

Laboratorium voor Chemische Technologie

Proces-schema van de cyclohexaan bereiding.

R. J. Goslings  
St. v. d. Wieleweg 42  
Delft.

## Inhoud:

I	Inleiding	blz.
	Algemeen	1
	De belangrijkste tussenproducten.	2-3
	Enkele belangrijke reacties.	4-6
II	De mogelijke bereidingsmethoden.	6-9
	Hydrogeneren van benzol	6-7
	Destillatie uit aardolie fracties.	7-9
III	Keuze van de bereidingsmethode.	9
IV	De bereiding van cyclohexaan	10-25
	Hydrogeneren	10-11
	Technische uitvoering	12-16
	Bereiding van de grondstoffen.	16-25
V	Materiaal en warmte balansen.	26-29
VI	Beschrijving van de gebruikte apparatuur	29-31
VII	Een blik in de toekomst	32.
VIII	Literatuur.	33.

# I Inleiding.

Cyclohexaan is een kleurloze in water onoplosbare, niet corrosieve vloeistof met een scherpe geur. Het verdampst gemakkelijk, is goed brandbaar en minder vergiftig dan benzene. Cyclohexaan is een zeer goed oplosmiddel voor cellulose ethers, harsen, vetten, wassen, olie, bitumen en ruwe rubber. Verder is het mengbaar met praktisch alle vermessen, lakken, volledig mengbaar met ethylalcohol en hogere alcoholen, ethers, koolwaterstoffen, gechlorideerde koolwaterstoffen, hoog moleculaire vetzuren en aminen.

Als tussenproduct voor de bereiding van nylon is cyclohexaan echter veel belangrijker dan als oplosmiddel.

Cyclohexaan werd synthetisch bereid door Bayer in 1893 en ontdekt in Kaukasische aardoliefracties kort hierna door Markownikov. Het werd door Young uit Amerikaanse aardolie geïsoleerd en Sabatier maakte in 1898 cyclohexaan het eerst door middel van hydrogeneren van benzene.

In vele opzichten is cyclohexaan een stof met een veel belovende toekomst. Vooral de toenemende vraag naar nylon rechtvaardigt deze verwachting. Het wordt wel de benzene van de toekomst genoemd.

Het verbruik van cyclohexaan in de Verenigde Staten is als volgt.

1955	$92 \cdot 10^3$ ton
1959	$165 \cdot 10^3$ ..
1960	$304 \cdot 10^3$ ..
1961	$341 \cdot 10^3$ ..
1962	$426 \cdot 10^3$ .. (geschat)

De produktie van cyclohexaan beweegt zich steeds meer in de richting van hydrogeneren van benzene. In Amerika, het land van de olie, wordt bijna 55% van de nationale produktie van cyclohexaan bereid door hydrogeneren van benzene.

De meest belangrijke tussenproducten die uit cyclohexaan gemaakt worden zijn: adipinezuur, caprolactam en cyclohexanol.

Adipinezuur,  $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ , wordt gebruikt voor de bereiding van nylon 66, complexe en niet complexe wek-makers, polyurethaan schuimen en elastomeren, synthetische smeermiddelen en bij de voeding en farmaceutische industrie.

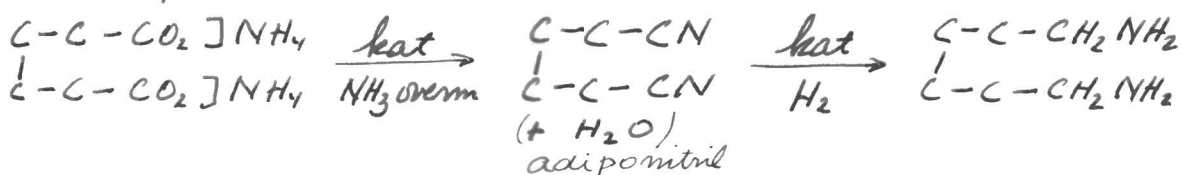
De verdeling in het verbruik van adipinezuur in de Verenigde Staten is als volgt.

Verbruik (in $10^6$ kg)	1959	1960	1961	1965 <sup>x</sup>
Nylon 66	123	140	148	236
Plasticisers (Complex)	6	6	7	10
" (niet complex)	3	3	3	4
Schuimen (urethaan)	4	4	4	2
Elastomeren (..)		1	1	3
Smeermiddelen (synth.)	2	3	3	2
Voeding en farm.-ind.	2	4	4	5
Diversen	4	4	5	5
Samen.	144	165	175	267
Niet voor nylon	21	25	27	31

<sup>x</sup> Geschat.

Gedurende 10 jaar, van 1950-1960, sprong het adipinezuur verbruik van 23 miljoen kg per jaar tot ongeveer 165 miljoen kg. en in 1965 wordt een verhoging verwacht tot ongeveer 270 miljoen kg.

De meeste adipinezuur wordt gebruikt voor de nylon 66 bereiding, waarin het met hexamethyleendiamine reageert. Dit laatste product maakt men ook wel uit adipinezuur via adiponitril



De sleutel tot de toekomst van adipine zuur is verborgen in de „battle of the nylons“. Als nylon 6 de belangrijkste nylon wordt, zoals men wel voorspelt, dan zal de adipine zuur afzet hieronder lijden.

De groei van de nylon 6 produktie wordt duidelijk als we van de jaren 1960 en 1961 het Cyclohexaan verbruik vergelijken

<u>1960</u>	90% voor nylon 66 10% voor diversen
<u>1961</u>	71% voor nylon 66 19% voor Caprolactam (nylon 6) 10% voor diversen

Ondanks dit verwacht men toch wel een gestadige groei van de adipine zuur produktie.

Nylon 6, dat dus een veelbelovende toekomst heeft, wordt bereid uit caprolactam, dat gemaakt wordt uit fenol of cyclohexanol. In Amerika wordt 40% van de nationale caprolactam produktie gemaakt uit cyclohexaan.

Het tussen produkt cyclohexanol is goedkoper dan oxoalcoholen en kan dus een zeer belangrijke weermaker worden, vooral nu er recente verbeteringen in de cyclohexaan oxidatie zijn gemaakt.

Als oplosmiddel is cyclohexaan belangrijk bij de bereiding van Phillips lage druk polyethleen.

In kleine hoeveelheden wordt cyclohexaan gebruikt als extractiemiddel voor olie en vetten, ontvetting, rekristallisatie doeleinden, in de fabricage van glasverwangers, samengesteld uit een ijzerdraad netwerk bekleed met synthetische (cyclohexaan) hars, drycleaning, schoenpoets producten, in de lakindustrie, en als verfen vernis verwijder.

Enkele belangrijke reacties van cyclohexaan zijn:

a Dehydrogenering.

Cyclohexaan wordt gedehydrogeneerd door het te leiden over metaal katalysatoren bij verhoogde temperatuur en atmosferische druk. Er ontstaan afhankelijk van het type katalysator en de temperatuur verschillende produkten.

Sebatiën en Sanderens leidden cyclohexaan bij 270-280°C over fijn verdeeld nikkel. Ze kregen hierbij benzene, methaan en waterstof. Nikkel op alumina bij 190-270°C gaf alleen benzene en waterstof. De drager is hier dus belangrijk. Bij 350°C ontstonden benzene, toluene, methaan en waterstof. Dehydrogenering over palladium- en platinazwart bij 300°C gaf opbrengsten van 80,5% en 62,5% benzene.

Telinsky en zijn medewerkers hebben aangetoond, dat deze reactie omkeerbaar is voor o.a. nikkel en palladium.

Bij 100-110°C wordt benzene gehydrogeneerd; bij 170°C begint de dehydrogenering van het cyclohexaan; bij 200°C is een evenwicht bereikt en bij 300°C bereikt de dehydrogenering haar maximum. het plaus is de same?

De verschillende katalysatoren die gebruikt kunnen worden, kunnen nuweg in twee groepen worden verdeeld n.l.

1° Metalen, zoals Pd, Pt, Ni en Cu, welke volledige dehydrogenering tot het aromaat geven en omgekeerd.

Deze reactie kan (zoals in het geval met Ni en Cu) ofkan geen (met Pt en Pd) break veroorzaken in een C-C binding van de ring.

Van deze groep metalen is palladium het meest efficiënt en selectief, koper het minst. De laatste vereist de hoogste temperatuur en produceert veel olefinische produkten.

2° Oxiden en sulfiden van Mo, Cr en Fe, welke tussenprodukten kunnen geven zoals cyclohexeen en cyclohexadien.

Dehydrogeneren wordt vooral toegepast om benzene te maken uit cyclohexaan, dat in aardolie voorkomt.

Dit laatste gebeurt vooral in Amerika.

## b. Pyrolyse:

5

Cyclohexaan, verhit in tegenwoordigheid van een katalysator produceert verschillende producten afhankelijk van de temperatuur. Verhitting tot  $450-510^{\circ}\text{C}$  bij aanwezigheid van porselein scherven veroorzaakt dehydrogeneren en breken in  $\text{C-C}$  bindingen van de ring. Er ontstaat een grote hoeveelheid waterstof (i.t.t. de pyrolyse van paraffine) en verder ethaan, benzeen, acetyleen, etheen en hogere olefinen.

De vorming van benzeen bij  $526-528^{\circ}\text{C}$  blijkt een onbelangrijke reactie te zijn en bij  $622^{\circ}\text{C}$ , door een met silica gevulde buis, geeft de pyrolyse van cyclohexaan slechts  $0,4\%$  benzeen. Andere producten zijn:  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{10}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_8$ ,  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ . ongereageerd cyclohexaan en kleine hoeveelheden hogere koolwaterstoffen.

