



ONTWERP ACETON FABRIEK

D.de Bruijn.

L.J.Schmit Jongbloed.

Overzicht van acetonfabricage met een ontwerp voor een acetonfabriek welke 5000 t/jaar aceton produceert uit propeen als grondstof

Introductie

Doel

Het doel van dit rapport is een fabrieksontwerp voor de bereiding van aceton, waarbij zoveel mogelijk rekening wordt gehouden met de moderne stand der techniek en de huidige economische omstandigheden.

Algemeen

Onder de tegenwoordige omstandigheden van economische en technische expansie biedt de vervaardiging van aceton aantrekkelijke perspectieven. Daar de reeds in bedrijf zijnde fabrieken tussen 1000 à 10.000 ton per jaar produceren, is dit ontwerp gebaseerd op 5000 ton per jaar. De grote hoeveelheid grondstof hiervoor moet gezocht worden in de steenkool- of petroleumindustrie. Uit het feit dat zich voor aceton reeds een aanzienlijke markt heeft ontwikkeld waarbij niet alleen meerdere producten zijn betrokken, doch ook producenten welke verschillende productiemethoden toepassen, volgt dat de bereidingsmethode zo rationeel mogelijk moet zijn om scherpe concurrentiemogelijkheden te bieden.

Historie

Aceton kreeg technische betekenis toen het als oplosmiddel voor nitrocellulose en in de lak- en kunststoffenindustrie werd toegepast. Tot 1914 werd het uitsluitend gewonnen door droge destillatie van hout. In de eerste wereldoorlog steeg de behoefte aan aceton snel, zodat nieuwe processen werden ontwikkeld. Voor de productie van cordite gedurende de eerste wereldoorlog, kreeg Groot-Brittanië alleen

reeds behoefte aan 13.500 ton aceton per jaar (1).
Hoewel door de toenemende vraag de houtdestillatie drastisch werd gerationaliseerd en daarmee verbeterd, kwamen toch verschillende nieuwe processen naar voren waarbij azijnzuur meestal als tussenproduct werd bereid. Het volgende overzicht voor technische bereidingswijzen is thans op te stellen:

1. Droge destillatie van hout.
2. Via een ethylalcoholische gisting, waarbij de ethylalcohol, via azijnzuur tot aceton wordt verwerkt.
3. Via een alcoholische gisting welk er direct op gericht is aceton te produceren, naast een hoeveelheid butanolen.
4. Productie uit acetyleen dat via azijnzuur tot aceton wordt verwerkt.
5. Productie uit acetyleen dat met stoom wordt omgezet tot aceton.
6. Partieële oxydatie van butaan, of van eventuele andere koolwaterstoffen.
7. Als nevenproduct bij een moderne phenol bereiding.
8. Dehydrogenering van isopropylalcohol tot aceton.

Op blz. 3 volgt een bespreking van deze processen, waarbij aan de methoden 1 t/m 5 minder aandacht wordt geschonken, daar ze geen economische mogelijkheden meer bieden.

Beschrijving der verschillende processen voor productie van aceton

1. Productie met hout als grondstof

Men onderscheidt twee principes:

- a. Bij droge destillatie van hout komt naast teer, hogere ketonen, aminen, aldehyden, enz. ook aceton vrij, dat zodanig is te winnen uit de afgassen.
- b. Het bij de droge destillatie gewonnen azijnzuur wordt met kalk tot Ca-acetaat verwerkt, waaruit door droge verhitting aceton wordt gewonnen.

In één der meest geperfectioneerde fabrieken in Amerika (1), werd het hout, geladen op lorries, in stalen met ondervuren gestookte reorfen gevoerd. Hierbij werd het hout door afgassen gedroogd, waardoor het mogelijk werd vers hout direct te verwerken. De verhitting duurde 24 uur. De afgassen werden door drie retortvormige koelruimtes gevoerd, waarin zich tevens een aantal zware producten afzetten. De gassen werden in koperen pijpcondensoren met water verder gekoeld. De gecondenseerde producten werden afgevoerd naar voorraad- annex benzink tanks, waaruit onderaand houtteer werd afgetapt. De zure bovenvloeistof werd na toevoegen van kalk ingedampt, waarbij reeds een hoeveelheid methanol en aceton via destillatie werd gewonnen. Na indampen bevatte het product 82% Ca-acetaat.

Dit product werd gedurende 8 uur op 450 à 500°C verhit, waarbij uit 100 kg ruw product 20 kg aceton werd verkregen. De verkregen reactieproducten bestaande uit acetonolie, di-isopropylether enz. werden in een batterij van vier destillatiekolommen gescheiden.

Tevens werden nog verschillende chemische behandelingen uitgevoerd, zoals wassen met loog en het behandelen met Al-sulfaat. Aceton was echter veelal verontreinigd met methanol en methylacetaat, welke door vorming van een azeotropisch mengsel moeilijk waren te scheiden. Een Amerikaanse fabriek leverde gedurende de eerste wereldoorlog 2500 ton aceton per jaar.

Per 100 kg Ca-acetaat (82%) werd verkregen:

aceton	18,4 kg
ketonolie	4,8 kg

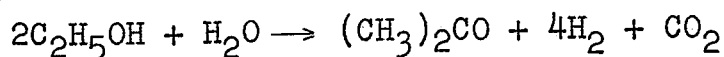
Per ton aceton waren vereist: Al-sulfaat

	1 kg
NaCl	110 kg
NaOH	32 kg
Stoom	8 ton
Kolenverbruik voor verhitting Ca-acetaat	2 ton

2. Via een ethylalcoholische gisting, waarvan de alcohol via azijnzuur tot aceton wordt verwerkt

Dit proces sluit nauw aan bij het onder 1 beschrevene. Het azijnzuur wordt echter verkregen via een alcoholische gisting, waarna de alcohol in houten torens met vulmassa door lucht wordt geoxydeerd. Het aflopende azijnzuur wordt weer met kalk gebonden en tot droog Ca-acetaat verwerkt en dit door droge verhitting tot aceton. Deze methode levert een zuiverder product dan volgens 1. Beide methoden zijn echter verlaten door gebrek aan grondstoffen en omdat de absolute zuiverheid van het product veel te wensen overliet.

- 2a. Als toevoeging aan het proces onder 2 moet vermeld worden de conversie van ethylalcohol tot aceton met behulp van stoom in aanwezigheid van katalysator.



Als katalysator dienen oxyden van Zn-Cu-Mn-Fe enz. De temperatuur ligt tussen 450 à 500°C. De druk varieert met de uitvoeringsvorm tussen $\frac{1}{2}$ en 10 atm. absoluut.

3. Door directe vergisting (3)

Melasse, graanpulp, en andere suiker- en zetmeelhoudende stoffen kunnen met speciale bacteriën vergist worden, waarbij naast een aantal alcoholische producten ook aceton wordt verkregen. Deze methode werd sedert 1910 ontwikkeld, waarbij in de literatuur gedurende de jaren 1915 tot 1940 talrijke saccharolitische organismen worden genoemd. Gedurende lange tijd bleef dit principe door het toepassen van de juiste cultures en door het werken onder gedefinieerde hygiënische omstandigheden succesvol. Aanvankelijk waren er geen toepassingen voor de in grote hoeveelheden erbij gewonnen butanolen, doch al spoedig vond men de omzettingmogelijkheid van butanol tot methylethylketon, terwijl ook nieuwe werkingmogelijkheden werden gevonden.

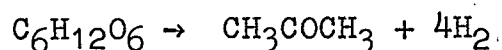
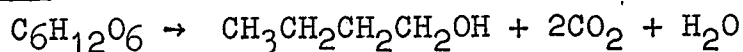
De uitbreiding van het proces werd voornamelijk gezocht in een wijder gebied van grondstoffen zoals aardappelen, glucose enz. Het bleek dikwijls mogelijk speciaal geschikte grondstoffen zonder verlies van product door minder geschikte substraten te vervangen. Bij mais kan b.v. 80% door glucose of rietsuiker worden vervangen. De vergisting dient veeel anaeroob te geschieden.

De producten worden tot een brei verwerkt, welke geënt worden met de gekozen bacteriën cultuur. Uit een graanbrei wordt een opbrengst verkregen van 8 tot 10% aceton t.o.v. droge grondstof, naast 12 tot 20% ethylalcohol.

Bij melasse wordt uitgegaan van een oplossing met een suikergehalte van 8%. De vergisting vereist 40 uur na een eventueel voorafgaande hydrolyse; opbrengst 8 tot 10% aceton t.o.v. droog suigergewicht. Dikwijls worden anorganische voedingszouten toegevoegd alsmede verschillende sporenelementen, zoals fosfor of kalium. Het proces is te controleren met behulp van de pH, die met ammoniak wordt geregeld. Soms verliep het proces plotseling ongunstig, zodat de opbrengst ver bleef beneden de max. 24% t.o.v. suiker. Men produceerde met een gemiddeld rendement van 18%. In tegenstelling tot de gebruikelijke optimale vergistings-temperatuur van 37°C bedraagt voor deze gisting de temperatuur 30 tot 32°C. Het geschiktste pH gebied is 5 à 6. De mengverhouding der voornaamste producten „Butanol - Aceton - Ethanol“ hangt af van de grondstoffen.

Glucose - Fructose - Rietsuiker geven 6:3:1
Arabinose 5:4:1

Chemisme



Uit een hexose ontstaat theoretisch 40,5% butanol of 32,3% aceton.

In tabel I enkele Amerikaanse productiecijfers.

Tabel I (4)

Productie van aceton in U.S. ton/jaar

	1948	1949	1950	1951	1952
Aceton totaal	212.000	187.000	219.000	254.000	198.000
via fermentatie	12.200	11.300	10.800	9.600	?
% door fermentatie	6%	6%	5%	4%	?

Deze vergisting vormt na de ethanolbereiding het belangrijkste vergistingsproces. Sedert 1940 worden allerlei afvalstoffen zoals houtsuiker, maiskolven, houtschilvers, doch, daarnaast voornamelijk melasse tot aceton en butanol verwerkt.

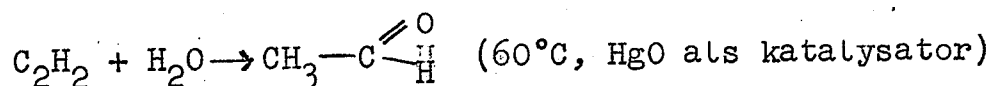
De methode wordt toegepast in landen waar deze stoffen in ruime mate voorhanden zijn, zoals Frankrijk, Italië, Canada, Oost-Europa, enz.

Gedurende 1914-1918 produceerde een fabriek in Canada 16 ton per jaar.

Een voordeel van dit proces is dat de normale butanolen worden gevormd, dit tegenover de later te bespreken synthesesen, waarin voornamelijk de iso- en secundaire butylalcoholen worden gevormd.

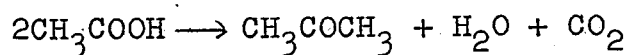
4. Productie uit acetyleen via azijnzuur

Gedurende de eerste wereldoorlog werd reeds een proces ontwikkeld om aceton te breiden uit acetyleen. Men leidt het C_2H_2 door Duriron ketels*, waarin zich een 6%ige H_2SO_4 oplossing bevindt. De volgende reactie vindt plaats:



Het gevormde aceetaldehyde wordt in stalen, met aluminium gevoerde ketels omgezet tot azijnzuur door in tegenwoordigheid van Mangaan zouten lucht door te leiden.

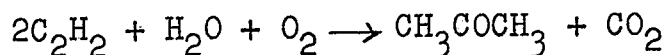
Uit het azijnzuur kan na concentreren tot 99% door verhitting aceton worden gevormd, hetgeen in een nieuwere uitvoering niet meer via het Calcium zout verliep, doch via een directe verhitting in de dampphase, met koper als contactmassa.



5. Productie uit acetyleen via een directe omzetting m.b.v. stoom en lucht

Een proces waarbij acetyleen gemengd met stoom en zuurstof bij hoge temperatuur over een katalysator wordt gevoerd gedurende een aanzienlijke reactietijd. Hierbij ontstaat direct aceton.

De katalysator bestaat uit metalen (o.a. Cerium), welke mogelijk acetaten vormen als tussen product, die ontleden tot aceton onder terugvorming van het metaal.



* Duriron ketels d.w.z. ketels van staal met een hoog Si gehalte (14,5% Si - 85% C).

butanon

Er zijn patenten waarbij diverse katalysatoren worden genoemd, zoals zware metalen, ijzerspons enz. Sommige katalysatoren waren zeer resistent t.o.v. verontreinigingen, wat gemakkelijke eisen stelde aan de acetyleen zuivering. De geproduceerde aceton werd met loog gewassen en verder gezuiverd. Hoewel dit proces weinig meer wordt toegepast, eigenlijk alleen nog in Duitsland, schijnt het een zeer zuiver product op te leveren, o.a. vereist wordt voor de cosmetische industrie.

6. Partieële oxydatie van geschikte koolwaterstoffen

Volgens deze methode worden geschikte koolwaterstoffen partieël geoxydeerd, waarbij in een conglomeraat van reactieproducten aceton een bestanddeel vormt. Lucht tesamen met stoom wordt voorverhit waarna vlak voor de reactiekamer de koolwaterstof (b.v. butaan) wordt geïnjecteerd. Na een reactietijd van 1 tot $1\frac{1}{2}$ sec. wordt met water plotseling gekoeld tot ca 180°C , waarna met behulp van gefractioneerde condensatie de reactieproducten reeds engiszijs gescheiden zijn te verkrijgen, ongeconverteerd butaan wordt gerecirculeerd.

Dikwijls zijn zeer moeilijke scheidingsproblemen op te lossen. Een lucht/butaan verhouding van 9 à 11 geeft een bruikbaar product. Daarboven verbrandt een gedeelte van de koolwaterstof volledig, zodat een zorgvuldige contrôle van de lucht/CH verhouding vereist is. Stoom wordt als inert gas toegepast soms tot 100 à 200 vol/vol CH; de reactiedruk bedraagt 20 à 25 atm; er is geen katalysator vereist. De voorverhitting van de koolwaterstof is tot 250°C beperkt, daar anders ontleding optreedt. Door het stoom-luchtmengsel tot 425°C te verhitten, kan men na injectie van de koolwaterstof een gemiddelde temperatuur van 250°C bereiken. Onder gewijzigde omstandigheden van lucht-stoom/CH verhouding en met 0,3 sec. reactietijd ontstaan andere producten. Gezien de veelsoortige reactieproducten en de moeilijke scheiding ervan wordt het aceton soms zelfs niet als aceton verkocht, doch als een methylaceton fractie. Onderstaand een tabel van reactieproducten verkregen uit 100 kg butaan bij twee verschillende reactie condities.

