

METHYL-METHACRYLAAT.Algemene technisch-economische beschouwingen.

Het plan voor de fabricage van een nieuw chemisch product, of voor de uitbreiding van een bestaande productie, heeft verschillende aspecten: de research-kant, de technische uitvoering, en de economische zijde. Deze laatste omvat zowel kostprijsberekening, rentabiliteitsberekening en problemen van kapitaalsvoorziening als wel de studie van afzetmogelijkheden en toepassingsmogelijkheden; belangrijk is ook hoe het nieuwe project zich verhoudt tot andere, reeds bestaande industrieën.

Wat research-kant en technische uitvoering betreft, beperken we ons in deze studie tot een keuze gebaseerd op literatuurgegevens, na een kritische beschouwing daarvan.

De studie der economische problemen is helaas nog niet één der sterkste zijden van den jongen scheikundig-ingenieur. Helaas, want hoezeer hij ook overtuigd moge zijn van de voordelen, of zo men wil, zelfs van de noodzaak van vergaande chemische industrialisatie van ons land, het hiertoe benodigde kapitaal zal slechts dan in de chemische industrie (en niet elders) geïnvesteerd worden, wanneer de rentabiliteit der investaties aannemelijk gemaakt kan worden.

De economische beschouwingen zullen beperkt blijven tot een aantal zeer algemene opmerkingen.

Grondstoffen. Aceton, één der grondstoffen, kan verkregen worden bij de butylalcohol-aceton vergisting van koolhydraten, door pyrolyse van acetaten en uit propeen via propanol-2. Aan deze laatste mogelijkheid hebben we voor ons proces meer in het bijzonder gedacht. Dit zou de bereiding dan verbinden met de petroleum-verwerkende industrieën.

Methanol, een tweede grondstof, wordt het meest economisch verkregen door synthese uit koolmonoxide en waterstof. Deze grondstof is dus meer aan de steenkoolverwerkende industrie gebonden.

NaCN, een derde grondstof, is een product der stikstofbindingsindustrie gecombineerd met de alkali-industrie. Stikstofbinding vindt tegenwoordig zowel op basis van cokesovengas als op basis van kraagassen ( $H_2$ ) plaats. Ook onze alkali-industrie, gebaseerd op ons bodemzout, zal stellig de productie van vele nieuwe grondstoffen en eindproducten in de toekomst ter hand nemen.

Al met al lijkt het dus niet onwaarschijnlijk dat de Nederlandse chemische industrie in de toekomst de grondstoffen voor de bereiding van het methyl-methacrylaat zou kunnen leveren. Dit is dan echter afhankelijk van de ontwikkeling dezer industrie tot een uitgebreide, veelzijdige organisch-technische groot-industrie.

Fabrieken welke het methyl-methacrylaat in het groot produceren, worden dan ook practisch alleen gevonden in landen waar aan deze voorwaarden voldaan is: U.S.A (Röhm & Haas, Du Pont de Nemours),

ook in Nederland

wordt in Dordrecht  
aangebouwd.

Groot-Brittannië (I.C.I.) en voorheen Duitsland (Röhm & Haas A.G.). De afzetmogelijkheden. Deze hangen samen met prijs, afzetgebied en toepassingsmogelijkheden. De toepassingen liggen, bij hoogwaardige producten, op het gebied van onbreekbaar glas voor vliegtuigen, automobielen etc. Hiervoor zullen, in verband met de mogelijkheid van krassen, alleen polymeren met zeer hoog moleculairgewicht gebruikt worden. Verder worden bij deze toepassing, zowel als bij het gebruik voor lenzen en optische stelsels, grote eischen gesteld aan optische homogeniteit, hetgeen een zorgvuldige blokpolymerisatie nodig maakt.

Lagere polymeren, welke nog oplosbaar zijn in organische oplosmiddelen, vinden toepassing als laag tussen twee glasplaten, hier ontstaat het splintervrije glas: bij breuk blijven de glassplinters in het polymeer-laagje hangen.

De doorzichtigheid biedt de mogelijkheid van verwerking tot kunstvoorwerpen, al dan niet gekleurd, toepassing voor protheses, het inbedden van biologische en geologische objecten ter conservering, enz. enz.

In de vorm van perspoeders (emulsie-polymerisatie of paarl-polymerisatie) voor "spuit-giet"werk ("injection-moulding") en perswerk. Het poly-methyl-methacrylaat is een harde, taaie stof, welke gemakkelijk op een draaibank bewerkt kan worden.

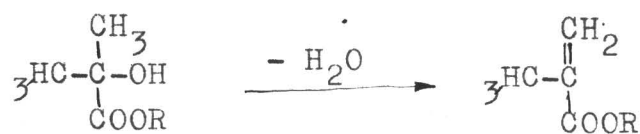
De hoge prijs (nauwkeurige berekeningen hierover zijn niet te maken; een schatting geeft ca. twee gulden per Kg. voor de kostprijs) zal voor vele toepassingen nog een bezwaar blijven. Deze prijs hangt samen met de relatief dure grondstoffen en de hoge kosten voor de gehele fabriek, berekend per eenheid geproduceerd polymeer. Een aardige vergelijking van deze laatste waarde, voor verschillende producten, vinden we in (1); hieruit blijkt dat voor methyl-methacrylaat deze waarde met \$ 430/ton één der hoogste is. Het bedrijf is moeilijk geheel continu te maken en stelt verder grote eischen aan bekleding en materiaal der reactoren in verband met de hoge eischen welke aan het eindproduct gesteld worden.

Tot besluit nog enkele opmerkingen over het octrooionderzoek. Practisch alle gegevens over de fabricage van methyl-methacrylaat en de polymerisatie ervan werden verkregen uit een groot aantal patenten en verder enkele B.I.O.S. en C.I.O.S. rapporten over de fabriek van Röhm & Haas te Darmstadt. Bij een eerste studie der vele Amerikaanse, Franse en Engelse Patenten lijkt het alsof het niet gemakkelijk zou zijn de bereiding ter hand te nemen, zonder op één of andere wijze met de bestaande octrooien in conflict te komen. Anderzijds blijkt echter dat zeer vele der verleende patenten slechts op zulke ondergeschikte punten afwijken, dat het niet moeilijk moet zijn na enige research op dit gebied eveneens dergelijke, of zelfs werkelijke verbeteringen aan te brengen.

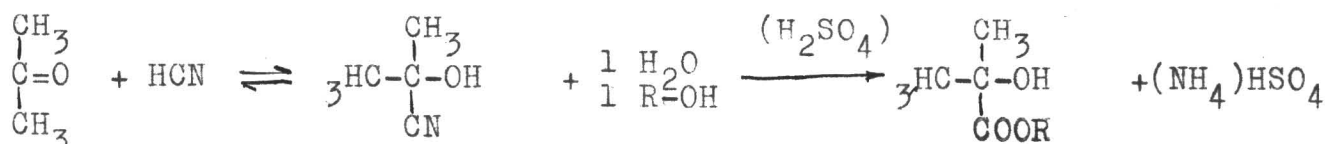
---

Onderzoek der literatuur naar gegevens over de bereiding van methyl-methacrylaat en de polymerisatie daarvan.

Het polymerisatieproduct van methyl-methacrylaat werd het eerst beschreven door Kahlbaum in 1880.(2). Een der eerste methoden ter bereiding van methacrylaten was de dehydratatie van  $\alpha$ -hydroxy-isoboterzuren esters, met  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{SOCl}_2$  en  $\text{POCl}_3$  bijvoorbeeld.



