

Laboratorium voor Chemische Technologie

Verslag behorende
bij het fabrieksvoorontwerp
van

J. van Donselaar en P.C.J. Voorberg

onderwerp:

DE BEREIDING VAN ADIPONITRIL

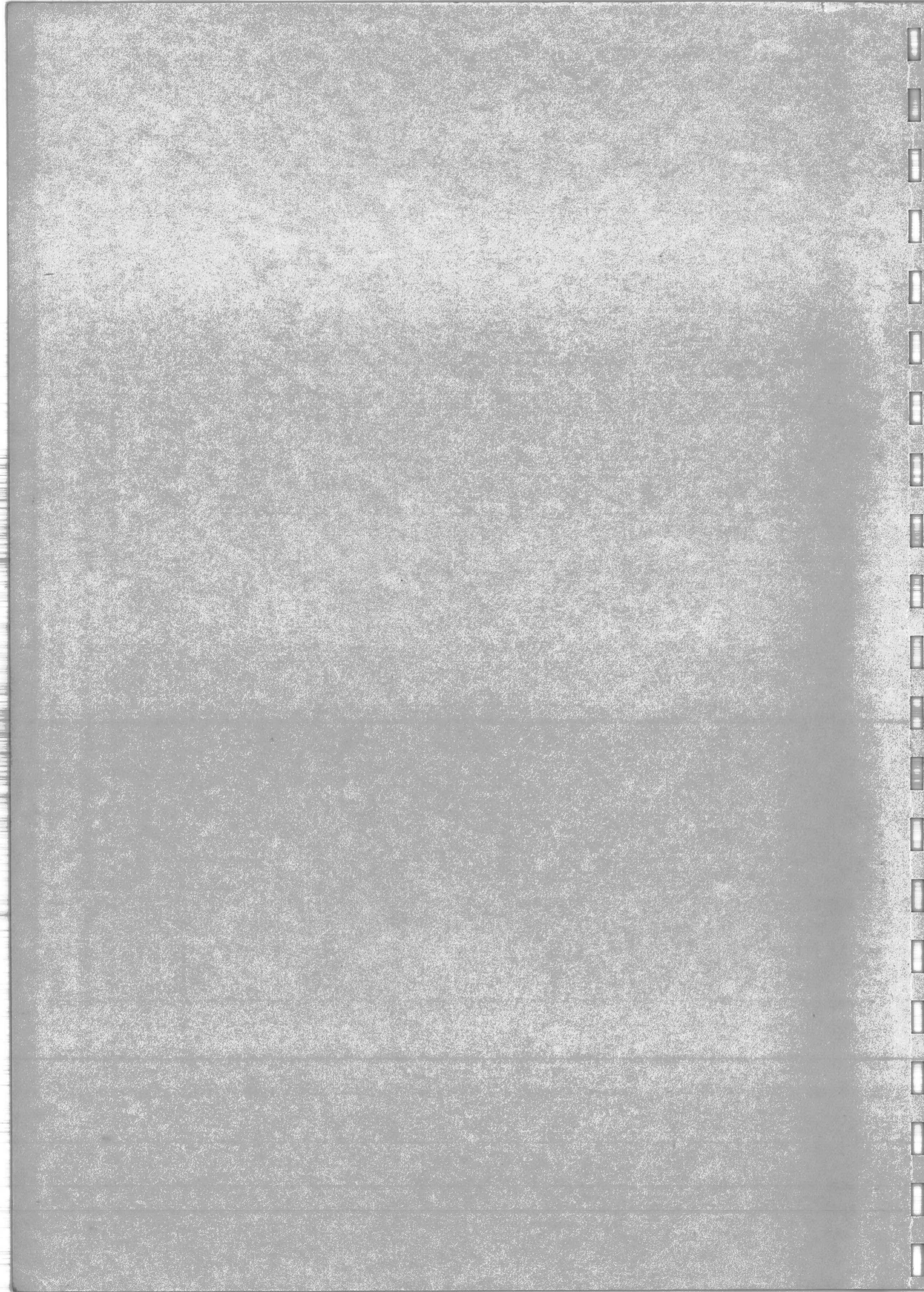
UIT TETRAHYDROFURAAN

adres: Bosboom Toussaintplein 187, Delft

Bosboom Toussaintplein 132, Delft

opdrachtdatum: okt. 1974

verslagdatum: mei 1975



LABORATORIUM VOOR CHEMISCHE TECHNOLOGIE

Verslag behorende
bij het fabrieksvoorontwerp

van

J. van Donselaar en P.C.J. Voorberg

onderwerp:

DE BEREIDING VAN ADIPONITRIL

UIT TETRAHYDROFURAAN

== INHOUD ==

	blz.
IA Samenvatting	1
IB Konklusies	2
II Inleiding	3
III Uitgangspunten voor het ontwerp	4
Specificaties	5
Specificaties eindprodukt	5
Afgas- en afvalstromen	5
Korrosie	5
Fysische konstanten	5
Veiligheidsaspecten	6
IV Beschrijving van het proces	7
Flexibiliteit	11
Inbedrijfstelling	12
V Proceskondities	13
VI Keuze van de apparatuur	13
VII Massa en warmte-stromen	16
VIII Lijst van de apparatuur	22
IX Lijst van afkortingen en symbolen en indices	23
X Overzicht gebruikte literatuur	25
 Bijlagen:	
A1 De capaciteit van de installatie	27
A2 De druk in R4	27
A3 De massastromen rond R4	27
A4 De massastromen rond T7	30
A5 De separator S8	31
A6 Het volume van R4	33
A7 Het oplossen van HCl in water	33
A8 Het vermogen van P2	34
A9 Het vermogen van P1 en P2	35
A10 Selektiviteit en rendement van de DCB bereiding...	35
B1 Reaktiewarmte bij de vorming van DCB.....	36
B2 Warmtebalans over R4	36
B3 De koeling van R4	39
B4 De koeling van P2	40
C1 De massastromen rond R9	41
C2 De massabalans over R9	44
C3 Het volume van R9	44

D1	Berekening van de temperatuur van stroom 19	46
D2	Reaktiewarmte bij de vorming van ADN	46
D3	Warmtebalans over reaktor R9	47
D4	Het koeloppervlak van koeler H11	50
E	Schatting van de kostprijs van het produkt.....		51
F	Fysische Konstanten	53

Appendices

Patenten:	US	2.889.380
	US	2.950.232
	US	2.783.268
	US	2.779.781

Processchema

IA. SAMENVATTING.

=====

Het ontwerp omvat een proces ter bereiding van adiponitril uit tetrahydrofuraan via 1,4-dichloorbutaan als tussenprodukt.

In de eerste reaktor wordt tetrahydrofuraan met zoutzuur omgezet in 1,4-dichloorbutaan. In de tweede reaktor wordt 1,4-dichloorbutaan met natriumcyanide omgezet in adiponitril.

Bij een jaarproduktie van 43.200 ton adiponitril wordt 33.300 ton tetrahydrofuraan, 28.000 ton zoutzuur en 58.600 ton natriumcyanide per jaar verbruikt.

De eerste reaktor bevat een 27 %gew. zoutzuuroplossing welke door inleiden van zoutzuurgas op deze concentratie wordt gehouden. De reaktor werkt bij 140 °C en autogene druk (5,5 ata). Er is geen katalysator nodig. De reaktor dient te worden gekoeld.

Tetrahydrofuraan kan door recycling volledig worden omgezet, zodat de konversie gelijk aan 1 is. De selektiviteit is 0,987, ook het rendement heeft deze waarde.

De tweede reaktor werkt bij 100 °C en 1 ata. Eerder gevormd adiponitril vormt een belangrijk deel van het oplosmiddel waarin de reactie plaats vindt. Het natriumcyanide wordt als 20 %gew. oplossing in water toegevoegd. Als katalysator wordt de anionenwisselaar "Amberlite" IRA-400 gebruikt.

Niet-omgezet 1,4-dichloorbutaan wordt gerecycled. De proceskonversie bedraagt 0,981 en de selektiviteit is 0,943. Het rendement is dan 0,925. Omdat er ook nog adiponitril en 1,4-dichloorbutaan verloren gaat in een afvalstroom wordt het rendement van de gehele installatie 0,866.

Beide reaktoren zijn continue, geroerde tankreactoren.

Het gevormde adiponitril wordt gezuiverd in twee destillatiekolommen onder verminderde druk (20 mm. Hg).

Een belangrijk knelpunt is het ontbreken van kinetische gegevens van de optredende reacties.

De grote afvalstromen vormen een tweede knelpunt. Uit de eerste sektie komt een 24 %gew. zoutzuuroplossing vrij, bij de tweede sektie wordt een oplossing van natriumchloride, niet-omgezet natriumcyanide en wat organisch materiaal gevormd.

Een schatting van de kostprijs van het op deze wijze gefabriceerde adiponitril geeft een bedrag van \$ 2661 per ton produkt. Dit bedrag wordt voornamelijk bepaald door de hoge grondstofkosten. Voor een uitwerking van deze schatting wordt verwezen naar bijlage E.

IB. Konklusie.
=====

Als konklusie uit dit voorontwerp kunnen we stellen dat het mogelijk is op deze manier met een vrij hoog rendement tetrahydrofuraan om te zetten in adiponitril.

Door het ontbreken van kinetische gegevens van de reakties was het niet mogelijk de installatie te optimaliseren. Het verdient aanbeveling deze gegevens aan een proefopstelling te meten.

Een mogelijke oplossing voor het tweede knelpunt, de grote afvalstromen, is de nu volgende. Men kan het zoutzuur dat als gas of als 24 %gew. oplossing in het eerste deel van de installatie afgevoerd moet worden gebruiken om HCN te verkrijgen uit de cyanidehoudende afvalstroom van de tweede reaktor. Berekening leert, dat ongeveer een vierde deel van het zoutzuur dat nodig is om alle niet-omgezette cyanide aldus te behandelen het eerste deel van de installatie verlaat. Voegt men extra HCl toe dan kan alle cyanide verwerkt worden. De gevormde NaCl-oplossing kan geëlektrolyseerd worden, wat Cl_2 -gas en NaOH-oplossing levert, welke oplossing met het HCN tot NaCN-oplossing omgezet kan worden die in de tweede reaktor bruikbaar is. Deze methode lijkt alleen zinvol als het bij de elektrolyse vrijgekomen Cl_2 -gas kan worden verkocht of verwerkt, b.v. bij een chlorering waarbij HCl ontstaat. Dit kan dan in de eerste reaktor of voor opwerken van cyanidehoudend afval gebruikt worden. Een kosten-baten analyse moet uitwijzen of deze oplossing van het knelpunt verantwoord is.

II. INLEIDING.

=====

Uit afval van sommige landbouwprodukten (b.v. kokosnootdoppen, graanstro e.d.) kan door uitpersen of extraheren furfural verkregen worden, (lit.1). Dit kan men decarboxyleren tot furaan, wat op zijn beurt gehydrogeneerd wordt. Dan ontstaat tetrahydrofuraan, een cyclische ether. Deze ether kan bij verbreken van de ringstructuur als grondstof dienen voor de bereiding van vele stoffen, die ook uit sommige aardgas- of aardoliebestanddelen gewonnen kunnen worden. Een van deze stoffen is adiponitril, een stof waaruit enerzijds adipinezuur en anderzijds hexamethyleendiamine gevormd kan worden. Dit zijn de beide grondstoffen voor het polymeer 6,6-nylon. De produktie hiervan is de belangrijkste toepassing van adiponitril, dat ook uit 2-buteen en butadiëen te verkrijgen is. Elektrolytische dimerisatie van acrylonitril levert ook adiponitril.

In Japan is vrij recent een nieuwe bereidingswijze voor tetrahydrofuraan ontwikkeld, (lit.16), om minder afhankelijk te zijn van landbouwafval. Benzeen wordt geoxideerd tot maleïnezuuranhydride. Dit wordt gehydrogeneerd tot THF. Een beschrijving van de chemische routes uitgaande van THF vindt men in (lit.2). Een verbetering van de aldaar vermelde methode om THF met HCl in aanwezigheid van gekoncentreerd zwavelzuur als dehydratatiemiddel in 1,4-dichloorbutaan (DCB) om te zetten (uitvoeriger beschreven in lit.3) werd gevonden in (lit.4, appendix 7). De procesomstandigheden zijn daarin zó gekozen, dat geen katalysator of dehydratatiemiddel extra toegevoegd behoeft te worden. Voor het tussenprodukt DCB zijn geen andere gebruiksmogelijkheden bekend dan de hier toegepaste, nl. omzetting in adiponitril.

Oorspronkelijk werd de cyanering van DCB uitgevoerd in watervrij adiponitril (ADN) of andere oplosmiddelen (lit.5). Later werd ontdekt dat 1% water in de reaktor de reaktiesnelheid vergroot (lit.6). Aanwezigheid van HCN in oplossing in de aangevoerde cyanideoplossing vergrootte het rendement (lit.7). Uiteindelijk werd voor het ontwerp een methode gekozen, waarbij zóveel water in het reaktiemengsel aanwezig was, dat het bij de reaktie gevormde relatief slecht oplos-

bare natriumchloride geheel in oplossing blijft, zodat geen insluiting van produkt op kan treden. De reactiesnelheid is dan, wanneer de reactie bij 100 °C plaats vindt vrij laag geworden (lit.8, appendix 9). Kwaternaire ammoniumverbindingen blijken de reactie te katalyseren (lit.9, appendix 10). Ook daaruit gevormde polymeren, kunstharsen bekend als anionenwisselaars, voldoen goed. De gekozen katalysator is de sterke base anionenwisselaar "Amberlite" IRA-400.

III. UITGANGSPUNTEN VOOR HET ONTWERP.

=====

Bij het bepalen van de capaciteit van de fabriek werd uitgegaan van een verwerking van 100 ton THF per dag. Per jaar worden 8000 werkuren aangenomen. Het verbruik van THF is dan 33.300 ton per jaar (bijlage A 1).

Aan hulpstoffen is dan nodig:

- droog HCl-gas: 28.000 ton per jaar
- NaCN: 58.600 ton per jaar, opgelost in 227.500 ton water.

Specificaties.

THF moet peroxidevrij zijn en mag geen lucht bevatten, want zuurstof geeft peroxidevorming. THF vormt met water een azeetroop, gecontroleerd dient te worden hoeveel water geleverd THF bevat (azeetroop: 5 %gew. water). Berekeningen zijn opgezet voor zuiver THF.

*Mixen H₂O
Strekt back
in uit 8*

HCl-gas moet droog en zuurstofvrij zijn.

NaCN wordt als 20 %gew. oplossing in water toegevoerd, eventueel uit HCN met NaOH-oplossing te bereiden.

"Amberlite" IRA-400 is de merknaam van een door Rohm & Haas Company in de handel gebrachte kunsthars. Het wordt in droge vorm als korrels geleverd. Afmeting korrels: 25-100 mesh (lit.9). Per kg katalysator kunnen enkele tonnen ADN worden bereid. Als men dit op 2 ton stelt, is voor vervanging van de katalysator nodig: 21,6 ton per jaar. Voor het vullen van 4 reaktoren, die elk de grootte hebben van $\frac{1}{3}$ van het berekende reaktorvolume (i.v.m. regeneratie) is eenmalig nodig 90 ton IRA-400.

Specificatie eindprodukt.

Aangezien het ADN verder verwerkt dient te worden wordt aan de zuiverheid een hoge eis gesteld. De aard van de bijprodukten is niet bekend; waarschijnlijk zijn complexe cyaanverbindingen aanwezig met hoog kookpunt. Niet bekend is welke zuiverheid precies verkregen kan worden met de ontworpen destillatiekolommen.

Per jaar wordt 43.200 ton ADN geproduceerd.

Afgas- en afvalstromen.

Vanaf de eerste sektie komt een afval gasstroom (vnl. HCl) van 1785 ton per jaar en een stroom 24 %gew. HCl-oplossing van in totaal 10.915 ton per jaar.

De tweede sektie heeft een afvalstroom die per jaar bevat:

NaCN	15.178 ton	ADN	2.189 ton
NaCl	49.795 ton	DCB	1.094 ton
H ₂ O	222.883 ton.	totaal	291.000 ton.

Deze stroom dient natuurlijk verder verwerkt te worden, zie pag. 2 voor aanbeveling.

Tevens ontstaat een residuustroom van 4032 ton per jaar.

Korrosie.

HCl-gas is, indien droog, slechts weinig korrosief. Indien het water bevat, moet Hastelloy B gebruikt worden.

HCl-oplossing is, evenals NaCl-oplossing, zeer korrosief. De hoge concentraties van beide en de temperatuur, boven 100 °C, beperken de materiaalkeuze. Hastelloy B, een legering van Ni, 24-32 Mo, 3-7 Fe, 0,02-0,012 C (lit.17), is hier bruikbaar. Verder zijn keramische materialen en glassoorten bestand tegen korrosie. Organisch materiaal, zoals sommige harsen, die wel tegen inwerking van HCl-oplossing bestand zijn, mogen in het eerste deel van de installatie niet gebruikt worden, omdat THF een goed oplosmiddel is voor ploymeren.

Fysische konstanten.

De bij de berekeningen voor het ontwerp gebruikte fysische konstanten zijn opgenomen in bijlage F.

Veiligheidsaspecten.

Aan de veiligheid van de installatie dient de grootste zorg besteed te worden. Stoffen als THF, DCB en ADN zijn brandbaar en onder bepaalde omstandigheden explosief. ADN, NaCN en THF zijn giftig, HCl werkt sterk etsend op de huid. Achtereenvolgens zullen de afzonderlijke stoffen behandeld worden.

THF heeft een vlampunt van -17°C en geeft bij concentraties tussen 1,5 en 12 %vol. explosiegevaar. Doordat de damp zwaar is (dichtheid 2,49 maal die van lucht) geven ook zeer verdunde oplossingen in water nog brandgevaar. Reukgrens 5 ppm., MAK-waarde 200 ppm (lit.18). THF geeft met zuurstof vorming van explosieve peroxiden.

HCl-gas heeft een sterk prikkelende geur en sterk etsende werking. Reukgrens en MAK-waarde beide 5 ppm (lit.19).

HCl-oplossing heeft een reukgrens van 0,1 ppm en een MAK-waarde van 5 ppm (lit.20).

DCB ruikt onaangenaam en is een brandbare vloeistof met vlampunt bij 52°C . Bij sterke verhitting kunnen explosieve mengsels met lucht ontstaan (lit.21).

NaCN-oplossing is ook bij zeer grote verdunning nog giftig. CO_2 uit de lucht is zuur genoeg om HCN-vorming te geven. MAK-waarde 5 mg/m^3 (US waarde) (lit.22).

HCN-gas en -oplossing ruiken naar bittere amandelen. Het gas is brandbaar. Reukgrens 1 ppm, MAK-waarde 10 ppm (lit.23).

ADN is een giftige, brandbare vloeistof met een relatief hoog vlampunt, 163°C voor zuiver, maar 93°C voor technisch ADN. Bij sterke verhitting geeft het met lucht explosieve dampmengsels; de damp heeft een dichtheid 3,73 maal die van lucht (lit.24). Tussen 7 en 14 %vol. bestaat explosiegevaar (lit.25), bij 20°C . Vloeibaar ADN wordt door de huid opgenomen, damp en vloeistof zijn sterk giftig. ADN: L.D.₅₀ = 50 mg/kg; voor NaCN is deze waarde 5,8 mg/kg (lit.26).

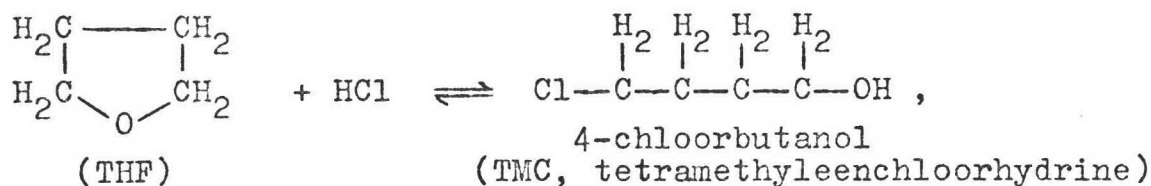
IV. BESCHRIJVING VAN HET PROCES.

=====

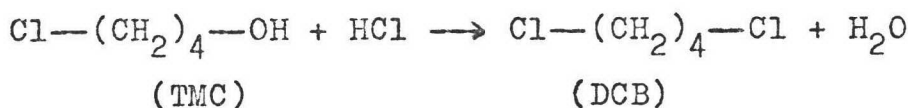
Aan de hand van het processchema (geheel achterin het verslag opgenomen) wordt een beschrijving van het proces gegeven.

De ontworpen installatie is in twee delen te verdelen; in het eerste deel wordt uitgegaan van tetrahydrofuraan dat met zoutzuur in de vloeibare fase omgezet wordt in 1,4-dichloorbutaan, in het tweede deel wordt dit laatste met behulp van een katalysator omgezet in adiponitril.

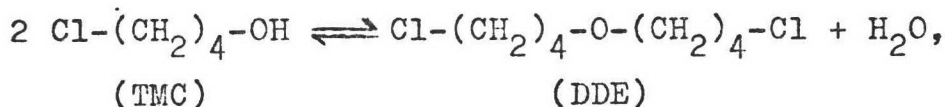
Een stroom van 1,157 kg/s THF wordt door pomp P3 op een druk gebracht van 5,5 ata en in de reaktor R4 geleid. Daarin bevindt zich een 27 %gew. oplossing van HCl. Er vinden de volgende reacties plaats:



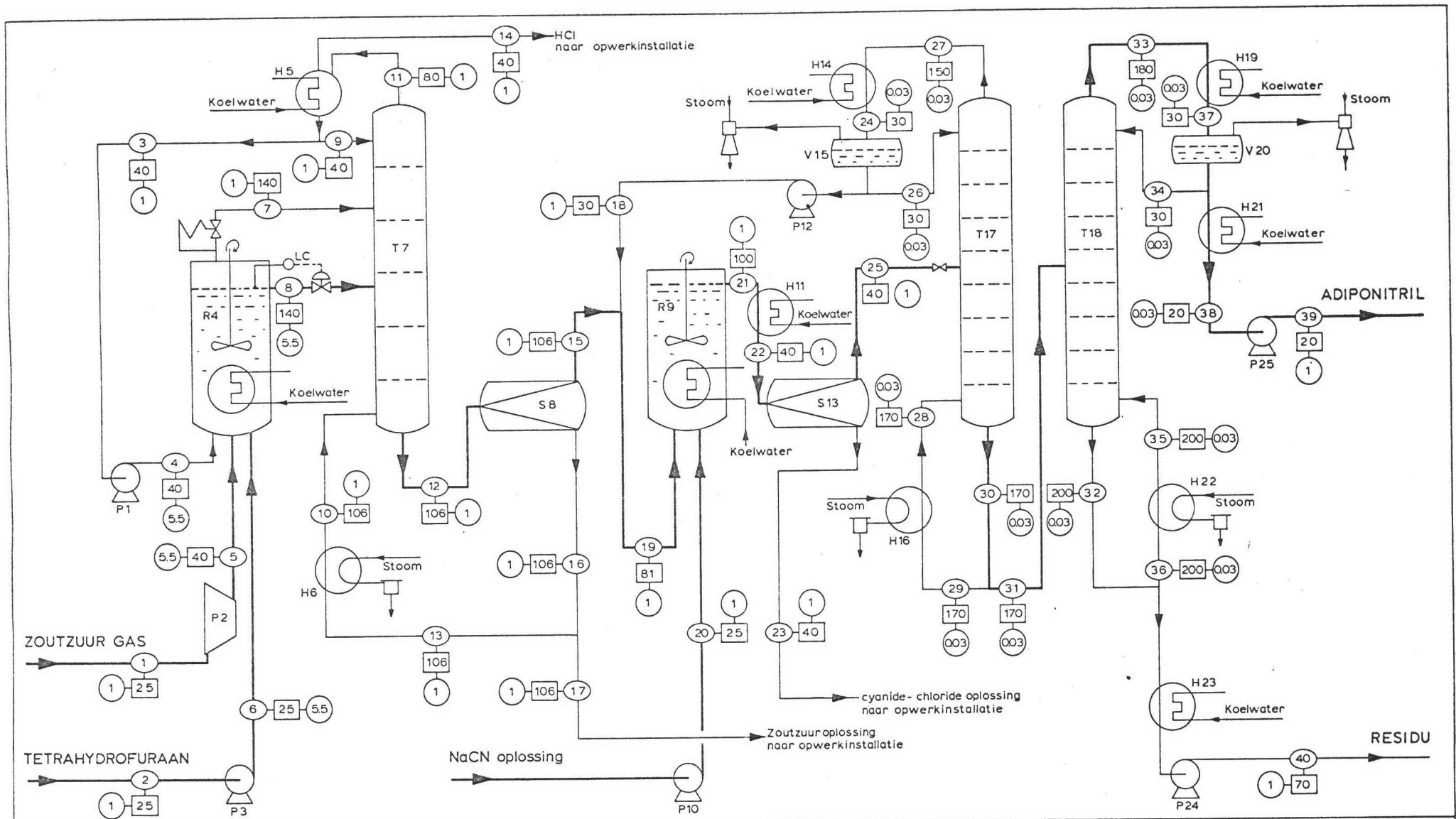
de vorming van het tussenprodukt TMC, dat enerzijds met HCl doorreageert tot 1,4-dichloorbutaan (DCB) volgens:



en anderzijds door autokondensatie het bijprodukt 4,4'-dichloordibutylether (DDE) doet ontstaan volgens:



(lit.4,10). De sterkte en de temperatuur van de HCl-oplossing is zó gekozen, dat de laatste reactie zoveel mogelijk tegen gegaan wordt (lit.4). De temperatuur is 140 °C, hetgeen een autogene druk van ongeveer 5,5 ata veroorzaakt (bijlage A 2). Een hoog HCl-gehalte vermindert ook de concentratie van TMC, doordat dit sneller doorreageert. Een grote TMC-koncentratie bemoeilijkt het afscheiden van het met water niet mengbare DCB, omdat het de oplosbaarheid ervan vergroot. Het gevormde DCB drijft op het reactiemengsel. Het wordt afgevoerd door een overloop, die door een niveauregelaar geregeld wordt. De zoutzuurconcentratie wordt op 27 %gew. gehouden door toevoeren van HCl-gas, dat door een kompressor



P1	POMP
P2	GEKOELDE KOMPRESSOR
P3	POMP
R4	REAKTOR
H5	PARTIELE KONDENSOR
H6	VERDAMPER
T7	DESTILLATIE KOLOM

S8	SEPARATOR
R9	REAKTOR
P10	POMP
H11	KOELER
P12	POMP
S13	SEPARATOR
H14	KONDENSOR

V15	VOORRAADVAT
H16	VERDAMPER
T17	DESTILLATIE KOLOM
T18	DESTILLATIE KOLOM
H19	KONDENSOR
V20	VOORRAADVAT
H21	KOELER

H22	VERDAMPER
H23	KOELER
P24	POMP
P25	POMP

**BEREIDING van ADIPONITRIL
uit TETRAHYDROFURAAN**

P.C.J. Voorberg J. van Donselaar

Mei 1975

○ Stroomnr. T Temp. in °C P Druk in ata.

met nakoeling P2 op 5,5 ata druk gebracht wordt. Het instromende HCl-gas zorgt tevens voor de menging van de inhoud van R4 zodat het overbodig is een roerder aan te brengen.

Een gasaflaat met reduceerventiel laat een deel van de damp boven de vloeistof in R4 naar de destillatiekolom T7 door. De hoeveelheid ervan wordt gerelateerd aan de toevoer van HCl-gas en is daarvan 3-5 %gew. De damp bestaat uit HCl-gas, een beetje THF-damp en waterdamp. De vloeistof die R4 verlaat bevat DCB, DDE, TMC, niet-omgezet THF en 27 %gew. HCl-oplossing. De druk in T7 is 1 ata.

De destillatiekolom T7 heeft ten doel alle THF af te scheiden, waarna dit naar R4 teruggeleid wordt. THF vormt met water een azeotroop, die bij 1 ata kookt bij 64 °C. Dit kookpunt is een minimum-kookpunt. De azeotroop bevat 5 %gew. water (lit.11).

