

Laboratorium voor Chemische Technologie

Verslag behorende
bij het fabrieksvoorontwerp
van

A.W.C.M. Jacobs & W.A. Jacobs

na ¹/₂ Oxirane

onderwerp:

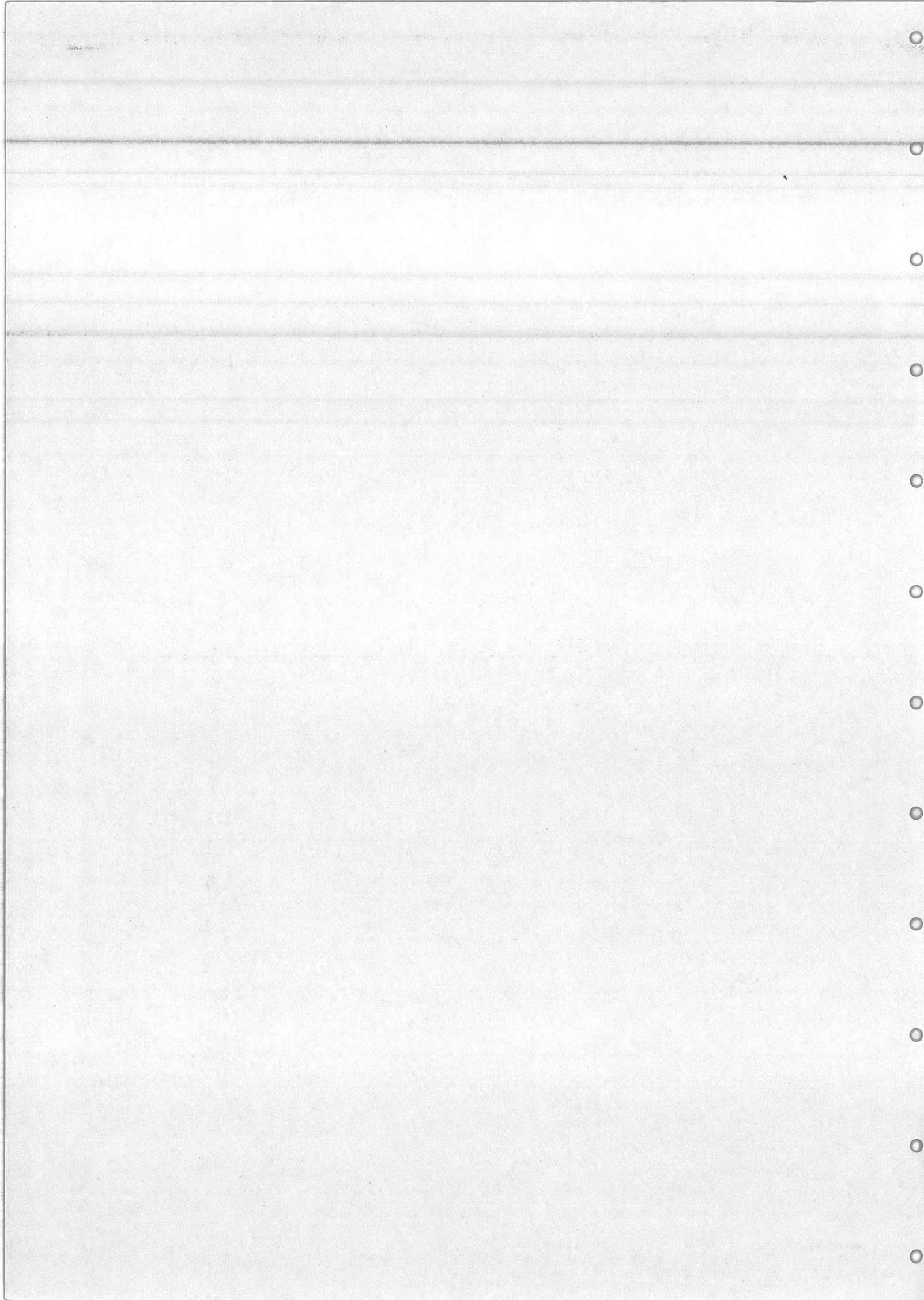
Een continue procesvoering voor de

bereiding van Na₄EDTA.

adres: Bagijnhof 31
van Maerlantpark 24

Delft
Capelle a/d IJssel

opdrachtdatum: begin jan. 1980
verslagdatum: eind mei 1980



Enige opmerkingen n.a.v. de nabespreking van het fabrieks-
voorontwerp met de heren Montfoort, Meyer en v.d. Ham.

1. Verblijftijdsspreiding. Aangezien deze cascade propstroom redelijk benadert, zal de verblijftijdsspreiding in de eerste vier tanken geen problemen opleveren. In de laatste tank echter kan de verblijftijdsspreiding problemen geven. Een deel van het reactiemengsel zal een te korte verblijftijd hebben, zodat de hydrolyse niet volledig zal zijn. In plaats van tank R13 zou een schotelkolom met "bubble caps" beter functioneren. Deze kolom benadert redelijk propstroom, heeft voldoende hold-up en de ammoniak kan steeds verwijderd worden.

2. In dit ontwerp wordt veel water verdampt, hetgeen hoge energiekosten en forse investeringen met zich meebrengt. Er zijn twee mogelijkheden om deze situatie te verbeteren:

- temperatuur verhogen. Enige graden temperatuurstijging geeft al een aanzienlijke verhoging van de dampdruk van het reactiemengsel, zodat minder lucht nodig is. Dit vereenvoudigt de scheiding. Aangezien het om enige graden temperatuurstijging gaat, lijkt het waarschijnlijk, dat de productkwaliteit niet sterk achteruitgaat.
- vermindering van de luchthoeveelheid. Het gevolg hiervan is, dat het percentage ammoniak in de vloeistof hoger wordt. Wij zijn uitgegaan van 0,5% ammoniak in de vloeistof. Dan ontwijkt een 7% ammoniakdamp. Bij het huidige Akzo proces ontwijkt een 12,8% ammoniakdamp, hetgeen betekent, dat de ammoniakconcentratie ongeveer 1% is. Als we van deze waarde uitgaan, betekent dat een vermindering van de lucht- en waterhoeveelheid met bijna een factor twee.

3. Twee aspecten geven een wat negatief beeld aan het proces:

- ons eerste idee om ammoniak (en water) van de lucht te scheiden met een partiële condensor gevolgd door een totale condensor, hebben we afgewezen op grond van

een te groot warmtewisselend oppervlak. We hadden hierbij de warmteoverdrachtscoëfficiënt geschat op $30 \text{ W/m}^2\text{ }^\circ\text{C}$ (vlgs. lit. 22). Aan het begin van de condensatie, zal de w.o.coëfficiënt veel groter zijn (ongeveer $600 \text{ W/m}^2\text{ }^\circ\text{C}$), zodat met een kleine partiële condensor meer water (en dus warmte) afgevoerd kan worden. De totale condensor of absorptiekolom zal dan ook kleiner worden.

- de Zevnik-Buchanan methode geeft voor dit soort "eenvoudige" processen te hoge investeringen. Waarschijnlijk is een investering van 10 à 15 miljoen gulden reëler. Ook de Wesselrelatie geeft voor dit geval een te groot aantal benodigde mensen.

Tenslotte is er nog een, niet vermeld, gunstig aspect aan onze berekeningen. De fabriek is gedimensioneerd op een capaciteit van 20.000 ton 48% EDTA oplossing bij 5520 bedrijfsuren. Bij volcontinu proces is dus een capaciteit van 30.000 ton per jaar mogelijk, hetgeen inhoudt, dat de opbrengst en dus de omzet zal toenemen.

EEN CONTINUE PROCESVOERING VOOR DE BEREIDING

VAN Na₄EDTA.

Fabrieksvoorontwerp van A.W.C.M. Jacobs en
W.A. Jacobs.

<u>Hoofdstuk I. Inhoudsopgave.</u>	Blz.
1. Inhoudsopgave	1
2. Samenvatting	3
3. Konklusies	4
4. Inleiding	5
5. Uitgangspunten voor het ontwerp	7
-kapaciteit	7
-grond- en hulpstoffen	7
-afval- en afgasstromen	8
-ammoniak-water mengsels	8
-corrosie	8
6. Procesbeschrijving	9
-reaktietrein	9
-ammonia systeem	10
7. Procescondities	12
-mechanisme	12
-bijproducten en productsamenstelling	13
-analyses	13
-reaktiewarmte	13
-verblijftijden en temperatuur in de tanks	14
-ammoniak verwijdering	15
-omzettingsgraad en orde van de reactie	15
-reaktanten verhouding	16
8. Motivering van keuze van apparatuur en berekening hiervan	17
-reaktoren (R5,R7,R9,R11,R13)	18
-absorptie kolom (T16)	18
-destillatie kolom (T20)	20
-condensor (H22)	21
-reboiler (H21)	21
-koelers (H23,H18,H15)	21
9. Massa- en warmtebalans	23
-massabalans	23
-warmtebalans	23
10. Kosten	25
11. Symbolen	28
12. Literatuurlijst	30

Bijlagen.

1. T-x diagram
2. H-x,y diagram
3. Reactie mechanisme
4. Nevenreacties
5. Analyse methode
6. Evenwichtstrappen als functie van de absorptiefactor
7. apparatenlijst
8. Massa- en warmtebalans
9. Componentenstaat
10. BASF octrooi 26 25 974

Hoofdstuk II. Samenvatting.

In het kader van het FVO, is onderzoek gedaan naar de continue proces-voering van de bereiding van EDTA.

Aan de hand van gegevens van Akzo en octrooien van BASF, is een reaktor-cascade ontworpen, gevolgd door een zuiveringstrein, voor de behandeling van de vrijkomende ammoniak.

De ontworpen fabriek is gedimensioneerd op een productie-capaciteit van 20.000 ton per jaar 48 % Na_4EDTA .

Het overall rendement is 95 %.

De scheidingssectie, zoals hier uitgerekend en toegepast vergt een hoge investering, gepaard gaande met een hoog energie verbruik, hetgeen het proces onrendabel maakt.

Hoofdstuk III

Konklusies.

Bij de opzet om de EDTA productie continu te laten plaats vinden, hebben wij voor een aantal systemen gekozen, die een betere product-kwaliteit zouden bewerkstelligen.

Het doorleiden van lucht in de reaktoren, biedt het voordeel van werken bij een lagere temperatuur, terwijl de ammoniak snel verwijderd wordt. Bovendien wordt een bleekstap waarschijnlijk vermeden.

De nadelen die hier tegenover staan, wegen echter niet op tegen de voordelen:

- enorme investeringen voor de zuiveringstrein.
- beduidend hogere stoomkosten t.o.v. het huidige Akzo proces.
- grote hoeveelheden koelwater.

Onze aanbevelingen zijn dan ook:

- of het nalaten van het maken van een 25%-ige ammoniakoplossing (weegt niet op tegen de gemaakte kosten), en de ammoniak omzetten tot bv. ammoniumsulfaat (alhoewel de markt op dit gebied ook al oververzadigd is).
- of afzien van het doorleiden van lucht.

Indien het toepassen van lucht wordt vermeden, betekent dit, dat de temperatuur in de reaktor omhoog moet, om het ammoniak zo snel mogelijk te verwijderen. Bovendien krijgt men dan kortere verblijftijden, en is een bleekstap nodig. In dit geval zou ook kunnen worden volstaan met een partiële condensor, gevolgd door een totale condensor, om een 25%-ige ammoniakoplossing te maken.

Nog een mogelijkheid om bij lagere temperatuur te kunnen werken is de procesvoering bij verlaagde druk. Dit zou inhouden dat eventueel vacuum-apparatuur vereist is.

- onderzoek naar verblijftijden, om de optimale reactie-omstandigheden te kunnen vinden, waardoor een beter reaktor ontwerp mogelijk wordt.
- onderzoek naar de storingsresponsietijd, om te bepalen of met de analyse-methode het proces goed af te regelen valt.

Hoofdstuk IV. Inleiding.

Ethyleendiaminetetraazijnzuur (EDTA) is een verbinding met goede complexerende (sequestrerende) eigenschappen. EDTA en zijn zouten geven met meerwaardige metaalionen goed oplosbare complexen.

Van deze eigenschap wordt in de industrie gebruik gemaakt:

- in de was- en reinigingsmiddelenindustrie gebruikt men EDTA als stabilisator van natriumboraat. Metaalsporen hebben een katalytische werking op de ontleding van dit peroxide, waardoor de blekende werking achteruit gaat.
- calcium wordt vaak ges^equestreerd met EDTA, m.n. in de melk-industrie om kalkaanslag op flessen en installaties te voorkomen.
- een zich sterk ontwikkelende markt is die van de fotografische industrie. EDTA wordt gebruikt in de ontwikkelbaden (voorkoming van "kalksluier") en in bleek- en fixeerbaden van de kleurenfotografie.
- in de textiel- en verfstofindustrie worden metalen met EDTA gebonden om een betere productkwaliteit te verkrijgen.

Een geheel andere markt is de landbouw. Hier wordt EDTA toegepast voor verbetering van de grondstructuur.

Tenslotte bestaan er nog diverse andere kleinere industriën, die EDTA gebruiken, zoals de farmaceutische industrie (middel tegen o.a. loodvergiftigingen), voedingsmiddelenindustrie, drukinkt-industrie en tenslotte zijn er nog toepassingen in de analytische chemie.

De grootste producenten van EDTA bevinden zich in de Verenigde Staten. Deze zijn de Dow Chemical Corporation, Ciba-Geigy en W.R. Grace. In 1975 was hun productie ongeveer 22.700 ton per jaar aan EDTA en zouten. In Europa zijn de producenten BASF en op de tweede plaats Akzo. Hun totale productie zou rond de 25.000 ton per jaar (1979) zijn.

Er zijn diverse syntheses voor EDTA bekend. De drie belangrijkste daarvan zijn:

- ethyleendiamine met monochloorazijnzuur en een base.
- ethyleendiamine met formaldehyde en blauwzuur, gevolgd door een verzepingsstap.
- ethyleendiamine met formaldehyde en natriumcyanide.

Voorzover bekend wordt het laatste proces het meest toegepast. Het wordt gebruikt door BASF, Akzo en Ciba-Geigy. In alle gevallen is de procesvoering discontinu.

De huidige fabriek van Akzo in Herkenbosch is de laatste jaren geoptimaliseerd en werkt bijna op topcapaciteit, zodat uitbreiding gewenst is. Daarom heeft men zich bij Akzo afgevraagd of een continu proces mogelijk is, waarbij een verbeterde en constante productkwaliteit het grote voordeel zou zijn.

Overigens is Akzo niet de enige, die aan een continu proces denkt. BASF heeft de laatste jaren diverse continue procesvoeringen geïmplementeerd.

Onze opdracht bleek te zijn: een ontwerp te maken voor de continue synthese van Na_4EDTA (Dissolvine E-39), uitgaande van de huidige syntheseroute en van de nieuwste analysemethode op cyanides.(1,2,3,4)

Hoofdstuk V. Uitgangspunten.

1. Kapaciteit.

Bij ons ontwerp zijn we uitgegaan van de huidige capaciteit van de fabriek in Herkenbosch. Na een gesprek bij Akzo hebben we de capaciteit geschat op 20.000 ton 48% oplossing (=9600 ton Na₄EDTA) per jaar.

Voor het aantal bedrijfsuren hebben we het huidige aantal genomen, d.w.z. 46 effectieve weken van 120 uur per week ofwel 5520 uur per jaar. Dit betekent, dat per uur 3623 kilo 48% Na₄EDTA oplossing moet worden geproduceerd, ofwel 4,577 kmol Na₄EDTA per uur.

2. Grond- en hulpstoffen.(5,7,8)

De gebruikte grond- en hulpstoffen zijn:

- natriumcyanide oplossing:

bevat : 30% ± 0,5% (w/w) natriumcyanide

bevat : maximaal 1% natriumhydroxide

dichtheid : 1170 kg/m³ (20°C)

viscositeit: 2,7 cP (20°C)

C_p : 0,8 kcal/kg°C = 3,35 kJ/kg°C

NaCN is uiterst giftig; er dient voor gezorgd te worden, dat de alkalische oplossingen niet met zuur in aanraking komen, omdat anders HCN ontwijkt. De MAC-waarde is 10 ppm.

- formaline 44%, formaldehyde oplossing:

bevat : 44,5% ± 0,5% formaldehyde

bevat : maximaal 1,5% methanol

dichtheid : 1130 kg/m³ (35°C), 1116 kg/m³ (55°C)

viscositeit: 2,94 cP (40°C)

C_p : 0,6 kcal/kg°C = 2,51 kJ/kg°C

De explosiegrenzen in lucht zijn 7 - 73 vol.%; de M.A.C.-waarde is 2 ppm.

- ethyleendiamine:

bevat : minimaal 98% EDA, bij berekeningen is ervan uitgegaan, dat EDA 100% zuiver is.

dichtheid : 900 kg/m³ (20°C)

viscositeit: 1,6 cP (20°C)

C_p : 2,68 kJ/kg°C

De explosiegrenzen in lucht zijn: 0,9 - 11 vol. %.