- I lucht/butaan verhouding 9 à 11; 1 à $1\frac{1}{2}$ sec. reactietijd
- II lucht/butaan verhouding gewijzigd, reactietijd 0,3 sec.

	I	II
Aceton	17 kg	10 kg
Aceetaldehyde	19,6	23
Methanol	19	3
Normaal propanol	1	3
Butylalcohol	0,5	3
Formaldehyde	15,2	7
Organische zuren	11,4	15
Totaal	<u>73,7</u>	<u>64</u>

Het is waarschijnlijk meer van theoretisch belang dat met HBr als katalysator (tot percentages van 25%) de partiële oxydatie meer naar de secundaire en tertiaire C-atomen wordt verschoven (5). Zo geeft propaan dan aceton tot ca 75% der theoretische waarde. De reactie is sterk autokatalytisch, waarschijnlijk door gevormde peroxiden.

Per 100 kg propaan wordt b.v. gevormd:

Aceton	95 kg
Propionzuur	11 kg
Etheen	5 kg
CO	5 kg
Azijszuur	5 kg

Zonder recirculatie wordt 73% van het propaan geconverteerd; ca 15% van het HBr is niet terug te winnen.

Er is een fabriek geweest (6), Mc Carthy Chem. Comp., waar aardgas rijk aan ethaan, propaan, butaan en hogere CH's onder bijmengen van 3 tot 4% zuivere zuurstof onder 50 atm werd geoxydeerd. Hoewel de resultaten redelijk waren, werd in 1950 gestopt. Men ondervond 2 soorten moeilijkheden:

- onevenredige reacties van O₂ met waardevolle producten
- moeilijkheden met scheiding der producten.

Er bestaan patenten voor trapsgewijze reacties.

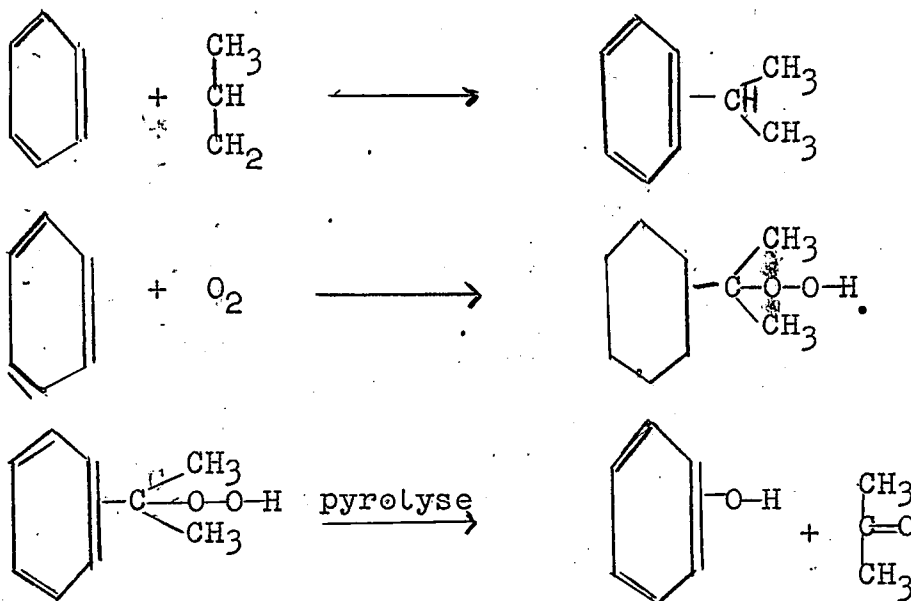
Vermeld moet worden dat aceton ook bij de synthesesegasbereiding, in een gemodificeerd Fischer Tropsch proces voorkomt. De Stanolina Oil and Gas Comp. heeft een fabriek in aanbouw welke volgens deze methode 5000 ton aceton per jaar zal leveren.

Door toevoeging van radicaalgevende stoffen als promotor, is dit proces sterk te verbeteren (5).
 $2\frac{1}{2}\%$ propylbromide t.o.v. HBr verhoogt het zuurstofverbruik b.v. van 30% tot 60% bij de oxydatie van propen.

7. Acetonbereiding als nevenproduct bij de phenolbereiding via cumeen-hydroperoxyde

Tot slot wordt een modern proces besproken waarbij aceton wordt verkregen als nevenproduct bij de phenolbereiding, via cumeen-hydroperoxyde. Het proces is sedert 1938 in ontwikkeling genomen door de "Distillers Co" of England, waarna "Hercules Powder" en "Allied Chemical and Dye" onafhankelijk van elkaar mede aan de ontwikkeling deelnamen. Ook de Standart Oil Co is er sterk in geïnteresseerd.

Benzeen wordt gealkyleerd met propen tot cumeen; dit wordt geoxydeerd tot cumeen-hydroperoxyde, dat door verhitting over een katalysator kan worden ontleed in phenol en aceton:



- Door in plaats van benzeen, benzeenderivaten te nemen, kan het proces worden uitgebreid tot aan phenol verwante producten, terwijl, indien men alkyleert met buteen en dergelijke methyl-ethylketon of andere producten als nevenproduct worden verkregen.

Het mechanisme berust waarschijnlijk op het tertiair gebonden H-atoom van propylgroep (of een ander alkylrest), die zeer beweeglijk is. Daardoor kan er gemakkelijk een mol O_2 worden ingevoerd. Het ontstane asymmetrische mol.

dissocieert gemakkelijk, mede door de H^+ aantrekkende aromatische kern. Via resonantie kan dan splitsing in phenol en aceton als stabiele producten optreden. Deze opvatting wordt gesteund door het feit dat zuren als katalysator optreden (Hock en Lang¹⁰).

De alkylatie van benzeen met propaan kan geschieden in de vloeistofphase met H_3PO_4 als katalysator (11) waarbij dus cumeen ontstaat¹⁾.

De oxydatie van het cumeen geschiedt onder invloed van ultraviolet licht bij verhoogde temperatuur tot cumeen-hydroperoxyde, een redelijk bestendige kleurloze olie moeilijk met water mengbaar. Cumeen-hydroperoxyde begint te ontleden bij 165 tot 170°C in phenol en aceton.

Bij de oxydatie kon aanvankelijk slechts tot 7% conversie worden gegaan (10), daar anders het rendement t.o.v. phenol terugliep door vorming van afbraakproducten. Verbetering werd gevonden:

- a) door de reactie in emulsie uit te voeren (Hercules Powder) waarbij de emulgators gunstig kunnen werken (Na-stearaat; Na-lauriel-sulfaat). De conversie bleek een functie van de p_H en verliep gunstig bij p_H 8,5 à 10,5. Gewerkt wordt bij 85°C en atmosferische druk. Het omzettingsrendement¹¹⁾ in cumeen-hydroperoxyde is vooral in het begin hoog, doch zakt naarmate de conversie vordert, totdat zij bij 20% peroxyde is gedaald tot 90%. Maximaal bereikbaar is 50% peroxyde in de oplossing, normaal gaat men tot 25 à 40%. Het proces is autokatalytisch met ca 1½ uur inductieperiode. Het vooraf toevoegen van het peroxyde brengt hierin verbetering. Daar sommige stoffen de reactie sterk hinderen zoals phenolen, styreen of zelfs geheel stilleggen zoals tiopheen, vereist de voeding een zorgvuldige voorbehandeling o.a. een behandeling met H_2SO_4 ter verwijdering van tiopheen.
- b) door het cumeen zorgvuldig te drogen b.v. met H_2SO_4 (Distillers Co) kan het daarna in met koper gepakte torens door lucht in tegenstroom worden geoxydeerd. Koelen is niet vereist, daar de reactie zeer zwak exotherm is (220 kcal/kg). Verontreinigingen zoals phenol, alpha-methyl-styreen, isopropyleen, tiopheen e.d. dienen zorgvuldig te worden verwijderd.

¹⁾ Cumeen wordt o.a. toegevoegd aan vliegtuigbenzine.

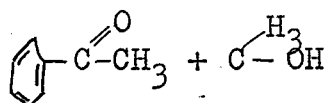
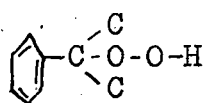
¹¹⁾ "Omzettingsrendement" komt hier overeen met het Engelse begrip "yield".

Het cumeen-hydroperoxyde kan zonder tussentijdse zuivering naar de splitsingsreactor worden gevoerd, waarbij de splitsing onder invloed van H⁺ionen bij verhoogde temperatuur plaats vindt, soms ook onder verhoogde druk. Hoge temperatuur geeft een grotere omzetting, doch met een laag rendement t.o.v. phenol en aceton.

120°C is optimaal waarbij 10-12%/uur wordt omgezet met een rendement van 93 tot 97%.

130°C ca 20%/uur omzetting, doch een veel lager rendement.

Zonder katalysator verloopt de ontleding grotendeels tot methanol en acetophenon.



Naast H₂SO₄ vinden ook andere zuren toepassing zoals azijnzuur, tolueensulfonzuur en zelfs gasvormig SO₂. Met 10%ig H₂SO₄ verloopt de conversie in 1 uur, terwijl met 1%ig H₂SO₄ 5 uur vereist is.

De splitsing van het cumeen-hydroperoxyde in verdund zuurmilieu geschiedt in een twee-fasen systeem, daar het peroxyde practisch niet in het verdunde zuur oplost; er moet dus veel aandacht worden besteed aan het roerwerk.

Ondanks dat hoge temperatuur het rendement verlaagt, wordt veelal toch bij kooktemperatuur gewerkt, omdat aceton en cumeen dan in dampvorm ontwijken, bij voorkeur, nadat phenol met loog is gebonden. Om de rest van het cumeen af te destilleren, wordt dikwijls met een tweede trap onder vacuum gewerkt. Het aceton wordt van cumeen onderscheiden; het aceton wordt na verwijdering van acetophenon en methylstyreen verder gezuiverd. Het cumeen wordt gerecirculeerd, eventueel wordt eerst gehydrogeneerd om methylstyreen, dat als nevenproduct aanwezig is, te reduceren. Bij toepassing van SO₂ als katalysator wordt gebruik gemaakt van een film-reactor waarbij dan b.v. gewerkt kan worden bij 20°C. Bij 29% cumeen-hydroperoxyde wordt een rendement t.o.v. het phenol verkregen van 93%; t.o.v. het aceton van 84%. Technisch wordt met een totaal rendement van 80% gewerkt. Bij 25% conversie in het peroxyde worden de volgende reactieproducten verkregen:

Phenol	57%
Aceton	34%
alpha-methylstyreen	6%
Acetophenon	3%

Een voordeel van deze methode voor de phenolbereiding is, dat geen urgentie-chemicaliën als Cl_2 of H_2SO_4 worden gebruikt zoals deze zijn vereist voor de tot nog toe gebruikelijke phenolbereiding uit benzeen; voorts natuurlijk het feit dat aceton als nevenproduct wordt gewonnen.

Nadelen zijn echter dat het proces in zijn thans bekende uitvoering slechts werkt met lage conversies met de daaruit voortvloeiende omvangrijke scheidingsinstallaties en grote grondstof recirculatie. Voorts is het totaal rendement slechts 80%, hetgeen meestaltijds een grondstof verlies betekent, daar het weinig economisch is diverse kleine bijproducten technisch te winnen. Daarnaast vormt propeen een onkosten post als extra grondstof, in vergelijking met het sulfonylerings proces van benzeen.

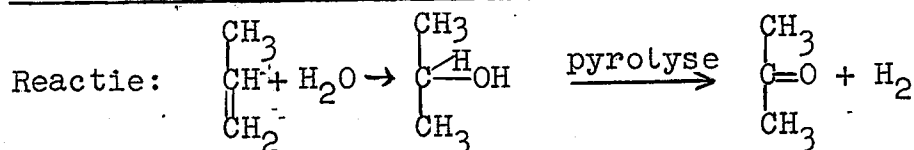
Hoewel de methode nauwelijks het semi-technische stadium voorbij is, waren er op 1 Januari 1953 reeds 7 fabrieken voor phenolbereiding volgens dit proces ontworpen (4). Zie onderstaande tabel:

	Aantal fabr.	Totale prod. phenol	Totale prod. aceton
U.S.A.	3	36.000 t/jaar	21.000 t/jaar
Frankrijk	2	24.000 t/jaar	14.400 t/jaar
Duitsland	1	6.000 t/jaar	3.600 t/jaar

Voor de grondstoffen moet men naast goedkoop propeen ook over goedkoop benzeen beschikken, hetgeen b.v. in de olieindustrie niet het geval is.

In Maart 1954 is één der eerste fabrieken gestart op de Stand. Richmond Ref. in de U.S.A. met een geraamde productie van 16.000 ton/jaar phenol; 9000 ton/jaar aceton (11).

8. Productie van aceton door dehydrogeneren van isopropyl-alcohol^{*)} verkregen door hydratatie van propeen



^{*)} In het vervolg wordt Iso propyl alcohol afgekort als IPA

Het proces is te splitsen in de volgende onderdelen:

1. Propeen scheiden van propaan
2. Hydratatie van propen tot isopropylalcohol
3. Zuiveren van de ruwe isopropylalcohol
4. Dehydrogeneren van isopropylalcohol tot aceton
5. Scheiding aceton van water en onomgezet isopropylalcohol
6. Zuiveren van de ruw verkregen aceton.

Ad 1. Propeen scheiden van propaan

Dit kan op twee manieren geschieden:

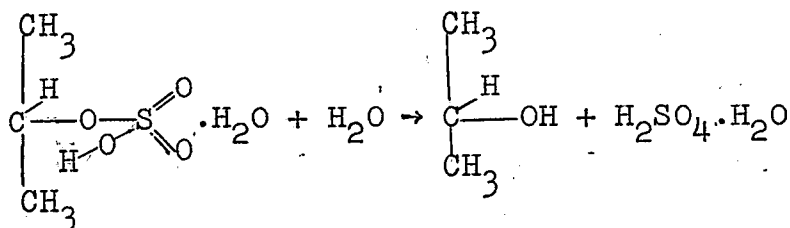
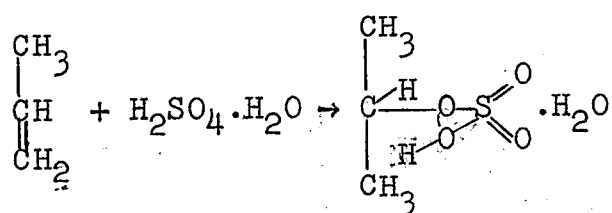
- a) Door destillatie, hetgeen voor dit ontwerp is toegepast.
- b) Scheiden m.b.v. sterk H_2SO_4 , waarmee het propen wordt gesulfateerd, en zo is te scheiden van propaan, zie verder ad 2.