In T7 splitst TMC zich in THF en HCl, (lit.4). Een deel van het DDE splitst zich in TMC, wat weer THF en HCl oplevert. De vormingsreacties van TMC en DDE, die beide evenwichtsreacties zijn, verschuiven door de veranderde omstandigheden naar de uitgangsstoffen. Het bij deze reacties gevormde THF wordt evenals het reeds aanwezige THF als azeotroop via de top van T7 afgevoerd.

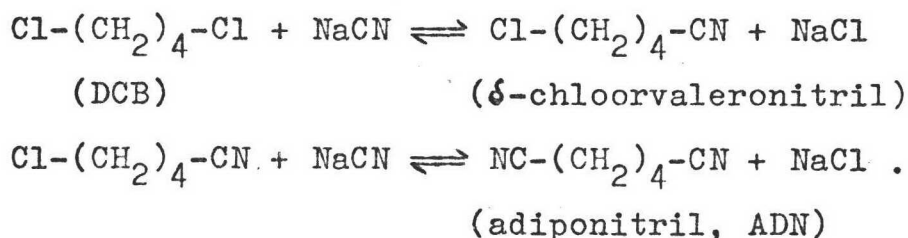
HCl vormt met water eveneens een azeotroop. Deze heeft bij 1 ata een maximum-kookpunt van 110 °C en bevat 20 %gew. HCl (lit.31). De aanwezige HCl-oplossing bevat 27 %gew. HCl en zal dus bij destillatie HCl-gas afstaan. Dit HCl-gas wordt samen met THF-water azeotroop via de top van T7 naar de partiële kondensor H5 geleid. De THF-water azeotroop condenseert en wordt zo gescheiden van HCl-gas. Het HCl-gas, dat niet droog is, gaat naar een opwerkinstallatie waar het gedroogd wordt. De THF-water azeotroop wordt voor een deel als reflux gebruikt om T7 als destillatiekolom te kunnen laten werken; de rest wordt via pomp P1 naar de reaktor teruggevoerd. Deze stroom (3) zal een weinig HCl bevatten, waarmee voor de keuze van het materiaal van pomp P1 rekening gehouden dient te worden.

Het in stroom (8) aanwezige DCB met daarin opgelost DDE zal samen met HCl-oplossing onderin T7 terecht komen. Dit tweefasennengsel wordt naar de separator S8 geleid. Indien men de HCl-oplossing verwarmt tot de samenstelling van de

azeetroop bereikt is, blijkt de dichtheid ervan bij 110 °C zeer weinig te verschillen met die van DCB (appendix 1). Men moet dan d.m.v. de verdamper H6 erg veel warmte toevoeren en een koeler plaatsen tussen T7 en S8 om een goede scheiding te bewerkstelligen. Daarom wordt het gehalte aan HCl van de waterige fase slechts tot 24 %gew. teruggebracht. Het kookpunt van de door H6 op te warmen oplossing is dan 106 °C (lit.12). De werkwijze om niet het gehele bodemprodukt door H6 te leiden, maar eerst in S8 het organische deel van het mengsel af te scheiden is ontleend aan (lit.10).

De in S8 afgescheiden organische fase wordt naar het tweede deel van de installatie geleid zonder eerst DDE en HCl te verwijderen. Een extra destillatiekolom om DDE te verwijderen zou een extra investering eisen. DDE wordt in reaktor R9 met NaCN gedeeltelijk in 4,4'-dicyaandibutylether (DCDE) omgezet, hetgeen bij de reactie van DCB met NaCN ook als bijproduct gevormd wordt (lit.8). Er moet alleen iets meer bijproduct in het tweede deel van de installatie uit het uiteindelijke produkt adiponitril verwijderd worden. Het HCl behoeft niet verwijderd te worden omdat een methode bekend is (lit.7), waarbij de aanwezigheid van HCN in de aan de reaktor R9 toegevoerde cyanide-oplossing de reactie bevorderde, zij het dat bij die methode minder water in de reaktor aanwezig is dan bij de in deze installatie gevolgde nog te beschrijven methode.

De uit separator S8 verkregen organische fase, bestaande uit DCB waarin 1 %gew. DDE opgelost is (bijlage A 4), wordt in de reaktor R9 geleid. Deze reaktor werkt bij 100 °C en 1 ata en wordt geroerd, (lit.8). Aan de reaktor wordt tevens een 20 %gew. NaCN-oplossing toegevoerd. Als katalysator is aanwezig een hoeveelheid van de anionenwisselaar "Amberlite" IRA-400 in korrelvorm. De volgende reacties vinden plaats:



Beide evenwichten liggen onder de heersende omstandigheden redelijk goed aan de gewenste kant.

R9 is van een koelmantel voorzien om de bij de reactie geproduceerde warmte af te voeren (bijlage D 3). Het reactiemengsel is bij 100 °C volledig mengbaar. Via een overloop met niveauregelaar (niet op het processchema vermeld) wordt de produktstroom (21) afgevoerd. De overloop is van een metalen filter voorzien, zodat geen deeltjes van de katalysator de reaktor kunnen verlaten. Stroom (21) wordt in de koeler H11 (bijlage D 4) afgekoeld tot 40 °C, waarbij een tweefasensysteem ontstaat (zie appendix 3) dat in de separator S13 in een organische en een anorganische laag gescheiden wordt. De anorganische chloride en cyanide bevattende oplossing gaat naar een opwerkinstallatie.

De organische laag, die ADN, niet-omgezet DCB, tussenprodukt δ -chlorvaleronitril, DDE, DCDE en andere bijprodukten bevat, wordt naar de destillatiekolom T17 geleid. Er is ook nog een kleine hoeveelheid water met daarin opgeloste zouten in stroom (25) aanwezig. Omdat ADN bij destillatie in aanwezigheid van water bij het kookpunt bij 1 ata, d.i. 295 °C, ontleedt wordt onder verminderde druk gedestilleerd. Gekozen is 20 mm Hg, d.i. 0,0263 ata, in het processchema als 0,03 ata aangeduid. Als bodemtemperatuur van T17 wordt 170 °C genomen, het kookpunt van ADN bij 20 mm Hg. Alle stoffen met een kookpunt bij 20 mm Hg lager dan 170 °C verlaten T17 via de top, deze stoffen zijn DCB, δ -chlorvaleronitril en water, benevens een klein beetje ADN (ongeveer 0,5 %gew. van de hoeveelheid DCB). De top-temperatuur, die vooral afhangt van de hoeveelheid δ -chlorvaleronitril, omdat dit de stof is met het kookpunt dat van genoemde stoffen het dichtst bij dat van ADN ligt, wordt geschat op 150 °C. Stroom (27) wordt in de kondensator H14 gekondenseerd. Via het voorraadvat V15 wordt een deel als reflux naar T17 geleid. De rest wordt, na door pomp P12 op een druk van 1 ata gebracht te zijn, met stroom (15) gemengd en naar R9 teruggevoerd.

Het bodemprodukt van T17 wordt voor een deel naar de verdamper H16 geleid en gaat terug naar T17, het andere deel wordt in een tweede destillatiekolom T18 als voeding ingebracht. Daarin wordt het gescheiden in ADN (over de top) en stoffen met een kookpunt bij 0,0263 ata hoger dan 170 °C. Het ADN kondenseert in H19 en wordt via het voorraadvat V20

gedeeltelijk als reflux naar de top van T18 teruggevoerd. De rest wordt in H21 gekoeld en door pomp P25 op 1 ata gebracht en als produktstroom (39) afgevoerd.

Het bodemprodukt van T18 wordt gedeeltelijk via de verdamer H22 naar T18 teruggeleid en voor een deel via koeler H23 en pomp P24 als residu van 40°C en 1 ata afgevoerd.

De destillatiekolommen T17 en T18 worden op een druk van 0,0263 ata gebracht door twee met stoom aanzuigende ejecteurs, die aangesloten zijn op de ruimte boven de vloeistof in de voorraadvaten V15 en V20.

Flexibiliteit.

De twee delen van de installatie zijn direkt aan elkaar gekoppeld. Een opslagtank na separator S8 maakt het geheel iets ongevoeliger voor storingen van korte duur in één van beide delen.

Beide reaktoren hebben een vrij grote gemiddelde verblijftijd van de inhoud. Voor R4 is deze ongeveer 60 minuten en voor R9 200 minuten. Het verband tussen deze gemiddelde verblijftijden en de konversies is door het ontbreken van adequate reaktiekinetische gegevens voor beide reaktoren onbekend. Indien de aanvoer van THF in R4 of van DCB in R9 vermindert, zal ook de aanvoer van de stoffen, waarmee THF en DCB reageren moeten verminderen en zal tevens de koeling van de reaktoren aangepast moeten worden. Daar beide reaktoren met niveauregelaars zijn uitgerust zal dan nl. de gemiddelde verblijftijd toenemen en dus de hoeveelheid THF of DCB die per tijdseenheid omgezet wordt afnemen en daarmee de ontwikkelde warmte. Dit is door een goede regeling van de aanvoer van hulpstoffen en koelwater op te vangen. De flexibiliteit is echter door de aanwezigheid van destillatiekolommen niet groot, omdat deze geen grote variaties in de gasbelasting toelaten. De goede werking ervan wordt dan verstoord.

Bij storingen in de aanvoer van hulpstoffen of koelwater zullen de kondities, waaronder de omzetting van THF en DCB plaats vindt, al snel zodanig veranderen dat het betreffende deel van de installatie stil gelegd moet worden. Van de grootte van de na S8 in te bouwen opslageenheid hangt af hoe lang het andere deel in bedrijf kan blijven.

Inbedrijfstelling.

Volgens (lit.4) wordt reaktor R4 in bedrijf gesteld door deze te vullen met een 27 %gew. HCl-oplossing, deze te verwarmen tot 120 °C, dan de THF- en HCl-toevoer te starten en de temperatuur op te laten lopen tot 140 °C onder autogene druk. (zie example V van het patent).

Het is ook mogelijk de reaktor met water te vullen en daarna droog en zuurstofvrij HCl-gas in te leiden. De warmteontwikkeling door het oplossen van HCl-gas is zó groot, dat hierdoor de gewenste temperatuur van 120 °C bereikt kan worden, zie bijlage A 7. Deze methode heeft als bijkomend voordeel, dat het water en de ruimte boven het wateroppervlak ontlucht worden.

Volgens (lit.8), example 3 wordt R9 opgestart door de reaktor te vullen met ADN en katalysator en daarna DCB en NaCN-oplossing toe te voeren. Niet vermeld is of de reactie met koud ADN als reaktorvulling op gang komt. Het lijkt wenselijk de reaktorvulling eerst op 100 °C te brengen alvorens de DCB- en NaCN-toevoer op gang te brengen. Zodra de temperatuur boven 100 °C stijgt brengt men deze door koelwater door de koelmantel te laten stromen terug tot 100 °C.

V. PROCESKONDITIONES.

=====

De reaktiewarmte van de reactie:



is: $\Delta H_R^0 = - 27,94 \frac{\text{kcal}}{\text{mol THF}}$, zie bijlage B 1.

De reaktiewarmte van de reactie:



is: $\Delta H_R^0 = - 77,94 \frac{\text{kcal}}{\text{mol DCB}}$, zie bijlage D 2.

Het samenstellingsdiagram van het systeem ADN-DCB-water bij 40 °C wordt gegeven in appendix 3.

De relatieve vluchtigheden van het systeem ADN-DCB bij 20 en 760 mm Hg zijn grafisch weergegeven in appendix 5.

De druk in de eerste reaktor wordt bepaald door de partiële dampspanningen van HCl en van water bij de werkt temperatuur van 140 °C. De totaal druk is 5,5 ata, zie bijlage A 2.

De druk in de tweede reaktor, die bij 100 °C werkt, is ongeveer 1 ata, d.i. de autogene druk van een mengsel dat voor 63,5 %gew. uit water bestaat.

VI. KEUZE APPARATUUR.

=====

P1 is een vloeistofpomp die dient om de THF-recycle op een druk van 5,5 ata te brengen. Daar in stroom (3) ook water aanwezig is, waarin HCl opgelost is, moet de pomp zijn uitgevoerd in korrosiebestendig materiaal, Hastelloy B. Het effectieve vermogen van de pomp is 67 W, zie bijlage A 9.

P2 kan worden uitgevoerd als 1- of 2-traps gekoelde kompressor. Als het te komprimeren HCl-gas droog is, wordt geen hoge eis aan de korrosiebestendigheid gesteld en zal roestvrij staal (RVS) voldoen. Het benodigde effectieve vermogen voor een 1-traps kompressor is 196 kW, zie bijlage A 8. Voor de nakoeler van P2 zie bijlage B 4.

P3 is de THF-voedingspomp. Ook hier is RVS voldoende. Het effectieve vermogen is 595 W, zie bijlage A 9.

R4 bevat het reaktiemengsel met 27 %gew. HCl-oplossing bij 140 °C en 5,5 ata. De reaktor dient uitgevoerd te worden in Hastelloy B. Door koeling moet de temperatuur op 140 °C worden gehouden. Hiervoor is bij gebruik van normaal koelwater een oppervlak nodig van minimaal 24 m², zie bijlage B 3. Dit (zij)oppervlak wordt bereikt bij een diameter van 1,2 m, de hoogte van het vloeistofniveau is dan 6,4 m. Dit lange model reaktor is geen bezwaar, omdat het gevormde DCB zich afscheidt en naar boven beweegt, waar het de reaktor verlaat via een door een niveauregelaar gecontroleerde overloop. De menging vindt plaats door het invoeren van het HCl-gas. Een gasaflaat zorgt voor de drukregeling, waarbij door verdamping ook nog wat warmte wordt afgevoerd, zie bijlage B 2.

T7 wordt ook uitgevoerd in korrosiebestendig Hastelloy B. Water-zoutzuur mengsel geeft bij destillatie een azeetroop met maximum-kookpunt en water-THF een azeetroop met minimum-kookpunt. Omdat de gegevens over de dampspanningen van mengsels van de drie componenten ontbreken is deze kolom niet zonder meer te berekenen. Als bodemtemperatuur is 106 °C gekozen, d.i. het kookpunt van een 24 %gew. HCl-oplossing. Dan is DCB gemakkelijk af te scheiden in de separator. De water-THF azeetroop kookt bij 64 °C. Omdat er ook HCl aanwezig is wordt de toptemperatuur van T7 geschat op 80 °C.

H5 In de partiële kondensor H5 zal THF-water azeetroop kondenseren. Omdat ook HCl aanwezig is, wordt ook hier Hastelloy B gebruikt.

S8 In deze separator wordt de zoutzuuroplossing afgescheiden zodat ook hier Hastelloy-B moet worden gebruikt. Het minimale grondoppervlak is 10 m². (zie bijlage A 5)

R9 bevat een corrosieve chloride oplossing. Daarom ook hier Hastelloy-B. Bij een uitvoering van de reaktor als continue, geroerde tankreaktor is het totale benodigde volume 201 m³, zie bijlage C 3. Deze reaktor wordt uitgevoerd in 4 kleinere, parallel staande, reaktoren. met elk een inhoud van 67 m³. Hiervan zijn er dan 3 tegelijk in

gebruik en kan de vierde worden schoongemaakt, of de katalysator vervangen worden.

Deze reaktoren moeten worden geroerd.

Bij de proces-temperatuur zijn water en adiponitril volledig mengbaar, zie Appendix 4.

H11 Om een scheiding mogelijk te maken tussen adiponitril en de waterfase moet de vloeistof uit R9 eerst worden gekoeld voordat het in de separator gaat. Koeler H11 moet 2847 kW afvoeren. Dat betekent een oppervlak van ongeveer 132 m^2 . zie bijlage D 4.

S13 Ook hier gaat de chloride-oplossing doorheen dus Hastelloy-B als materiaal. In deze separator worden een water- en een organische-fase gescheiden. Zie voor de oplosbaarheden Appendix 3 en 4.

T17 Voor deze kolom kan worden volstaan met RVS. Om ontleding van adiponitril bij hoge temperatuur te voorkomen wordt er bij verminderde druk gedestilleerd zodat de temperatuur lager kan blijven. Met behulp van stoomejecteurs wordt een druk van 20 mm Hg verkregen. De scheiding van ADN en DCB in T17 is eenvoudig te realiseren, zie Appendix 5.

Maar ook het eventueel aanwezige tussenprodukt, δ -chloorvaleronitril, moet worden gerecycled. (zie ook Beschrijving proces.) Bij 20 mm Hg is de kooktemperatuur van ADN 170°C en van δ -chloorvaleronitril 148°C . Daarom is de bodemtemperatuur 170 en de toptemp. 150°C .

T18 Hierin wordt het ADN gescheiden van hoger kokende bijprodukten. Voor deze kolom is ook RVS voldoende.

Ook de koelers H21 en H23 en de vloeistofpompen P24 en P25 stellen geen hoge korrosie-eisen.

APPARAATSTROOM	1		2		3		4		5		6	
↓ COMPONENTEN	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q
HCl	1,319								1,319			
THF			1,157		0,124		0,124				1,157	
H ₂ O					0,007		0,007					
DCB												
DDE												
TOTAAL:	1,319	0	1,157	0	0,131	3,79	0,131	3,79	1,319	15,74	1,157	0

APPARAATSTROOM	7		8		14		15		17		18	
↓ COMPONENTEN	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q
HCl	0,040		0,105		0,062				0,091			
THF			0,108									
H ₂ O	0,012		0,285						0,288		0,160	
DCB			2,014				2,014				0,545	
DDE			0,043				0,021					
ADN											0,003	
NaCN												
TOTAAL:	0,052	35,16	2,555	520,77	0,062	0,74	2,035	262,05	0,379	- 68,0	0,708	7,25

M in kg/s
Q in kW

APPARAATSTROOM	19		20		21		22		23		25	
↓ COMPONENTEN	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q
HCl												
THF												
H ₂ O	0,160		7,739		7,899		7,899		7,739		0,160	
DCB	2,559				0,583		0,583		0,038		0,545	
DDE	0,021											
bijproduct					0,113		0,113				0,113	
DCDE					0,019		0,019				0,019	
ADN	0,003				1,587		1,587		0,076		1,511	
NaCN			1,975		0,527		0,527		0,527			
NaCl					1,729		1,729		1,729			
TOTAAL:	2,743	269,30	9,714	- 48,77	12,457	3079,35	12,457	232,20	10,109	161,50	2,348	70,70

APPARAATSTROOM	31		38		39		40					
↓ COMPONENTEN	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q
bijproduct	0,113						0,113					
DCDE	0,019						0,019					
ADN	1,508		1,500		1,500		0,008					
TOTAAL:	1,640	440	1,500	- 14	1,500	- 14	0,140	12				

M in kg / s
Q in kW

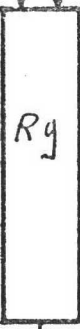
-19- H6

9,714 -48,77

20 19

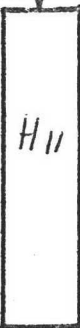
0,708 7,25

18



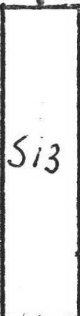
12,457 3074,35

21



12,457 232,20

22



23

10,109 161,50

2,348 70,70

25



30

28

27

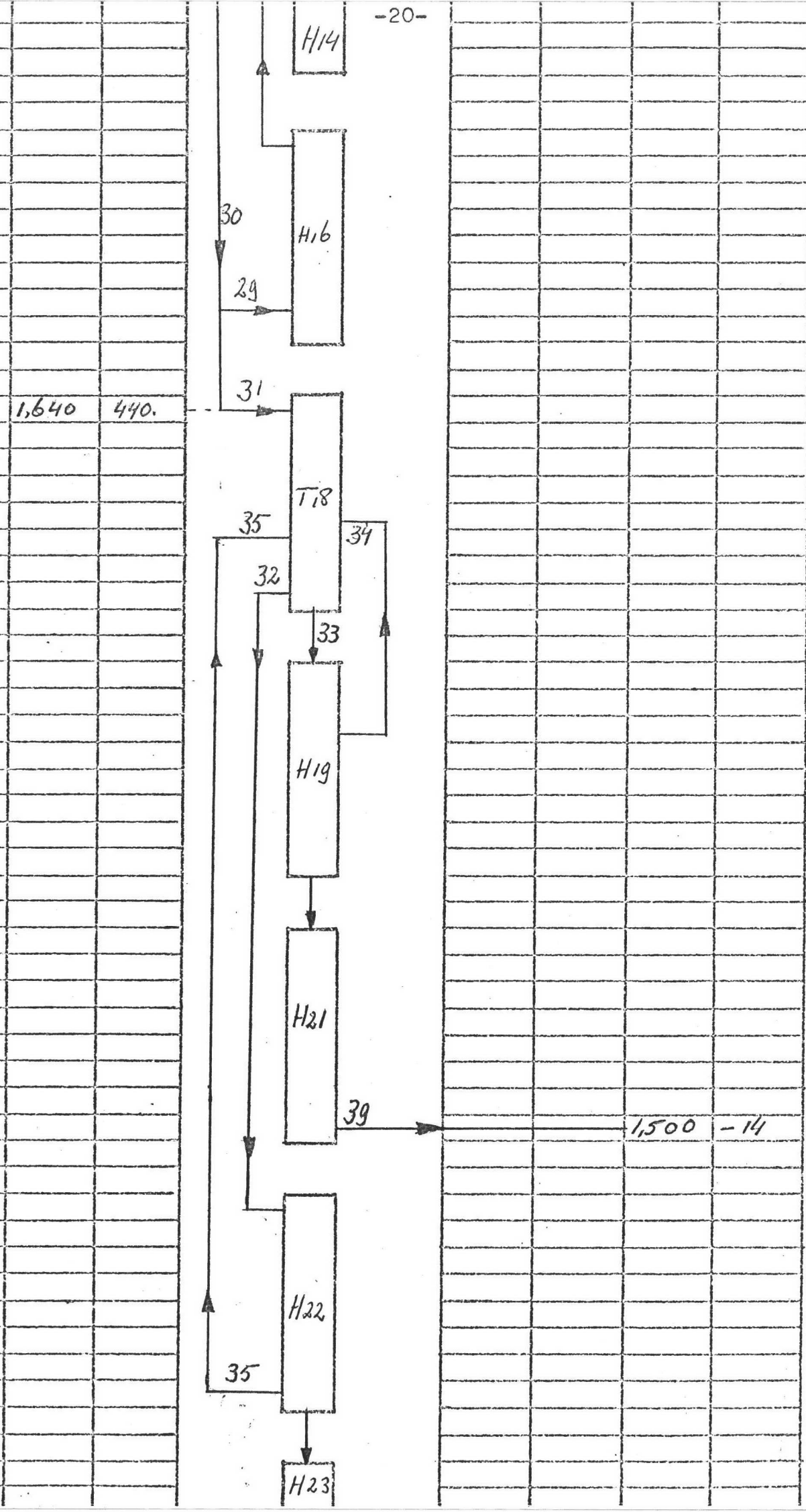
26

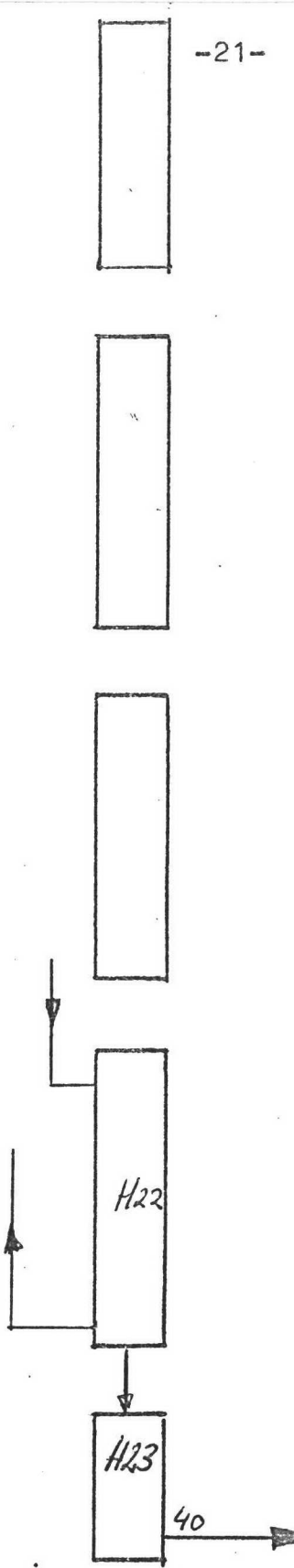


18

0,708 7,25







12,190

MASSA in kg/sec	COMPONENTEN
	THF
	HCl
WARMTE in kW	NaCN
	H ₂ O

0,140 12.

12,190

COMPONENTEN	VOORONTWERP
ADN	NR
HCl	
H ₂ O	2380
NaCN	
NaCl	
bijproduct	

VIII Lijst van Apparaten.

=====

Nr	beschrijving	fase	T _{max} O _C	P ata	materiaal	specificatie
P1	vloeistofpomp	L	40	1-5,5	Hastelloy-B	P _e = 67 W
P2	gekoelde kompressor	G	40	1-5,5	RVS	P _e = 196 kW
P3	vloeistofpomp	L	25	1-5,5	RVS	P _e = 595 W
R4	reaktor	L+G	140	5,5	Hastelloy-B	9 m ³ , D=1,2m ,H=6,4m
H5	partiële kondensor	L+G	80	1	Hastelloy-B	
H6	verdampers	L+G	106	1	"	
T7	destillatie kolom	L+G	106	1	"	
S8	separator	L	106	1	"	grondopp. + 10 m ²
R9	reaktor	L	100	1	"	4x 67 m ³
P10	vloeistofpomp	L	25	1	RVS	
H11	koeler	L	100	1	Hastelloy-B	opp. = 132 m ²
P12	vloeistofpomp	L	30	0,03-1	RVS	
S13	separator	L	40	1	Hastelloy-B	
H14	kondensor	L+G	150	0,03	RVS	
V15	voorraadvat	L+G	30	0,03	RVS	
H16	verdampers	L+G	170	0,03	RVS	
T17	destillatie kolom	L+G	170	0,03	RVS	
T18	destillatie kolom	L+G	180	0,03	RVS	
H19	kondensor	L+G	180	0,03	RVS	
V20	voorraadvat	L+G	30	0,03	RVS	
H21	nakoeler	L	30	0,03	RVS	
H22	verdampers	L+G	200	0,03	RVS	
H23	koeler	L	200	0,03	RVS	
P24	vloeistofpomp	L	70	0,03-1	RVS	
P25	vloeistofpomp	L	20	0,03-1	RVS	

IX Lijst van afkortingen en symbolen.