- EDTA oplossing:

bevat : 48% Na₄EDTA bepaalt volgens Fe-Pot methode.
dichtheid : 1330 (20°C) ; 1310 (50°C) ; 1290 (100°C) kg/m³
viscositeit: 50 ,, : 15 ,, ; 2,7 ,, cP
C_p : 0,67 ,, ; 0,77 ,, kcal/kg°C

3. Afval- en afgasstromen.

Bij het proces wordt 26,87 mol/s (= 0,66 m³/s = 2393 m³/uur) lucht door de reactoren gevoerd om de ammoniak (en water) te verwijderen. Deze lucht wordt in een scheidingssectie ontdaan van ammoniak en water, waarna deze lucht als verbrandingslucht gebruikt kan worden. Dit vanwege geringe hoeveelheden ammoniak, die nog in de lucht aanwezig zijn.

4. Ammoniak - water mengsels.(6,7)

Voor gegevens ammoniak - water mengsels zijn gebruikt:

T - X diagram (bijlage 1)

H - X diagram (bijlage 2).

5. Corrosie.

Het reactiemengsel is uitermate corrosief, vanwege de hoge pH (13 -14), hoge temperatuur en het complexerende medium. Ook de ammoniak - water - lucht mengsels en de ammonia oplossingen zijn corrosief, vandaar dat de apparatuur, die in contact komt met deze mengsels uitgevoerd moet worden in chroom-nikkel staal (AISI 300 serie). De overige apparatuur kan uitgevoerd worden in chroomstaal (AISI 400 serie) of eventueel constructiestaal.

Hoofdstuk VI. Procesbeschrijving.

Voor de procesbeschrijving is het proces in twee stukken te verdelen: 1. de reactietrein,
2. het ammoniasysteem.

1. De reactietrein.

In de eerste reactor (R5) wordt door de voedingspomp P3 de berekende hoeveelheid ethyleendiamine gepompt en gecontroleerd met een FRC, tevens wordt een 30% natriumcyanide-oplossing en een formaldehyde oplossing (44%) toegevoegd. De voedingsnelheden van de formaldehyde en de cyanide zijn zodanig ingesteld, dat formaldehyde in 5% ondermaat t.o.v. cyanide wordt toegevoegd. Beide snelheden worden gecontroleerd door een FRC.

De voedingsstromen worden zodanig in de reactor gebracht, dat van een snelle menging sprake is, zodat plaatselijk te hoge concentraties worden voorkomen. Zodra formaldehyde meer dan stoichiometrisch voorkomt t.o.v. cyanide, kleurt het reactiemengsel donker als gevolg van polymerisaties.

De temperatuur van het reactiemengsel is 90°C, dit wordt geregeld met de stoomtoevoer.

Door het reactiemengsel wordt, door blower P4 lucht geblazen. De lucht dient om de ammoniak te verwijderen, welke afkomstig is van de hydrolyse van de nitrilgroepen. Daarom zal de luchthoeveelheid gekoppeld dienen te worden aan de toevoersnelheid van het natriumcyanide.

Door het doorblazen van lucht verdampt water. Dit water wordt gesuppleerd zodanig dat het reactievolume constant blijft ($\sim 5 \text{ m}^3$). Dit suppletiewater is afkomstig van de "spui" van de destillatiekolom, aangevuld met proceswater. Via reactorpomp P6 wordt het reactiemengsel naar reactor R7 gepompt. De verblijftijd in iedere reactor is $2\frac{1}{2}$ uur, zodat de totale verblijftijd $12\frac{1}{2}$ uur bedraagt. De aan tank R7 toegevoegde hoeveelheid formaldehyde is opnieuw 5% in ondermaat vergeleken met de toegevoegde hoeveelheid cyanide. De reden hiervan is , het risico van overdosering van formaldehyde t.o.v. cyanide zo gering mogelijk te houden.

Ook hier wordt lucht doorgeblazen en water gesuppleerd.

In de derde en vierde tank wordt een overmaat formaldehyde gedoseerd, echter zodanig, dat de productstroom uit tank R11 equivalente hoeveelheden formaldehyde en cyanide, dan wel een zeer geringe overmaat cyanide bevat. Om dit te bereiken wordt in de reactoren R9, R11 en R13 gemeten op cyanide. Deze (electrochemische) analyse is echter discontinu en heeft een analyseduur van ongeveer 60 sec. Daarom is een vrij ingewikkeld regelsysteem noodzakelijk, waarin zowel terugkoppelingen als een voorkoppeling voorkomen. Het systeem regelt uiteindelijk de formaldehydestroom naar R9 en R11. Ook wordt door deze beide tanken lucht geleid en water toegevoegd; de temperatuur is 90°C.

De laatste tank R13 is de nareactor. Hier wordt alleen nog maar suppletiewater toegevoegd en lucht doorheen geleid. In deze reactor worden de laatste nitrilgroepen gehydrolyseerd en de resten ammoniak verwijderd. Het analysesysteem verzorgt een terugkoppeling op R11.

Het productmengsel, welke 48% Na₄EDTA bevat, wordt na pomp P14 gekoeld van 90°C tot 50°C in koeler H15, waarna de stroom verdund wordt en verder verwerkt kan worden.

2. Het ammoniasysteem.

De uit de reactoren komende luchtstroom bevat naast lucht nog water en ammoniak, waarbij de ammoniakhoeveelheid ongeveer 7 wt% is t.o.v. water. De damp gaat naar absorptietoren T16, waarin alle ammoniak en water wordt verwijderd m.b.v. water. De ontwijkende lucht, welke verzadigd is aan water en een geringe hoeveelheid ammoniak bevat, kan bv. naar het fornuis worden geleid om als verbrandingslucht dienst te doen, dit om luchtverontreiniging te voorkomen.

De zeer sterk verdunde ammoniakoplossing, welke uit T16 komt, wordt in destillatiekolom T20 gedestilleerd zodanig dat een 25% ammoniakdamp aan de top ontwijkt. Deze stroom wordt gecondenseerd*, waarna een gedeelte terug naar de kolom gaat (refluxverhouding = 5) en een gedeelte afgekoeld wordt tot 35°C door koeler H23. Deze stroom wordt daarna opgeslagen.

*door koeler H22

Het bodemproduct van T20 wordt in drie stromen gesplitst. Het overgrote deel wordt door koeler H18 afgekoeld tot 40°C en terug naar de absorptiekolom T16 geleid. De tweede stroom wordt verdampt in verdamper H21 en teruggevoerd naar T20. De derde stroom is de "spui", deze stroom wordt gemengd met proceswater en gebruikt als suppletiewater voor de reactoren.

Hoofdstuk VII: Proceskondities.

Mechanisme.

De basis van de synthese is al vrij oud (1850) en werd gelegd door Strecker(9) Vele werkers na hem hebben deze reactie gemodificeerd en getracht het mechanisme op te helderen. Bersworth heeft veel werk verricht aan EDTA en aan het mechanisme(10) van deze synthese. Recentelijk werd met kinetisch onderzoek door Commeyras et al het juiste mechanisme opgehelderd.

Er spelen een aantal reacties een rol:

- een zich zeer snel instellend evenwicht van formaldehyde en cyanide, tot cyanohydrin (glyconitril) welk sterk aan de kant van het cyanohydrin ligt.
- een langzame (evenwichts) reactie van het EDA met formaldehyde welke eigenlijk bestaat uit 3 stappen.
- een reactie van het ontstane intermediair met cyanide tot een nitril.
- een langzame hydrolyse van nitril tot het zuur.

De overall reactie is:



Commeyras et al ontwikkelden uit hun onderzoek voor de eerste drie reacties een reactie-snelheidsvergelijking van de eerste orde in het aldehyde, van de eerste orde in het amine en van de eerste of nulde orde in cyanide, afhankelijk van de concentratie. (11) Voor diverse amines, ketonen en aldehydes zijn de reactie-snelheidsconstanten bepaald, maar niet voor formaldehyde. Gezien de toch andere aard van formaldehyde t.o.v. aceetaldehyde (veel reaktiever, vormt polymeren) bleken de gegevens voor ons niet zinvol en werd besloten verblijftijden af te schatten uit de huidige proces-gegevens van Akzo, en werd een orde van de reactie bepaald uit een BASF octrooi.(12)

Bijproducten en productsamenstelling. (13)

Bij deze reactie ontstaan diverse bijproducten (zie bijlage 4). Eén bijreactie die bij deze pH en temperatuur aanzienlijk is (enige procenten) is de hydrolyse van cyanide tot mierzuur en ammonia.

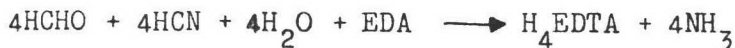
Het belangrijkste productie criterium is echter de kleur. Het product moet wit zijn (d.w.z. minder dan 200 APHA). Formaldehyde echter polymeriseert in dit basische milieu en geeft aan het product een rood-bruine kleur. Zodra van formaldehyde meer dan een stoëchiometrische hoeveelheid t.o.v. cyanide aanwezig is, kleurt het reactie-mengsel en is daarmee waardeloos geworden. Daarnaast blijkt dat na toediening van 75% van de voeding, een lichte bruinkleuring optreedt, zodat een bleekstap met waterstofperoxide nodig is om het product wit te maken. Deze bleekstap heeft diverse nadelen: de dosering moet vrij nauwkeurig zijn, en het waterstofperoxide oxideert ook het product. Daarnaast bestaat nog de stricte eis, dat het product niet meer dan 100 ppm cyanide mag bevatten, en vrij moet zijn van ammoniak.

Analyses. (14)

Om de cyanide concentratie te bepalen, waaruit volgt hoeveel formaldehyde moet worden toegevoegd, is een snelle analyse-methode nodig. Tot op heden wordt nog gebruik gemaakt van de ferrofin test, een colorimetrische methode. Sinds kort wordt geëxperimenteerd met een electrochemische methode. Het continu maken van deze methode blijkt moeilijk haalbaar. Het huidige prototype werkt discontinu, heeft een analyseduur van ongeveer 60 seconden. De nauwkeurigheid bedraagt ca 99 %.

Reaktiewarmte. (7,15,16)

De reaktiewarmte is berekend, uitgaande van de volgende bruto-reactie:



en met de gegevens uit tabel 1.

Tabel 1. Standaardvormingswarmten.

stof	fase	kcal/Mol ΔH_f	kJ/Mol
H ₄ EDTA	-	-420,5	-1758,5
NH ₃	oplos.	-19,3	-80,8
H ₂ O	L	+68,3	+285,6
HCHO	G	-28,3	-118,4
EDA		+9,7	+40,6
HCN	oplos.	+25,2	+105,4

De reaktiewarmte is dan:

$$\Delta H_{r,s} = \Delta H_{\text{prod}} - \Delta H_{\text{reakt}} = -222 \text{ kcal/Mol} = 928,4 \text{ kJ/Mol.}$$

Wordt nu de volgende vergelijking gemaakt:

$$\begin{array}{l} \text{HCN: } 25,2 \text{ kcal/Mol} \\ \text{NaCN: } -28,3 \text{ kcal/Mol} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{HCN: } 25,2 \text{ kcal/Mol} \\ \text{NaCN: } -28,3 \text{ kcal/Mol} \end{array}} \right\} 53,5 \text{ kcal/Mol} \quad \begin{array}{l} \text{HAc: } -116,4 \text{ kcal/Mol} \\ \text{NaAc: } -175 \text{ kcal/Mol} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{HAc: } -116,4 \text{ kcal/Mol} \\ \text{NaAc: } -175 \text{ kcal/Mol} \end{array}} \right\} 58,6 \text{ kcal/Mol}$$

dan blijkt, dat bij benadering het verschil in vormingsenthalpie tussen HCN en NaCN gelijk is aan het verschil tussen HAc en NaAc.

Aan de hand hiervan hebben wij gesteld dat het verschil in vormingsenthalpie tussen H₄EDTA en Na₄EDTA ook ongeveer 55 kcal/Mol is, waardoor het weinig uitmaakt of men met HCN, dan wel met NaCN start.

Verblijftijden en temperatuur in de tanks.

De verblijftijd bij het huidige Akzo-proces, is 4 uur voor de hoofdreactie en 1,5 uur voor de nareactie, totaal dus 5,5 uur. De temperatuur waarbij gewerkt wordt ligt rond de 104 - 106°C.

Ons voorstel is om bij 90°C de reaktor te bedienen. Dat betekent een temperatuursdaling van 10 tot 15 graden. Volgens Arrhenius betekent dit, dat de reaktiesnelheid een factor 2 á 3 daalt. Op grond hiervan wordt de verblijftijd op 12,5 uur geschat.

De laatste tank wordt ook op 90°C bedreven, eventueel kan de temperatuur in deze tank wat hoger zijn, hetgeen de reaktietijd zou verkorten.

In hoeverre dit ten koste van de productkwaliteit gaat is onbekend.

Ammoniak verwijdering. (6)

De ammoniak moet zo snel mogelijk uit het reactie mengsel verwijderd worden, daar anders bijproducten ontstaan. De concentratie aan ammoniak in de oplossing moet zo gering mogelijk zijn. Om dit te bewerkstelligen, wordt lucht door de oplossing geleid. Uit bijlage 1 blijkt, dat indien de ammoniak concentratie in de oplossing 0,5% is, de dampdruk ongeveer 0,70 atm. is. Voor de berekening zijn we uitgegaan van de volgende waarden, bepaald door Clifford, nl:

$$T = 90^{\circ}\text{C}$$

$$\text{NH}_3 \text{ in vloeistof} = 0,5\% \text{ w/w}$$

$$P = 0,74 \text{ atm.}$$

$$\text{NH}_3 \text{ in damp} = 6,9\% \text{ w/w (= 7,3 Mol\%)}$$

Aangezien het onze keuze is om bij atmosferische druk te werken (om vacuum-apparatuur te vermijden), betekent dit, dat de luchtdruk 0,26 atm. moet bedragen. De dampfase bevat dus:

$$0,74 \times 7,3 = 5,4 \text{ Mol\% NH}_3 \quad + \quad 25,8 \text{ Mol\% lucht.}$$

$$0,74 \times 92,7 = 68,8 \text{ Mol\% H}_2\text{O}$$

Aangezien de omzettingsgraad bekend is, en dus hoeveel ammoniak en daarmee waterdamp ontwijkt, kan de hoeveelheid lucht die hiervoor nodig is, berekend worden. Hierna moet de ammoniak uit de lucht verwijderd worden, en wel zodanig, dat een 25% ammoniak oplossing overblijft.

Omzettingsgraad en orde van de reactie.

Bij de BASF octrooien, waarvan vooral octrooi nr. 26 25 974 van belang is, is sprake van een proef op labschaal, waarbij de gewichtsverhoudingen van de voedings- en productstromen vermeld is.

Aan de hand van deze gegevens zijn verschillende reactie-orde op het systeem losgelaten, waarbij een tweede orde het best bleek te voldoen. Hiermee hebben wij de omzettingsgraden van de verschillende tanks uitgerekend. Hierbij is de aanname gedaan dat de omzettingsgraad in de eerste tank 98% is. Uitgaande van de vergelijking:

$$\varphi_{\text{eda},0} - \varphi_{\text{eda},1} = k \times V \times C_{\text{eda}} \times C_{\text{nacn}}$$

is $k \times V$ berekend voor de eerste tank. Aangezien de temperatuur en de volumina van de tanks constant zijn blijft $k \times V$ constant.

Met deze gegevens zijn de andere tanks uitgerekend, waarbij omzettingsgraden gehaald werden ter waarde van:

tank nr.	ξ
1	0,98
2	0,90
3	0,74
4	0,60
5	0,55

De totale omzetting was 94,4%
hetgeen overeenkwam met het
BASF octrooi nr. 26 25 974.

Met deze ξ -waarden is dus bekend, hoeveel ammoniak ontwijkt, en hoeveel lucht moet worden toegevoegd.

Reaktanten-verhouding. (17)

Uit een optimalisatie onderzoek van Akzo (project nr 4840) blijkt dat met een overmaat van 5% van NaCN en HCHO t.o.v. EDA, een optimale omzetting gehaald kan worden. Wij hebben dit gegeven bij ons voorontwerp verwerkt, door toepassing van een 5%-ige overmaat van NaCN en HCHO t.o.v. EDA, hetgeen pas in de vierde reaktor bereikt wordt.

In de eerste twee reaktoren hebben wij een 5%-ige overmaat NaCN t.o.v. HCHO aangehouden, om een eventuele overmaat aan formaldehyde te vermijden, aangezien dan bruinkleuring optreedt. In de twee daarop volgende reaktoren, wordt deze overmaat teruggebracht tot ongeveer equimolaire hoeveelheden natrium-cyanide en formaldehyde.