Esters van  $\alpha$ -hydroxy-isoboterzuren worden op economische wijze gemaakt uit acetoncyanhydrine:

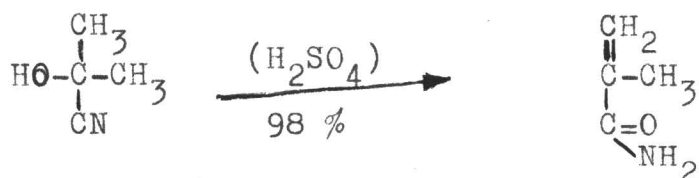


De bereiding van methylmethacrylaat in het groot levert geen speciale moeilijkheden op, behalve dat men moet oppassen voor verliezen door polymerisatie. Peroxyden en zuurstof zijn katalysatoren voor de polymerisatie. (Röhm & Haas A.G. Br.Pat. 304,681 (Febr.1930)). Door de polymerisatie-omstandigheden te variëren kan men van zachte, in organische oplosmiddelen oplosbare polymeren komen tot zeer taai, harde, vrijwel onoplosbare polymeren. Emulsie-polymerisatie, waarbij de emulsie op latex lijkt (I.G. Farbenindustrie, Br.Pat. 358,534 (Oct.1931)), en paarl-polymerisatie in een vloeistof waarin het monomeer oplosbaar is en het polymeer niet, worden genoemd. (Röhm & Haas. Br.Pat. (Jan.1934)). Dit ter inleiding.

Bereiding van acetoncyanhydrine. De directe additie van HCN aan aceton verloopt zeer vlot, speciaal bij aanwezigheid van een alkalische katalysator, bijv.  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaCN}$  en pyridine. (Fr.Pat. 812,366(1936), Fr.Pat.804,124(1936), Eng.Pat.416,007(1933), Eng.Pat.452,285(1935), Fr.Pat.855,050(1938)). De reactie is een evenwichtsreactie en levert bij gelijke concentraties aceton en HCN ongeveer 85 % acetoncyanhydrine. De scheiding van aceton en acetoncyanhydrine vindt plaats door een eenvoudige destillatie, na stabilisatie van het acetoncyanhydrine door met een weinig  $\text{H}_2\text{SO}_4$  te neutraliseren of zwak zuur te maken; bij het verwijderen van het aceton ontleedt het cyanhydrine dan niet. Soms wordt het ruwe product (85 %-ig) gebruikt voor de volgende trappen, doch uit de verschillende patenten blijkt bij onderlinge vergelijking dat de opbrengsten beter zijn bij gebruik van 99 %-ig acetoncyanhydrine; er schijnen minder nevenreacties op te treden. Bovendien is de zuivering der verkregen producten eenvoudiger. We zullen bij ons fabricage schema aannemen dat het acetoncyanhydrine 99 % zuiver, als uitgangspunt aan de fabriek afgeleverd wordt. Het werken met cyaniden wordt nl. veelal beperkt tot enkele gespecialiseerde bedrijven met speciale veiligheidsvoorschriften.

Bereiding van het methyl-methacrylaat monomeer.

Men kan het acetoncyaanhydrine eerst een intramoleculaire omzetting laten ondergaan tot het methacrylamide, bijv. door verhitting met geconcentreerd  $H_2SO_4$ . Aanvankelijk geschiedt het mengen van zwavelzuur en acetoncyaanhydrine meest onder koeling en bij  $60-80^{\circ}C$ . waarna de reactie meest beëindigd wordt door verhitten tot  $130-140^{\circ}C$ . en het mengsel gedurende een uur op deze temp. te houden.



(Fr.Pat.815,908(1936),Fr.Pat.888,697(1942),C.I.O.S. No.22,File No.XXVI-63 (1945),B.I.O.S. F.I.A.T. Final report No.714 (1946)). Een stroopachtige massa is het resultaat van deze reactie. De reactie moet blijkbaar uitgevoerd worden in een gesloten vat, met mogelijkheden voor waterkoeling en stoomverwarming. Gezien het karakter van het reactiemengsel moet met corrosie gerekend worden. Bij de constructie van deze en dergelijke reactievaten zullen we bij ons schema gebruik maken van met glas beklede reactoren wanneer er weinig mechanische slijtage te verwachten is, zoals in dit geval, of van reactoren van roestvrij staal wanneer er grote eischen in mechanisch opzicht aan de bekleding gesteld worden. Het reactievat zal verder voorzien zijn van een roerder met twee propellers, teneinde voor een efficiënte menging zorg te dragen.

Sommige patenten maken niet eerst het amide en veresteren daarna, doch doen alles ineens, voegen dus zowel  $H_2SO_4$  als  $CH_3OH$  toe. (Eng.Pat.405,699(1932), Eng.Pat.419,457(1933), Eng.Pat.427,810(1933)). Het laatste patent geeft echter ook voorbeelden van de werkwijze in trappen. De werkwijze welke alle reacties tegelijk laat verlopen heeft het nadeel dat de optimale condities voor de afzonderlijke reacties zeker niet allen tegelijk vervuld zijn. Bovendien wordt het moeilijker de reactie in de hand te houden, zoals blijkt uit het veelvuldig optreden van lastig schuimen (ontleding!), en het nemen van maatregelen daartegen. Ook de rendementen zijn bij dit procédé lager. We hebben dan ook voor onze fabriek de trapsgewijze werkmethode verkozen boven de methode inééns. Een Frans Patent noemt nog een andere mogelijkheid, nl. de directe verestering en verzeping, met de berekende hoeveelheid water, een overmaat  $CH_3OH$  en gasvormig  $HCl$  als katalysator. Dit leidt echter tot de  $\alpha$ -hydroxy-isoboterzure-methylester, welke dus naderhand weer gedehydrateerd moet worden. Dit proces is dus wat gecompliceerd, doch belooft eveneens een uitstekend rendement.(FR.Pat.855,050(1938)).

Enkele patenten willen de verestering laten verlopen met mono-methylsulfaat (Eng.Pat.437,197(1934) en Eng.Pat.466,504(1935)), en hoewel dit natuurlijk zeer goed mogelijk is, biedt het geen enkel voordeel en schijnt alleen de bestaande patentbelemmeringen te ontgaan.

Keren we nu terug naar onze eerste reactietrap, nl. de vorming van methacrylamide uit 1 mol. aceton-cyaanhydrine, door verhitting met 1,35 mols. 98 %-ig  $H_2SO_4$  in een met glas beklede reactor. Het  $H_2SO_4$  wordt langzaam, onder roeren en koelen toegevoegd, waarbij de temp. op  $60^\circ C$ . gehouden wordt.

We nemen aan dat de economische studies tot een productie-capaciteit van 10 ton (10000 kg.) per dag, als gunstigste productie, geleid hebben. In verband met het waarschijnlijkste rendement uit de literatuurgegevens, nl. 85 % berekend op 995%-ig acetoncyaanhydrine als uitgangspunt, moeten we dus uitgaan van 10000 kg. acetoncyaanhydrine en 15900 kg. 98 %-ig  $H_2SO_4$ . Tezamen ca. 18800 l.

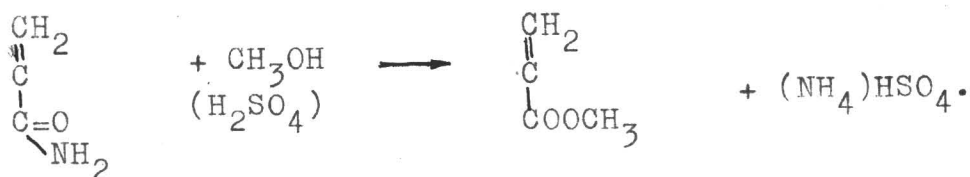
De beide eerste trappen van het proces, nl. de amide-vorming en de verestering, zijn batch-processen, dus discontinu. De duur der cycli voor deze twee processen, vullen en ledigen (dit laatste d.m.v. een gecompriëerd inert gas) inbegrepen, is resp. 1,5 en 2 uur; deze processen kunnen dus aardig op elkaar aansluiten.

