

1516

VERSLAG BEHORENDE BIJ DE

PRODUCTIE
van
ACRYLONITRIL.

T. FRIELING
H.S.G. SLOOTEN

22 FEBR. 1955

1/ 80% rendement

2/ 90% rendement

- dehydrat. in gas of Phos. of Phos.

• 1/2 liter of liquor dist.

Inleiding:

Acrylonitril is een grondstof, waarvan verwacht mag worden, dat de productie in de komende jaren snel zal stijgen. In een recente publicatie schat men de totale behoefte van de V.S. in 1960 op drie maal de jaarproductie van 1951.

De toepassingen berusten in de eerste plaats op de goede polymeriseerbaarheid van acrylonitril; wij kunnen ze onderverdelen in:

1. Copolymerisatie in Buna-rubbers.
2. Verspinning van het poly-acrylonitril tot Orlon.
3. Corrosiewerende lagen.

De kwaliteit van het monomeer zal dus in de eerste plaats bepaald worden door de aanwezigheid van bepaalde verontreinigingen, die de polymerisatie en de eigenschappen van het polymeer ongunstig beïnvloeden.

Fysische eigenschappen van acrylonitril:

Acrylonitril (vinylcyanide $\text{CH}_2\text{:CHCN}$) is in zuivere toestand een kleurloze vloeistof met een kookpunt van 78°C (760 mm). Het monomeer polymeriseert snel, vandaar dat bij opslag vertragers toegevoegd moeten worden, zoals b.v. hydrochinon, pyrocatechol, dioxydiphenyl en methyleenblauw.

Overige stofconstanten:

Dichtheid:	0,8060	(20°C)
Smeltpunt:	-	82°C
Verdampingswarmte:	0,1316 kcal/gr	(kpt)
Soort. warmte:	0,5	cal/gr. $^\circ\text{C}$
Azeotr. mengsel met water:	kpt	71°C
	id samenst.: 12 gew% water	

Bij 40°C zijn acrylonitril en water beperkt mengbaar: samenstelling der fasen: acrylonitrilrijke fase : 95 % acrylonitril
waterrijke fase : 8 % acrylonitril.

Explosieve mengsels met lucht: tussen 3 en 17 vol%.

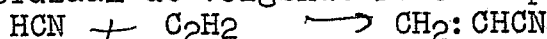
Giftigheid: ongeveer $1/30$ van blauwzuur.

Fabricagemethoden:

In de praktijk produceert men momenteel acrylonitril op een van de twee volgende wijzen:

1. Uit acetyleen en blauwzuur en
2. Uit aethyleencyanohydrine

De eerste methode is de oudste en vooral in Duitsland tot ontwikkeling gekomen, vooral onder invloed van de belangrijke resultaten die W.J.Reppe tijdens de tweede wereldoorlog op het gebied der acetyleenchemie bereikte. Het is een proces in een trap waarbij men een mengsel van HCN en C_2H_2 over een katalysator leidt waarbij in hoofdzaak de volgende reactie plaats vindt:

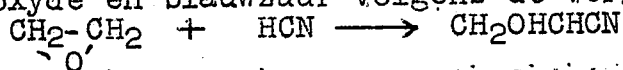


In eerste instantie heeft men hierbij gebruik gemaakt van een z.g.n. Nieuwland-katalysator, te weten een ammoniakale koperoplossing. Bij deze werkwijze leidt men de gasen bij een temperatuur tussen 60 en 110°C door de genoemde katalysatoroplossing. Een groot nadeel van deze methode is de vorming van polymerisatieproducten van acetyleen, zoals b.v. divinylacetyleen, immers de Nieuwland katalysator werd eerder al gebruikt voor de polymerisatie van acetyleen. Deze bijproducten beïnvloeden de kwaliteit van het acrylonitril op een bijzonder ongunstige wijze, daar zij bij polymerisatie hiervan dwarsbindingen tussen de polyacrylonitrilketens vormen, waardoor het polymeer te bros wordt.

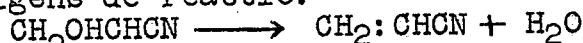
Antimony Kense

Een moderne uitvoering van deze methode maakt gebruik van een vast katalysatorbed, dat bestaat uit natriumcyanide op een drager van silicagel of aluminiumoxyde met als promotors Cadmium- en zinkcyanide. De reactietemperatuur moet in dit geval opgevoerd worden tot omstreeks 350°C. Ook in dit geval treedt nog een aanzienlijke polymerisatie van het acetyleen op, terwijl de conversie slechts 10 % bedraagt. Een belangrijke mogelijkheid tot verbetering van dit proces is in 1945 aangegeven door Dutcher; hij vormde namelijk het benodigde gasmengsel door pyrolyse van methaan in aanwezigheid van ammoniak. Toen hij het ongezuiverd pyrolydemengsel over een natriumcyanidekatalysator leidde bij 450°C bleek acrylonitril gevormd te worden en wel in grotere opbrengsten dan uitgaande van de zuivere gassen!

De tweede werkwijze, die vooral in de V.S. tot ontwikkeling gekomen is, valt uiteen in twee stadia: 1. De vorming van cyanhydrin uit aethyleenoxyde en blauwzuur volgens de vergelijking:



en 2. De pyrolyse (dehydratatie) van het cyanhydrin tot acrylonitril volgens de reactie:



De eerste stap is een reactie in de gasfase bij ongeveer 270°C over aluminium of silicagel, de tweede kan zowel in de gas- als in de vloeistofphase uitgevoerd worden onder invloed van dehydraterende katalysatoren als Al_2O_3 . Omdat de katalysatoren en de reactietemperaturen van beide stappen sterk met elkaar overeenkomen heeft men getracht beide reactie in een reactor uit te voeren. Dit bleek inderdaad mogelijk wanneer men genoeg nam met de vorming van een aanzienlijke hoeveelheid succinonitril als bijproduct. Laatstgenoemde stof is door destillatie van acrylonitril te scheiden (zij het moeilijk) en door dehydrogenatie over te voeren in acrylonitril zeldzodat men in de praktijk dan toch met een proces in twee trappen te maken heeft. Het grootste nadeel van deze werkwijzen via aethyleen-cyanhydrin is de aanzienlijke teervorming op de katalysator.

Enkele andere bereidingswijzen die op heden slechts uit theoretisch oogpunt interessant zijn, kunnen als volgt kort weergegeven worden:

1. Pyrolyse van alifatische cyaniden.
2. Dehydratatie en dehydrogenatie van aldehyd-oximen.
3. Reactie van alkenylhalogeniden met HCN.
4. Reactie van aldehyden met NH_3 in aanwezigheid van dehydraterende katalysatoren.
5. Reactie van olefinen met NH_3 en O_2 over een vanadiumkat. etc. etc.

→ Het uitgewerkte fabrieksschema is gebaseerd op de navolgende:

Patenten: <

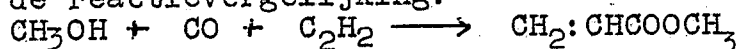
Als hoofdpatent kunnen wij beschouwen het octrooi van E.W. Pietrusza en J.N. Cosby (U.S. Pat 2.608.576, 26-8-'52), getiteld: "A new synthesis of acrylonitrile". In dit patent beschrijven de auteurs een nieuwe productiemethode voor acrylonitril door middel van een proces in drie stappen. De eerste stap omvat de bereiding van methylacrylaat uit CH_3OH , CO en C_2H_2 op een wijze die in principe reeds door W.J. Reppe aangegeven werd. In de tweede trap laat men dit methylacrylaat in alcoholische oplossing reageren met NH_3 , waarbij als product het 3,3,3-nitrilo-trispropanamide ontstaat. ($\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}_2)_3$). Dit trisamide tenslotte wordt aan een pyrolyse onderworpen, waarbij als hoofdproduct het acrylonitrile verkregen wordt.

Als voordeel boven de reeds genoemde fabricagemethoden wordt aangevoerd de zeer grote zuiverheid van het op deze wijze geproduceerde acrylonitril. Bij een goede regeling van de pyrolyse ontstaan naast het gewenste product enkele stoffen, waarvan het kookpunt dusdanig hoog ligt dat verwijdering hiervan op eenvoudige wijze - door middel van destillatie - kan geschieden. Het bezwaar van andere bereidingswijzen, namelijk de vorming van sterk onverzadigde verbindingen geldt hier dus niet.