ADN	adiponitril	
DCB	1,4 -dichloorbutaan	
DCDE	4,4'-dicyanodibutylether	
DDE	4,4'-dichloordibutylether	
THF	tetrahydrofuraan	
TMC	4-chloorbutanol	
RVS	roestvrijstaal	
A	oppervlak	m^2
C(x)	conversie van stof x	
c	soortelijke warmte	$\text{kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C}$
D	diameter	m
d	relatieve dichtheid	
g	versnelling van de zwaartekracht (9,81)	m/s^2
h	enthalpie per kilogram	kJ/kg
H	enthalpie per kilomol	kJ/kmol
H	hoogte	m
H_r	reactie enthalpie per kilomol	kJ/kmol
H_f^0	standaard vormingsenthalpie per kilomol	kJ/kmol
I	inhoud	
M	molecuul gewicht	
P	vermogen	(k)W
P	totaaldruk	ata
p	partieeldruk	ata
Q	hoeveelheid warmte	kJ
R(X,Y)	rendement bij de vorming van Y uit X	
S(X,Y)	selektiviteit bij de vorming van Y uit X	
T	temperatuur	$^\circ\text{C}$ K
U	overall warmteoverdrachtscoëfficiënt....	$\text{W/m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$
v_s	val- of stijgsnelheid	m/s
V	volume	m^3
z	opvoerhoogte	m
	verandering van een grootheid	
ϕ_m, ϕ_w, ϕ_v	massa-, warmte- en volumestroom	kg/s J/s m^3/s
κ	c_p/c_v	
ρ	dichtheid	kg/m^3
η	dynamische viscositeit	Ns/m^2

INDICES

k kritisch
m massa
p druk
r gereduceerd
r reactie
v volume
w warmte

X. LITERATUUROVERZICHT.

- =====
1. A.P.Dunlop & F.N.Peters, The Furans, New York, 1953.
 2. O.W.Cass, Ind. Eng .Chem., 40 (1948), p. 216.
 3. U.S.Patent 2.218.018.
 4. U.S.Patent 2.889.380, zie appendix 7.
 5. Deutsches Pat. 881.340.
 6. U.S.Patent 2.786.072.
 7. U.S.Patent 2.878.277.
 8. U.S.Patent 2.783.268, zie appendix 9.
 9. U.S.Patent 2.779.781, zie appendix 10.
 10. U.S.Patent 2.950.232, zie appendix 8.
 11. J.Matouš et.al., Collect. Czech. Chem. Comm., 35 (1970),
p. 1904.
 12. International Critical Tables, New York , 1928,
III, p. 309.
 13. G.J.Kok & P.L.Zuideveld, Fysisch-technische Scheidings-
methoden, Delft, 1973, p. 239.
 14. Idem, p. 226.
 15. E.N.Zil'berman, J.Appl.Chem.USSR (Eng.), 26 (1953), p.870
zie appendix 4.
 16. Chem.Eng., 76 Aug.11 (1969), p. 70.
 17. J.H.Perry, Chemical Engineers' Handbook (CEH), 3rd Ed.,
New York, 1950, p. 1494, 1510 en 1529.
 18. G.Hommel, Handbuch der gefährlichen Güter, 2^e Aufl.,
Berlin, 1973/4, Merkblatt No. 192.
 19. Idem, ,, 63.
 20. Idem, ,, 177.
 21. Idem, ,, 258.
 22. Idem, ,, 317.
 23. Idem, ,, 41, 42.
 24. Idem, ,, 7
 25. Uhlmann, 4^e Aufl., deel 7, Weinheim.
 26. L.Ghiringhelli, CA 51, 1461d.
 27. R.R.Dreisbach, P-V-T-Relationships c
3rd Ed., Sandusky, Ohio, 1952,
 28. Deutsches Pat. 1.040.527.

30. J.H.Perry, CEH, 3rd Ed., p. 166,167.
31. Idem, p. 634.
32. J.Timmermans, Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds, part II, Amsterdam, 1965, p.211.
33. J.H.Perry, CEH, 3rd Ed., p. 374, fig 20.
34. Idem, p.372, 373.
35. Idem, p. 179.
36. Idem, p. 204.
37. Idem, p. 147.
38. Idem, p. 238, 239.
39. Idem, p. 242.
40. D.M.Himmelblau, Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering, Englewood Cliffs, N.J., 2nd Ed., 1967.
41. P.M.Lombaers & D.P.G.van Galen Last, Chemische Werktuigen T, deel I, Delft, 1964, p. 40, 41.
42. JANAF Thermochemical Tables, Nat. Stand. Ref. Data System NBS 37, 1971.
43. M.Kh. & M.L.Karapet'yants, Thermodynamic Constants of Inorganic and Organic Compounds, Ann Arbour 1970.
44. R.J.Cherkasova et. al., Russ.J.Phys.Chem., 48 (1974), p. 143 (Eng.).
45. R.W.Gallant, Hydrocarbon Processing, 48 (1969), p. 156.
46. Shell Data boekje, grafiek D-1, zie appendix 6.
47. VDI-Wasserdampftafeln, 3^e Aufl., Berlin, 1952.
48. H.Kramers, Fysische Transportverschijnselen, Delft, 1961, p. 124.
49. R.Grzeskowiak et. al., J.Chem.Soc., 1960, p. 4728.
50. R.Kunin, Ion Exchange Resins, 2nd Ed., New York, 1958, p. 450.
51. Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 6^e Aufl., band 2⁴, Berlin, 1961, p.201, 203.
52. European Chem.News, Apr.11, 1975.
53. A.G.Montfoort, De Chemische Fabriek, deel II, Delft, 1973, p. 54.
54. Chem.Eng.Progress, 59 (2) Feb. 1963, p. 70.

55. J.H.Perry, CEH, 3rd Ed., p. 182.
56. Idem, p. 234, zie appendix 2.
57. Idem, p. 129.
58. W.R.Kirner & G.H.Richter, J.Am.Chem.Soc., 51 (1939),
p. 2503.
Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 2nd Ed.,
part 5, p. 310.
59. P.J.v.d.Berg & W.A.de Jong, Chemische Reactorkunde,
Delft, 1970, p. VII-7, fig. VII-5a,b.

A 1. De capaciteit van de installatie.

Bij de berekeningen voor het ontwerp van de installatie is uitgegaan van een netto omzetting van tetrahydrofuraan van 100 ton per dag. Bij 8000 werkuren per jaar is dan 33.300 ton THF per jaar nodig. De netto massastroom (2) naar reaktor R4 is 1,157 kg/s THF.

A 2. De druk in reaktor R4.

De druk boven een 28 %gew. oplossing van zoutzuur in water kan berekend worden met de formule:

$$10 \log p(\text{mm}) = A - \frac{B}{T} \quad (\text{lit.30}),$$

waarin $p(\text{mm})$ de partieelspanning van de afzonderlijke componenten in mm Hg is. A en B zijn konstanten, T is de absolute temperatuur. Voor waterdamp zijn A en B resp. 8,97611 en 2395; voor HCl-gas resp. 10,0115 en 2732. Bij 140 °C vindt men voor $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1520 \text{ mm.}$; $p_{\text{HCl}} = 2500 \text{ mm.}$ Indien men de partieelspanning van THF verwaarloost (slechts voor 5% aanwezig) en er rekening mee houdt dat het gevormde 1,4-dichloorbutaan niet met de zoutzuuroplossing mengbaar is en in de reaktor niet tot hetzelfde percentage aanwezig is als in de afgevoerde stroom (8), maar als dunne laag bovenop drijft, is de druk in reaktor R4 : $p_{\text{H}_2\text{O}} + p_{\text{HCl}} = 4020 \text{ mm Hg} = \underline{\underline{\pm 5,5 \text{ ata.}}}$

A 3. De massastromen rond reaktor R4.

Volgens U.S.Patent 2.889.380, example V, levert de kontinu werkende reaktor bij een voeding van 5900 gewichtsdelen THF per uur een hoeveelheid van ongeveer 10.000 gew.d/hr organisch materiaal. Door de molbalans voor THF kloppend te maken vindt men dat dit exakt 9970 gew.d/hr is, waarbij het aanwezige tussenprodukt 4-chloorbutanol (tetramethyleenchloorhydrine, TMC) verwaarloosd is. Stroom (8) bevat dan:

9272	gew.d/hr	(= 93 %)	DCB,
498,5	,,	(= 5 %)	THF,
199,5	,,	(= 2 %)	DDE

en natuurlijk zoutzuuroplossing. In de destillatietoren T7 splitst het DDE zich in TMC, dat doorreageert tot THF en met de hoeveelheid THF uit stroom (8) gerecirculeerd wordt. Voor de berekening wordt hier verondersteld dat 50 % van het

aanwezige DDE in T7 afgebroken wordt. Daarbij wordt:

$$\frac{199,5 \times 0,50}{M_{\text{DDE}}} \times 2 \times M_{\text{THF}} = \frac{199,5}{199} \times 72 = 72 \text{ gew.d/hr THF}$$

gevormd. Totaal wordt $498,5 + 72 = 570,5$ gew.d/hr THF gerecirculeerd. Definiëert men nu de reaktorkonversie:

$$C(\text{THF})_{\text{Re}} = \frac{\text{bruto invoer THF} - \text{totale recycle THF}}{\text{bruto invoer THF}},$$

dan heeft deze de waarde:

$$C(\text{THF})_{\text{Re}} = \frac{5900 - 570,5}{5900} = \frac{5329,5}{5900} = 0,9033.$$

De netto toevoer van $5329,5$ gew.d/hr THF is gelijk aan $1,157$ kg/s, zodat:

$$1 \text{ gew.d/hr} = \frac{1,157}{5329,5} \text{ kg/s} = 0,2171 \cdot 10^{-3} \text{ kg/s}.$$

De totale recycle van THF, stroom (3), is:

$$570,5 \times 0,2171 \cdot 10^{-3} = 0,124 \text{ kg/s}.$$

Deze stroom bevat ook nog een hoeveelheid water, daar THF met water een azeotroop vormt bij destillatie (lit.11). Er is 5 %gew. water aanwezig, d.i. $0,007$ kg/s.

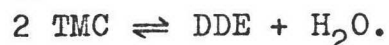
De afvoer van organische stoffen uit R4 is nu te berekenen:

$$\begin{aligned} \text{DCB: } & 9272 \text{ gew.d/hr} = 2,014 \text{ kg/s} = 0,01586 \text{ kmol/s;} \\ \text{THF: } & 498,5 \quad ,, = 0,108 \quad ,, = 0,00150 \quad ,, ; \\ \text{DDE: } & 199,5 \quad ,, = 0,043 \quad ,, = 0,000215 \quad ,, . \end{aligned}$$

Er wordt bij de reacties HCl verbruikt en water gevormd. De vereenvoudigde reactievergelijkingen zijn:



met bijproductvorming volgens:



Per mol gevormd DCB wordt één mol THF en twee mol HCl verbruikt en één mol water gevormd. Voor de vorming van DCB is nodig: $0,01586$ kmol/s THF, $2 \times 0,01586 = 0,03172$ kmol/s HCl, terwijl $0,01586$ kmol/s water ontstaat.

Per mol gevormd DDE wordt twee mol THF en twee mol HCl verbruikt en één mol water gevormd. Hiervoor is nu nodig: $2 \times 0,000215 = 0,00043$ kmol/s THF, eveneens $0,00043$ kmol/s HCl, terwijl $0,000215$ kmol/s water ontstaat.

In totaal wordt $0,01586 + 0,000215 = 0,016075$ kmol/s water gevormd, d.i. $0,290$ kg/s. Dit water wordt via stroom (7) en stroom (8) afgevoerd. Eerst wordt nu de afvoer via stroom (7) berekend.

Voor deze berekening worden de kleine hoeveelheden THF en DCB die via de gasaflaat de reaktor verlaten verwaarloosd. Deze zouden op de voor stroom (8) gegeven waarden in mindering moeten worden gebracht. Uiteindelijk komen beide stromen in de destillatietoren T7 terecht. Er gaat dus geen THF en DCB verloren door deze verwaarlozing.

De massa van stroom (7) wordt in het patent gerelateerd aan de massa van het toegevoerde HCl-gas. 3 tot 5 %gew. daarvan wordt afgelaten. Verder blijkt uit het patent, dat bij een toevoer van 5900 gew.d/hr THF een HCl-toevoer nodig is van ongeveer 5910 gew.d/hr. Daar de THF-stroom in totaal, (2) en (3) samen, gelijk is aan $1,157 + 0,124 = 1,281$ kg/s, mag men de HCl-toevoer hier op 1,3 kg/s stellen. Deze toevoer wordt later nauwkeuriger berekend. Stelt men de massa van stroom (7) op 4 %gew. dan verlaat 0,052 kg/s gas de reaktor. In bijlage A 2 is berekend dat $p_{H_2O} = 1520$ mm en $p_{HCl} = 2500$ mm.

De verhouding van deze partiëlespanningen geeft ook de verhouding van het aantal molen van beide stoffen in het mengsel. De hoeveelheid waterdamp is :

$$0,052 \times \frac{1520 \times 18}{1520 \times 18 + 2500 \times 36,5} = 0,012 \text{ kg/s,}$$

zodat $0,052 - 0,012 = 0,040$ kg/s HCl-gas in (7) aanwezig is.

Via stroom (8) wordt nu afgevoerd aan water:

$$\begin{aligned} &+ 0,290 \text{ (bij de reactie geproduceerd)} \\ &+ 0,007 \text{ (in THF-recycle, stroom (3))} \\ &\underline{- 0,012 \text{ (via gasaflaat)}} \\ &0,285 \text{ kg/s.} \end{aligned}$$

Om deze waterstroom om te zetten in een oplossing van 27 %gew. HCl in water is nodig:

$$\frac{0,285}{73} \times 27 = 0,105 \text{ kg/s HCl.}$$

De totale HCl-toevoer is nu:

$$\begin{aligned} &0,03172 + 0,00043 \text{ kmol/s (vorming resp. DCB en DDE)} = \\ &= 1,174 \text{ kg/s} \\ &+ 0,105 \text{ ,, (voor gevormd water)} \\ &+ \underline{0,040} \text{ ,, (via gasaflaat)} \\ &1,319 \text{ kg/s totaal aan HCl in stroom (1).} \end{aligned}$$

De massabalans voor reaktor R4 is nu:

<u>Invoer:</u>		<u>Uitvoer:</u>	
THF	1,281 kg/s	THF	0,108 kg/s
HCl	1,319 ,,	DCB	2,014 ,,
H ₂ O	<u>0,007 ,,</u>	DDE	0,043 ,,
Totaal	2,607 kg/s	HCl	0,145 ,,
		H ₂ O	<u>0,297 ,,</u>
		Totaal	2,607 kg/s

A 4. De massastromen rond destillatiekolom T7.

De uitvoer van reaktor R4 gaat in totaal naar de destillatiekolom T7, maar de stromen (7) en (8) komen daar niet op dezelfde plaats binnen.

In T7 ontleedt de helft van het DDE, d.i.:

$$\frac{0,043 \times 0,50}{199} = 0,000108 \text{ kmol/s DDE.}$$

Hiervoor is nodig $0,000108 \text{ kmol/s H}_2\text{O} = 0,002 \text{ kg/s}$.

Er komt bij vrij $2 \times 0,000108 \text{ kmol/s THF} = 0,016 \text{ kg/s}$ en

$2 \times 0,000108 \text{ kmol/s HCl} = 0,008 \text{ kg/s}$.

T7 dient zó uitgevoerd te worden dat:

ten eerste alle THF via de top de kolom verlaat en

ten tweede via de bodem een van DCB te scheiden HCl-oplossing de kolom verlaat.

Bij het voldoen aan de eerste eis moet men er rekening mee houden dat THF met water een azeotroop vormt met 5 %gew. water bij een minimum-kookpunt van 64 °C (lit.11). HCl vormt met water eveneens een azeotroop, bevattend 11,1 %mol HCl, d.i. 20 %gew. HCl, met een maximum-kookpunt van 110 °C (lit.31). Omdat een 20 %gew. HCl-oplossing in water bij 110 °C juist dezelfde dichtheid heeft als DCB (zie Appendix 1), wordt niet van 27 %gew. naar de samenstelling van de azeotroop gedestilleerd, maar een bodemprodukt met 24 %gew. HCl gekozen.

In bijlage A 3 is stroom (3) reeds berekend. Deze bevat naast 0,124 kg/s THF nog 0,007 kg/s water. Laat men de recirculerende stromen (10) en (13) buiten beschouwing, en veronderstelt men volledige wederzijdse onoplosbaarheid van water en DCB, dan is stroom (15) de afvoer van organisch-en stroom (17) de netto afvoer van anorganisch materiaal uit kolom T7.

Via stroom (17) wordt nu afgevoerd aan water:

$$\begin{array}{r} + 0,297 \text{ kg/s (totale invoer in T7)} \\ - 0,002 \text{ ,, (verbruik bij splitsing van DDE)} \\ - 0,007 \text{ ,, (afvoer via top van T7)} \\ \hline 0,288 \text{ kg/s.} \end{array}$$

Deze hoeveelheid water wordt als 24 %gew. HCl-oplossing afgevoerd en stroom (17) bevat dus tevens:

$$0,288 \times \frac{24}{76} = 0,091 \text{ kg/s HCl.}$$

Alle nu resterende HCl ten bedrage van:

$$\begin{array}{r} + 0,145 \text{ kg/s (totale invoer in T7)} \\ + 0,008 \text{ ,, (gevormd bij splitsing van DDE)} \\ - 0,091 \text{ ,, (netto afvoer via bodem van T7)} \\ \hline 0,062 \text{ kg/s,} \end{array}$$

verlaat de kolom via de top, stroom (14). Hierbij wordt aangenomen dat geen HCl in stroom (3) oplost.

Stroom (15) heeft als samenstelling 2,014 kg/s DCB en 0,021 kg/s DDE, waarbij eventueel in deze stroom oplossend HCl voor de massabalans buiten beschouwing blijft.

A 5. De separator S8.

In de separator S8 wordt de 24 %gew.-oplossing van HCl gescheiden van de organische fase DCB (waarin 1 %gew. DDE opgelost is, de invloed hiervan wordt verder verwaarloosd). De verdamper H6 brengt de recirculerende HCl-oplossing op kooktemperatuur. Een gedeelte gaat in dampvorm over. Het kookpunt is 106 °C (lit.12, een oplossing met 14 %mol HCl, d.i. 24,8 %gew. heeft een kookpunt van 105,2 °C), wat ook de bodemtemperatuur van T7 is.

De dichtheden van de beide fasen bij 106 °C worden uit de grafiek in appendix 1 afgeleid. Voor DCB:

$$\frac{1}{\rho} = 0,951 \cdot 10^{-3}, \rho_{\text{DCB}} = 1052 \text{ kg/m}^3,$$

voor de 24 %gew. HCl-oplossing:

$$\frac{1}{\rho} = 0,932 \cdot 10^{-3}, \rho_{\text{opl}} = 1073 \text{ kg/m}^3.$$

Het minimaal noodzakelijke grondoppervlak van een separator is:

$$A = \frac{\phi_v}{v_s} \quad (\text{lit.13}),$$

waarin ϕ_v de volumestroom van één der fasen in de doorstroomrichting is en v_s de stijg- of daalsnelheid van een druppel van de andere fase in die eerste fase. Voor v_s geldt:

$$v_s = \frac{D^2 \cdot g \cdot \Delta\rho}{18\eta} \quad (\text{lit.14}),$$

waarin D de diameter van de kleinste nog af te scheiden druppeltjes van de gedispergeerde fase, $\Delta\rho$ het verschil in dichtheid en η de viskositeit van de continue fase is.

Allereerst wordt nu nagegaan of de stijgsnelheid van druppeltjes DCB of de daalsnelheid van druppeltjes van de waterige fase, beide met diameter D, bepalend is voor A. Daartoe worden beide berekend, met voor D de waarde 0,1 mm. De invloed van andere druppeltjes wordt verwaarloosd.

$$\Delta\rho = \rho_{opl} - \rho_{DCB} = 1073 - 1052 = 21 \text{ kg/m}^3.$$

Bij 20°C is de viskositeit η van DCB: $1,43 \cdot 10^{-3} \text{ Ns/m}^2$ (lit.32), met behulp van de gegeneraliseerde viskositeitskurve (lit.33) kan men de waarde bij 106 °C op $0,4 \cdot 10^{-3} \text{ Ns/m}^2$ schatten. Voor de zoutzuuroplossing wordt deze waarde (lit.34) bij 106 °C op $0,7 \cdot 10^{-3} \text{ Ns/m}^2$ geschat. ϕ_v vindt men uit ϕ_m .

Voor A geldt nu:

$$A_{DCB} = \frac{\phi_{m,opl}}{\rho_{opl}} \cdot \frac{18 \cdot \eta_{opl}}{\Delta\rho \cdot g \cdot D^2}; \quad A_{opl} = \frac{\phi_{m,DCB}}{\rho_{DCB}} \cdot \frac{18 \cdot \eta_{DCB}}{\Delta\rho \cdot g \cdot D^2},$$

waarin A_{DCB} betrokken is op stijgende DCB-druppeltjes en A_{opl} op dalende druppeltjes van de zoutzuuroplossing.

De grootte van de recirculerende stroom (13) is niet berekend. Daarom wordt A_{DCB} berekend voor het geval dat geen HCl-oplossing recirculeert. Men vindt:

$$A_{DCB} = \frac{0,379}{1073} \cdot \frac{18 \cdot 0,7 \cdot 10^{-3}}{21 \cdot 9,81 \cdot 1 \cdot 10^{-8}} = 2,2 \text{ m}^2,$$

$$A_{opl} = \frac{2,035}{1052} \cdot \frac{18 \cdot 0,4 \cdot 10^{-3}}{21 \cdot 9,81 \cdot 1 \cdot 10^{-8}} = 6,7 \text{ m}^2.$$

De dalende druppeltjes van de HCl-oplossing zijn dus bepalend voor het minimaal noodzakelijke grondoppervlak van de separator. Stroom (13) mag tot twee maal de waarde van stroom (17) zijn vóór DCB-druppeltjes bepalend zijn voor A.

In verband met instroomverschijnselen (bovenstaande berekeningen gelden alleen in het laminaire stromingsgebied) en het feit dat druppeltjes elkaar hinderen lijkt een grondoppervlak van 10 m^2 voor de separator redelijk.

A 6. Het volume van de reaktor R4.

Volgens U.S.Patent 2.889.380, example V, wordt de reaktor gevuld met 10.000 gewichtsdelen 27 %gew. zoutzuuroplossing. In bijlage A 3 is berekend dat $1 \text{ gew.d/hr} = 0,2171 \cdot 10^{-3} \text{ kg/s}$, waaruit volgt:

$1 \text{ gew.d/hr} = 3600 \times 0,2171 \cdot 10^{-3} \text{ kg/hr} = 0,7816 \text{ kg/hr}$,
zodat:

$$1 \text{ gew.d} = 0,7816 \text{ kg.}$$

De reaktor wordt dus gevuld met 7816 kg HCl-oplossing.

De overloop van de reaktor wordt nu zó aangebracht dat deze nog juist geen vloeistof doorlaat als de zoutzuuroplossing op $140 \text{ }^{\circ}\text{C}$ gebracht wordt en daardoor uitzet. Dit kan ook met behulp van een niveauregelaar bereikt worden.

De dichtheid van de oplossing wordt m.b.v. (lit.35) geschat op $1,07 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, zodat het door vloeistof ingenomen deel van de reaktor een volume heeft van:

$$V_{R4, v1} = \frac{7816}{1070} = 7,3 \text{ m}^3.$$

Het totale volume van de reaktor moet, om vloeistofafvoer door de gasaflaat te voorkomen, 8 á 9 m^3 zijn.

A 7. Het oplossen van HCl-gas in water.

Indien men niet zoals in bijlage A 6 hierboven van HCl-oplossing uitgaat, maar van water van $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$, dan kan men door inleiden van HCl-gas de zo gevormde oplossing op de vereiste temperatuur van $120 \text{ }^{\circ}\text{C}$ brengen (bij die temperatuur wordt de THF-invoer op gang gebracht).

De oploswarmte van HCl is: $-64 \cdot 10^6 \text{ J/kmol HCl}$, wanneer men oplost tot 27 %gew. oplossing, (lit.40). Per 100 kg gevormde oplossing ontstaat een hoeveelheid warmte van:

$$\frac{27}{36,5} \times 64 \cdot 10^6 = 47 \cdot 10^6 \text{ J} = 47 \cdot 10^3 \text{ kJ.}$$

Hiermee kan, bij een $\overline{c_p} = 2,93 \text{ kJ/kg}^{\circ}\text{C}$ (zie appendix 2) van de oplossing een temperatuurstijging van:

$$\Delta T = \frac{Q}{M \cdot \overline{c_p}} = \frac{47 \cdot 10^3}{100 \times 2,93} = 160 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

bereikt worden. De oploswarmte is ruimschoots voldoende voor het opwarmen van water van $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ tot de vereiste temperatuur.

A 8. Het vermogen van kompressor P2.

Stroom (1), een stroom van 1,319 kg/s HCl-gas van 25 °C met een druk van 1 ata wordt door kompressor P2 op een druk van 5,5 ata gebracht. Het daarvoor benodigde effectieve pompvermogen is bij isentrope kompressie:

$$P_e = \dot{\phi}_m \cdot \Delta h \quad (\text{lit.41}),$$

waarin Δh het enthalpieverschil per kg tussen begin- en eindtoestand is. Δh kan berekend worden door afzonderlijk de druk en de temperatuur te veranderen en de aldus gevonden enthalpieveranderingen te sommeren.

De eindtemperatuur van het gas bij isentrope kompressie is te vinden uit:

$$\frac{T}{p}^{\kappa} = \text{konstant}, \text{ met } \kappa = \frac{c_p}{c_v} = 1,4 \text{ (2-atomig gas)(lit.41)}.$$

Bij invullen vindt men $T_{\text{eind}} = 212 \text{ }^\circ\text{C}$, zodat $\Delta T = 187 \text{ }^\circ\text{C}$.

De enthalpieverandering bij konstante druk Δh_p is:

$$\Delta h_p = \overline{c}_p \cdot \Delta T,$$

waarin \overline{c}_p de waarde 6,98 cal/mol °C heeft (lit.42).

Δh_p wordt nu:

$$\Delta h_p = \frac{6,98}{36,5} \times 4,186 \times 187 = 149 \text{ kJ/kg}.$$

Voor een ideaal gas is de enthalpieverandering bij konstante temperatuur Δh_T gelijk aan nul als de druk verandert. Enthalpiekorrekties voor reële gassen worden gegeven in (lit.43) als functie van de gereduceerde temperatuur en druk. Voor HCl-gas is de kritische druk $p_k = 81,6 \text{ ata}$ en de kritische temperatuur $T_k = 324 \text{ K}$ (lit.36). Komprimeren we nu HCl-gas bij 212 °C van 1 ata naar 5,5 ata dan geldt:

$$T_r = \frac{T}{T_k} = \frac{485}{324} = 1,5$$

$$p_r, 1 \text{ ata} = \frac{p}{p_k} = \frac{1}{81,6} = 0,012; \quad p_r, 5,5 \text{ ata} = \frac{5,5}{81,6} = 0,068.$$

De correctie voor niet-ideaal gedrag van het HCl-gas blijkt bij beide drukken te verwaarlozen, zodat $\Delta h = \Delta h_p$.

Het effectieve vermogen van de kompressor is:

$$P_e = \dot{\phi}_m \cdot \Delta h = 1,319 \times 149 = 196 \text{ kJ/s} = 196 \text{ kW}.$$

A 9. Het vermogen van de pompen P1 en P3.

Voor het benodigde effectieve pompvermogen van een vloeistofpomp geldt als de stromingsweerstand in de pijpleiding klein is t.o.v. de drukverhoging:

$$P_e = \phi_m \times \left(\frac{\Delta p}{\rho} + g\Delta z \right) \quad (\text{lit.41}),$$

waarin Δz de opvoerhoogte is. De temperatuurstijging van de vloeistof als gevolg van de wrijving wordt verwaarloosd.

Indien $\Delta z = 0$ dan is het vermogen van pomp P3:

$$P_e = 1,157 \times \frac{4,5 \times 1,013 \cdot 10^5}{888} = 595 \text{ W}$$

(de dichtheid van THF, $\rho = 888 \text{ kg/m}^3$, lit.37)

Per meter opvoerhoogte moet P_e vergroot worden met:

$$\phi_m \times g \times 1 = 1,157 \times 9,81 = 11,3 \text{ W.}$$

Voor de recirculatiepomp P1 is P_e bij $\Delta z = 0$:

$$P_e = 0,131 \times \frac{4,5 \times 1,013 \cdot 10^5}{894} = 67 \text{ W}$$

(de dichtheid van THF met 5 %gew. water is 894 kg/m^3).

Per meter opvoerhoogte moet P_e vergroot worden met:

$$\phi_m \times g \times 1 = 0,131 \times 9,81 = 1,3 \text{ W.}$$

A 10. Selektiviteit en rendement van de DCB-bereiding.

In bijlage A 3 is de reaktorkonversie $C(\text{THF})_{\text{Re}}$ berekend. De proceskonversie van het eerste deel van de installatie $C(\text{THF})_{\text{Pr}}$ heeft de waarde 1 omdat alle THF zonder verlies gerecirculeerd kan worden. De selektiviteit $S(\text{THF}, \text{DCB})_{\text{Pr}}$

is de fraktie van het gewenste reactieproduct,

$$S(\text{THF}, \text{DCB})_{\text{Pr}} = \frac{\text{molen omgezet THF}}{\text{molen gevormd DCB}} = \frac{1,157 \times 127}{72 \times 2,014} = 0,987.$$

Het rendement $R(\text{THF}, \text{DCB})_{\text{Pr}}$ is het produkt van de proceskonversie en de selektiviteit:

$$\begin{aligned} R(\text{THF}, \text{DCB})_{\text{Pr}} &= C(\text{THF})_{\text{Pr}} \times S(\text{THF}, \text{DCB})_{\text{Pr}} = \\ &= 1 \times 0,987 = \underline{\underline{0,987}} \end{aligned}$$

B 1. De reaktiewarmte van de DCB-vorming.