Rekenen we op een continu-bedrijf met 3-ploegen-stelsel, dan kunnen er per ploeg gemakkelijk drie cycli verlopen, dus 9 per 24 uur. Voor de amide-vorming kunnen we dan volstaan met 2 met glas beklede reactoren (+ 1 reserve) van ca. 1200 l. inhoud, in elk waarvan per cyclus 555 kg. acetoncyaanhydrine en 883 kg. zwavelzuur, tezamen ca. 1050 l., tot reactie gebracht worden.

De in het vervolg genoemde cijfers zullen telkens op één der twee in gebruik zijnde reactoren betrekking hebben.

Is al het zwavelzuur toegevoegd, (hetgeen ca. 30 min. duurt), dan wordt de koeling stopgezet en de temp., door stoom in de mantel om de reactor te leiden, onder roeren snel (ca. 20 min.) van  $60^\circ$  op  $128^\circ C$ . gebracht, en ter beeindiging van de omzetting, ged. 10 min. op deze temp. gehouden. Om een behoorlijke temp. gradient te verkrijgen voor een snelle warmte-overdracht moet de stoom toch hier wel een spanning van ca. 4 ata. bezitten ( $143^\circ C$ .); deze verwarming kan dus niet door afgewerkte lage-druk-stoom geschieden.

Hierna volgt de verestering:



Theoretisch kan deze verestering tot methyl-methacrylaat zonder toevoeging van water verlopen, en er zijn dan ook patenten welke alleen ca. 2 mols.  $\text{CH}_3\text{OH}$  toevoegen. (Eng. Pat. 405,699(1932)).

Andere bronnen echter vermelden, met merkbaar beter rendement en aanmerkelijk korter reactieduur, de gelijktijdige toevoeging, of opeenvolgende toevoeging, van water en methanol, onder voortdurend roeren, waarbij de temp. op ca.  $80^\circ C$ . gehouden wordt. (o.a. Eng. Pat. 427,810(1933) en het genoemde C.I.O.S.-rapport). Het volgende procédé zal door ons gevolgd worden: Het methacrylamide-zwavelzuur mengsel wordt met behulp van gecompriëerd inert gas



(stikstof of rookgas, afhankelijk van de gemakkelijke verkrijgbaarheid ter plaatse) overgedrukt in een vat van ca. 2000 l. Ook hiervan zijn er weer drie, waaronder één reserve; allen met glas bekleed en evenals de vorige reactoren voorzien van een effectieve roerder van silicium-ijzer en een koelmantel. De afdichting van dit vat moet verder op een geringe overdruk berekend zijn. De circulatie van water in de koelmantel wordt d.m.v. een automatische temp.regelaar, welke op de stoómtoevoer naar de koelwaterpomp werkt, zo geregeld, dat gedurende de reactie de temp. op 80°C. blijft.

Allereerst worden nu, onder roeren, 36 kg. water toegevoegd, alles met koeling en bij 80°C. Over de juiste hoeveelheid van het toe te voegen water en de manier waarop het water toegevoegd moet worden, (nl. vooraf of tezamen met de methanol), zou nog wel wat research verricht kunnen worden, daar de patenten stellig slechts een fractie vermelden van hetgeen hierover bij de verschillende firma's bekend moet zijn.

Het is aannemelijk dat de dehydratatie ter vorming van de dubbele binding, bij de eerste trap vrijwel volledig geschied is. Bij aanwezigheid van gec.  $H_2SO_4$  heeft de amide-vorming (een verzeeping dus) minder kans gehad volledig te verlopen. De toevoeging van water beoogt nu enerzijds de volledige omzetting van methacrylo-nitril in methacrylamide. Een ander effect van de verdunning van het  $H_2SO_4$  tot ca. 93 % is echter de verminderde kans op nevenreacties, met name de vorming van di-methyl-ether uit methanol. Di-methyl-ether als verontreiniging in methacrylaatpolymeren schijnt op de eigenschappen ervan een funeste invloed te hebben. Patenten welke bij hun bereidingswijze geen rekening houden met het ontstaan van dimethylether, moeten alleen daarom al sceptisch beschouwd worden.

Het overhellen naar het andere uiterste, nl. te veel water toevoegen, werkt ongunstig op de evenwichtsligging bij de estervorming.

Waar het optimum der water-toevoeging ligt moet door een practisch onderzoek uitgemaakt worden.

Op de toevoeging van het water volgt de toevoeging van 440 kg. 99 %-ige methanol (2,1 mols. op 1 mol. aceton-cyaanhydrine). In ongeveer één uur vinden nu hydrolyse en verestering plaats.

Vervolgens wordt het reactie-mengsel overgedrukt in een Cr-Ni stalen tank met een korte destilleer-opzet; in deze tank worden, door inblazen van directe stoom, alle vluchtige stoffen van het zwavelzuur-ammoniumsulfaat-residu afgedestilleerd. Het residu kan op verschillende wijzen verder verwerkt worden. Is het bedrijf nauw verbonden met andere chemische industrieën (stikstofbindingsbedrijf of cokesovenbedrijf) dan kan het verdunde zwavelzuur geheel op ammoniumsulfaat verwerkt worden. Een terugwinning in een concentratie-inrichting zal voor een bedrijf als het onze veelal niet lonend zijn.

De destillatie wordt voortgezet tot een proefje van het des-

De scheiding methacrylzuur-methylmethacrylaat ondervindt geen moeilijkheden door het optreden van mengsels met constant kookpunt.(3), het is dus een eenvoudige rectificatie bij verminderde druk.

De hogere polymeren zijn nl. niet oplosbaar in organische oplosmiddelen. (U.S.Pat.2,341,282(1944)).

De onderste laag van het destillaat gaat eveneens eerst naar een buffertank alvorens naar de rectificatie te gaan.



tillaat, geschud met een verzadigde  $\text{CaCl}_2$ -oplossing, geen troebeling meer vertoont. Het methyl-methacrylaat is nl. niet mengbaar met water bij kamertemperatuur en kan vlot uitgezouten worden. Bij de destillatie komen 552 kg. methyl-methacrylaat en 259 kg. methanol per uur over. Het product van de verestering wordt gezamenlijk gedestilleerd.

Tot zover was het proces dus gesplitst in een tweetal parallel verloopende, gelijke processen. De verwerking van het destillaat zal verder continu geschieden. Naast de genoemde bestanddelen bevat het destillaat nog water, methacrylzuur en een zeer geringe hoeveelheid aceton. Uit de verdampingswarmte van methyl-methacrylaat (77 cal./g. bij  $100^\circ\text{C}$ .) en die van methanol (265 cal./g. bij  $65^\circ\text{C}$ .) laat zich de benodigde hoeveelheid stoom per batch berekenen op ca. 250 kg. (Stoom van 2 ato. en een zekere marge voor warmteverliezen). Uit de schaarse literatuurgegevens kan echter afgeleid worden, dat het binaire stelsel water-methylmethacrylaat een minimum kookpunt moet hebben bij ca.  $90^\circ\text{C}$ ., en dat het mengsel met constant kookpunt ongeveer 11 % water zal bevatten.(3). Dit verhoogt het stoomverbruik en om aan de veilige kant te blijven zullen we het totale stoomverbruik per batch op 400 kg. stellen, waarvan naar schatting 100 kg. in het destillaat terechtkomt. Het achterblijvende zwavelzuur is ongeveer 60 %-ig. (Zie materiaalbalans).