Een groot nadeel is de nogal omslachtige opzet van het proces, die een grote investering voor apparatuur vereist.

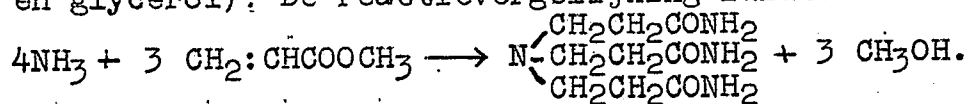
Beschouwen wij thans de verschillende stappen iets nader:

1. In het Petrusza en Cosby/vindt, in navolging van Reppe, de bereiding van methylacrylaat onder 30 atmosfeer druk plaats volgens de reactievergelijking:



Hierbij springt onmiddellijk in het oog het grote bezwaar van acetyleen onder druk. Dit is echter te vermijden door deze eerste trap te baseren op een patent van Neher, Specht en Neumann (U.S. Patent 2.582.911; 15-1-52) hetwelk een methode beschrijft ter bereiding van acrylzure esters uit methylalcohol, koolmonoxyde en acetyleen bij 1 atm. druk. Zij maken gebruik van het reeds door Reppe gevonden nikkelcarbonyl ($\text{Ni}(\text{CO})_4$) als katalysator en laten de reactie plaats vinden bij een temperatuur van 45°C . Om de reactie goed te doen verlopen is het noodzakelijk een hoeveelheid HCl toe te voegen om de ontleding van het nikkelcarbonyl te bevorderen. Het nikkel wordt in de vorm van nikkelchloride teruggewonnen. In verband met het reactiemechanisme is het beter om hier te spreken van een pseudokatalyse, immers het verbruik van nikkelcarbonyl tijdens de reactie ~~xxx~~ is van een dergelijke orde van grootte dat ongeveer een derde van het stoechiometrische benodigde koolmonoxyde door het carbonyl geleverd wordt. Onder optimale omstandigheden bedraagt de conversie 80 %. Het resterende gas wordt gerecirculeerd. Het vloeibare deel van het reactiemengsel wordt na toevoeging van methylalcohol aan destillatie onderworpen. Op deze wijze verkrijgt men als destillaat een azeotropisch mengsel van methylacrylaat en alcohol, dat in deze vorm na koeling gebruikt wordt voor de synthese van het trisamide. Als ketelproduct wordt een alcoholische nikkelchloride oplossing, waarin zich ook de hoogkokende bijproducten bevinden, afgetapt.

2. De bereiding van het 3.3.3.-nitrilo-tris-propanamide is gebaseerd op het patent van Petrusza (U.S. Patent 2.580.832; 6 - 10 - 49). Deze berust op de reactie tussen methylacrylaat en ammoniak onder invloed van een polair reactiemedium, waarvoor in de meeste gevallen H_2O gekozen wordt (andere mogelijkheden zijn glycolen en glycerol). De reactievergelijking luidt:



De reagentia worden in een gekoelde reactor samengebracht bij een temperatuur van 20°C . Onder deze omstandigheden slaat het trisamide neer. De conversie bedraagt bij een verblijftijd van 2 uur 85 %. De gevormde vaste stof wordt afgefiltreerd en gedroogd. Het filtraat, bestaande uit H_2O , CH_3OH , $\text{CH}_2:\text{CHCOOCH}_3$, NH_3 en bijproducten wordt gedestilleerd. In de eerste kolom worden het water en de bijproducten gescheiden van ammoniak en het alcohol - methylacrylaat-mengsel. In de tweede kolom wordt dit laatste mengsel gesplitst in een mengsel met azeotropische samenstelling, dat na koeling in de reactor gepompt wordt, en de overmaat alcohol (met een spoor water) , die naar de eerste synthesetrapp teruggevoerd wordt.

3. De pyrolyse van het trisamide vindt plaats bij 450° C. in de dampphase onder atmosferische druk. De trisamide-damp wordt verdund met stikstof en een spoor zuurstof (teneinde koolaanslag op de katalysator te verwijderen) en geleid over een vulmassa van pyrolusiet. De hete reactiegassen worden trapsgewijze afgekoeld en het daarin aanwezige water en acrylonitril, alsmede de hoogkokende bijproducten gecondenseerd. De bij de reactie gevormde ammoniak lost hierbij in water op. Het overblijvende inertgas wordt wederom tot 450° C. opgewarmd en opnieuw ter verstuiving van het trisamide gebruikt. Het vloeibare deel van de reactieproducten wordt met verdund zwavelzuur geneutraliseerd en geschieden in twee fasen, die beide aan een destillatie onderworpen worden. In de eerste kolom wordt de acrylonitril-rijke laag gesplitst in drie fracties, te weten:

1. Een destillaat, bestaande uit een azeotropisch mengsel van water en acrylonitril;
2. zuivere acrylonitril, die via een stripper uit het onderste deel van de kolom wordt afgetapt en
3. een ketelproduct, dat samengesteld is uit hoogkokende bijproducten.

De waterrijke laag uit de separator gaat naar de tweede kolom, te zamen met dexovereenkomstige fasen uit de destillaten van kolom 1 en 2. Als ketelproduct wordt hier afgetapt een oplossing van ammoniumsulfaat, dat ontstaan is bij de neutralisatie met zwavelzuur.

De stofbalansen:

De volgende noodzakelijke stap op ^{de weg naar} dimensionering der apparaten is het opstellen van de stofbalansen. We gaan hierbij uit van een vaste hoeveelheid eindproduct per tijdseenheid en rekenen vervolgens "in tegenstroom" met het werkelijke verloop van het proces het gehele schema door. (Zie figuur 1).

- Sectie III. Teneinde door middel van partiële stofbalansen over de verschillende toestellen, alsmede een totalbalans over de gehele sectie, de stofstromen op iedere plaats vast te kunnen leggen moeten wij een aantal gegevens tot onze beschikking hebben. Deze luiden:
1. Totale dagproductie 10 ton zuiver acrylonitril, hetgeen neerkomt op 415 kg/h. *
 2. De temperatuur in de separatoren bedraagt 40°C, met als gevolg een verdeling over de twee fasen, die er als volgt uitziet:

Acrylonitrilrijke fase:	95 %	acrylonitril.
Waterrijke fase	:	8 % acrylonitril.
 3. De neutralisatie van het vloeibare deel van het reactiemengsel geschiedt met verdund zwavelzuur van 16 gew. %.
 4. Het rendement van de pyrolysereactie bedraagt 90 %.
 5. De volumeverhouding trisamidedamp - spoelgassen bedraagt 1 op 1.

Uitgaande van deze gegevens komen wij tot de getallen, die in figuur 1 vermeld staan. Wij merken nog op, dat het topproduct van kolom 1 slechts weinig rijker is aan H₂O dan de azeotroop water - acrylonitril, zodat de temperatuur boven in kolom 1 niet veel van 71°C verschilt. ~~Merkwaardig is tenslotte dat als gevolg van de schakeling der apparaten ook de reflux-terugvloeiverhoudingen in de twee kolommen vastgelegd zijn en deze dus geen vrijheidsgraad meer vormt.~~

Sectie II. Uit de berekeningen over sectie III blijkt, dat een productie van 665 kg/h trisamide door sectie II geleverd moet worden. De noodzakelijke veronderstellingen zijn in dit geval:

1. Terugvloeiverhouding van kolom 1 is 1 : 4. Het topproduct bestaat uit een alcohol-methylacrylaat-mengsel met een kookpunt van 63 - 65°C.
2. Terugvloeiverhouding van kolom 2 is 1 ; 3. Het topproduct wordt hier gevormd door een azeotropisch mengsel van alcohol en methylacrylaat met een kookpunt van 62,5°C.
3. Het alcoholgehalte van de gefiltreerde vaste stof is 10 %.
4. Bij een verblijftijd van 2 uur bedraagt de conversie in de reactor 85 % (Rendement 90 %).