Hoofdstuk VIII: Motivering van keuze van apparatuur
en berekening hiervan. (18,19,20,21,22)

Aan de hand van de stricte eis, dat tijdens de reactie geen overmaat formaldehyde aanwezig mag zijn, aangezien dit direct polymeriseert, is een goede menging van het grootste belang. Dit plus het feit dat ammoniak zo snel mogelijk uit de oplossing verwijderd dient te worden, heeft ons ertoe bewogen een tank-cascade, bestaande uit vijf tanks, toe te passen bij het ontwerp. Onze keuze van vijf tanks is arbitrair en komt uit octrooien van de BASF, waarbij sprake is van drie tot acht tanks. Bij gebrek aan kinetiek gegevens was een optimalisatie berekening niet mogelijk.

De toevoer van lucht tijdens de reactie, hetgeen het voordeel biedt van een snellere verwijdering van ammoniak bij een lagere temperatuur, waardoor een beter product ontstaat, levert een damp uit de reaktoren bestaande uit water, ammoniak en lucht. Hieruit wordt een 25%-ige ammoniak-oplossing gehaald.

Om dit te bewerkstelligen is onze keus gevallen op een absorptietoren, gevolgd door een destillatie kolom, met als top-product een 25%-ige ammoniak-oplossing.

Een partiële condensor gevolgd door een totale condensor was niet mogelijk, gezien de enorme afmetingen van deze apparatuur, en de lage temperatuur waartoe gekoeld moest worden.

De voeding van de eerste twee tanks wordt geregeld d.m.v. de flow. De voeding van de laatste drie reaktoren wordt geregeld a.d.h. van een electrochemische analyse (zie bijlage 5) via een voor-koppeling en een terug-koppeling, een zogenaamde storings-kompensatie-schakeling. Wij verwachten dat dit systeem van regelen zal voldoen, d.w.z. dat het proces stabiel te krijgen is, aangezien wij een storingsresponsie-tijd verwachten die groter is dan de voortplantingstijd. (tijdsduur van de analyse)

Het gaat nl. in dit systeem om verdunde oplossingen, met verblijftijden van 2,5 uur.

Is de storingsresponsie-tijd kleiner dan de voortplantingstijd, dan is goed afregelen niet mogelijk.

Proeven op laboratorium schaal of bench-scale, waarbij het stoorpatroon wordt opgenomen, moeten hier uitkomst bieden, waarbij rekening gehouden moet worden met opschalen. (25,26)

Via de analyse methode is de cyanide concentratie bekend, en wordt afgeregeld op de formaldehyde voeding, omdat formaldehyde niet in overmaat aanwezig mag zijn.

Vanwege het alkalisch milieu en de aanwezigheid van complexvormers, dient de apparatuur uit roestvrij staal te worden vervaardigd.

Berekening.

Reactoren: R5,R7,R9,R11,R13.

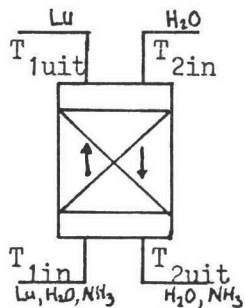
De uitgaande water stroom van de laatste tank bedraagt: 29,1 Mol/s waarin EDTA opgelost is. Dit komt neer op: $29,1 \times 18 / 1000 = 0,524 \text{ kg/s} = 0,524 \text{ l/s}$. De verblijftijd = 2,5 hr = 9000 s.

Uit $V/q_v = \tau$ volgt dat $V = 4,72 \text{ m}^3$, stel een werkvolume van 5 m^3 .

Rekening houdend met mengen in de tank, plaatsen van stoomspiraalen en keerschotten, en bovendien een volume vergroting door het doorleiden van lucht, welk effect het grootst is in de eerste tank, wordt het tank volume ongeveer $7,5 \text{ m}^3$.

Absorptie-kolom: T16.

Schematisch:



T °C	1	2
in	90	40
uit	50	80

$$\text{Warmte balans: } Q = \varphi_{Lu} \cdot c_p \cdot \Delta T + \varphi_{NH_3} \cdot \Delta H_{L/G} + \varphi_{NH_3} \cdot c_p \cdot \Delta T + \varphi_{H_2O} \cdot \Delta H_{L/G} + \varphi_{H_2O} \cdot c_p \cdot \Delta T$$

$$Q = 26,87 \cdot 28,69 \cdot 40 + 5,62 \cdot 30618 + 5,62 \cdot 37,38 \cdot 10 + 71,6 \cdot 40861,8 + 71,6 \cdot 75 \cdot 10$$

$$Q = 3184,4 \text{ kW.}$$

De hoeveelheid koelwater die nodig is om deze warmte af te voeren is: $Q = c_p \times \varphi_k \times \Delta T$ $\varphi_k = 3184,4 / (75 \times 40) = 1061,47 \text{ Mol/s}$.

Schatting van het damp-vloeistof evenwicht: $y = k \times x$ met $k \sim 10$ (dit is niet onredelijk in het gebied waarin wij werken).

φ_g en φ_l zijn niet constant in de kolom, ook niet bij benadering, zodat met een gemiddelde verhouding van L/G gewerkt moet worden. Bij een geabsorbeerde fractie (1-f) van meer dan 0,95, geldt voor de bodem-sectie: $A = L / (k \times G) = 1178 / 10 \times 105,6 = \sim 1,1$, waarna voor de top geldt: $A = 1100,3 / 27,8 = \sim 4$.

Uit de grafiek (zie bijlage 6) wordt afgelezen dat bij $A \sim 4$, 2 á 3 schotels nodig zijn, terwijl bij $A = 1,1$, meer dan 10 schotels nodig zijn. Het effect van meerdere schotels wordt steeds kleiner, zodat het weinig zin heeft om meer dan 10 schotels toe te passen. Gemiddeld komt men uit op 6 á 7 schotels, zodat hiervoor 7 theoretische schotels zijn genomen.

De kolom-afmetingen worden berekend aan de hand van een aantal aanamen:

$$\begin{array}{lll} a \sim 100 \text{ m}^2 / \text{m}^3 & u_g = 0,5 \text{ m/s} & \text{met } S = k \times G/L \\ k_g \sim 5 \times 10^{-2} \text{ m/s} & u_l = 10 \times 10^{-3} \text{ m/s} & \text{wordt } S_{\text{top}} = 0,25 \\ k_l \sim 10^{-4} \text{ m/s} & & \text{en } S_{\text{bod.}} = 0,89 \end{array}$$

De gebruikte formules zijn:

$$\text{HETP} = (2,3 \log S / (S-1)) \times \text{HTU}_{\text{og}} \text{ met } \text{HTU}_{\text{og}} = \text{HTU}_g + S \times \text{HTU}_l$$

$$\text{HTU}_g = u_g / (k_g \times a) \text{ en } \text{HTU}_l = u_l / (k_l \times a)$$

De HETP voor de top wordt hiermee:

$$\text{HETP} = 0,65 \text{ m} \text{ en voor de bodem } \text{HETP} = 1,05 \text{ m}.$$

Hieruit volgt een gemiddelde HETP van 0,85 m, waardoor de hoogte van de kolom gaat worden 5,95 m plus 1 m top en 1 m bodem hetgeen inhoudt een kolom van totaal 8 m.

Voor een schatting van de diameter van de kolom, wordt uitgegaan van de hoeveelheid damp die gemiddeld door de kolom gaat.

$$\varphi_g = 66,7 \text{ Mol/s} \text{ zodat } \varphi_v = 1,84 \text{ m}^3/\text{s} = v \times \pi/4 \times D^2 \quad D = 2,2 \text{ m}.$$

Destillatie-kolom: T20

Uit de absorptie toren komt een verdunde ammoniak-oplossing die via destillatie gescheiden moet worden in een top-product van 25% ammoniak en een bodem-product met zo weinig mogelijk ammoniak, aangezien deze oplossing gerecirculeerd wordt voor gebruik in de absorptie-toren. Uitgaande van een kolom met zeefplaten, werd de destillatie-kolom grafisch uitgerekend m.b.v. een enthalpie diagram (zie bijlage 2). De minimale reflux werd bepaald met:

$R_{\min.} = x_d - y / (y - x)$ waaruit volgt dat $R_{\min} = 3,5$ zodat de optimale reflux verhouding werd gehouden op 5.

Het werkpunt $M = Q_c / \varphi_d$ werd uitgerekend, waarna grafisch het aantal theoretische schotels bepaald werd op 6 (zie bijlage 2).

Met de aannamen:

$k_{og} \sim 2 \times 10^{-1} \text{ m/s}$ en $a \sim 70 \text{ m}^2/\text{m}^2$ en $u_g \sim 3 \text{ m/s}$, volgt voor

$N_{og} = k_{og} \times a / u_g = 4,7$

Voor $E_{pog} = 1 - e^{-N_{og}}$ volgt: $E_{pog} = 0,99$.

Stel een schotel rendement van 95%, met een hoogte van een schotel van 0,5 m, dan heeft men ongeveer 7 schotels nodig.

$7 \times 0,5 + 2 \text{ m top en bodem} = 5,5 \text{ m hoog.}$

Via de gassnelheid van $v = 3 \text{ m/s}$ en rekening houdend met het oppervlak nodig voor de valpijp ($\sim 10\%$ extra), wordt uit de reboiler-warmte berekend hoeveel damp wordt gevormd.

Uitgaande dat bij $T = 100^\circ\text{C}$, 1 Mol $\sim 30 \text{ l}$ is, geldt:

$168,1 \times 30 \times 10^{-3} = \varphi_v = v \times \text{Opp.vlak.}$ $\pi/4 \times D^2 = 1,681 \text{ m}^2$

met 10% extra voor de valpijp wordt $1,681: 1,85 \text{ m}^2$ zodat $D = 1,55 \text{ m}$.

Wij nemen voor $D : 1,6 \text{ m}$ waardoor het oppervlak van de valpijp iets meer als 10% van het totale oppervlak kan zijn zodat geen last van meesleuren van damp-bellen in de valpijp wordt ondervonden.

De voeding wordt ingebracht tussen de vierde en vijfde schotel vanaf de bodem, en komt binnen met een temperatuur van 80°C .

Het topproduct (25% ammoniak) verlaat de kolom met een temperatuur van 90°C en wordt gecondenseerd in een condensor. (H22).

Condensor: H22.

De 25%-ige ammoniak-damp, die als topproduct uit de destillatie-toren komt, heeft een temperatuur van 92°C en wordt in een condensor gecondenseerd met koelwater van 20°C .

De hoeveelheid warmte die wordt afgestaan aan het koelwater is: 5143,9 kW, en de hoeveelheid koelwater dat hiervoor nodig is, is: 3416,5 Mol/s.

Uitgaande van $\alpha \sim 2500 \text{ W/m}^2\text{ }^{\circ}\text{C}$ wordt het warmtewisselend oppervlak $34,5 \text{ m}^2$.

De condensor dient te worden gemaakt van RVS 300-serie, gezien het agressieve karakter van de damp.

Reboiler: H21.

Uit het enthalpie diagram wordt afgelezen dat de hoeveelheid enthalpie die in de reboiler moet worden ingevoerd bedraagt: 81,4 kCal/kg hetgeen omgerekend neerkomt op 6839,4 kW.

De hoeveelheid stoom van 185°C die nodig is, is: 160,3 Mol/s.

Gebruik makend van $\alpha \sim 3000 \text{ W/m}^2\text{ }^{\circ}\text{C}$ wordt het warmte wisselend oppervlak $\sim 40 \text{ m}^2$.

Omdat het percentage ammoniak laag is kan de reboiler uitgevoerd worden in RVS 400-serie.

Koeler (destillaat): H23.

Het destillaat wordt m.b.v. koelwater van 20°C afgekoeld van 92°C tot 35°C en om deze enthalpie: 81,3 kW af te voeren, is 54 Mol/s koelwater nodig.

Bij een $\alpha \sim 1700 \text{ W/m}^2\text{ }^{\circ}\text{C}$ is hiervoor een oppervlak nodig van $1,5 \text{ m}^2$.

De koeler dient gemaakt te worden uit RVS 300-serie.

Koeler (recycle-stroom): H18.

De recycle-stroom die teruggaat naar de absorptie-toren, wordt gekoeld van 100°C tot $40,3^{\circ}\text{C}$ met koelwater van 20°C .

De hoeveelheid enthalpie bedraagt: 4771,1 kW en de stroom koelwater die hiervoor nodig is, is 3168,9 Mol/s.

Met $\alpha \sim 1700 \text{ W/m}^2\text{ }^\circ\text{C}$ wordt het warmte wisselend oppervlak $70,0 \text{ m}^2$.

Koeler (productstroom EDTA-48%): H15.

De hoeveelheid EDTA die per seconde geproduceerd wordt is $1,27 \text{ Mol/s}$. Deze stroom heeft een temperatuur van 90°C en moet worden afgekoeld tot 50°C . Uitgaande van een c_p van $3,01 \text{ kJ/kg}^\circ\text{C}$ moet $132,3 \text{ kW}$ warmte worden afgevoerd door koelwater van 20°C .

$$132,3 = \varphi_k \times 75,28 \times 20 \quad \varphi_k = 87,87 \text{ Mol/s.}$$

Met $\alpha \sim 1700 \text{ W/m}^2\text{ }^\circ\text{C}$ en $\overline{\Delta T} = 40^\circ\text{C}$ wordt het warmte wisselend oppervlak ongeveer: 2 m^2 .

Deze koeler dient uitgevoerd te worden in RVS 300-serie.

Hoofdstuk IX Massa- en warmtebalans.

1. Massabalans.

Bij de massabalans zijn de volgende punten van belang:

- zoals geschreven in hoofdstuk V moet per uur 4,577 kmol Na_4EDTA geproduceerd worden. Uitgaande van 95% rendement betekent dit dat 4,818 kmol EDA per uur moet worden ingevoerd.
- bij de berekeningen zijn we er van uitgegaan, dat zodra het het cyanide reageert het ammoniak ontwijkt.
- de hoeveelheid water die gesuppleerd moet worden, is uitgerekend aan de hand van de waterbalans. Daarbij is er van uitgegaan, dat de stromen tussen de reactoren constant zijn.
- voor de molmassa van lucht is een gemiddelde molmassa van 28,8 g/mol genomen.
- formaldehyde bevat maximaal 1,5% methanol als stabilisator. Voor de berekeningen is deze methanol niet meegenomen. In eerste instantie lijkt ons dit terecht gezien de geringe hoeveelheden vergeleken met de andere stromen.

2. Warmtebalans. (5,7,15,23)

De enthalpie van een bepaalde stroom, die een temperatuur T heeft, kan berekend worden volgens:

$$H_T = \Delta H_f + \int_{25}^T C_p dT + \Delta H$$

waarin H_T = enthalpie bij 1 atm. en temperatuur T ($^{\circ}\text{C}$)

C_p = soortelijke warmte ($\text{J/g}^{\circ}\text{C}$)

ΔH = latente warmte (fase-overgang) (J/g)

ΔH_f = standaardvormingsenthalpie (25°C , 1 atm.)

Hierin is gesteld, dat de standaardenthalpie (1 atm., 25°C) van de elementen nul is.

Aangezien we geïnteresseerd zijn in verschillen, brengen we enthalpieberekening terug tot:

$$H'_T = H_T - \Delta H_f = \int_{25}^T C_p dT + \Delta H$$

Voor de warmtebalans is van deze laatste vergelijking gebruik gemaakt. Tevens zijn de gegevens gebruikt, die vermeld zijn in tabel 2.

Tabel 2. Gegevens voor warmtebalansberekeningen.

verbinding	C_p (kJ/kg ^o C)	T (°C)	ΔH (J/g)	H'_T (J/g)
EDA	2,68 (20 ^o C)	15	-	-26,8
NaCN (30%)	3,35 (20 ^o C)	15	-	-33,5
HCHO (44%)	2,51	50	-	62,75
EDTA (48%)	2,80 (50 ^o C)	50	-	70,0
	3,22 (100 ^o C)	90	-	195,7
Lucht	0,991 (20-100 ^o C)	25	-	0,0
		90	-	64,4
NH ₃	2,19 (25 ^o C)	90	1793,3	1935,7
Water	4,182 (20 ^o C)	20	-	-20,9
		90	2260,4	2532,2
		100	-	313,65
		100	2260,4	2574,1

De specifieke warmte van de productstromen tussen de tanken is geschat op 3,3 kJ/kg^oC. Deze waarde is geschat op grond van de specifieke warmte van 48% Na₄EDTA oplossing bij 100^oC (3,2 kJ/kg^oC) en het feit, dat de stromen tussen de tanken variëren tussen 35 en 48%-tige oplossing, zodat de C_p iets groter moet zijn dan die van EDTA.