De scheiding van het destillaat in twee lagen wordt uitgevoerd in een tank welke door een verticaal tussenschot, dat niet geheel tot de bodem doorloopt, in twee niet volledig gescheiden helften verdeeld is. Het destillaat wordt ongeveer ter hoogte van de scheidingslijn, welke evenwel niet steeds precies op dezelfde hoogte ligt, ingevoerd. In deze tank, evenals in de opslagtank voor het zuivere methylmethacrylaat, zijn koellichamen geplaatst. De koeling wordt verzorgd door een eenvoudige ammoniak-compressor-koelmachine; koude pekels circuleert door de koellichamen. De temp. der tanks wordt op  $2-4^\circ\text{C}$ . gehouden. De gekoelde tanks zijn in een kelder ondergebracht. De tanks zijn verder geïsoleerd.

De bovenlaag van het destillaat, welke vnl. uit methacrylzuur en methylmethacrylaat bestaat, wordt naar een aparte tank gebracht, welke als buffertank voor de komende rectificatie dient en waarin het gemengd wordt met 2,5% phenol als anti-polymerisatie-katalysator.

De scheiding door rectificatie vindt continu plaats. Eerst worden in een rectificeerkolom bij normale druk de lichte componenten verwijderd (een weinig aceton en methanol), waarna het bodemproduct in een tweede kolom bij 200 mm. kwikdruk gerectificeerd wordt; het methylmethacrylaat wordt hierbij als 99,9%-ig topproduct (Kpt. 200 mm. =  $61,5^\circ\text{C}$ .) verkregen.

Het residu, dat phenol, methacrylzuur en polymeer bevat, wordt in een afzonderlijke elektrisch verwarmde kolom, bij normale druk in batch gedestilleerd, waarbij het methacrylzuur naar de verestering teruggaat en het residu gekraakt wordt. De bodem van deze stalen kolom is voorzien van een langzaam draaiende schraper. Phenol en monomeer welke af destilleren worden naar de opslagtank van het ruwe methylmethacrylaat teruggevoerd. Het cokes-residu wordt door een mangat periodiek verwijderd. Deze kolom bezit ook een inrichting voor bijvulling met vast polymeer. Dit is van belang voor de terugwinning van monomeer uit afval, bij de mechanische bewerking van het polymeer ontstaan. (Zie ook hiernaast ←).

De onderste laag van het destillaat bestaat uit ca. 250 kg. methanol, 100 kg. H<sub>2</sub>O en een spoor methyl-methacrylaat. Deze laag wordt continu gedestilleerd in een "bubble-cap" kolom.

Het top-product, 99 %-ige methanol + een spoor methyl-methacrylaat, gaat terug naar de verestering, met een kleine aanvulling van het methanol dat in nevenreacties verloren is gegaan. Het is over deze continue methanol-rectificatie dat we enkele technische en economische berekeningen gemaakt hebben. (blz. 11). Het bodemproduct, dat praktisch vrij van methanol zal zijn, kan in het riool verdwijnen of bij watergebrek nog andere diensten bewijzen.

Tot slot van de bereiding van het monomeer nog iets over de inhibitoren. Als inhibitoren worden in de verschillende patenten genoemd: hydrochinon (0,1 %), Cu (dikwijls in de vorm van messing- of brons-poeder), AsCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>3</sub>, Al en Bi. (U.S. Pat. 2,143,941 (1936)). Dit verklaart wellicht het gebruik van Al bij de constructie van de rectificatie kolom voor de zuivering van het methyl-methacrylaat bij 1 atm. druk. (C.I.O.S. No. 22, File XXVI-63). (De schaarste aan andere constructie-materialen kan hier echter ook een rol gespeeld hebben). Het gezuiverde monomeer werd bij Röhm & Haas ook bewaard in Al-tanks, bij een temp. van 0°-2°C. Een stikstof-atmosfeer was volgens de opgave niet noodzakelijk en het product bleef op deze wijze bewaard, verscheidene maanden goed.

Verschiedende patenten vermelden de toevoeging van polymerisatie-inhibitoren reeds bij de eerste trappen ter bereiding van het monomeer. Dit lijkt ons totaal overbodig, daar de methyl-methacrylaten niet zo snel polymeriseren zonder katalysator, bijv. veel minder snel dan de overeenkomstige acrylaten.

#### Polymerisatie van methyl-methacrylaat.

A). Blokpolymerisatie. Daar het doel hier is het fabriceren van platen onbreekbaar glas, van goede optische homogeniteit en een zo constant mogelijke dikte, wordt hier naast een zorgvuldige polymerisatie vnl. een betrouwbare en handige mechanisch-technische uitvoering vereist. De uitvoeringsvorm in het bedrijf van Röhm & Haas te Darmstadt, waarbij het monomeer gepolymeriseerd wordt in cellen, gemaakt uit glazen platen en afgedicht met stroken met lijm bestreken papier, lijkt nog vrij primitief. Ook moet hierbij nog veel handenarbeid verricht worden. Het schijnt dat een ver-gaande mechanisering van het proces in voorbereiding was. We zullen in onze fabriek enige celvorm-machines opstellen en de nodige transportbanden om de gevulde cellen naar de polymerisatie-baden, welke op een bepaalde temp. gehouden worden, te vervoeren.

De gevormde platen moeten een goede hardheid bezitten (niet spoedig krassen), en dus een hoge polymerisatie-graad bezitten. Deze wordt bereikt door een zeer langzame polymerisatie bij lage temp. met benzoylperoxide als katalysator (zeer geringe hoeveelheid). De gevormde glazen cellen worden met monomeer gevuld

32  
 42°C  
 du 4/1000 e

Hier  
 niets van  
 de belemmering  
 vinden!

en in een stalen rek geplaatst. Het geheel met cellen gevulde rek wordt met behulp van een kraan in een waterbad geplaatst. Dit waterbad blijft steeds op 38°C. en de cellen verblijven hierin 40 uren, gedurende welke tijd de polymerisatie voor 93 % verloopt. Vervolgens wordt het rek gedurende 4 uren in een gesloten, met lood beklede kast of tunnel gereden en d.m.v. directe stoom op 100°C. verhit. Nu bestaat nl. geen gevaar meer voor damp-belvorming in de platen. De polymerisatie is nu volledig en een gemiddeld moleculairgewicht van 200,000 wordt bereikt. De glazen platen, welke de celwanden vormen, worden verwijderd, schoon gemaakt en opnieuw gebruikt. Voor de bewerking der gevormde "plexiglas"-platen is een aparte mechanische werkplaats aanwezig. Hier worden de platen in de bestelde maten gesneden en eventueel in vormen gebogen, gaten geboord etc. Het afval gaat naar de kraakinstallatie.

Emulsie-polymerisatie & Suspensie-polymerisatie.

De verschillende processen, welke voor de emulsie-polymerisatie worden aangegeven, onderscheiden zich van elkaar slechts door het gebruik van verschillende katalysatoren (meest peroxiden, hetzij organische- hetzij anorganische-) en dispergerende agentia. De polymerisatie temperaturen variëren meest van een aanvangstemp. van ca. 110° tot een eindtemp. van ca. 130°C. De verschillen in uitvoeringsvormen zijn interessanter. Het gebruik van stalen vaten voor de polymerisatie wordt afgeraden. De helderheid van het eindproduct wordt hierdoor ongunstig beïnvloed, evenals bij het gebruik van een binnenbekleding van lood. Chroom-nikkel-stalen of met glas beklede reactoren worden aanbevolen. Aangezien het polymerisatie-product neiging heeft aan de wand van de reactor te hechten, waar het dan afgeschraapt moet worden, zullen we in onze fabriek reactoren van Cr-Ni-staal plaatsen, welke op een druk van ca. 3 ata. berekend moeten zijn. Vele patenten beschermen de uitvoering van de polymerisatie als continu proces, vermoedelijk ter besparing van arbeid. In één ervan wordt de emulsie door een buis gepompt, waarbij de dimensies zodanig gekozen zijn dat de polymerisatie aan het eind van de buis volledig is. De buis kan van begin tot eind verschillende temperaturen hebben.(4). Daar de reactie-tijden, wil men een goed product krijgen, zelfs bij de emulsie-polymerisatie van 1 tot 2 uren variëren, hebben we voor dit schema de batch-polymerisatie gekozen. Het recept luidt als volgt: In een Cr-Ni-stalen autoclaaf worden gesuspendeerd: 100 dln. monomeer  
 300 dln. onthard water

Een dispergeermiddel, bijv. een alkylsulfaat met lange aliph. keten	0,2 dln.
Katalysator: benzoyl-peroxide	0,012 dln.
MgCO <sub>3</sub>	0,1 dln.