Bij  $654^{\circ}\text{C}$  geeft kraking van cyclohexaan  $20,6\%$  butadien gebaseerd op de omgezette hoeveelheid cyclohexaan. In aanwezigheid van stoom bij  $650^{\circ}\text{C}$  is er een vermeerdering van ongeveer  $10\%$  in de hoeveelheid geproduceerde butadien.

De pyrolyse van cyclohexaan is één van de mogelijke bereidingsmethoden voor butadien, dat weer een grondstof is voor de synthetische rubber.

## c. Isomerisatie:

De isomerisatie van cyclohexaan tot methylcyclopentaan wordt gekataliseerd door aluminiumchloride.

Zuivere waterrijke aluminiumchloride heeft geen katalitische werking, maar kleine hoeveelheden water maken van aluminiumchloride een actieve isomeriseringskatalysator, en er vinden geen nevenreacties plaats.

Bij de winning van cyclohexaan uit aardoliepacties, wordt de daarin aanwezige methylcyclopentaan geïsomeriseerd tot cyclohexaan en aldus de productie van de laatste verhoogd.

## d. Oxydatie

De oxydatie van cyclohexaan tot het belangrijke adipine zuur geschiedt volgens een tweetraps proces.

In de eerste trap wordt cyclohexaan geduttelijk geoxydeerd

in de vloeibare fase bij ongeveer  $145^{\circ}\text{C}$  en bij een druk van 10-30 atmosfeer in tegenwoordigheid van mangaan en cobalt naftanaten als katalysator.

Het resulterende mengsel bestaat uit cyclohexanol, cyclohexanon, andere oxydatieproducten en onomgezet cyclohexaan. Dit laatste wordt gedestilleerd en teruggevoerd.

Het resulterende cyclohexanol-cyclohexanon mengsel wordt geoxydeerd tot adipine zuur met salpeterzuur of met lucht in tegenwoordigheid van een katalysator.

lit. 1. 4. 10.

## II De mogelijke bereidingsmethoden van cyclohexaan.

Cyclohexaan kan op vele manieren gemaakt worden. Op commerciële schaal wordt het slechts volgens twee methoden geproduceerd n.l.

a. Door hydrogeneren van benzeen

b. Door destillatie uit bepaalde aardolie fracties.

a. Het hydrogeneringsproces kan uitgevoerd worden in de vloeistoffase of in de gasfase, door beuzen en waterstof in contact te brengen met een geschikte katalysator, uit de nikkel of platina groep, bij een temperatuur van  $70-280^{\circ}\text{C}$  en een druk van 10 tot enkele honderden atmosfeer.

Met zwavel houdende katalysatoren is ook de hydrogenering van zwavelhoudend beuzen mogelijk geworden. Hierbij zijn hogere drukken en temperaturen bevorderlijk. Deze katalysatoren zijn sulfiden of oxyden van de 6<sup>e</sup> groep eventueel gecombineerd met die van de 1<sup>e</sup> of 8<sup>e</sup> groep van het periodiek systeem op een drager. Deze katalysatoren zijn minder gevoelig voor giften en dus ook inactiever.

Het eventueel onomgezet beuzen wordt doormiddel van destillatie of extractie of extractieve destillatie afgescheiden van het cyclohexaan. Door toevoegen van stoffen die met beuzen of met cyclohexaan lager kokende aërotropen vormen



(aceton-water, isopropylalcohol, methylacetaat, methyleyclopentaan e.a.) is de scheiding door azetropische destillatie mogelijk. Bij een extractieve destillatie komen in aanmerking aniline, Nitrillen e.a.

Voor de beuren af scheiding kan ook de vloeistofextractie met  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , aminen e.a. gebruikt worden.

b. Cyclohexaan is in concentraties van 0,5-1,0% aanwezig in de meeste aardolie. Het komt in grotere concentraties voor, met zijn derivaten, in Surakhany (Rusland) aardolie. Ook Kaukasische aardolie bevat over het algemeen cyclohexaan in hoge concentratie evenals verschillende Mid-Continent (V.S.) aardolie. Cyclohexaan en andere naftenen komen in lage concentraties voor in Borneo en Pennsylvania aardolie.

Cyclohexaan en de meeste van zijn derivaten zijn geconcentreerd in de straight-run benzine verkregen bij de raffinering van naftenische olie.

Het percentage cyclohexaan in de benzine (gasolie) van verschillende velden in Amerika is als volgt.

Veld.	Kooktraject vol. % C.h.	Veld.	vol. % C.h.
Ponca, Okla.	2,36	Coalinga, Calif.	7,63
Bradford, Pa.	1,95	Cowoc, Texas.	10,40
Winkler, Texas.	0,64	Hastings, Texas.	13,66
Midway, Calif.	2,69	Saxet, Texas.	15,07
Cowoc, Texas	4,34	Gates, Texas.	4,05

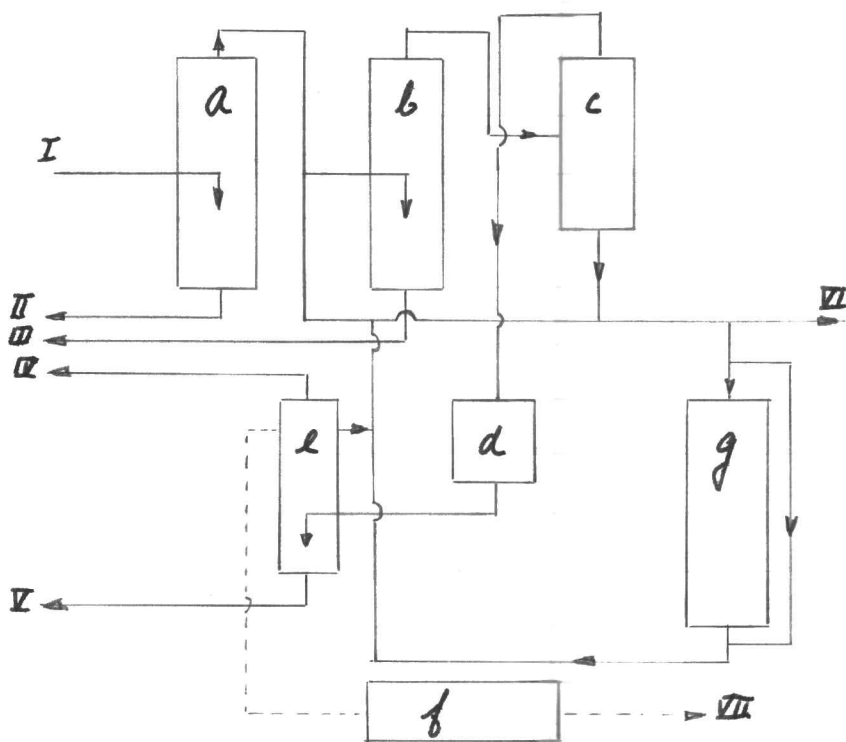
Voor de winning uit destillatie benzine (gasolie) moet het proces aangepast worden aan de samenstelling van het ruwe produkt. De aanwezigheid van verschillende koolwaterstoffen die in hetzelfde gebied koken als cyclohexaan maken nu het fractioneringsproces moeilijk. Nafta's die grote hoeveelheden koolwaterstoffen bevatten die kookpunten hebben, die dicht bij

die van cyclohexaan liggen moeten worden vermeden.

Naak zal gelijktijdig voor de verhoging van de cyclohexaan opbrengst, tot maximaal 98% f.w., het meestal eveneens aanwezige methylcyclopentaan door isomerisering, gewoonlijk over aluminiumchloride-koolwaterstofcomplexen als katalysator, in cyclohexaan omgezet worden.

Thermisch kraken past men dan toe om open heten koolwaterstoffen en behandeling met zwavelzuur om aromaten te verwijderen.

Een voorbeeld van een scheidingsschema is het volgende.



- I = ruwe produkt.
- II = hoog kokende koolwaterstoffen
- III = cyclohexaan
- IV = isohexaan en lager kokende koolwaterstoffen
- V = isoheptaan en hoger kokende koolwaterstoffen
- VI = benzene.
- VII = dehydrogeneringsprodukten.

Cyclohexaan en/of benzene winning uit bensine.

Uitgangsmateriaal: isoheptaanfractie uit Fran nafta, die n. heptaan, methylcyclopentaan, cyclohexaan, benzene en dimethylpentaan bevat.

a = fractionnering: bodemprodukt koolwaterstoffen boven 81,1°C kokend, topprodukt (51%) bevat n. hexaan 7,5%, methylcyclopentaan 25,0%, benzene 10,6%, cyclohexaan 46,1% en C<sub>7</sub> paraffine 10,8%.

- b = areotropische destillatie: bodemprodukt zuivere cyclohexaan, topprodukt bevat nog wat cyclohexaan.
- c = extractieve destillatie of oplosmiddel extractie of areotropische destillatie met benzene: bodemprodukt is benzene, topprodukt is benzenevrij
- d = isomerisering bv. 2 1/2 uur met  $AlCl_3$  in langzame HCl stroom bij  $79^\circ C$ : omzetting van methylcyclopentane in cyclohexaan.
- e = fractionering van het isomerisatieproduct: bodemprodukt bevat  $C_7$  paraffine, topprodukt of naar b. terug voor cyclohexaanwinning of naar f. voor de dehydrogenering tot benzene.
- f = dehydrogenering: als benzene verhoging van de opbrengst wordt gewenst bij  $200-600^\circ C$  over oxyden of sulfiden of metalen.
- g = hydrogenering van overschot benzene tot cyclohexaan.

lit. 6.7.

