

Cyclohexanol en water hebben een ontmenggebied! In water lost cyclohexanol op en in alcohol wat water! Men zou een stoomdestillatie toe kunnen passen, maar daar ontstaat hier als residu een zeer verdunde oplossing van cyclohexanol en cyclohexanon of zelfs twee fasen.

Zowel een gedeelte van de gecondenseerde koolwaterstoffen fase en van de waterfase worden in de kolom teruggestuurd. Er moet ook in de kolom voldoende water zijn opdat er geen uitkristallisatie en dehydratatie plaats vindt.

De waterfase van het distillaat wordt gescheiden van de koolwaterstoffen fase. De waterfase bevat grote hoeveelheden vluchtige geoxydeerde producten. Dit is berekend met behulp van verdelingscoëfficiënten. Een extra wasinstallatie om vluchtige producten te verwijderen in de cyclohexaan fase bleek niet noodzakelijk.

### Destillatie II.

De koolwaterstoffen van de vorige destillatie worden nogmaals gedistilleerd om benzene te verwijderen. De destillaatamenstelling is gekozen in overeenstemming met de waarden uit de literatuur. Het residu is de terugvoer.

Contacttijd van de koolwaterstoffen met licht.

De laatste  
proef 9

Bij een proef uit patent 1, werd bij de oxydatie van petroleum cyclohexaan 60 minuten gebruikt om 14,3% van het eenwellige cyclohexaan om te zetten. Bij een andere proef (uit patent 2) werd voor een conversie van 12,5% 77 minuten gebruikt. Bij deze proef werd van niver cyclohexaan uitgegaan. We zullen hier de eerste waarde handhaven omdat deze juist betrekking heeft op petroleum cyclohexaan. Per minuut wordt dan 0,24% omgezet. (Dit getal is alleen dan juist als de reactie "regelmatig" verlopen, het geen immers niet het geval is, daar bij hogere conversie de opbrengst aan cyclohexanol/-anon daalt! Een betere waarde is echter niet bekend en ook is de reactiesnelheid afhankelijk van de temperatuur e.d.)

Met behulp van deze waarde is de contacttijd voor de continue uitvoering te berekenen.

Bij de drie reactoren doortromen verschillende hoeveelheden cyclohexaan de reactor, ten gevolge van het feit dat er wat omgezet wordt en dat alle gecondenseerde koolwaterstoffen naar de eerste reactor gieserd worden. Vervolgens wordt bij elke reactor een andere omloop gebruikt om de reactiewaarmte af te voeren. Betrekken we nu de contacttijd op de totale hoeveelheid cyclohexaan uit de reactor dan blijkt deze i.v.m. bovenstaande conversiesnelheid te bedragen bij

De laatste  
proef 9

- reactor IA : 3,7 min.
- IB : 3,9 min.
- IC : 4,1 min.

Van de andere stoffen die hier omgezet worden is geen reactiesnelheid bekend. We nemen aan dat we de gestelde conversie met deze contacttijden bereiken.

## b) Salpeterum oxydaticum.

### Voedingen.

De voeding aan organische materialen bedraagt 1046,28 kg per uur inclusief 112 kg  $H_2O$ . Nodig is dan bv. 4x zoveel 100%  $HNO_3$ . D. i. 4185,12 kg per uur. Dit wordt als 55%  $HNO_3$  toegevoegd.

In 't salpeterum is verder enig capronum en valerianum aanwezig, dat niet verwyderd werd bij processen ter terugwinning van het  $HNO_3$ . Kan genomen is dat het  $HNO_3$  vrij is van N-oxyden. Vergelyk de massabalans op pagina 52.

### Katalysator.

Toegevoegd moet worden 0,05%  $NH_4VO_3$  en 0,15% Cu. Dit laatste wordt hier toegevoegd als  $Cu(NO_3)_2$ . In de reactiebloei stof bevinden zich grote hoeveelheden  $NO$ ,  $NO_2$  en vooral  $HNO_2$ : Er hoeft dus geen Cu als metaal te worden toegevoegd om een initiator te leveren. Met de salpeterumvoeding wordende katalysatoren aan de reactor toegevoerd.

### Omzettingen.

Zonder gebruik te maken van reactievergelijkingen is de balans van de omzettingen opgesteld. Vergelyk tabel VIII.

Daar het  $HNO_3$  zich in zoveel producten opsplijt en het aantal deelnemende stoffen zo groot is, is het aantal reacties talrijk en is het moeilijk met behulp hiervan een massabalans op te stellen.

Met de gegevens uit de literatuur is hiende balans aldus berekend:

a) Het cyclohexanol/-anon zet zich voor 92% in adipineum om.

b) Bekend was dat cyclohexylvaleriaat zich voor 86,1% in adipineum omzet bij de gelijktijdige oxydatie van cyclohexanol. Van de andere stoffen die in adipineum kunnen worden omgezet is het reffde aan genome.

Valeriaanruim, dat reeds aan weinig was wordt stabiel verondersteld. Evenals de rechteproducten.

c) Geproduceerd nu 1061,18 kg adipineerum per uur. 96% kan hiervan bij een directyapostkristallisatie gewonnen worden en de verhouding adipineerum / barststeenruim in de reststroom is dan 0,46:1.