Het  $MgCO_3$  dient om een zwak alkalische reactie in te stellen, welke nodig is voor het vormen van de emulsie. Hiervoor wordt ook wel het  $Na_2HPO_4$  gebruikt. (Eng. Pat. 582,010(1944)). Dit laatste patent gebruikt als dispergeermiddel een aliphatische thiol, bijv.  $C_{12}H_{25}SH$ .

Het polymerisatie-vat is uitgerust met een krachtige roerder. De emulsie wordt gedurende 1,5 uur op  $115^\circ C$ . gehouden en daarna wordt de reactie beëindigd door een kwartier op  $130^\circ C$ . te verhitten. Het mengsel wordt dan afgekoeld, zwak aangezuurd om het  $MgCO_3$  van de oppervlakte der polymeerkorreltjes te verwijderen en vervolgens gecentrifugeerd. In de centrifuge wordt goed met water uitgewassen en daarna wordt het polymeer in een roterende droger, welke indirect met stoom verhit wordt, en waar doorheen lucht circuleert, bij ca.  $80^\circ C$ . gedroogd. De zo verkregen korreltjes hebben een diameter van ca. 0,4 mm. Het moleculairgewicht varieert van 60,000 tot 100,000. Het product vindt toepassing als perspoeder voor de meest uiteenlopende doeleinden.

Soms wordt het moleculairgewicht van een polymeer door kneden op hete walsen, bijv. van 100,000 teruggebracht tot 75,000. Het zo verkregen product is wat mechanische eigenschappen betreft superieur t.o.v. een direct verkregen polymeer met mol.gewicht 75,000. Dit komt waarschijnlijk door de kleinere dispersie in het moleculairgewicht bij het gewalste product.

Sommige patenten schrijven aan de toevoeging van dispergeermiddelen een ongunstige invloed op de helderheid der polymeren toe. Zij trachten dit te ontgaan door een suspensie-polymerisatie toe te passen, waarbij echter ~~enorm~~ goed geroerd moet worden ten einde samenballen tegen te gaan. Om het samenballen te voorkomen worden dan stoffen toegevoegd welke een elektrische lading aan de deeltjes verlenen. Hiermede zijn we dan echter m.i. weër op het terrein der emulsie-polymerisatie terug. Noemen we wel nog even terloops de polymerisatie in organische oplosmiddelen, waarin dus het monomeer oplosbaar is, en het polymeer onoplosbaar. (5). Dit geeft in hoofdzaak soortgelijke producten als de emulsie-polymerisatie. We zullen in onze fabriek alleen de emulsie-polymerisatie volgens het gegeven recept uitvoeren.

Tot slot volgen enkele fysische eigenschappen van het methylmethacrylaat: S.g.  $d_{15,6}^{15,6} = 0,9497$ ; br. index  $n_D^{15,6} = 1,4168$ .

Kookpunt: 760 mm	$100,3^\circ C$	Smeltpunt - $48^\circ C$ .	
200 "	61,5 "	Relatieve visc., $22^\circ C$ .	0,588.
100 "	46,0 "		

Verdampingswarmte: 765 mm.	77 cal./g.
200 "	88 " "

Soortelijke warmte 0,49 cal./g./ $^\circ C$ .

Deze gegevens zijn ontleend aan (6).

### Berekening van een rectificatie-kolom.

Een continue rectificatie-kolom voor het terugwinnen van 99%-ige methanol uit de bij het proces ontstane waterige methanol, zal geheel berekend worden, waarbij dan het meest economische ontwerp aangenomen zal worden.

Per 24 uur moeten in totaal gedestilleerd worden:

$2 \times 9 \times 358,0 \text{ kg.} = 6444,0 \text{ kg.}$  Als basis voor onze berekeningen nemen we 1 uur. Per uur wordt dit dus: 268,5 kg. van een mengsel dat 75 kg.  $\text{H}_2\text{O}$  en 193,5 kg.  $\text{CH}_3\text{OH}$  bevat.

Stoom: Deze zal beschikbaar zijn bij 2 ato. Dit is afgewerkte stoom en hiervoor zal een prijs van f. 2,00 per ton gerekend worden. De bij de volgende berekeningen genoemde prijzen hebben vnl. waarde voor vergelijking der verschillende mogelijkheden. Absolute waarde moet er niet aan gehecht worden; bovendien zijn ze veelal omgerekend uit Amerikaanse en Engelse prijsopgaven (£ 1.0.0. = \$ 4,00 = f. 10,80).  
Tijd gedurende welke de kolom werkt: We zullen aannemen dat de kolom 300 dagen per jaar in bedrijf is.

Afschrijving: Hoewel economisch niet geheel juist zullen we hier voor alle onderdelen met een constante jaarlijkse afschrijving van 10 % rekenen.

Fundaties: De toelaatbare belasting van de bodem zullen we op  $100 \text{ kg./dm}^2$  stellen.

---

Algemene beschouwingen. De temp. van de beschikbare stoom is voldoende hoog t.o.v. het kookpunt der te rectificeren stoffen. We kunnen dus bij atmosferische druk werken.

We zullen het topproduct condenseren en een deel van het condensaat, dat verondersteld wordt de temp. van het kookpunt te bezitten, wordt als reflux in de kolom teruggevoerd. De rest van het destillaat wordt in een koeler op  $25^\circ\text{C}$ . gebracht en gaat vandaar naar de voorraadtank, eventueel via een buffer-tank voor het geval de rectificatiekolom niet goed zou werken.

Bij een ontwerp als het onderhavige moet het gebruik van warmte-wisselaars ter besparing op de stoomkosten steeds in beschouwing genomen worden. Als de voeding tot het kookpunt ( $76^\circ\text{C}$ .) verhit wordt, zijn hiervoor nodig:  $268,5 \times 0,79 \times (76-6) = 14848 \text{ kcal.}$ , waarbij 0,79 de soort. warmte van het mengsel met een molfractie methanol van 0,591 is. De temp. van het mengsel wordt op  $6^\circ\text{C}$ . gesteld. De warmte-inhoud van de beschikbare stoom bedraagt  $517 \text{ kcal./kg.}$ . De stoombesparing zou dus  $28,7 \text{ kg./uur} = 207 \text{ ton/jaar}$  bedragen, of 412 gulden. Als bron voor de te leveren warmte komt het bodemproduct in aanmerking; voorwarming met behulp van de topcondensor willen we hier niet in beschouwing nemen, daar hierdoor de kolom te veel gebonden zou worden aan zeer constante omstandigheden. Voor het gebruik van de warmte van het bodemproduct zijn echter nodig: een warmte-uitwisselaar, een pomp om het bodemproduct door de uitwisselaar te pompen en vandaar eventueel naar de voorraadtank terug, wanneer het bodemproduct door een of andere onregelmatigheid nog

Tengevolge van de condensatie van 212,5 kg. stoom per uur in de bodem van de kolom, gaat de tweede werklijn niet door het punt (0,0031, 0,0031) doch door het punt (0,00079, 0,00079).