### III. Keuze van de bereidingsmethode.

De moeilijkheid van het scheiden van de naftenen, waarvan cyclohexaan het enige industrieel belangrijke is, van de andere koolwaterstoffen die in aardolie fracties aanwezig zijn, ontmoedigde vooral in Europa de cyclohexaanwinning op deze manier. De winning van cyclohexaan uit aardolie brengt zeer preciese fractioneer technieken met zich mee. Verder moet men gebruik maken van straight run destillaten met hoog naften gehalte. In Europa wordt dan ook de meeste cyclohexaan verkregen door hydrogeneren van benzene, dat weer verkregen is uit kokesovengas.

In Amerika, het land van de aardolie, ontwikkelde de winning van cyclohexaan uit bepaalde fracties zich wel.

Voer is daar, vooral in de laatste jaren de belangstelling voor hydrogeneren van benzene voor de produktie van cyclohexaan sterk toegenomen. De meeste cyclohexaan, 55%, wordt daar door hydrogeneren van benzene gemaakt. Men verwacht dat dit percentage nog sterk zal toenemen.

Dit zijn de redenen, dat hier voor de cyclohexaanbereiding het hydrogeneringsproces gekozen is

lit. 1, 11.

#### IV De bereiding van cyclohexaan doormiddel van hydrogeneren van benzene.

Eerst zal de theorie van het hydrogeneren van benzene worden bekeken en daarna zullen het technische proces en de bereidingsmethoden van de grondstoffen en katalysator worden behandeld.

##### a Hydrogeneren van benzene

Benzene kan gehydrogeneerd worden met behulp van verschillende katalysatoren. De hydrogenering verloopt zonder nevenreacties, tenzij temperaturen boven de  $350^{\circ}\text{C}$  gebruikt worden; dan wordt er n.l. gekraakt. Benzene kan gereduceerd worden bij kamertemperatuur over platina, paladium, en dergelijke katalysatoren. Een zuur milieu is noodzakelijk. Hogere temperaturen worden vereist bij de reductie over metalen als nikkel, koper en cobalt.

Hydrogenering is een vrij simpele operatie. De reactor met katalysator moet de exotherme reactiewarmte afvoeren.



Aan het begin van deze eeuw, dachten de chemici dat benzene alleen kon worden gehydrogeneerd, als de dampen in contact kwamen met de katalysator, maar deze theorie is in 1906 door de Russische chemicus Spatiëff weerlegd. Tegenwoordig wordt cyclohexaan commercieel gemaakt door middel van

vloeistof-fase en mixed-fase reacties.

Kinetisch is de benzeen hydrogenering gewoonlijk van de eerste orde met betrekking tot de waterstofdruk en nulde orde met betrekking tot de benzeenconcentratie. Aangetoond is echter dat over een nikkel katalysator de orde met betrekking tot de waterstofdruk verandert van de nulde orde beneden  $110^{\circ}\text{C}$  tot de eerste orde boven  $200^{\circ}\text{C}$ . Deze verandering in orde is waarschijnlijk een gevolg van het feit dat het benzeen molecuul sterker geabsorbeerd wordt dan waterstof bij lage temperatuur, maar dat dit bij hogere temperaturen omgekeerd is.

Russische studies met betrekking tot de hydrogenering van benzeen over nikkel toonden een maximum reactie snelheid bij  $180-220^{\circ}\text{C}$  en in gebieden van hoge benzeen dampspanning ( $0,5-0,8 \text{ atm}$ ) is de reactie snelheid recht evenredig met de waterstofdruk en onafhankelijk van de benzeendruk. Bij lage benzeendrukken zijn de kinetische orde's omgekeerd. Het is moeilijk om onderscheid te maken tussen de twee mogelijkheden voor het mechanisme van de benzeen hydrogenering. Het eerste mechanisme is als volgt: twee moleculen die moeten reageren worden geabsorbeerd in een chemische monolaag op de katalysator en na reactie in deze monolaag wordt het product gedesorbeerd.

De tweede mogelijkheid is dat de ene stof wordt geabsorbeerd (chemisorptie) op het katalysator oppervlak en moleculen van de andere stof reageren ermee vanuit de gasfase of van der Waals laag.

Voor de bereiding van cyclohexaan maakt het reactiemechanisme geen verschil uit.

Rit 1.

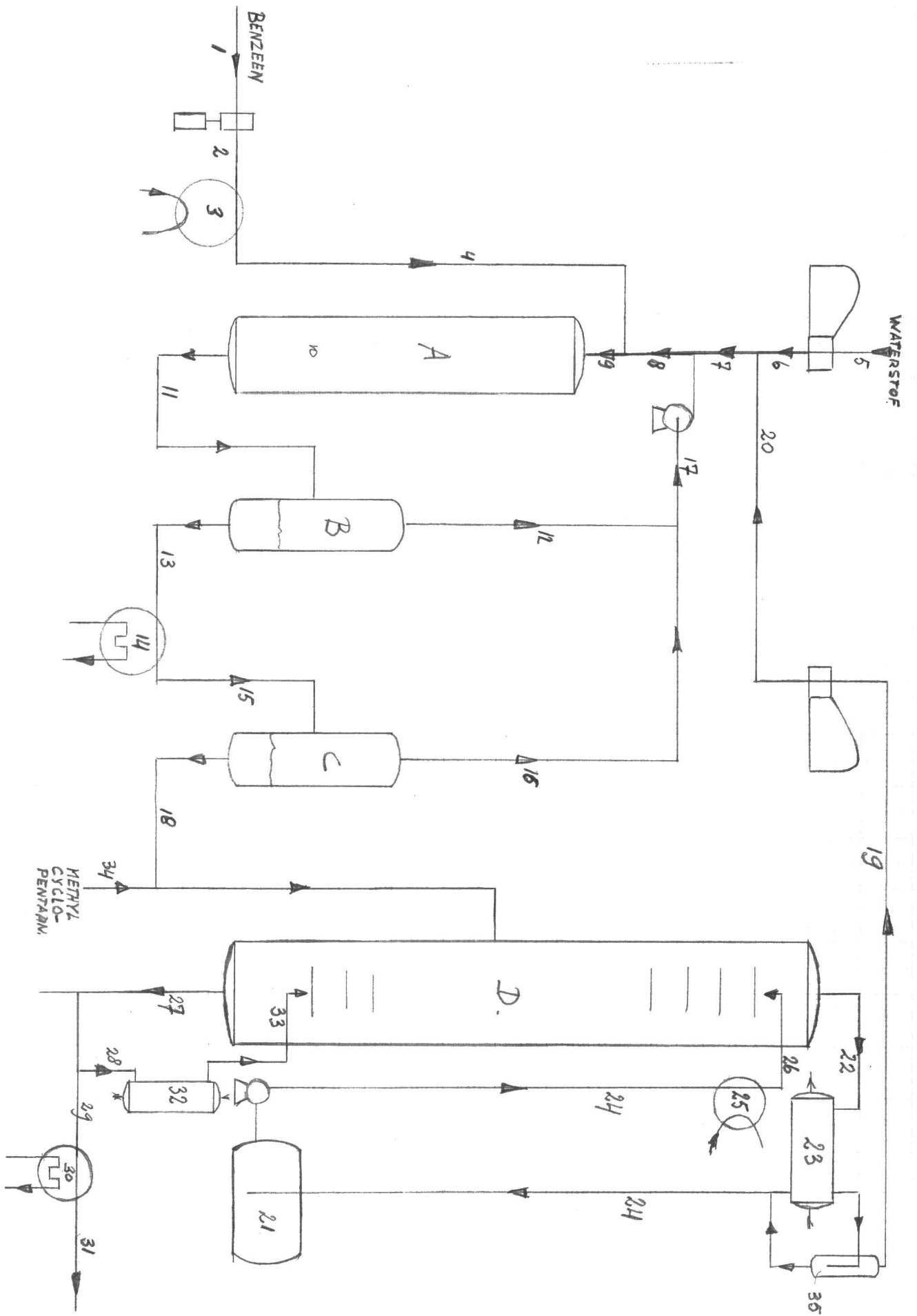
## b. De technische uitvoering.

Bij de bereiding van cyclohexaan door hydrogeneren van benzene is het moeilijk het benzene volledig te hydrogeneren, tenzij drukken van meer dan 200 atmosfeer gebruikt worden en tenzij de reactanten zeer zuiver zijn. Teer actieve katalysatoren die relatief gevoelig zijn voor desactivering moeten gebruikt worden om volledige omzetting te verkrijgen van benzene in cyclohexaan in één enkele trap.

Daarom is de meest voordelige methode, om de hydrogenering uit te voeren, de omzetting van 90 tot 95% van het benzene te bewerkstelligen en het niet gereageerde benzene van het cyclohexaan te scheiden doormiddel van extractie methoden of door het gebruik van een aërotroop en dan de scheiding door fractionneren uit te voeren. Stoffen hiervoor zijn isopropylalcohol, aceton en methylacetaat. Middelen welke gebruikt kunnen worden om het benzene voor recycle te scheiden van het cyclohexaan zijn vloeibare zwaveldioxyde, furfural en fenol.

In het algemeen heeft het gebruik van oplosmiddelen aangetoond niet bevredigend te zijn en niet geschikt voor continue operatie. Eveneens het gebruik van alcoholen en andere zuurstof bevattende verbindingen als aërotroopvormers zijn niet volkomen bevredigend, daar deze stoffen verwijderd moeten worden van het benzene door extractie met een oplosmiddel en het agens moet dan gereconcentreerd worden welke stap de kosten van het proces verhoogt.