Rekening houdende met de hoeveelheid barststeenruim die mee uitkristalliseert, is te berekenen dat de hoeveelheid ontstaan barststeenruim 96,80 kg per uur moet bedragen.

d) Uit een proef vermeld in patent 4 volgde dat de verhouding barststeenruim en glutaaerum 0,071/0,11g bedraagt. Dit levert de hoeveelheid van het ontstane glutaaerum.

e) In de stroom uit de reactoren bevindt zich 0,4-1,0% monobasische zuren. Gekozen zijn alleen n-caproerum en n-valeriaanruim.

f) Van het verbruik van salpeterruim is gekozen 1,28 kg per kg geproduceerd adipineerum.

Dit zetten we om in  $N_2O$ ,  $NO$  en  $NO_2$  (Andere N-oxiden worden niet beschouwd.) De hoeveelheid  $NO$  en  $NO_2$  is even groot genomen. Van de verhouding van de hoeveelheid  $HNO_3 \rightarrow N_2O$  en  $HNO_3 \rightarrow NO$  en  $NO_2$  is gekozen: 1,03 / 0,43.

Ook ontstaat bij de omzetting van  $HNO_3$  in N-oxiden een hoeveelheid water, die in de massa balans berwerkt is.

g) In de rechte stroom bevindt zich verder 0,3%  $HNO_2$ . Dit laten we ontstaan uit de vrijgekome gasen. (Alleen bij de eerste reactor!)

h) De massa balans is kloppend gemaakt met de hoeveelheid  $O_2$ .

i) De aanwezigheid van cyclohexylnitriet wordt buiten beschouwing gelaten.

Tabel VIII

	Voeding in kg	Gevormd of over in kg.
Organisch materiaal + kat - H <sub>2</sub> O	1046,28 kg	2,63 kg (kat.)
Salpeterium :	4185,12	2826,81
H <sub>2</sub> O :	3424,19	3730,39   3725,80
N <sub>2</sub> O :	-	334,68   334,68
NO :	-	95,25   87,61
NO <sub>2</sub> :	-	146,04   134,33
HNO <sub>2</sub> :	-	-   23,94
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :	33,80	33,80
NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> :	3,82	3,82
Adipineum :	-	1061,18
Barnsteenium :	-	96,80
Glutaarium :	-	161,74
Capronium :	2,00	10,07
Valvicaarium :	5,42	80,00
CO <sub>2</sub> :	-	147,72
Som :	8700,63	8700,63

### Reactieomstandigheden.

Eerste reactor : Temperatuur : 70°C  
 Druk : 6 atm.  
 Contacttijd : 5 minuten

Tweede reactor : Temperatuur : 100°C  
 (Tevens wordt hier Druk : 6 atm.  
 onder deze omstandig- Contacttijd : 7 minuten  
 heden lucht doorge-  
 blazen.)

### Conversie.

Volgens de literatuur is na 5 minuten 90% omgezet van een cyclohexanol/-anon mengsel. We nemen hier aan dat dit ook voor de andere stoffen geldt. Tevens wordt aangenomen dat alle producten evenwel geoxideerd worden.

Bij de eerste reactor wordt van de totale voeding (d.i. industrieel circulatiestroom) bij de contacttijd van 5 min. 90%  $\frac{1}{h}$  te oxideren materiaal onget. Dit levert, dat de stroom voor de tweede reactor nog slechts 1,7% van het oorspronkelijk aan de eerste reactor toegevoegde te oxideren materiaal bevat. Maar bij de 2<sup>de</sup> reactor moet de reactie dan ook volledig gemaakt worden.

### Eerste reactor.

Om de verschillende stromen te berekenen is van bovenstaande conventie gebruik gemaakt. De circulatiesnelheid is 6x groter genomen dan de totale voedingsnelheid. Dit levert hier van zelf dat de hoeveelheid 100%  $\text{HNO}_3$  in de reactieobscit of bij het mengpunt (d.i. de circulatiestroom na toevoeging van het  $\text{HNO}_3$ .) ca 20 x 20 groot is dan het gewicht van de organische voeding.

De hoeveelheid opgeloste gassen in deze stromen is zo goed mogelijk benaderd met behulp van oplosbaarheidsgegevens van deze gassen.

Gebruik is gemaakt van een lineaire afhankelijkheid van de druk en de oplosbaarheid. De constante werd naar de juiste temperatuur geëxtrapoléerd.

Het bij de oxidatie vrijgekomen  $\text{NO}_2$  kan onder de gegeven omstandigheden reageren met  $\text{H}_2\text{O}$  onder de vorming van  $\text{HNO}_3$ . Hiermee is geen rekening gehouden.

(Wat over het oplossen van de gassen en de reactie van het  $\text{NO}_2$  hier gezegd is, geldt ook voor volgende berekeningen.)

De stroom uit de reactor wordt verwarmd van 70°C naar 100°C. Dit gaat zeer snel en aangenomen is dat er geen reactie optreedt. Gassen, die

hier bij de opwarming vrijkomen worden afgescheiden in een cycloon alvorens het product naar de 2<sup>de</sup> reactor gaat.

### Tweede reactor.

Hier wordt de reactie compleet gemaakt en tevens lucht doorgeblazen om opgeloste gassen te verwijderen. De zuurstof oxydeert het NO tot NO<sub>2</sub>. Dit evenwicht ligt bijna geheel aan de kant van het NO<sub>2</sub>. Nu is de partiëlespanning van het NO verwaarloosbaar klein geworden en dan ontleedt het HNO<sub>2</sub> gedeeltelijk tot de concentratie  $\pm 0,1\%$  is.