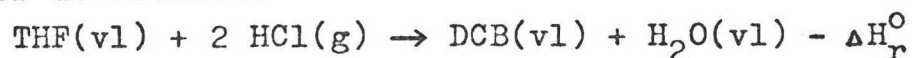
De reaktiewarmte van de reactie:



onder standaardkondities, 25 °C en 1 ata, kan men berekenen uit de standaardvormingsenthalpieën ΔH_f° van de aan de reactie deelnemende stoffen. Deze zijn:

stof	fase	ΔH_f° (kcal/mol)	lit.bron
THF	vl.	-51,1	(lit.43)
HCl	g.	-22,06	(lit.38)
DCB	vl.	-54,84	(lit.44)
H ₂ O	vl.	-68,32	(lit.38)

Voor de reactie:



vindt men aldus:

$$\Delta H_r^\circ = +51,1 + 2 \times 22,06 - 54,84 - 68,32 = - 27,94 \frac{\text{kcal}}{\text{molTHF}}$$

B 2. De warmtebalans van reaktor R4.

Om de reaktor R4 op een temperatuur van 140 °C te houden moet een hoeveelheid warmte per tijdseenheid (warmtestroom) ϕ_w aan de reaktor toegevoerd of onttrokken worden. Deze warmtestroom is positief van teken als warmte aan de reaktor toegevoerd wordt.

De reactie wordt geacht bij 25 °C en 1 ata plaats te vinden; dit is het nulniveau voor de enthalpieinhoud in de warmtebalansen en de standaardkonditie voor de reactie. De ingaande stromen worden tot deze druk en temperatuur afgekoeld en de uitgaande stromen worden van deze druk en temperatuur op 140 °C en 5,5 ata gebracht.

Voor het opstellen van de warmtebalans van de reaktor wordt de vorming van het tussenprodukt 4-chloorbutanol verwaarloosd. De vorming van het bijprodukt DDE wordt verondersteld dezelfde reaktiewarmte te hebben per mol omgezet THF als de vorming van DCB, terwijl de soortelijke warmte van DDE gelijk gesteld wordt aan die van DCB.

De warmtebalans van de reaktor R4 wordt opgesplitst in een tiental termen welke nu achtereenvolgens berekend worden.

1^e) Het afkoelen van THF in de recirculatiestroom (4).

De warmtestroom $\phi_{w,1}$ is:

$$\phi_{w,1} = c_p \cdot \phi_m \cdot \Delta T,$$

waarin $c_p = 0,43 \text{ kcal}/(\text{kg } ^\circ\text{C})$ (lit.45), $\phi_m = 0,124 \text{ kg/s}$ en $\Delta T = 15 \text{ }^\circ\text{C}$, zodat:

$$\phi_{w,1} = 0,43 \times 4,186 \times 0,124 \times 15 = - 3,3479 \text{ kJ/s.}$$

2^e) Het afkoelen van H₂O in de recirculatiestroom (4).

Nu is $c_p = 1 \text{ kcal}/(\text{kg } ^\circ\text{C})$, $\phi_m = 0,007 \text{ kg/s}$ en $\Delta T = 15 \text{ }^\circ\text{C}$:

$$\phi_{w,2} = 1 \times 4,186 \times 0,007 \times 15 = -0,4395 \text{ kJ/s.}$$

3^e) Het afkoelen van de HCl-invoer stroom (5).

Hiervoor geldt: $c_p = 6,964 \text{ cal}/(\text{mol } ^\circ\text{C})$ bij $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (lit.42), $\phi_m = 1,319 \text{ kg/s}$ en $\Delta T = 15 \text{ }^\circ\text{C}$. De warmtestroom is:

$$\phi_{w,3} = \frac{6,964}{36,5} \times 4,186 \times 1,319 \times 15 = - 15,7358 \text{ kJ/s.}$$

4^e) Het opwarmen van THF dat niet reageert.

In stroom (8) bevindt zich $\phi_m = 0,108 \text{ kg/s}$ THF; opwarmen van $25 \text{ }^\circ\text{C}$ naar $140 \text{ }^\circ\text{C}$ ($\Delta T = 115 \text{ }^\circ\text{C}$) met $\overline{c_p} = 0,455 \text{ kcal}/(\text{kg } ^\circ\text{C})$ (lit.45) vereist:

$$\phi_{w,4} = 0,455 \times 4,186 \times 0,108 \times 115 = + 23,8464 \text{ kJ/s.}$$

5^e) Het reageren van THF.

De invoer van THF is $1,157 + 0,124 = 1,281 \text{ kg/s}$ waarvan $0,108 \text{ kg/s}$ niet reageert, zodat $\phi_{m,r} (= \phi_{m,in} - \phi_{m,uit}) = 1,281 - 0,108 = 1,173 \text{ kg/s}$. $\Delta H_r^\circ = - 27,94 \text{ kcal}/(\text{mol THF})$.

Bij de reactie komt een warmtestroom vrij, groot:

$$\phi_{w,5} = \frac{1,173}{72} \times (- 27,94) \times 4,186 = - 1906,71 \text{ kJ/s.}$$

6^e) Het opwarmen van DCB en DDE.

In stroom (8) bevindt zich $2,014 \text{ kg/s}$ DCB en $0,043 \text{ kg/s}$ DDE zodat $\phi_m = 2,057 \text{ kg/s}$. Over het temperatuurtraject met $\Delta T = 115 \text{ }^\circ\text{C}$ van $25 \text{ }^\circ\text{C}$ naar $140 \text{ }^\circ\text{C}$ is $\overline{c_p} = 0,385 \text{ kcal}/(\text{kg } ^\circ\text{C})$, (lit.46).

Er is nodig:

$$\phi_{w,6} = 0,385 \times 4,186 \times 2,057 \times 115 = + 365,510 \text{ kJ/s.}$$

7^e) Het opwarmen en verdampen van H₂O dat via de gasuitlaat, stroom (7), de reaktor verlaat.

Het enthalpieverschil van waterdamp van 140°C en 5,5 ata en vloeibaar water van 25 °C en 1 ata $\Delta h = 627 \text{ kcal/kg}$, (lit.47). $\phi_m = 0,012 \text{ kg/s}$. Hierdoor wordt afgevoerd:

$$\phi_{w,7} = \Delta h \times \phi_m = 627 \times 4,186 \times 0,012 = + 31,495 \text{ kJ/s.}$$

8^e) Het oplossen van HCl-gas in gevormd water tot 27 %gew. oplossing.

Een stroom HCl-gas van 0,105 kg/s lost op in een waterstroom van 0,285 kg/s (zie bijlage A 3). De oploswarmte $\Delta H_{opl} = - 64.10^6 \text{ J/kmol HCl}$ (lit.40). Nu is:

$$\begin{aligned} \phi_{w,8} &= \Delta H_{opl} \times \phi_{m,HCl} / M_{HCl} = - 64.10^3 \times \frac{0,105}{36,5} = \\ &= - 184,128 \text{ kJ/s.} \end{aligned}$$

9^e) Het verwarmen van de zoutzuuroplossing.

Voor een 27 %gew. HCl-oplossing is $\bar{c}_p = 2,93 \text{ kJ/(kg } ^\circ\text{C)}$ voor het traject van 25 °C tot 140 °C (zie appendix 2) $\phi_m = 0,390 \text{ kg/s}$ en $\Delta T = 115 \text{ } ^\circ\text{C}$, zodat nodig is:

$$\phi_{w,9} = 2,93 \times 0,390 \times 115 = + 131,41 \text{ kJ/s.}$$

10^e) Het verwarmen van HCl-gas dat via de gasaflaat gaat. Een stroom van 0,040 kg/s HCl-gas verlaat in stroom (7) de reaktor. $\bar{C}_p = 6,97 \text{ cal/(mol } ^\circ\text{C)}$ (lit.42) en $\Delta T = 115 \text{ } ^\circ\text{C}$, dus:

$$\phi_{w,10} = 6,97 \times \frac{0,040}{36,5} \times 4,186 \times 115 = + 3,6586 \text{ kJ/s.}$$

De totale warmtestroom $\phi_{w,R4}$ is nu:

$$\begin{aligned} \phi_{w,R4} &= \phi_{w,1} + \phi_{w,2} + \dots + \phi_{w,10} = \\ &= - 3,3479 + 23,8464 + \\ &\quad - 0,4395 + 365,510 + \\ &\quad - 15,7358 + 31,495 + \\ &\quad - 1906,71 + 131,41 + \\ &\quad - 184,128 + 3,6586 = \\ &= - 2110,37 + 555,93 = \underline{\underline{- 1554,44 \text{ kJ/s.}}} \end{aligned}$$

B 3. De koeling van reaktor R4.

In bijlage B 2 is berekend dat aan R4 een warmtestroom van 1554,44 kJ/s onttrokken moet worden om de reaktor op een temperatuur van 140 °C te houden. De reaktor wordt gekoeld met koelwater met inlaattemperatuur 20 °C en maximaal toelaatbare uitlaattemperatuur 40 °C.

Volgens (lit.48) is de warmteoverdrachtscoëfficiënt U voor overdracht van een stromende vloeistof naar een stromende vloeistof bij gebruikmaking van een warmtewisselaar gelijk aan:

$$U = 900 - 2500 \text{ W/(m}^2 \text{ °C)} \text{ voor water} \rightarrow \text{water}$$

$$U = 200 - 1000 \text{ ,, voor water} \rightarrow \text{andere vloeistof}$$

Rekening houdend met de weerstand van een optredende vuillaag met een overdrachtsweerstand van 0,5 m² °C/kW wordt U = 600 W/(m² °C) gesteld. Nu kan m.b.v.:

$$\phi_w = A \cdot \Delta T \cdot U$$

het minimaal benodigde koeloppervlak worden berekend.

De gemiddelde temperatuur van het koelwater is 30 °C, zodat $\Delta T = 110 \text{ °C}$. Nu wordt:

$$A_{\text{minimaal}} = \frac{\phi_w}{\Delta T \cdot U} = \frac{1554 \cdot 10^3}{110 \cdot 600} = \pm 24 \text{ m}^2.$$

Indien de reaktor cilindervormig wordt uitgevoerd en het bodemoppervlak niet gekoeld wordt is bij een vloeistofinhoud van 7,3 m³ (bijlage A 6) de maximale diameter van de reaktor te bepalen. Dit kan door het zijoppervlak en de hoogte van het door vloeistof ingenomen deel van de reaktor als functie van de diameter te berekenen. Men vindt:

Diameter D (m)	Zijoppervlak A (m ²)	Hoogte(m)
0,80	36,6	14,60
1,12	25,5	7,30
1,60	18,3	3,65

Het minimaal benodigde oppervlak blijkt bereikt te worden bij:

$$D = \frac{4 \cdot I}{A} = \frac{4 \cdot 7,3}{24} = 1,2 \text{ m.}$$

De hoogte H van het vloeistofniveau is dan:

$$H = \frac{A}{\pi D} = \frac{24}{1,2\pi} = 6,4 \text{ m.}$$

De koelwaterstroom $\phi_{m,koel}$ die van 20 °C tot 40 °C opgewarmd wordt om $\phi_{w,R4}$ af te voeren, kan berekend worden met:

$$\phi_{w,R4} = \phi_{m,koel} \times c_p \times \Delta T,$$

waarin $c_p = 1 \text{ kcal}/(\text{kg } ^\circ\text{C}) = 4,186 \text{ kJ}/(\text{kg } ^\circ\text{C})$. Gevonden wordt:

$$\phi_{m,koel} = \frac{1554,44}{4,186 \times 20} = 18,6 \text{ kg/s.}$$

B 4. De koeling van kompressor P2.

In bijlage A 8 is het effectieve vermogen P_e van de kompressor P2 berekend; $P_e = 196 \text{ kW}$. Bij isentrope compressie wordt het vermogen omgezet in een temperatuurstijging van het gas, in dit geval tot 212 °C, waarbij de invloed van wrijving en andere factoren die het asvermogen van de kompressor groter maken dan 196 kW verwaarloosd is. Om het HCl-gas niet te heet in de reaktor R4 in te voeren wordt na de compressie gekoeld tot 40 °C. Het stromende gas heeft dan t.o.v. het nul-niveau van de warmteinhoud, d.i. 25 °C, een warmteinhoud van 15,74 kJ/s (zie bijlage B 2, 3^e term).

Afgevoerd moet worden een warmtestroom:

$$\phi_{w,P2} = 196 \text{ kW} - 15,74 \text{ kJ/s} = 180,26 \text{ kJ/s.}$$

Hiervoor is nodig een koelwaterstroom $\phi_{m,koel}$:

$$\phi_{m,koel} = \phi_{w,P2} / (c_p \times \Delta T),$$

met $c_p = 1 \text{ kcal}/(\text{kg } ^\circ\text{C}) = 4,186 \text{ kJ}/(\text{kg } ^\circ\text{C})$ en $\Delta T = 20 \text{ } ^\circ\text{C}$.

$$\phi_{m,koel} = \frac{180,26}{4,186 \times 20} = 2,2 \text{ kg/s.}$$

C 1. De massastromen rond reaktor R9.

Voor de berekening van de massastromen rond R9 wordt uitgegaan van de gegevens die kunnen worden ontleend aan U.S.Patent 2.783.268, example III, run 10. Bij een hold up time van 200 minuten vindt een konversie plaats van DCB naar ADN (adiponitril) van 72,8 % met een yield van 94,3 %. De reaktor werkt bij 100 °C en 1 ata.

Stel nu de hoeveelheid DCB die per tijdseenheid de reaktor binnenstroomt op 100 gewichtsdelen per seconde (gew.d/s). Daarvan wordt dan 72,8 gew.d/s omgezet in ADN. Van de rest wordt een deel y_{DCB} omgezet in bijprodukten en een deel x_{DCB} gaat verloren door oplossen in de waterfase bij de scheiding in de separator S13. Men vindt y_{DCB} uit:

$$\text{yield} = 0,943 = \frac{72,8}{72,8 + y_{DCB}} ; y_{DCB} = 4,4 \text{ gew.d/s.}$$

Met behulp van het samenstellingsdiagram van DCB, ADN en water, zie appendix 3, wordt nu x_{DCB} geschat. Daartoe is een ruwe berekening van de waterstroom nodig. De vereenvoudigde reactievergelijking is:



zodat per mol DCB 2 mol NaCN nodig is voor de reactie die voor wat run 10 betreft zonder overmaat cyanide uitgevoerd wordt. Per 100 gew.d/s DCB-invoer is nodig:

$$\frac{100}{M_{DCB}} \times 2 \times M_{NaCN} = \frac{100}{127} \times 2 \times 49 \text{ gew.d/s NaCN.}$$

Daar NaCN als 20 %gew. oplossing wordt ingevoerd is de grootte van de waterstroom:

$$\frac{100}{127} \times 2 \times 49 \times 4 = 308 \text{ gew.d/s H}_2\text{O.}$$

Daar de oplosbaarheid van DCB in water 0,5 %gew. is, is:

$$x_{DCB} = 0,005 \times 308 = 1,5 \text{ gew.d/s DCB.}$$

De te recirculeren stroom DCB is nu:

$$\begin{aligned} 100 - 72,8 - y_{DCB} - x_{DCB} &= 100 - 72,8 - 4,4 - 1,5 = \\ &= 21,3 \text{ gew.d/s DCB.} \end{aligned}$$

Aan verse voeding is nodig een stroom:

$$100 - 21,3 = 78,7 \text{ gew.d/s DCB,}$$

gelijk aan de stroom (15) die de separator S8 verlaat en die 2,014 kg/s DCB is. Nu is:

$$78,7 \text{ gew.d/s} = 2,014 \text{ kg/s DCB.}$$

Stroom (18) bevat nu als in de destillatiekolom T17 geen DCB-verliezen optreden:

$$\frac{2,014}{78,7} \times 21,3 = 0,545 \text{ kg/s DCB.}$$

In totaal komt de reaktor binnen:

$$2,014 + 0,545 = 2,559 \text{ kg/s DCB,}$$

hetgeen overeenkomt met 20,15 mol/s DCB.

Stroom (15) bevat ook 0,021 kg/s DDE = 0,106 mol/s DDE, dat eveneens met cyanide reageert tot dicyanodibutylether. Er is dus in totaal nodig:

$$(20,15 + 0,106) \times 2 \text{ mol/s NaCN} = 20,256 \times 2 \times 49 \cdot 10^{-3} = 1,975 \text{ kg/s NaCN.}$$

Teneinde het cyanide als 20 %gew. oplossing in de reaktor te brengen is een waterstroom nodig van:

$$4 \times 1,975 = 7,899 \text{ kg/s H}_2\text{O.}$$

De konversie van DCB naar ADN is 72,8 %. Gevormd wordt:

$$20,15 \times 10^{-3} \times 0,728 \times M_{\text{ADN}} = 20,15 \times 10^{-3} \times 0,728 \times 108 = 1,584 \text{ kg/s ADN,}$$

waarbij voor de berekening is aangenomen, dat geen tussenprodukt δ -chloorvaleronitril de reaktor verlaat.

Voor de bij de reactie optredende vorming van bijprodukten wordt verbruikt:

$$y_{\text{DCB}} \times \frac{2,559}{100} = 0,113 \text{ kg/s DCB } (y_{\text{DCB}} = 4,4; \text{ zie vorige blz})$$

Daar niets bekend is over deze bijprodukten wordt de massastroom hiervan voor de massabalans op 0,113 kg/s gesteld.

Door oplossen in separator S13 gaat verloren:

$$x_{\text{DCB}} \times \frac{2,559}{100} = 1,5 \times \frac{2,559}{100} = 0,038 \text{ kg/s DCB}$$

Er wordt per seconde omgezet van het cyanide:

$$(\phi_{\text{mol,DDE}} + \phi_{\text{mol,DCB}} \times 0,728) \times 2 \times 49 =$$

$$(0,106 + 20,15 \times 0,728) \times 2 \times 49 = 1,448 \text{ kg/s NaCN,}$$

waarbij aangenomen is dat alle DDE omgezet wordt in dicyanodibutylether. Er resteert een cyanidestroom:

$$1,975 - 1,448 = 0,527 \text{ kg/s.}$$

Er ontstaat aan NaCl:

$$(0,106 + 20,15 \times 0,728) \times 2 \times 58,5 = 1,729 \text{ kg/s NaCl.}$$

De aanwezige DDE wordt omgezet in dicyanodibutylether met $M = 180$, zodat gevormd wordt:

$$\frac{0,021}{199} \times 180 = 0,019 \text{ kg/s DCDE.}$$

Stroom (18) vormt samen met stroom (15) de stroom (19), die de reaktor binnengaat. Stroom (18) bevat, behalve 0,545 kg/s DCB, al het water dat de destillatiekolom T17 binnenkomt met stroom (25), afkomstig van de separator S13. Tevens is 0,5 %gew. ADN betrokken op de DCB-stroom aanwezig doordat de zuivering in T17 niet compleet is. Er is:

$$0,005 \times 0,545 = 0,003 \text{ kg/s ADN.}$$

Deze stroom verlaat de reaktor samen met het gevormde ADN zodat stroom (21) $1,584 + 0,003 = 1,587$ kg/s ADN bevat.

Ten einde het watergehalte van stroom (18) te bepalen moet via het samenstellingsdiagram van DCB, ADN en H_2O , opgenomen als appendix 3, nagegaan worden wat de exakte samenstelling is van de in S13 gescheiden fasen. De samenstelling van het mengsel wordt gegeven door het punt P. Bij deze beschouwing wordt de aanwezigheid van NaCN, NaCl, DCDE en gevormde bijprodukten in stroom (21) verwaarloosd, daar over de invloed ervan niets bekend is.

Stroom (21) bevat dan:

$$\text{DCB: } 0,583 \text{ kg/s} = 5,8 \text{ \%gew.}$$

$$\text{ADN: } 1,587 \text{ ,,} = 15,7 \text{ ,,}$$

$$\text{H}_2\text{O: } 7,899 \text{ ,,} = 78,5 \text{ ,,}$$

Er ontstaat een waterige fase met samenstelling W en een organische fase met samenstelling O. (De nodenlijn OW is niet aan de literatuur ontleend; de ligging is geschat). De samenstelling van de fasen W en O is in %gew.:

	P:	W:	O:
ADN:	15,7	1,0	68,4
DCB:	5,8	0,5	24,6
H ₂ O:	78,5	98,5	7,0

De gewichtshoeveelheden van de fasen W en O verhouden zich tot elkaar als de lengten van de lijnstukken OP en PW, d.i. als 96 : 26,5 ofwel 3,6 : 1. Stroom (21) is in totaal:

$$0,583 + 1,587 + 7,899 = 10,069 \text{ kg/s,}$$

zodat fase W aan ADN, DCB en water bevat:

$$\frac{3,6}{4,6} \times 10,069 = 7,853 \text{ kg/s}$$

en fase O aan dezelfde stoffen:

$$\frac{1}{4,6} \times 10,069 = 2,216 \text{ kg/s.}$$

De samenstelling in kg/s van beide fasen wordt nu:

fase W

DCB: $0,005 \times 7,853 = 0,038$ kg/s
 ADN: $0,01 \times 7,853 = 0,076$ kg/s
 H_2O : $0,985 \times 7,853 = 7,739$ kg/s

fase O

DCB: $0,246 \times 2,216 = 0,545$ kg/s
 ADN: $0,684 \times 2,216 = 1,511$ kg/s
 H_2O : $0,07 \times 2,216 = 0,160$ kg/s

Stroom (18) bevat dus $0,160$ kg/s H_2O . Om de hoeveelheid water in de reaktor niet te groot te maken, wordt deze stroom in mindering gebracht van stroom (20), de cyanide-oplossing. Deze bevat dan $7,899 - 0,160 = 7,739$ kg/s water. De verhouding van binnenkomend water tot cyanide blijft dan 4 : 1.

C 2. De massabalans van reaktor R9.

Invoer:		Uitvoer (21):	
DCB (15)	2,014 kg/s	DCB	0,583 kg/s = 4,66 %gew.
DDE (15)	0,021 ,,	ADN	1,587 ,, = 12,70 ,,
DCB (18)	0,545 ,,	NaCN	0,527 ,, = 4,24 ,,
NaCN(20)	1,975 ,,	NaCl	1,729 ,, = 13,88 ,,
H_2O (20)	7,739 ,,	H_2O	7,899 ,, = 63,46 ,,
H_2O (18)	0,160 ,,	Teer	0,113 ,, = 0,91 ,,
ADN (18)	0,003 ,,	DCDE	0,019 ,, = 0,15 ,,
Totaal	<u>12,457 kg/s.</u>	Totaal	<u>12,457 kg/s.</u>

C 3. Het volume van de reaktor R9.

Men kan het volume van de reaktor berekenen uit de hold up time van 200 minuten en bovenstaande massabalans. Van de uitvoer van de reaktor is $63,46 + 4,24 + 13,88 = 81,58$ %gew. op te vatten als waterige oplossing van chloride en cyanide met een gehalte van:

$$\frac{4,24 + 13,88}{81,58} = 22 \text{ %gew. zout.}$$

Stellen we de dichtheid van deze waterige oplossing gelijk aan die van een 22 %gew NaCl-oplossing van $100^\circ C$, d.i. 1.117 kg/m^3 (lit.55). ADN heeft bij $85^\circ C$ een soortelijke

massa van $915,7 \text{ kg/m}^3$, (lit.49), bij 100°C wordt deze op 905 kg/m^3 geschat. DCB heeft bij 100°C een dichtheid van 1060 kg/m^3 (appendix 1). Teer en DCDE worden als DCB meege-rekend, waarvan dan $4,66 + 0,91 + 0,15 = 5,72 \%$ gew aanwezig is. De dichtheid van het mengsel vindt men uit:

$$\frac{100}{\rho_{\text{mengsel}}} = \frac{\% \text{ opl.}}{\rho_{\text{opl}}} + \frac{\% \text{ DCB}}{\rho_{\text{DCB}}} + \frac{\% \text{ ADN}}{\rho_{\text{ADN}}},$$

waarin % DCB het gewichtsgehalte van DCB in het mengsel is. Men vindt:

$$\frac{100}{\rho_{\text{mengsel}}} = \frac{81,58}{1117} + \frac{5,72}{1060} + \frac{12,70}{950} = 0,0919$$

en voor de dichtheid:

$$\rho_{\text{mengsel}} = 1,09 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3.$$

De massastroom van $12,457 \text{ kg/s}$ uit de reaktor vereist bij een verblijftijd van 200 minuten een volume van:

$$V_{v1} = \frac{12,457 \cdot 200 \cdot 60}{1,09 \cdot 10^3} = 140 \text{ m}^3,$$

waarbij nog geen rekening gehouden is met de aanwezigheid van de katalysator.

Om een relatie aan te kunnen brengen tussen het reaktor-volume en de gebruikte hoeveelheid katalysator wordt aange-nomen dat de in U.S. Patent 2.783.268, example 3 genoemde runs 6, 9 en 10 in hetzelfde vat uitgevoerd zijn en dat run 6 hetzelfde experiment is als dat, genoemd in U.S. Patent 2.779.781, example 4. Hiervóór pleit, dat een der auteurs aan beide patenten meegewerkt heeft en dat de konversie en opbrengst van beide experimenten exakt gelijk zijn. Er volgt dan uit, dat per 2 liter reaktievolume 674 gram IRA-400 anionenwisselaar als katalysator nodig is. De dichtheid van de katalysator is $1,11 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ (lit.50). Het volume van de reaktor is nu:

$$\begin{aligned} V_{R9} &= V_{v1} + V_{\text{kat}} = 140 + \frac{674}{2 \cdot 1110} \cdot V_{R9} = \\ &= 140 + 0,304 \cdot V_{R9}, \end{aligned}$$

$$V_{R9} = \frac{140}{1 - 0,304} = 201 \text{ m}^3.$$

Voorgesteld wordt het benodigde reaktorvolume over drie parallel te schakelen reaktoren met een volume van 67 m^3 elk te verdelen, met daarbij een vierde reaktor met hetzelfde volume voor regeneratie van de katalysator.

D 1. Berekening van de temperatuur van stroom (19).

Stroom (15) wordt met stroom (18) samengevoegd en als stroom (19) de reaktor ingevoerd. Stroom (15) heeft een $\phi_m = 2,035$ kg/s, bestaat uit DCB met 1 %gew DDE waarvan de $\bar{c}_p = 0,38$ kcal/(kg °C) (lit.46) en heeft een temperatuur van 106 °C. Stroom (18) bestaat uit DCB met 0,5 %gew ADN, waarvan de $\bar{c}_p = 0,38$ kcal/(kg °C) gesteld wordt, een $\phi_m = 0,548$ kg/s en tevens uit water met $\phi_m = 0,160$ kg/s en $\bar{c}_p = 1$ kcal/(kg °C). Bij mengen wordt afgestaan door stroom (15):

$$2,035 \times 0,38 \times (106 - T_e) \text{ kcal/s}$$

en opgenomen door stroom (18):

$$(0,548 \times 0,38)(T_e - 30) + 0,160 \times 1 \times (T_e - 30) \text{ kcal/s,}$$

daar de begintemperatuur van stroom (18) 30 °C is.

T_e wordt nu gevonden door de opgenomen en de afgestane warmtestromen gelijk te stellen; men vindt:

$$T_e = 81 \text{ °C.}$$

D 2. De reaktiewarmte van de ADN-vorming.

De reaktiewarmte van de reactie:



onder standaardcondities, 25 °C en 1 ata, kan men berekenen uit de standaardvormingsenthalpieën ΔH_f° van de aan de reactie deelnemende stoffen. Deze zijn:

stof	fase	ΔH_f° (kcal/mol)	lit.bron
DCB	vl.	- 54,84	(lit.44)
NaCN	vast	- 22,47	(lit.39)
ADN	vl.	+ 19,19	(lit.38)
NaCl	vast	- 98,32	(lit.39)

Voor de reactie:



vindt men dan:

$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= + 54,84 + 2 \times 22,47 + 19,19 + 2 \times (-98,32) = \\ &= - 77,94 \text{ kcal/mol DCB} = -324 \text{ kJ/mol DCB.} \end{aligned}$$

D 3. De warmtebalans van reaktor R9.