Voor de verhitting van de diverse apparaten wordt lage druk stoom (3 bar, 185^oC) gebruikt. Verondersteld wordt, dat bij warmte-overdracht deze stoom condenseert en een temperatuur krijgt van 130^oC. De enthalpiën zijn dan:

$$\begin{aligned} \text{stoom in (185}^{\circ}\text{C)} & : H' = 2809,5 \text{ J/g} \\ \text{condensaat uit (130}^{\circ}\text{C)} & : H' = 439,1 \text{ J/g} \\ C_p \text{ stoom} & : 2,00 \text{ J/g}^{\circ}\text{C} \end{aligned}$$

Een gedeelte van het water dat na de destillatie als bodemproduct vrijkomt, wordt teruggevoerd naar de tanken. Aangenomen is, dat deze stroom gedurende het transport niet afkoelt. Deze stroom wordt gemengd met een resterende benodigde hoeveelheid proceswater, waardoor de uiteindelijke temperatuur ongeveer 95^oC wordt.

Hoofdstuk X . De kosten. (4,24)

Voor berekening van de investeringen bestaan diverse methoden, welke verschillen in de mate van nauwkeurigheid. We maken bij de berekening gebruik van de methode van Zevnik-Buchanan. Hierbij wordt ervan uitgegaan, dat de investeringen een functie zijn van de procescapaciteit en de procescomplexiteit. Daarbij wordt de procescomplexiteit bepaald door het aantal functionele eenheden. Zo'n functionele eenheid is, onafhankelijk van het proces, gemiddeld even duur voor dezelfde capaciteit. Daarbij wordt wel rekening gehouden met druk, temperatuur en materiaal door een complexiteitsfactor C_f te definiëren:

$$C_f = 2 * 10^{(F_t + F_p + F_a)}$$

waarin F_t = temperatuurfactor = $0,018 (T_{max} - 290) / 100$

F_p = drukfactor = $0,1 \log P_{max}$

F_a = materiaalfactor = $0,1$ (RVS 400-serie)
 $0,2$ (RVS 300-serie)

Met behulp van een standaardgrafiek met C_f als lopende parameter, worden nu de investeringen per functionele eenheid bepaald. Deze prijs wordt dan nog vermenigvuldigd met een factor 1,33 (deze factor brengt de utilities in rekening) en met de factor $\frac{204}{109}$ (indexcijfer 1971 - 1980). De berekening van de investeringen zijn te vinden in tabel 3.

Tabel 3 . Berekening investeringen

Funct. eenheden	T_{max}	P_{max}	F_t	F_p	F_a	C_f	P(ton/j)	I(10^6 \$)
reactoren (5 maal)	363	1,0	0,013	0,0	0,2	3,27	20.000	5*0,43
absorptietoren	363	1,0	0,013	0,0	0,2	3,27	407.415	2,3
destillatietoren	373	1,0	0,015	0,0	0,2	3,28	407.236	2,3
								<u>6,75</u>

De totale investeringen zijn dus:

$$I_f = 1,33 * \frac{204}{109} * 6,75 \cdot 10^6 = 16,80 \cdot 10^6 \$ = 33,6 \cdot 10^6 \text{ gld.}$$

Dit is het gefixeerde kapitaal, het werkkapitaal is ongeveer 10% hiervan. De totale investeringen worden dan $39,96 \cdot 10^6$ gld.

Voor berekening van de loonkosten is de Wessel-relatie gebruikt. Deze geeft het aantal manuren per ton product als functie van de dagcapaciteit, het aantal stappen en het al dan niet continu zijn van het proces:

$$\frac{\text{manuren}}{\text{ton}} = k \cdot \text{aantal stappen} \cdot \text{dagcap.}^{-0,76} \quad (\text{a})$$

Voor een continu bedrijf is $k = 10$. De stappen in de fabriek zijn : de 5 reactoren, de absorptiesectie en de destillatiesectie. Invullen in vergelijking (a) levert 1 manuur per ton op. Vermenigvuldigen met de productiecapaciteit per dag, delen door acht (achturige werkdag) en vermenigvuldigen met een factor 1,5 (continue ploegendienst) levert 17 mensen op. Aannemende dat een man 55.000 gld kost, dan zijn de loonkosten $0,95 \cdot 10^6$ gld.

De totale grondstofkosten zijn berekend met de gegevens uit tabel 4.

Tabel 4. Prijzen.

stof	hoeveelheid (ton/j)	à (gld/kg)	prijs (10^6 gld)
EDTA (48%)	20.000	1,23	24,6
NH ₃ (25%)	7.948,8	0,10	0,79
EDA	1.595,8	3,70	5,9
NaCN (30%)	18.244,1	0,38	6,9
HCHO (44%)	7.530,4	0,41	3,1
Stoom	75.056,5	0,026	1,95

De totale omzet is dus $25,4 \cdot 10^6$ gld per jaar.

De totale kosten kan men onderverdelen in fabricagekosten en algemene kosten.

<u>1. Fabricagekosten:</u>		(10^6 gld.)
1. Grondstoffen		15,9
Arbeidsloon		0,95
Onderhoud	4% I _f	1,3
	Totaal:	<u>18,15</u>

vervolg fabricagekosten		(10 ⁶ gld)
1.		18,15 +
2. Vaste lasten:		
Afschrijving	10% I _f	3,4
Rente	12% van 50% I _f	2,0
Milieubelasting	1% I _f	0,3
Verzekeringen	1% I _f	0,3
	Totaal:	<u>6,0 +</u>
3. Plant overhead:	1,5% I _f + 45% loonkosten	0,95 +
<u>2. Algemene kosten:</u>		
4. Verkoop, administratie, research	5% van omzet	<u>1,3 +</u>
	Totaal:	<u><u>26,4</u></u>

De totale kosten zonder dat de stoomkosten zijn meegerekend, bedragen $26,4 \cdot 10^6$ gld/jaar. Worden de energiekosten meegerekend, dan worden de totale kosten $28,35 \cdot 10^6$ gld/jaar en overtreffen daarmee de omzet met $3,0 \cdot 10^6$ gld/jaar.

Het huidige proces van Akzo is aanzienlijk goedkoper dankzij:

- veel lagere energiekosten (er is ongeveer 4,5 ton stoom per batch nodig overeenkomend met 6210 ton stoom per jaar, ofwel $0,16 \cdot 10^6$ gld/jaar).
- lagere arbeidskosten (er werken nu ongeveer 4 man in de fabriek continu).
- veel lagere vaste lasten, aangezien de investeringen van de huidige fabriek veel lager waren. Bovendien is de huidige fabriek al afgeschreven.

Hoofdstuk XI . Symbolenlijst.

A	-	absorptiefactor
a	m^2/m^3	specifiek oppervlak
C_f	-	complexiteitsfactor
c_p	$kJ/kg^{\circ}C$	specifieke warmte capaciteit bij constante druk
D	m	diameter
EDA	-	ethyleen-diamine
EDTA	-	ethyleen-diamine-tetra-azijnzuur
F_a	-	metaalfactor
F_p	-	drukfactor
F_t	-	temperatuurfactor
G	-	gasfase
H	kJ/kg	enthalpie
HCN	-	waterstof-cyanide
H_r	kW	reaktiewarmte
ΔH	kJ/kg	latente warmte (fase overgang)
ΔH_f	kJ/kg	standaard vormingsenthalpie
HETP	m	hoogte equivalent van één theoretische schotel
HTU	m	hoogte overdrachtstrap
HTU_g	m	hoogte overdrachtstrap gasfase
HTU_l	m	hoogte overdrachtstrap vloeistoffase
HTU_{og}	m	hoogte overdrachtstrap overall
I_f	gld	gefixeerd kapitaal
I_w	gld	werk kapitaal
k	-	verdelingscoëfficiënt
k_g	m/s	stof overdrachtscoëfficiënt gasfase
k_l	m/s	stof overdrachtscoëfficiënt vloeistoffase
k_{og}	m/s	stof overdrachtscoëfficiënt overall
L	-	vloeistoffase
NaCN	-	natrium cyanide
Na_4EDTA	-	natriumzout van EDTA
P	atm	druk
Q	kW	warmte

R	-	reflux verhouding
S	-	stripfactor
T	°C	temperatuur
ΔT	°C	temperatuur verschil
u_g	m/s	gassnelheid
u_l	m/s	vloeistofsnelheid
V	m ³	volume
v	m/s	snelheid
x	-	mol fractie lichtste component in de vloeistof
y	-	mol fractie lichtste component in de damp
α	W/m ² °C	warmte overdrachtscoëfficiënt
φ	Mol/s	massa stroom
τ	s	verblijftijd
ξ	-	omzettingsgraad

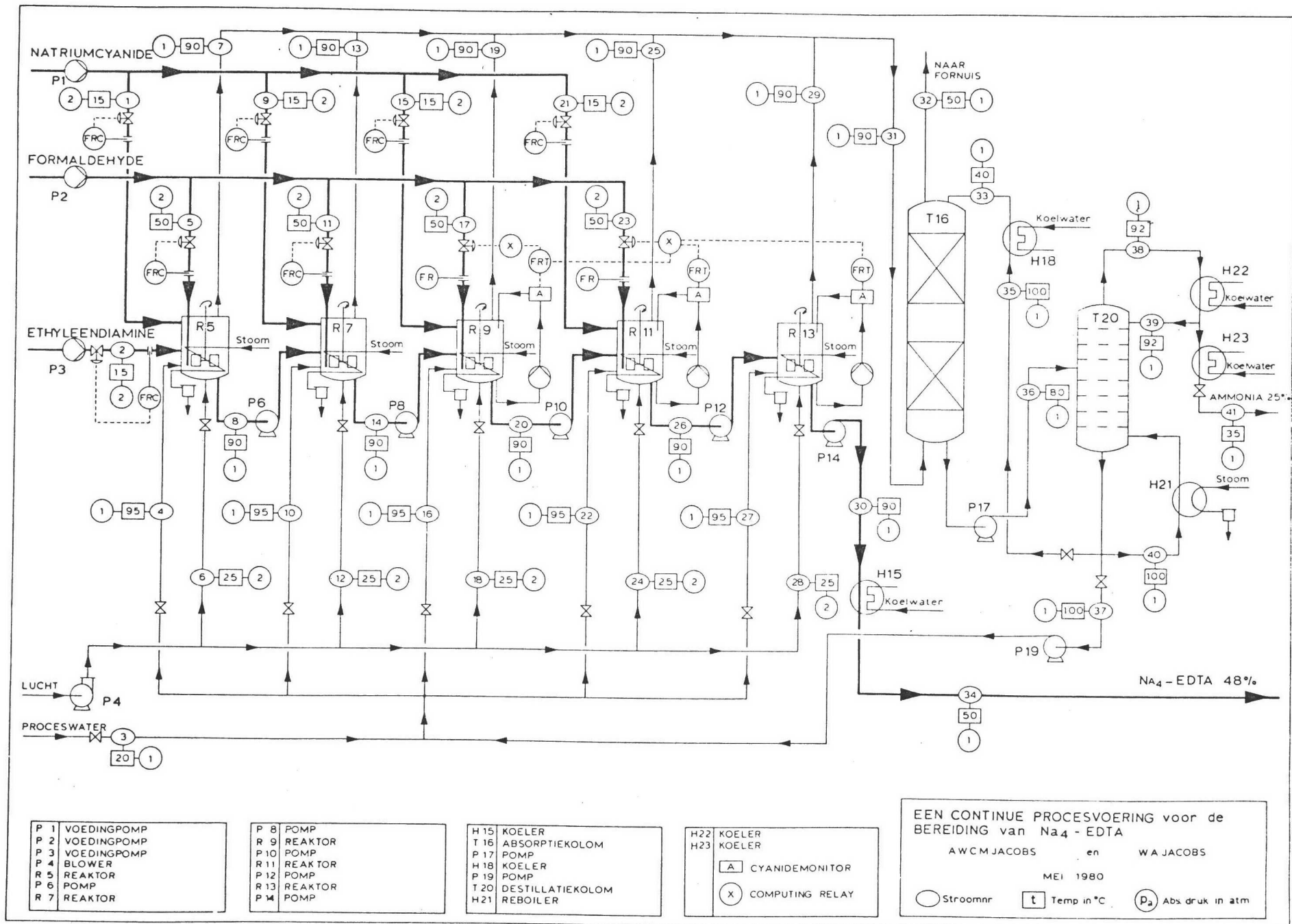
Afkortingen

cond.	condensaat
koelw.	koelwater
lu.	lucht
L.D. stoom.	lage druk stoom
RVS.	roestvrij staal
supl. water.	suppletie water
voed.	voeding

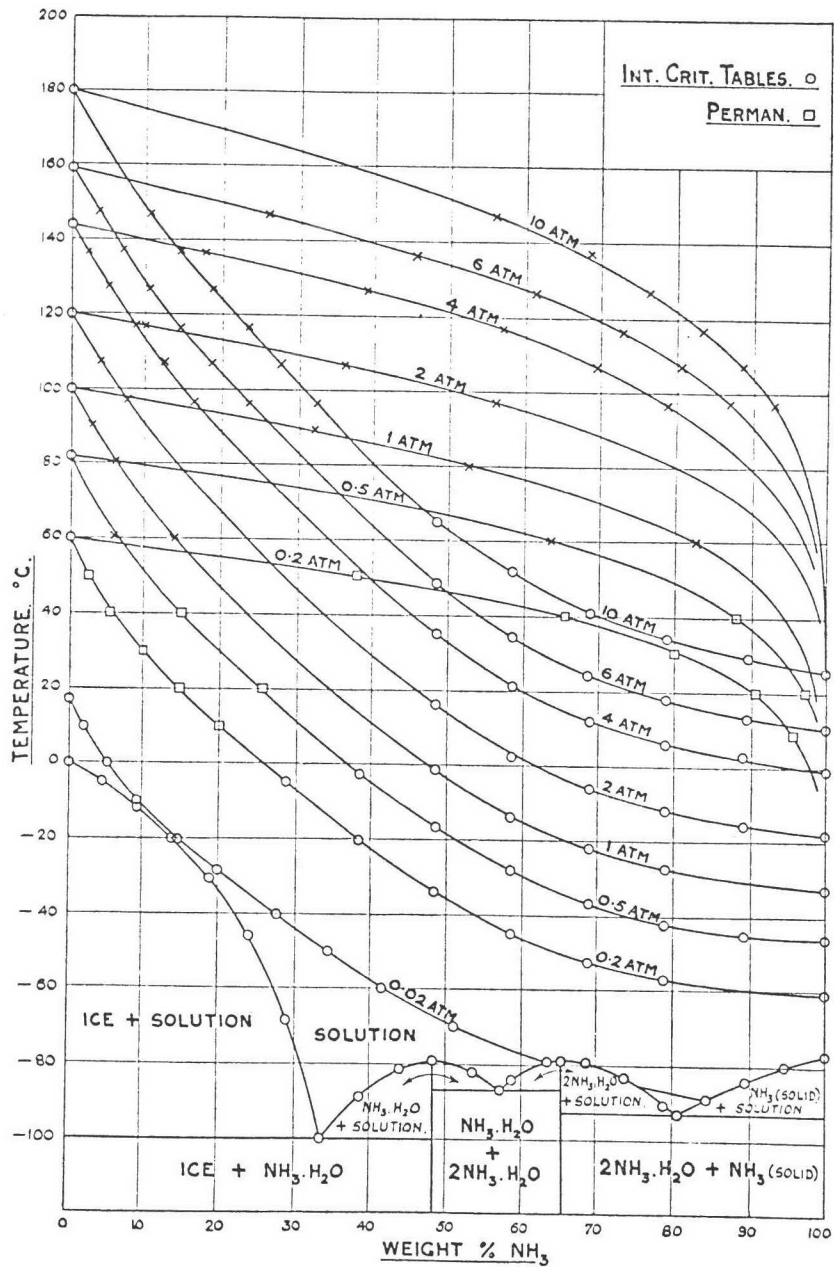
Hoofdstuk XII Literatuurlijst.