De hoeveelheid lucht, die toegevoegd wordt, bevat zoveel zuurstof opdat alle ontstane NO geoxydeerd kan worden en tevens die hoeveelheid NO die bij reactie van het NO<sub>2</sub> met H<sub>2</sub>O vrijkomt in een absorptie installatie. Dit wordt hier verder niet beschouwd.

De nog aanwezige gassen en de rest van het HNO<sub>2</sub> verdwijnen resp. ontleedt bij de hierop volgende destillatie onder verminderde druk.

### c) De winning van het adipinezuur.

#### Destillatie III

Alvorens de vloeistof te destilleren wordt de druk afgelaten in een ontspanvat tot iets boven de werkdruk van de destillatiekolom.

Bij deze destillatie met waterreflux wordt de vloeistof geconcentreerd tot 50% met een gelijktijdige verwijdering van ca 50% van de monobasische carbonuren.

De hoeveelheid water die als reflux gebruikt wordt, is in overeenstemming met de literatuur gekozen.

### Kristallisatie.

Van het ontstane adipineum is 96% te winnen bij een tweetraps kristallisatie. Echter bij de hier nog toegepaste herkristallisatie ontstaat een moederloog (Moederloog III), die ter winning van het adipineum hierin, toegevoegd wordt aan de oplossing voor de 2de kristallisatie. Tevens dient deze stroom ter verdunning van de gewoncentreerde eerste moederloog.

De hoeveelheid adipineum toegevoegd aan de eerste twee kristallisatoren bedraagt i.p.v. 1061,18 kg per uur : 1089,78 kg per uur. We nemen aan dat hieraan ook 96% te winnen is. D.i. 1046,19 kg per uur. Bij de herkristallisatie gaat hiervan nog weer wat verloren natuurlijk.

Bij de kristallisatie I en II nemen we een zuiverheid aan van 98,9% (vergl. patent 2 zij het dan dat bij die proefencen traps kristallisatie werd toegepast). Het adipineum bevat verder:

karbsteenruim	:	0,41 %	
glutaaum	:	0,62 %	
monobasische ruim	:	0,07 %	(0,02% cyroum en 0,05% valerianum.)

Bij de herkristallisatie wordt een zuiverheid aangenomen van 99,9% (vergelijk patent 2) De onzuiverheden zijn : 0,043% karbsteenruim en 0,057% glutaaum.

De verhouding karbsteenruim en glutaaum is hier willekeurig gekozen.

Andere onzuiverheden dan bovengenoemde nemen we hier niet aan.

### Kristallisatie I.

Na koelen tot 50°C kristalliseert er 850kg adipineum per uur uit. Door centrifugeren worden de kristallen van de moederloog gescheiden.



In de centrifuge worden de kristallen met 150 kg water gewassen om resten moederloog te verwijderen. Hierbij lost, stel, 1 kg adipineerum op en 3 gew%  $H_2O$  blijft aan de kristallen hangen. (gew% betrekken op kg kristallen!)

### Destillatie IV

De rest van het waswater en de gehele moederloog worden gedestilleerd bij 250 mm, waarbij 84,6% van het aanwezige salpaterum verwijderd wordt. Het residu wordt verdund met water en moederloog III totdat de concentratie 12% bedraagt. De temperatuur van het mengsel wordt hier op 70°C gehandhaafd.

### Kristallisatie II.

Na koelen van de stroom uit het mengvat tot 30°C kristalliseert er 197,43 kg per uur uit. In de centrifuge worden de kristallen met 35 kg water gewassen waarbij 0,24 kg adipineerum oplost. Over dus 197,19 kg adipineerum. Met de vorige hoeveelheid is dat samen 1046,19 kg.

De moederloog met de rest van het waswater (3% blijft aan de kristallen hangen!) levert de reststroom. Deze kan weer gedestilleerd worden om het  $HNO_3$  te winnen. Dit wordt hier niet behandeld.

### Herkristallisatie.

Het gewonnen adipineerum bij centrifuge I en II wordt gecombineerd en opgelost in 1150 kg water van 90°C. Er moet dan 1118,27 kg water toegevoegd worden; er bevindt zich nl. aan de kristallen reeds wat water.

(Bij 90°C lost in ieder geval 95 kg adipineerum op per 100 kg water. (Onzuiverheden hebben een grotere oplosbaarheid.))

Gekoeld wordt nu tot  $25^{\circ}\text{C}$ , waarbij per week water  $2,4 \text{ kg}$  adipineerum overblijft.

In de centrifuge wordt weer gewassen met  $150 \text{ kg}$  water, waarbij  $1 \text{ kg}$  adipineerum oplost en  $3 \text{ gew} \%$  water aan de kristallen achterblijft. De moederloog en het vesterende waswater worden naar het mengvat gestuurd.

De kristallen worden niet gedroogd. We stellen ons voor dat dit adipineerum voor nylon-b,b productie gebruikt wordt.

Specificatie Massa balans: hoeveelheden in kg per uur.

a) lucht oxidatie.