Ad 2. Hydratatie van propen tot isopropylalcohol

Ook hiervoor worden twee principes toegepast:

- a) Hydratatie met sterk H_2SO_4 waarmee het propen tot isopropylsulfaat wordt omgezet, dat daarna door verdunning met water wordt gehydrolyseerd tot IPA en H_2SO_4 .
- b) Een directe hydratatie met stoom bij hoge temperatuur en druk over een katalysator, welke methode voor dit ontwerp is toegepast.

Alvorens dieper op de directe hydratatie in te gaan, volgt een bespreking van de hydratatie m.b.v. sterk H_2SO_4 , daar dit tot heden het meest wordt toegepast.



De reactie kan worden beïnvloed door zuurconcentratie, temperatuur, propeen/zuurverhouding, enz.

1/p Zeer sterk H_2SO_4 geeft overmatige vercoeking en polymerisatie, bovendien geeft de exotherme reactie welke dan heftig optreedt, moeilijkheden met de temperatuurregeling. Bij lage concentraties daarentegen wordt de absorptiesnelheid te gering. De gebruikelijke concentraties liggen tussen 75 en 90% H_2SO_4 .

Het monohydraat $H_2SO_4 \cdot H_2O$ (84%ig¹⁾) zou volgens de reactievergelijking het gunstigst zijn, daar hierbij geen vrij water wordt gevormd. In de praktijk treden met 84% H_2SO_4 reeds ongewenste nevenreacties op zoals de vorming van di-isopropylsulfaat²⁾. De concentraties worden zo gekozen, dat men een redelijk vlotte sulfatie verkrijgt onder vorming van een zo gering mogelijke hoeveelheid di-isopropylsulfaat.

Men krijgt te maken met het hoofdreactie evenwicht: "Propeen - Isopropylsulfaat - Isopropylalcohol". Zelfs in 80% H_2SO_4 is slechts 50% van het geabsorbeerde propeen als het sulfaat aanwezig, bij een propeen/zuurverhouding van 1.

In 70% H_2SO_4 wordt dit 25%

In 35% H_2SO_4 wordt dit 4%.

Schrack en Amick (7) hebben het evenwicht onderzocht waarbij zij uitgingen van IPA dat met H_2SO_4 van verschillende concentraties werd gemengd. Zij vonden:

- 1) Het evenwicht is praktisch niet afhankelijk van de temperatuur voor een gebied van 20 tot 170°C.
- 2) Het evenwicht is weinig afhankelijk van de verhouding propeen/zuur, zolang deze verhouding varieert tussen 0,5 en 1,5 (zie fig. 2).

Zij onderzochten tevens de samenstelling van de eerste afloop, wanneer het evenwicht mengsel wordt gedestilleerd, overeenkomend met een technische destillatie, wanneer continu wordt gewerkt. Voorts onderzochten zij de invloed van de mol. verhouding propeen/zuur en daarnaast voor twee condities de invloed van drukverlaging. Fig. 3 toont aan dat de verkregen hoeveelheid di-isopropylsulfaat maximaal wordt bij een mol. verhouding 0,6 à 0,8 (61,5% H_2SO_4) met een daaruit voortvloeiende rendementsverlaging van de omzetting propeen in isopropylalcohol.

Werkend met H_2SO_4 61,5%, een mol. verhouding propeen/zuur = 1 en bij een directe destillatie van het evenwichtsmengsel, werkt drukverlaging gunstig t.o.v. de gewenste reactieproducten, vergelijk tabel 2 en fig. 4.

¹⁾ % H_2SO_4 wordt opgegeven t.o.v. een propeen vrije basis

²⁾ Vorming van di-isopropylsulfaat is ongewenst, omdat hieruit bij hydratatie grotendeels di-isopropylether wordt gevormd, bovendien is het moeilijk te hydrolyseren.

TABEL II

Destillatieproducten bij destillatie van een
evenwicht mengsel Propeen- H_2SO_4 -isopropylsulfaat

	propeen/ H_2SO_4	druk	IPA	Isopropyl- ether	Water	Onomgezet propeen
46% H_2SO_4	1,05	1 atm	77,9%	2,0%	20,1	
69,5% H_2SO_4	1,06	1 atm	34,8%	41,2	27,0	
69,5% H_2SO_4	1,06	0,35 atm	56,6%	27,0	16,4	
Rendement: molen product/molen propaan $\times 100$						
46% H_2SO_4	1,05	1 atm	95%	2,9		2,1
69,5% H_2SO_4	1,06	1 atm	26,5%	36,8		36,7
69,5% H_2SO_4	1,06	0,35 atm	49,6%	27,9		22,5

Hoewel drukverlaging gunstig werkt bij 69,5% H_2SO_4 en een mol. verhouding 1, blijft het rendement lager dan bij de technisch veel toegepaste concentratie van 46% H_2SO_4 in het te destilleren mengsel. In het laatste geval is het rendement door drukverlaging niet veel te verbeteren.

Men komt tot bepaalde verdunningssystemen waarover tal van patenten en onderzoeken bekend zijn.

De normale procedure is het toepassen van ca 90% H_2SO_4 waarmee het propaan eventueel in aanwezigheid van propaan onder een overdruk van ca 15 atm. in de vloeistofphase wordt gemengd. De reactie heeft daarna al of niet bij verhoogde temperatuur plaats. Het reactiemengsel wordt vervolgens gehydroliseerd door te verdunnen tot een concentratie van 45% H_2SO_4 en het mengsel gedurende 10 min. op 90°C te verwarmen. Bij de destillatie van het mengsel m.b.v. stoom, worden propaan, isopropylalcohol, isopropylaether en eventuele andere producten over de top afgevoerd. Bij het drukaf laten, de hydrolyse en de destillatie van het mengsel/uit de sulfateringsreactor komt een hoeveelheid propaan vrij die ten dele was opgelost, ten dele door reversie van IPA is gevormd; recirculatie hiervan wordt weinig toegepast, daar het gemengd is met een relatief hoog gehalte propaan.

Het H_2SO_4 45% wordt ingedampt tot ca 90% waarna het kan worden gerecirculeerd. Voor de methode van indampen zijn verschillende uitvoeringsvormen bekend waarbij in alle gevallen terdege rekening moet worden gehouden met de sterk corrosieve werking van H_2SO_4 , hetgeen o.a. afhangt van de concentratie.

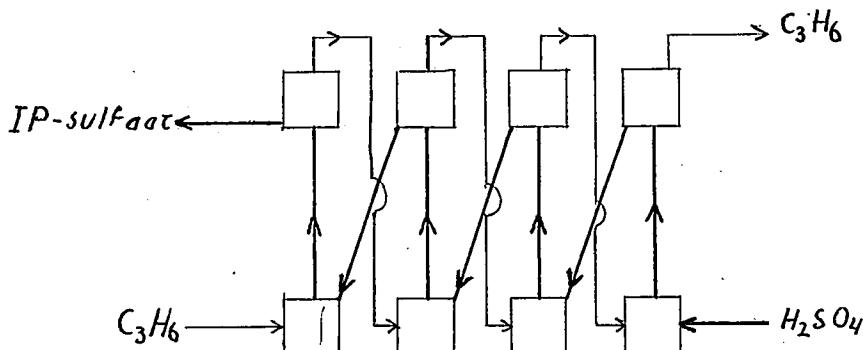
Men onderscheidt het principe van directe indamping met hete vlamgassen (o.a. het bezwaar dat organische producten tot cokes verbranden), naast het principe van indirect opwarmen met stoom. Indien in beide gevallen alle organische bestanddelen niet volledig zijn verwijderd, vormt zich gedurende het concentreren van het H_2SO_4 een hinderlijke teer.

Er zijn pogingen gedaan het H_2SO_4 door HF te vervangen, hetgeen o.a. door Frey werd onderzocht (12). Met BF_3 kan het proces worden verbeterd, doch naar onze mening blijft deze methode voor dit proces meer van theoretische betekenis. In een patent (13) worden cijfers gegeven waaruit een zeer laag rendement blijkt (ca 50%) van de reactie propeen $\rightarrow$ IPA. Indien men daarbij bedenkt, dat met werken met HF minstens evenveel moeilijkheden zullen worden ondervonden als met H_2SO_4 , doch dat de gevaren voor de gezondheid aanmerkelijk toenemen, dan lijkt dit proces verre van aantrekkelijk.

Wat betreft de literatuur over dit gedeelte van het proces wordt het volgende vermeld:

In een patent van de Stand. Oil Co. (14) wordt een werkwijze toegepast waarbij het sulfateringsmengsel tot $20^\circ C$ gekoeld wordt om pas daarna de druk af te laten van 20 naar 1 atm. Hierbij komt het fysieke opgeloste propaan en propeen vrij, dat afgevoerd wordt. De hydrolyse vindt daarna plaats beneden $30^\circ C$ waarna op normale wijze wordt gedestilleerd. Het gas dat nog vrij komt, bestaat nu voornamelijk uit door reversie van IPA gevormd propeen, dat nu voldoende zuiverheid bezit voor recirculatie. De methode ontgaat het hinderlijk schuimen dat bij drukaf-laten en hydrolyse bij hoge temperatuur veelal optreedt.

Usine de Mellé (15) heeft een werkwijze ontwikkeld, waarbij de sulfatering in 4 trappen verloopt. Onderin een kolom gevuld met H_2SO_4 wordt propeen gepompt, waarbij een emulsie ontstaat met daarbij een gaslift, welke het H_2SO_4 omhoog voert. Vanuit een hoog gelegen afscheider stroomt het isopropylsulfaathoudende H_2SO_4 naar een voorgaande kolom waar het met vers propeen in aanraking komt, het propeen stroomt naar een volgende kolom waar het met vers H_2SO_4 in aanraking komt (zie schets).



Een fabriek van Rheinpreussen (9) sulfateerde ladingsgewijs met 75% H₂SO₄ in ketels met roerwerk bij 60°C, 20 atm. en een propeen/H₂SO₄ verhouding 2:3. Er werd een gezamenlijke C₃+C₄ fractie verwerkt van het Fischer Tropsch proces. Hydrolyse vond plaats door verdunning tot 30% H₂SO₄ bij zo laag mogelijke temperatuur. Het concentreren van het H₂SO₄ geschiedde in 2 trappen respectievelijk tot 60% en 75% H₂SO₄. Ondanks dat met een indirecte stoomverhitting onder 0,1 atm. absoluut werd ingedampt, wat relatief weinig vervuiling van het H₂SO₄ geeft, werd toch continu 10% van het doorgezette H₂SO₄ ververst.

Standard Oil Development heeft een werkwijze gepatenteerd, waarbij herconcentratie van het H₂SO₄ wordt vermeden.

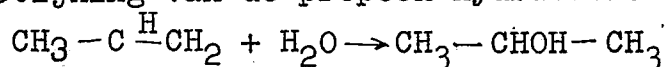
Propeen wordt geabsorbeerd in 65-68% H₂SO₄ tot een concentratie van 0,9 tot 1,3 molen propeen per mol. H₂SO₄ waarbij zich het evenwicht instelt: "propeen-iso-propylsulfaat-isopropylalcohol". Vervolgens wordt het isopropylalcohol uit het mengsel afgedestilleerd bij een druk kleiner dan 1 atm. waarbij propeen of een inert gas door de vloeistof borrelt. Slechts 5 à 10 gew. % van het geabsorbeerde propeen wordt in de vorm van IPA uit de vloeistof op deze wijze verwijderd. Er wordt zoveel water toegevoegd in de vorm van stoom als verbruikt is voor de vorming van IPA (isopropylether), zodat de H₂SO₄ concentratie 65 à 68% blijft. Dit zuur wordt in de absorbtietoren gecirculeerd.

De dampen uit de destillatiekolom worden gewassen met verdund NaOH om sporen zuren te verwijderen, waarna via condensatie ruwe IPA wordt verkregen. De niet gecondenseerde dampen worden met water gewassen om sporen IPA te verwijderen. Het propeen dat in deze dampen is achtergebleven, wordt afgevoerd of gerecirculeerd in de absorbtietoren of gebruikt als stripgas in de destillatiekolom (23). Het schema is weergegeven in fig. 5.

Directe hydratatie van propeen met stoom in de gasphase.^{x)}

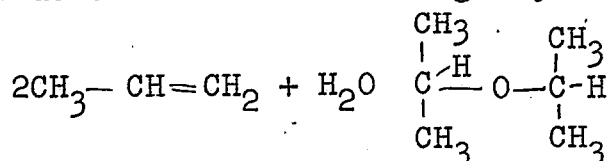
Daar bij de hydratatie van propeen met H₂SO₄ veel moeilijkheden worden ondervonden zoals corrosie, polymerisatie, vervuiling, verlies en herconcentratie van H₂SO₄ zijn er voortdurende onderzoeken gedaan over een directe hydratatie met stoom. Tot 1951 werd het nog nergens toegepast, doch toen nam de I.C.I. de eerste fabriek in bedrijf waar propeen met stoom werd gehydrateerd (16). Ook Shell Chem. Corp. heeft thans een analoge technische toepassing; zij hydrateren etheen met stoom tot ethanol (6).

Vergelijking van de propeen hydratatie:

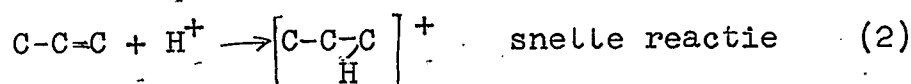


x) Deze methode wordt voor het ontwerp toegepast.

Naast deze reactie is ook mogelijk:



Het waarschijnlijke reactie mechanisme is als volgt (17):



Een H^+ -proton wordt aan de pi-electronen van de $\text{C}=\text{C}$ binding gebonden en heeft daarbij een voorkeur voor het buitenste C-atoom door de elektronen afstotende werking der CH_3 -groep. Reactie 3 controleert de snelheid en geeft een isomerisatie van het carbomium-ion. Het proton wordt covalent aan het rechter C-atoom gebonden, waarbij gelijktijdig het middelste C-atoom een plus lading krijgt, welke door OH wordt bezet. Het mechanisme verklaart de zuurkatalyse. Men heeft gevonden dat de reactie waarschijnlijk in de dampfase plaatsvindt (18).