De hierboven genoemde nadelen kunnen worden voorkomen. Relatief zuiver cyclohexaan kan worden geproduceerd uit benzene doormiddel van katalytische hydrogenering bij middelmatige drukken. Het cyclohexaan is nagenoeg vrij van niet gehydrogeneerd benzene. Dit kan worden bereijnd door een aërotrope agens toe te voegen, welke gerecycled kan worden met het benzene naar de hydrogenerings-



Belmont  
with the  
Hesselt.



reactor, aldus de tussenliggende scheiding van het areotrope agens van het benzene verijdend.

Dit verbeterde proces bestaat uit katalitisch hydrogeneren van benzene in tegenwoordigheid van methylcyclopentane dat in de geïndividueerde areotrope destillatie dient als agens voor de verwijdering van onverzadigd benzene van het cyclohexaan. Hier wordt een geheel koolwaterstof systeem gebruikt waarin het methylcyclopentane gerecycled kan worden van de destillatie trap naar de hydrogeneringszone zonder daar nadelig te werken op de hydrogeneringsreactie. Aldus vermijdt men het verlies van areotrope agens, dat tengevolge van de noodzakelijke scheiding van recycle benzene bestond.

Methylcyclopentane vormt met benzene een areotroop welke kookt bij  $71,5^{\circ}\text{C}$  bij atmosferische druk.

De kookpunten van cyclohexaan, benzene en methylcyclopentane zijn respectievelijk  $80,8^{\circ}\text{C}$ ,  $80,1^{\circ}\text{C}$  en  $71,8^{\circ}\text{C}$ .

De samenstelling van de areotroop is bij benadering 90 mol% methylcyclopentane en 10 mol% benzene. De samenstelling van deze areotroop varieert wat met de druk waarbij de destillatie wordt uitgevoerd.

Bij ongeveer 0,5 ata druk is de samenstelling ongeveer 91 mol% methylcyclopentane en 9 mol% benzene, terwijl de areotroop rijker wordt aan benzene bij destillatie drukken boven atmosferische druk: als de fractionnering wordt uitgevoerd bij 7 tot 10,5 atmosfeer is dit 14 mol% benzene en bij 3,5-7,5 atmosfeer is dit 12 mol% benzene.

Voor het terugwinnen van het benzene van het koolwaterstofmengsel moet de hoeveelheid methylcyclopentane in het mengsel vallen in het gebied van ongeveer 7 molen methylcyclopentane per mol benzene voor middelmatige drukfractionnering (3,5-5 ata).

Gewoonlijk is het wenselijk een kleine overmaat methylcyclopentane te handhaven om een volledige verwijdering van het benzene te verkrijgen.

De arietrop wordt met voeding, benzene en waterstof, naar de hydrogeneringszone gevoerd. Het methylcyclopentane is ongevoelig voor de hydrogeneringsreactie bij de gebruikte omstandigheden, ofschoon een deel van deze stof geïsomeriseerd kan worden tot cyclohexaan.

De reactor wordt op een temperatuur van 180-220°C gehandhaafd en als katalysator wordt b.v. gebruikt nikkel met pumsteen als drager of op een andere poreuse maar relatief inactieve drager.

De hydrogenering wordt continu uitgevoerd bij voorkeur in de vloeistoffase door het mengsel van koolwaterstoffen en waterstof over een katalysatorbed in een toren te leiden met een snelheid in het gebied van 1 tot 10 volumens vloeistof per volume vrije katalysatorruimte per uur.

De hydrogeneringsreactor wordt gehandhaafd op een druk van 40 tot 50 atmosfeer. De hoeveelheid waterstof die toegevoegd wordt is tenminste drie molen per mol benzene. Er wordt gewoonlijk 10 mol waterstof gebruikt per mol benzene.

In de tekening is A. de met katalysator gevulde hydrogeneringsreactor. B. en C. zijn een "hete" en een "koude" fase-scheiders, waarin waterstof wordt afgescheiden van het gehydrogeneerde product en D. is de fractionneerkolom.

Benzene wordt via leiding 1 naar oven 3 gevoerd.

In oven 3 wordt het verhit tot een temperatuur iets boven de operatietemperatuur in de reactor om te krijgen dat het mengsel van koolwaterstoffen en waterstof hierin gehandhaafd kan worden in het gebied van 180-220°C. Het benzene gaat van oven 3 door leiding 4 naar leiding 9 welke leidt naar de reactor A. In de reactor worden de koolwaterstoffen gemengd met 10 molen waterstof per mol benzene. Waterstof wordt ingevoerd via leiding 9 via de leidingen 8, 7 en 6 met behulp van een compressor welke waterstof verkrijgt van een externe bron in het systeem gebracht met leiding 5.

Het mengsel van reactanten kan in opgaande of in neerwaartse richting door het katalysatorbed geleid worden. Het laatste is voor een fixed bed reactor het beste, daar dan het bed stabiel blijft.

De space-velocity in toren A wordt bij voorkeur zo geregeld om ongeveer een 95% omzetting te verkrijgen. Het reactie mengsel gaat van reactor A door leiding 11 naar de „hete“ fase scheider B, nagenoeg zonder druk en temperatuursvermindering. In scheider B scheidt onopgelost waterstof zich van het vloeibare produkt en gaat door leiding 12 naar de waterstofrecycle leiding 17. Het vloeibare produkt van scheider B gaat door leiding 13, koeler 14 en leiding 15 naar de „koude“ fase scheider C welke bij nagenoeg dezelfde druk werkt als de „hete“ scheider B. In koeler 14 wordt de temperatuur van het vloeibare produkt verlaagd tot  $130^{\circ}\text{C}$  (dit is de gemiddelde temperatuur in de destillatie kolom) en ten gevolge van de lagere temperatuur wordt de waterstof, die bij hogere temperatuur opgelost was, bevrijd. Het aldus vrij gekomen waterstof gaat door leiding 16 naar recycle leiding 17. Waterstof (plus meegenomen koolwaterstoffen) in leiding 17 wordt opgenomen door een centrifugaal compressor en wordt gecirculeerd door leidingen 8 en 9 naar de reactor.

Vloeibaar produkt van scheider C wordt door leiding 18 gevoerd naar de fractioneer kolom D.

Kolom D welke gebruikt kan worden bij een druk in het gebied van 1 ata tot 5 ata of zelf hogere druk is uitgerust met een bodemverhitter 27.32.

Er wordt een druk gebruikt in de toren D van tenminste 2 ata, en meestal 4 ata, daar het gebruik van druk de complete scheiding van de areotroop bevordert en ook vermindert de hoeveelheid methylocyclopentaan die toegevoegd moet worden.

De areotroop wordt als top produkt verkregen door leiding

22 gaat door condensor 23. De benodigde reflux wordt slechts gecondenseerd. De rest van de anestroop gaat met de overgebleven waterstof via leiding 19, compressor en leiding 20 naar de reactor met de verse waterstofvoeding.

De reflux wordt opgewarmd met behulp van verhit-  
ter 25 tot  $125^{\circ}\text{C}$ . Dit is de top temperatuur van de fractioneer kolom.

Het methylcyclopentaan passeert de reactiezone vrijwel onveranderd. Uitgesonderd dat een kleine hoeveelheid geïsomeriseerd kan worden tot cyclohexaan. Deze hoeveelheid is afhankelijk van de gebruikte katalysator, van de space-velocity en van de temperatuur in de reactor A.

Verse methylcyclopentaan kan via leiding <sup>34</sup>28 in leiding 18 worden gevoerd, als het nodig is.

Rit, 7.

### c. De bereiding van de grondstoffen.

#### 1<sup>e</sup> De benzene bereiding.

In Europa wordt de behoefte aan benzene nog door coke-rijen gedeekt, waar als bijproduct van de droge destillatie van steenkool ca.  $6 \cdot 10^5$  ton/jaar benzene gewonnen wordt. In de Verenigde Staten worden ook katalytische reformprocessen, voornamelijk in de aardolie industrie, toegepast voor het verkrijgen van benzene. De dehydrogenering van cyclohexaan vindt plaats bij  $500^{\circ}\text{C}$  en ca. 20-50 atmosfer waterstofdruk (de  $\text{H}_2$  dient om reacties die tussen producten met olefinisch karakter geven, die gemakkelijk polymeriseren en daardoor koolstofrijke afzettingen op het katalysatoroppervlak doen ontstaan, te onderdrukken.)

Om de endotherme reactie op ca.  $500^{\circ}\text{C}$  quade te houden moet warmte worden gesuppleerd. In de technische uitvoering worden de reactanten altemerend door een oven

(voor de temperatuur van  $500^{\circ}\text{C}$ ) en een reactor geleid, gevuld met platina katalysator.

In Europa wordt dus gewoonlijk benzene uit cohesoren gas vervaardigd.

Bij breking (droge destillatie bij ca  $1000^{\circ}\text{C}$  in de cohesorens) ontstaan cohes. gas, vluchtige aromatische koolwaterstoffen fenolen, pyridine basen en teer.

Per ton kool ontstaat

600-700 kg cohes	30-45 kg teer
250-350 $\text{m}^3$ gas	10-15 kg $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
	10-15 kg lichte olie

De hoofbron voor benzene winning is het cohesorengas. Het bevat 30-50 maal zoveel benzene als het teer, dat een 50 jaar geleden nog de voornaamste benzene leverancier was. Het cohesorengas (gas + lichte olie) bevat gemiddeld 25-35 gr  $\text{m}^3$  „ruwe benzene“, 10-20% toluen, 4-6% xyleen van ongeveer de volgende samenstelling: 70-80% benzene, 2% benzene oplosmiddel en nog wat onverzadigde koolwaterstoffen. Het uitwassen van het benzene sluit meteen aan bij de ammoniakwinning. Het benzene wordt door een (van  $220-300^{\circ}\text{C}$  hekkende) teerolie fractie, de benzene wasolie, opgenomen. Dit gebeurt in meerdere achtereelkaar geschakelde 20-35 m hoge wastorens, in tegenstroom.