Tabel IX

Stroom No.	①	②	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑩	⑫
Omschrijving:	voeding in kg.	terugvoer- residu dest. II	voeding voor reactoren	mit reactor IA	mit reactor IB	mit reactor IC	residu dest. I.	destillaat I koolwater- stoffenfase	dest. I water- fase.
Cyclohexaan:	896,03	4403,97	5300,00	6877,54	5611,22	4428,52	-	4428,52	-
Dimethylpentanen:	65,98	214,02	280	365,30	297,18	233,80	-	233,80	-
Benzeen:	46,37	195,63	242	343,44	289,30	237,63	-	237,63	-
Methylcyclopentaan:	32,11	84,56	116,67	161,53	127,30	96,51	-	96,51	-
n-hexaan:	13,94	31,06	45	64,50	50,08	37,31	-	37,31	-
Thiofeen:	5,00	0,88	5,88	4,59	2,67	0,88	-	0,88	-
Cyclohexanol:	-	1,80	1,80	121,52	226,22	327,81	325,81	1,80	0,20
Cyclohexanon:	-	1,81	1,81	125,41	228,64	327,81	325,81	1,81	0,19
Groep A <sub>1</sub> :	-	-	-	16,91	33,81	50,72	50,72	-	-
" A <sub>2</sub> :	-	-	-	12,70	24,64	36,42	36,42	-	-
" B <sub>1</sub> :	-	-	-	44,10	88,27	132,37	132,37	-	-
" B <sub>2</sub> :	-	-	-	20,18	40,34	60,52	60,52	-	-
" C:	-	4,42	4,42	55,73	89,68	115,41	-	4,42	110,99
H <sub>2</sub> O:	-	-	-	-	-	-	112,00	-	320,00
Co-katalysator:	2,63	-	2,63	2,63	2,63	2,63	2,63	-	-
Som:	1062,06	4938,15	6000,21	8216,08	7111,98	6088,34	1046,28	5042,68	431,38

Tabel X

Stroom No.:	(11)	(13)	(17)	(17A)	(17B)	(17C)	(16A)	(16B)	(16C)
Omschrijving:	destillaat van dest II	water	interne kruisvoer koolwaterstoff	Cyclohexaan - fase n de condensors.			water fase n condensors		
Cyclohexaan:	24,55	-	2910,29	1042,25	975,83	892,21	-	-	-
Dimethylpentaan:	19,78	-	157,19	56,50	52,72	47,97	-	-	-
Benzeen:	42,00	-	157,38	54,48	52,69	50,21	-	-	-
Methylcyclopent:	11,95	-	82,03	30,42	27,50	24,11	-	-	-
n-hexaan	6,25	-	35,39	13,31	11,87	10,21	-	-	-
Thiofeen	-	-	0,79	0,42	0,25	0,12	-	-	-
Cyclohexanol	-	-	12,60	2,05	3,97	6,58	0,10	0,60	1,10
Cyclohexanon	-	-	17,24	2,81	5,41	9,02	0,10	0,63	1,08
Groep A <sub>1</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B <sub>2</sub>	-	-	0,65	0,09	0,20	0,36	-	-	-
B <sub>1</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
B <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C	-	-	8,84	1,79	3,03	4,02	6,83	12,12	18,05
Water:	-	432,00	-	-	-	-	35,96	35,96	35,96
Som:	104,53	432,00	3382,40	1204,12	1133,47	1044,81	42,99	49,31	56,19

Tabel XI

Stroom No.	(3)	(15A)	(15B)	(15C)	(14)	(14A)	(14B)	(14C)
Omschrijving:	Totaal licht toe- voer.	Gas uit in kg.	reactoren		Totaal restgas	Rest gassen afzonderlijk.		
Cyclohexaan:	-	1067,75	1001,32	917,70	76,48	25,50	25,49	25,49
Dimethylpentanen	-	57,89	54,12	49,38	4,20	1,39	1,40	1,41
Benzeen:	-	55,94	54,14	51,67	4,37	1,46	1,45	1,46
Methylcyclopentaan	-	31,34	28,40	24,95	2,66	0,92	0,90	0,84
n-Hexaan:	-	13,64	12,17	10,52	0,94	0,33	0,30	0,31
Phiofeen	-	0,42	0,25	0,12	-	-	-	-
Cyclohexanol:	-	2,15	4,57	7,68	-	-	-	-
Cyclohexanon:	-	2,91	6,04	10,10	-	-	-	-
Groep A <sub>1</sub> :	-	-	-	-	-	-	-	-
A <sub>2</sub> :	-	0,09	0,20	0,36	-	-	-	-
B <sub>1</sub> :	-	-	-	-	-	-	-	-
B <sub>2</sub> :	-	-	-	-	-	-	-	-
C:	-	11,58	20,08	28,32	14,14	2,96	4,83	6,25
Water:	2,39	37,22	37,22	37,22	3,78	1,26	1,26	1,26
CO <sub>2</sub> :	1,77	33,10	33,10	33,10	99,30	33,10	33,10	33,10
SO <sub>2</sub> :	-	1,27	1,27	1,26	3,80	1,27	1,27	1,26
O <sub>2</sub> :	897,92	151,93	151,93	151,93	45579	151,93	151,93	151,93
N <sub>2</sub> + A:	2982,18	994,06	994,06	994,06	2982,18	994,06	994,06	994,06
Sam:	3884,26	2461,29	2398,87	2318,37	3647,64	1214,18	1216,09	1217,37