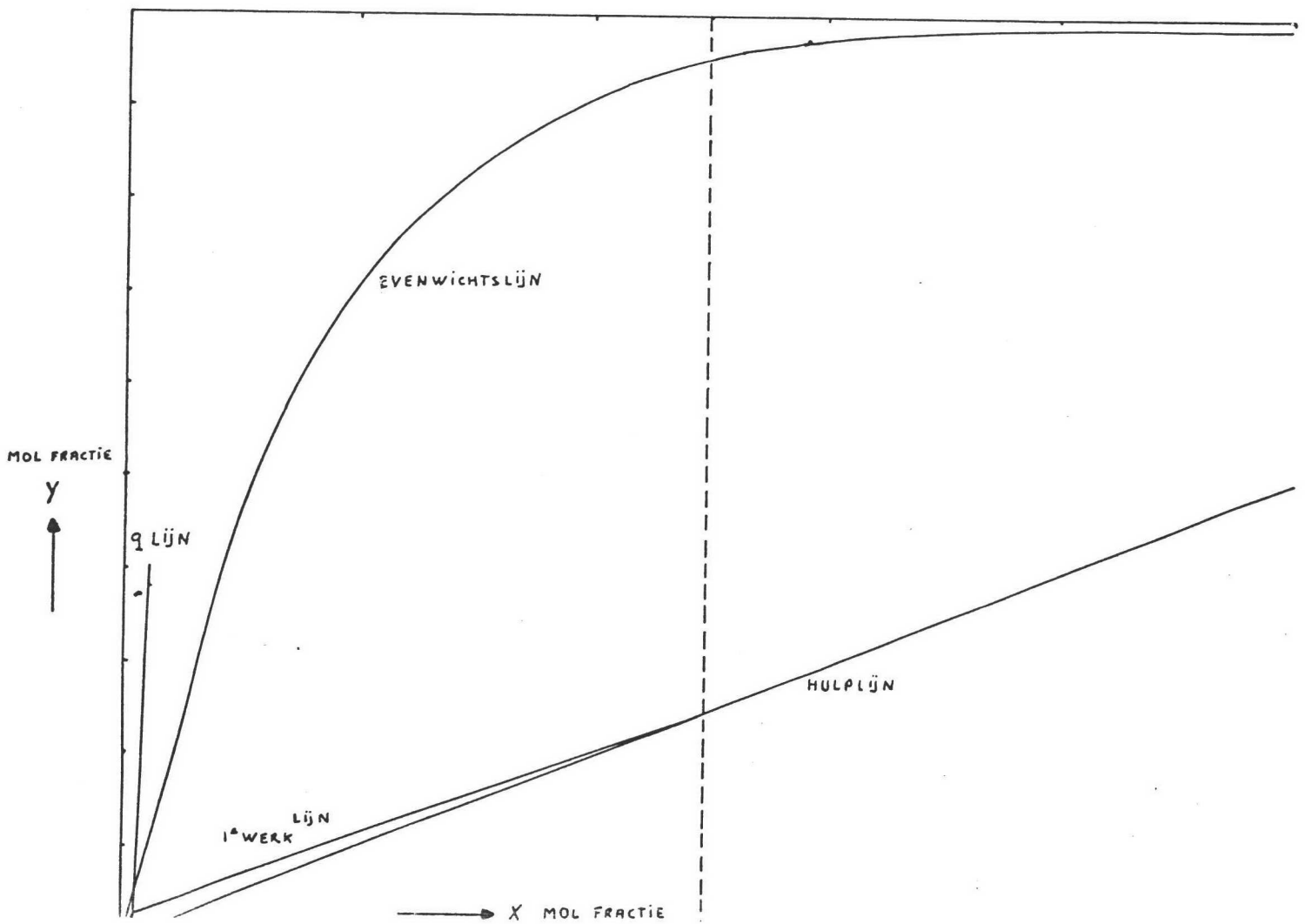
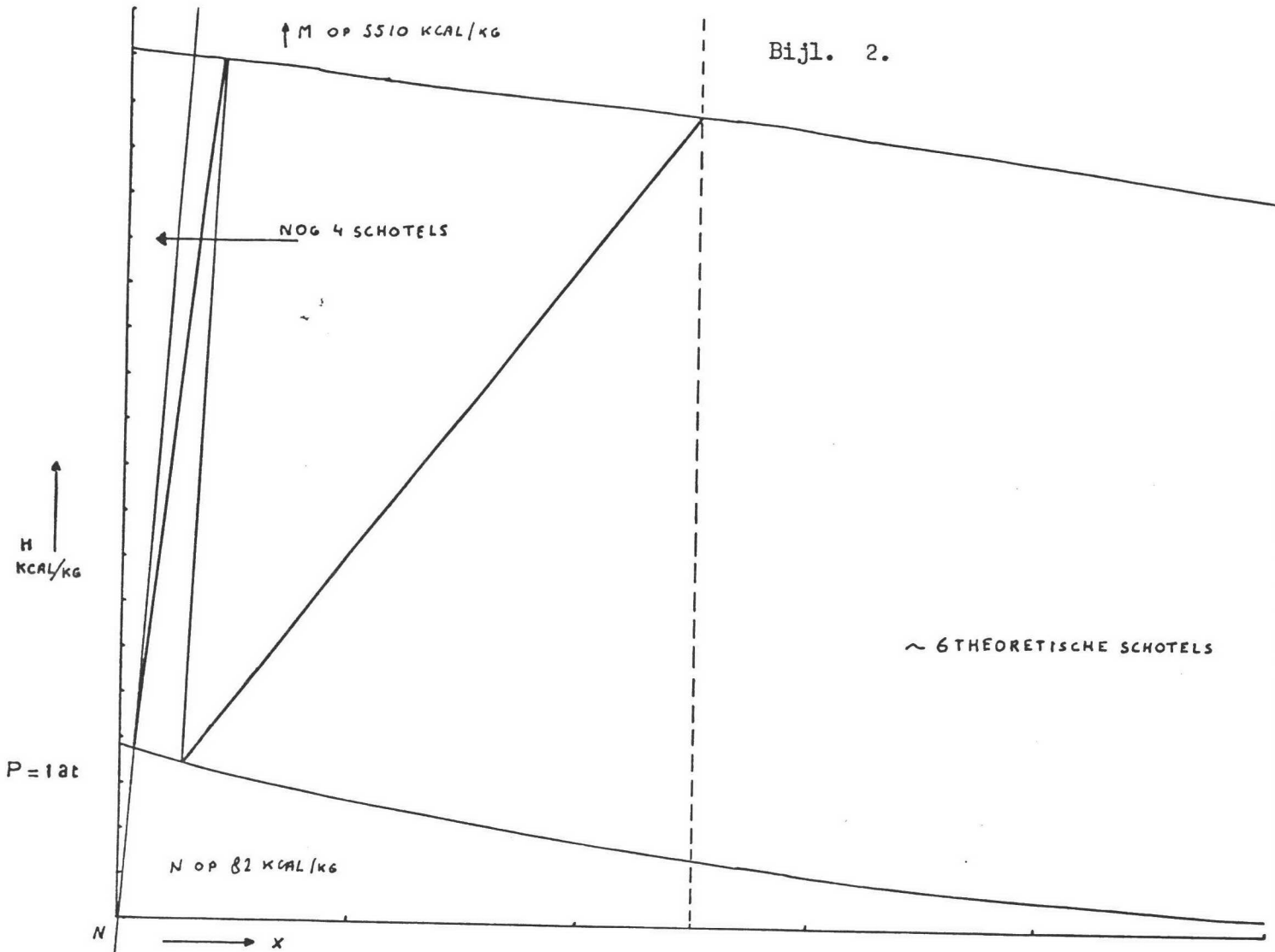
1. Kirk-Othmer, Encyclopedia of chemical Technology, 3 ed., 5, J. Wiley & Sons Inc., New York, (1979)339.
2. Ullmans Encyklopädie der technischen Chemie, 4 Auflage, 8, Verlag Chemie Weinheim, (1974)198.
3. Anderson E.V., Gaunt J.A., Ind. Eng. Chem., 52(1), (1960)191
4. Garritsen Chr., personal communication.
5. Akzo Engineering b.v., Procesboek Dissolvine Expansion, Arnhem, (1976).
6. Clifford I.L., Hunter E., J. Phys. Chem., 37, (1933)101.
7. Perry R.H., Chilton C.H., Chemical Engineers' Handbook, 5 ed., McGraw-Hill Book Company, New York, (1973)3-158 e.v.
8. Veiligheidsinstituut, Chemiekaarten,(1977).
9. Strecker, Justus Liebigs Ann. Chem., 75, (1850)27.
10. Smith R., Bullock J.L., Bersworth F.C., Martell A.E., J. Org. Chem., 14, (1949)355-361.
11. Taillades J., Commeyras A., Tetrahedron, 30, (1974)2493-2501
12. Hoek K.L., (BASF AG), DOS 2625974, 22 dec. 1977.
13. Kremer V.W., Charles H.L., (E.I. du Pont de Nemours & Co.), U.S. pat. 2.773.752, 11 dec. 1956. C.A. 51, (1957)11671e.
14. Akzo Chemie b.v., Concepten voor cyanide monitor, (1977).
15. Weast R.C., Handbook of Chemistry and Physics, 56 ed., The Chemical Rubber Co., Ohio, (1975).
16. Adam G.R., Cason A.S., Laye P.G., J. Chem. Soc.(A), 2, (1967) 1832.
17. Schreurs P., Koop C., Voorlopige resultaten van het optimalisatie-onderzoek van het carboxymethyleringsproces, Akzo-Chemie b.v. Deventer, (1977).
18. Kok G.J., Zuideveld P.L., Fysisch-technische Scheidingsmethoden,(collegedictaat T.H. Delft), V.S.S.D., 5 ed., (1973).
19. Zuiderweg F.J. Collegedictaat Fysische Scheidingsmethoden, I+II, T.H. Delft, (1980).

20. Wesselingh J.A., Scheidingsprocessen 1, (collegedictaat T.H. Delft), T.H. Delft, (1979) bijlage 1.7.
21. Lombaers P.M., van Galen last D.P.G., Chemische Werktuigen, (collegedictaat T.H. Delft), 2 ed., 2, T.H. Delft, (1965)70.
22. Beek W.J., Muttzall K.M.K., Transport Phenomena, John Wiley & Sons Ltd, New York, (1977)177, 210, 211.
23. Montfoort A.G., Meyer F.A., van den Ham A., Handleiding voor het maken van een fabrieksvoorontwerp, T.H. Delft, (1977) 25.
24. Montfoort A.G., De chemische Fabriek, 2, T.H. Delft, (1976) II -1-II-38, III -1 -III-19.
25. Cool J.C., Schijff F.J., Viersma T.S., Regeltechniek, Agon Elsevier Amsterdam, (1969)293.
26. Bosgra O.H. (meet- en regltechniek T.H. delft), personal communication.

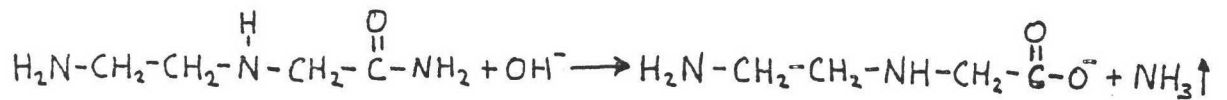
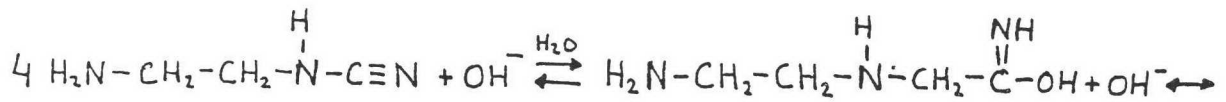
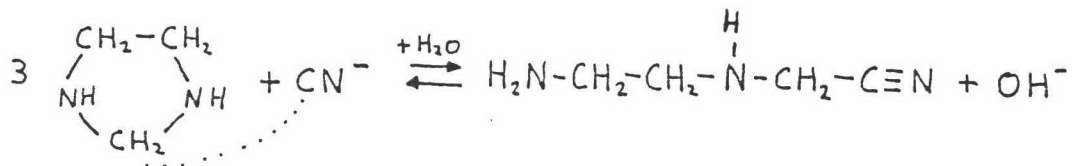
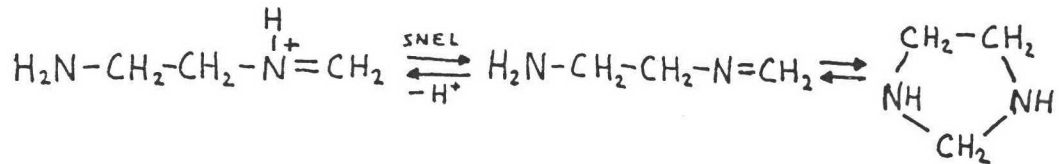
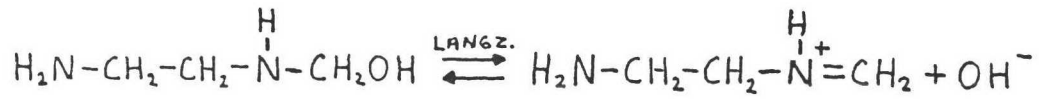
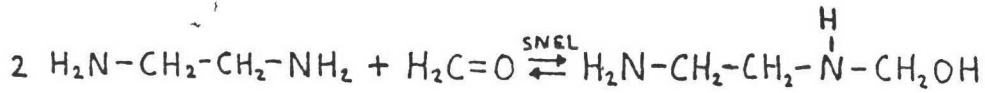
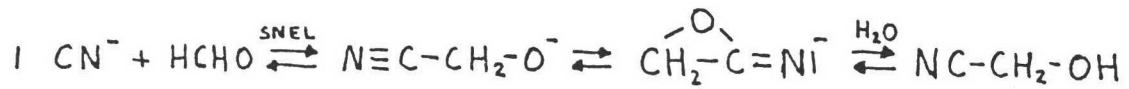


Bijl. 1.

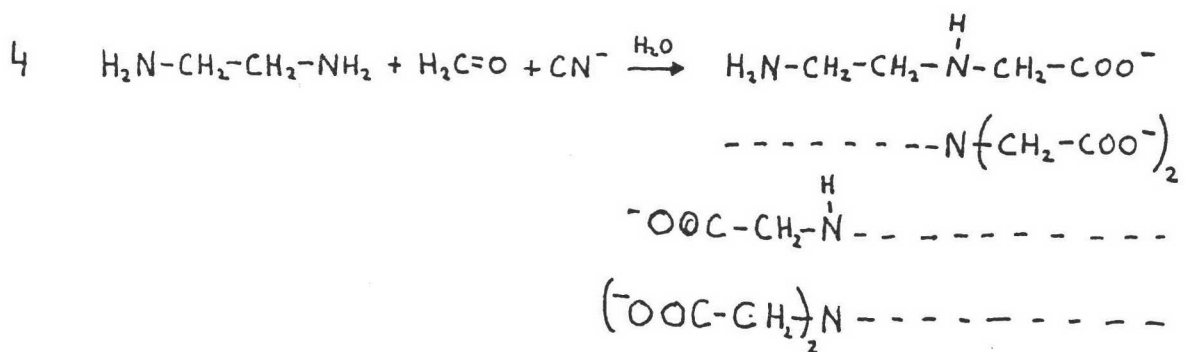
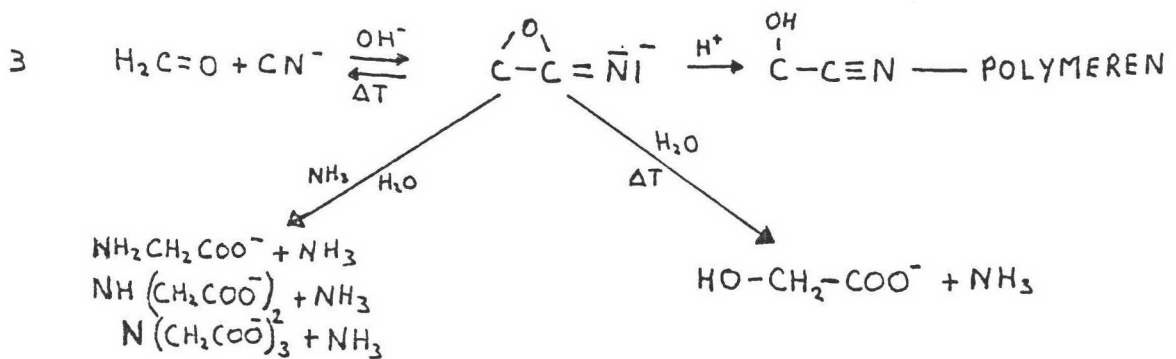
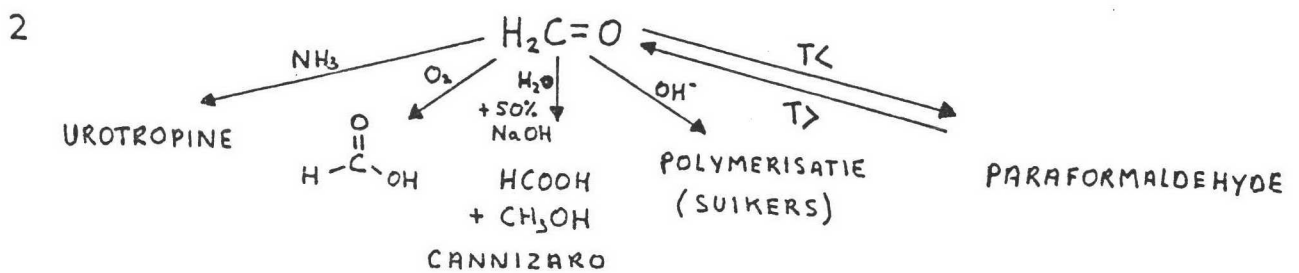
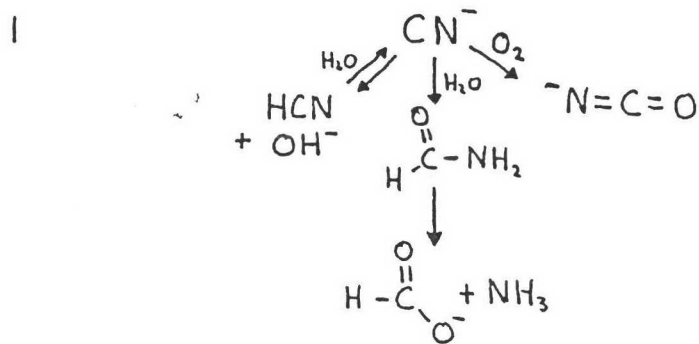




REAKTIE MECHANISMEN



VAN BELANGZIJNDE BIJREACTIES.