Daar de conversiegraad slechts 85 % bedraagt is het noodzakelijk een recirculatiesysteem toe te passen; dit is in het schema verwezenlijkt.

Sectie I. Deze sectie moet ontworpen worden voor een productie van 827 kg/h methylacrylaat opgelost in 1000 kg/h methylalcohol. Veronderstellingen - evenals bij de bovenstaande gevallen uiteraard gebaseerd op gegevens uit de patenten - zijn:

1. De terugvloeiverhouding van kolom 1 bedraagt 1 : 1. Het topproduct is weer een azeotropisch mengsel van methylacrylaat en alcohol.
2. Bij een verblijftijd van ongeveer een minuut bereikt de conversie een waarde van 83 % met een rendement van 98 %.

De apparaten/

Uit de cijfers van de stofbalansen, alsmede uit de temperaturen en drukken, die ons bekend zijn uit de procesgegevens is het mogelijk een dimensionering van de apparatuur te geven. Een nadere specificatie van de verschillende toestellen volgt hieronder:

- Sectie I:

De synthese van methylacrylaat uit methylalcohol, koolmonoxyde en acetylaan onder invloed van nikkelcarbonyl en zoutzuur vindt plaats in verticale reactoren. Deze zijn tot op ongeveer 2/3 van hun hoogte gevuld met het vloeibare deel van het reactiemengsel, te weten een oplossing van nikkelcarbonyl en zoutzuur in alcohol. De vrije ruimte boven de vloeistof heeft ten doel het meeslepen van vloeistofdruppels door de overmaat reactiegassen tegen te gaan; eventueel kan men nog overgaan tot het plaatsen van een druppelvanger boven in de reactoren. De gassen worden namelijk onder in de kolom geblazen onder een kleine overdruk en borrelen met vrij grote snelheid - 0,5 m/sec - door de vloeistof.

Van de reactoren interesseert ons het aantal, de hoogte en de doorsnede. De doorsnede en het aantal worden bepaald door het totale gasvolume alsmede door de eis, dat het gasvolume niet meer dan 5 % van het totaalvolume mag bedragen. De totale gasstroom bedraagt 558 m³/h. Zo komen we voor de gasstroom op een oppervlak van 31 dm². Dit moeten we met 20 vermenigvuldigen om het totale oppervlak van de doorsnede van de reactor te verkrijgen; daar dit oppervlak te groot is voor één reactor, delen we dit door drie en verdelen dus het oppervlak over drie reactoren. Elk van de drie reactoren krijgt dan een ~~xxxxx~~ diameter van 1,63 meter. De hoogte wordt bepaald door de gassnelheid en de verblijf

tijd in de reactor. Hieruit is te berekenen dat de hoogte van de vloeistofkolom 5 meter moet bedragen; de totale hoogte van de reactor inclusief vrije ruimte komt dus op 7,4 meter.

De compressor voor het aanbrennen van de reactiegassen in de reactoren moet een capaciteit hebben van 558 m³/h bij een opvoerhoogte van 5 meter water. In engelse maten komt dit neer op 330 cft/min en 20 psi. De keuze is gevallen op een watergekoelde compressor merk Fuller type C 70. \bar{N}

De vloeistof die via een overloop onttrokken wordt aan de reactoren ondergaat een destillatie na toevoeging van methylalcohol. De kolom, waarin dit geschiedt, is een normale schotelkolom, waarvan de diameter bepaald wordt door de totale dampbelasting boven in de kolom, ten bedrage van 0,627 m³/sec en de toelaatbare dampsnelheid. Deze laatste kunnen we bij een plaatafstand van 0,50 m stellen op een halve meter per seconde. Voor de diameter vinden we dan 1,26 m.

In de condensor, behorende bij deze kolom, moet aan de damp 684000 kcal/h warmte onttrokken worden. Hiervoor wordt gebruik gemaakt van koelwater van 15°C, waarvan de temperatuur in de condensor tot 40°C oploopt; de totale hoeveelheid benodigd koelwater laat zich zo berekenen op 27360 kg/h. Wanneer wij voor de overall-coëfficiënt van warmteoverdracht 900 kcal/°C.m² aannemen, is het totaal benodigde oppervlak van de condensor 22,4 m². Zo komen wij tot de volgende uitvoering: 110 buizen 3/4"- two pass - lengte 2,66 m - totale diameter van de bundel 35 cm.

In de verdamper moet aan warmte 684000 kcal/h toegevoegd worden. Bij maximale flux van 27125 kcal/m².h komen we zo tot een oppervlak van 25,2 m². Uitvoering: 206 buizen 3/4" - two pass - lengte 1,52 m - totale diameter van de bundel 0,45 m.

Het laatste toestel in deze sectie is een aanvullende warmtewisselaar, die het product van kolom 1 op 20°C moet brengen, alvorens het in de daaropvolgende reactor gebracht kan worden. Gegevens: 74 3/4" buizen - lengte 1,42 m - totale diameter van de bundel 0,254 m.

Opmerking: aangezien ^{de} reactiewarmte van de synthese-reactie van methylacrylaat niet bekend is, ontbreekt de mogelijkheid na te gaan, in hoeverre koeling van de reactoren noodzakelijk is. De oorspronkelijke literatuur spreekt slechts van een gering exotherme reactie.

- Sectie II:

De reactie van methylacrylaat met ammoniak wordt uitgevoerd in een staande reactor, die uitgerust is met een koelspiraal en een roerwerk; dit laatste vooral om verstoppingen in het conisch toelopen de deel van de reactor te voorkomen. Omtrent de mate, waarin gekoeld moet worden, valt ook hier niets te zeggen, daar van de onderhavige reactie zo mogelijk nog minder bekend is dan van de voorgaande. In totaal stroomt door de reactor 4157 kg/h reactiemengsel met een gemiddelde dichtheid van ongeveer 0,8; bij een verblijftijd van 2 uur eist dit een reactor van 10 m³. Deze is uitgevoerd in de vorm van een cylinder met een diameter van 1,40 m en een hoogte van 6,5 m met daaronder een conisch uitloopstuk van 1,5 m. $\bar{M}k$

Het mengsel van vloeibare en vaste stof dat onderuit de reactor getapt wordt, passeert een drumfilter waar het trisamide van de rest van het mengsel gescheiden wordt. Dit filter is uitgevoerd als een roterend vacuumfilter en moet in een kast ingebouwd worden in verband met de aanwezigheid van ammoniak en methylalcohol in de te filtreren substantie. Bij een gemiddelde koekdikte van ongeveer 5 mm, een diameter van 1 m en een omtreksnelheid van 2 cm/sec moet de breedte van het filter 2 dm bedragen. De filterkoek wordt uitgewassen met 100 kg/h alcohol, terwijl in de vaste stof 10 gew% alcohol vastgehouden worden.

Deze alcohol wordt verwijderd in een droogkast. Het totaal volume van de te drogen stof bedraagt ongeveer $650 \text{ dm}^3/\text{h}$. Een droogkast van het merk Buffovac, "type F single door", met condensor en vacuumpomp heeft de juiste capaciteit; deze bevat namelijk 20 platen van $42\frac{1}{2} \times 42$ ", zodat bij een droogtijd van één uur de gemiddelde laagdikten op de platen tussen de drie en vier cm. liggen. De alcohol die uit de condensor komt, wordt teruggevoerd naar sectie I.

Het filtraat wordt van het drumfilter naar een destillatiekolom - kolom 1 - geleid. In deze kolom bedraagt de totale dampbelasting $1,91 \text{ m}^3/\text{sec}$ (terugvloeiverhouding 1 : 4). De toelaatbare dampnelheid kan hier op $1,12 \text{ m/sec}$ gesteld worden bij een plaatafstand van 45 cm. Op grond hiervan komen wij tot een diameter van de doorsnede van 1,47 m, terwijl de hoogte van de kolom met 30 schotels 14 meter gaat bedragen. De bijbehorende condensor moet 2080000 kcal/h aan de damp onttrekken. Hiervoor is nodig 83200 kg/h koelwater. Uitvoering van de condensor: 272 buizen 1" - two pass - lengte 2,25 m - totale diameter van de bundel 0,65 m.