Lage temperatuur, hoge druk en een hoge mol. verhouding H_2O /propeen bevorderen het evenwicht naar rechts (zie evenwichtsbeschouwing in volgende paragraaf). Er zijn uitgebreide onderzoeken verricht naar een goede katalysator.

De katalysator

Leu W₂O₅

Runge (19) onderzocht ca 120 mogelijke katalysatoren, zoals Al_2O_3 , V_2O_5 , ZnO , CdO , waarbij W_2O_5 als promotor het best voldeed. Deze katalysator behield een goede en selectieve activiteit gedurende meer dan 100 uur. Voorts bleek fosforzuur op een drager ook redelijk te voldoen. Met W_2O_5 werd een conversie bereikt van 8,8% met een rendement van 94% propeen $\rightarrow$ IPA.

Daar de reactie door aanwezigheid van water wordt begunstigd, werkt men met een overmaat H_2O , dat als vloeistof over de katalysator sijpelt. Het bleek echter dat de katalysator pillen gingen zwellen, hetgeen de pakking en het katalyserend vermogen niet ten goede kwam. Er wordt een resultaat vermeld van 1000 werkuren onder een constante conversie van 8,8%, waarschijnlijk in een glazen apparatuur. In een technische uitvoering dient men te bedenken dat het ijzer van de apparatuur cokesvorming katalyseert (vooral boven 400°C).

Daar W_2O_5 een hoge kostprijs heeft, heeft men gezocht naar goedkopere en eventueel betere katalysatoren. Men is beperkt in de keuze, daar corroderende katalysatoren bij de vereiste hoge drukken groot gevaar opleveren. Men heeft gevonden dat korrels van 10% Al_2O_3 90% SiO_2 redelijk voldoen, doch ongewenste nevenreacties komen te veel naar voren (polymeren, ethers, cokes). Als verbetering past men een voorbehandeling met stoom toe onder reactie condities, doch zonder ~~CH~~. Hiermee schijnt het heftig actief oppervlak tot 10% te worden gereduceerd waarbij de rest activiteit voornl. op IPA blijft gericht. Er wordt tevens een langere levensduur geclaimd (20), hetgeen aanvaardbaar is als men bedenkt, dat met een verminderde cokesvorming de levensduur van een katalysator wordt verlengd. *Wolfram*

Als katalysator wordt recent nog genoemd in een Octrooi-aanvraag dd 15 Januari 1955 (21): Een mengsel van 95% TiO_2 + 5% Fe_2O_3 (gew.%). Dit mengsel wordt eventueel met 2% grafiet tot pillen gebriketteerd. Er wordt gewerkt met reactietijden van 4 uur, conversies worden niet vermeld.

Vervaardiging van de W_2O_5 katalysator zoals in het navolgende ontwerp wordt toegepast

De vervaardiging geschiedt volgens een patent van de I.C.I. (22); WO_3 wordt neergeslagen vanuit een ammonium-wolframfaat oplossing, tesamen met 0,01 à 10% TiO_2 . Na drogen wordt gebriketteerd met een druk van tenminste 8 tot 10 ton per cm^2 . Bij lagere persdrukken werden essentieel slechtere resultaten verkregen. Voor gebruik worden de pillen gereduceerd onder reactiecondities, bij voorkeur met ethylalcohol (1,1 liter per liter kat.). De pillen hebben een afmeting van $3/16" \times 3/16"$. De drukvastheid van deze pillen is na 300 bedrijfsuren gezakt met 50%.

Wat betreft de uitvoering van de directe hydratatie worden in de literatuur een aantal werkwijzen aangegeven, welke onderling weinig verschillen.

Socony Vacuum (20) gaat uit van 90% propeen, dat via destillatie uit een propaan/propeen fractie is verkregen. Zij ondervonden dat tegenstroom van water en propeen gunstig was en dat een voortdurende bevochtigde katalysator van 90% SiO_2 , 10% Al_2O_3 ca 10% conversie leverde. Hoe meer water des te selectiever was de reactie, doch ook des te groter massastroom was door de reactor te leiden. Hun temperatuur was $220^\circ C$; de druk (hoe hoger hoe beter) tot 220 atm.

De I.C.I. geeft in 1952 een werkwijze (36) waaruit blijkt dat tegenstroom water/propeen de conversie verhoogt van 8 tot 16%. De water/propeen verhouding was 10:1; er wordt speciaal vermeld dat de katalysator niet overspoeld mag worden met te veel water. In April 1950 werd nog vermeld (37) dat het propeen gasvormig afgevoerd diende te

worden, daar anders te veel IPA in het propeen oploste.

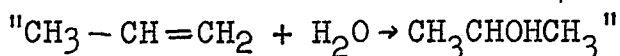
Volgens een Fiat rapport (33) werd de hydratatie in Ludwigshaven verricht bij 200 atm, en 220°C. Er was een fabriek in ontwerp voor 40 ton IPA/maand. Met 20% W₂O₅ en 5% ZnO op een SiO₂ drager als katalysator werd 10% conversie verkregen met 95% rendement. De levensduur van de katalysator was 6 weken. Volgens afnemende activiteit waren nog onderzocht Mo₂O₅, V₂O₅ en Al₂O₃ als katalysator, waarbij ZnO en CdO als promotors, naar voren kwamen, vooral ter verlenging van de levensduur. Zij werkten met gelijkstroom H₂O/C₃H₆ en een verhouding H₂O/C₃H₆ = 10:1, waarbij 0,8 kg IPA/ltr. kat/dag geproduceerd kon worden. Dit zou overeenkomen met 36 m³ reactieruimte voor de productie van 1 ton aceton/uur.

Voor het ontwerp is deze methode dan ook niet toegepast, doch er is uitgegaan van een I.C.I. Patent (31) waaraan de volgende gegevens worden ontleend: W₂O₅ als katalysator, water en gasvormig propeen in tegenstroom door een reactor bij 270°C; 250 atm, 3 liter reagerende stoffen per liter katalysator ruimte/h doorgevoerd. IPA productie per liter katalysator ruimte 0,2 kg, hetgeen voor een uiteindelijke productie van 1 ton/h aceton betekent 6 m³ katalysator.

wasch-lyf vloeistof

Evenwichtsbeschouwing van de hydratatiereactie

Het evenwicht van de reactie:



Volgens de literatuur (19) geldt voor het evenwicht:

$$K_p = \frac{p_{\text{IPA}}}{p_{\text{propeen}} \times p_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\log K_p = \frac{1890}{T} - 5,697$$

In fig. 5 is K_p grafisch als functie van de temperatuur afgebeeld, waaruit blijkt dat een hoge temperatuur ongunstig is voor de ligging van het evenwicht. Werken bij lage temperatuur heeft echter het bezwaar dat de reactiesnelheid te gering is.

Hoge druk heeft een gunstige invloed, daar hiermee de reactie naar rechts wordt gedreven. In fig. 6 is de theoretische conversie als functie van de druk (bij 200°C) grafisch weergegeven.

kan berekend?

Volgens het patent van de I.C.I. (31) kan ca 40% conversie worden verkregen bij 250 ata en 290°C onder toepassing van W_{2O5} als katalysator en zuiver propeen als uitgangspunt. De reactietijd bedraagt echter ca 50 min., zodat een aanzienlijke reactieruimte vereist is.

Hoewel het aanvankelijk de bedoeling was een mengsel van 30% propeen en 70% propaan te verwerken, is hiervan afgezien, daar een kleinere partiaalspanning van het propeen de ligging van het evenwicht niet alleen ongunstig beïnvloedt (zie fig. 6), doch ook een lagere reactiesnelheid geeft zoals volgt uit de formule:

$$\frac{dc}{dt} = K(A - x) \times B$$

c = concentratie van isopropylalcohol

A = begin concentratie van propeen

B = begin concentratie van water (omdat met overmaat vloeibaar water wordt gebruikt, constant)

x = de omgezette hoeveelheid propeen na tijd t.

Met 30% propeen zou de reactie ruimte dus enkele malen groter moeten worden, hetgeen voor de hogedruk apparatuur een groot bezwaar vormt.

Het is dus vrijwel noodzakelijk 100% propeen te gebruiken, waartoe het propaan/propeen mengsel, zoals dat op olie-raffinaderijen beschikbaar is, door destillatie gescheiden moet worden.

Ad 3

Het zuiveren van ruw verkregen Isopropylalcohol

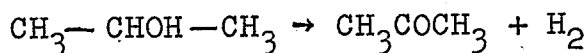
Bij beide bereidingswijzen van IPA, hetzij in b.v. H_2SO_4 , hetzij via een directe hydratatie, dient de ruw verkregen IPA te worden gezuiverd en veelal geconcentreerd. Indien de alcohol m.b.v. H_2SO_4 is verkregen, wordt de waterige oplossing met loog behandeld ter verwijdering van de zuurresten. De daarna volgende destillatie geschiedt dikwijls in twee trappen, daar wij een mengsel hebben van hoog kokende polymeren, water, IPA en laag kokende ethers (di-isopropylether). In de eerste destillatiekolom worden de laag kokende ethers tesamen met wat water en alcohol over de top verwijderd. Daar de ether onoplosbaar is in water, kan de waterige alcohol gemakkelijk worden teruggewonnen, welke daarna naar de voeding van de destillatiekolom wordt geretourneerd. De ether kan als zodanig worden gewonnen.

Het bodemproduct van de 1e scheidingskolom bestaat uit alcohol, water en polymeren. In de 2e kolom wordt over de top een azeotropisch mengsel van IPA en water gewonnen (87% IPA 80° kookpunt), terwijl de overmaat water en eventuele zwaardere bestanddelen via de bodem worden afgevoerd.

Voor een 100% IPA bereiding zou nog een derde destillatie moeten volgen om IPA uit z'n azeotroop te winnen. Dit kan geschieden o.a. door toevoeging van benzeen of di-isopropylether. Deze vormen met IPA en H_2O een ternaire azeotroop, welke als lichtst kokend bestanddeel het water over de top afvoert, waarna IPA en het resterende benzeen of di-ether onderling verder zijn te onderscheiden.

Men heeft gevonden dat sterk onverzadigde producten in de propeenvoeding zoals butadieen, methylacetyleen enz. veelal de oorzaak zijn van geur verontreinigingen van de IPA. Wenst men dus een zeer zuiver product, dan dienen deze vooraf te worden verwijderd.

Ad 4. De hydrogenering van Isopropylalcohol tot aceton



Het is een endotherme reactie welke bij verhoogde temperatuur naar rechts verloopt. Bij 144°C bedraagt de theoretische conversie 34% (38) welke bij 218°C is gestegen tot 79%. De moeilijkheid van de reactie wordt dan ook niet gevonden in de ligging van het evenwicht (bij + 325°C 98%), doch in de trage reactiesnelheid. Er zijn vele katalysatoren beproefd zoals koper, messing, brons, metaaloxyside en meerdere. De aangegeven temperatuur varieert daarmee tussen 250 en 600°C, waarbij soms onder druk, soms onder vacuüm wordt gewerkt. Men vond dat moeilijk reduceerbare metaaloxysiden, zoals Al_2O_3 , behalve de-
 x) hydrogenierend werken^x (39) d.w.z. propaan terugvormden. Hiertegen werd b.v. weer MgO als selectiviteitspromotor genoemd. Behalve de activiteit en selectiviteit van de katalysator speelt ook de te bereiken levensduur een belangrijke rol. De technisch veel toegepaste koper-zink alliage heeft het nadeel van een vrij hoge reactietemperatuur en een korte levensduur (41). Hij is echter mechanisch sterk en eenvoudig te regenereren.

Ook door toevoegen van extra stoom heeft men getracht de levensduur van de katalysator te verlengen. Hiermee wordt theoretisch de dehydratatie tegengegaan.

Volgens andere werkwijzen wordt een klein percentage zuurstof aan het reactiemengsel meegedoseerd, waarmee niet alleen de reactie ~~autotherm~~ kan worden, maar tevens de H_2 rechts van het evenwicht onttrokken. Het nadeel is dat de reactie niet altijd gedefinieerd is, waardoor slechte opbrengsten worden verkregen.

Enkele werkwijzen volgens patenten zijn als volgt:

Celanese Corp. of Am. (42) dehydrogeneert over gefluidiseerd Al_2O_3 , waarop CuO en Cr_2O_3 is neergeslagen. Ze werken onder extra stoom-en O_2 -dosering; 1 tot 20 sec. reactietijd; 360°C en 1 atm.

Het lijkt echter of meer de werkwijze is gepatenteerd, dan een reële verbetering van het aceton proces, want per keer wordt 44% IPA geconverteerd, slechts met 90% rendement, waarbij de katalysator reeds na 200 hrs in activiteit gaat verminderen. Regeneratie van de katalysator kan tijdens bedrijf echter continu geschieden.

Stand. Oil Dev. Co (41) gebruikt MgO en ZnO als katalysator; 400°C; 1,5 à 3 liter vloeibaar reactiemengsel per liter katalysator ruimte; 3-6 maanden levensduur van de katalysator.

Interessant is de werkwijze van Rheinpreussen gepubliceerd in een Bios rapport (9). 60 kg/h IPA wordt door een pijpenbundel van 130 5/8" pijpen geleid, welke door sterk recirculerende rookgassen worden verhit. Het temperatuur verval van de rookgassen is ca 5°C, waarbij het maximum

x) ook dehydraterend.

temperatuur verschil tussen rookgas en reactiemengsel niet meer dan 20°C bedraagt.

De katalysatorvulling bestaat uit 2-4 mm puimsteenkorrels, welke in Zn-acetaat zijn gedrenkt (7% w. ZnO t.o.v. puimsteen). Elke pijp is voorzien van een restrictie waarover het reactiegas kritisch expandeert, waarmee een gelijkmatige verdeling wordt verkregen. Reactietemperatuur 380°C; conversie 98%; levensduur van de katalysator 10 dagen. In fig. 1 is een schets gegeven van het in dit rapport genoemde aceton fornuis.