3. Salpetermuroxidatie.

Tabel XII

Stroom No.	(18)	(20)	(19)	(21)	(22)	(23)	(24)	(27)	(26)
Omschrijving	Salpeter- muroeding	Stroom voor reactor II <sub>B</sub>	circulatie stroom	circulate stroom + salpetermuro	Vertgas reactor II <sub>A</sub>	Vertgas Cycloon	vloeistof wit cycloon	vloeistof wit reactor II <sub>B</sub>	Lucht- toevoer. in kg.
Prim. oxyd. mat. <sup>om te zetten</sup>	-	15,03	82,77	82,77	-	-	15,03	-	-
Co-kat.	-	2,63	14,49	14,49	-	-	2,63	2,63	-
HNO <sub>3</sub> :	4185,12	2848,79	15.690,09	19.875,21	0,82	0,03	2848,76	2823,23	-
H <sub>2</sub> O :	3424,19	3714,07	20.455,74	23.879,93	8,47	0,20	3713,97	3704,01	0,51
N <sub>2</sub> O :	-	13,81	76,06	76,06	315,25	2,73	11,08	0,28	-
NO :	-	0,30	1,65	1,65	85,71	0,21	0,09	-	-
NO <sub>2</sub> :	-	0,10	0,55	0,55	131,78	0,10	0,00	-	-
HNO <sub>2</sub> :	-	23,94	131,85	131,85	-	-	23,94	6,00	-
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> :	33,80	33,80	186,16	219,96	-	-	33,80	33,80	-
NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub> :	3,82	3,82	21,04	24,86	-	-	3,82	3,82	-
Adipinezuur :	-	1043,37	5746,50	5746,50	-	-	1043,37	1061,18	-
Bantheenzuur	-	94,88	527,57	527,57	-	-	94,88	96,50	-
Glutamaanzuur	-	159,03	875,88	875,88	-	-	159,03	161,74	-
Capronzuur	2,00	9,93	54,69	56,69	-	-	9,93	10,07	-
Valerianaanzuur	5,42	49,86	274,61	280,03	-	-	49,86	50,00	-
CO <sub>2</sub> :	-	8,57	47,20	47,20	186,67	1,57	7,00	0,22	0,13
O <sub>2</sub> :	-	-	-	-	-	-	-	0,00	67,01
N <sub>2</sub> + A :	-	-	-	-	-	-	-	0,04	222,55
Som :	7654,35	8021,93	44.181,85	51.836,20	678,70	4,84	8017,09	7953,52	290,20

## c. Kristallisaties

25	29	28	28	30	31	31	32	33	34
restgas van ventor II <sub>13</sub>	water - reflux	destillaat van dest. III	gans die hier verduze.	verdu dest. III	oliefol van centrifuge	kristallen van centrifuge.	waswater I	moederloog I	adipinuum I en con- gecht water
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	2,63	2,63	-	-	2,63	-
2,73	-	7,80	-	2815,43	2815,43	-	-	2815,43	-
17,07	3000,00	3889,73	-	2815,43	2815,43	-	150,00	2939,68	25,75
16,42	-	-	0,28	-	-	-	-	-	-
-	-	-	1,91	-	-	-	-	-	-
22,60	-	-	2,94	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	33,80	33,80	-	-	33,80	-
-	-	-	-	3,82	3,82	-	-	3,82	-
-	-	-	-	1061,18	211,18	850,00	-	212,18	849,0
-	-	-	-	96,50	92,98	3,52	-	92,98	3,52
-	-	-	-	161,74	156,42	5,32	-	156,42	5,32
-	-	2,00	-	8,07	7,90	0,17	-	7,90	0,17
-	-	28,00	-	22,00	21,57	0,43	-	21,57	0,43
9,39	-	-	0,22	-	-	-	-	-	-
63,05	-	-	-	-	-	-	-	-	-
222,51	-	-	0,04	-	-	-	-	-	-
353,77	3000,00	3927,53	5,39	7020,60	6161,16	859,44	150,00	6286,41	25,75 858,44.

Tabel XIII

Stroom No.	(35)	(36)	(37)	(38)	(39)	(39)	(40)	(41)	(42)
Omschrijving:	destillaat dest. IV	verdunde dest. IV	water van mengvat	vlst. uit mengvat	vloeistof van centrifuge	krystallen van centrifuge	waswater	reststrom	adipine zuur II en aangeleedt water
Co-kat.	-	2,63	-	2,63	2,63	-	-	2,63	-
HNO <sub>3</sub>	2383,10	432,33	-	432,33	432,33	-	-	432,33	-
H <sub>2</sub> O	2673,68	266,00	1634,92	3170,42	3170,42	-	35,00	3199,44	5,98
Adipinezuur	-	212,18	-	240,78	43,35	197,43	-	43,59	197,19
Barnsteen	-	92,98	-	96,88	96,06	0,82	-	96,06	0,82
Glutaanzuur	-	156,42	-	162,39	161,16	1,23	-	161,16	1,23
Caproon	1,70	6,20	-	6,41	6,37	0,04	-	6,37	0,04
Valeriana	4,30	17,27	-	17,80	17,70	0,10	-	17,70	0,10
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	33,80	-	33,80	33,80	-	-	33,80	-
NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	-	3,82	-	3,82	3,82	-	-	3,82	-
<b>Sam:</b>	<b>5062,78</b>	<b>1223,63</b>	<b>1634,92</b>	<b>4167,26</b>	<b>3967,64</b>	<b>199,62</b>	<b>35,00</b>	<b>3996,90</b>	<b>5,98</b> <del>199,38</del>