De verdamer van deze kolom, die met verzadigde stoom gevoed wordt. (zoals alle andere verdampers in deze fabriek), moet een oppervlak hebben van $76,7 \text{ m}^2$. Uitvoering: 190 buizen $5/4$ " - lengte 3,05 m - totale diameter van de bundel 0,68 m.

De tweede kolom van deze sectie, waarin het topproduct van kolom 1 aan een azeotropische destillatie onderworpen wordt, werkt onder een terugvloeiverhouding 1 : 6. De totale dampbelasting van deze kolom bedraagt $0,828 \text{ m}^3/\text{sec}$, hetgeen bij een maximum dampbelasting van $0,50 \text{ m/sec}$ een diameter van 1,03 m noodzakelijk maakt. De topdamp wordt gecondenseerd in een condensor, alwaar te dien einde 455266 kcal/h afgevoerd worden met behulp van 30300 kg/h koelwater. Afmetingen: 100 buizen 1" - two pass - lengte 1,52 m - totale diameter van de bundel 0,40 m.

De bijbehorende ketel moet 455266 kcal/h aan het systeem kunnen toevoegen; dit betekent dat de pijpen-bundel een oppervlak van $16,8 \text{ m}^2$ moet hebben. Dit is gerealiseerd door de volgende dimensies: 100 buizen 1" - lengte 2,15 m - totale diameter van de bundel 0,40 m.

Tenslotte valt onder deze sectie een aanvullende warmtewisselaar, die het topproduct van kolom 2 van 63 tot 20°C afkoelt, voordat dit in de reactor teruggepompt wordt. De afmetingen hiervan zijn: 16 buizen $3/4$ " - two pass - lengte 0,57 m - diameter van de bundel 0,15 m.

- Sectie III:

De pyrolyse van het trisamide, waarbij als hoofdproduct acrylonitril ontstaat, vindt plaats in een gepakte kolom bij 450°C . Om bij deze hoge temperatuur een economische bedrijfsvoering mogelijk te maken is het nodig een systeem van warmterecuperatie toe te passen; dit is verwezenlijkt door de benodigde spoelgassen door de uit de reactor komende hete gassen voor te warmen. Toch blijft het nodig een vrij grote hoeveelheid warmte aan het proces toe te voeren en wel in de vorm van elektrische energie. Dit zal blijken als we het proces in logische volgorde doorlopen.

In de eerste plaats moet het vaste trisamide, dat een smeltpunt heeft van 175°C , in de vloeibare phase gebracht worden; dit gebeurt in een smeltbak, waarin de massa door erinhangende weerstandselementen verhit wordt. In de tweede plaats moet deze smelt op ongeveer 440°C gebracht worden en wel met behulp van een elektrische (weerstand-)verwarming. Ook de spoelgassen, die reeds door uitwisseling met de hete reactiegassen opgewarmd zijn, worden elektrisch op 450°C gebracht.

De kolom zelf, die gevuld is met korrels van pyrolusiet, wordt door middel van inductieverwarming op de vereiste temperatuur gebracht. Deze methode komt in het kort op het volgende neer: aan de buitenkant van de kolom zijn op regelmatige afstanden spoelen bevestigd, die gevoed worden met een wisselstroom. Het hierdoor opgewekte magnetische wisselveld wekt op zijn beurt weer wisselstromen op in de metalen wand van de kolom. Daar de weerstand van deze wand zeer laag is neemt de stroomsterkte zeer grote waarden aan met als gevolg een grote warmteontwikkeling. Een in het oog springend voordeel hier is de directe verhitting van de wand. De spoelen worden gevoed met een normale wisselstroom van 50 perioden. Bovenin de kolom bevindt zich een verstuiwer, waarin het vloeibare trisamide innig vermengd wordt met de spoelgassen, die een goede regelmatige verdeling van het reagens over het pyrolusietbed garanderen. De diameter van de kolom wordt berekend op grond van de volgende gegevens: het totaal gasdebiet, berekend op gasvormig trisamide en verdund met een zelfde hoeveelheid spoelgas, ten bedrage van 100 L/sec (bij 450°C); de porositeit van de vulmassa, die 40% bedraagt en ten slotte de gassnelheid in de kolom, die op 3 dm/sec gesteld is. Uit dit alles volgt voor de diameter van de pyrolysekamer van 1 meter.

De uit de reactor komende hete gassen worden trapsgewijze gekoeld. In de eerste plaats passeren zij een warmtewisselaar, waarin zij warmte afstaan aan de koude spoelgassen. Deze warmtewisselaar wordt door de gassen verlaten met een temperatuur van 430°C, terwijl de spoelgassen hierin van 40 tot 300°C opgewarmd worden. Het benodigd oppervlak heeft een grootte van 1,15 m². Uitvoering: 16 buizen 1/2" - two pass - lengte 1 meter - totale diameter van de bundel 8,8 cm. In de tweede plaats passeren de gassen een warmtewisselaar, waarin de temperatuur verder daalt tot 105°C. In deze warmtewisselaar wordt warmte opgenomen door lucht van 25°, die hierdoor een temperatuur van 200°C bereikt. In totaal worden in deze wisselaar 106000 kcal/h aan de reactiegassen onttrokken, waarvoor een luchtstroom van 2020 kg/h, d.i. 1800 m³/h bij 25°C vereist is. Benodigd oppervlak (warmteoverdrachtscoëfficiënt bedraagt hier slechts 20 kcal/m².°C.h.) is hier 35,5 m². Uitvoering: 78 buizen 1 1/2" - twopass - lengte 3,05 m - totale bundeldiameter 55 cm. In de derde plaats worden de gassen in een condensor geleid. Deze condensor is zelf wederom in twee secties verdeeld; in het eerste gedeelte wordt het gehele mengsel afgekoeld tot ongeveer 74°C, waardoor het grootste gedeelte van het aanwezige water condenseert. Hiertoe moeten 90000 kcal/h onttrokken worden door middel van 3000 kg/h koelwater van 15°C. Uitvoering van dit gedeelte: 48 buizen 5/8" - four pass - lengte 0,78 m - diameter 0,20 m. In het tweede gedeelte wordt het grootste deel van het acrylonitril gecondenseerd, alsmede het gehele mengsel tot ongeveer 40°C afgekoeld. Dit ~~de~~ condensor gedeelte wordt gekoeld met pekkel van -20°C, en wel 5340 kg/h, benodigd oppervlak 2,47 m². Uitvoering 42 buizen 1/2" - two pass - lengte 0,87 m - diameter 0,20 m. In deze beide condensoren scheiden zich de spoelgassen af en deze worden via een watergekoelde compressor ϕ merk Fuller type C 12 - capaciteit 44 ft² per minuut bij 20 psi overdruk) naar de hierboven onder ten eerste genoemde gaskoeler geleid.

De uit de condensoren lopende vloeistof wordt naar een neutralisator geleid, alwaar de opgeloste ammoniak, die bij de pyrolyse reactie is ontstaan, met verdund zwavelzuur geneutraliseerd wordt. De hierbij vrijkomende warmte heeft ten gevolg, dat het gehele mengsel gaat koken, zodat boven in deze neutralisator een pijpenbundel is aangebracht, die als terugvloeicondensor werkt. Afmetingen van deze bundel: lengte 1 meter - diameter 20 cm. Tengevolge hiervan moet de doorsnede van de neutralisator minstens 0,90 m bedragen.