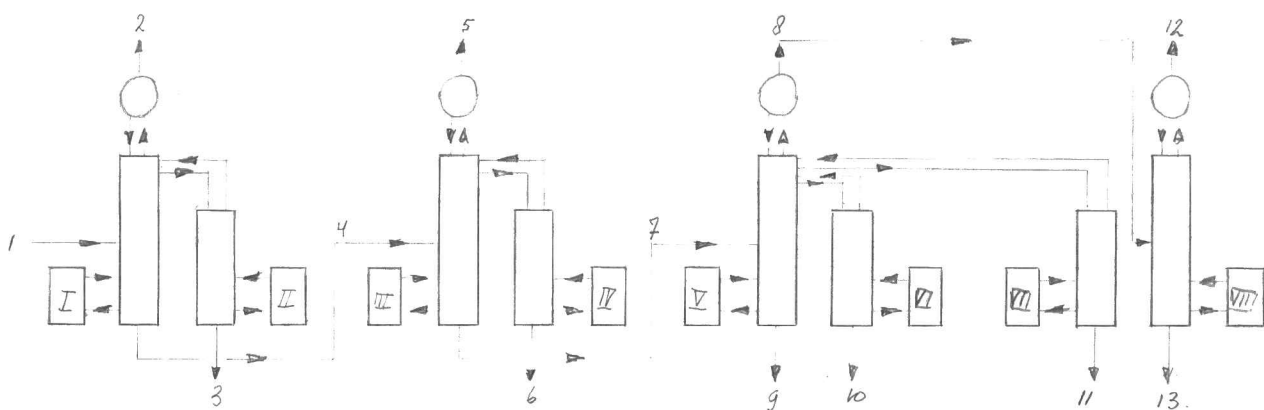
Uit de ongeveer 2% „ruwe benzene“ bevattende wasolie wordt in een afrijfinrichting als volgt het ruwe benzene afgescheiden. De wasolie wordt eerst in warmte wisselaars door hete olie op ongeveer  $100^{\circ}\text{C}$  gebracht en in olie verhitters tot  $140^{\circ}\text{C}$  verhit. Het treedt dan van boven in de uitkolommen bestaande afrijfinrichting, in welke damp van beneden naar boven stroomt die het benzene uit de wasolie meervoert. Het dampmengsel wordt gedeeflymeerd en in kollels geconcondenseerd. In een scheider worden het ruwe benzene en het water van elkaar gescheiden.

De benzeenrijke wasolie keert over de warmte wisselaar en koeler naar de wasser terug, terwijl het bij het afrijven gewonnen ruwe bezeen, het voorprodukt, aan drukkraffinage wordt onderworpen. Het voorprodukt bevat 70-95% bezeen-koolwaterstoffen.

Door behandeling met waterstof of lichtgas onder druk over zwavel houdende contacten wordt een druk raffinaat verkregen, dat vrij is van harsvormende- en zwavel-verbindingen en dus voor zijn verdere verwerking geen behandeling met chemicaliën nodig heeft. Het voorprodukt wordt eerst bij 200°C en 30-60 atmosfeer aan polymerisatie onderworpen, dan met in de oven verhitte gassen verdampt en na mengen met waterstof of lichtgas op 350°C verhit. In de reactor worden over een mo-contact de onverzadigde koolwaterstoffen en de fenolen gehydrogeneerd. De zwavelverbindingen leveren  $H_2S$  en de stikstofverbindingen  $NH_3$ . Het druk raffinaat wordt door koeling afgescheiden, terwijl de overgebleven waterstof teruggevoerd wordt. Het raffinage verlies bedraagt ongeveer 2%. Het druk raffinaat bevat nog 2-3% niet aromaten, die bij de hydrogenering van de olefinen en heterocyclische verbindingen zijn ontstaan.

De verwerking van het druk raffinaat tot zuivere bezeen-koolwaterstoffen wordt in een continu werkend apparaat uitgevoerd. Zoals in de tekening te zien is, bestaat de inrichting uit meerdere eenheden, die tot een bezeen en homologen afdeling samen gevat kunnen worden.

Tot een eenheid behoren steeds de hoofdkolommen met koeler en hoofdoven evenals de neven kolommen met neven oven. Daar een groot deel van het condensaat als reflux weer naar de hoofdkolom gaat, worden producten van hoge zuiverheid verkregen.



- |                         |                         |   |   |
|-------------------------|-------------------------|---|---|
| I benzene oven          | IV zuivere benzene oven | V xyleen oven                                   | VI Arsol II oven (170-200°C kokend oplosmiddel) |
| II zuivere benzene oven | III toluene oven        | VI Arsol II oven (170-200°C kokend oplosmiddel) | VII Arsol I oven (150-180°C kokend oplosmiddel) |
| III toluene oven        | IV zuivere toluene oven | VII Arsol I oven (150-180°C kokend oplosmiddel) | VIII zuivere xyleen oven.                       |
| IV zuivere toluene oven |                         | VIII zuivere xyleen oven.                       |   |

1. druk raffinaat 70%	7. toluene afloop 17%
2. benzene voor fractie 6%	8. xyleen fractie 8%
3. zuivere benzene 60%	9. residu 1%
4. benzene afloop 34%	10. Arsol II 3%
5. toluene voor fractie 2%	11. Arsol I 5%
6. zuivere toluene 15%	12. xyleen voor fractie 1%
7. toluene afloop 17%	13. zuivere xyleen 7%

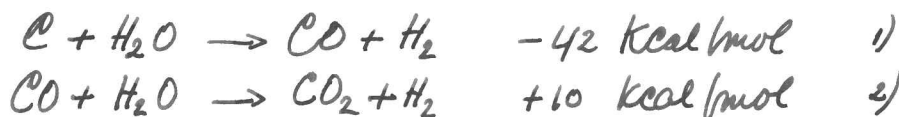
lit. 3,

## 2. De waterstofbereiding.

Inkele van de belangrijkste processen om waterstof te verkrijgen zullen worden behandeld.

### a. Waterstof uit watergas en stoom.

Het katalytische watergas, of Bosch, proces is tegenwoordig een van de belangrijkste processen voor het produceren van waterstof. Watergas wordt gauw gemaakt in watergasgeneratoren uit zeer goedkope grondstoffen, zoals cokes of kolen, stoom en lucht.



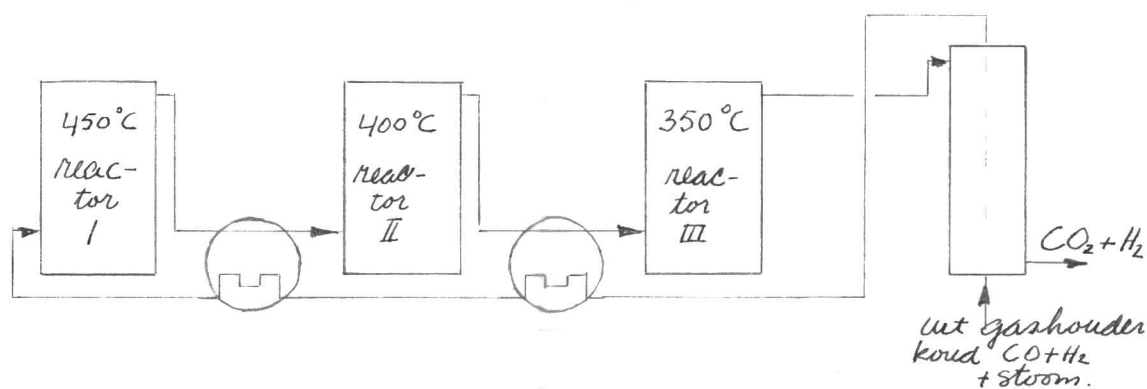
Het watergas proces is een intermitterend proces. Bij een temperatuur van ca. 800-1000 °C wordt gedurende b.v. 2x3 minuten (de gasgang) stoom op de kolen geïnjesteerd. Doordat de temperatuur door dit endothermische proces daalt (reactie 1) wordt hierna gedurende b.v. 3 minuten (de blaasgang) lucht op de kolen geblazen. Door gedeeltelijke verbranding van de kool wordt de temperatuur op pijl gehouden, daar een te lage temperatuur de waterstofopbrengst sterk verlaagt.

Een gemiddelde samenstelling van watergas is

Waterstof 49,2%	Zuurstof 0,2%
Koolmonoxyde 41,3%	Methaan 0,8%
Kooldioxide 4,2%	Stikstof 4,3%

Voor de synthese van waterstof volgt op de watergasbereiding een conversie met stoom (reactie 2). Dit proces wordt uitgevoerd bij een temperatuur van 450-350 °C met een overmaat van stoom. De hoge temperatuur is gunstig voor de reactiesnelheid, de lage temperatuur voor het evenwicht.

Men werkt met een  $Fe_2O_3$  katalysator, die met koper of chroom is geactiveerd. De warmte die bij het proces ontstaat is voldoende om de reactie gaande te houden, indien goede warmte-uitwisseling wordt toegepast en een goede isolatie is aangebracht.



Het  $CO_2$  wordt gemakkelijk verwijderd door het uit te wassen met water onder druk of door absorbers zoals ethanol aminen (mono- en tri-) of door een  $Na_2CO_3$ - $NaHCO_3$  oplossing.