Om de reaktor R9 op een temperatuur van 100 °C te houden moet een warmtestroom ϕ_w aan de reaktor toegevoerd worden.

Voor de berekening van ϕ_w worden de ingaande stromen naar 25 °C afgekoeld, vindt de reactie bij 25 °C plaats en wordt de uitgaande stroom tot 100 °C opgewarmd. Voor de druk zijn geen correcties nodig, daar de reactie onder standaarddruk (1 ata) plaats vindt.

Voor het opstellen van de warmtebalans wordt de vorming van het tussenprodukt δ -chloorvaleronitril buiten beschouwing gelaten. De bijprodukten DCDE en teer worden met dezelfde reaktiewarmte per mol DCB gevormd en hebben dezelfde soortelijke warmte als DCB.

De warmtebalans van reaktor R9 wordt opgesplitst in een tiental termen welke nu afzonderlijk berekend worden.

1^e) Het afkoelen van stroom (19).

De warmtestroom $\phi_{w,1}$ is:

$$\phi_{w,1} = c_p \cdot \phi_m \cdot \Delta T,$$

waarin we $\phi_{w,1}$ eenvoudiger vinden door de stromen (15) en (18) waaruit stroom (19) is samengesteld afzonderlijk naar 25 °C af te koelen, gesplitst naar de componenten.

a) Stroom (18), DCB (+ 0,5 %gew. ADN), van 30 °C.

$$\phi_{w,1a} = c_p \cdot \phi_m \cdot \Delta T,$$

met $c_p = 0,34 \text{ kcal}/(\text{kg } ^\circ\text{C})(\text{lit.46})$, $\phi_m = (0,545 + 0,003) \text{ kg/s}$, resp. DCB en ADN, en $\Delta T = 5 \text{ } ^\circ\text{C}$. Nu is:

$$\phi_{w,1a} = 0,34 \times 4,186 \times 0,548 \times 5 = - 3,90 \text{ kJ/s.}$$

b) Stroom (18), water van 30 °C.

Voor water is $c_p = 1 \text{ kcal}/(\text{kg } ^\circ\text{C})$, $\phi_m = 0,160 \text{ kg/s}$ en $\Delta T = 5 \text{ } ^\circ\text{C}$.

$$\phi_{w,1b} = 1 \times 4,186 \times 0,160 \times 5 = - 3,35 \text{ kJ/s.}$$

c) Stroom (15) van 106 °C, DCB en DDE.

$\phi_m = 2,035 \text{ kg/s}$, $\overline{c_p} = 0,38 \text{ kcal}/(\text{kg } ^\circ\text{C})(\text{lit.46})$ en $\Delta T = 81 \text{ } ^\circ\text{C}$.

$$\phi_{w,1c} = 0,38 \times 4,186 \times 2,035 \times 81 = - 262,05 \text{ kJ/s.}$$

Voor het afkoelen van stroom (19) is nu:

$$\begin{aligned} \phi_{w,1} &= \phi_{w,1a} + \phi_{w,1b} + \phi_{w,1c} = - 3,90 - 3,35 - 262,05 = \\ &= - 269,30 \text{ kJ/s.} \end{aligned}$$

N.B. Stroom (20) heeft reeds een temperatuur van 25 °C.

2^e) Het uit de oplossing halen van NaCN.

Toelichting: Bij de berekening van de reaktiewarmte is er van uitgegaan dat de reactie met NaCN in vaste vorm verloopt. Daarom moet hier een warmtestroom onttrokken worden die in absolute waarde gelijk is aan de warmtestroom, nodig om NaCN bij konstante temperatuur op te lossen, maar tegengesteld van teken. Onder punt 10 komt een term voor, waarin de oploswarmte van het niet-omgezette NaCN in rekening gebracht wordt.

$$\phi_{w,2} = \Delta H_{opl} \cdot \phi_m,$$

waarin $\Delta H_{opl} = 1,21 \cdot 10^6$ J/kmol NaCN en $\phi_m = 1,975$ kg/s.

$$\phi_{w,2} = \frac{1,975}{49} \times 1,21 \cdot 10^3 = - 48,77 \text{ kJ/s.}$$

3^e) De reaktiewarmte.

Er wordt $\phi_m = 2,559 - 0,583 = 1,976$ kg/s DCB omgezet met een $\Delta H_R^0 = 324$ kJ/mol DCB (zie bijlage D 2), zodat:

$$\phi_{w,3} = \phi_m \cdot \Delta H_R^0 = \frac{1,976 \cdot 10^3}{127} \times 324 = - 5041,13 \text{ kJ/s.}$$

4^e) Het opwarmen van DCB (+ DCDE en teer).

De massastroom $\phi_m = 0,583 + 0,113 + 0,019 = 0,715$ kg/s heeft een $\bar{c}_p = 0,37$ kcal/(kg °C) en moet 75 °C verwarmd worden.

$$\phi_{w,4} = 0,37 \times 4,186 \times 0,715 \times 75 = + 83,06 \text{ kJ/s.}$$

5^e) Het opwarmen van ADN.

Een stroom ADN met $\phi_m = 1,587$ kg/s en $\bar{c}_p = 0,44$ kcal/(kg °C) (lit.46) moet 75 °C verwarmd worden. Daarvoor is nodig:

$$\phi_{w,5} = 0,44 \times 4,186 \times 1,587 \times 75 = + 219,22 \text{ kJ/s.}$$

6^e) Het verwarmen van vast NaCl dat bij de reactie gevormd is.

NaCl heeft een $C_p = 51,5$ kJ/(kmol °C) (lit.42), $M_{NaCl} = 58,5$

en $\phi_m = 1,729$ kg/s. Nodig:

$$\phi_{w,6} = 1,729 \times (51,5/58,5) \times 75 = + 114,16 \text{ kJ/s.}$$

7^e) Het verwarmen van niet-omgezet vast NaCN.

NaCN heeft een $C_p = 68,5$ kJ/(kmol °C) (lit.42), $M_{NaCN} = 49$

en $\phi_m = 0,527$ kg/s. Er is nodig:

$$\phi_{w,7} = 0,527 \times \frac{68,5}{49} \times 75 = + 55,10 \text{ kJ/s.}$$

8^e) Het verwarmen van water.

Toelichting: Daar de soortelijke warmte van cyanideoplossingen niet bekend is als ook NaCl opgelost is, wordt afzonderlijk vast NaCN, vast NaCl en water tot 100 °C verwarmd, waarna de beide vaste stoffen opgelost worden. De oploswarmten zijn bij 100 °C gelijk gesteld aan de in de literatuur (lit.51) gevonden waarden.

Nodig om een waterstroom van $\phi_m = 7,899 \text{ kg/s}$ 75 °C op te warmen:

$$\phi_{w,8} = 1 \times 4,186 \times 7,899 \times 75 = + 2479,89 \text{ kJ/s.}$$

9^e) Het oplossen van gevormd NaCl.

De oploswarmte $\Delta H_{opl} = 3,89 \cdot 10^6 \text{ J/kmol}$, $\phi_m = 1,729 \text{ kg/s}$.

$$\phi_{w,9} = \frac{1,729}{58,5} \times 3,89 \cdot 10^3 = 114,91 \text{ kJ/s.}$$

10^e) Het oplossen van niet-omgezet NaCN.

De oploswarmte $\Delta H_{opl} = 1,21 \cdot 10^3 \text{ kJ/kmol}$, $\phi_m = 0,527 \text{ kg/s}$.

$$\phi_{w,10} = \frac{0,527}{49} \times 1,21 \cdot 10^3 = + 13,01 \text{ kJ/s.}$$

De totale warmtestroom $\phi_{w,R9}$ wordt nu:

$$\phi_{w,R9} = \phi_{w,1} + \phi_{w,2} + \dots + \phi_{w,10}.$$

We vinden:

$$\begin{array}{r} \phi_{w,R9} = + \quad 83,06 - \quad 269,30 + \\ \quad \quad \quad + \quad 219,22 - \quad 48,77 + \\ \quad \quad \quad + \quad 114,16 - 5041,13 + \\ \quad \quad \quad + \quad 55,10 \quad \quad \quad + \\ \quad \quad \quad + 2479,89 \quad \quad \quad + \\ \quad \quad \quad + \quad 114,91 \quad \quad \quad + \\ \quad \quad \quad + \quad 13,01 \quad \quad \quad = \end{array}$$

$$\phi_{w,R9} = + 3079,35 - 5359,20 = \underline{\underline{- 2279,85 \text{ kJ/s.}}}$$

Om deze warmtestroom af te voeren is een koelwaterstroom $\phi_{m,koel}$ die van 20 tot 40 °C opgewarmd wordt met $c_p = 1 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}^\circ\text{C}}$ nodig van:

$$\phi_{m,koel} = \frac{2279,85}{4,186 \times 20} = 27 \text{ kg/s.}$$

D 4. Het koeloppervlak van de koeler H11.

Koeler H11 is nodig om stroom (21) te kunnen scheiden in waterige- en organische fase, die bij 100 °C volledig mengbaar zijn (zie appendix 4; er is 12,7 %gew. ADN waarvan de aanwezigheid de oplosbaarheid van DCB bevordert). Na afkoelen tot 40 °C ontstaat een mengsel dat uit twee fasen bestaat (zie appendix 3) en in de separator S13 gescheiden wordt.

Gekoeld wordt met koelwater van 20 °C dat maximaal tot 40 °C opgewarmd wordt. De warmteoverdrachtscoëfficiënt U is 600 W/(m² °C) (zie bijlage B 3). Omdat de te koelen stroom en het koelwater dezelfde eindtemperatuur hebben is hier koeling in tegenstroom noodzakelijk. Het minimaal benodigde oppervlak van de koeler vinden we uit:

$$\phi_w = A \times U \times \Delta T_{\log.gem.},$$

waarin:

$$\begin{aligned} \Delta T_{\log.gem.} &= \frac{(T_{(21),in} - T_{koel,uit}) - (T_{(21),uit} - T_{koel,in})}{\ln \frac{T_{(21),in} - T_{koel,uit}}{T_{(21),uit} - T_{koel,in}}} \\ &= \frac{(100 - 40) - (40 - 20)}{\ln \frac{(100 - 40)}{(40 - 20)}} = \frac{40}{\ln 3} = 36 \text{ °C.} \end{aligned}$$

ϕ_w is het verschil in warmteinhoud van de stromen (21) en (22), resp. 3079,35 kJ/s en 232,20 kJ/s, zie warmtebalans in tabelvorm, pag.17 . $\phi_w = 2847,15$ kJ/s. Voor A vindt men:

$$A = \frac{2847,15}{0,6 \times 36} = 132 \text{ m}^2.$$

De minimaal nodige hoeveelheid koelwater kunnen we berekenen met:

$$\phi_w = \phi_{m,koel} \times c_p \times \Delta T,$$

waarin $\phi_w = 2847,15$ kJ/s, $c_p = 1 \text{ kcal / (kg °C)} = 4,186 \frac{\text{kJ}}{\text{kg °C}}$,

en $\Delta T = 20 \text{ °C}$. $\phi_{m,koel}$ wordt:

$$\phi_{m,koel} = \frac{2847,15}{4,186 \times 20} = 34 \text{ kg/s.}$$

Bijlage E

=====

Eenvoudige schatting van de kostprijs van het produkt.

=====

Als model voor de berekening is de volgende formule gebruikt:

$$K_t = k_p P + fI + dL$$

K_t : de kostprijs per ton produkt.

$k_p P$: de variabele kosten per ton produkt, te verdelen in grondstoffen, utilities, katalysator.

I : totale investering per ton produkt.

L : direkte loonkosten per ton produkt.

f d : deze beschrijven kosten zoals afschrijving, onderhoud, indirecte produktiekosten, verzekering, belasting, payroll overheads als functie van de investering en de loonkosten...

$k_p P$ A : Grondstofprijzen. (lit. 52)

THF	66 US cents /lb	\$ 1,45 /kg
NaCN (97 %)	33,3 "	\$ 0,74 /kg
HCl		\$ 0,10 /kg

Kosten voor de verwerking van de afvalstromen worden geschat op \$ 50 per ton.

De kosten per ton ADN aan grondstoffen en afvalstromen wordt dan:.

THF	$\frac{1,157}{1,500} \times 1450$	\$ 1120.
NaCN	$\frac{1,975}{1,500} \times \frac{1}{0,97} \times 740$	\$ 1000.
HCl	$\frac{1,319}{1,500} \times 100$	\$ 88.
Afvalstromen	$\frac{10,790}{1,500} \times 50$	\$ 360.

B : Utilities.

Koelwater : \$ 10. per 1000 m³.

Per ton ADN is + 75 ton koelwater nodig.

De kosten aan koelwater per ton ADN :\$ 0,75

Energiekosten aan stoom en stroom per ton ADN:

bij een verbruik van 1000 kW \$ 4.

C : Katalysatorkosten.

Per kg katalysator kunnen enkele duizenden kilogrammen ADN worden omgezet. We stellen deze factor op 2000.

1 kg katalysator IRA-400 kost \$ 6.

De katalysatorkosten per ton ADN : $\frac{1000}{2000} \times 6 = \$ 3.$

fI De totale investeringskosten zijn geschat met behulp van de methode van Zevnik - Buchanan (lit. 54) Per functionele unit werd de complexity-factor berekend. Als basis voor de kosten per unit zijn de prijzen uit lit. 53 gebruikt. Deze prijzen uit 1971 zijn met behulp van de CE-index (Chemical Plant Cost Index) omgerekend naar de prijzen in 1975.

CE - index 1971 = 132,3

CE - index 1975 = 180

Voor 11 functionele units (inclusief opslag-unit) vinden we dan totaal aan investerings-kosten \$ 15 . 10⁶.

Bij een afschrijving van 20 % per jaar worden dan de kosten per ton ADN : $\frac{15 \cdot 10^6 \cdot 0,20}{43200} = \$ 70.$

dL Voor 4 ploegen van 4 man , en 100% overheadkosten en \$ 20 000. per man per jaar, worden de loonkosten

$4 \times 4 \times 2 \times 20000. = \$ 640 000. \text{ per jaar.}$

Per ton ADN : $\frac{640 000}{43200} = \$ 15.$

De totale kostprijs per ton ADN wordt dus:

Grondstoffen	\$ 2568.
Utilities	\$ 5.
Katalysator	\$ 3.
Investeringskosten	\$ 70.
Loonkosten	\$ 15.

$K_t = \frac{\quad}{\quad} = \$ 2661.$

We zien dus dat de kostprijs hier bijna uitsluitend door de grondstofkosten wordt bepaald.

Ter vergelijking een schatting van de prijs van ADN bereid uit adipinezuur, onder aanname van 67% opbrengst en grondstofkosten =

40% van totale kosten : $\frac{710 \$}{\text{ton } 0,40 \times 0,67} = \$ 2640.$

Bijlage F

Fysische konstanten, per stof opgesplitst.

Tetrahydrofuraan

- kookpunt bij 1 ata 66 °C lit.37
- dichtheid d_4^{20} 888 kg/m³ lit.37.
- vormingsenthalpie ΔH_f^0 - 51,1 kcal/mol lit. 43.
- soortelijke warmte c_p bij 25°C 0,42 cal/g°C lit.45.
- " 140°C 0.49 " "
- THF is bij 1 ata volledig met water mengbaar.
- THF met 5% watermengsel vormt een azeotroop met een kookpunt van 64 °C lit.11.
- M = 72

Zoutzuur (HCl-gas)

- ΔH_f^0 (HCl_{gas}) - 22,06 kcal/mol lit.38.
- oploswarmte in 5,2 mol water (dit geeft een 26,5 %gew oplossing) -64.10⁶. J/kmol lit.40.
- $T_k = 324$ K lit.36.
- $P_k = 81,6$ ata "
- C_p bij 298 K 6,964 cal/ mol lit.42.
- " 400 6,793 " lit.42.
- " 500 7,004 " "
- M = 36,5

ZOUTzuuroplossing

- \bar{c}_p voor 25 tot 140°C is: 2,93.10³ J/kg°C. Appendix 2
- HCl vormt met water een azeotroop.
bij 1 ata is het kookpunt 119°C . 11,1 %mol HCl lit.31.
- ρ appendix 1
- $\eta_{106^\circ C} = 0,7 \cdot 10^{-3}$ Ns/m² lit,34,

water

- ΔH_f^0 vl= -68,32 kcal/mol lit,38.

1,4-Dichloorbutaan.

- ΔH_f^0 = -54,84 kcal/ mol lit,44.
- c_p bij 25°C 0,34 cal/g°C lit.46.
- " 140°C 0,43 " "
- kookpunt 1 ata 155°C lit.49.
- " 0,0263 ata 53°C "

- M = 127
- $\eta_{20^{\circ}\text{C}} = 1,43 \cdot 10^{-3} \text{ Ns/m}^2$. lit.32.
- d_4^{F} zie appendix 1

4-chloorbutanol

- kookpunt $84-85^{\circ}\text{C}$ lit.58.
- $d_4^{20} = 1088,3 \text{ kg/m}^3$ "
- het chloorhydrin splitst bij verhitting in THF en HCl. "

NaCN

- $\Delta H_f^{\circ} = -22,47 \text{ kcal/mol}$ lit.39.
- $c_p = 68,5 \cdot 10^3 \text{ J/kmol}$ lit.42.
- oploswarmte $H_{\text{sol}} = 1,21 \cdot 10^6 \text{ J/kmol}$ lit.51.
- M = 49

NaCl

- $\Delta H_f^{\circ} = -98,23 \text{ kcal/mol}$ lit.39.
- $c_p = 51,5 \cdot 10^3 \text{ J/kmol}^{\circ}\text{C}$ lit.42.
- $H_{\text{sol}} = 3,888 \cdot 10^6 \text{ J/kmol}$ lit.51.
- M = 58,5
- voor een NaCl-oplos. $\rho_{100^{\circ}\text{C}} = 1,117 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ lit.55.

Adiponitril.

- $\Delta H_f^{\circ} = +19,19 \text{ kcal/mol}$ lit.38.
- c_p bij 25°C $0,41 \text{ cal/g}^{\circ}\text{C}$ lit.46.
- " 100°C $0,47$ " "
- kookpunt bij 1 ata 295°C lit.57.
- " $0,0263 \text{ ata}$ 170°C lit. 27 en 28
- $d_4^{20} = 962,3 \text{ kg/m}^3$ lit.49
- $d_4^{85} = 915,7$ " "
- voor de oplosbaarheid in water zie appendix 4
- M = 108

4-Chloorvaleronitril

- kookpunt bij $0,0263 \text{ ata}$ 148°C lit.28.

Amberlite " IRA-400

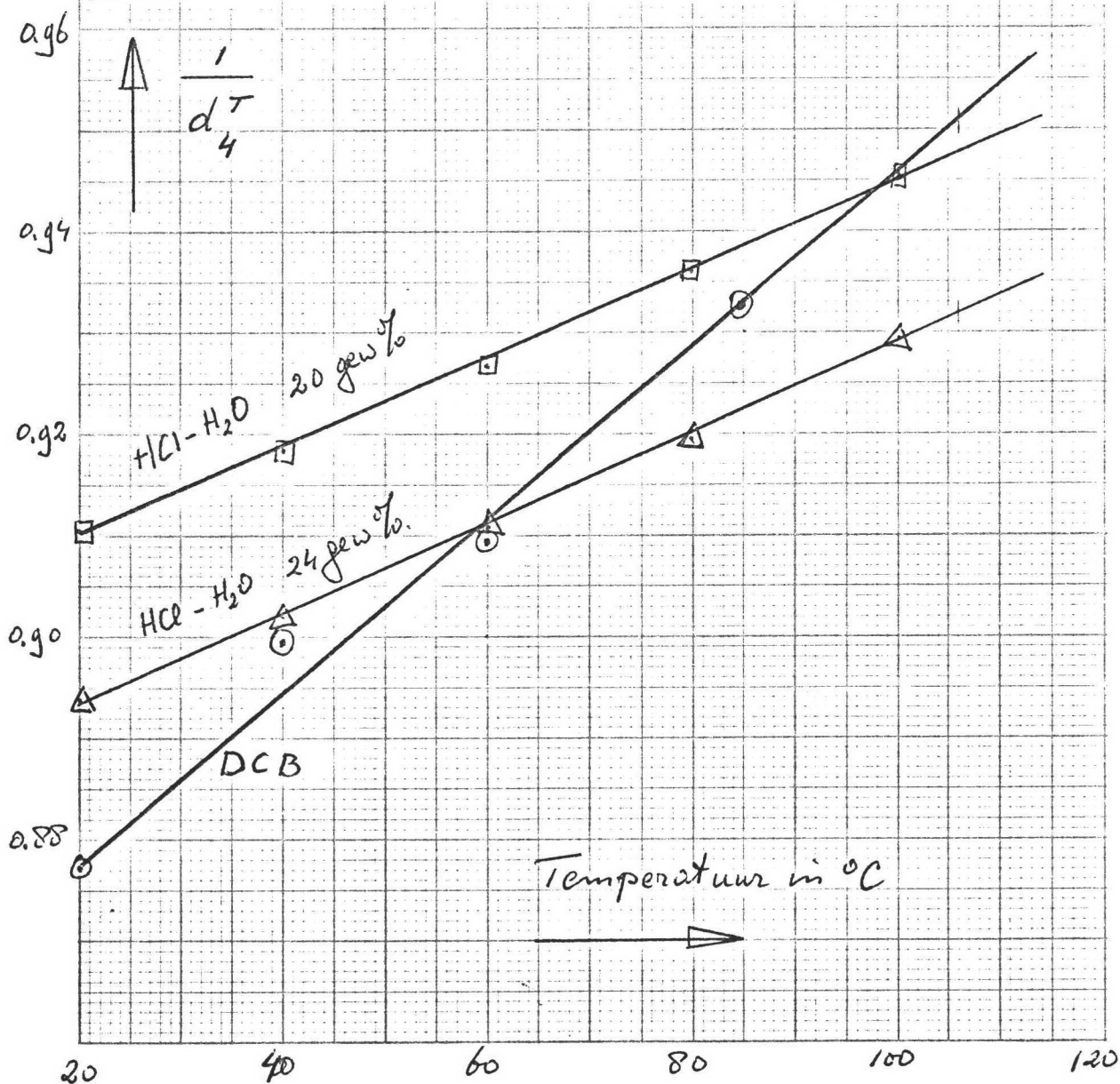
- " - dichtheid in droge vorm 1110 kg/m^3 lit.50.

DDE

- M = 199

APPENDIX 1.

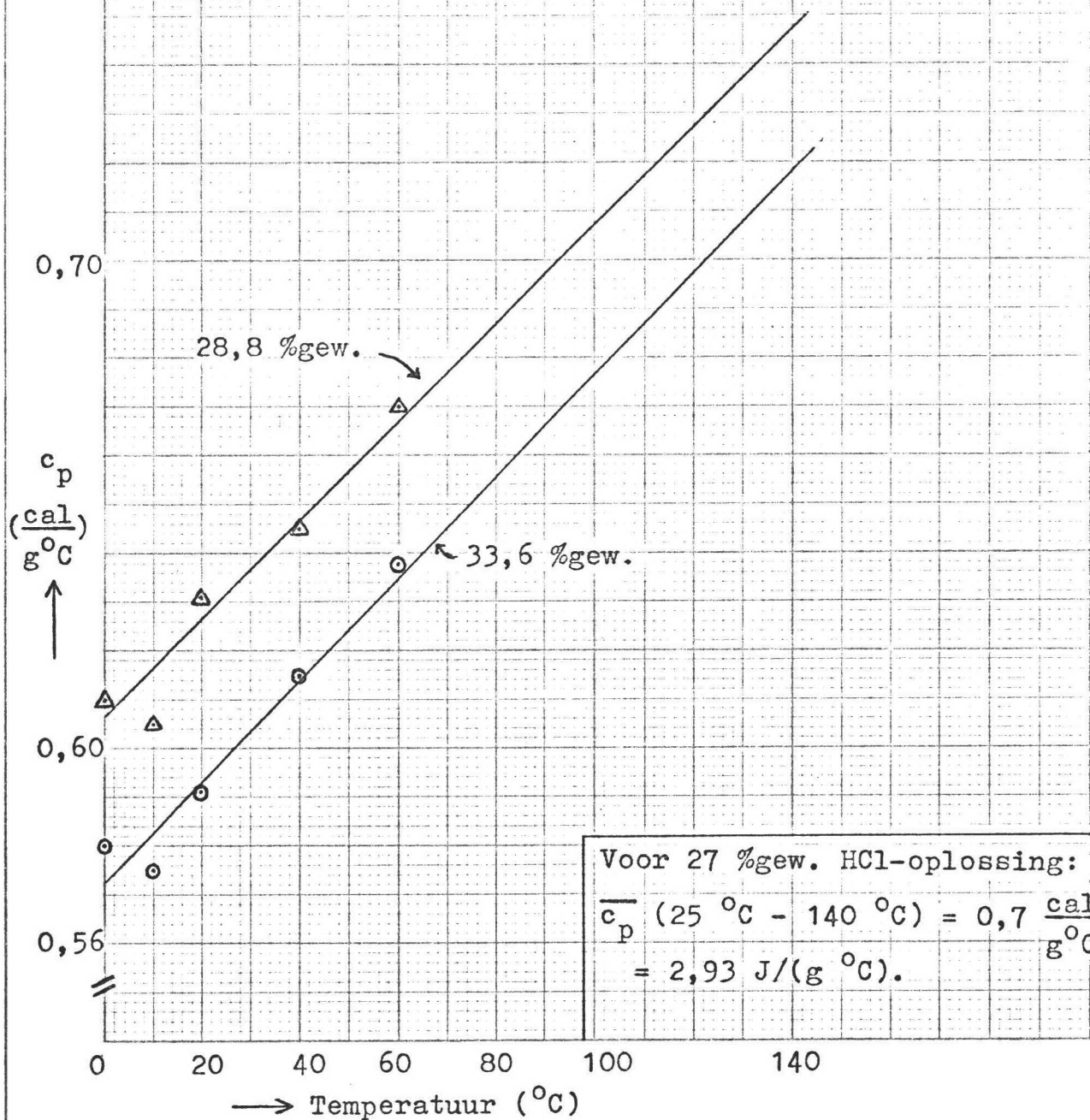
T (°C)	DCB		20 %gew HCl in H ₂ O		24 %gew HCl in H ₂ O	
	d_4^T	$1/d_4^T$	d_4^T	$1/d_4^T$	d_4^T	$1/d_4^T$
20	1,1395	0,8775	1,0980	0,9108	1,1187	0,8939
40	1,1117	0,8995	1,0888	0,9184	1,1085	0,9021
60	1,0993	0,9096	1,0790	0,9268	1,0982	0,9106
80			1,0685	0,9360	1,0874	0,9196
85	1,0722	0,9326				
100			1,0574	0,9457	1,0761	0,9293
bron	(lit.49)		(lit.35)		(lit.35)	



De relatieve dichtheid van DCB, 20 %gew. en 24 %gew. HCl-oplossing, uitgezet als $1/d_4^T$, als functie van T (in $^{\circ}\text{C}$).