Keuze van de refluxverhouding.

De keuze van de reflux verhouding zal gemaakt worden aan de hand van economische balansen voor een aantal verschillende reflux-verhoudingen. Mc.Cabe-Thiele diagrammen zullen voor de verschillende R's getekend worden en daarnaar zullen de variaties in de kosten berekend worden. Een bepaalde schotel-efficiency zal aangenomen worden, welke kleiner is naarmate de reflux kleiner is. De schotel-efficiency zal voor het gemak bij een bepaald geval over de gehele kolom constant gerekend worden.

"q"-lijn in het Mc.Cabe-diagram.

De gegevens voor het evenwichtsdiagram voor het binaire stelsel water-methanol bij 1 atm. werden ontleend aan (7).

Het kookpunt van de voeding is 76°C. Warmte nodig om 1 mol. van de voeding tot het kookpunt te verhitten:

$$\frac{268,5}{10,22} \times 0,79 \times (76-6) = \frac{14870}{10,22} \text{ kcal} = 1450 \text{ kcal.}$$

Warmte om 1 mol. van de voeding te verdampen bij het kookpunt:

$$\frac{193,5 \times 254 + 75,0 \times 554}{10,22} = 8880 \text{ kcal.}$$

$$q = \frac{1450 + 8880}{8880} = 1,16; \text{ helling v.d. q-lijn: } \frac{1,16}{0,16} = 7,25.$$

De lijn van minimale reflux snijdt de Y-as bij 0,583, zodat uit de betrekking  $0,583 = \frac{x_p D}{R_{\min.} + 1}$ , voor  $R_{\min.}$  volgt 0,69.

$$R' = \frac{x_p - y_1}{y_1 - x_c} = 0,693$$

We zullen de refluxverhoudingen 1, 1,5 en 2 nader onderzoeken.

R = 1. De eerste werklijn zal de Y-as snijden bij  $\frac{0,983}{2} = 0,492$ .

De platen zijn in de tekening aangebracht. Aantal theoretische schotels 13. Aantal praktische schotels van 60% efficiency 22.

R = 1,5. De eerste werklijn snijdt de Y-as bij  $\frac{0,983}{2,5} = 0,394$ .

Aantal theoretische schotels 10. Aantal praktische schotels van 65% efficiency 16.

R = 2. Snijpunt Y-as  $\frac{0,983}{3} = 0,328$ . Aantal theoretische schotels 10.

Aantal praktische schotels met efficiency 70% 15.

De factoren welke met de refluxverhouding variëren en van invloed zijn op de kosten, zijn de volgende:

Diameter en hoogte van de kolom.

De fundering, eveneens een functie van de afmetingen van de kolom.

De isolatie, " " " " " "

Waternverbruik van de condensor,

en last but not least: Het warmteverbruik van de kolom.

De eerste drie factoren zijn kapitaalkosten en komen dus slechts voor 10% in de balans voor.

Daar de hoeveelheid damp bij de top van de kolom de doorsnede van de kolom bepaalt en we deze willen weten, nemen we een bepaalde snelheid voor de damp aan en wel 50 cm./sec.

Bij de berekening van de hoogte van de kolom nemen we een schotel-



afstand van 50 cm. aan; de dikte van de wand van de kolom zal steeds 1 cm. bedragen.

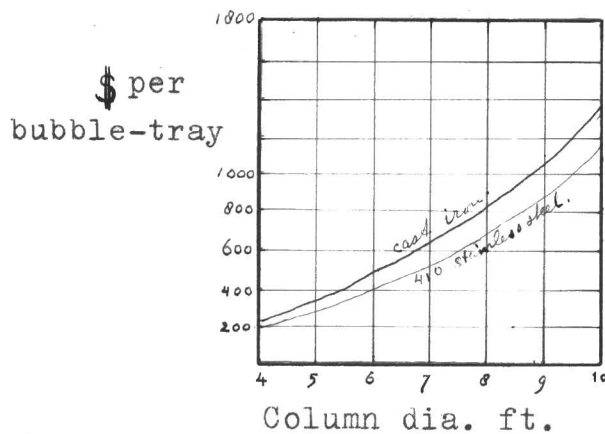
Een ingenieur uit de praktijk had mij wel eens een formule medegedeeld over de kosten-berekening van rectificatie-kolommen, welke formule ik echter steeds wat sceptisch beschouwde. De algemene gedaante was als volgt:

$$C = a W + b D^2 N,$$

waarin C de kosten van de kolom, in een bepaalde eenheid, aanduidt,  
 W het gewicht van het omhulsel alleen, in tonnen,  
 D de diameter, bijv. in dm. en  
 N het aantal schotels.

a en b zijn constanten welke met de eenheden samenhangen.

Deze vergelijking zou dan niet voor nauwkeurige berekeningen dienst moeten doen, doch slechts voor een snelle oriëntatie. In dit verband is het nu aardig dat uit de gegevens in een zeer recent artikel over kosten-berekeningen in (8), een vrijwel gelijke formule af te leiden is. De constanten verschillen alleen een weinig in beide formules. Uit bijgaande grafiek zien we bijv. dat de kosten van "bubble-cap" schotels ruwweg evenredig is met het kwadraat van de diameter van de kolom. Met behulp van de overige gegevens uit



het genoemde artikel (over kosten voor een platform, ladders met leuning, manholes etc.etc.) zijn we tot de volgende formule gekomen:  $C = 950 W + 3,0 D^2 N$ , waarbij C in guldens, W in tonnen en D in dm.

De hoeveelheid damp welke bij de top van de kolom ontwijkt bedraagt  $(R+1) 6,15 \text{ kmols/uur.} = \frac{6,15 \times 338 \times 22400}{(R+1) 293 \times 3600} = \frac{39,4}{(R+1)} \text{ dm}^3/\text{sec.}$

$R=1$ . Volume v.d.damp  $2 \times 39,4 = 78,8 \text{ dm}^3/\text{sec.}$  De oppervlakte van de doorsnede van de kolom moet dus worden:  $\frac{78,8}{5} =$