Van de neutralisator gaat het vloeistofmengsel via een warmte wisselaar, die de temperatuur op 40°C brengt, naar de eerste separator. De verblijftijd in deze separator bedraagt 15 minuten, waardoor de vereiste inhoud op 370 liter komt. Uitvoering: cilindrisch vat met een diameter van 0,56 m en een hoogte van 1,5 m. De bovenste - acrylonitrilrijke - vloeistoflaag wordt naar een destillatiekolom geleid. De diameter van deze kolom, die zoals gewoonlijk bepaald wordt door de dampbelasting ($0,5 \text{ m/sec}$) bedraagt hier 0,35 meter. Het gewenste eindproduct wordt in de "stripping section" van de kolom als vloeistof aan het systeem onttrokken. De bij de kolom behorende ketel behoeft nu dus slechts de vóelbare warmte te leveren om voeding en reflux op kooktemperatuur te brengen, die beide met een temperatuur van 40°C de kolom binnentreden, alsmede de verdampingswarmte van het topproduct. Deze hoeveelheid warmte bedraagt 82070 kcal/h , met als gevolg een benodigd oppervlak van $3,03 \text{ m}^2$. Uitvoering van de ketel: 48 buizen $\frac{3}{4}$ " - lengte 0,76 m - diameter van de bundel 0,20 m. In de reboiler moet een hoeveelheid warmte van 95850 kcal/h overgedragen worden teneinde het acrylonitril te verdampen. Oppervlak van de pijpbundel $3,53 \text{ m}^2$. Uitvoering: 48 buizen $\frac{3}{4}$ " - lengte 0,885 m - Diameter van de bundel 0,20 m. De uit deze reboiler komende damp wordt weer gecondenseerd, waartoe dus een warmte van 95850 kcal/h in een condensor onttrokken moet worden. Uitwisselend oppervlak $2,2 \text{ m}^2$. Uitvoering: 22 buizen $\frac{3}{4}$ " - two pass - lengte 1,22 m - diameter 0,15 m. Ten slotte moet het eindproduct tot kamertemperatuur, dus van 77 tot 20°C worden afgekoeld. Hiertoe moeten nog eens 11800 kcal/h afgevoerd worden in een warmtewisselaar met een oppervlak van $3,7 \text{ m}^2$. Uitvoering: 20 buizen $\frac{1}{2}$ " - ten pass - lengte 3,05 m.

Het topproduct van de onderhavige destillatiekolom wordt gecondenseerd in een condensor met een oppervlak van $1,33 \text{ m}^2$. Uitvoering: 12 buizen $\frac{3}{4}$ " - two pass - lengte 1,33 m - diameter 0,125 m. Dit gecondenseerde topproduct passeert dan een warmtewisselaar, die de temperatuur op 40° brengt en komt terecht in een separator. De acrylonitrilrijke laag wordt als reflux in de kolom teruggevoerd. De waterrijke laag vormt tezamen met de overeenkomstige fasen van de eerste en de derde separator de voeding van kolom 2. Uitvoering der verschillende apparaten: condensor: 12 buizen $\frac{3}{4}$ " - two pass - lengte 1,33 m - diameter 0,125 m; warmtewisselaar: 10 slingers van 0,84 m buis $\frac{3}{4}$ "; separator: verblijftijd 15 minuten - inhoud 270 l. - diameter 0,30 m - hoogte 1 m. De diameter van kolom 2, gebaseerd op een maximale damp snelheid van $0,5 \text{ m/sec}$ bedraagt 0,30 m. De bijbehorende ketel moet een uitwisselend oppervlak hebben $2,09 \text{ m}^2$. Uitvoering 30 buizen $\frac{3}{4}$ " - lengte 1,03 m - diameter van de bundel 0,15 m. Het topproduct wordt evenals in het geval van kolom 1. gecondenseerd, afgekoeld en in twee fasen gescheiden. Acrylonitrilrijke laag vormt een gedeelte van de reflux van kolom 1, terwijl de waterrijke laag een onderdeel van de voeding van kolom 2 is. De reflux bestaat in dit geval uit vloeistof, die direct na de condensor afgetapt wordt. De terugvloei verhouding is 1 : 1. Uitvoering van de verschillende apparaten: condensor: 14 buizen $\frac{1}{2}$ " - two pass - lengte 1,06 m - diameter van de bundel 0,10 m; warmtewisselaar: dubbelwandige buis - binnenbuis $\frac{3}{4}$ " - lengte 0,30 m; separator: verblijftijd 15 minuten - inhoud 24 l - diameter 0,42 m - hoogte 0,225 m.

Opmerkingen:

Op elk punt in het systeem, waar de concentratie van het acrylonitril hoog is, bestaat gevaar voor polymerisatie. Daar ter plaatse zullen wij dus vertragers toe moeten voegen. Deze punten zijn in de stofbalans aangegeven.

Opmerkingen: (vervolg)

Op diverse plaatsen in het schema vindt men vloeistofpompjes - aangegeven door een klein cirkeltje - die zorgen voor het transport van de verschillende vloeistoffen, zoals bijvoorbeeld in combinatie met de destillatiekolom voor het omhoogpompen van de reflux en voor ~~van~~ het vervoer van de methylalcohol van sectie II naar sectie I. Wat betreft dit laatste punt kan nog opgemerkt worden, dat zich in deze terugvoerleiding ~~nog~~ een koeler bevindt, die de alcohol op kamertemperatuur brengt, voordat ze in het opslagvat teruggevoerd wordt. De pompjes kunnen uitgevoerd worden als centrifugaalpompjes.

Omtrent de materiaalkeuze kunnen de opmerkingen tot een minimum beperkt blijven daar in het algemeen normaal staal toegepast kan worden. Enkele uitzonderingen zijn: Insecta I: de reactor, in verband met de aanwezigheid van HCl in combinatie met water. De zoutzuurbestendigheid kan bewerkstelligd worden door bekleding met rubber, bespuiten met een dunne tantaallaag of emallering van de reactor. Een tweede uitzondering is de pyrolysekamer van sectie III, waarin een temperatuur heerst van 450°. Voor deze reactor kan de ~~ke~~ keuze vallen op een materiaal, dat ook veel toepassing vindt bij de constructie van kraakkamers in de petroleumindustrie, namelijk een staalsoort met 4-6 % chroom en $\frac{1}{2}$ % molybdeen.

In het schema is aangegeven, hoe de regelapparatuur over de fabriek verdeeld moet zijn. Elk regelinstrument heeft in principe drie functies, namelijk het ~~aan~~ aangeven, het vastleggen en het regelen van de te controleren grootheden (temperatuur, druk, niveau en stroom). De in het schema bij de regelinstrumenten vermelde letters zijn een indicatie van de grootheid, die door het betreffende instrument gecontroleerd wordt. (P = druk, T = temp, D = debiet, N = niveau)

Literatuur:

1. Ullmann, Enzyklopädie der chemischen Technologie III, p.85.
2. Kirk-Othmer, Enc. of Chemical Technology, I, p 184.
3. W.Reppe, Neue Entwicklungen auf dem Gebiete der Chemie des Acetylens und Kohlenoxyds.
4. J.W.Copenhaver and M.H.Bigelow, Acetylene and Carbonmonoxyde Chemistry.
5. U.S.Patent 2608576, 28 - 8 - '52, E.Pietrusza & J.Cosby
6. U.S.Patent 2582911, 15 - 1 - '52, Neher, Specht & Neumann.
7. U.S.Patent 2580832, 16 - 10 - '49, E.Pietrusza.
8. Chem. Ind. Week, 68 no 2, 19-24, (1951), Messing & James.
9. Davis & Wiedemann, Ind Eng. Chem. 37, 482 (1945)
10. M. Lecat. Tables Azéotropiques. p 348.
11. Rehberg & Fischer. J.Am.Chem.Soc. 66, 1203 (1944)

0000000000000000

I. BEREKENING DESTILLATIEKOLOM 2 VAN SECTIE II.

Om een berekening van deze kolom, waarin een mengsel van methylacrylaat en methanol aan een azeotropische destillatie onderworpen wordt, mogelijk te maken, moeten wij de beschikking hebben over de evenwichtsfiguur van het betreffende systeem. Deze nu is te berekenen op basis van een drietal gegevens, namelijk de dampspanningslijnen van de beide componenten en kookpunt en samenstelling van het azeotropische mengsel. De dampspanning van methylacrylaat bij verschillende temperaturen volgt uit grafiek 1. De dampspanning van methanol kan men berekenen met behulp van de formule:

$$\log P = 8,801 - \frac{2001,54}{T}$$

waarin P in mm Hg en T in °K. De gegevens van het azeotropische mengsel luiden: kookpunt 62,5°C bij een samenstelling van 54 gew% methanol. Ons interesseert nu alleen het deel van de evenwichtskromme, dat ligt tussen $x_a' = 0,54$ en $x_a' = 1,00$ in gewichtsfracties (a = methanol) of in mol% : $x_a = 76\%$ en 100%.