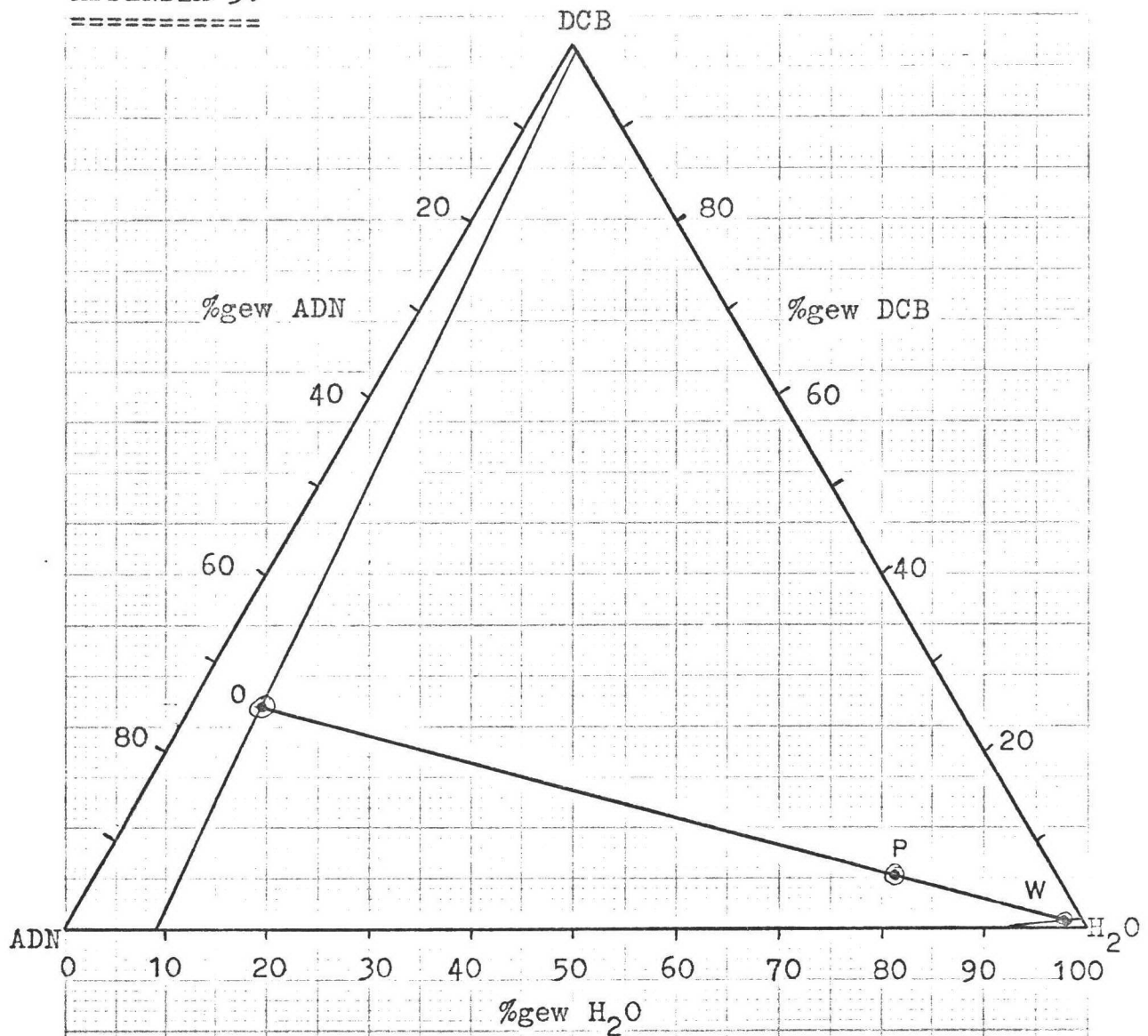
APPENDIX 2.

%mol HCl-opl	%gew HCl-opl	Soortelijke warmte, cal/(g °C)				
		0 °C	10 °C	20 °C	40 °C	60 °C
16,7	28,8	0,61	0,605	0,631	0,645	0,67
20,0	33,6	0,58	0,575	0,591	0,615	0,638
bron: (lit.56)						



De soortelijke warmte van HCl-oplossingen in water als functie van de temperatuur.

APPENDIX 3.



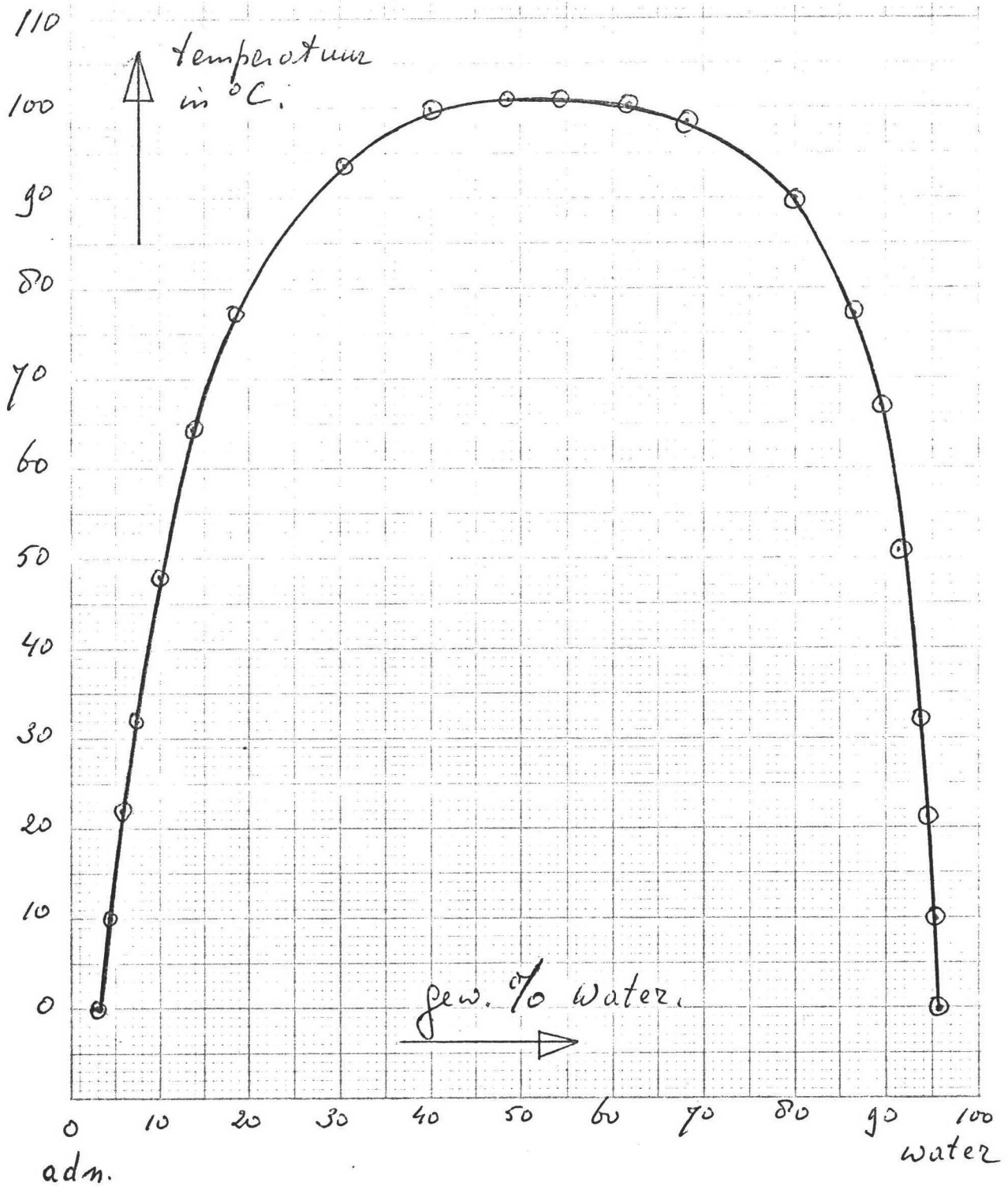
Samenstelling in %gew

	P	W	O
ADN	15,7	1,0	68,4
DCB	5,8	0,5	24,6
H ₂ O	78,5	98,5	7,0

Samenstellingsdiagram van het systeem
ADN - DCB - H₂O bij 40 °C

(ADN - H₂O zie
appendix 4.)

APPENDIX 4.

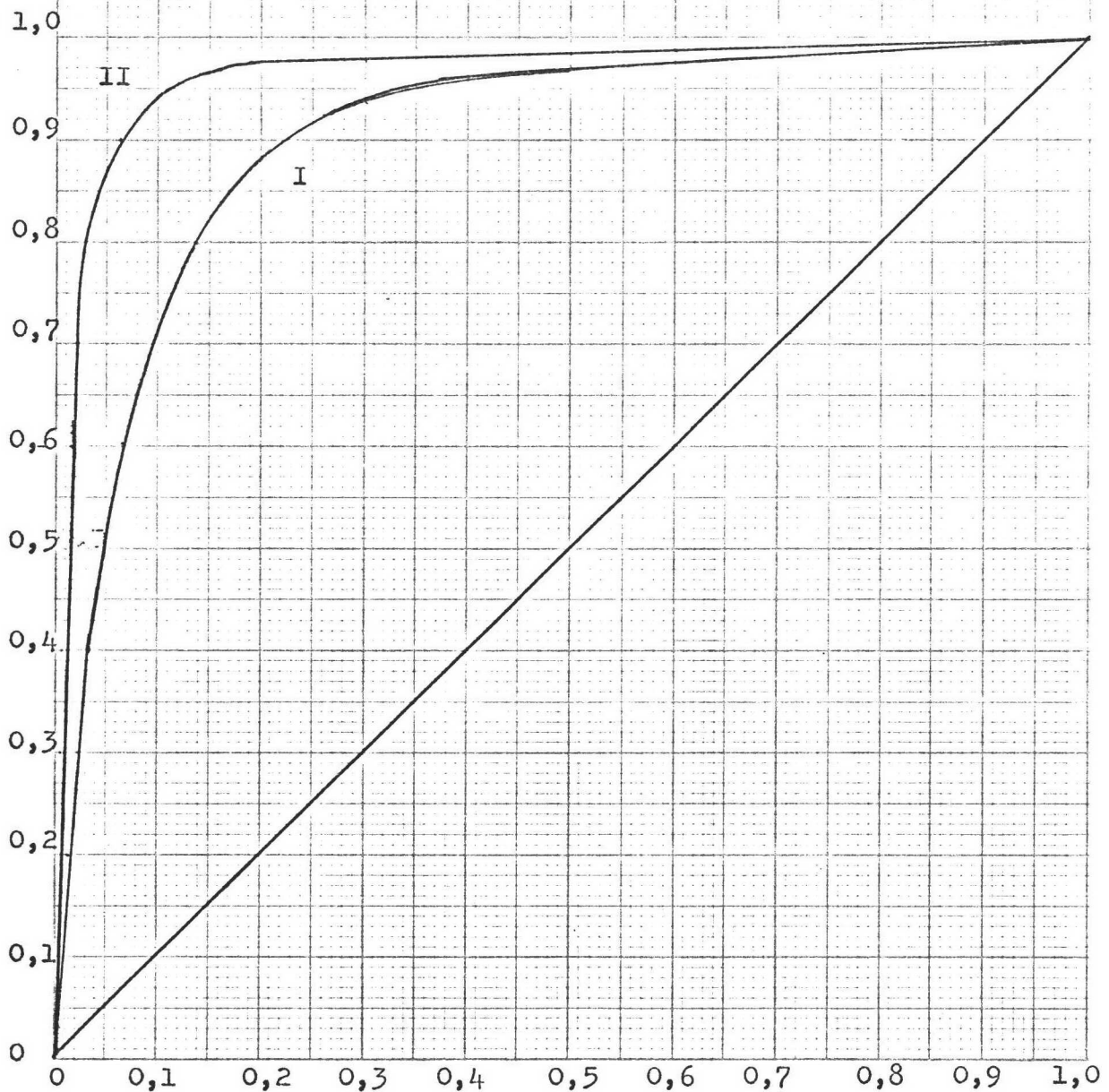


Oplosbaarheid adiponitril - water
als functie van de temperatuur.

ontleend aan
(lit.15)

APPENDIX 5

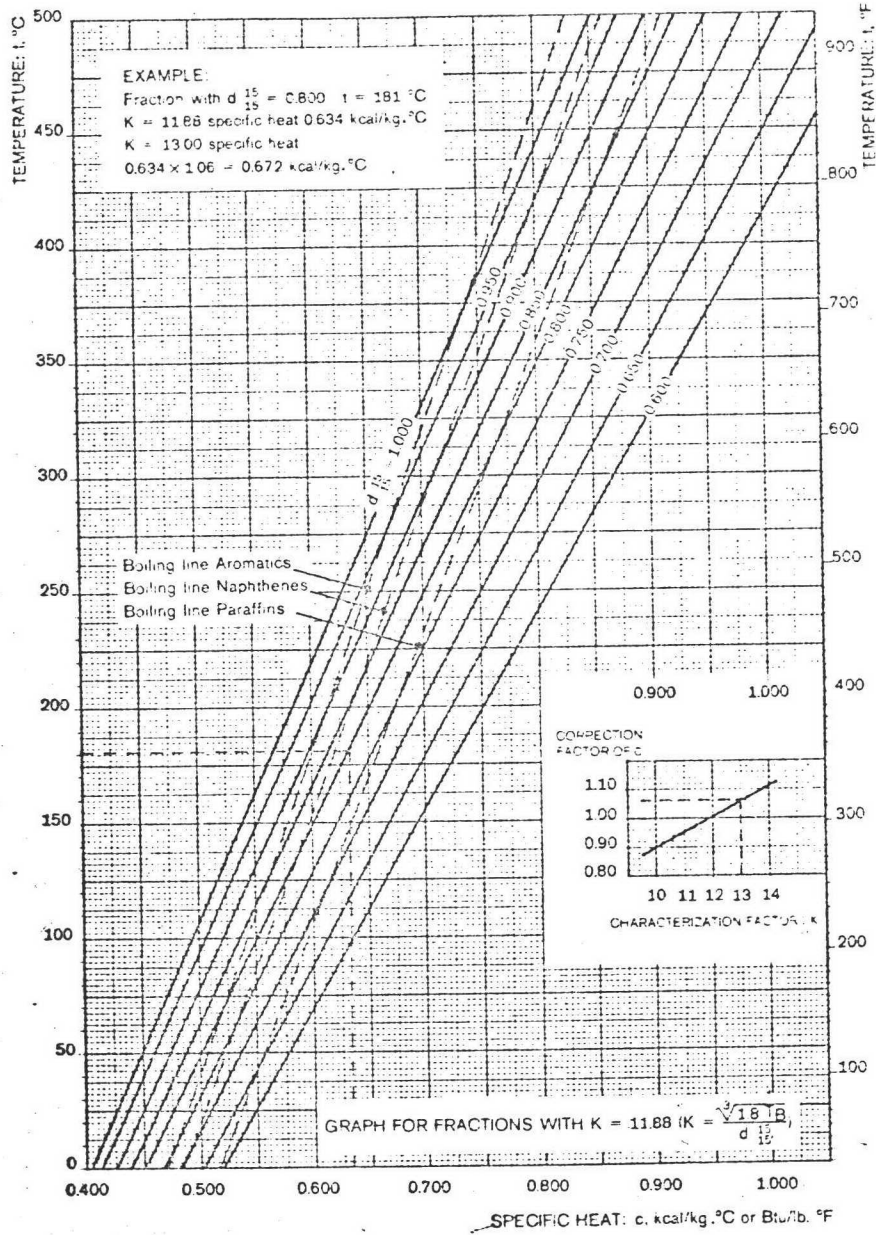
I $P_{\text{totaal}} = 760 \text{ mm Hg}$			II $P_{\text{totaal}} = 20 \text{ mm Hg}$		
T	x	y	T	x	y
$^{\circ}\text{C}$	DCB	DCB	$^{\circ}\text{C}$	DCB	DCB
155	1	1	53	1	1
160	0,876	0,997	60	0,72	0,99
180	0,530	0,982	80	0,30	0,98
200	0,329	0,949	100	0,14	0,97
220	0,205	0,886	120	0,06	0,89
240	0,124	0,776	140	0,03	0,76
260	0,068	0,595	160	0,01	0,38
280	0,026	0,311	170	0	0
295	0	0			



vloeistof / damp samenstellingsdiagram voor
het systeem ADN / DCB verkregen m.b.v. lit.27.

APPENDIX 6

D-1



SPECIFIC HEAT OF LIQUID OILS
 1 kcal/kg.°C = 4186 J/kg.°C

Lit. 46

1

2,889,380

PRODUCTION OF 1,4-DICHLOROBUTANE

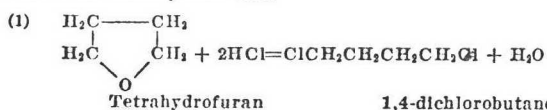
Edward E. Hamel, Niagara Falls, N.Y., assignor to E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Del., a corporation of Delaware

No Drawing. Application October 15, 1956
Serial No. 615,766

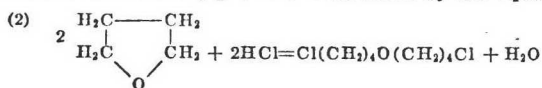
6 Claims. (Cl. 260-657)

This application, a continuation-in-part of my co-pending application, Serial No. 393,500, filed November 20, 1953, now abandoned, relates to the production of 1,4-dichlorobutane from tetrahydrofuran.

1,4-dichlorobutane is valuable as an intermediate in the production of nylon. An important commercial source of the material is from the reaction of hydrogen chloride with tetrahydrofuran:



This reaction also yields 4,4'-dichlorodibutyl ether as a by-product so that the crude 1,4-dichlorobutane may contain up to 10% by weight or more of this material. The formation of this by-product is indicated by the equation:



Prior art procedures for the preparation of dichlorobutane from hydrogen chloride and tetrahydrofuran have generally sought to obtain high yields of this product by (1) the use of anhydrous reagents to limit the amount of water in the reaction mixture, (2) the addition of dehydrating agents to combine with the water produced and (3) the use of reaction catalysts.

Trieschmann et al., German Patent 859,734 (December 15, 1952) employ anhydrous reagents alone and in the presence of a metal chloride catalyst such as bismuth chloride. Codignola et al., French Patent 1,045,827 (July 1, 1953) carry out a continuous gas-phase reaction with anhydrous reagents. Cass, U.S. Patent 2,218,018 (Oct. 15, 1940) uses a dehydrating agent such as sulfuric acid. Scott, U.S. Patent 2,491,834 (December 20, 1949) employs quaternary ammonium halide catalysts and Kroper, German Patent 859,884 (February 5, 1953) employs aqueous hydrogen chloride with bismuth chloride or sulfuric acid.

In general, processes employing catalysts and dehydrating agents are disadvantageous in that the catalysts are expensive. Also, product recovery problems are complicated by the use of both dehydrating agents and catalysts. Furthermore, all of these processes tend to give relatively high yields of the by-product, 4,4'-dichlorodibutyl ether so that the crude 1,4-dichlorobutane may contain over 4% by weight of this impurity.

The use of anhydrous raw materials and dehydrating agents in prior art processes is based on the premise that optimum yields are obtainable from a reaction yielding water when the mass action effect of the water is minimized by reducing its concentration in the reaction mixture. It has now been found that high yields of 1,4-dichlorobutane can be obtained in a process employing aqueous hydrogen chloride in the absence of added catalysts.

An object of the present invention is provision of a

2

new and improved method for producing 1,4-dichlorobutane by the liquid phase reaction of tetrahydrofuran with aqueous hydrogen chloride. Another object is provision of a liquid phase process for producing 1,4-dichlorobutane from tetrahydrofuran and aqueous hydrogen chloride in which the product is readily separated as an upper organic phase in which it is the major constituent. A further object is provision of a process for producing 1,4-dichlorobutane from tetrahydrofuran and hydrogen chloride that will minimize formation of by-product 4,4'-dichlorodibutyl ether. A still further object is provision of a continuous process for the production of 1,4-dichlorobutane from hydrogen chloride and tetrahydrofuran by the aforesaid liquid phase reaction. An additional object is a method for producing 1,4-dichlorobutane which avoids the need for expensive catalysts and can be operated at a commercially acceptable pressure.

The above-mentioned and still further objects of the invention are achieved by an essentially non-catalytic process in which tetrahydrofuran is heated with an excess over the stoichiometrical amount of hydrogen chloride in the form of an aqueous solution containing not over 45% hydrogen chloride by weight at an autogenous pressure in the range of 50 to 150 lbs. p.s.i.g. (pounds per square inch gauge). Temperatures in the range 140° to 150° C. and pressures under 100 p.s.i.g. are preferred. Best results are obtained when the aqueous acid contains at least three moles hydrogen chloride per mole of tetrahydrofuran. The mole ratio of hydrogen chloride to tetrahydrofuran and the concentration of hydrogen chloride and water in the reaction mixture are critical since the success of the process is dependent upon the separation of product as a non-aqueous upper phase which can be readily decanted from the reaction mixture. These factors must be adjusted so that the concentration of hydrogen chloride in the aqueous phase of the reaction mixture does not fall below 20% by weight. For optimum results this concentration should be in the range 25 to 35% by weight. Under the preferred conditions, the non-aqueous product phase contains 1,4-dichlorobutane as a major constituent in approximately 95% yield. The 4,4'-dichlorodibutyl ether formed under these circumstances equals 1 to 3% by weight of the crude 1,4-dichlorobutane. The reaction is rapid and requires only about 10 to 30 minutes for completion.

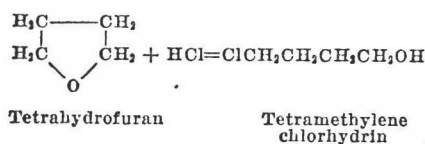
A continuous process may be used to advantage if so desired. This is readily accomplished by feeding tetrahydrofuran and hydrogen chloride gas in a mole ratio of about 1:2 into the bottom of a reactor containing a large excess of hot aqueous 25 to 35% hydrogen chloride under autogeneous pressure at a temperature of 140 to 150° C. and decanting or flowing out the non-aqueous organic phase from the top of the reactor as formed together with aqueous phase containing one molecular proportion of water for each mole of 1,4-dichlorobutane which is the major constituent of the organic phase. This is readily accomplished by positioning an over-flow pipe at the level to which the reactor is initially filled with hot aqueous hydrogen chloride. The over-flow will then be equivalent to the combined volume of the aqueous and non-aqueous product formed by the reaction. These phases can then be subjected to distillation and decantation to separate unreacted tetrahydrofuran, 4,4'-dichlorodibutyl ether and aqueous hydrogen chloride from the 1,4-dichlorobutane produced. If desired, the tetrahydrofuran and the 4,4'-dichlorodibutyl ether can be recycled to the reactor. In carrying out this process, the hydrogen chloride feed should be adjusted to maintain the hydrogen chloride content of the aqueous product phase in the 25 to 35% range.

Numerous variations can be made in this process within the scope of the invention. Temperatures ranging from

3

120 to 170° C. may be employed. The concentration of hydrogen chloride in the aqueous phase of the reaction mixture may range from about 20% hydrogen chloride to 45%. However, since pressures in excess of 150 p.s.i.g. are commercially impractical, a limit to temperature and hydrogen chloride concentration is imposed. The stoichiometrical excess hydrogen chloride employed in the batch process should be equivalent to at least 3 moles hydrogen chloride per mole tetrahydrofuran, the preferred range lying between this value and 6 moles hydrogen chloride per mole tetrahydrofuran. Hydrogen chloride-tetrahydrofuran mole ratios of less than 3:1 give little or no 1,4-dichlorobutane. Hydrogen chloride-tetrahydrofuran mole ratios of over 6:1 give satisfactory yields but reduce the productivity of batch reactors to uneconomical levels since weight of product per unit volume of reaction space is low. In the continuous process, tetrahydrofuran may be added to 10–20 or even greater molar proportions of hydrogen chloride, the hydrogen chloride-tetrahydrofuran ratio being limited only by the rate of reaction or hold-up in a given reactor.

The by-products of the tetrahydrofuran-hydrogen chloride reaction include the intermediate tetramethylene chlorhydrin in addition to 4,4'-dichlorodibutyl ether. Tetramethylene chlorhydrin is a product of the equilibrium reaction:



Reaction with additional hydrogen chloride converts this product to 1,4-dichlorobutane; autocondensation gives 4,4'-dichlorodibutyl ether. Because of its solubility in aqueous hydrogen chloride, tetramethylene chlorhydrin tends to accumulate in the aqueous phase and is kept to a minimum by employing excess hydrogen chloride. A low hydrogen chloride-tetrahydrofuran ratio may yield a single phase reaction mixture depending on the water content since tetramethylene chlorhydrin also increases the solubility of 1,4-dichlorobutane in the aqueous phase.

While some 4,4'-dichlorodibutyl ether is invariably formed by the process of this invention, the amount formed is kept to a minimum by the conditions employed. Temperature is an important factor. A batch preparation employing the preferred reagent proportions at 110° C. yields a crude dichlorobutane containing 25% dichlorodibutyl ether whereas the concentration of this by-product is about 2% when the reaction is carried out at 150° C.

Although only small amounts of by-product 4,4'-dichlorodibutyl ether and tetramethylene chlorhydrin are produced by the process of this invention, yield losses due to their formation can be avoided by recovery processes. On distillation, tetramethylene chlorhydrin in the aqueous hydrogen chloride phase is converted to tetrahydrofuran which can be recycled to the pressure reactor. 4,4'-dichlorodibutyl ether is hydrolyzed by hot aqueous hydrogen chloride to yield tetramethylene chlorhydrin which then reacts to give 1,4-dichlorobutane. Build-up of the ether in the reactor apparently reaches an equilibrium or steady state when its concentration in the feed reaches 2–3.4 weight percent. Consequently the material can be reworked if necessary by batch or continuous process. It is readily separated from 1,4-dichlorobutane by fractional distillation.

The preferred recovery technique of this process involves distillation of the mixed aqueous and non-aqueous product phases to remove tetrahydrofuran. The tetrahydrofuran obtained in this way includes unreacted tetrahydrofuran and tetrahydrofuran produced by the splitting of hydrogen chloride from tetramethylene chlorhydrin.

4

Some 4,4'-dichlorodibutyl ether is also hydrolyzed during the tetrahydrofuran stripping yielding additional tetramethylene chlorhydrin which also contributes to the tetrahydrofuran recovery. Stripped non-aqueous product is then neutralized by washing with an aqueous alkali to remove hydrogen chloride, after which the 1,4-dichlorobutane is distilled leaving a still residue containing any unreacted 4,4'-dichlorodibutyl ether.

As previously pointed out, separation of the 1,4-dichlorobutane from the reaction of tetrahydrofuran and aqueous hydrochloric acid as an upper, non-aqueous organic phase is a critical feature of this invention. Experiments have demonstrated that the desired separation will take place if the concentration of hydrogen chloride in the aqueous phase of the reaction mixture is not less than about 20%, a 25–35% concentration being preferred for optimum yields. Separation of product as a lower phase will take place if the hydrogen chloride concentration is allowed to reach lower values but yields and reaction rates are unfavorable under conditions that would result in this situation. In this connection it should be pointed out that the factors determining the desired phase separation are extremely complex. The density of the aqueous and non-aqueous phases is dependent on their composition and the components involved include tetramethylene chlorhydrin, tetrahydrofuran and dichlorodibutyl ether as well as hydrogen chloride, dichlorobutane and water. Distribution factors and the differential effect of temperature on density are also involved. Data on phase separation of product mixtures in Table I shows that the critical hydrogen chloride concentration is about 20% by weight. In this table, tetramethylene chlorhydrin is designated as TMC.

TABLE I.—PHASE SEPARATION IN DICHLOROBUTANE PROCESS

Exp.	Position of organic layer at—		Separation of layers	Conc. in aq. phase	
	150° C.	Room Temp.		HCl	TMC
1	Bottom	Bottom	Sharp	18.9	9.4
2	Top	do	do	21.8	13.0
3	do	do	Fair	19.8	12.2
4	do	do	Sharp	28.0	1.4
5	do	do	do	23.5	2.3

The concentration of the water in the reaction mixture is also critical as previously pointed out. Product separation and yields are controlled by the ratio of hydrogen chloride to water in the reaction mixture in conjunction with the other process variables. These water values will be in the desired range when the concentration of hydrogen chloride in the aqueous hydrogen chloride and the aqueous phase of the reaction mixture are maintained as previously indicated.

The invention may be understood in more detail from the examples which follow. In these examples, all percentages are by weight unless otherwise indicated.

Example I

This example shows results obtainable in batch preparations when the composition of the reaction mixture is near optimum and temperatures are varied.

A series of runs was carried out in separate sealed glass tubes at various temperatures under autogenous pressure. The temperature was maintained by inserting the tubes in a thermostated liquid bath. The tubes were agitated by shaking during the time allowed for reaction. Since the reaction rate decreases with temperature, longer heating periods were allowed for the lower temperatures.