Indien nodig, kan het waterstof worden gesuiverd van de kleine hoeveelheden van de andere gassen. Kleine hoeveelheden koolmono-oxijde worden b.v. verwijderd door het gas uit te wassen met ammoniakale oplossingen van cupro-zouten.

Het resulterende gas, dat 60-80% waterstof, 20-40% koldioxyde, 1% koolmonoxyde en kleine hoeveelheden van andere gassen bevat wordt in gas-houders opgeslagen. Vanuit deze gas-houders gaat het gas, voor zoveel nodig naar de compressors, want het waterstof wordt praktisch altijd gebruikt bij hogere druk.

Bij een tussentrap in de compressie, wordt het mengsel van gassen van de compressors geleid naar de wastorens waar het koldioxyde wordt verwijderd en eventueel andere gassen, waarna het gas teruggaat naar de compressors om ge-comprimeerd te worden tot de einddruk.

#### b. Waterstofbereiding door electrolyse van water.

Goedkope elektrische energie is de principiël bepalende factor of waterstof door electrolyse gemaakt zal worden. De zuiverheid van de waterstof is een groot voordeel.

Dere methode van waterstofbereiding is het best toepasbaar voor kleine installaties waar de operaties niet groot genoeg zijn om de alleen op grote schaal werkende watergas-productie-methode te rechtvaardigen. De kleinere installaties gebruiken electrolyse waterstof gewoonlijk voor verschillende syntheses of in de bereiding van organische chemicaliën. Helfs ofskoon de kosten van waterstofbereiding door middel van electrolyse groter zijn dan bij andere methoden, is het een geschikte en bruikbare methode voor processen op kleine schaal.

Oplossingen van kalium of natrium hydroxyde worden gewoonlijk gebruikt in de electrolyseercellen. De oplossing moet gecirculeerd worden door de cellen om metaal concentratie bij de kathode en verdunning bij de anode te vermijden. Hoge stroomrendementen tot 90% kunnen verkregen worden door bij verhoogde druk (30 atmosfer) te werken en bij hoge temperatuur.

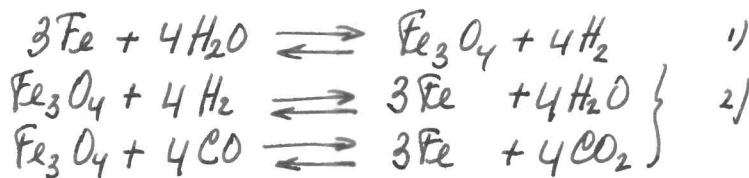
Men werkt b.v. met loo in drie gerechelde ellen met een spanningsverval van 2,2 volt / ell

Men heeft circa 4,3 kWh  $1\text{m}^3 \text{H}_2$  nodig

De elektrolyse waterstof is zuiverder als 99,5% en de sporen zuurstof kunnen worden verwijderd bij  $300^\circ\text{C}$  over koper krullen.

### c. Waterstofbereiding uit stoom en ijzer.

De hoofdreacties voor de bereiding van waterstof uit stoom en ijzer zijn



De reactie is intermitterend; het ijzer dat geoxydeerd wordt om de waterstof te bereiden en dan geregeneerd wordt zoals door de reacties 2) wordt weergegeven door er watergas over te leiden. Deze methode van waterstofbereiding wordt al enige tijd toegepast en is aangepast aan kleine of middelmatige-schaal operaties. Een groot voordeel van deze methode is, dat er relatief eenvoudige installaties nodig zijn.

### d. Waterstofbereiding uit koolwaterstoffen.

Een belangrijke waterstofbereiding is de koolwaterstof-stoom conversie. Als grondstof kan aardgas, destillatiegassen van de cokesovens en kraakgas van de aardolie-raffinaderijen worden gebruikt. Het hierin rijkelijk aanwezige methaan reageert als volgt met stoom



Nadat de temperatuur van het reactiemengsel, dat bestaat uit ca 75%  $\text{H}_2$ , 11%  $\text{CO}$  en 11%  $\text{CO}_2$ , gedaald is tot op ongeveer  $450^\circ\text{C}$  vindt de katalytische watergasconversie en de daarop volgende  $\text{CO}_2$  reiniging plaats, zoals eerder is beschreven.

Deze waterstofbereidingsmethode wordt toegepast als grote hoeveelheden ervan nodig zijn.

### 3. De methylcyclopentaan bereiding.

Methylcyclopentaan kan verkregen worden door destillatie van bepaalde aardolie fracties.

Het kan echter ook gemaakt worden uit cyclohexaan, door dit te isomeriseren tot methylcyclopentaan over een aluminiumchloride-hydrogenstof katalysator.

Deze isomerisering als functie van de temperatuur is als volgt.

°C	m. c. p.	e. h.
25	12,5	87,5
45	16,2	83,8
55	19,2	80,8
75	25,6	74,4
190	50,0	50,0

Evenw. conc in mol %.

lit. 10

### 4. De bereiding van de hydrogeneringsreactor.

De katalysator, die in het gekozen hydrogeneringsproces gebruikt wordt, mag niet te actief zijn (90-95% omzetting). Hier is m.l. uitgegaan van het feit dat zeer actieve katalysatoren (100% omzetting) gevoeliger zijn voor desactivering dan minder actieve. Met een minder actieve katalysator hebben we minder last van vergiftiging en dus ook een langere levensduur van de katalysator.

Een dergelijke katalysator is nikkel op peimsteen, of "diatomaceous aarde" of een andere moeilijk smeltbare, poreuse drager. Deze katalysator wordt bereid door nikkelhydroxyde of nikkelcarbonaat neer te slaan op b.v. peimsteen, dit te drogen en dan te reduceren bij een hoge temperatuur in een waterstofstroom. Deze laatste operatie is relatief simpel, vergeleken met het proces van neerslaan.

Daar nikkelsulfaat het goedkoopste en gemakkelijkst verkrijgbare nikkelzout is, dient het vaak als grondstof voor de bereiding van hydrogeneringskatalysatoren.

Om de katalysator, het nikkelhydroxyde, meer te slaan worden vooral gebruikt natriumcarbonaat en natriumbicarbonaat, en verder nog natriumhydroxyde en ammonia.

Puumsteen, equivalent aan één tot tweemaal het gewicht van het nikkel wordt in het begin van de precipitatie aan de nikkelzout oplossing toegevoegd om als drager te dienen. De activiteit van een katalysator van dit type is afhankelijk van een groot aantal variabelen, zoals temperatuur waarbij de precipitatie plaats vindt, de snelheid waarmee het nikkelzout en de alkalische oplossing gemengd worden, de overmaat alkali, het koken waaraan het neerslag wordt onderworpen, was procedure en de droogcondities. Geschikte condities voor de bereiding van een actieve katalysator moeten met behulp van "trial and error" gevonden worden en als ze gevonden zijn, zal ontdekt worden, dat zelfs hele kleine afwijkingen de activiteit van de katalysator belangrijk kunnen beïnvloeden.

Hieronder volgt een methode van katalysator bereiding:

110 kg  $NiSO_4 \cdot 6H_2O$  wordt opgelost in 4200 l. gedestilleerd water en de oplossing wordt aan de kook gebracht. Aan de kokende oplossing wordt 27 kg puumsteen toegevoegd. Een verdunde oplossing van 66 kg  $NaHCO_3$  in 1140 l. koud gedestilleerd water wordt apart gemaakt en deze oplossing wordt uniform toegevoegd aan de  $NiSO_4$ -oplossing over een periode van 1-1.5 uur terwijl de  $NiSO_4$ -oplossing continu en krachtig aan de kook gehouden wordt. Dan wordt er weer 27 kg puumsteen toegevoegd en het koken wordt ongeveer 0,5 tot 1 uur voortgezet. Aan het eind van deze tijd, moet de oplossing zwak alkalisch reageren op fenolphthaleïne. De geprecipiteerde katalysator wordt afgefilterd, uitgewassen in 3800 l. gedestilleerd water, korte tijd gekookt en weer afgefilterd. Deze laatste operatie wordt nog één of twee keer herhaald. Hierna wordt de katalysator afgefilterd en gedroogd en dan

omslag

aan reductie onderworpen. Deze katalysator vereist ongeveer 8 uur reductie bij  $500-550^{\circ}\text{C}$  en bevat ongeveer 24% nikkel in de ongereduceerde vorm.

De korrelgrootte van de katalysator mag niet kleiner zijn dan 3 mm. Dit slaat in verband met de anders te grote drukval over de reactor.

Ondanks de mindere gevoeligheid voor giften van de behandelde katalysator is het toch belangrijk ze zoveel mogelijk uit te sluiten. Zwavelverbindingen zijn voor nikkel giften.

Kamertemperatuur laboratorium onderzoekingen wesen aan dat 0,0002 gr. thiofeen per gr. nikkel (van een actieve katalysator) de hydrogeneringsnelheid deed verminderen met 50%.

De grootte van de nikkel kristallen (dus het aantal actieve centra) bepaald de zwavel tolerantie.

Complete inactiviteit zal plaats vinden als de zwavel besmetting een hoeveelheid bereikt van 0,005 tot 0,0030 gr per gr. nikkel.

Verder veroorzaakt 0,0033 gr. thiofeen per gr. nikkel een vasthouden van zwavel na de katalysator reactivering tot 0,0003 gr.

0,01% thiofeen in benzene is genoeg om de katalysator gedurende dampfase hydrogenering bij  $180^{\circ}\text{C}$  te vergiffligen. Behandeling met waterstof doet de activiteit niet verbeteren.

Er moet dus gezorgd worden dat het benzene thiofeen vrij is. Voor de verwijdering van thiofeen is een behandeling met chloor dveltreffend. Aansluitend hieraan worden de gechlorende thioferen door destillatie afgescheiden.