Ter berekening van de evenwichtskromme is gebruik gemaakt van de rekenwijze van van Laar, zoals die door A. Teller beschreven wordt in Chem. Eng. Sept. 1954, blaaz. 168. Op deze wijze vonden we:

temp	x_a	x_b	y_a	y_b
62,5°C	76%	23%	76%	23%
62,6	80%	20%	78,1%	22,1%
62,7	85%	15%	80,8%	19,3%
62,9	90%	10%	84,6%	15,4%
63,7	95%	5%	90,3%	9,6%
64,7	100%	0%	100%	0%

Een en ander is grafisch weergegeven in grafiek 2.

Het aantal benodigde theoretische schotels van de kolom werd volgens de grafische methode van McCabe en Thiele bepaald. (zie grafiek 2). Toelichting: de samenstelling van het ketelproduct bedraagt 99,8 mol% methanol, de samenstelling van het topproduct bedraagt 76,6 mol% methanol, de samenstelling van de voeding bedraagt 96,5 mol% alcohol, terwijl de q-lijn evenwijdig loopt aan de y-as, daar de voeding op kooktemperatuur de kolom binnenkomt. Uit de grafiek volgt dat de minimum terugvloeiervhouding 1 : 5 bedraagt. De terugvloeiervhouding is in de praktische uitvoering gesteld op 1 : 6. (helling van de eerste werklijn 6/7). Op grond hiervan komen wij dan tot een aantal van 15 theoretische schotels, terwijl de voedingsschotel het nummer 7 draagt. Bij een schotefficiëncy van 70 % komen wij zo tot een totaal van 22 praktische schotels, hetgeen bij een schotelafstand van 0,5 m. neerkomt op een kolomhoogte van 11 meter.

De overige gegevens van deze kolom zijn vermeld op blz. 7.

00000000000000000000

II. BEREKENING DESTILLATIEKOLOM 2 VAN SECTIE III.

In deze laatste kolom van het schema wordt een mengsel van water en acrylonitril aan een azeotropische destillatie onderworpen. Een zeer belangrijk verschilpunt met het systeem methylacrylaat - methanol bestaat hierin, dat bij het onderhavige systeem een ontmenging in de vloeistofoestand optreedt over een groot concentratiegebied, namelijk vanaf $x_a = 0,036$ tot $x_a = 0,773$ molfractie, bij 71°C . (a is acrylonitril). Desondanks is het mogelijk met behulp van de ook in het vorige geval toegepaste rekenwijze van van Laar een aantal punten van de evenwichtskrommen in het x-y-diagram te berekenen. De ons ten dienste ~~geleverde~~ staande gegevens luiden: samenstelling van de verschillende fasen bij 71°C (temperatuur van de driefasenlijn L_1L_2G):

L_1	0,773	molfractie acrylonitril,
L_2	0,036	id id
G	0,714	id id

en de dampspanningslijnen van de beide componenten. We vinden dan:

temp. $^\circ\text{C}$	x_a	x_b	y_a	y_b	
71,0	71,4%	28,7%	71,4%	28,7%	
71,0	3,6%	96,4%	id	id	
93,0	2,5%	97,5%	24,5%	75,5%	
95,6	1,5%	98,5%	16,0%	84,0%	Ø Alles mol%

(zie grafiek 4).

Het aantal theoretische schotels is wederom volgens McCabe en Thiele bepaald. Het ketelproduct heeft hier de samenstelling : 0,5 mol% acrylonitril; de voeding een samenstelling van 2,9 mol% acrylonitril en het topproduct heeft een $x_a = 70,5$ mol%.

De q-lijn heeft hier een hellingshoek, waarvan de tangens 17,7 bedraagt, daar de voeding 31° beneden kooktemperatuur binnenkomt.

Bij een refluxverhouding (helling eerste werklijn $\frac{1}{2}$) 1 : 1 kunnen wij zo het aantal theoretische schotels bepalen op 8.

De voedingsschotel is de tweede schotel van bovenaf gerekend.

Bij een schotelafstand van 0,5 m en een schotefficiëncy van 70 % moet de totale hoogte van de kolom 6 meter bedragen bij 12 praktische schotels.

Opmerking: daar de samenstelling van de voeding slechts een weinig beneden de samenstelling van de armste fase van het driefasenevenwicht ligt, is het aantal schotels van deze kolom betrekkelijk gering.

De overige gegevens van deze kolom staan vermeld op blz 9.

000000000000000000

*Mij stonk de berekening
van de verdere gegevens.*

B

Grafiek no 1



—dampdruk methylacrylaat als functie van temperatuur—

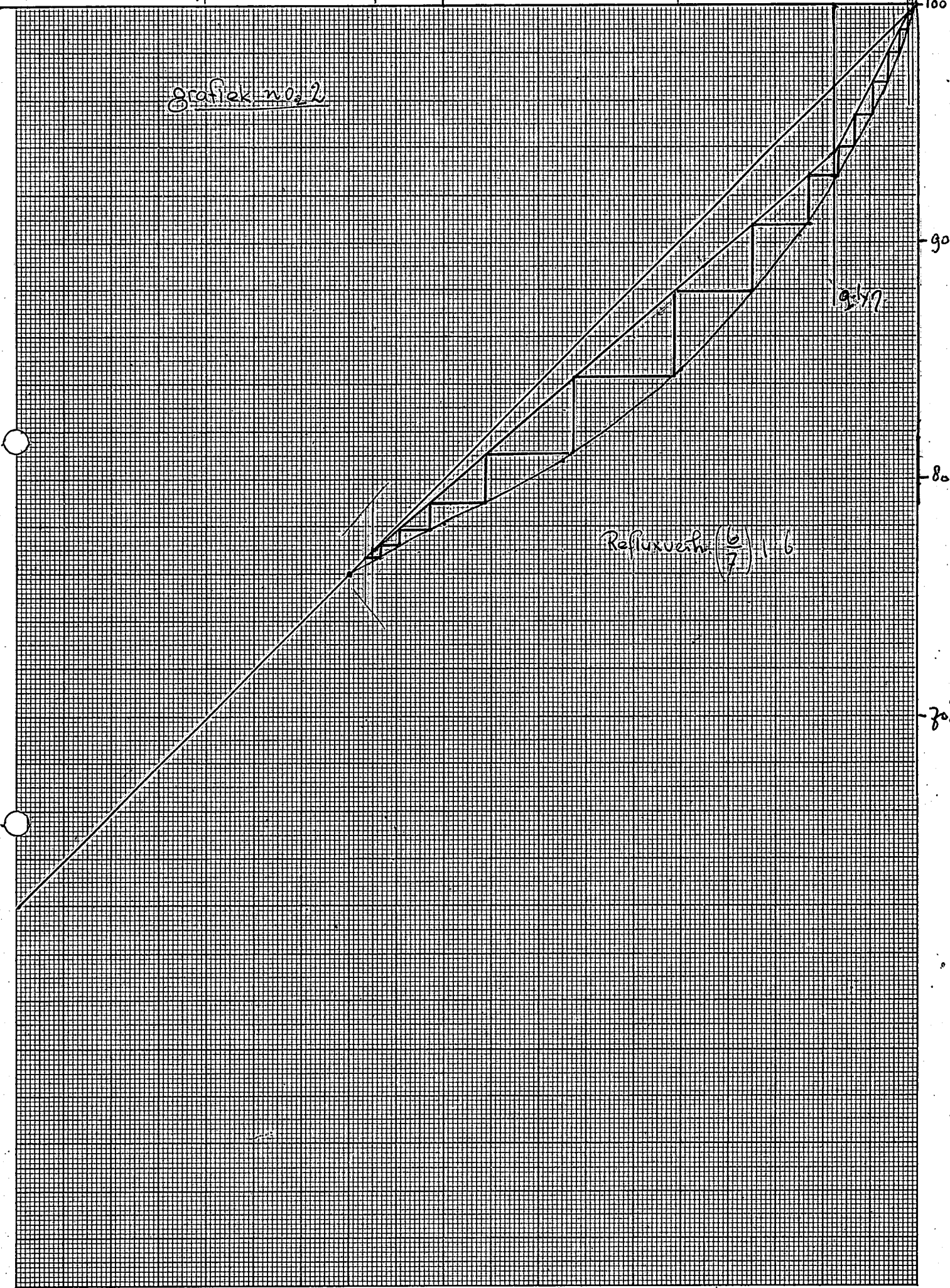
70% CH₃OH.