Reference . DAN/HUZ Doc Code A.h. G.II.9. Date 6.12.1977	INTERNE MEDEDELING/ DISCUSSIESTUK	Akzo Chemie bv Research Centre Deventer Holland
	Project no 4840	Dept. AR-2 Author(s): H. van Daalen
	Subject no 2537	

Distribution:

HH. Schreurs
Steenbergen
Vinke
Mulder
Marang
van Daalen

vertrouwelijk.

Re:

CONCEPTEN VOOR CYANIDE MONITOR

Afdeling AR-1 heeft een methode ontwikkeld om cyanide op ppm-niveau te bepalen in Dissolvine.
Volgens deze methode wordt een monster 100 maal verdund met 0,1 m NaOH, waarna de cyanide concentratie gemeten wordt met een zilversulfide electrode. Hieronder zijn een aantal concepten vermeld voor de automatisering van deze methode.

1. Continu meting

Hierbij wordt continu een monsterstroompje in een electrodevat gepompt, tegelijk met een 100-voudig volume 0.1 m NaOH.

Het cyanide gehalte wordt dus continu gemeten.

Deze methode lijkt ons weinig levensvatbaar, vanwege:

- het is erg moeilijk een betrouwbare pomp te vinden met voldoende lage capaciteit, die in staat is hete Dissolvine te verpompen;
- trage respons, veroorzaakt door onvermijdelijk dood volume in monster-toevoerleiding en electroderespons;
- groot chemicaliënverbruik.

Hierin: continu meting slechts dan optimaal als monsterstroom continu is

2. Discontinuu meting, monstername door operator.

De operator neemt een monster van ca 100 ml en plaatst dit in de monitor. De tip van de diluter zakt in het monster en zuigt 200 μ l op, gaat daarna weer omhoog en wordt boven het electrodevat gebracht waar het monster er met 20 ml 0.1 m NaOH wordt uitgespoeld. De cyanide concentratie wordt gemeten; het bodemventiel gaat pas open bij het begin van de volgende bepaling om te voorkomen dat de elektroden lange tijd droog staan. Ijking kan gebeuren door een synthetisch monster met bekend cyanidegehalte te bepalen.

Dit is de eenvoudigste opzet van een cyanidemonitor, en is waarschijnlijk snel te realiseren. De prijs van de componenten bedraagt ca f. 2500.-- exclusief millivoltmeter en electrodes; de constructie vereist ca. 80 manuren.

Het nadeel van deze opzet is dat het analyse-tempo afhankelijk is van de operator; hierdoor kunnen fouten ontstaan.

De diluter loopt te gemakkelijk, het is niet mogelijk om de diluter te laten stoppen in de tijd.

3. Discontinuu meting, automatische monstername.

Dit apparaat werkt net zo als no. 2, met dit verschil dat nu constant dissolvine uit de reactor wordt rondgepompt via het monstervaatje. Hieruit neemt de diluter periodiek (bijvoorbeeld 1 x per minuut) een monster. De monstername is nu niet meer afhankelijk van de operator.

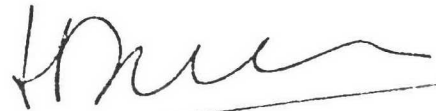
De prijs van de componenten bedraagt ca. f. 4500.-- exclusief millivoltmeter en electrodes; voor de constructie moet 100 manuren gerekend worden. In principe is een dergelijk apparaat snel te realiseren; er kunnen echter problemen opduiken door gebrek aan ervaring met dit soort rondpompsystemen (bijvoorbeeld vervuiling van de dilutertip door aankoecken van dissolvine).

4. Discontinuu meting, automatische monstername en ijking

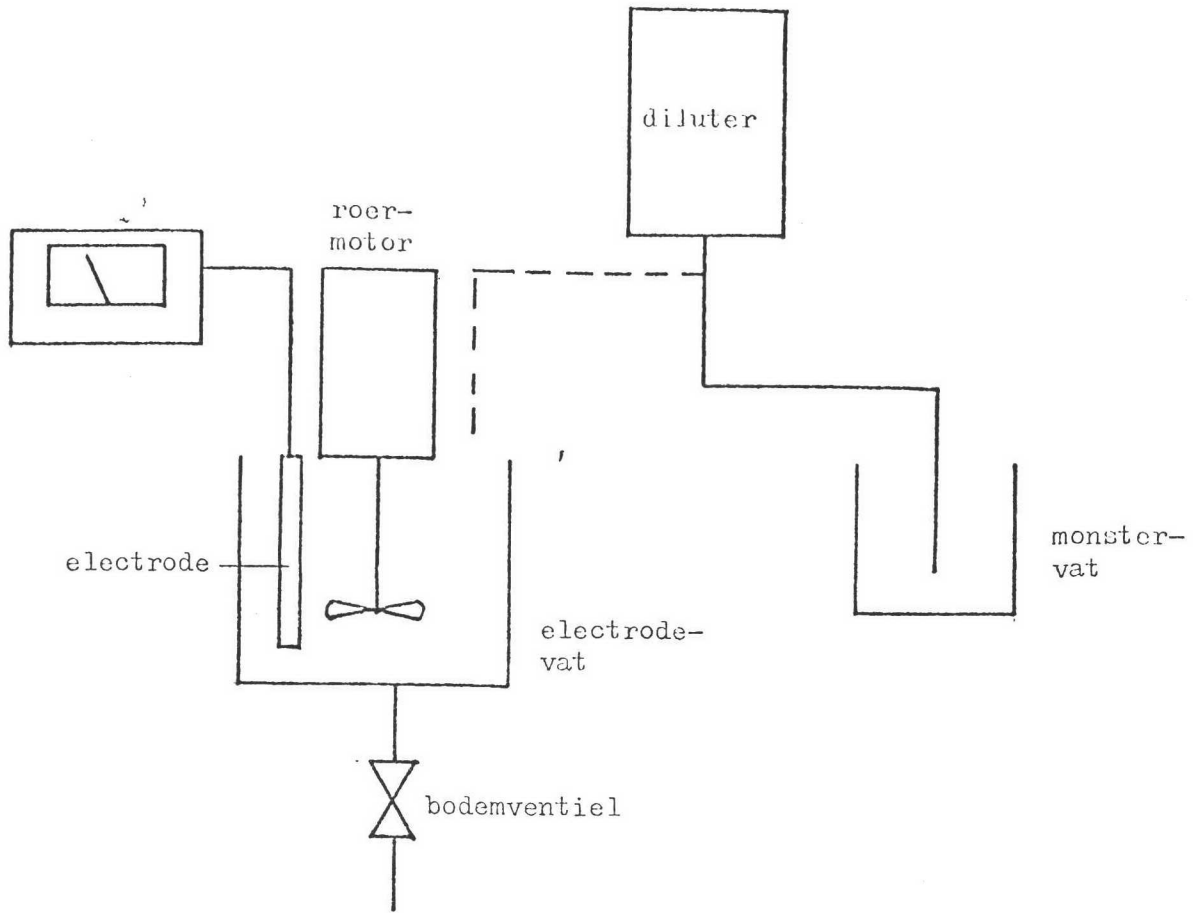
Bij dit systeem wordt het monster gedoseerd met behulp van een 1-ml sample loop en 2 elektrisch bediende 4-weg kranen. De werking is als volgt: de beide kranen staan in de positie 1 \rightarrow 2; de dissolvine wordt rondgepompt via de sample loop en de by-pass. Na enige seconden schakelen de kranen om naar positie 1 \rightarrow 3 en wordt het monster uit de sample loop gespoeld met 100 ml 0,1 m NaOH + EDTA, gedoseerd met een FMI pomp. De kranen gaan terug naar de positie 1 \rightarrow 2, en na de meting herhaalt de cyclus zich. Het electrodevat wordt steeds vlak voor de dosering van een nieuw monster via het bodemventiel gelegegd; de electrodes staan dus nooit lang droog. Om automatische ijking in EDTA milieu mogelijk te maken bevat het reagens (0.1 m NaOH) een zelfde concentratie Na_4EDTA als na 100-voudige verdunning van de dissolvine wordt bereikt. Tijdens de meting is dus de dubbele hoeveelheid EDTA aanwezig; dit stoort de bepaling niet. Voor de ijking schakelen de kranen eerst naar positie 1 \rightarrow 4 en daarna naar positie 1 \rightarrow 3; de sample loop wordt dus gevuld met de ijkvloei stof (b.v. 250 ppm CN^- in Na_3PO_4 oplossing) waarna verder de zelfde cyclus verloopt als voor een monster. De ijkvloei stof bevat een zelfde concentratie aan natrium als het monster, omdat tijdens de meting de natrium concentratie wel kritisch is (natrium referentie electrode).

Als de monitor enige tijd niet gebruikt wordt kan het gehele systeem met leidingwater worden gespoeld.

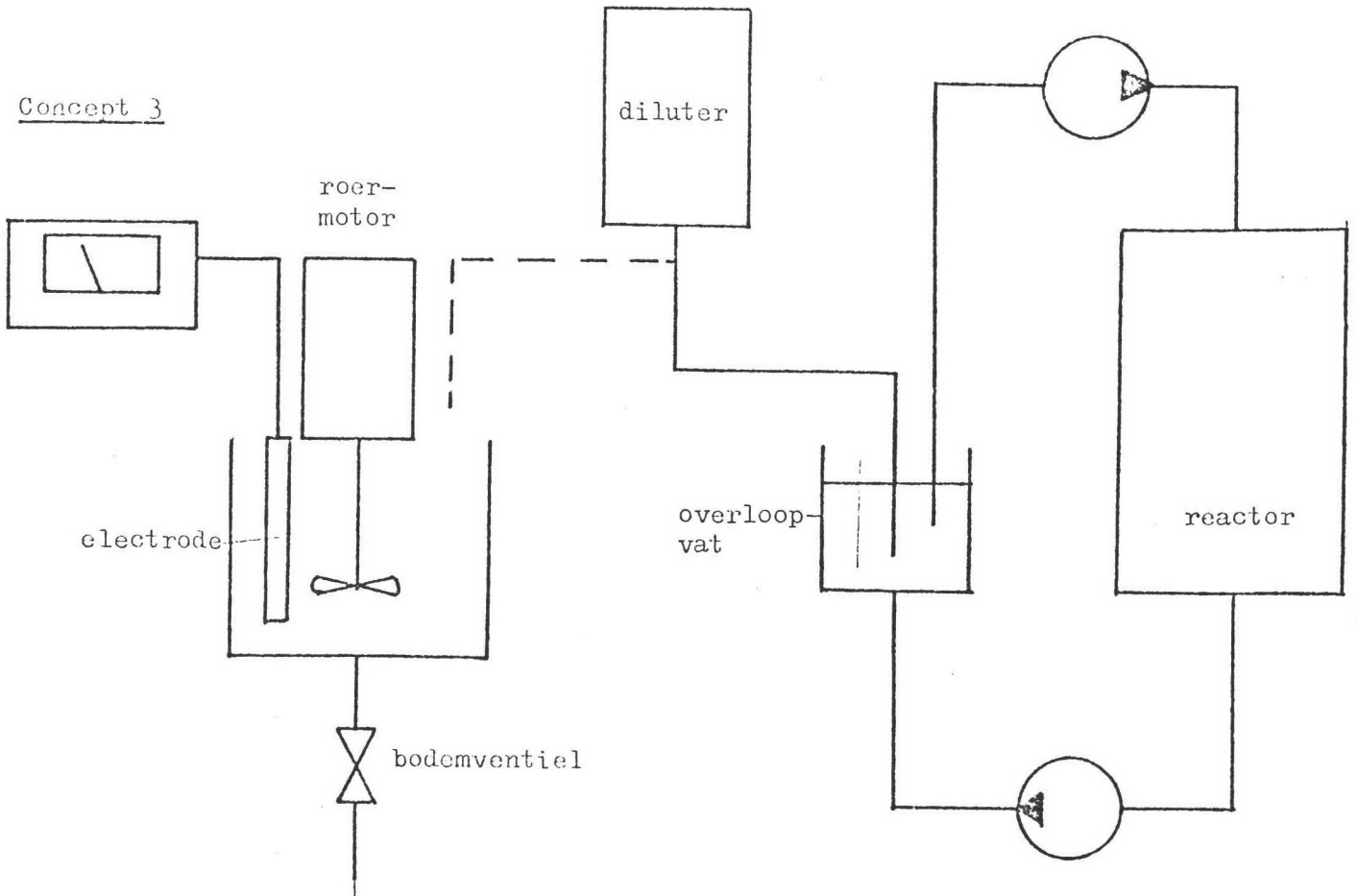
De componentenprijs voor een dergelijk systeem bedraagt ca f. 5000,-- exclusief millivoltmeter en electrodes. De constructie vereist ca 100 man-uren. Doordat wij weinig ervaring hebben met een monsternamesysteem zoals hier geschetst, is de bouw van een prototype noodzakelijk.

A handwritten signature in dark ink, appearing to be 'H. M. van der...' or similar, written in a cursive style. The signature is positioned above a horizontal line that extends across the width of the text area.