Voor het fabrieksontwerp is een werkwijze gekozen van een ICI Patent (43), waarin een azeotropisch IPA-water mengsel over een koperoxyde-zinkoxyde katalysator wordt gedehydrogeneerd. Temperatuur 390°C, 2,5 ltr. reactievloeistof/ltr. kat. h; 95 à 100% conversie, 95 à 98% rendement, 1700 uur levensduur van de katalysator. *of verdwenen*
Essentieel voor het patent is de toevoeging van 0,1 à 0,2% Na₂O aan de katalysator waarmee het rendement verbetert, zonder vermindering van de levensduur van de katalysator. Met 0,009% Na₂O wordt slechts 93% rendement verkregen, met 0,5% Na₂O vermindert de activiteit van de katalysator. De gekozen reactor wordt beschreven in het fabrieksontwerp.

Als toevoeging moet vermeld worden dat tijdens bedrijf het ijzer van de reactiepijpen de cokesvorming katalyseert. Als remedie hiertegen worden de pijpen vooraf soms met H₂S behandeld, waarmee een sulfide laagje ontstaat, dat het effect minder vertoont. Ook tijdens bedrijf wordt soms 0,005% S" geïnjecteerd (44).

grond aceton

• Ad 4. en 5 Het zuiveren van de ruwe Aceton

Wat betreft het zuiveren van de aceton ondervindt men weinig moeilijkheden. De voeding naar de destillatiekolom bestaat uit water, aceton, ongeconverteerd IPA en soms sporen mesityloxyde en andere condensatie producten van aceton. Over het ternaire systeem aceton-IPA-water zijn vrijwel geen gegevens gepubliceerd. Practisch kan men echter aannemen dat het aceton, dat onder atmosferische omstandigheden geen azeotropisch mengsel met water vormt (wel bij hogere druk), zuiver over de top komt. Het water en IPA worden via de bodem afgevoerd, waarbij het IPA in de IPA-destillatie is terug te winnen. Hierbij vraagt het verwerken van overmaat water weinig energie, daar het water practisch onverdampst naar de ketel wordt afgevoerd. De IPA welke via de top wordt gewonnen, vereist echter nogal wat verdampingswarmte, te meer daar het IPA gepaard gaat met 13% water tot z'n azeetroop.

*Geef kost
en herhaal!*

Het fabrieksschema

Voor het ontwerp is de productie methode gekozen, waarbij isopropylalcohol uit propheen wordt verkregen, waarna de isopropylalcohol door dehydrogenering in aceton wordt omgezet.

Deze methode is gekozen, omdat productie methoden met hout als grondstof, via een vergisting of uit acetyleen alle zijn verouderd of oneconomisch zijn (productie uit acetyleen vond alleen in oorlogstijd in Duitsland plaats).

Bij de productie via een partiële oxydatie van aardgas of andere koolwaterstoffen, vormt aceton maar één de reactie producten, zodat dit geen speciale aceton fabricage is.

Productie van aceton via cumeen-hydroperoxyde valt meer onder de phenolbereiding en de ervaring zal moeten leren in hoeverre deze gezamenlijke productie methode van phenol en aceton economisch aantrekkelijk is.

De uitwerking van de gekozen methode is gebaseerd op een uitsluitende productie van 5000 ton aceton/jaar, zonder b.v. een overproductie van isopropylalcohol.

Als methode voor de hydratatie van propheen is een directe hydratatie van propheen met stoom gekozen. Aanvankelijk werd de keus geleid door het feit dat dit een moderne methode was, doch naarmate het ontwerp een vastere vorm kreeg, bleek dat ook bij deze methode een aantal moeilijkheden naar voren komen.

De reactiesnelheid blijkt nl. een beperkende factor, ook al wordt de reactie onder sterk verhoogde druk uitgevoerd en wordt een katalysator toegepast. Als katalysator is W_2O_5 gekozen. Dit voldoet technisch waarschijnlijk het best. Volgens de literatuur wordt echter nog niet een voldoende reactiesnelheid bereikt om uit te kunnen gaan van de ruw voorhanden zijnde propaan/propheen fractie waarin 30-50% propheen. Voor de uitvoering van de directe hydratatie blijkt men dus aangewezen op 95 à 100% propheen, hetgeen een destillatie vereist waarin het propheen van propaan wordt gescheiden. Dit vormt een grote onkostenpost op de productiekosten. De apparatuur zal waarschijnlijk opwegen tegen de apparatuur welke voor de hydratatie met H_2SO_4 is vereist, waarbij men in ons geval dan af kan zien van een kostbare en moeilijk te bedrijven herconcentratie fabriek voor het zwavelzuur. Nadat het schema gereed was, is het onze overtuiging dat voor een productie van 5000 ton/jaar aceton, waarbij geen andere producten gewenst zijn, de werkwijze met een H.D. apparatuur verantwoord is. Wenst men echter ook een grote hoeveelheid IPA als zodanig te produceren, dan zal de H.D. apparatuur te omvangrijk worden en dan zal de werkwijze m.b.v. H_2SO_4 meer aantrekkelijk worden, omdat dan een grote waarschijnlijk in duplo uitgevoerde H_2SO_4 concentratie fabriek vereist is, welke relatief minder onderhoud vereist en minder moeilijkheden geeft dan een kleine fabriek.

De zuivering van ruw verkregen Isopropylalcohol

Omdat in het ontwerp een voor destillatie van propaan/propeen wordt toegepast waarmee betrekkelijk zuiver propaan wordt verkregen en omdat de isopropylalcohol azeotroop slechts een tussenproduct vormt voor de acetonbereiding, is volstaan met één destillatiekolom.

Conversie Isopropylalcohol tot aceton

Voor dit gedeelte is een keuze gedaan uit de vele werkmethode welke in de literatuur worden vermeld en welke op papier elkaar niet veel ontlopen. De gekozen katalysator is een mengsel van CuO en ZnO waarin 0,2% Na_2O . De IPA azeotroop wordt over de katalysator gevoerd welke is opgesteld in 3" reactiebuizen. De buizen bevinden zich in een verticaal Petro Chem Iso Flow fornuis, dat als complete eenheid aan de industrie wordt aangeboden. Ter vermindering dat het ijzer van de reactiepijpen cokesvorming katalyseert, worden de pijpen vooraf met H_2S behandeld. De reactiedruk is 1 tot 2 at gekozen om ongewenste diffusie van lucht of andere stoffen in de diverse apparatuur te voorkomen.

Zuivering van ruwe aceton

Voor de zuivering van de ruwe aceton wordt één destillatiekolom toegepast waarmee een voldoende zuiverheid wordt verkregen. Voor speciale eisen t.o.v. zuiverheid e.d. zal een nabehandeling met loog en/of KMnO_4 vereist zijn met eventueel een tweede destillatie.

Toelichting van het fabrieksschema:

Een mengsel van 30% propeen en 70% propaan wordt in vloeistof fase naar de destillatiekolom C_1 gepompt met pomp P_1 . Daar een deel van het zuivere propeen, dat in de hydratatiereactor niet wordt gebruikt in de voeding van C_1 wordt gerecirculeerd, heeft de voeding een uiteindelijke concentratie van 38% propeen. In fig. 7 is voor propeen/ propaan het damp- vloeistof-samenstellings diagram gegeven, waaruit een minimale terugvloeiverhouding $R_{\min} = 19$ wordt gevonden. Met een gekozen terugvloeiverhouding $R = 38$ en met 80 theoretische schotel wordt de kolom 51 m. hoog, $D = 1000$ mm. Via de ketel loopt af 98% propaan; 2% propeen; het over de top aflopende propeen is 99% zuiver en wordt opgeslagen in tank V_1 . Het volume van V_1 is 6 m^3 , overeenkomend met een propeenproductie van één dag. Omdat het propeen instroomt met 54°C is een koelspiraal aanwezig, welke de temperatuur terugbrengt tot 25°C .

Vanuit deze tank wordt het propeen in vloeistof vorm m.b.w. pomp P_2 naar een met olie of gas gestookt fornuis F_1 verpompt. Hierin wordt het onder een druk van 250 atm. verdampt en oververhit tot 270°C , waarna het gasvormige propeen onder in de drukreactor R_1 wordt geleid.

Het propeen stijgt hierin op, in tegenstroom met het water, dat over een aantal klokjesschotels naar beneden stroomt, gescheiden van de katalysatorbedden. Door deze werkwijze wordt bereikt dat in het reactiemengsel de partiaal spanning van de waterdamp steeds maximaal is (60 atm.), terwijl de W_2O_5 katalysator niet blootstaat aan de spoelende werking van water, hetgeen zeer nadelig is. (voor de berekening van deze reactor zie bijlage 1).

Bovenin de reactor wordt vloeibaar water gepompt, dat in een warmtewisselaar W_4 en een fornuis F_2 op ca. 265°C is gebracht. Het water doorloopt achtereenvolgens alle schotels waarbij steeds een klein gedeelte verdampt en reageert. De gevormde alcohol wordt op de schotels uit het reactiemengsel gewaassen, hetgeen gunstig is voor het evenwicht.

Daar slechts 40% van het propeen reageert, ontwijkt bovenuit de reactor een gasmengsel bestaande uit propeen, waterdamp en propaan.

Dit kan slechts ten dele worden gerecirculeerd, omdat anders het inerte propaan zich in de reactor zou gaan ophopen.

Bij toepassing van 75% recirculatie bevat het uittredende propeengas 4,0% propaan: Het propeengas onderin de reactor 2,2%. De gemiddelde concentratie van het propaan over de reactor wordt daarmee 3,1%.

Het aflopende vloeibare reactiemengsel bevat 8% I.P.A.

In W_4 wordt het gekoeld tot 50°C , vervolgens wordt het ontspannen tot 7 ata, waarbij het onder druk opgeloste propeen wordt afgescheiden in V_3 . Onder deze condities kan de oplosbaarheid van propeen in water worden verwaarloosd (26).

De aflopende vloeistof gaat naar destillatiekolom C_2 .

Het uit de top van de reactor tredende gasmengsel van propeen, propaan en stoom, dat niet gerecirculeerd wordt (25%), wordt in warmtewisselaar W_3 zodanig gekoeld, dat na expansie van 250 tot 7 atm. de temperatuur 70°C bedraagt, waarbij de waterdamp condenseert, welke wordt afgescheiden in vloeistof afscheider V_2 . Het gas uit V_2 (97% propeen; 3% propaan) wordt samen met het gas uit V_3 door pomp P_3 naar de propeendestillatiekolom C_1 gevoerd.

In de destillatiekolom C_2 vindt scheiding plaats van het IPA- watermengsel in een azeotropisch mengsel van IPA en water (87% IPA), en water. De temperatuur is 100 tot 87°C , de druk 1 atm., de terugvloeiverhouding $R=4$. De kolom heeft 8, theoretische schotels, is 6 m. hoog, $D=90$ cm.

De condensatiewarmte, die in koeler W_5 vrijkomt bij 87°C wordt uitgewisseld met ketelproduct van de propaendestillatie, dat bij 60°C verdampt. Hierdoor worden 1500 Mkal/h bespaard; de extrapomp voor deze warmte uitwisseling vereist 5 PK = 3115 kcal/h. (P_6)

Het azeotropische IPA- H_2O mengsel behoeft niet verder gescheiden te worden daar het als zodanig tot aceton verwerkt kan worden.

Het ketelproduct, (water; sporen IPA) wordt gerecirculeerd naar reactor R_1 , via het watervoorraadvat V_5 .

Het topproduct (87% IPA; 13% H_2O), wordt opgeslagen in vat V_4 .

Het IPA watermengsel wordt door pomp P_7 verpompt naar warmtewisselaar W_9 , onder gelijktijdig opvoeren van de druk van 1 tot 7 ata., waar het door condenserende ruwe aceton wordt opgewarmd van 20 tot 80°C. Vanuit W_9 stroomt het naar warmtewisselaar W_{10} , waar het verder verwarmd wordt, van 80 tot 150°C, door acetondamp, die hierbij afkoeld van 200 tot 100°C. Vervolgens komt het in verdamper W_7 , waarin het bij 150°C en 7 atm. wordt verdampt d.m.v. stoom van 10 atm.

Deze gecompliceerde methode om vloeibare IPA van 20°C over te voeren in damp van 150°C werd toegepast, omdat het voordelig is de warmte van de gasvormige reactieproducten van 200°C zoveel mogelijk te benutten, en het niet mogelijk is met deze warmte de IPA in één apparaat te verdampen, daar het kpt. van IPA bij 7 atm. 150°C is en het reactiemengsel pas bij 100°C begint te condenseren.

Volgens de toegepaste methode worden 144.000 kcal/h bespaard.

De damp wordt in warmtewisselaar W_8 oververhit van 150 tot 353°C, door de gasvormige producten die uit reactor R_2 stromen en hierbij afkoelen van 400 tot 200°C. (Voor de berekening van W_8 zie bijlage 2).

Warmtebesparing 157.000 kcal/h.

Na deze verdamping en oververhitting stroomt het gasmengsel naar reactiefornuis R_2 .

De dehydrogenering van de IPA vindt plaats, zoals beschreven in een patent (30), bij 400°C over een katalysator. Het vereiste reactievolume wordt met een specifieke doorvoersnelheid 2,5 l. reactiemengsel/l. reactievolume/h.

$$\frac{1350}{0,823 \times 2,5} = 656 \text{ liter}$$

R_2 is een Petro. Chem. fornuis met 18 parallel geschakelde reactiepijpen. Het reactiemengsel doorloopt de reactiepijpen van onder naar boven. Het onderste gedeelte van de pijpen is afgeschermd om de te hevige straling van de vlam te vermijden; hierdoor zou plaatselijk de temperatuur in de pijpen te hoog kunnen worden, waardoor zich ook op de katalysator zou gaan afzetten., hetgeen de levensduur sterk reduceert.

25% van iedere pijp dient om het gasmengsel dat bij 343°C in de reactor komt te verhitten tot 400°C . De middellijn van de pijpen is 73 mm. de lengte van de pijpen wordt:

$$\frac{5 \times 656 \times 10^{-3}}{4 \times 18 \times \frac{\pi}{4} \times 73^2 \times 10^{-6}} = 10,9 \text{ m.}$$

Om een gelijkmatige verdeling over de 18 pijpen te verkrijgen worden stuwplaatjes gebruikt, waarover kritische expansie van 6 tot 3 atm. optreedt.

Na het doorlopen van de reactiepijpen wordt het reactiemengsel gekoeld in W_8 van 400 tot 200°C ; in W_{10} van 200 tot 100°C ; en ten dele gecondenseerd in W_9 .