The composition of the reaction mixture in weight per-

cent is indicated below together with the mole ratio of the reagents:

	Weight percent	Mole ratio
Tetrahydrofuran.....	12.47	1
Hydrogen Chloride.....	33.91	5
Water.....	53.62	17.2

The above can be obtained by mixing 38.8% aqueous hydrogen chloride with tetrahydrofuran. It should be noted that this mixture contains 17.2 times the amount of water that would be formed by quantitative production of 1,4-dichlorobutane.

At the end of the reaction period, the tubes were cooled, opened and analyzed. In each case, a two phase liquid phase was obtained in which the upper phase consisted principally of 1,4-dichlorobutane plus a small amount of 4,4'-dichlorodibutyl ether. Pertinent data on these runs are shown in Table 2. The quantity of dichlorodibutyl ether produced is reported as the weight ratio of 1,4-dichlorobutane (DCB) to 4,4'-dichlorodibutyl ether (DDE). Tetrahydrofuran is abbreviated as THF in this table.

TABLE II.—REACTIONS IN THF:HCl:H₂O MIXTURE OF MOLE RATIO 1:5:17.2

Run	Temperature (°C.)	Maximum pressure (p.s.i.g.)	Contact time (minutes)	Mole Percent THF conversion	Product DCB:DDE ratio
1.....	150	87	25	94.0	66.6
2.....	150	88	64	94.7	79.5
3.....	130	61	19	69.0	20.2
4.....	130	68	34	80.8	43.3
5.....	130	64	125	84.3	36.5
6.....	120	53	124	87.0	31.9

¹ This is the reaction time or the length of time the reactants were in contact and agitation was maintained.

These data show that the optimum reaction temperature is around 150° C. with a concomitant autogenous pressure of around 90 p.s.i.g. It should be noted that the yield of 1,4-dichlorobutane falls off as the temperature is decreased and that the yield of by-product ether increases even though a longer contact time was allowed at 120° C. The given contact time includes a short heating period and is consequently somewhat longer than the actual reaction time.

The final concentration of aqueous hydrogen chloride in the experiments at 150° C. was approximately 26%. These results indicate that reaction temperatures below 120° C. would be too low for practical purposes.

Example II

The experiments described in this and the two following examples show the effect of batch composition on the results obtained.

A series of runs was made following substantially the procedure of Example I except that a second reaction mixture was employed in which the mole ratio of THF:HCl:H₂O was 1:4:14.4. This corresponds to a weight ratio of THF:HCl:H₂O of 1.00:2.02:3.59. Significant data are shown in Table III.

TABLE III.—REACTIONS IN THF:HCl:H₂O MIXTURE OF MOLE RATIO 1:4:14.39

Run	Temperature (°C.)	Contact time (minutes)	Mole Percent THF conversion	Product DCB:DDE ratio
7.....	130	124	77.3	10.92
8.....	140	64	86.6	18.93
9.....	150	64	87.3	21.55

It will be seen that reducing the mole ratio of hydrogen chloride to tetrahydrofuran from 5:1 to 4:1, not only decreases the yield of 1,4-dichlorobutane but also increases

the yield of by-product ether. The initial concentration of aqueous hydrogen chloride in this batch experiment was 36.1%. The final concentration of the aqueous hydrogen chloride phase in the experiment at 150° C. was approximately 23%.

Example III

The procedure of Examples 1 and 2 was substantially repeated with a mixture having THF:HCl:H₂O mole ratio of 1.00:3.00:10.81. Conversions in a 64 minute contact time at 140° C. and 150° C. were 58.8 and 77.6 mole percent 1,4-dichlorobutane respectively. The corresponding DCB:DDE weight ratios in the final products were 2.69 and 11.36 respectively. In these runs, the initial concentration of the aqueous hydrogen chloride was 36.1%. However, in the 140° C. run the lower aqueous phase had a concentration of approximately 22% whereas in the 150° C. run the aqueous phase was the upper phase and the hydrogen chloride concentration in this phase was about 16%.

Example IV

The procedure of the previous runs was repeated with a reaction mixture having a THF:HCl:H₂O mole ratio of 1:1:3.6. Conversions in 64 minutes contact time were 16.7 mole percent 1,4-dichlorobutane at 140° C. and 21.1 mole percent at 150° C. The respective DCB:DDE weight ratios were 1.54 and 1.80 respectively. In this experiment, the tetrahydrofuran was in excess and although the aqueous hydrogen chloride had an initial concentration of 36.1%, results were completely unsatisfactory in that the yields of 1,4-dichlorobutane were low and the crude product contained between 35 and 40% by weight of 4,4'-dichlorodibutyl ether.

Example V

This example illustrates an embodiment of the invention in a continuous process as carried out in plant scale equipment.

A glass-lined, cylindrical, steel pressure reactor was charged with approximately 10,000 pts. by weight of aqueous hydrogen chloride containing 26 to 28% hydrogen chloride by weight. This reactor was equipped with bottom inlets for feeding raw materials and a liquid product over-flow pipe slightly above initial level of the acid charge. It was also equipped with an outlet pipe situated at the top of the reactor for venting air and other gases. All outlets were equipped with pressure valves. Means for heating and cooling the reactor with steam were also included.

Following the initial charge of aqueous hydrogen chloride, the contents of the reactor were heated to 120° C. under autogenous pressure. Feeding with approximately equal weights of hydrogen chloride and tetrahydrofuran was then initiated while the temperature was allowed to rise to 140° C. The feed rate of tetrahydrofuran was gradually increased to 5900 pts. by weight per hour. At the same time, liquid over-flow was removed from the reactor, cooled, reduced to about eight pounds pressure and fed to a recovery still. Feed rates and temperatures were controlled so that the reactor pressure did not exceed about 100 p.s.i.g. and the aqueous phase leaving the reactor contained about 28% hydrogen chloride by weight. The adjusted hydrogen chloride feed rate was approximately 5910 pts. per hour. Gas equivalent to approximately 3 to 5% of the hydrogen chloride feed was recycled to a scrubber containing tetrahydrofuran feed.

The process yielded approximately 10,000 pts. per hour of crude, non-aqueous product phase containing 93% 1,4-dichlorobutane, 2% 4,4'-dichlorodibutyl ether and 5% unreacted tetrahydrofuran plus a small amount of hydrogen chloride. This amounts to a net yield of 97% 1,4-dichlorobutane with a dichlorobutane to by-product dichlorodibutyl ether weight ratio of 46.5:1.

The crude two-phase product mixture was fractionally

distilled to remove tetrahydrofuran and hydrogen chloride for recycling. The organic phase was then decanted from the stripped product, washed with caustic to remove unreacted hydrogen chloride and purified by fractional distillation leaving 4,4'-dichlorodibutyl ether as a still residue.

The net yield of 1,4-dichlorobutane from the recovery process was almost quantitative since, as previously pointed out, distillation of the two-phase product converts tetramethylene chlorhydrin to tetrahydrofuran and hydrogen chloride and hydrolyzes some of the dichlorodibutyl ether to give tetramethylene chlorhydrin which is also converted to tetrahydrofuran and 1,4-dichlorobutane.

No mechanical agitation was needed in this preparation since sufficient mixing took place in the feeding process and excess agitation would interfere with efficient decantation of the non-aqueous product phase.

Having described my invention,

I claim:

1. A continuous process for the manufacture of 1,4-dichlorobutane comprising continuously feeding substantially anhydrous tetrahydrofuran and substantially anhydrous hydrogen chloride in a mole ratio of about 1:2 into the bottom of a liquid mixture comprising a large excess of 20 to 45% by weight hydrogen chloride in water at a temperature in the range 130° to 150° C. and an autogenous pressure of 50 to 150 p.s.i.g. in the substantial absence of a catalyst, while continuously decanting reaction product in the form of a non-aqueous upper phase containing 1,4-dichlorobutane as its major constituent and aqueous phase containing approximately one molecular proportion of water per mole of 1,4-dichlorobutane in said non-aqueous phase and not less than 20% hydrogen chloride by weight, sufficient hydrogen chloride being fed to the reactor so as to maintain the hydrogen chloride content of the aqueous phase in the aforesaid range.

2. The process of claim 1 to which is added the steps of fractionally distilling the two phase product mixture to remove tetrahydrofuran decanting the non-aqueous phase from the still residue, neutralizing said phase by washing with aqueous alkali to remove hydrogen chloride and fractionally distilling said neutralized non-aqueous phase to separate pure 1,4-dichlorobutane.

3. The process of claim 2 in which the autogenous pressure is 50 to 100 p.s.i.g. and the hydrogen chloride content of the aqueous phase in the reactor is maintained at 25 to 35% by weight.

4. A continuous process for the manufacture of 1,4-

dichlorobutane comprising continuously feeding substantially anhydrous tetrahydrofuran and substantially anhydrous hydrogen chloride in a mole ratio of about 1:2 into the bottom of a liquid mixture comprising a large excess of 20 to 45% by weight hydrogen chloride in water at a temperature in the range 120° to 170° C. and autogenous pressure in the substantial absence of a catalyst, while continuously decanting reaction product in the form of a non-aqueous phase containing 1,4-dichlorobutane as its major constituent and an aqueous phase containing approximately one molecular proportion of water per mole of 1,4-dichlorobutane in said non-aqueous phase and not less than 20% hydrogen chloride by weight, sufficient hydrogen chloride being fed to the reactor so as to maintain the hydrogen chloride content of the aqueous phase in the aforesaid range.

5. A continuous process for the manufacture of 1,4-dichlorobutane comprising continuously feeding substantially anhydrous tetrahydrofuran and substantially anhydrous hydrogen chloride in a mole ratio of about 1 to 2 into the bottom of a liquid reaction mixture comprising a large excess of an aqueous 25 to 35% by weight solution of hydrogen chloride at a temperature in the range 130 to 150° C. and autogeneous pressure in the range 50 to 150 p.s.i.g. in the substantial absence of a catalyst, while continuously decanting reaction product in the form of a nonaqueous upper phase containing 1,4-dichlorobutane as its major constituent and aqueous phase containing approximately one molecular proportion of water per mole of 1,4-dichlorobutane in said non-aqueous phase and 25 to 35% hydrogen chloride by weight, sufficient hydrogen chloride being fed into the aforesaid reaction mixture to maintain the hydrogen chloride content of the aqueous phase in the aforesaid range of 25 to 35% by weight.

6. The process of claim 5 in which the molecular ratio of tetrahydrofuran to hydrogen chloride in the liquid reaction mixture is not more than 1:5.

References Cited in the file of this patent

UNITED STATES PATENTS

2,084,710	Spurlin	June 22, 1937
2,218,018	Cass	Oct. 15, 1940
2,491,834	Scott	Dec. 20, 1949

OTHER REFERENCES

Ser. No. 344,582, Trieschmann et al. (A.P.C.), published June 8, 1943.

United States Patent Office

1

2,950,232

RECOVERY OF TETRAHYDROFURAN

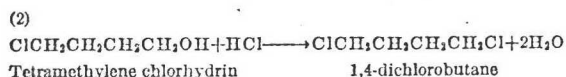
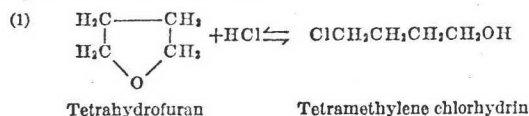
William L. Kuechler, Newark, Del., assignor to E. I. du Pont de Nemours and Company, Wilmington, Del., a corporation of Delaware

Filed May 1, 1957, Ser. No. 656,309

2 Claims. (Cl. 202—70)

This application deals with the recovery of volatile product from two phase liquid mixtures. More particularly, it relates to the recovery of tetrahydrofuran from the two phase liquid mixture obtained in the production of 1,4-dichlorobutane by reaction of tetrahydrofuran with hydrogen chloride.

1,4-dichlorobutane is a valuable intermediate in the production of nylon. An important commercial source of this material is from the reaction of tetrahydrofuran with hydrogen chloride. This is apparently a two-step reaction in which tetramethylene chlorhydrin is first formed by a reversible reaction.



The reactions shown above normally yield two-phase mixtures consisting of an aqueous acid phase and an organic phase whose major constituent is dichlorobutane. The latter is substantially insoluble in water or aqueous hydrogen chloride. In addition to water, hydrogen chloride and 1,4-dichlorobutane, this mixture also contains unreacted tetrahydrofuran and tetramethylene chlorhydrin. Tetrahydrofuran and tetramethylene chlorhydrin are soluble in both the aqueous and the non-aqueous phase. In order to produce 1,4-dichlorobutane economically it is essential to recover unreacted tetrahydrofuran and minimize its loss in the form of undesired reaction products such as tetramethylene chlorhydrin.

Prior art methods for the recovery of 1,4-dichlorobutane from the two-phase reaction mixtures described above include separation and fractional distillation of the non-aqueous phase preceded in some instances by distillation of tetrahydrofuran from the crude mixture. In other cases, the 1,4-dichlorobutane is steam distilled as an azeotrope and then separated from the aqueous distillate. In these procedures, substantial amounts of both tetrahydrofuran and tetramethylene chlorhydrin are lost in the aqueous phase from which they cannot be economically recovered.

The object of this invention is to provide a process for the recovery of a volatile organic product soluble in both phases of a two-phase mixture comprising an aqueous and a nonaqueous phase. An additional object is to provide a process for recovering tetrahydrofuran from a two-phase liquid mixture produced by reaction of tetrahydrofuran and hydrogen chloride in the production of 1,4-dichlorobutane. A further object is to provide a process for the recovery of tetrahydrofuran from the two-phase liquid mixture produced by reaction of tetrahydrofuran with hydrogen chloride while simultaneously reducing the tetramethylene chlorhydrin content of the said mixture. A still further objective is to provide suitable apparatus

2

for carrying out the aforesaid objectives. Additional objectives will become apparent in the following discussion.

The above-mentioned objects of this invention are achieved by passing a two-phase mixture of the type described into a distillation column designed to remove a volatile organic product, withdrawing the bottom product of the column, separating the two phases therein, passing a portion of the separated aqueous phase to a vaporizer or calandria and returning the vapors of the aqueous phase to the bottom portion of the said column to supply heat for distillation and raise the aqueous phase concentration of the column liquor while continuously removing volatile organic product from the top of the column and the balance of the bottom product from which a portion of the aqueous phase had been separated.

The preferred method of operating the invention is illustrated in greater detail by the accompanying drawing which is explained with particular reference to the separation of tetrahydrofuran and crude 1,4-dichlorobutane from a two-phase reaction mixture obtained by the action of hydrogen chloride on tetrahydrofuran. The aforesaid mixture is introduced into the distillation column designated as 10 through line 1. The bottom product of the column is removed to decanter, 20, by line 2. The two phases separate in the decanter and a portion of the aqueous phase is removed through valve 3 to line 5 leading to the vaporizer or calandria, 30. The aqueous phase is usually the denser of the two phases involved when excess hydrogen chloride has been employed in the reaction and the concentration of hydrogen chloride in this phase is around 20% or above. The aqueous phase is boiled in the vaporizer and the vapors are fed to the lower portion of the distillation column through line 6 which is below the point at which the two-phase mixture is introduced through line 1. Tetrahydrofuran vapors and some hydrogen chloride gas are removed as overhead products from the top of the column through line 7. The balance of the bottom product of the column which normally contains some aqueous phase is removed from the decanter through line 4 for more precise separation in a second decanter not shown in the drawing. The non-aqueous phase consisting of crude 1,4-dichlorobutane is then refined, e.g. by removal of acid impurities by an alkali wash followed by fractional distillation.

Although the apparatus shown in the drawing represents the preferred means for carrying out the invention of this application, it is understood that the invention is not limited to this specific embodiment. Any device that will preferentially increase the concentration of aqueous phase in the column bottom by separating and removing a major proportion of the non-aqueous organic phase and returning principally aqueous phase to the vaporizer will serve the purpose. Several modifications and equivalents for accomplishing this will be immediately apparent to those skilled in the art. The specific design and materials of construction employed in the column, separator or decanter and the vaporizer or calandria are naturally subject to variation depending on the degree of fractionation desired, rate and efficiency of phase separation, corrosion problems, etc. These are well known and conventional parts whose construction in a variety of modifications will be readily apparent to any chemical engineer.

This invention makes it possible to effect an outstanding reduction in the tetrahydrofuran and tetramethylene chlorhydrin content of the aqueous phase leaving the process. The tetrahydrofuran and hydrogen chloride leaving the still as overhead are then available for reuse in the production of 1,4-dichlorobutane so that high net yields are obtained.

The advantages of the invention are apparently partly inherent in the fact that it maintains an elevated concentration of aqueous phase in the column which seems to

favor extraction of the non-aqueous phase and dehydrohalogenation of tetramethylene chlorhydrin to tetrahydrofuran and hydrogen chloride by the reverse of Reaction 1. This condition may also contribute to some conversion of the chlorhydrin to 1,4-dichlorobutane by reaction with hydrogen chloride. It also appears that circulation of an aqueous phase to the vaporizer rather than a mixture consisting largely of an organic liquid increases the efficiency of heat transfer so that the so-called "boil-up" is greatly increased. Whatever the explanation, it has been found that the invention results in an outstanding improvement in the removal of tetrahydrofuran from the two-phase reaction mixture which was not expected and is not to be restricted by the theoretical speculations summarized above.

The invention is illustrated in still greater detail by the following examples.

Example 1

The utility of this invention was demonstrated by comparing the results obtained when a reaction product of tetrahydrofuran and hydrogen chloride was distilled to remove tetrahydrofuran using a packed column operated with and without a phase separation procedure.

The column employed in this experiment was approximately 6 feet high 3 inches in diameter and was packed with 1/4 inch Raschig rings. The reaction mixture was produced by the reaction of two molecular proportions of hydrogen chloride with one molecular proportion of tetrahydrofuran. It consisted of approximately 85% by weight of a non-aqueous phase whose major constituent was 1,4-dichlorobutane and 15% of an aqueous phase containing approximately 20% hydrogen chloride.

In the first part of the experiment a portion of the two-phase bottom product of the column was fed directly to a calandria where it was vaporized and the vapors were fed into the bottom portion of the column. Following this, the bottom product of the column was drawn off through a wide tube in which the aqueous phase settled to the bottom and was drawn off to feed the vaporizer or calandria while the remainder consisting principally of non-aqueous phase was removed by means of a side arm. The distillation process was run for approximately 300 hours without the separator tube and for approximately the same period after the separator had been installed. Product samples were removed for analysis from time to time and the concentrations of tetrahydrofuran and tetramethylene chlorhydrin determined for the aqueous phase. The analysis before and after installation of the decanter are contrasted in the following table.

Constituent	Average Concentration in Percent by Weight		Percent Reduction Due to Separator Process
	Before	After	
Tetrahydrofuran.....	8.3	0.3	96
Tetramethylene Chlorhydrin.....	4.3	2.6	40

As will be seen, the process of this invention effectively reduces the tetrahydrofuran and tetramethylene chlorhydrin content of the aqueous phase. Total saving of tetrahydrofuran calculated as the average percent equivalent of both tetrahydrofuran and tetramethylene chlorhydrin in the aqueous phase amounted to a reduction of potentially available tetrahydrofuran from 11.2 to 2.0% by weight of the aqueous phase.

The experiment also showed that the capacity of the decanter equipped system was superior to that of the unmodified system. In the first part of the experiment the two-phase product was fed to the column at a rate of 3 to 4 pounds per hour. When this rate was raised to 10 pounds per hour for a time, the tetrahydrofuran content of the aqueous phase rose to 21%. In the second part

of the experiment the feed rate was 11 to 13 pounds per hour throughout.

Example 2

The invention was also applied to plant scale equipment. The column used was approximately 50 feet high, 40 inches in diameter, and was packed with 1 inch saddles. The two-phase reaction mixture was substantially identical with that of Example 1.

Before employing the decanter system, a portion of the two-phase bottom product was fed directly to the calandria by natural circulation where it was vaporized and the vapors were fed into the bottom portion of the still. Following this, the column was equipped with a decanter as shown in the drawing and the calandria was fed with a portion of the aqueous phase separated by this means. Samples were periodically removed from the bottom product and analyzed for tetramethylene chlorhydrin in both the organic and aqueous layers. The following table gives the average results for approximately 120 hours' operation before employing the decanter and 120 hours after the decanter had been installed.

Percent Tetramethylene Chlorhydrin	Average Concentration in Percent by Weight		Percent Reduction
	Before	After	
In organic layer.....	12.0	3.3	72.5
In water layer.....	7.6	1.7	77.5

Having described my invention, I claim:

1. In a fractional distillation process for recovering tetrahydrofuran from a liquid two-phase mixture comprising tetrahydrofuran, 1,4-dichlorobutane, tetramethylene chlorhydrin, hydrogen chloride and water, the step of removing said tetrahydrofuran while simultaneously reducing the concentration of tetramethylene chlorhydrin in the said two-phase mixture by feeding the said two-phase mixture directly into a distillation column, withdrawing the bottom product of said distillation column and separating the phases therein, passing a portion of the separated aqueous phase to a vaporizer, returning the vapors of said portion of said aqueous phase to the bottom part of the aforesaid distillation column and continuously removing tetrahydrofuran from the top of said distillation column.

2. In a process for the manufacture of 1,4-dichlorobutane, the steps for recovering tetrahydrofuran and 1,4-dichlorobutane from a two-phase mixture consisting of an aqueous phase and a non-aqueous phase comprising tetrahydrofuran, 1,4-dichlorobutane, tetramethylene chlorhydrin, hydrogen chloride and water while simultaneously reducing the concentration of tetramethylene chlorhydrin in the said two-phase mixture, said steps comprising feeding the said two-phase mixture directly into a distillation column, withdrawing the bottom product of said column into a decanter and separating the two phases therein, passing a portion of the separated aqueous phase to a vaporizer or calandria, returning the vapors of said portion of said aqueous phase from the said vaporizer to the bottom part of said column at a point below the point at which said two-phase mixture is fed to said column, removing the balance of the bottom product from said decanter and refining the non-aqueous phase therein, said non-aqueous phase consisting of crude 1,4-dichlorobutane, and continuously removing tetrahydrofuran from the top of said column.

References Cited in the file of this patent

UNITED STATES PATENTS

2,460,117	Beckel et al.	Jan. 25, 1949
2,577,156	Robertson	Dec. 4, 1951
2,729,600	Beach	Jan. 3, 1956
2,750,398	Courter et al.	June 12, 1956

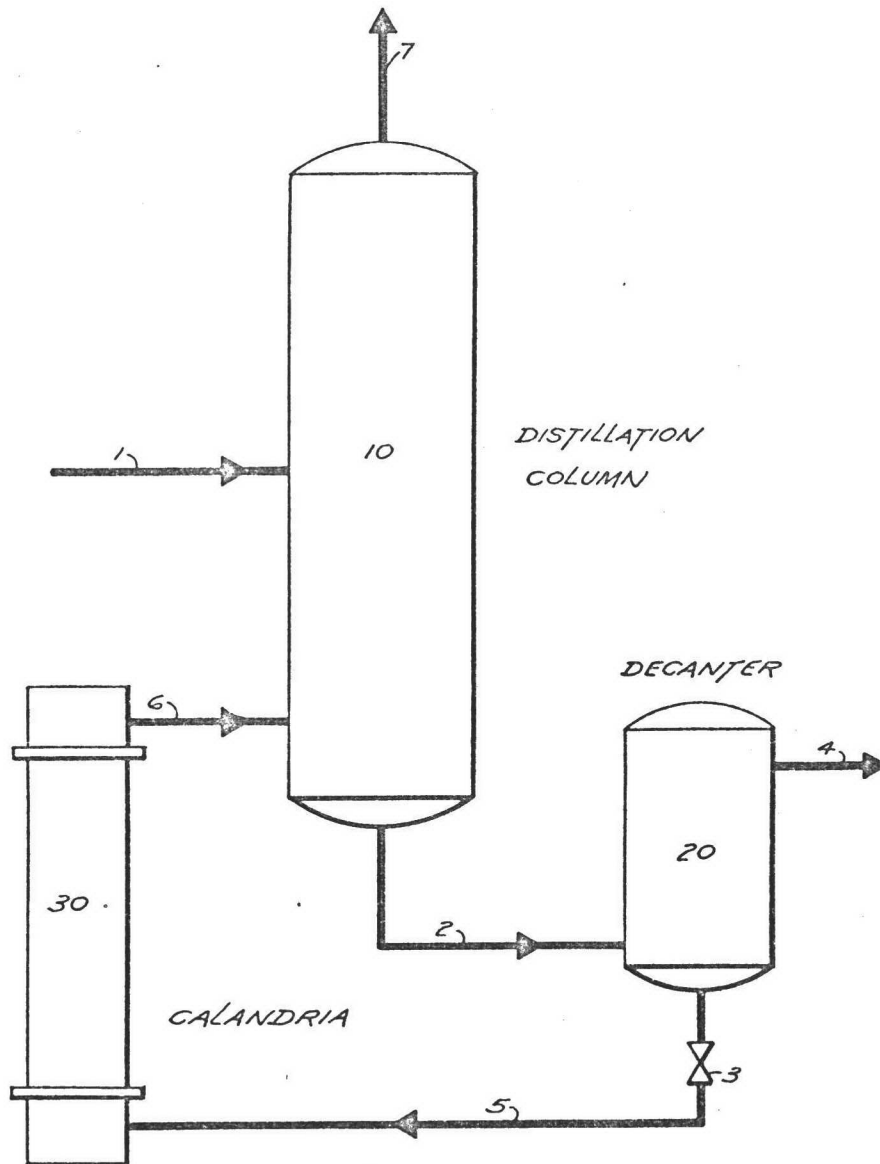
Aug. 23, 1960

W. L. KUECHLER

2,950,232

RECOVERY OF TETRAHYDROFURAN

Filed May 1, 1957



INVENTOR.
WILLIAM L. KUECHLER
BY *Charles P. Buehler*
ATTORNEY

1

2,783,268

PRODUCTION OF ADIPONITRILE

Harry B. Copelin and Frederick J. Feldhausen, Jr., Niagara Falls, N. Y., assignors to E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Del., a corporation of Delaware

No Drawing. Application July 25, 1955,
Serial No. 524,291

7 Claims. (Cl. 260-465.8)

This invention relates to the manufacture of adiponitrile by the cyanidation of 1,4-dichlorobutane.

Heretofore various proposals have been advanced for cyaniding 1,4-dichlorobutane to the corresponding adiponitrile by means of sodium cyanide. Generally these proposals require the use of a cyanidation solvent such as an alcohol, an ether, an amide or the like. More recently it has been discovered that preformed adiponitrile, alone or preferably containing a little water to increase the solubility of the inorganic cyanide utilized, can itself serve as the reaction medium.

A disadvantage common to all the processes mentioned is the appearance, during the course of the cyanidation reaction, of a solid phase in the reacting medium. This phase consists largely of common salt but also includes inorganic cyanides and expensive organic materials, especially product adiponitrile, carried down with the salt. Recovery of the nonsaline compounds is both complex and costly, greatly burdening the economics of the process to which it must be applied.

Besides requiring the addition of several steps to the over-all procedure, the solid phase interferes with the cyanidation itself. Its precipitation, for example, tends to fill the reaction apparatus and clog the pipes employed. Under some circumstances, moreover, the precipitate forms a pasty, semifluid mass very difficult to control.

A general object of this invention, is, consequently to effect improvements in the cyanidation of 1,4-dichlorobutane.

A specific object is to provide improvements in the cyanidation process eliminating the formation of a solid phase during the reaction.

The above-mentioned and yet other objects are achieved in accordance with this invention by a process in which adiponitrile mixed with water is used as the reaction solvent under such conditions that two liquid phases but no solid phases are produced. In this process the 1,4-dichlorobutane and sodium cyanide are contacted either batch-wise or continuously in the water-adiponitrile mixture.

Conditions which must be carefully or critically controlled to effect the desired result are (1) the concentration of water or brine, (2) the temperature and (3) the pressure. Also of importance are the concentrations of the solvent adiponitrile and dichlorobutane and of the aqueous sodium cyanide solution preferably used to supply the cyanide. When these conditions are regulated as noted below, the spent cyanidation mixture will separate cleanly and almost instantaneously into an aqueous phase containing all the salt produced and an organic phase containing adiponitrile and unreacted dichlorobutane.