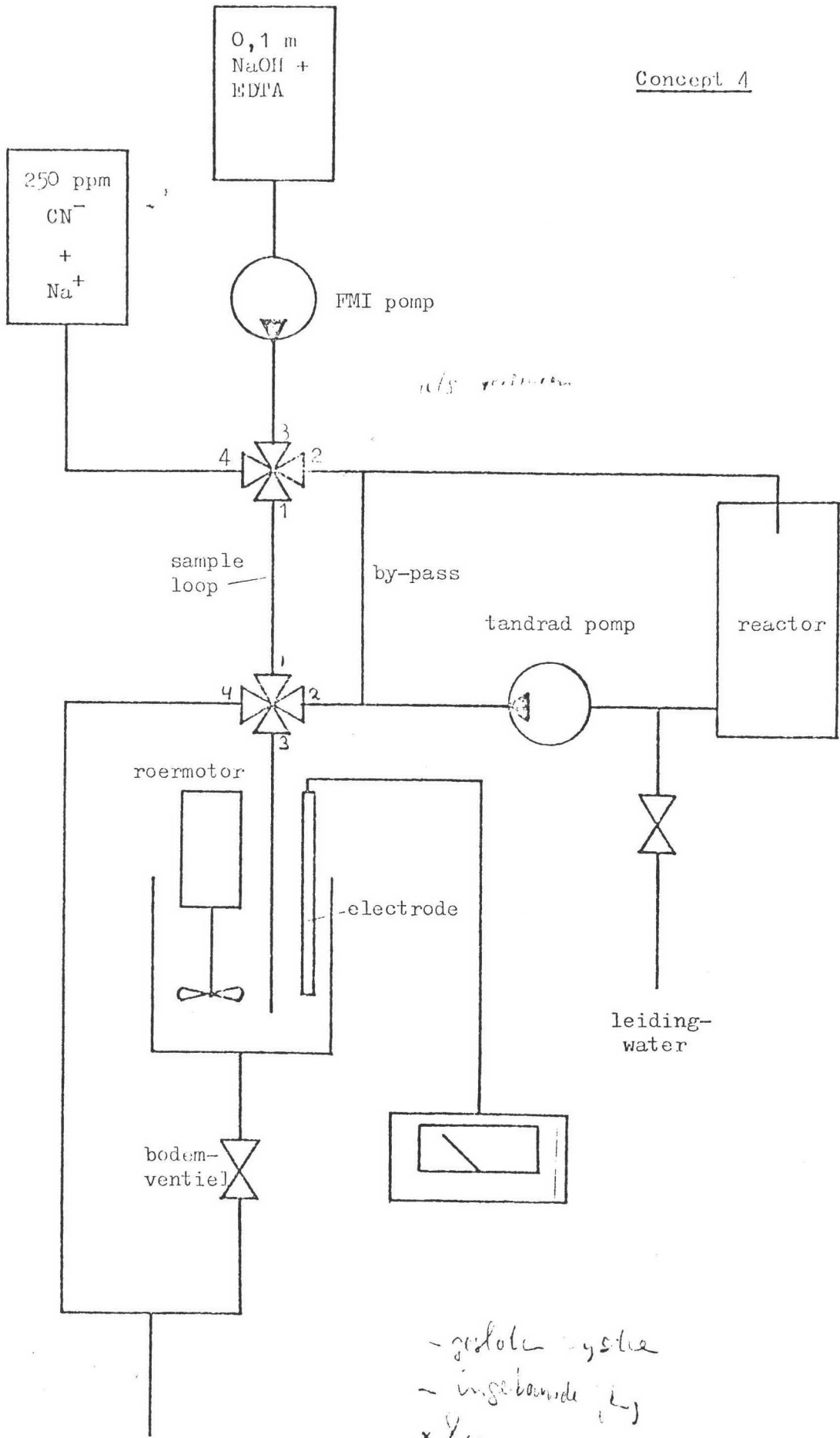
Concept 2



Concept 3

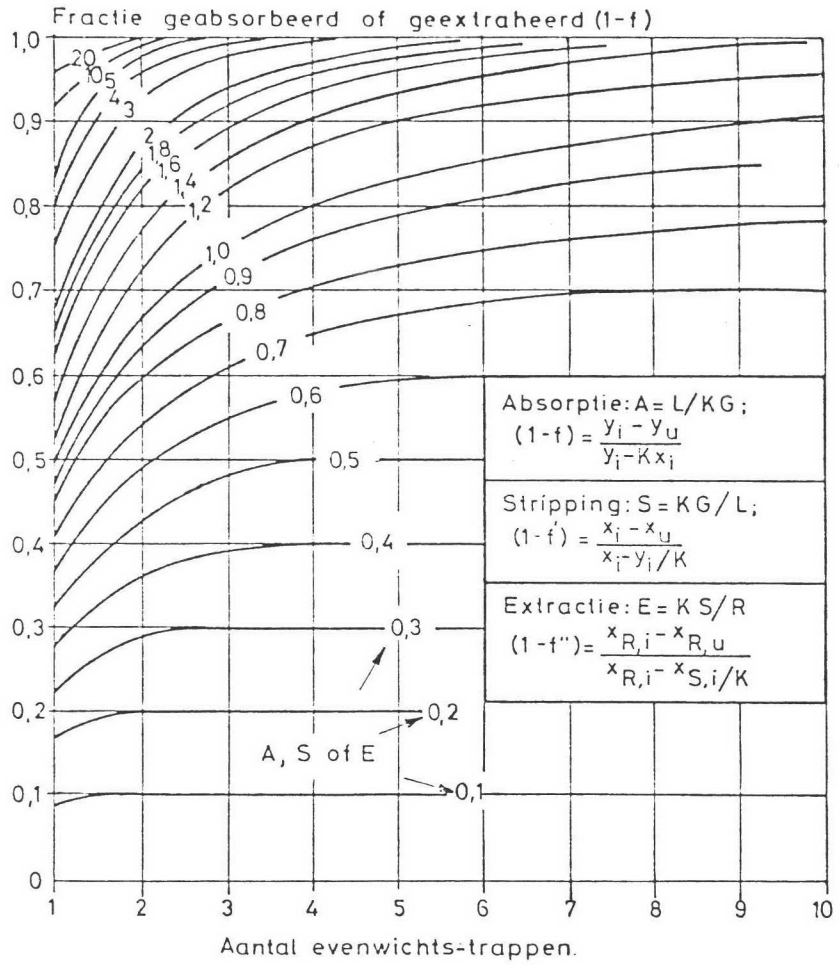


Concept 4



- gestole systeem
- ingebouwd (L)
x kraan

Bijl. 6.



Bijl. 7.

Apparatenlijst voor reaktoren, kolommen, vaten

Apparaat No:	R5,R7,R9,R11	R13	T16	T20	
Benaming, type	Reaktor tank	Reaktor tank	Absorptie kolom	Destillatie kolom	
Abs. dr eff. * druk in bar	1	1	1	1	
temp. in °C	90	90	40-90	90-100	
Inhoud in m ³ Diam. in m l / h in m	7,5 2,0 2,4	7,5 2,0 2,4	30,4 2,2 8,0	11,1 1,6 5,5	
Vulling: * schotels-aant. vaste pakking katalysator- type - , , - vorm	geen	geen	ja	geen zeefplaten-7	
Speciaal te ge- bruiken mat.	RVS-300 serie	RVS-300 serie	RVS-300 serie	RVS-300 serie	
aantal serie/parallel	4 in serie +	1	1	1	

* aangeven wat bedoeld wordt

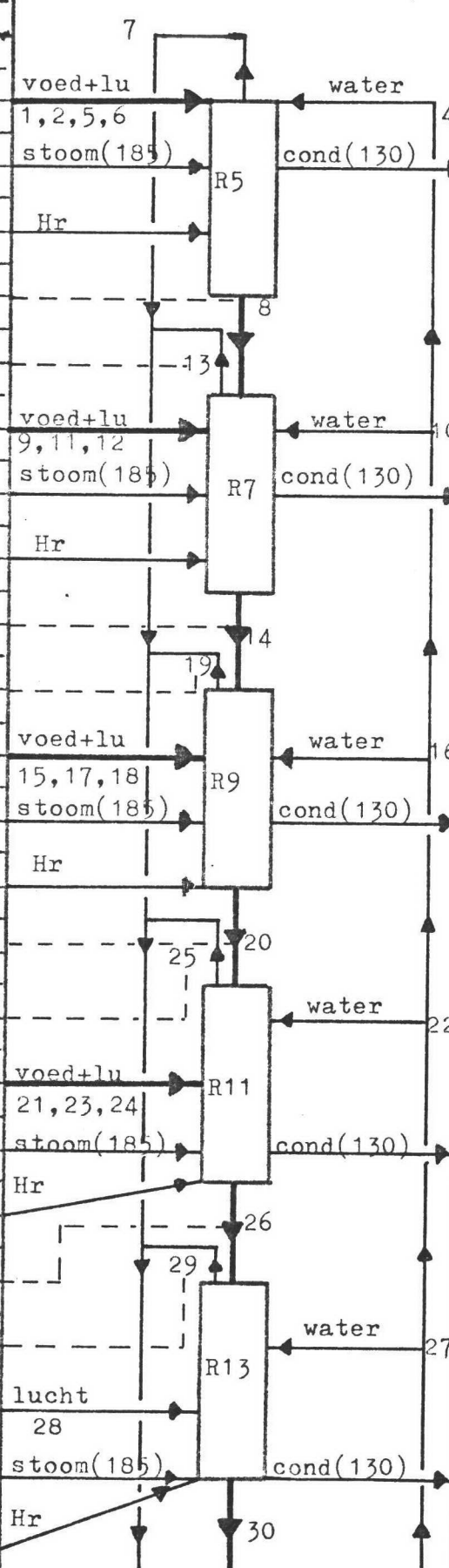
Apparatenlijst voor warmtewisselaars, fornuizen

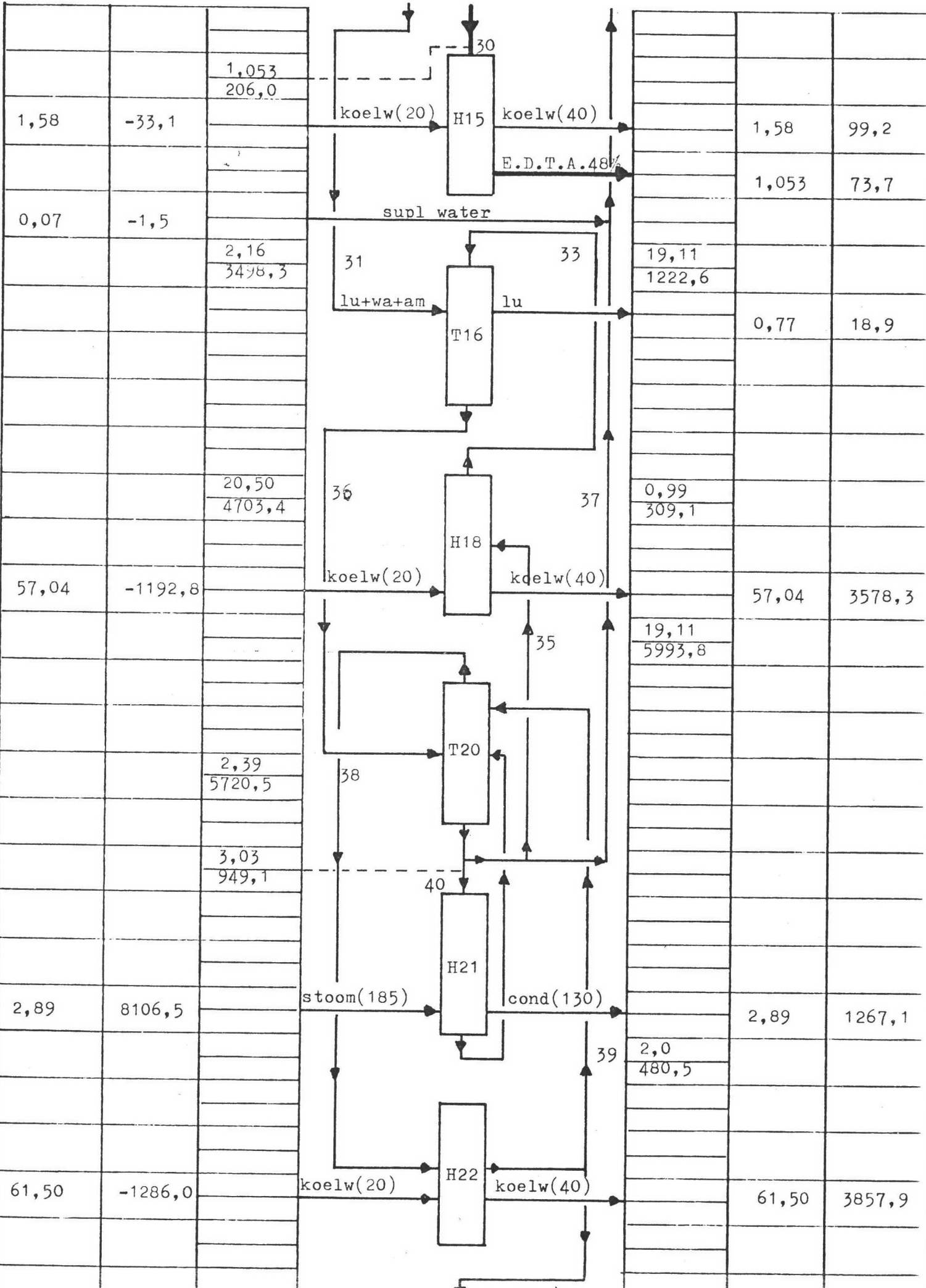
Apparaat No:	H15	H18	H21	H22	H23
Benaming, type	Koeler	Koeler	Verdamper	Koeler	Koeler
Medium pijpen-/ mantelzijde	Koelwater / Product- stroom	Koelwater / Water	L.D.stoom / Water	Koelwater / 25%-Ammoniak	Koelwater / 25%-Ammonial
Capaciteit, uitgewisselde warmte in kW.	132,3	4771,1	6839,4	5143,9	81,3
Warmtewisselend oppevl. in m ²	2,0	70,0	40,0	34,5	1,5
Aantal ^{serie/} parallel	1	1	1	1	1
Abs. oppevl. [≠] druk in bar pijpen- / mantelzijde	1/1	1/1	1/1	1/1	1/1
temp. in / uit in °C <u>pijpszijde</u> mantelzijde	$\frac{20/40}{90/50}$	$\frac{20/40}{100/40}$	$\frac{185/130}{100/100}$	$\frac{20/40}{92/92}$	$\frac{20/40}{92/35}$
Speciaal te ge- bruiken mat.	RVS-300 serie	RVS-400 serie	RVS-400 serie	RVS-300 serie	RVS-300 serie

* aangeven wat bedoeld wordt

Massa - en Warmtebalans

IN		Voor- waarts	Massa - en Warmtebalans			Retour	UIT	
M	Q	M				M	M	Q
		Q				Q		
		0,865						
		1402,1						
0,940	-5,65		voed+lu	7	water	0,717		
			1,2,5,6		4	208,7		
0,357	1003,3		stoom(185)		cond(130)		0,357	156,8
Hr=reactie warmte	522,6		Hr					
		0,793						
		170,0						
		0,602						
		975,4						
0,621	-2,5		voed+lu	8	water	0,119		
			9,11,12		10	34,7		
0,257	723,0		stoom(185)		cond(130)		0,257	113,0
Hr=reactie warmte	363,7		Hr					
		0,935						
		200,5						
		0,413						
		669,6						
0,418	-0,75		voed+lu	14	water	0,089		
			15,17,18		16	25,8		
0,175	491,9		stoom(185)		cond(130)			
Hr=reactie warmte	250,0		Hr					
		1,030						
		221,0						
		0,168						
		271,3						
0,132	-0,20		voed+lu	19	water	0,060		
			21,23,24		22	17,4		
0,066	184,6		stoom(185)		cond(130)		0,066	28,9
Hr=reactie warmte	101,0		Hr					
		1,033						
		223,6						
		0,111						
		181,3						
0,040	0,0		lucht	25	water	0,072		
			28		27	20,9		
0,032	89,3		stoom(185)		cond(130)		0,032	14,0
Hr=reactie warmte	67,3		Hr					
				29				
				30				





1,58	-33,1
------	-------

0,07	-1,5
------	------

57,04	-1192,8
-------	---------

2,89	8106,5
------	--------

61,50	-1286,0
-------	---------

1,053
206,0

2,16
3498,3

20,50
4703,4

2,39
5720,5

3,03
949,1

19,11
1222,6

0,99
309,1

19,11
5993,8

2,0
480,5

1,58	99,2
------	------

1,053	73,7
-------	------

0,77	18,9
------	------

57,04	3578,3
-------	--------

2,89	1267,1
------	--------

61,50	3857,9
-------	--------

Apparaatstroom	1		2		3		4		5	
↓ Componenten	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q
EDA			0,080	-2,15						
NaCN	0,118									
Formaldehyde									0,069	
Lucht										
Water	0,276				0,072	-1,5	0,717	208,74	0,086	
Ammoniak										
EDTA (+bijprod.)										
Totaal:	0,394	-13,2	0,080	-2,15	0,072	-1,5	0,717	208,74	0,155	9,7

Apparaatstroom	6		7		8		9		10	
↓ Componenten	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q
EDA					0,047					
NaCN					0,008		0,087			
Formaldehyde					0,0014					
Lucht	0,310	0,0	0,310	19,96						
Water			0,517	1308,1	0,524		0,204		0,119	34,7
Ammoniak			0,038	74,04						
EDTA (+bijprod.)					0,213					
Totaal:	0,310	0,0	0,865	1402,1	0,793	170,0	0,291	-9,7	0,119	34,7

Bijl. 9.

M in kg/s
Q in kW

Stroom/Componenten staat

Apparaatstroom	11		12		13		14		15	
↓ Componenten	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q
EDA							0,023			
NaCN							0,018		0,055	
Formaldehyde	0,051						0,005			
Lucht			0,216	0,0	0,216	13,89				
Water	0,063				0,359	909,8	0,524		0,129	
Ammoniak					0,027	51,68				
EDTA (+bijprod.)							0,365			
Totaal:	0,114	7,2	0,216	0,0	0,602	975,4	0,935	200,5	0,184	-6,15

Apparaatstroom	16		17		18		19		20	
↓ Componenten	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q
EDA									0,007	
NaCN									0,021	
Formaldehyde			0,038						0,011	
Lucht					0,148	0,0	0,148	9,55		
Water	0,089	25,77	0,048				0,247	624,4	0,524	
Ammoniak							0,018	35,62		
EDTA (+bijprod.)									0,467	
Totaal:	0,089	25,77	0,086	5,4	0,148	0,0	0,413	669,6	1,030	221,0

M in kg/s
Q in kW

Stroom/Componenten staat

Apparaatstroom	21		22		23		24		25	
↓ Componenten	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q
EDA										
NaCN	0,015									
Formaldehyde					0,010					
Lucht										
Water	0,034		0,060	17,4	0,013		0,060	0,0	0,060	3,86
Ammoniak									0,100	253,0
									0,008	14,48
EDTA (+bijpord.)										
Totaal:	0,049	-1,7	0,060	17,4	0,023	1,5	0,060	0,0	0,168	271,3

Apparaatstroom	26		27		28		29		30	
↓ Componenten	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q
EDA	0,004									
NaCN	0,014									
Formaldehyde	0,009									
Lucht					0,040	0,0	0,040	2,58		
Water	0,524		0,072	20,89			0,066	168,6	0,524	
Ammoniak							0,005	10,10		
EDTA	} 0,482									
Bijproducten									0,483	
									0,046	
Totaal:	1,033	223,6	0,072	20,89	0,040	0,0	0,111	181,3	1,053	206,0

M in kg/s
Q in kW

Stroom/Componenten staat

Apparaatstroom	31		32		33		34		35	
↓ Componenten	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q
EDA										
NaCN										
Formaldehyde										
Lucht	0,774	49,9	0,774	19,2						
Water	1,289	3263,5			19,106	1222,6	0,524		19,406	5993,1
Ammoniak	0,096	184,9			0,005	0,2			0,005	0,8
EDTA (+bijprod.)							0,529			
Totaal:	2,159	3498,3	0,774	19,2	19,111	1222,8	1,053	73,7	19,111	5993,9

Apparaatstroom	36		37		38		39		40	
↓ Componenten	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q
EDA										
NaCN										
Formaldehyde										
Lucht										
Water	20,395	4691,4	0,985	309,1	1,821	4610,9	1,517	412,5	3,026	7788,5
Ammoniak	0,1	12,1			0,573	1109,6	0,478	68,0		
EDTA (+bijprod.)										
Totaal:	20,495	4703,5	0,985	309,1	2,394	5720,5	1,995	480,5	3,026	7788,5

M in kg/s
Q in kW

Stroom/Componenten staat

Apparaatstroom	41									
↓ Componenten	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q
EDA										
NaCN										
Formaldehyde										
Lucht										
Water	0,303	12,7								
Ammoniak	0,096	2,1								
EDTA (+bijprod.)										
Totaal:	0,399	14,8								

Apparaatstroom										
↓ Componenten	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q
Totaal:										

M in kg/s
Q in kW

Stroom/Componenten staat

Schweizer

1002

Bijl. 10.