Hierna doorstroomt het mengsel de condensor W_6 , waarin de gevormde aceton de niet omgezette IPA en het water condenseren, terwijl de H_2 in gasvorm blijft. Deze wordt in gasafscheider V_6 afgescheiden.

De ontwikkende H_2 wordt in absorptietoren C_4 van resten dampvormige aceton gewassen met 100 l/h water. Het verlies van aceton uit deze toren wordt dan $0,3 \text{ kg/h}$. Het waswater wordt bij de reactievloeistof gevoegd. Het zo ontstane mengsel bestaat uit 1078 kg/h aceton, $58,7 \text{ kg/h}$ IPA, 275 kg/h H_2O .

Dit mengsel wordt gedestilleerd in destillatiekolom C_3 , bij een druk van 1 atm. en een temperatuur van $56,5$ tot 100°C . Daar er geen gegevens bekend zijn over het ternaire systeem aceton- IPA- water en daar het kookpunt van IPA ($82,4^{\circ}\text{C}$) dicht bij het kookpunt van water, dan het kookpunt van aceton ($56,5^{\circ}\text{C}$) ligt, is de kolom berekend alsof de IPA zich als water gedraagt.

De terugvloeiverhouding wordt gesteld op $R=4$.

Het aantal theoretische schotels is 15; de hoogte van de kolom is 11 m. ; $D=69 \text{ cm.}$

Het topproduct bestaat uit 1078 kg/h $99,5\%$ aceton.

Het bodemproduct uit $333,7 \text{ kg/h}$ water - IPA - aceton - mengsel, waarin $5,4 \text{ kg/h}$ aceton. Het kan gerecirculeerd worden naar de IPA- destillatie-eenheid.

Gegevens over toegepaste apparatuur.Destillatie kolommen.

	<u>propeen/ propan destillatie</u>	<u>IPA/H₂O destillatie</u>	<u>Aceton/H₂O destillatie</u>
Kolom	C ₁	C ₂	C ₃
Refluxverhouding	38	4	4
Aantal theoretische schotels	80	8	15
Middellijn (mm)	1000	700	600
Hoogte (m)	51	6,75	11
Warmte met stoom aan ketel			
toegevoerd (kcal/h)	3×10^6	2×10^6	$1,5 \times 10^6$
Stoomverbruik (t/h)	6,3	4,2	3
Warmte aan voeding			
toegevoerd kcal/h	66.630	--	--
Stoomverbruik (t/h)	0,15	66	--
Afvoer condenswarmte kcal/h	$4,5 \times 10^6$	$1,48 \times 10^6$	$1,33 \times 10^6$
Water (m ³ /h)	150	afgevoerd naar ketel van C ₁ .	38

Diversen

Koeling voorraadvat V₁ 6 m³/h water.

FornuizenFunctieOlieverbruik

F ₁	verdampt en overver- hit propaan 1212 kg/h	30 kg/h
F ₂	verhit water 14,400 kg/h 255-270°C	35 kg/h
F ₃	dehydrogeneringsreactor IPA Aceton	<u>48 kg/h</u>
	totaal:	113 kg/h

Pompen.

	<u>Functie</u>	<u>Drukopvoer</u>	<u>Vermogen</u>
P ₁	verpompt C ₃ H ₆ /C ₃ H ₈ (L) naar C ₁	15- 23 atm.	4 PK
P ₂	verpompt C ₃ H ₆ (L)	17- 250 atm.	35 PK
P ₃	comprimeert recirkule- rend propeengas	7 - 23 atm.	20 PK
P ₄	recirkulatiepomp van kolom C ₁	2 atm.	5 PK
P ₅	brandstofpomp fornuizen F ₁ F ₂ F ₃	30 atm.	0,5 PK
P ₆	recirkulatiepomp reactor R ₁	2 atm.	1 PK
P ₇	toevoer IPA naar reactor R ₂	1- 6 atm.	1 PK
		totaal:	66,5 PK
P ₈	circulatiepomp condensor IPA-dest.	2 atm.	5 PK
P ₉	pomp water naar R ₁	1-250 atm.	21 PK
P ₁₀	circulatiepomp condensor C ₁	2 atm.	6 PK
		totaal:	98,5 PK

Warmtewisselaars:

	<u>Uitgewisselde warmte Mkal.</u>	<u>Functie</u>	<u>Stoom verbruik</u>	<u>Koelwater verbruik</u>
W ₁	4500	condensor C ₃ H ₆ destillatie	--	150 m ³ /h
W ₂	67	voeding voorwarmer propeen destillatie	0,15 t/h	--
W ₃	40	koeler gasmengsel uit R ₁	--	1,6 m ³ /h
W ₄	3500	wisselt warmte uit van in te voeren water met afgevoerd 8% IPA uit R ₁	--	--
W ₅	3000	ketel van kolom C ₁	6,0 t/h	--
W _{5a}	1480	wisselt warmte uit tussen condenserende IPA en ko- kend propeen	--	--
W ₆	310	koelercondensor v. aceton	--	12,5 m ³ /h
W ₇	284	verdamer IPA azeetroop	0,6 t/h	--
W ₈	157,5	IPA damp opgewarmd van 150-230°C. Acetondamp afgekoeld van 400 - 200°C	--	--
W ₉	66	IPA (L) verwarmd van 20-80°C door condenserende azeetroop van 200-100°C	--	--
W ₁₀	78	IPA (L) verwarmd van 80 - 150°C. Acetondamp afgekoeld van 200 - 100°C	--	--
W ₁₁	1350	condensor aceton destillatie	--	38 m ³ /h
W ₁₂	1500	Ketelaceton destillatie	3 t/h	--

De kosten

Er is van afgezien de totale productiekosten te schatten, omdat daartoe te veel gegevens ontbreken.

Het is echter wel bekend hoeveel directe energie en grondstoffen voor de productie van 1 ton aceton vereist zijn.

x Grondstoffen: 3023 kg propaan/propeen (30% = 901 kg propaan)
550 kg gedestilleerd water.

<u>Energie:</u> / ton Aceton.	<u>Stoom</u>	<u>Koelwater</u>
Propeen destillatie	6,5 t	156 m ³
IPA destillatie	4,2	--
Aceton destillatie	3,0	38
Overig koelwater	--	14
Overig stoomverbruik	<u>0,6</u>	<u>--</u>
Totaal	14,3	208

in dit energie!

Stookolie 113 kg

Aantal PKh 66,5 = 59 kWh.

Bij aanhouden van onderstaande prijzen worden de directe energiekosten:

Stoom	à f. 7,--/ton	14,3 × 7,-- = f. 100,--
Koelwater	à f. 0,10/m ³	208 × 0,10 = f. 20,80
kWh	à f. 0,05/kWh	59 × 0,05 = f. 2,95
Stookolie	à f. 0,15/kg	f. 17,--
Totaal		f. 140,75

Op deze directe energiekosten van f. 140,75 mag zeker 50% toeslag worden aangenomen voor de diverse hulpapparaturen waarmee het bedrag te stellen is f. 210,--/ton aceton

Onder aanname dat voor de productie van van 5000 t/jaar 20 manjaar vereist is (9), worden de arbeidskosten à f. 4,--/manuur:

$$\frac{20 \times 8 \times 360 \times 4}{5000} = \text{f. } 4,60/\text{ton aceton}$$

Voor de grondstof mag in een gunstig geval equivalente brandstofwaarde worden aangehouden voor zgn. L.P.G. gas à f. 100/ton. Gesteld 1 ton propaan per ton aceton wordt dit

Gedestilleerd water stel 1000 kg/ton aceton f. 100,--/ton aceton
In totaal (dus afgezien van apparatuurkosten) f. 10,--/ton aceton
f. 324,60/ton aceton

De marktprijs in Maart 1955 bedroeg (45) Europa f. 710/ton
U.S.A. f. 860/ton

Ter vergelijking zijn enkele cijfers te vermelden uit een Bios rapport (9).

Per ton geproduceerd aceton m.b.v. een H_2SO_4 hydratatie is aan energie vereist:

	<u>Stoom</u>	<u>Water</u>	<u>kWh</u>
Voor absorptie en hydrolyse	3 t	86 m ³	200
Voor destillatie	5	136	40
Voor zuurconcentratie	10	310	60
Totaal	18	532	300

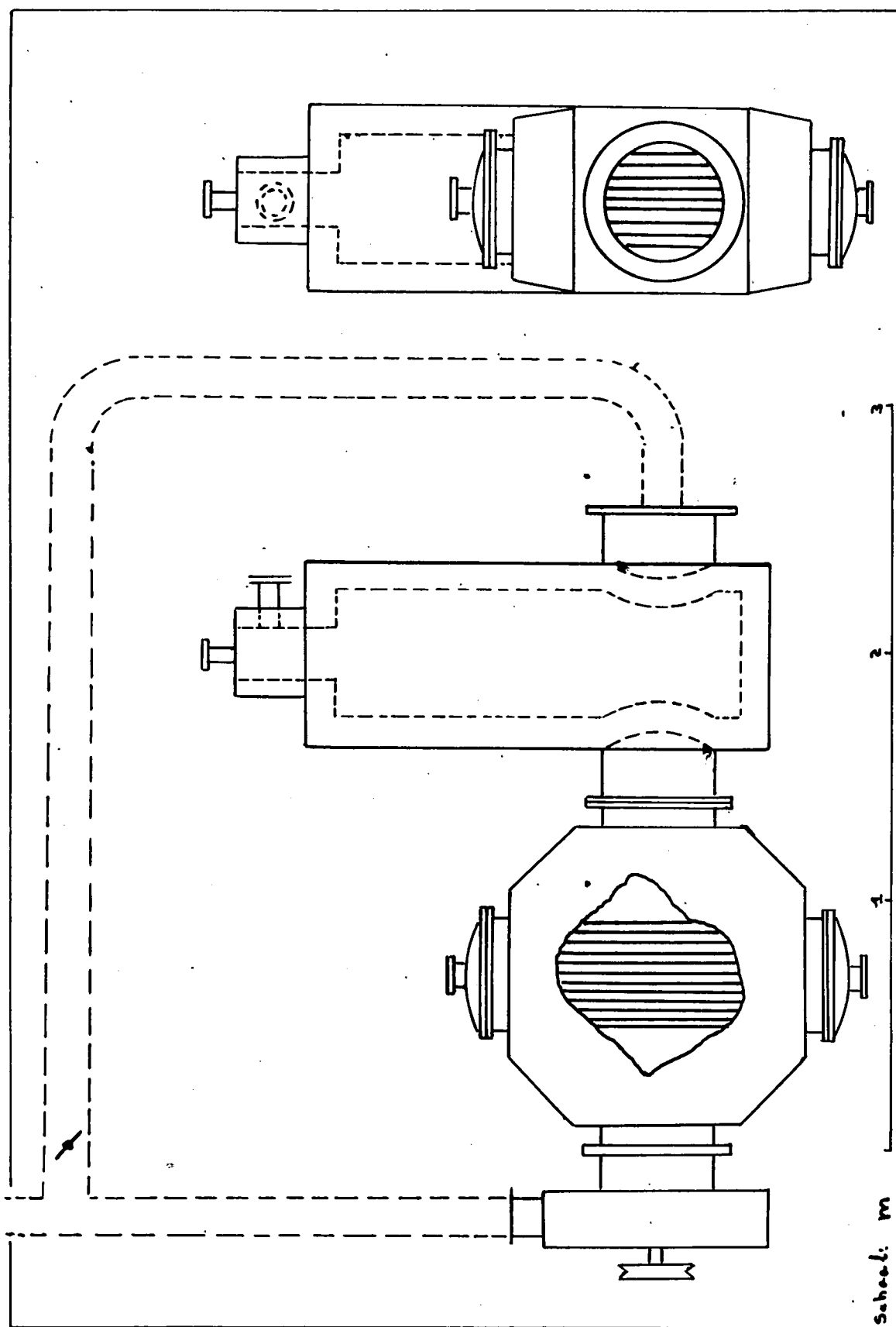
of in guldens totaal: f. 194,--/ton aceton.

L I T E R A T U U R L I S T.

Ullmann

1. Ind. Eng. Chem. 29-12-1399. (1937).
2. Petr. Refiner 33-12-144. (1954).
3. Ullman. Technische Encyclopaedie.
4. Chem Week 30-5-30. (1953).
5. U.S. 2.391.740. 17 Jan. 1944 Shell Dev. Co.
6. Ind. Eng. Chem. 42-II- 1718. (1950).
7. Ind. Eng. Chem. 42-II- 2550. (1950).
8. U.S. 2.609.400. 2 Sept. 1952. Stand Oil Dev. Co.
9. Bios Final rapport 131 It.22.
10. Ber. 77B-257. (1944).
11. Petr. Refiner 53-4- 164. (1954).
12. Ind. Eng. Chem. 42-II-1699. (1950).
13. U.S. 2.484.702. 1949 Frey. Philips Petr. Co
14. U.S. 2.473.224. Juni 1949 Stand. Oil. Dev. Co.
15. B.P. 614.165 Dec. 1948 Usine de Mell.
16. Petr. Times 56-866 (1952).
17. Petr. Refiner 33-2-143. (1954).
18. Ned. Octrooi 75.933 April 1954 I.C.I.
19. Brennstof Chemie 34-11-330. (1953).
20. U.S. 692.800. Socony Vacuum.
21. Ned. Octrooi aanvraag 172.720. Jan 1955 I.C.I.
22. B.P. 622.937. I.C.I.
23. U.S. 2.609.400. April 1950. Stand. Oil. Dev. Co.
24. Ind. Eng. Chem. 44-3-604. (1952).
25. Petr. Refiner 28-3-125. (1949).
26. Ind. Eng. Chem. 45-2-444. (1953).
27. Petr. Refiner 28-3-125. (1949).
28. Idem 30-8-119. (1951).
29. Kirschbaum.
30. B.P. 636.743. Mei 1950 I.C.I.
31. Ned. Octrooi 75.925 Aug. 1954 I.C.I.
32. Brown Unit Operations.
33. Fiat Final Rapport 968. April 1947.
34. Perry Chem Eng. Handbook. 3^e editie.
35. Ellis. Chem. of Petr. Deriv.
36. B.P. 671.971. Mei 1952 I.C.I.
37. B.P. 667.391. April 1950 I.C.I.
38. J. Am. Chem. Soc. 67-7-1087. (1945): Petr. Co
39. Idem 69-2-2808. (1947).
40. B.P. 392.652. (1931) Shell Dev. Co.