Tabel XIV

Stroom No.	(40)	(43)	(45)	(45)	(46)	(47)	(48)	(44)
Omschrijving:	som adipinezuur I en II	water van oplosvat	vloeistof van centrifuge	krystallen van centrifuge	waswater	moeder- loos III	adipine- zuur en aangeleedt water	vlst uit oplosvat
Co-kat:	-	-	-	-	-	-	-	-
HNO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-
H <sub>2</sub> O	31,73	1118,27	1150	-	150,00	1269,50	20,50	1150
Adipinezuur	197,19	-	27,60	1018,59	-	28,60	1017,59	197,19
Barnsteen	4,34	-	3,90	0,44	-	3,90	0,44	4,34
Glutaanzuur	6,55	-	5,97	0,58	-	5,97	0,58	6,55
Caproon	0,21	-	0,21	-	-	0,21	-	0,21
Valeriana	0,53	-	0,53	-	-	0,53	-	0,53
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-
NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Sam:</b>	<b>31,73</b> <del>1057,82</del>	<b>1118,27</b>	<b>1188,21</b>	<b>1019,61</b>	<b>150,00</b>	<b>1308,71</b>	<b>30,50</b> <del>1018,61</del>	<b>2207,82</b>

## 2. Warmte balans.

### Reactiewarmte bij de lucht oxidatie

Met behulp van de verbrandingswarmte of de enthalpie van de stoffen, die aan een reactie deelnemen is de reactiewarmte van verschillende ophekkende reacties bij  $25^{\circ}\text{C}$  berekend.

Van lang niet alle reacties is dit mogelijk, daar er geen verbrandingswarmte of enthalpie gegevens van de deelnemende componenten bekend zijn. Het is echter gebleken dat aan die reacties, waarvan wel op bovenstaande wijze een reactiewarmte berekend kon worden, de hoeveelheid warmte per kmol verbruikte ruwstof gemiddeld  $98 \cdot 10^3 \text{ kcal}$  bedraagt. (De afwijking van deze waarde bedraagt  $\pm 7\%$ )

Hier van is gebruik gemaakt bij de berekening van de reactiewarmte van die andere reacties.

De totale reactiewarmte bedraagt dan  $1332 \cdot 10^3 \text{ kcal/mur}$ . Per reactor dus  $1/3$ .

Dit geldt bij  $25^{\circ}\text{C}$ . Invloed van de temperatuur op de reactiewarmte is klein en hoedie is dit hier niet exact te bepalen, wegens gebrek aan fysische gegevens.

### Reactiewarmte bij de salpeterzuur oxidatie.

Bekend is uit de literatuur dat per kg on-  
inopgeel geset cyclohexanol 1-aron de reactiewarmte  $1550 \text{ kcal}$  bedraagt. Aangenomen is, dat dit ook geldt voor de andere stoffen. De reactiewarmte bedraagt dan bij de eerste reactor:

$1364 \cdot 10^3 \text{ kcal}$  per uur en bij de tweede  $23 \cdot 10^3 \text{ kcal}$  per uur.

### Kristallisatie warmte.

De kristallisatie warmte van adipinezuur is niet bekend. Vergelijken met de kristallisatie warmte van de lagere dibarische carbonuren zal deze ca  $6 \cdot 10^3 \text{ kcal}$  per kmol bedragen.



## Destillaties.

De kookpunten van residuen bij de destillaties, alsmede dauwpunten en kookpunten van het destillaat zijn berekend met de wetten van Raoult en Dalton.

Alleen bij destillatie III en IV is dit iets anders gedaan. Het systeem  $H_2O/HNO_3$  is een azeotropisch kokend mengsel, maar de ligging van de evenwichtslijnen zijn bekend. Het systeem  $H_2O/HNO_3$  wordt als één component beschouwd, waarvan bij elke temperatuur een druk bekend is en tevens de partiële spanning, waarvan de som gelijk is aan deze druk. Op deze "component" wordt Dalton en Raoult toegepast.

Bij de berekening van de condensor-waarmte bij de destillatie is bij dest. I en IV de reflux-verhouding 2 genomen. Bij dest. II is 50 gekozen (vergelijk patent 1). Bij de destillatie III is de reflux 3000 kg water per uur.

De kookketelwaarmte is berekend met een warmte balans over in en uit gaande stromen en is in eerste instantie gelijk aan de condensorwaarmte.

### 3. Vorm en grootte van de apparaten.

De vorm en grootte van de apparaten is uit de tekening, die aan het proces gemaakt is, af te lezen.

Een paar opmerkingen over de vorm en de berekening van de grootte van verschillende apparaten volgen hieronder.

Warmtewisselaars.

Het warmte wisselend oppervlak,  $A$ , is vast gelegd door de formule:

$$Q = A \cdot U \cdot \Delta t_{lm}$$

$Q$  is de warmte hoeveelheid

$U$  is de warmte overdrachtscoëfficiënt.

$\Delta t_{lm}$  is het natuurlijk logaritmisch gemiddelde van het temperatuurverschil aan beide einden van de warmte wisselaar.

De grootte van  $Q$  en  $\Delta t_{lm}$  is bekend.  $U$  wordt geschat en dan is de grootte van  $A$  te berekenen.

$A$  bepaalt de grootte van de warmte wisselaar.

Destillatiekolommen. (Schotelkolommen.)

De dikte van de kolom wordt bepaald door de gas-snelheid en de laaertheid gas. De gas-snelheid is aan een maximum gebonden. Boven deze snelheid daalt het schotelrendement sterk ten gevolge van het zogenaamde meesters effect. Deze snelheid is afhankelijk van de schotelafstand, grootte van het vloeistofslot en het te destilleren systeem.

Deze snelheid is berekend volgens de methode uit lit. 5.