For the best results, a reaction mixture comprising 45-65% by weight of water is preferred. At lower concentrations of water solids may appear. At higher concentrations, control of the pressure and separation of the products become difficult. When, however, the 45-65% range is employed the reaction proceeds smoothly without

2

the formation of a solid phase and the products separate rapidly upon standing.

The water content of the reacting mixture is basically controlled by the solubility of sodium chloride, around 21% by weight. It is most conveniently maintained by the use of solutions of sodium cyanide as one reactant. The solutions should not have a solid content of greater than about 20% since more highly concentrated solutions do not supply enough water to keep all the sodium chloride dissolved. Solutions of lesser concentration can be used but tend to supply an unnecessary quantity of water. The total quantity of sodium cyanide required, and hence of 20% solution, is determined by the quantity of dichlorobutane.

A preferred reaction temperature is around 100° C., i. e. 95-105° C. In this narrow temperature range ambient pressure, around 760 mm. of Hg, can be employed. Yield of adiponitrile is also at a maximum at these temperatures. Temperatures of up to about 130° C. are usable but above about 120° C. are not desirable. All temperatures above about 105° C. require superatmospheric pressure to maintain the water in the mixture. Autogenous pressure is satisfactory to accomplish this result. Above 120° C. this pressure may become excessive. Hydrolysis of the product may also become excessive above about 120° C.

Some solvent adiponitrile is essential to dissolve the organic material, dichlorobutane, employed. The weight of adiponitrile should, in general, at least be equal to that of the dichlorobutane, although somewhat smaller amounts can be used. It may vary between about 2 and 20%.

The weight of sodium cyanide present should be stoichiometrically equivalent to that of the dichlorobutane, i. e., the ratio of cyanide to dichlorobutane should be at least about 100/126 and preferably 1/1. The weight of water is at least four times that of the cyanide and may be as high as about five times the latter. The water:cyanide:dichlorobutane weight ratio should be between around 4:1:1 and 5:1:1.

Hold-up time in the reactor is not sharply critical. Contact between stoichiometric quantities of reactants, i. e., sodium cyanide and 1,4-dichlorobutane, should, however, be at least one hour for best results. Up to two hours can be used to advantage. Longer periods are also usable but do not yield any commensurate gains.

Since all reactants and products of this invention are liquids, the process described lends itself readily to continuous operation. In such operation sodium cyanide solution is added continuously to the adiponitrile. Equivalent amounts of 1,4-dichlorobutane are added separately to the adiponitrile simultaneously with the cyanide. The resulting mixture is thoroughly agitated as by a conventional stirrer and a volume equivalent to the combined volumes of the dichlorobutane and the cyanide solution is continuously withdrawn.

The withdrawn portion of the spent mixture is allowed to stand for a short while. Aqueous and organic layers appear and are easily separated by decantation. The organic layer, which consists primarily of adiponitrile, some dissolved water, unreacted 1,4-dichlorobutane and by-products, is easily resolved into its components by fractional distillation. The aqueous layer is essentially brine which can be evaporated to yield salt. Further purification of the salt is undertaken as necessary. If it is so desired, incomplete evaporation of the brine can be utilized and the saturated aqueous portion recirculated through the system carrying with it unreacted cyanide and valuable organic impurities.

The low temperatures necessitated by operation with two liquid phases give sluggish reactions and low conver-

sions. For these reasons use of a catalyst is preferred. Satisfactory catalysts are calcium chloride, disclosed in application Serial Number 426,934, filed April 30, 1954, now Patent No. 2,715,138, and the quaternary ammonium compounds of application Serial Number 478,542, filed December 29, 1954. The disclosures of these applications are specifically incorporated by reference herein.

Calcium chloride and quaternary ammonium monomers, e. g., quaternary ammonium halides, improve conversions and cyanidation. All, however, are water-soluble and are removed from the reacting system in the aqueous phase. Replacement and separation from sodium chloride complicate the process.

Preferred catalysts are, consequently, chunks or relatively large aggregates of polymeric quaternary ammonium anion-exchange resins. A description of these synthetic resins is given in "Ion Exchange Resins" by Kunin and Myers (Wiley and Sons, N. Y., 1950), pages 38-59. "Amberlite" IRA-400, sold by the Rohm and Haas Company, is a preferred representative of these catalysts. Chemically, it is the chloride of the copolymer of vinyl pyridine and divinyl benzene quaternized with dimethyl sulfate. Other suitable resins may, of course, be substituted for the "Amberlite" IRA-400. It will be understood that when an ion-exchange resin is used as the catalyst, agitation may be supplied by passage of the reactants through a bed of the catalyst rather than by an agitator.

There follow some examples which illustrate the invention in more detail. All percentages given are in terms of weight. No solid phase appeared in the product of any run recorded and the liquid phases separated cleanly and rapidly.

EXAMPLE 1

A series of batch runs was made under essentially autogenous pressure and at various temperatures to determine conversions. In each case the corresponding theoretical quantities of 1,4-dichlorobutane (DCB) and 20% sodium cyanide solution were admixed with adiponitrile (ADN) solvent in a sealed autoclave and agitated. The total concentration of water in the reaction mixtures was about 65%. After the chosen reaction period the mixture was allowed to settle and divide into two distinct layers. The layers were separated by decantation and the organic layer analyzed by distillation. Results are shown in Table I.

Table I
BATCH RUNS—TWO LIQUID PHASES

Run	Temperature, ° C.	Reaction time (minutes)	Wt. of ADN solvent (g.)	Wt. of DCB (g.)	Conversion of DCB to ADN (percent)
1	100	150	180	127	23.7
2	100	150	680	88	44.0
3	130	30	680	88	57.8
4	126	30	680	88	41.3
5	117	30	680	88	24.0

EXAMPLE 2

Run 5 of Example 1 was twice substantially repeated except that in one instance 8 g. of tetramethyl ammonium hydroxide and in the other 20 g. of "Amberlite" IRA-400 was used as a catalyst. 27.5% conversion was obtained in 30 minutes with the tetramethyl ammonium hydroxide while a 34.4% conversion was obtained in 30 minutes with the IRA-400.

EXAMPLE 3

A series of continuous runs was made under autogenous pressure. 108% of the quantity of 20% cyanide solution necessary to cyanide the dichlorobutane was used in Runs 6-8 and the stoichiometric quantity in the other two runs.

The runs were initiated by feeding the dichlorobutane and aqueous sodium cyanide into a reactor containing pure adiponitrile. The concentration of water was then allowed to build up to and maintained at 45-65%. Catalysts were employed as noted.

The products separated rapidly upon standing and the organic layer was distilled. Results are shown in Table II.

Table II
CONTINUOUS RUNS—TWO LIQUID PHASES

Run	Additive	Temp. (° C.)	Pressure (mm. Hg)	Hold-up time (minutes)	ADN, Yield	Conversion of DCB to ADN (percent)
6	50 g. IRA-400	100	760	80	97.5	28.2
7	CaCl ₂ (3%)	120	1,024	80	87.5	53.4
8	None	100	760	80	83.4	1.3
9	200 g. IRA-100	100	760	400	87.1	51.1
10	674 g. IRA-400	100	760	200	94.3	72.8

Having described the invention, we claim:

1. The method of producing adiponitrile which comprises reacting a dissolved alkali metal cyanide and 1,4-dichlorobutane at 95-120° C. and autogenous pressure in a reaction mixture comprising the cyanide, 1,4-dichlorobutane, preformed adiponitrile and about 45-65% by weight of water, permitting the spent reaction mixture to stand and divide into a lower brine and an upper organic layer, separating the layers by decantation and recovering product adiponitrile from the organic layer.

2. The method of claim 1 in which the temperature is about 95°-105° C. and the pressure is ambient.

3. The method of claim 1 in which the liquid reaction mixture contains a quaternary ammonium compound.

4. The method of claim 3 in which the quaternary ammonium compound is solid, insoluble ion-exchange resin.

5. The method of claim 1 in which the liquid reaction mixture contains calcium chloride.

6. The method of claim 1 in which the product adiponitrile is recovered by distillation.

7. The process of manufacturing adiponitrile which comprises continuously feeding 1,4-dichlorobutane and an approximately 20% aqueous solution of sodium cyanide simultaneously with preformed adiponitrile to yield a reaction mixture comprising about 45-65% by weight of water, reacting the sodium cyanide and 1,4-dichlorobutane with agitation at a temperature of 95°-120° C. and autogenous pressure, continuously withdrawing a volume of reacted mixture equal to the volume of reactants added thereto, hold-up time being at least about 1/2 hour, allowing the withdrawn volume to stand and divide into organic layers, separating the layers by decantation and recovering adiponitrile by distillation from the separated organic layer.

References Cited in the file of this patent

UNITED STATES PATENTS

2,715,138 Crane _____ Aug. 9, 1955

United States Patent Office

2,779,781

Patented Jan. 29, 1957

1

2,779,781

CYANIDATION CATALYSTS

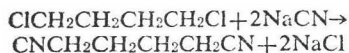
Harry B. Copelin, Niagara Falls, N. Y., and George B. Crane, Wilmington, Del., assignors to E. I. du Pont de Nemours & Company, Wilmington, Del., a corporation of Delaware

No Drawing. Application December 29, 1954,
Serial No. 478,542

20 Claims. (Cl. 260—465.8)

This invention relates to catalysts for the production of nitriles by the cyanidation of the corresponding organic halides. More particularly, it relates to catalysts for the production of adiponitrile by the cyanidation of 1,4-dichlorobutane.

The cyanidation of 1,4-dichlorobutane to produce the corresponding 1,4-dicyanobutane, adiponitrile, has become of increasing importance with the increase in the production of nylon. The reaction is generally carried out by direct interaction between the dichlorobutane and an inorganic cyanide such as sodium cyanide in an organic solvent. An equation may be written for this cyanidation as follows:



A number of solvents have heretofore been proposed for this reaction including the alcohols of the MacCallum U. S. Patent 2,211,240 and the ether alcohols, especially methyl "Cellosolve," of the Rogers U. S. Patent 2,415,261.

Some of the reaction media suggested have given good results. When they are utilized, however, they introduce the problem of separating the solvent from the product. Elimination of this problem results if preformed adiponitrile, the reaction product, is itself used as the only solvent. Processes have accordingly been developed in which adiponitrile, alone except for a little water added to increase the solubility of the cyanide, serves as the reaction medium.

The adiponitrile solvent system suffers from several disadvantages, chief among which is the sluggishness of the cyanidation reaction when accomplished therein. The presence of water speeds up the reaction to some extent but it still remains undesirably slow. Another disadvantage of the adiponitrile solvent is that it forms an undue proportion of the intermediate cyanidation product delta-chlorovaleronitrile, 1-chloro-4-cyanobutane. The failure of this intermediate to be converted to adiponitrile naturally decreases the yield of the latter.

A general object of the present invention is, consequently, to effect improvements in the process of making adiponitrile by cyaniding 1,4-dichlorobutane. Another object is to effect improvements in the cyanidation as it is carried out in adiponitrile solvent. Yet another object of the invention is to provide a method for accelerating the cyanidation of dichlorobutane in adiponitrile solvent. A further object is to provide a method for cyaniding dichlorobutane which minimizes the production of chlorovaleronitrile.

The above-mentioned and still further objects are accomplished in accordance with this invention by a process in which 1,4-dichlorobutane is reacted with an alkali metal cyanide in much the usual manner except that the adiponitrile solvent employed contains a small quantity of one or more of certain catalysts.

The catalysts of this invention are the quaternary ammonium compounds. Both monomers, i. e., simple or non-polymerized compounds, and polymers may be utilized, each having its preferred application. Suitable polymers are of the type known as anion-exchange resins.

2

Effective quaternary ammonium monomers include tetramethyl, trimethylbenzyl and tetrapropyl ammonium hydroxides and the corresponding chlorides, bromides and iodides. Monomeric quaternary ammonium compounds may, in fact, generally be used if they simultaneously fulfill the two requirements of solubility in the reaction mixture and of thermal stability at the temperature employed, i. e. a maximum of about 150° C. It may be noted that excessively hydroxylated compounds, tetrahydroxyethyl ammonium hydroxide in particular, are not effective as cyanidation catalysts since they lack heat stability.

The preferred polymeric quaternary ammonium anion-exchange resin is "Amberlite" IRA-400. "Amberlite" IRA-400 is the trade name of a resin sold by the Rohm and Haas Company. The resin is the chloride of the copolymer of vinyl pyridine and divinyl benzene quaternized with dimethyl sulfate. Other exchange resins may be substituted for the "Amberlite" IRA-400 including polyvinylpyridine cross-linked and quaternized with ethylene dibromide. Actually almost any quaternary ammonium anion-exchange resin will act as a cyanidation catalyst so long as it is heat-stable at the temperature employed.

Satisfactory polymeric quaternized compounds must, as noted, be like the monomers in possessing heat stability. Unlike the monomers, however, they need not be soluble in the reaction mixture. Preferably, in fact, insoluble polymers are used. Their insolubility eliminates most recovery problems since a simple filtration will remove the resin from the mixture without difficulty.

The quantity of quaternary ammonium compound used may be varied within rather wide limits. Between about 0.05 and 0.5% by weight of the soluble monomers is effective, although higher percentages can be used. Around 0.1% by weight is preferred in practice. These weights are based on the weight of adiponitrile solvent. The monomer is added to the reaction system in water solution, the concentration of which is not particularly critical.

A somewhat higher percentage of polymer than monomer is generally employed as a catalyst. A weight of resin corresponding to about 10–20% of the weight of the adiponitrile used as a solvent is added to the latter and serves effectively. Higher percentages can be used but are unnecessary. Lower percentages can also be used, down to about 5%, but are less effective.

The insoluble resins may be added directly in the form of rather large chunks or as somewhat smaller particles. Excessively fine material should be avoided to obviate difficulties in separation from the reaction mixture. Particles of 25–100 mesh, that is passing through sieves of 25 meshes per linear inch but retained on sieves having 100 meshes per linear inch, are satisfactory.

The temperature of the cyanidation is not sharply critical. Between about 95 and 150° C. gives the best results. If about 120° C. is utilized, the water in the cyanide solution can be largely removed by flash vaporization on contact with the reaction mixture. This technique, which may be preferred in some instances, is described and claimed in co-pending application Serial No. 408,582, filed February 5, 1954.

The pressure used above the reaction mixture during the cyanidation is likewise not particularly critical. For most purposes atmospheric pressure is adequate. In some cases, however, superatmospheric pressures may be desired and are serviceable. The pressure may also be reduced, as to 400 mm. of mercury.

The invention can be carried out in two principal embodiments, batch and continuous. In batch-wise operations 1,4-dichlorobutane and the equivalent amount of

3 sodium cyanide contained in a 20% aqueous solution are added to preformed adiponitrile as a reaction solvent. For best results the solvent should constitute between about 20 and 80% by weight of the entire reaction mixture. The quaternary ammonium compound is then added to the mixture and the cyanidation carried out, most conveniently with agitation, at 95–150° C. in the known manner. Quaternary ammonium monomers are very convenient for use in batch reactions. They may be added in the desired amount, i. e. 0.05–0.5% by weight of the solvent, either in a separate aqueous solution or in the cyanide solution. Polymeric resins may also be used in batch operations but here are less preferred than the monomers. A small amount of water, e. g. around 2–8%, is preferably retained in the system when the monomers are used to facilitate the solution of the latter. It may be noted, however, that the reaction proceeds smoothly even in the presence of much larger quantities of water.

The continuous and preferred mode of operation is readily carried out by feeding 1,4-dichlorobutane and sodium or other alkali metal cyanide into a reaction vessel containing adiponitrile solvent and particulate anion-exchange resin. Usable hold-up times in the system are between about 20–30 minutes and 2–4 hours, with about 80–200 minutes preferred. Cyanidation is accomplished at temperatures within the 95°–150° C. range noted above. Adiponitrile is withdrawn at a rate equal to the input rate of the reactants and the process continued indefinitely. One charge of resin is sufficient to catalyze the formation of several thousand times its volume of adiponitrile. The resin may easily be kept in the reaction vessel by screens placed over the various openings therein.

This invention has been described with particular reference to the production of adiponitrile. It is not, however, so narrowly restricted. Quaternary ammonium catalysts, which seem to act as cyanide carriers, may generally be used to expedite the cyanidation of organic halides. Their greatest utility is, of course, in solvent systems where the reaction proceeds slowly in their absence. These systems include particularly solvents in which the inorganic cyanide utilized is relatively insoluble.

The invention will be understood in more detail from the examples which follow. In these examples, unless otherwise noted, all percentages are weight percentages.

EXAMPLE 1

This experiment shows the catalytic effect of quaternary ammonium compounds on the cyanidation of chloro-*valeronitrile*.

A series of batch cyanidations of chloro-*valeronitrile* in adiponitrile solvent was carried out at 140° C. and at atmospheric pressure using various monomeric quaternary ammonium compounds as catalysts.

In each run the basic charge, to which the catalyst was added where used, consisted of 600 g. of adiponitrile solvent, 40 g. of delta-chloro-*valeronitrile*, 12.0 g. of water and 100 g. or 600% of the theoretical weight of sodium cyanide, the last mentioned being added as a solid. Catalysts and results are shown in Table I.

Table I.—Batch cyanidation of 1,4-chloro-*valeronitrile*

Run	Catalyst			Conversion (percent)			Initial Conversion Rate (moles/min.)
	Name	Wt. (g.)	Moles	10 min.	30 min.	60 min.	
1	None			31.4	74.2	68.0	0.0107
2	¹ TMAH	0.6	0.0085	76.3	95.0	97.0	0.0265
3	TMAH	1.0	0.0100	84.0	99.0	99.7	0.0370
4	² TMACl	0.71	0.0065	75.5	95.5	97.0	0.0260

¹ Tetramethyl ammonium hydroxide.
² Tetramethyl ammonium chloride.

EXAMPLE 2

This example shows the batch-wise cyanidation of 1,4-

4 dichlorobutane using a quaternary ammonium catalyst.

The runs of Example 1 were substantially repeated except that, in each case, 22 g. of 1,4-dichlorobutane was substituted in the charge for the chloro-*valeronitrile* and theoretical amounts only of sodium cyanide (17.5 g.) were utilized. Results are shown in Table II.

Table II.—Batch cyanidation of 1,4-dichlorobutane

Run	Catalyst			Conversion (percent) at End of 10 minutes	Initial Conversion Rate (moles/min.)
	Name	Wt. (g.)	Moles		
5	None			16.6	0.0657
6	TMAH	0.60	0.0065	31.3	0.0626
7	TMACl	0.71	0.0065	30.4	0.0166

EXAMPLE 3

This example illustrates a continuous cyanidation of 1,4-dichlorobutane without a catalyst and is included as a control.

Four hundred grams of adiponitrile were added to a 2-liter reaction vessel and heated with agitation to 100° C. 2.2 ml./min. of 1,4-dichlorobutane and 9.7 ml./min. of 20% aqueous NaCN were then fed for 7 hours into the vessel and the products were allowed to overflow. Water was returned to the reactant mixture by a reflux condenser. Distillation analysis of the product at the end of 7 hours showed 6.4% conversion of dichlorobutane to adiponitrile at 92.5% yield.

EXAMPLE 4

This example shows continuous cyanidation in the presence of a preferred catalyst.

Four hundred grams of adiponitrile and 50 g. of "Amberlite" IRA-400 resin were added to a 2-liter reaction vessel and heated with agitation to 100° C. The reaction was carried out as before with a dichlorobutane feed of 2.2 ml./min. and a 20% aqueous NaCN feed of 9.1 ml./min. Distillation analysis after five hours showed 28.2% conversion of dichlorobutane to adiponitrile at 97.5% yield.

EXAMPLE 5

This example is another control run, i. e. without catalyst, carried out at reduced pressure.

Two thousand grams of adiponitrile were added to the reaction vessel and heated with agitation to 120° C. under a pressure of 400 mm. of mercury. 1,4-dichlorobutane was fed to the reaction vessel as a 41% solution by weight in adiponitrile at 21.0 ml./min. and 35% aqueous NaCN was added at 16.6 ml./min. The water was allowed to flash off, dichlorobutane which distilled out being returned to the reactor by an automatic decanter. The organic liquid salt slurry formed was allowed to overflow from the reactor. At the end of 5.5 hours distillation analysis of the product showed 18.2% conversion of dichlorobutane to adiponitrile at 83.2% yield.

EXAMPLE 6

This example shows a catalyzed cyanidation carried out at reduced pressure.

The run of Example 5 was substantially repeated except the 0.04 mol of tetramethyl ammonium chloride were utilized per mole of dichlorobutane fed. The catalyst was dissolved in the sodium cyanide feed solution for addition. At the end of 5 hours, distillation analysis of the product showed 89.4% conversion of dichlorobutane to adiponitrile at 94.8% yield.

Having described our invention, we claim:

We claim:

1. In the process for making organic cyanides by the cyanidation of the corresponding organic halides, the improvement which comprises accomplishing said cyanidation in the presence of an effective catalytic amount of a

5

quaternary ammonium compound stable at the temperature employed for the cyanidation.

2. The invention of claim 1 in which the quaternary ammonium compound is monomeric.

3. The invention of claim 2 in which the quaternary ammonium compound is a member of the group consisting of tetramethyl, trimethylbenzyl and tetrapropyl ammonium hydroxides and the halides thereof.

4. The invention of claim 1 in which the quaternary ammonium compound is an anion-exchange resin.

5. The invention of claim 4 in which the anion-exchange resin is a copolymer of vinyl pyridine and divinyl benzene quaternized with dimethyl sulfate.

6. In the process for making adiponitrile by the cyanidation of 1,4-dichlorobutane in solvent adiponitrile, the improvement which comprises supplying to said solvent an effective catalytic amount of a quaternary ammonium compound stable at the reaction temperature employed.

7. The invention of claim 6 in which the solvent adiponitrile contains a small amount of water.

8. The invention of claim 7 in which the quaternary ammonium compound is monomeric.

9. The invention of claim 8 in which the quaternary ammonium compound is a member of the group consisting of tetramethyl, trimethylbenzyl and tetrapropyl ammonium hydroxides and the halides thereof.

10. The invention of claim 7 in which the quaternary ammonium compound is an anion-exchange resin.

11. The invention of claim 10 in which the anion-exchange resin is a copolymer of vinyl pyridine and divinyl benzene quaternized with dimethyl sulfate.

12. The method of preparing adiponitrile which comprises reacting 1,4-dichlorobutane with an alkali metal cyanide in solvent adiponitrile in the presence of an effective catalytic amount of a quaternary ammonium compound stable at the reaction temperature employed.

13. The method of claim 12 in which the cyanidation temperature is between about 95° C. and 150° C.

6

14. The method of claim 13 in which the solvent adiponitrile contains additionally a small amount of water.

15. The method of claim 14 in which the quaternary ammonium compound is water-soluble.

16. The method of claim 15 in which the quaternary ammonium compound is a member of the group consisting of tetraethyl, trimethylbenzyl and tetrapropyl ammonium hydroxides and the halides thereof.

17. The method of claim 14 in which the quaternary ammonium compound is an anion-exchange resin.

18. The method of claim 17 in which the anion-exchange resin is a copolymer of vinyl pyridine and divinyl benzene quaternized with dimethyl sulfate.

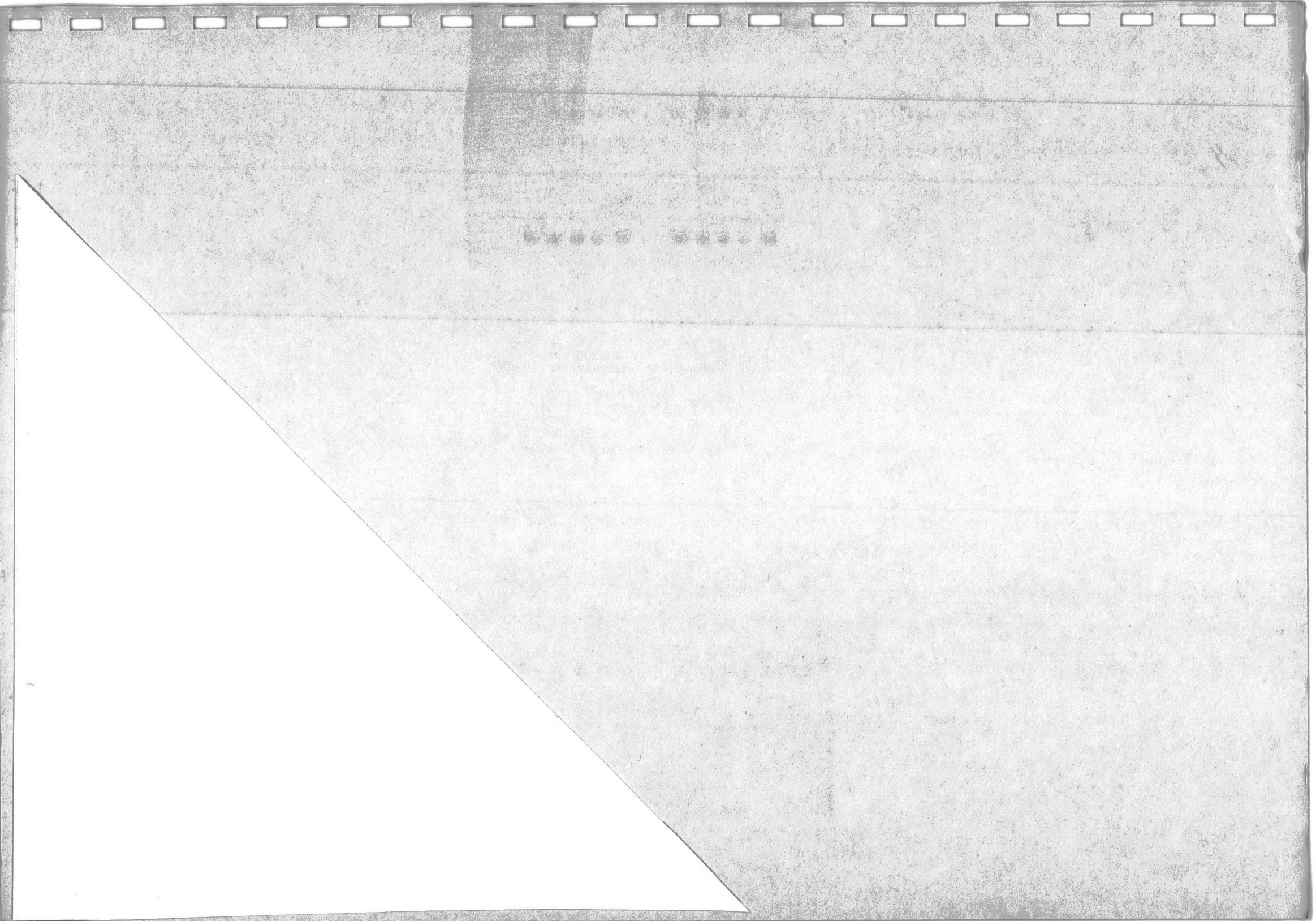
19. The continuous process of producing adiponitrile which comprises continuously feeding liquid 1,4-dichlorobutane into solvent adiponitrile containing a small quantity of water and an effective catalytic amount of a quaternary ammonium compound stable at the reaction temperature employed, continuously feeding into the solvent adiponitrile an aqueous solution containing a quantity of a cyanide of an alkali earth metal chemically equivalent to the quantity of 1,4-dichlorobutane, continuously catalytically reacting said 1,4-dichlorobutane with said cyanide and continuously withdrawing from the solvent adiponitrile a volume of reaction products, including adiponitrile and water, equal to the volume of liquid simultaneously fed thereto.

20. The continuous process of claim 19 in which the quaternary ammonium compound is an anion-exchange resin formed by quaternizing with dimethyl sulfate a copolymer of vinyl pyridine and divinyl benzene.

References Cited in the file of this patent

UNITED STATES PATENTS

2,361,259	Bruson	Oct. 24, 1944
2,415,261	Rogers	Feb. 4, 1947
2,547,686	Brockway	Apr. 3, 1951



711095