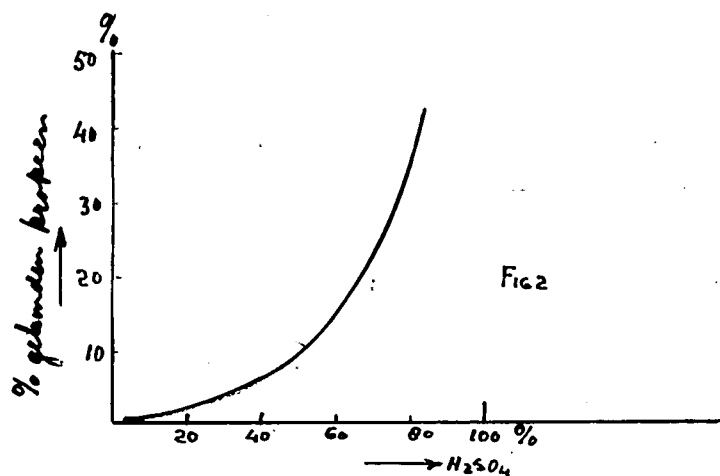
41. U.S. 2,586,694. Aug. 1948 Stand. Oil Dev. Comp.
 42. B.P. 667,553. Maart 1952. Celanese Corp of Am.
 43. B.P. 636,743. April 1947. I.C.I.
 44. U.S. 2,168,840. Aug. 1939. Shell Dev. Co.
 45. Paint- Oil. Colour 127-2945-785. (f955).
- 113



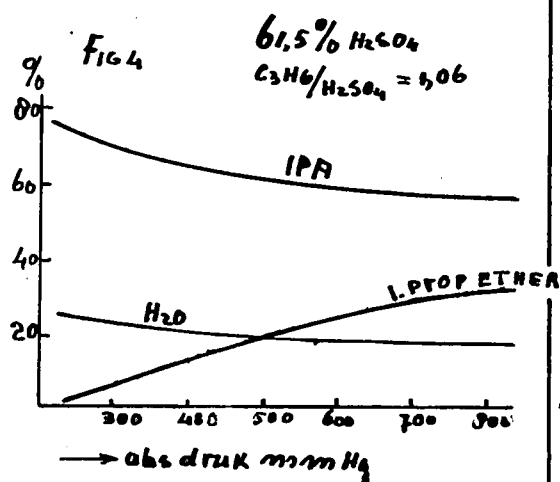
CONVERTOR IPA → ACETON 50^{Kg/h}

VOLGENS RHEIN PREUSSEN

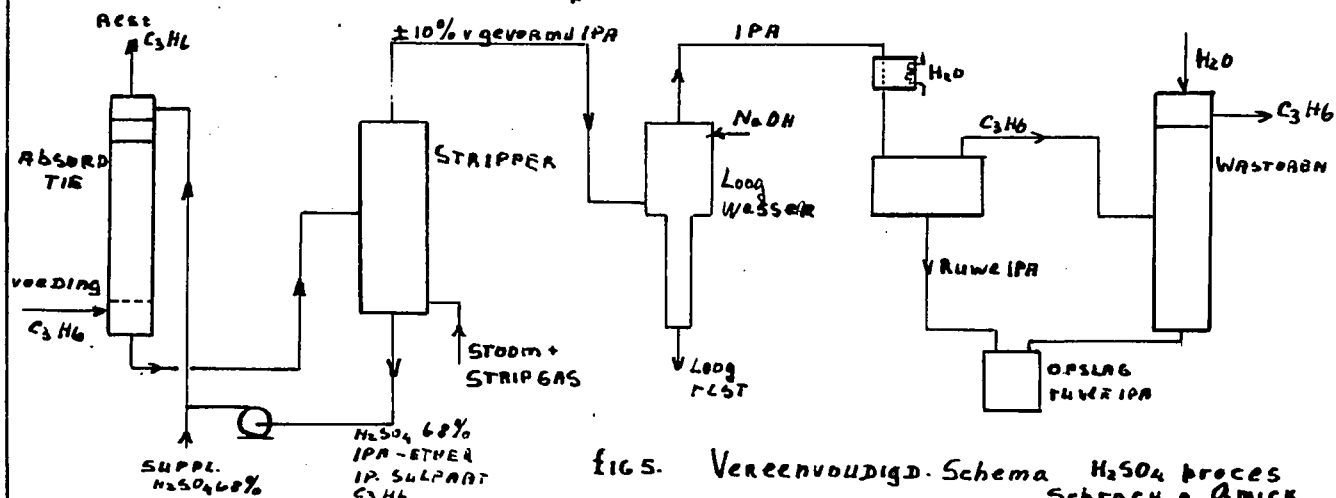
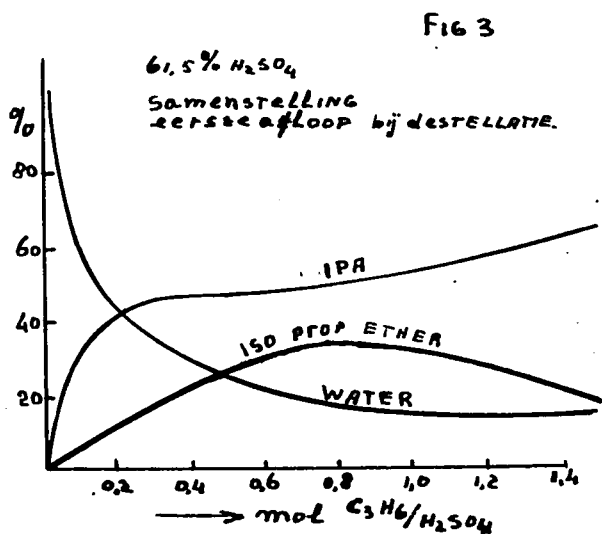
FIG 1