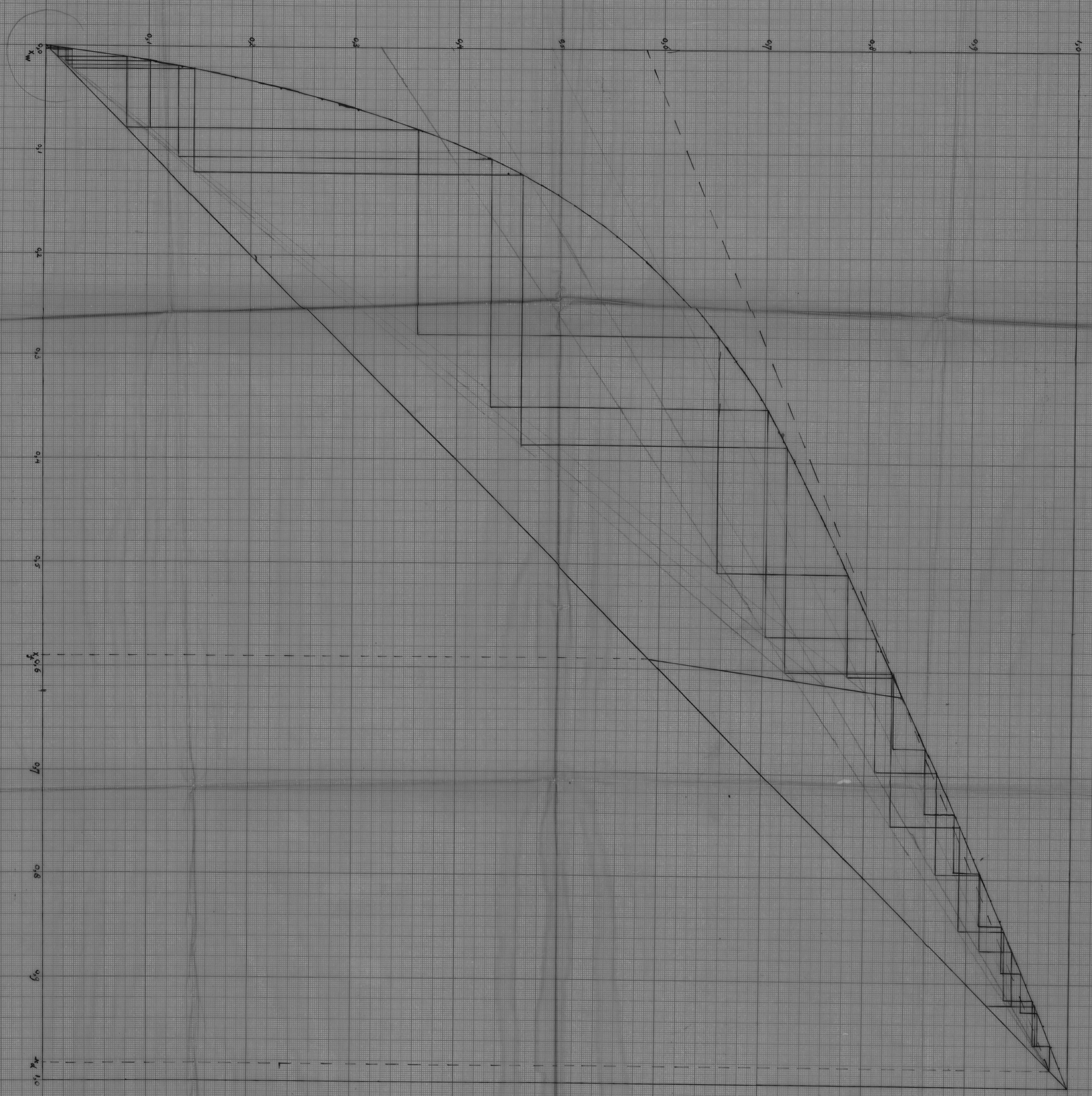
$15,76 \text{ dm}^2$  Diameter van de kolom, naar boven afgerond. 45 cm.

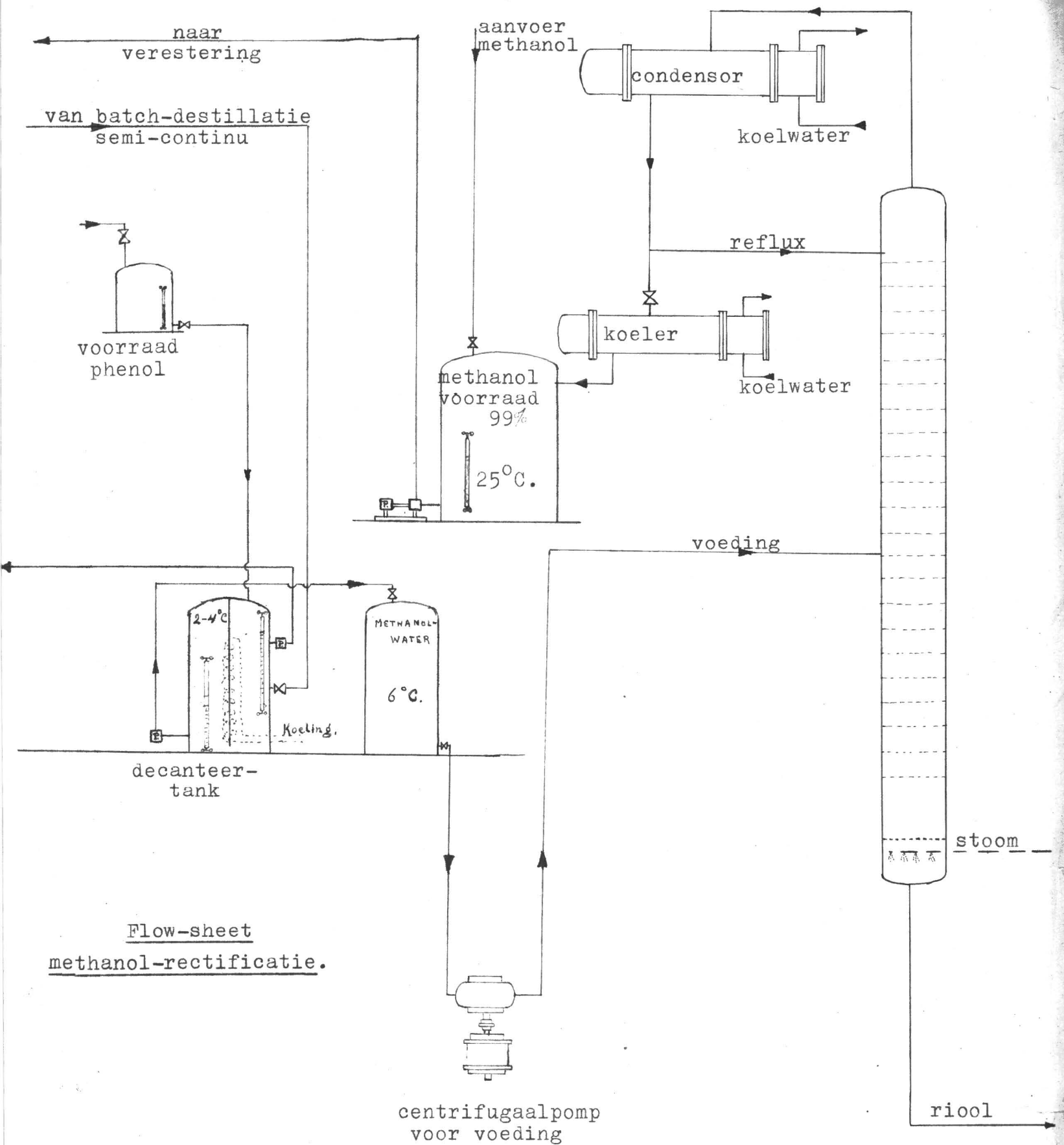
Hoogte van de kolom:  $22 \times 5 + 10 = 120 \text{ dm.}$  (10 dm. voor bodem en top).

Gewicht van de mantel (staal):  $1,35^2 \text{ ton.}$

Kosten van de kolom: f.2620.-

*deur te uit*  
*Ma Kriolboom*





Flow-sheet  
methanol-rectificatie.

Materiaal-balans voor de methanol-rectificatie-kolom.