80

80

100
100

grafiek no. 2



Refluxverh. $\left(\frac{6}{7}\right) 1.16$

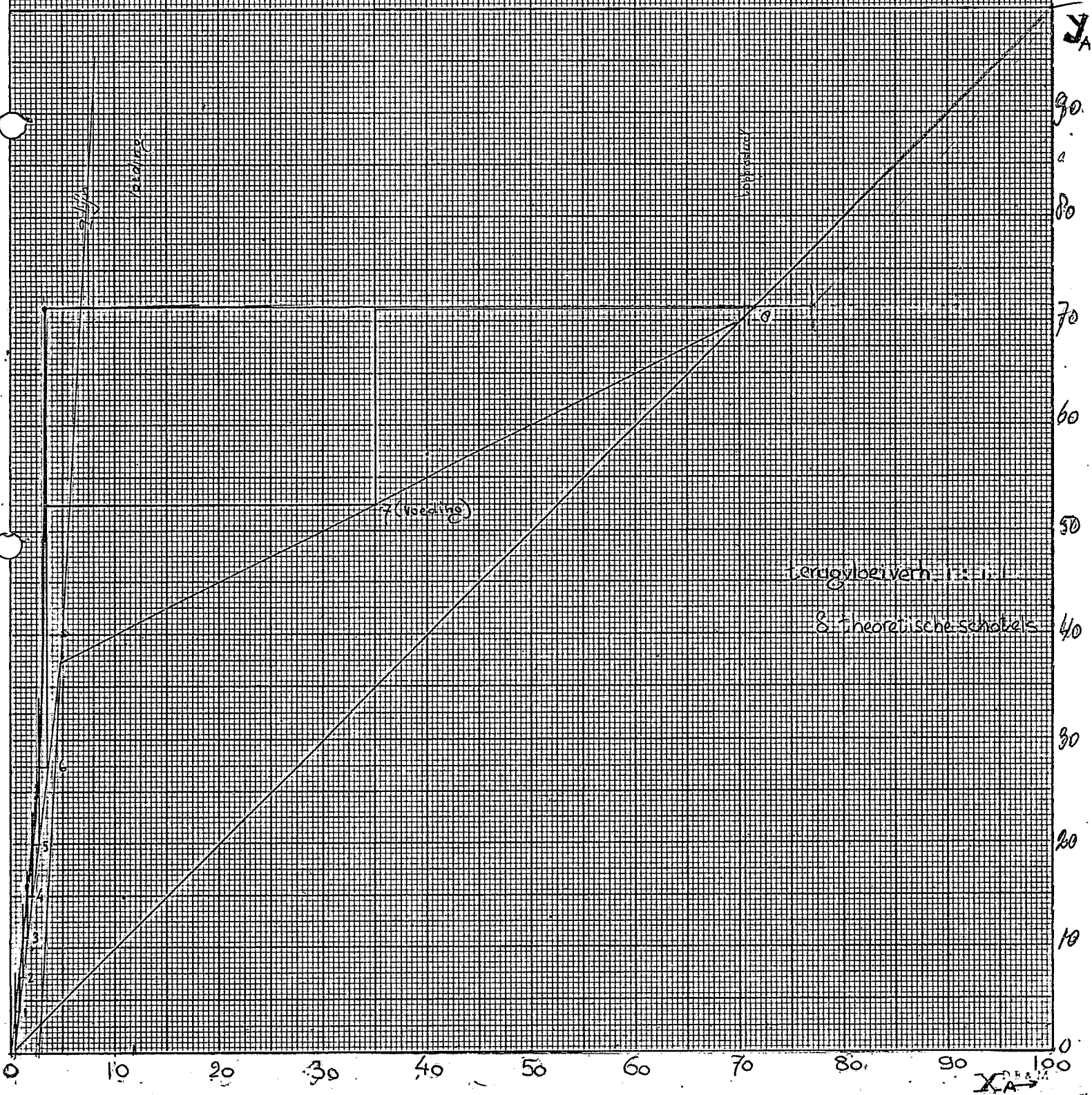
9.57

90

80

70%

Grafik no. 3



1025.8
531.8

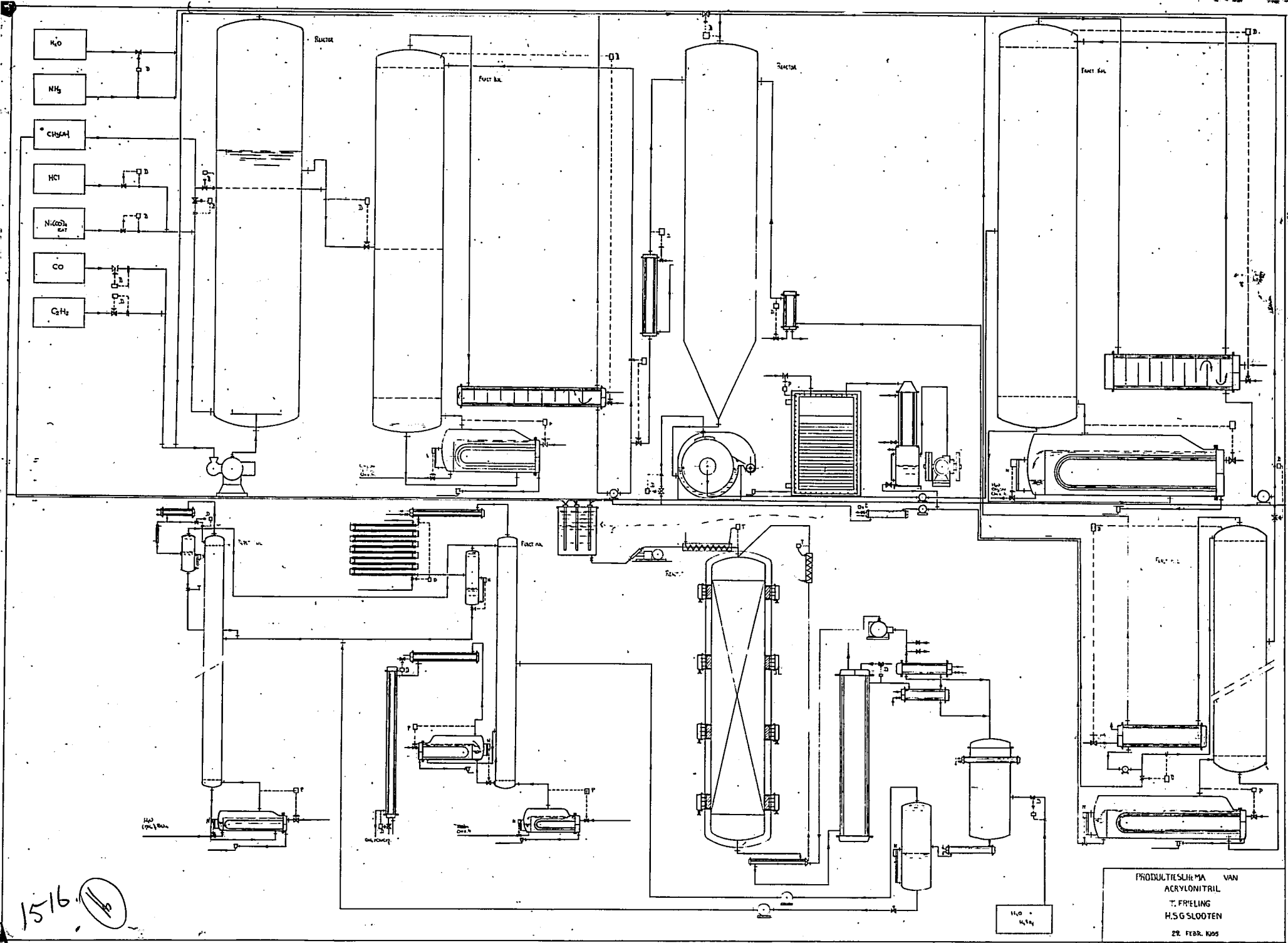
1070.8

2,32.
25.