Int. Cl. 2:

C07 C 101/20

C 07 C 99/00

51

18 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 26 25 974 A 1

11

Offenlegungsschrift

26 25 974

21

Aktenzeichen:

P 26 25 974.5

22

Anmeldetag:

10. 6. 76

31

Offenlegungstag:

22. 12. 77

Bibliothek
Bur. Ind. Eigentum
13 Nov. 1978

31

Unionspriorität:

22 23 31

51

Bezeichnung:

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Alkalisalzen von Aminopolyessigsäuren

71

Anmelder:

BASF AG, 6700 Ludwigshafen

72

Erfinder:

Hock, Karl-Ludwig, Dipl.-Chem. Dr., 6700 Ludwigshafen

DT 26 25 974 A 1

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Alkalisalzen von Aminopolyessigsäuren

Die Erfindung betrifft ein verbessertes kontinuierliches Verfahren zur Herstellung nebenproduktarmer Alkalisalze von Aminopolyessigsäuren.

Es gibt zahlreiche Methoden, Alkalisalze von Aminopolyessigsäuren herzustellen; die z.Zt. am häufigsten praktizierte Methode besteht in der Aminomethylierung von Natriumcyanid, d.h. es werden Natriumcyanid, Formaldehyd und Ammoniak bzw. Polyamine bei erhöhter Temperatur miteinander umgesetzt. Die Reaktion findet in alkalischem Medium statt. Bei dieser Reaktion treten mindestens vier Reaktionspartner, nämlich Alkalicyanid, Formaldehyd, Ammoniak bzw. Polyamin und Wasser in mehreren molaren Anteilen auf, so daß die Möglichkeit der Bildung von Nebenprodukten sehr groß ist. Zahlreiche Literaturstellen behandeln das Problem der Zurückdrängung der Bildung dieser Nebenprodukte. Besonders schwierig ist die Lösung des Problems bei der Durchführung des Prozesses in kontinuierlicher Fahrweise.

5-6-96

Frühere Literaturstellen, z.B. die DT-PS 1 493 480, lehren die kontinuierliche Reaktion in der Weise, daß man Polyamin und Alkalicyanid in mindestens einer ersten Stufe in stöchiometrischem Überschuß gegenüber Formaldehyd einsetzt. Man will damit erreichen, daß durch den Cyanidüberschuß eine Nebenreaktion dergestalt, daß Formaldehyd in alkalischem Medium unter Umständen mit sich selbst reagiert, verhindert wird. In den folgenden Stufen wird dann der restliche Formaldehyd zudosiert, wobei dann in der letzten Stufe ein nahezu stöchiometrischer Umsatz erreicht wird. Diese Methode hat aber den Nachteil, daß Formaldehyd als flüchtiger Stoff nie mit der Genauigkeit eindosiert werden kann, daß nicht entweder Formaldehydüberschüsse oder Cyanidüberschüsse im Endprodukt die

Folge sind. Mit anderen Worten heißt dies, eine Typkonstanz der Produkte ist nicht gewährleistet, und die Bildung von Nebenprodukten, die sich besonders aus einem Überschuß an Formaldehyd ergeben können, ist nicht auszuschließen.

Eine neuere Literaturstelle, die DT-OS 2 049 223,⁷² lehrt nunmehr insofern einen Fortschritt, als danach von Anfang an stöchiometrische Mengen an Cyanid und Formaldehyd eindosiert werden, wobei der Cyanidgehalt potentiometrisch überwacht wird. Mit anderen Worten heißt dies, daß die Festlegung der Konzentration an Cyanid in der letzten Stufe bereits in der ersten Stufe erfolgt, so daß ein Nachdosieren von Formaldehyd nicht mehr erforderlich ist.

Allen diesen Verfahren ist es gemeinsam, daß das bei der Reaktion sich bildende Ammoniak durch irgendwelche Methoden entfernt werden muß, da ein Ammoniaküberschuß bzw. ein hoher Ammoniakpartialdruck die Bildung ammoniakreicher Nebenprodukte begünstigt. (Im Falle der Herstellung von Nitrilotriessigsäure sind dies Iminodiessigsäure und Glycin.) Nach der letztgenannten Methode wird Ammoniak einfach durch Durchblasen von Luft während der Reaktion in sämtlichen Stufen entfernt. Es hat sich jedoch herausgestellt, daß diese Methode noch nicht einen vollständigen Entzug des Ammoniaks aus dem Reaktionsmedium bewirkt, sondern es treten immer noch die erwähnten Nebenprodukte, wenn auch in geringeren Prozentsätzen, aber doch in störender Weise in Erscheinung.

Bei der Durchführung der Reaktion in diskontinuierlicher Fahrweise löste man das^{3y} Problem des Ammoniakentzugs nach den Angaben der DT-OS 2 124 329 in der Weise, daß man durch das Reaktionsmedium Luft unter dem verminderten Druck von 200 bis 500 mm Hg (270 bis 670 mbar) durchsaugte. Abgesehen von den Nachteilen einer diskontinuierlichen Fahrweise (Wirtschaftlichkeit) erfordert diese Methode aufwendige Vakuumpapparaturen.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man in einfacher Weise zu nebenproduktarmen Aminopolyessigsäuren in Form ihrer Alkalisalze gelangt, wenn man unter sehr geringem Unterdruck arbeitet.

Das Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Alkalisalzen von Aminopolyessigsäuren aus Formaldehyd und Alkalicyanid bzw. aus den vorgenannten Verbindungen und einem nichtaromatischen Di- oder Triamin in wäßriger Lösung bei erhöhter Temperatur in mindestens zwei hintereinandergeschalteten Reaktionszonen, wobei das während der Reaktion entstehende Ammoniak in allen Reaktionszonen unter Durchleiten von Luft kontinuierlich entfernt wird, ist dadurch gekennzeichnet, daß man - bezogen auf ein Molteil eingesetztes Cyanid - pro Stunde 50 bis 150 Volumenteile Luft unter einem Druck durch sämtliche Reaktionszonen saugt, der 15 bis 150 mbar unterhalb des am Standort des Verfahrens herrschenden Luftdrucks liegt.

Dieses Ergebnis ist insofern überraschend, als nicht zu erwarten war, daß durch die sehr geringe Absenkung des Ammoniakpartialdrucks eine weitere Senkung des Nebenproduktspiegels um durchschnittlich 4 - 5 % gegenüber dem letztgenannten Stand der Technik (DT-OS 2 124 329) und eine deutlich bessere Farbqualität erzielt werden konnte. Überraschend ist auch die Verbesserung der Qualität der kontinuierlich hergestellten Produkte gegenüber der in der letzten Patentschrift genannten diskontinuierlichen Fahrweise. Während sich die Farbzahlen beim diskontinuierlichen Verfahren, nämlich zwischen 100 und 150 APHA bewegen, erhält man beim erfindungsgemäßen Verfahren Farbzahlen von 30 - 50 APHA.

Ausgangsprodukte zur Herstellung der Alkalisalze der Aminopolyessigsäuren sind Alkalicyanid und Ammoniak oder Polyamine, wie Äthylendiamin, Diäthylentriamin, 1,2-Propylendiamin, 1,3-Propylendiamin, Hexamethylendiamin sowie cyclische Diamine, wie 1,2-Diaminocyclohexan oder Piperazin. Bevorzugt sind dem Verfahren zugänglich Ammoniak und Diamine, wie Äthylendiamin, Diäthylentriamin oder Hydroxyäthyläthylendiamin.

Formaldehyd wird zweckmäßig in handelsüblicher wäßriger Lösung mit einem Gehalt von 20 bis 40 Gew.% eingesetzt. Von den Alkalicyaniden wird Natriumcyanid als billigste Verbindung bevorzugt. Bevorzugt benützt man sie in Form wäßriger Lösungen, da sich diese

leichter dosieren lassen. Vorzugsweise werden dabei 25 bis 35%ige Lösungen verwendet. Nach der Stöchiometrie der Reaktion sind bei der Herstellung von Nitrilotriessigsäure äquimolare Mengen an Natriumcyanid und Formaldehyd erforderlich. Bei der Herstellung von Diamino- oder Triaminopolyessigsäuren werden pro Mol Diamin bzw. Triamin n Mol Formaldehyd und n Mol Alkalicyanid benötigt, wobei n die Zahl der verfügbaren Aminowasserstoffatome des Ausgangsamins bedeutet.

Das Verfahren wird in wäßriger Lösung durchgeführt, wobei das Reaktionsgemisch vorteilhaft 40 bis 80 %, insbesondere 50 bis 70 % Wasser enthält.

Die Durchführung des Verfahrens erfolgt in mehreren, mindestens zwei hintereinandergeschalteten Reaktionszonen. Man arbeitet vorteilhaft mit 2 bis 8, insbesondere 3 bis 5 räumlich getrennten Reaktionszonen. Als Reaktionszonen können Rührkessel und bei der Umsetzung von Formaldehyd und Alkalicyanid mit Aminen zur leichteren Austreibung von Ammoniak auch Rieseltürme verwendet werden.

Das Verfahren wird vorzugsweise nach der Methode gemäß der deutschen Patentschrift 2 049 223 durchgeführt. Hierbei werden zur Überwachung des Cyanidgehaltes bevorzugt potentiometrische Meßketten auf Basis von Edelmetallelektroden, wie Elektroden aus Silber oder Gold verwendet, die mit einer Vergleichselektrode, z.B. einer Kalomelelektrode verbunden sind. Dabei wird das Verfahren so durchgeführt, daß man in mindestens eine Hauptreaktionszone im technischen Maßstab bzw. in mehrere Hauptreaktionszonen Formaldehydlösung bzw. Formaldehydlösung und die stöchiometrische Menge eines nichtaromatischen Di- oder Triamins kontinuierlich einfließen läßt und unter Erhitzen und intensivem Rühren Alkalicyanidlösung zudosiert. Jede dieser Hauptreaktionszonen ist mit einer potentiometrischen Meßkette ausgerüstet, mit deren Hilfe der Zulauf von Alkalicyanidlösung so geregelt wird, daß ständig eine ganz bestimmte nahezu konstante Cyanidionenkonzentration eingehalten wird. Diese Konzentration wird so gewählt, daß die Cyanidionen bei den folgenden Nachreaktionen in einer oder mehreren beheizten Reak-

tionszonen gerade aufgebraucht werden, d.h. daß in dem Nachreaktionsgefäß bzw. bei Verwendung von mehreren Nachreaktionsgefäßen im letzten Nachreaktionsgefäß die Konzentration an Cyanidionen 100, vorzugsweise 10 ppm nicht übersteigt.

Während dieser Reaktion wird nunmehr Luft durch sämtliche Reaktionszonen durchgesaugt, und zwar erfindungsgemäß 50 bis 150 Volumenteile pro Stunde - bezogen auf ein Molteil eingesetztes Cyanid - unter einem Druck, der 15 bis 150, vorzugsweise 15 bis 80 mbar unter dem am Standort des Verfahrens herrschenden Luftdruck liegt. Im Gegensatz zu früheren Verfahren, z.B. dem gemäß deutscher Patentschrift 2 124 329, benötigt man hierbei keine Vakuumapparatur mehr. Der nunmehr geringe Unterdruck kann durch geeignete Dimensionierung der Ein- und Auslaßventile und das Durchsaugen mittels eines einfachen Ventilators erreicht werden. Die Einhaltung des Unterdrucks kann mittels eines Manometers überwacht werden, das gegebenenfalls mit dem Einlaßventil und dem Ventilator in Verbindung steht.

Die nun folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiel 1

In eine fünfstufige Rührkesselkaskade werden in den ersten Kessel kontinuierlich 0,37 Gewichtsteile Äthylendiamin, 1,67 Gewichtsteile 30%ige wäßrige Natriumcyanidlösung und 1,03 Gewichtsteile 30%ige wäßrige Formaldehydlösung pro Stunde eindosiert. Sobald der Kessel zu 65 % gefüllt ist, läßt man die überschüssige Reaktionslösung in den zweiten Kessel ablaufen und fährt gleichzeitig laufend 1,22 Gewichtsteile Natriumcyanidlösung und 0,76 Gewichtsteile Formaldehydlösung pro Stunde zu. Im dritten Rührkessel werden dann 0,79 Gewichtsteile Cyanidlösung und 0,48 Gewichtsteile Formaldehydlösung und im vierten Kessel die Restmenge der Einsatzstoffe, nämlich 0,21 Gewichtsteile Cyanidlösung und 0,13 Gewichtsteile Formaldehydlösung zugegeben. Dabei wird der Cyanidgehalt gemäß DT-OS 2 049 223 überwacht. Der fünfte Kessel dient zur Nachreaktion. Die Temperatur in der Kaskade beträgt 85°C. Zur kontinu-

ierlichen Entfernung des bei der Verseifung der Nitrilgruppen sich bildenden Ammoniaks werden in der Stunde bei einem Unterdruck von 65 mbar je Kessel mittels eines Ventilators 400 Volumenteile Luft durch die Reaktionslösung gesaugt. Man erhält im Ablauf der Rührkesselkaskade 5,2 Gewichtsteile/Stunde einer 45%igen wäßrigen, cyanidfreien Lösung des Tetranatriumsalzes der Äthylendiamintetraessigsäure mit einer Farbzahl von 50 APHA.

Der Komplexbildnergehalt des durch Eindampfen erhaltenen weißen Pulvers beträgt nach der potentiometrischen Bestimmung mit Fe^{3+} 95 - 96 %.

Beispiel 2

In eine fünfstufige Rührkesselkaskade wird der erste Kessel bis zur Hälfte mit einer wäßrigen Lösung des Trinatriumsalzes der Nitrilotriessigsäure gefüllt, auf 85°C aufgeheizt und bei einem Unterdruck von 15 mbar kontinuierlich 3,10 Gewichtsteile 30%ige wäßrige Natriumcyanidlösung und 2,02 Gewichtsteile 30%ige wäßrige Formaldehydlösung unter gleichzeitigem Einleiten von 50 Volumenteilen Luft pro Stunde eindosiert. Sobald der Kessel zu 65 % gefüllt ist, läßt man die überschüssige Reaktionslösung in den zweiten Kessel ablaufen und fügt unter Einblasen von 200 Volumenteilen pro Stunde Luft bei 15 mbar Unterdruck weitere 1,51 Gewichtsteile pro Stunde Cyanidlösung und 0,92 Gewichtsteile pro Stunde Formaldehydlösung zu. Auch hier erfolgt die Überwachung des Cyanidgehalts nach den Angaben der DT-OS 2 049 223. Die folgenden Kessel dienen zur Nachreaktion und zum Entfernen des Ammoniaks. Man saugt bei 15 mbar Unterdruck jeweils 400 Volumenteile pro Stunde Luft mittels eines Ventilators durch die Reaktionslösung. Man erhält im Ablauf der Kaskade 4,3 Gewichtsteile einer 38%igen wäßrigen, cyanidfreien Lösung des Trinatriumsalzes der Nitrilotriessigsäure mit einer Farbzahl kleiner als 50 APHA. Der Komplexbildnergehalt des durch Eindampfen erhaltenen weißen Pulvers beträgt nach der potentiometrischen Bestimmung mit Fe^{3+} 86 - 88 %.

2625974

Patentanspruch

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Alkalisalzen von Aminopolyessigsäuren aus Formaldehyd und Alkalicyanid bzw. aus den vorgenannten Verbindungen und einem nichtaromatischen Di- oder Triamin in wäßriger Lösung bei erhöhter Temperatur in mindestens zwei hintereinandergeschalteten Reaktionszonen, wobei das während der Reaktion entstehende Ammoniak in allen Reaktionszonen unter Durchleiten von Luft kontinuierlich entfernt wird, dadurch gekennzeichnet, daß man - bezogen auf ein Molteil eingesetztes Cyanid - pro Stunde 50 bis 150 Volumenteile Luft unter einem Druck durch sämtliche Reaktionszonen saugt, der 15 bis 150 mbar unterhalb des am Standort des Verfahrens herrschenden Luftdrucks liegt.

BASF Aktiengesellschaft

Le

709851/0216