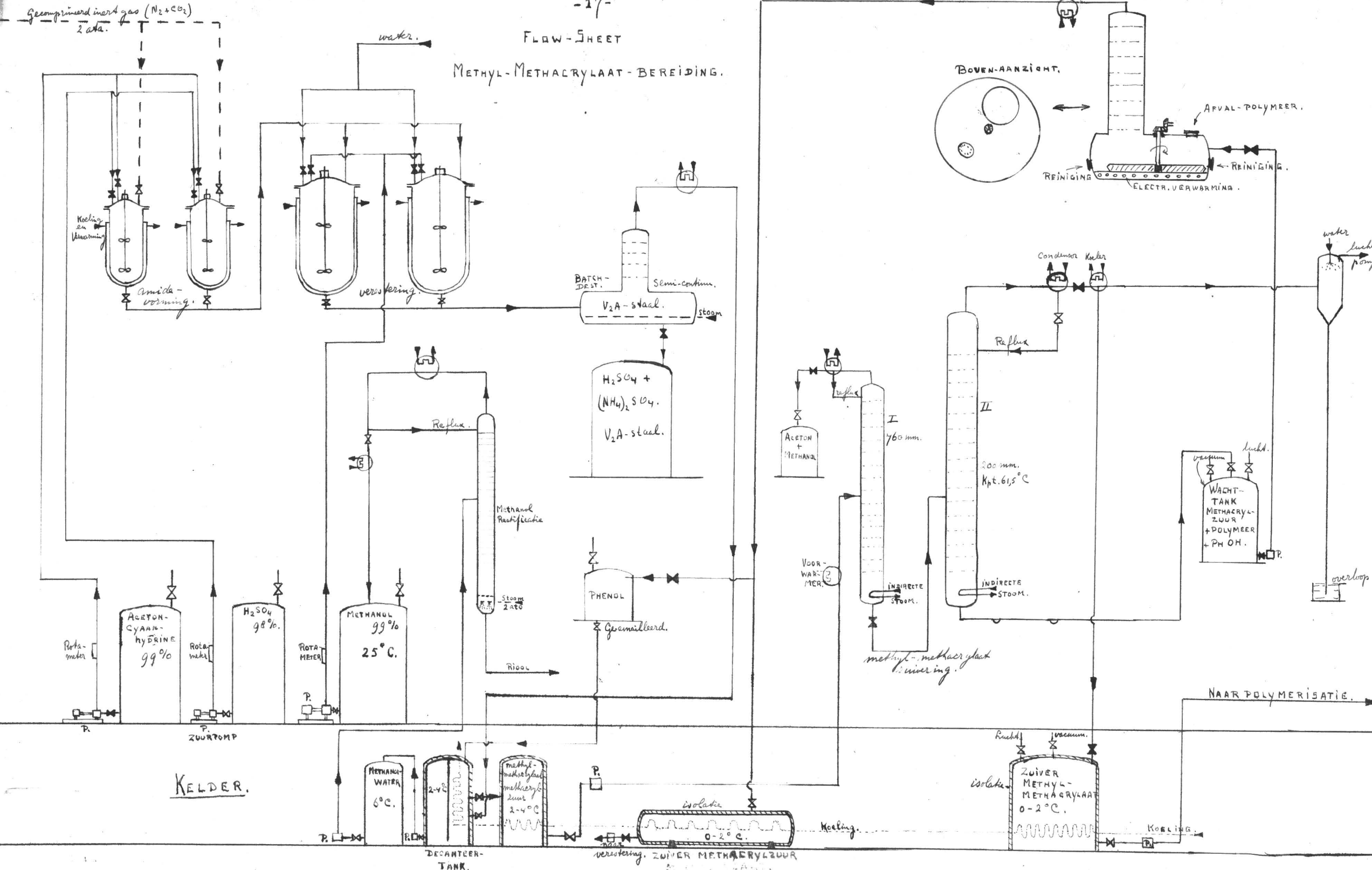
	In:		Uit:		
	H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH		H <sub>2</sub> O	CH <sub>3</sub> OH
Voeding	75,0	193,5	Topproduct	3,8	386,2
Reflux	1,9	193,1	Bodemproduct	285,6	0,4
Stoom	212,5	-		-	-
Balans	289,4	386,6		289,4	386,6

De refluxverhouding is 1.

De voeding wordt op de dertiende schotel ingevoerd.

Alle hoeveelheden zijn in kg./uur.

# FLOW-SHEET METHYL-METHACRYLAAT-BEREIDING.



R = 1,5. Volume van de damp  $2,5 \times 39,4 = 98,5 \text{ dm}^3/\text{sec.}$ . De opp. van de doorsnede van de kolom wordt dus  $19,7 \text{ dm}^2$ . Diameter van de kolom, afgerond, 50 cm. Hoogte van de kolom:  $16 \times 5 + 10 = 90 \text{ dm}$ .

Gewicht van de mantel: 1,124 ton.

Kosten van de kolom:  $950 \times 1,124 + 3,0 \times 16 \times 5^2 = \text{f. } 2270.-$

R = 2. Volume van de damp  $3 \times 39,4 = 118,2 \text{ dm}^3/\text{sec.}$ . Opp. doorsnede van de kolom  $23,64 \text{ dm}^2$ . Diameter van de kolom 55 cm. Hoogte van de kolom:  $15 \times 5 + 10 = 85 \text{ dm}$ . Gewicht van de mantel: 1,166 ton.

Kosten van de kolom f. 2470.-

Wat de kosten van de kolom betreft ligt het optimum dus bij  $R = 1,5$ .

Funderingskosten. Gezien het betrekkelijk geringe gewichtsverschil der verschillende kolommen zullen de funderingskosten weinig uiteenlopen, zodat we deze niet in de vergelijking op zullen nemen.

Isolatie. Deze zal bestaan uit een 3 cm. dikke laag van bijv. magnesium-oxyde isolatie, bedekt met dun gegalvaniseerd plaatijzer. De gemiddelde kosten hiervan worden geraamd op f. 0,30 per  $\text{dm}^2$  (8).

R = 1. Isolatiekosten  $1800 \times 0,30 = \text{f. } 540.-$

R = 1,5. "  $1500 \times 0,30 = \text{f. } 450.-$

R = 2. "  $1550 \times 0,30 = \text{f. } 465.-$

Waterverbruik in de condensor. We veronderstellen dat dit water aan een rivier onttrokken kan worden, zodat het kostenverschil tussen de drie gevallen verwaarloosbaar is.

Stoomkosten. Op blz. 12 hebben wij voor de benodigde hoeveelheid stoom afgeleid:  $(92,8 R + 119,7) \text{ kg./uur}$ ; dit wordt met  $\frac{24 \times 300}{1000}$  vermenigvuldigd om de benodigde hoeveelheid stoom in tonnen per jaar te krijgen.

R = 1. Stoomkosten  $212,5 \times 7,2 \times 2 = \text{f. } 3060.-$

R = 1,5. "  $258,9 \times 7,2 \times 2 = \text{f. } 3728.-$

R = 2. "  $305,3 \times 7,2 \times 2 = \text{f. } 4396.-$

Het jaarlijkse totaal aan kosten voor de verschillende gevallen wordt nu:

R = 1. f.  $262 + 54 + 3060 = \text{f. } 3376.-$

R = 1,5. f.  $227 + 45 + 3728 = \text{f. } 4000.-$

R = 2. f.  $247 + 46,5 + 4396 = \text{f. } 4690.-$

De overheersende invloed van de stoomprijs bij dit geval is duidelijk. We kunnen ons echter heel goed indenken, dat bij een lagere stoomprijs bijv. het ontwerp met  $R = 1,5$  het meest economische zou zijn geweest. In ons uiteindelijke schema hebben we  $R = 1$  verkozen. (Blz. 17<sup>6</sup>). Te dicht bij de minimum reflux werken is gevaarlijk, daar dan de verwaarlozingen welke we bij de Mc.Cabe-Thiele-methode toepassen, een merkbare afwijking in de berekende aantallen schotels kunnen gaan veroorzaken.

LITERATUUR.

(Verwijzingen naar de gebruikte patenten vindt men in de tekst).

- (1). Chemical Engineering 54, 112 (1947). Symposium.
- (2). Kahlbaum, Berichte 13, 2348 (1880).
- (3). D.E. Woods, Journ. Soc. Chem. Ind. 66, 26 (1947).
- (4). P.H. Groggins. Unit processes in organic synthesis.  
New York 1947.
- (5). D.E. Strain, Ind. Eng. Chem. 30, 345 (1938).
- (6). Bijdrage v. Dupont de Nemours, Ind. Eng. Chem. 28, 1161 (1936).
- (7). L.W. Cornell en R.E. Montanna, Ind. Eng. Chem. 25, 1331 (1933).
- (8). Chemical Engineering 54, 118 (1947). Symposium.