232.

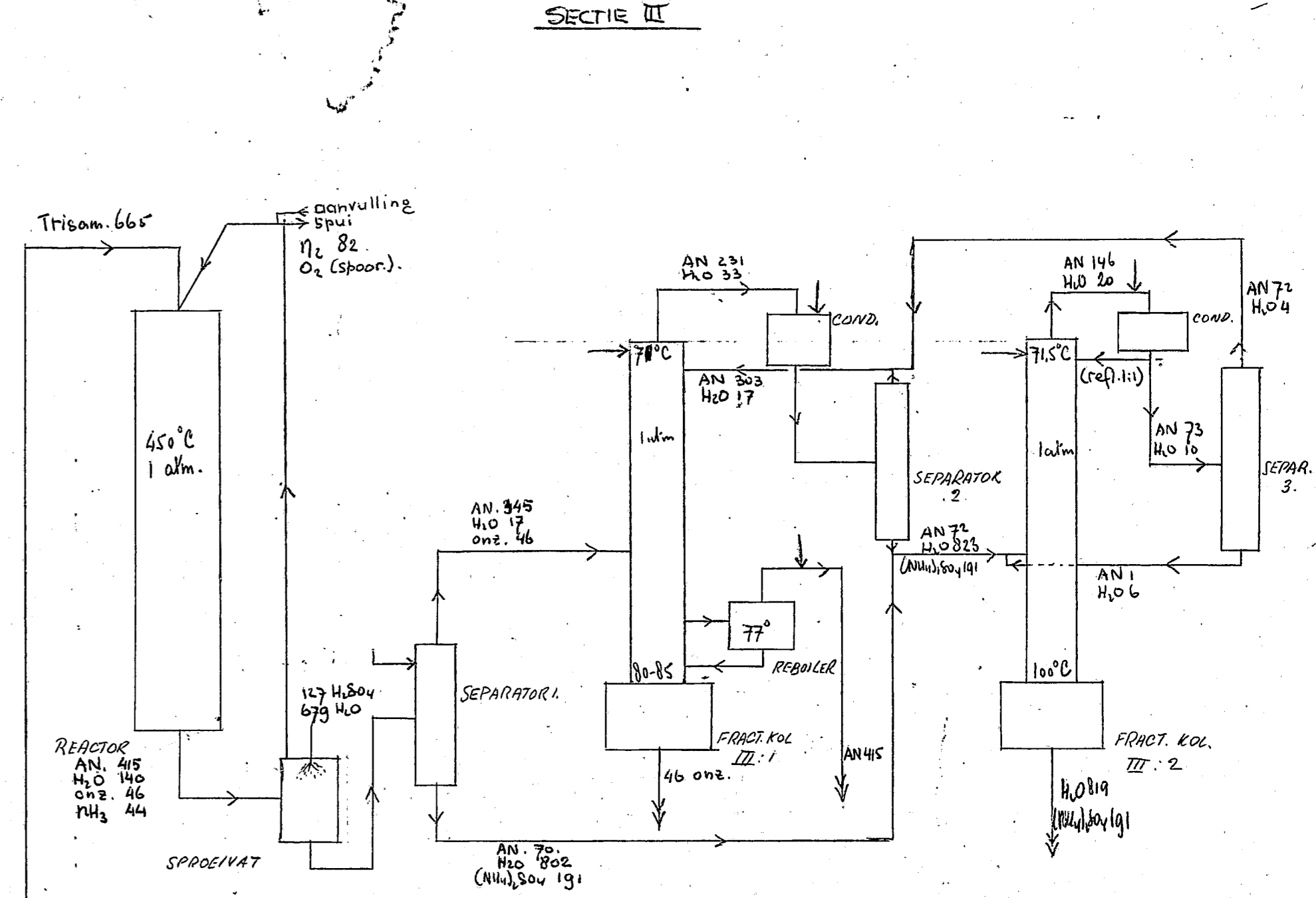
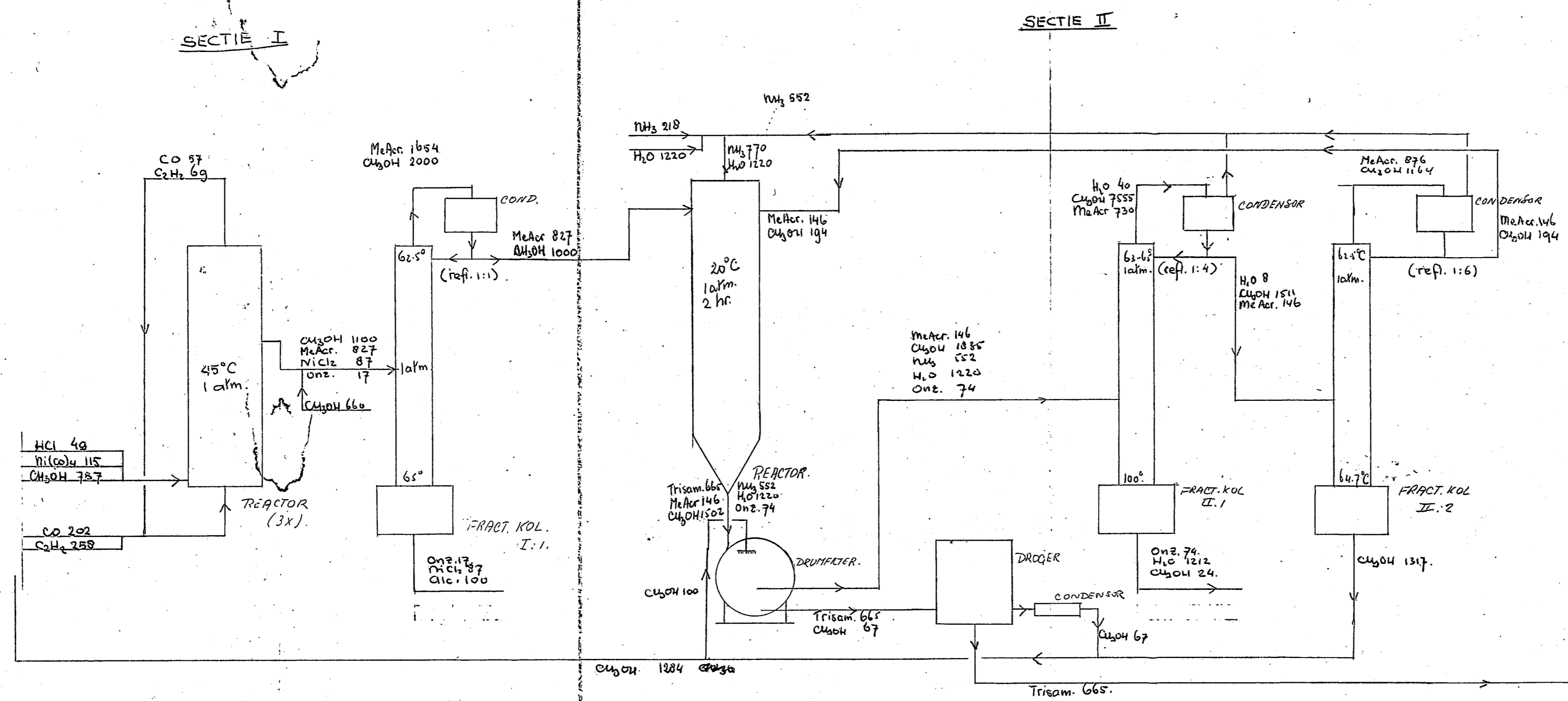
1025.

1075.



1516

PRODUCTIESCHEMA VAN
 ACRYLONITRIL
 T. FRIELING
 H.S.G.SLOOTEN
 22. FEBR. 1955



PROCESSCHEMA ACRYLONITRILFABRICAGE
 cijfers in kg/hr.
 → invoer van inhibitor.