Met behulp van „zwavel vergiffliging“ kan men van een actieve nikkel katalysator een minder actieve maken.

Het oppervlak van de katalysator wordt dan beset door subele zwavelatomen. Op deze manier kan men katalysatoren maken van verschillende activiteit.

Uit de bereidingsmethoden van de verschillende grondstoffen lijkt een cyclohexaan fabriek bij steenkool mijnen het meest economisch.

## V Materiaal- en warmte balansen.

krans?

Er is een productie aangekomen van 15 ton per dag.  
 Druk en temperatuur bij de hydrofluering zijn 47,5 atm en 200°C.  
 De druk in de destillatie kolom is 4 atm.

Massa stroom in kg/s. Warmtestroom in kW.

Stofstroom	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Temperatuur	25.		tot 218,8.	218,8.	25.	66,8.
Fase	L.			L.	G.	G.
Benzien	$1,612 \cdot 10^{-1}$			$1,612 \cdot 10^{-1}$	—	—
Acetofeen	—			—	—	—
Cyclohexaan	—			—	—	—
Waterstof	—			—	$1,24 \cdot 10^{-2}$	$1,24 \cdot 10^{-2}$
Warmte stroom	0.		↑ 65,47.	65,47.	0.	7,304.
Stofstr.	7.	8.	9.	10.	11.	12.
T	149,1.	195,3.	200.	200.	200.	200.
Fase	G.	L+G.	L+G.		L+G.	G.
B	—	—	$1,612 \cdot 10^{-1}$		—	—
A	$2,9274 \cdot 10^{-2}$	$8,4722 \cdot 10^{-2}$	$8,4722 \cdot 10^{-2}$		$8,472 \cdot 10^{-2}$	$5,456 \cdot 10^{-2}$
C	—	$3,28968 \cdot 10^{-1}$	$3,28968 \cdot 10^{-1}$		$5,026 \cdot 10^{-1}$	$3,237 \cdot 10^{-1}$
H <sub>2</sub>	$1,3771 \cdot 10^{-2}$	$4,378 \cdot 10^{-2}$	$4,378 \cdot 10^{-2}$	426,1 +	$3,138 \cdot 10^{-2}$	$2,6672 \cdot 10^{-2}$
W. str.	42,071.	377,3091.	↓ 13,72,7791.	13,5611.	429,218.	326,743.
Stofstr.	13.	14.	15.	16.	17.	18.
T	200.	tot 130.	130.	130.	197,7.	130.
Fase	L.		L+G.	G.	L+G.	L.
B	—		—	—	—	—
A	$3,016 \cdot 10^{-2}$		$3,0148 \cdot 10^{-2}$	$8,88 \cdot 10^{-4}$	$5,5448 \cdot 10^{-2}$	$2,926 \cdot 10^{-2}$
C	$1,789 \cdot 10^{-1}$		$1,78868 \cdot 10^{-1}$	$5,268 \cdot 10^{-3}$	$3,28968 \cdot 10^{-1}$	$1,736 \cdot 10^{-1}$
H <sub>2</sub>	$0,4708 \cdot 10^{-2}$		$4,708 \cdot 10^{-3}$	$3,337 \cdot 10^{-3}$	$3,001 \cdot 10^{-2}$	$1,371 \cdot 10^{-3}$
W. str.	102,475.	↓ 39,096.	63,3791.	8,4951.	335,2381.	54,884.

Stofstr.	19.	20.	21.	22.	23.	24.
T	82.	347.	Kalf	125.	tot 82.	82.
Fase	G.	G.	van	G.		L.
B	—	—	voor.	—		—
A	$2,9274 \cdot 10^{-2}$	$2,9274 \cdot 10^{-2}$	raad	$10,9263 \cdot 10^{-1}$		$10,63356 \cdot 10^{-1}$
C	—	—	tank.	—		—
H <sub>2</sub>	$1,371 \cdot 10^{-3}$	$1,371 \cdot 10^{-3}$		$1,371 \cdot 10^{-3}$		—
W. str.	15,205.	34,687.		614,453.	↓ 461,048.	138,2.
Stofstr.	25.	26.	27.	28.	29.	30.
T	tot 125.	125.	135.	135.	135.	tot 35.
Fase		L.	L.	L.	L.	
B		—	—	—	—	
A		$10,63356 \cdot 10^{-1}$	—	—	—	
C		—	$13,876 \cdot 10^{-1}$	$12,14 \cdot 10^{-1}$	$1,736 \cdot 10^{-1}$	
H <sub>2</sub>		—	—	—	—	
W. str.	↑ 104,1.	242,3.	383,631	335,621	48,01	↓ 43,64
Stofstr.	31.	32.	33.	34.	35.	
T	35.	135.	135.	Geen		
Fase	L.		G.	rekening	Fase-	
B	—		—	mee	schei-	
A	—		—	gehouden	den	
C	$1,736 \cdot 10^{-1}$		$12,14 \cdot 10^{-1}$			
H <sub>2</sub>	—		—			
W. str.	4,364.	↑ 365,279	700,9.			

Bij de berekening van de materiaal en warmtestromen is gebruik gemaakt van de volgende gegevens.

Oplosbaarheid van waterstof in mengsel van koolwaterstoffen  
 bij  $200^{\circ}\text{C}$ :  $225 \cdot 10^{-4}$  kg  $\text{H}_2$  per kg koolwaterstoffenmengsel  
 bij  $130^{\circ}\text{C}$ :  $67,5 \cdot 10^{-4}$  " " " " " "

Beiden bij 47 atmosfeer druk die erin de faseleiders heerst.  
 Er is een omzetting van 94% benzene in cyclohexaan aangenomen.  
 De oplosbaarheid van waterstof bij 4 atmosfeer, de druk die in de destillatie kolom heerst, is verwaarloosbaar klein.

Voor de berekening van temperaturen die bij bepaalde drukken (en omgekeerd) horen, is gebruik gemaakt van vergelijkingen van Antoine:

voor methylecyclopentaan (ook voor de aristroop stromen)

$$t = 1186,059 / (6,86283 - \log p) - 226,042$$

$t$  in  $^{\circ}\text{C}$

voor cyclohexaan.

$p$  in mm Hg.

$$t = 1203,526 / (6,84498 - \log p) - 222,863.$$

Verdampingswarmten:

Aristroop	89,8 kcal/kg	bij $25^{\circ}\text{C}$ .
Cyclohexaan	93,8	" " " "

Bij de berekening van de enthalpie van een gas hebben we gerekend met verdamping bij  $25^{\circ}\text{C}$ . De enthalpie van elke vloeistof bij  $25^{\circ}\text{C}$  hebben we niet gesteld.

Soortelijke warmten.

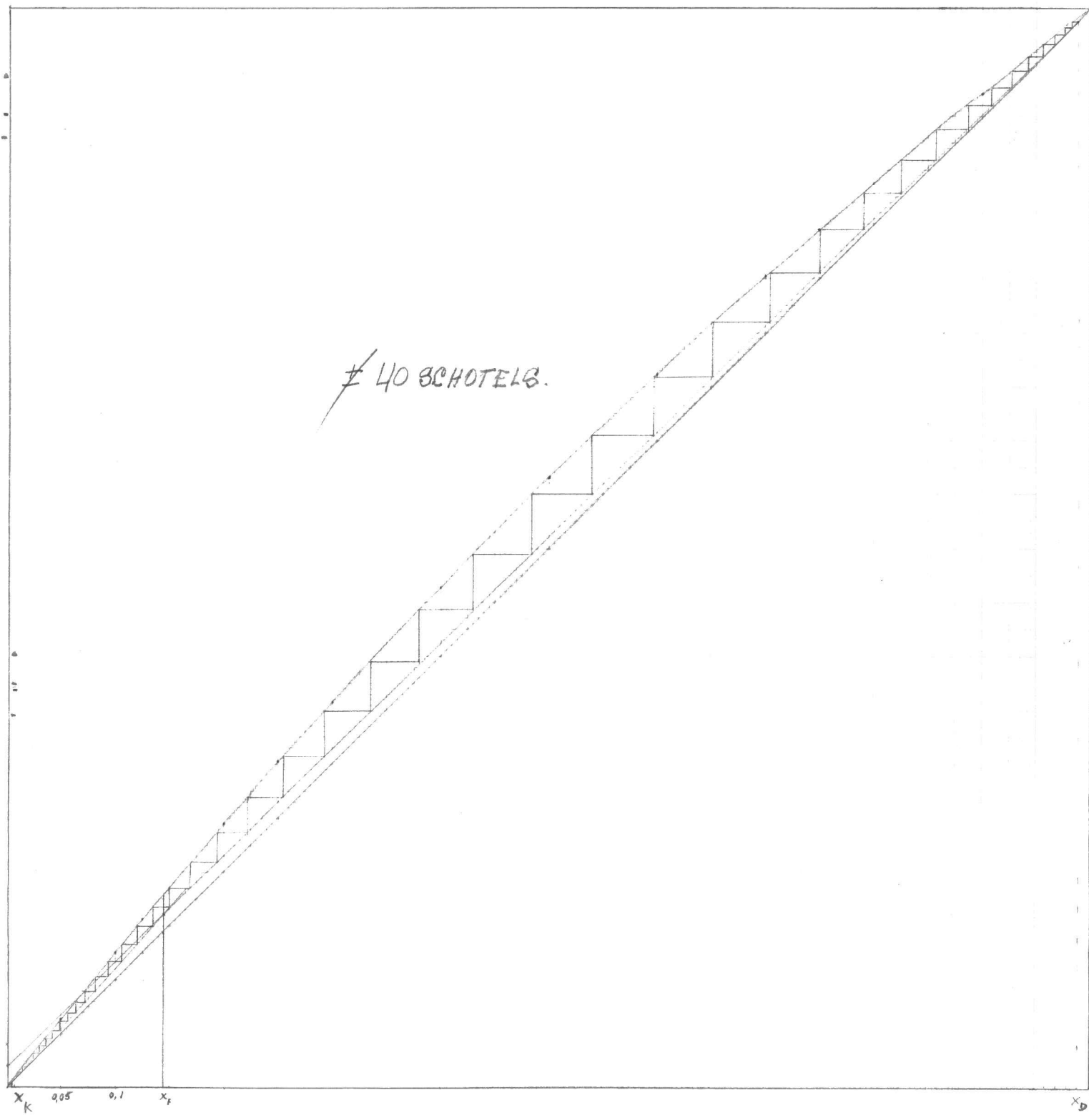
Aristroop	0,544 kcal/kg.
Cyclohexaan	0,6 " " "
Benzene	0,5 " " "
Waterstof	3,4 " " "

De reactiewarmte bij  $25^{\circ}\text{C}$ , in de literatuur gevonden, is

$$\Delta H = -49,2 \text{ kcal/mol.}$$

Bij de berekeningen is geen rekening gehouden met methylecyclopentaan  $\rightarrow$  cyclohexaan omzetting.