Is verder het aantal  $m^3$  gas bekend dat door de kolom gaat dan is de dikte te berekenen.

In tabel XV zijn verschillende grootheden van de kolommen samengevat.

Tabel <u>XV</u>	Dest. I	II	III	IV.
aantal schotels:	25	45	8	5
schotelafstand (gekosen):	600 mm	600	600	900
vloeistof slot (gekosen):	50 mm	50	50	50
hoogte kolom:	16.000 mm	28.000	5800	5600
diameter kolom:	1700 mm	10.00	2500	4000
voeding schotel:	stel 5 <sup>de</sup>	stel 23 <sup>ste</sup>	5 <sup>de</sup>	1 <sup>ste</sup>

Bij destillatie I en II is het aantal schotels gelijk genomen aan de hoeveelheid bij een semi-technische installatie beschreven in patent 1.

Bij destillatie III en IV is het aantal theoretische schotels grafisch bepaald volgens McCabe-Thiele. Het praktische aantal volgt hieruit daar het rendement 40% bedraagt volgens tit 3.

### Kristallisatoren.

Gekozen is een continue kristallinator vervaardigd door Werkspoor. In een lange trog draaien holle schijven, waardoorheen koelwater stroomt om de kristallisatie warmte af te voeren. De kristallisatie tijd is niet bekend. Van genomen is 60 minuten. Dit levert dan de inhoud van de kristallinator. (Ook bij het oplossen der kristallen in het oplosvat is een contacttijd van 60 minuten aangenomen.)

### Centrifuges.

Gekozen is een hangende centrifuge, geproduceerd door Reinewald. De grootte ervan wordt bepaald door het filtratie oppervlak, de hoekdikte (gekozen 10 mm), het aantal omlingen per uur (gekozen 60 x) en de hoeveelheid te centrifugerende vaste stof.

### Reactoren.

#### Lucht oxidatie.

De oxidatie wordt hier uitgevoerd in drie cilindrische vaten.

Afvoeren van de reactie warmte bij een reactor door koeling van de wand ervan, lukt niet.

Wel is dit mogelijk door de reactorvloei stof door een uitwendige warmte wisselaar te sturen.

Met behulp van de soortelijke warmte en de samenstelling van de vloei stof van de reactor is te bepalen hoeveel vloei stof in die reactor

door de warmte wisselaar gestuurd moet worden om bij afkoeling van deze stroom van 20°C de reactor warmte af te voeren.

Een gedeelte van deze stroom gaat naar de volgende reactor, hetzij distillatiekolom, het grootste gedeelte van terug in dezelfde reactor. De vloeistoffen die aan de reactor toegevoegd worden zijn kouder dan de reactor vloeistof. Deze nemen de reactor warmte op, om die weer in de warmte wisselaar af te geven.

Op de vloeistof uit de reactor is de contacttijd betrokken. Deze levert weer de hoeveelheid vloeistof in een reactor. Deze hoeveelheid bedraagt achtereenvolgens:

- bij reactor IA: 3,375 m<sup>3</sup>
- IB: 3,637
- IC: 3,883

Deze hoeveelheden bepalen achtereenvolgens de vloeistof niveaus in de reactoren als er geen lucht doorgeblazen wordt.

Opmerking.

De reactor inhoud moet goed gemengd worden, opdat de reactieproducten afgevoerd worden! We kunnen aannemen dat de grote hoeveelheid lucht die door elke reactor geblazen wordt hiervoor zorgt. Een roerder is dus overbodig.

En daardoor reageert vloeistof goed gemengd wordt, werkt de reactor bij een bepaalde temperatuur en wel bij 160°C.

Salpetermonoxidatie. Eerste reactor.

De reactor zou kunnen worden uitgeroerd in de vorm van een warmte wisselaar, waarbij echter de vloeistof om de pijpen moet stromen. De afstand van de pijpen moet ook groot zijn, opdat de contacttijd groot genoeg is.

Dit is nadelig voor de warmteoverdracht!

Een cilindrisch vat met een roerder en waarbij de circulatiestroom door een warmte-wisselaar gestuurd wordt is ook wel uitvoerbaar. Opdat deze vloeistof niet verder dan 20°C (procescondities) afgekoeld wordt, moet de circulatiestroom ca 3x zo groot worden als deze hier reeds is.

Beter is een combinatie van beide! nl. een (liggende) reactor met roerende pijpplaat en een roerder, die voor inwendige circulatie zorgt.

De contacttijd van de vloeistof bedraagt 5 minuten. De ontstane gassen ontwyken snel. Hiervoor is een contacttijd van 0,8 minuten aangenomen.

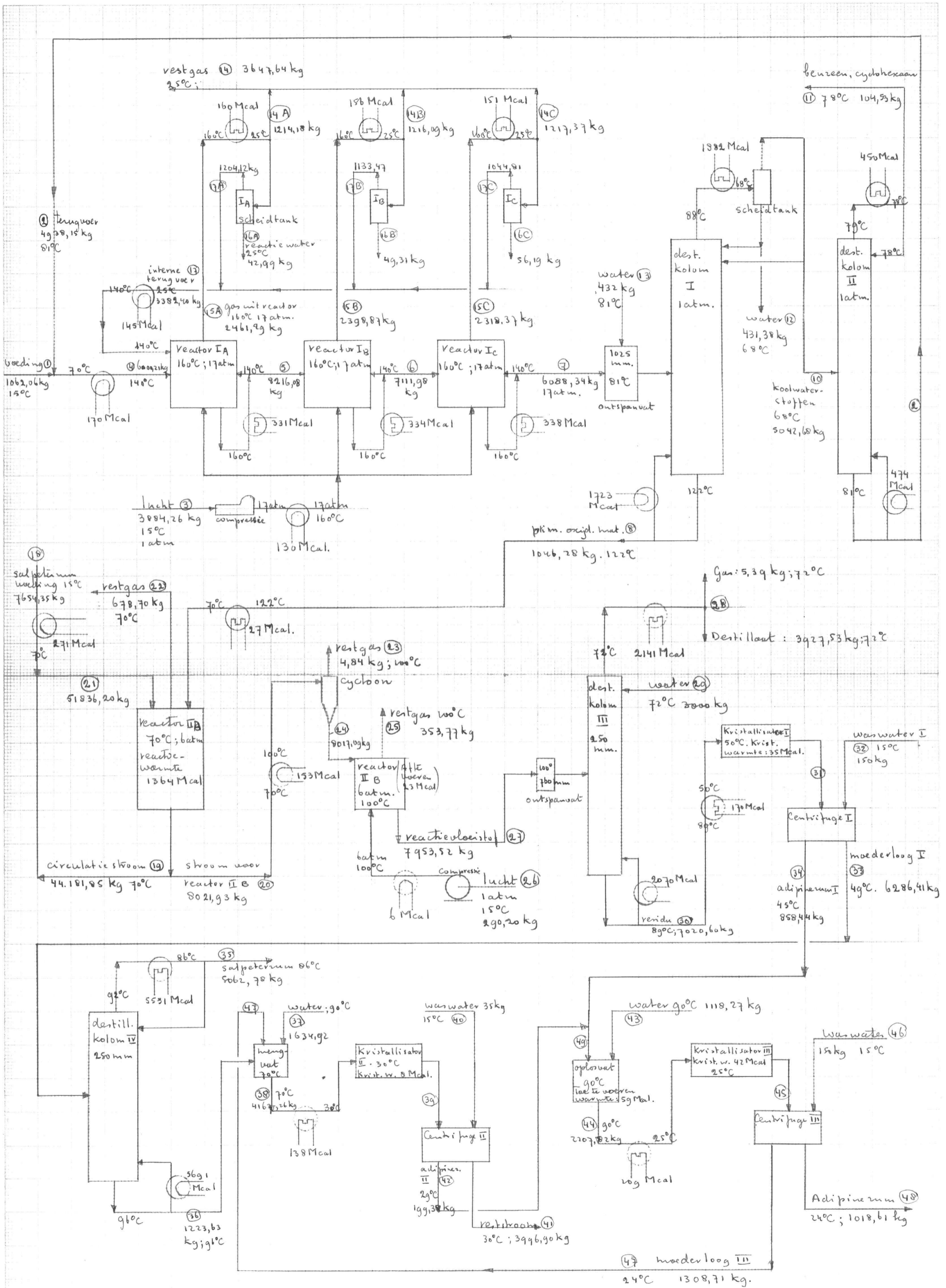
Tweede reactor.

Gekozen is een cilindrisch vat, met een koel-spiraal, aangebracht op de wand van het vat. De contacttijd van 7 minuten bepaalt dan het vloeistofniveau in de reactor, als er geen lucht doorgeblazen wordt.

Constructiemateriaal.

Voor het eerste deel van het proces, de luchtminstofoxidatie kan bv. gebruikt worden een roestvrij staal.

Bij de rest van het proces, daar waar salpetermin van weinig is, wordt door lit. 3. aanbevolen het gebruik van 18.8 Ti of 18.8 Nb austenitisch Cr-Ni staal.



Schema van het proces.

hoeveelheden : per uur.

☉ — Warmte toevoeren

☐ — Warmte afvoeren

## E. lijst van gebruikte literatuur en patenten.

### Literatuur:

- 1) P. W. Sherwood : Why adipic acid is important now and how it is made from cyclohexane  
Petroleum Processing 11(5) 74 (1956)
- 2) Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie  
3 92 e.v. (1953)  
5 132 e.v. (1954)
- 3) A. F. Lindsay : Nitric acid oxidation design in the manufacture of adipic acid from cyclohexanol en cyclohexanon.  
Special Supplement to Chemical Engineering Science  
3 78 (1954)
- 4) W. Reppe : Neue Entwicklungen auf dem Gebiete der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds. pp. 47, 49, 110, 111, 112 (1949).
- 5) J. Perry : Chemical Engineers Handbook pag 597 (1955) (III edition)

### Patenten.

- 1) C.H. Hamblet and F. S. Chance : U.S. Patent No. 2.557.281.  
to E.I. du Pont de Nemours and Co; June 19, 1951
- 2) C.H. Hamblet and A. Mc. Alevy : U.S. Patent No 2.557.282  
to E.I. du Pont de Nemours and Co; June 19, 1951
- 3) C.H. Hamblet and R. E. Gee : U.S. Patent No. 2.713.067  
to E.I. du Pont de Nemours and Co; July 12, 1955
- 4) M. Goldbeck Jr and F. C. Johnson : U.S. Patent No. 2.703.331  
to E.I. du Pont de Nemours and Co, March 1, 1955
- 5) C.H. Hamblet and Hanson : U.S. Patent No 2.750.415  
to E.I. du Pont de Nemours and Co; June 12, 1956.