≠ 40 SCHOTELS.

De hydrogenering vindt plaats bij  $200^{\circ}\text{C}$  en  $47.5$  atmosferen.

De temperatuur in de "koude fasescheiden"  $C$  is  $130^{\circ}$ .

Dit is de gemiddelde temperatuur in de destillatie kolom.

De waterstofvoeding heeft reeds een druk van  $30$  atmosferen.

Voor de berekening van het aantal theoretische schotels is een

$x_D$  van  $0.99$  fluomen. Verdruif  $p = 0.145$ ;  $q = 1$  en

de relatieve vluchtigheid bij  $130^{\circ}\text{C}$   $\alpha = 1.25$ .

Met behulp van de getekende grafiek is de minimale reflux gevonden  $R_{\min} = 21$ . Voor de reflux is  $40$  fluomen.

Voor  $x_K$  is  $0.002$  gevonden.

## VII Beschrijving van de gebruikte apparatuur.

De benzenevoeding pomp:

Milton Roy duplex  $1\frac{1}{8}'' \times 4''$  (5 hp)

lengte  $L = 1\text{ m}$

hoogte  $H = 0.5\text{ m}$ .

De benzenevoorverwarmer:

Dese bestaat uit 3 buizen van  $2\text{ m}$  lengte. De diameter van de buis is  $80\text{ mm}$ . Er wordt opgewarmd met dowtherm A.

De reactor

De katalisator is in buizen gedaan. De totale lengte van de buizen is  $(800\text{ m})$ , met een buisdiameter van  $50\text{ mm}$ .

Er is gereheid met een space velocity van  $4\text{ l voeding per liter katalisator per uur}$ . De reactor wordt gevuld met water ( $\rightarrow$  stoom) ( $P = ?$ )

lengte reactor =  $(4\text{ m})$

diameter =  $1.3\text{ m}$ .

Totaal aantal buizen is  $(270)$ .

De warme fase scheider.

lengte  $L = 1 \text{ m}$   
 diameter  $D = 0,5 \text{ m}$ .

De koude fase scheider

lengte  $L = 800 \text{ mm}$   
 diameter  $D = 250 \text{ mm}$ .

In beide scheiders is gerekend met een opgaande gasnelheid van  $0,2 \text{ m/s}$ .

De koeler tussen de twee fase scheiders

Deze bestaat uit 3 buizen van  $2 \text{ m}$  lengte; diameter buis is  $50 \text{ mm}$ . Er wordt gevoeld met koelwater van  $20^\circ\text{C}$

De destillatie kolom

Het aantal schotels is  $60$ . De afstand tussen twee schotels is  $300 \text{ mm}$ . De totale lengte van de destillatie kolom is dus ongeveer  $18 \text{ meter}$ ; diameter kolom is  $900 \text{ mm}$ .

De condensor.

lengte  $L = 2,5 \text{ m}$   
 diameter  $D = 70 \text{ cm}$ .

De totale buislengte is  $182 \text{ m}$ . Er wordt gevoeld met koelwater van  $20^\circ\text{C}$ .

Afscheider.

Het recycle gas uit de condensor wordt van vloeistofdruppels bevrijd

lengte  $L = 800 \text{ mm}$   
 diameter  $D = 250 \text{ mm}$

De reflux verwarmers

lengte  $L = 1 \text{ m}$   
 diameter  $D = 30 \text{ cm}$

Het totale aantal buizen is  $36$ . De reflux wordt opgewarmd met Dowtherm E van  $200^\circ\text{C}$ .

600 mm  
 40

De reflux pomp

Type E.A.S. Viking general purpose pomp (tand naa pomp)  
 = 25 gallon /min. druk van 50 p.s.i. =  $3\frac{1}{2}$  atm.  
 Met vertraging is het aantal toeren 900 per minuut.  
 Diameter pomp is 170 mm.

De reboiler.

lengte  $L = 1\text{ m}$

diameter  $D = 70\text{ cm}$ .

Totaal aantal buise is 230. Er wordt opgewarmd met stoom van  $170^\circ\text{C}$ .

Cyclohexaan product koeler.

lengte  $L = 1\text{ m}$

diameter  $D = 20\text{ cm}$

Totaal aantal buizen is 58.

De waterstof compressor 30-47.5 atm.

Membraan compressor (2traps) 150 MK 20.

lengte  $L = 1,9\text{ m}$

hoogte  $H = 1,2\text{ m}$

?  
 zie  
 ook  
 kwaliteits

Recycle pomp (gas van de twee afscheiders)

2 Hofer gasomlooppompen model 29 2900.

lengte  $L = 1,5\text{ m}$ .

hoogte  $H = 1\text{ m}$ .

Recycle compressor (gas van condensor) 4-47.5 atm.

Hofer membraan compressor 2traps model 150 MK 20

lengte  $L = 1,9\text{ m}$

hoogte  $H = 1,2\text{ m}$

Alle apparaten kunnen gemaakt worden van constructie staal

## Een blik in de toekomst.

Maakt de snel groeiende afzetgebieden voor nylon, welke in Amerika de cyclohexaan in de biljoen-pound klasse te brengen, heeft cyclohexaan nog andere aantrekkelijke afvoeren te verwachten.

De vraag naar complexe weckmakers, gemaakt uit adipine-zure esters, neemt snel toe; urethaan elastomeren bevinden zich nog in een maagdelijk gebied.

Ander terreinen worden ontwikkeld, zoals Union Carbide's nieuwe epoxy harsen, gebaseerd op cyclohexaan.

Een mogelijkheid is de bereiding van fenol door <sup>de</sup>hydrogeneren van cyclohexanol, vooral als benzene goedkoop wordt.

fenol nu uit met benzene

De kosten van de hydrogeneringsunits kunnen 50% variëren afhankelijk of de reactie in de vloeistoffase of mixed fase wordt uitgevoerd en of de hydrogeneringsreactor gebouwd is met een nikkel of platina katalisator. Ofschon platina duurder is, heeft het een langere levensduur dan nikkel en kan het weer gereactiveerd worden. De meeste katalisatoren zijn nog van nikkel, maar men verwacht wel dat platina een steeds groter rol zal spelen.

Toyo Rayon Co (Japan) heeft een nieuw fotochemisch proces ontwikkeld voor de bereiding van caprolactam uit cyclohexaan. Dit proces schijnt zeer economisch te zijn en het vindt in de Verenigde Staten en Europa zeer veel belangstelling.

Als dit proces werkelijk zo goedkoop is als wordt voorspeld, dan zal de cyclohexaan vraag en dus de productie weer sterker toenemen.

## Literatuur.

1. Haines, H. W. ; I & E. C. ; blz. 23-30 (juli '62)
2. Groggins, P. H. ; Unit Processes in Organic Synthesis ; Fifth edition ; Mc Graw-Hill Book Company, Inc. New York 1958 ; blz. 561, 565, 566.
3. Winnacker, K. en Kuehler, H. ; Chemische Technologie, Band 3, Organische Technologie I ; 2<sup>e</sup> druk ; Carl Hanser Verlag / München (1959) ; blz. 71-74.
4. Kilner, E. en Samuel, D. M. ; Applied Organic Chemistry ; 1<sup>e</sup> druk ; Mac Donald and Evans Ltd. London (1960) ; blz. 99.
5. Rossini, F. D. ; Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds Edwards Brothers, Inc, New York (1952) blz 690-692, 700, 703.
6. U.S. Pat. 2.493.567 [Mei 1950] ; Birch, F. S., Habeshaw, J. and Collis, B. (to Anglo-Franian Oil Co. Ltd.)
7. U.S. Pat. 2.440.414 [April 1948] ; Oblad, A. G. ; (to Socony-Vacuum Oil Co, Inc.)
8. Bailey, A. E. ; Industrial Oil and Fat Products ; Interscience Publishers, Inc ; New York 1945 ; blz 589-591.
9. Dean, J. G. ; Industrial and Engineering Chemistry ; 985-989 44. 1 (1952)

10. Glasebrook, A.L. en Powell, W.G.; *Journal of the American Chemical Society* 1717-1720 61 2 (1939)
11. Cornell, P.W. en Hurd, V.N.; *Advances in Petroleum Chemistry and Refining*; volume II blz 34-36.  
Interscience Publishers, Inc. New York (1959)