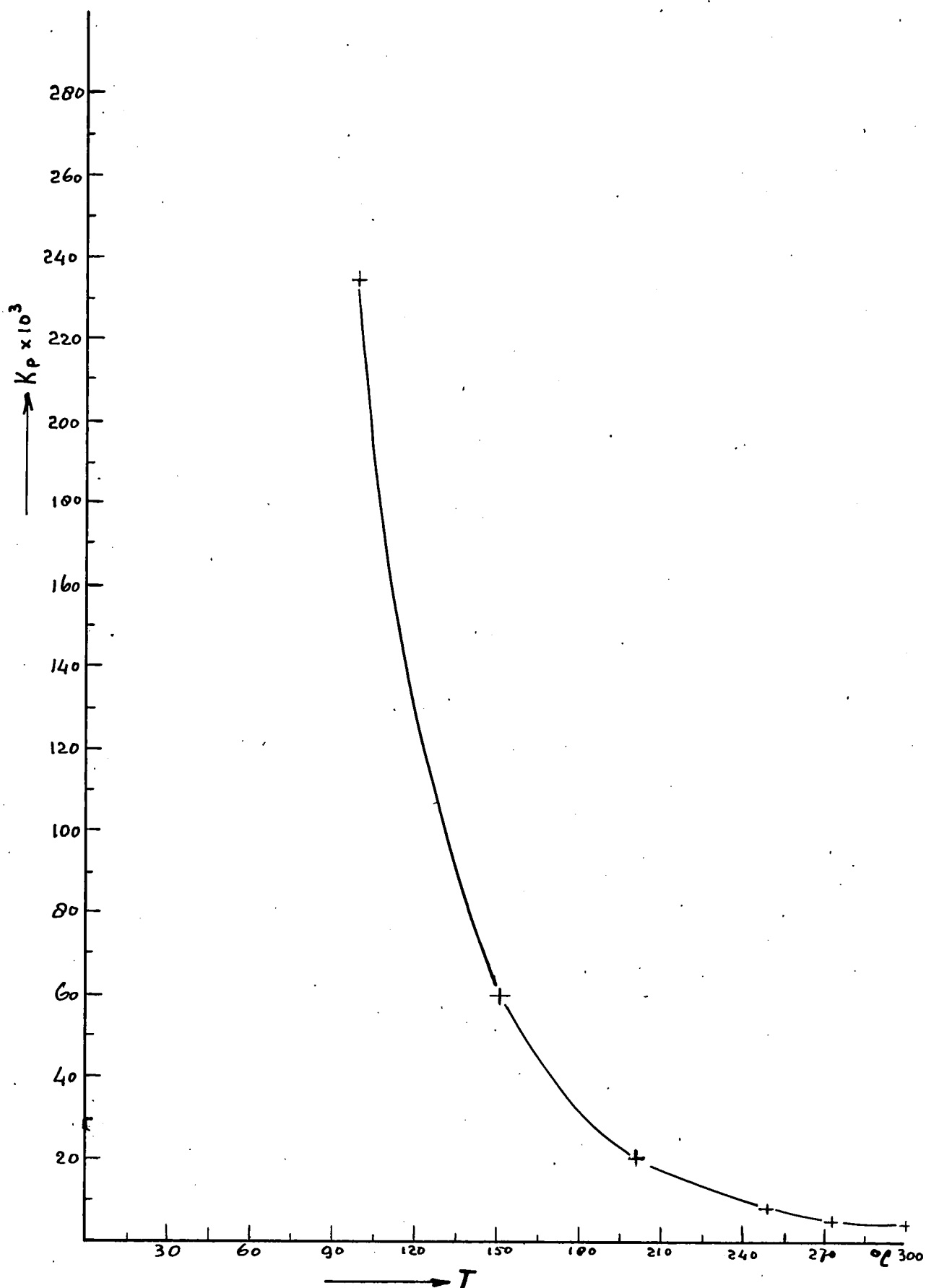


% propaan als iso propyl sulfaat in een
Propaan - H_2SO_4 mengsel



samenstelling eerste afloop bij destillatie
varierende druk

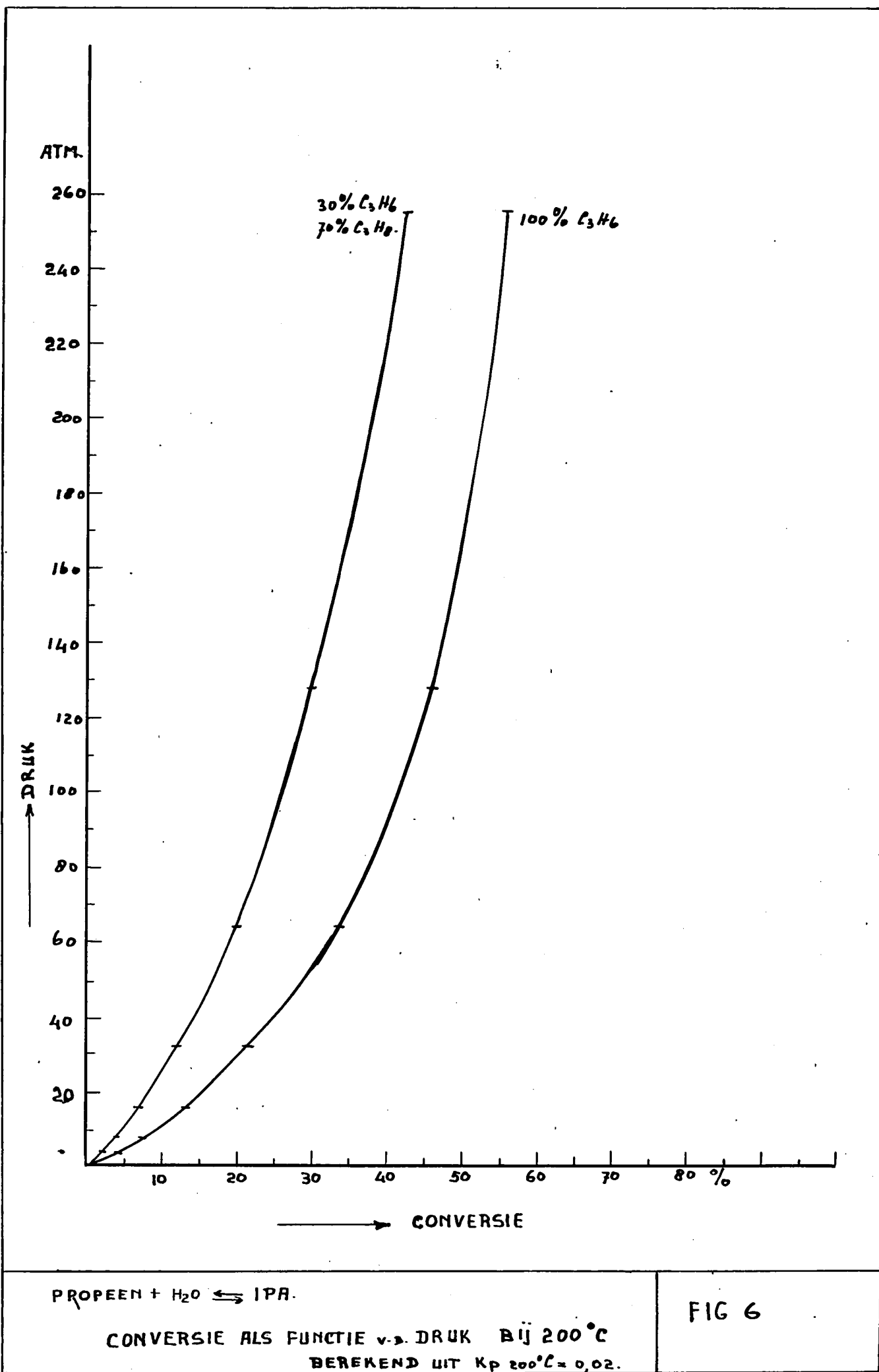




PROPEEN + H₂O → IPA

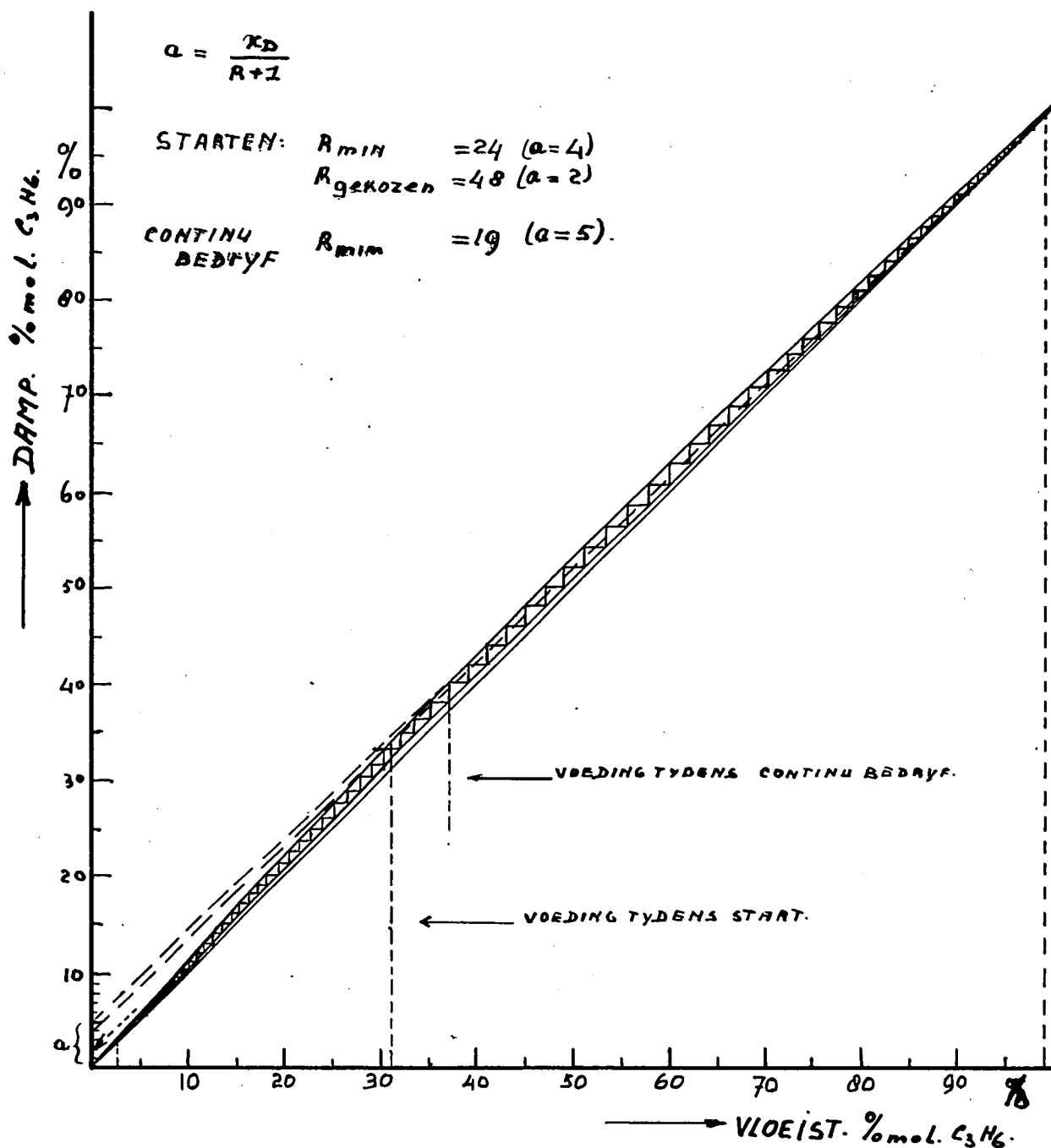
$$K_p = \frac{P_{\text{IPA}}}{P_{\text{C}_3\text{H}_6} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{als fct.}(T)$$

FIG 5



grote

ARNTAL THEOR. SCHOTELS: 80.
TEMP 54-60 °C.

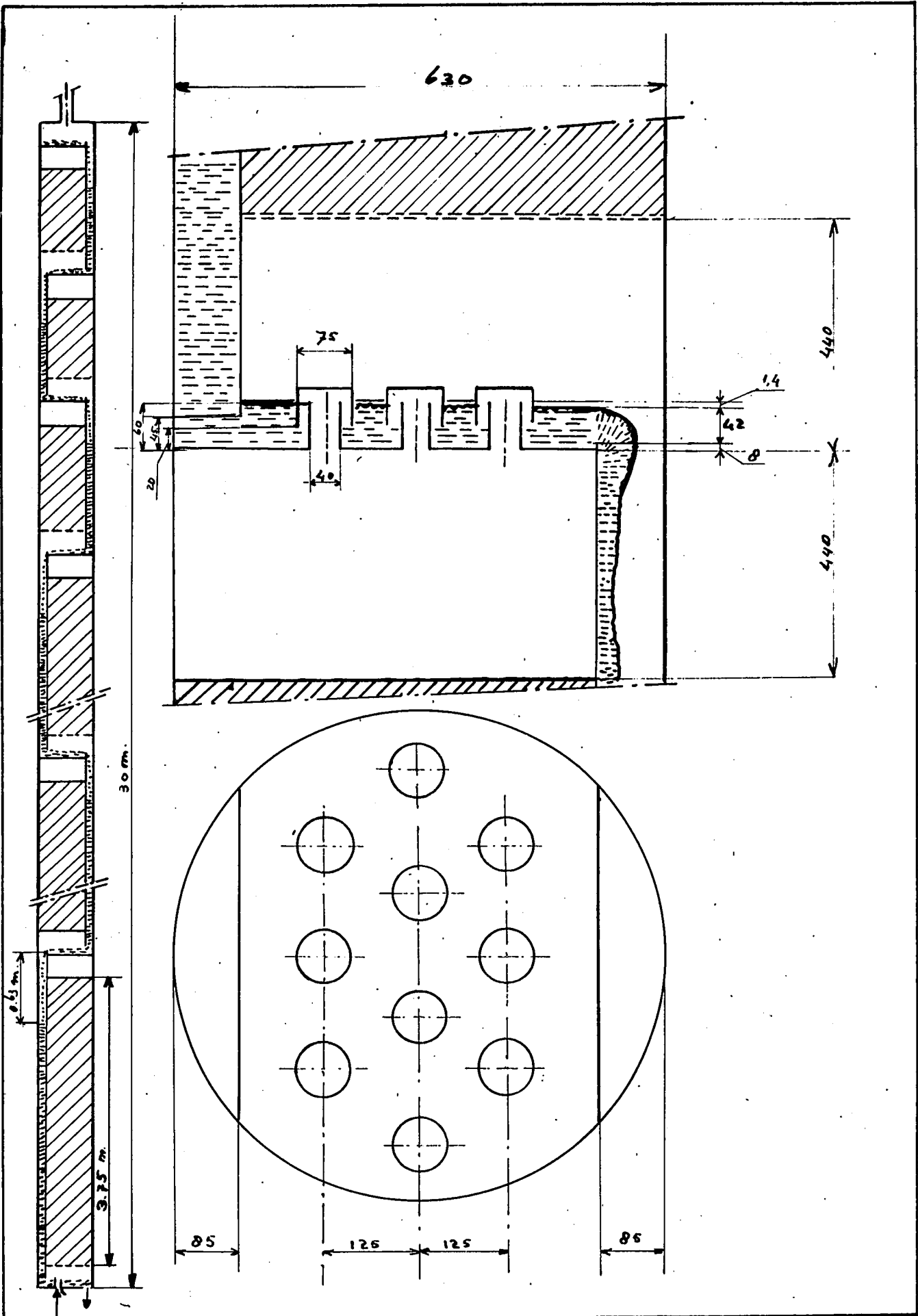


PROPAN-PROPEEN Y-X DIAGRAM.

FIG 7

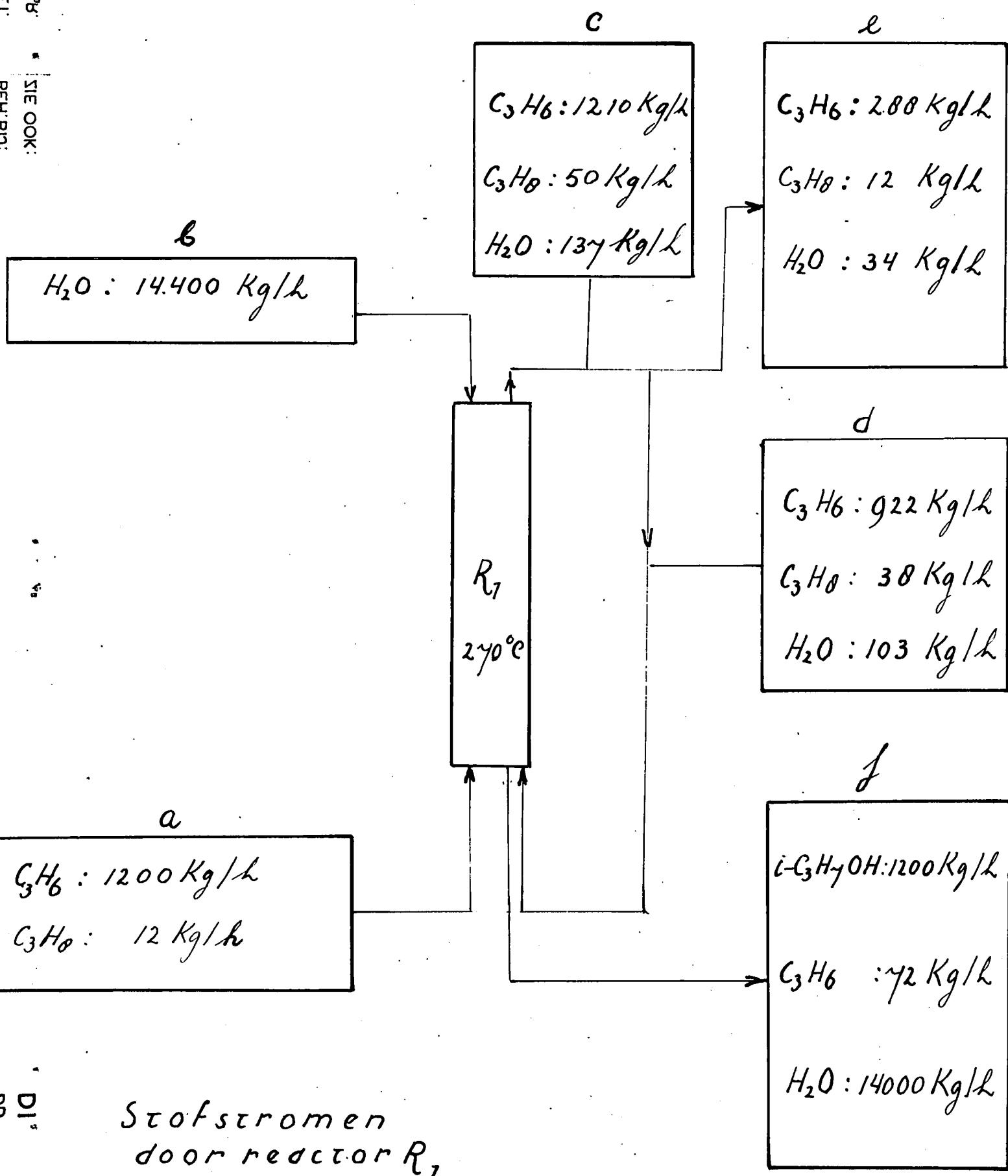
GET. PAR.
BEH. BIJ:
ZIE' OOK: '1

DD
DI
A4



Schema Hydratatie Reactor

Fig 8



Stofstromen
door reactor R_1

Fig 11

Bijlage 2 bij het Fabrieksschema van een Acetonfabriek.

Berekening van de warmtewisselaar, waarin het mengsel van isopropylalcohol en stoom, dat met een druk van 7 ata en een temperatuur van 150°C naar de reactor₂ stroomt, wordt verwarmd door de gasen, die de reactor verlaten in tegenstroom. (W8).

Uit de reactor stroomt een mengsel van de volgende samenstelling:

Aceton	10,70 kg/h	- 18,6 kmol/h
H ₂	38,4	- 18,6 "
Isopropylalcohol	58,7	- 1,0 "
H ₂ O	1,45	- 9,6 "

Dit gasmengsel heeft een druk $P = 2 \text{ ata}$ en een temperatuur $T = 400^{\circ}\text{C}$. In de warmtewisselaar laten we het afkoelen tot 200°C .

De molenstroom bedraagt: $18,6 + 18,6 + 1,0 + 9,6 = 47,8 \text{ kmol/h}$.

Gemiddeld over de warmtewisselaar is de temperatuur $T = 300^{\circ}\text{C}$.

Bij deze temperatuur hebben de componenten van het gasmengsel de volgende soortelijke warmten:

$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	$C_p = 28,7 \text{ cal/mol}^{\circ}\text{C}$
H ₂	$C_p = 7,1 \text{ "}$
$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	$C_p = 34,9 \text{ "}$
H ₂ O	$C_p = 8,8 \text{ "}$

De soortelijke warmte van het gasmengsel is dus:

$$\begin{array}{rcl}
 18,6/47,8 \times 28,7 & = & 11,2 \text{ kcal/kmol}^{\circ}\text{C} \\
 18,6/47,8 \times 7,1 & = & 2,8 \text{ "} \\
 1,0/47,8 \times 34,9 & = & 0,7 \text{ "} \\
 9,6/47,8 \times 8,8 & = & 1,8 \text{ "} \\
 \hline
 & = & 16,5 \text{ "}
 \end{array}$$

In de warmtewisselaar wordt dus uitgewisseld:

$$200 \times 47,8 \times 16,5 = 154500 \text{ kcal/h}$$

Bij een efficiëntie van 99% : $0,9 \times 157500 = 141750 \text{ kcal/h}$

Het gasmengsel, dat verwarmd moet worden heeft een samenstelling :

87% $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$
13% H_2O

De molaire samenstelling is dus : 67 mol% $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$
33 mol% H_2O

Wij schatten, dat het gasmengsel verwarmd zal worden tot 350°C . Gemiddeld over de warmtewisselaar heeft het dus een temperatuur $T = 250^\circ\text{C}$

Bij deze temperatuur hebben de componenten de volgende soortelijke warmten :

$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ $c_p = 33,3 \text{ kcal/kmol}^\circ\text{C}$
 H_2O $c_p = 8,5 \text{ "}$

De soortelijke warmte van het gasmengsel :

$$(0,67 \times 33,3) + (0,33 \times 8,5) = 25,2 \text{ kcal/kmol}^\circ\text{C}$$

De massastroom van het op te warmen gas is 1350 kg/h , d.i. $1174 \text{ kg/h } (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ en $176 \text{ kg/h } \text{H}_2\text{O}$,

of $\frac{1174}{60} = 19,6 \text{ kmol/h } (\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$
en $\frac{176}{18} = 9,8 \text{ kmol/h } \text{H}_2\text{O}$

De totale molenstroom $29,2 \text{ kmol/h}$ mengsel.

De werkelijke temperatuurstijging van het gas zal dus zijn :

$$\frac{141750}{29,2 \times 25,2} = 193^\circ\text{C}$$

Het gas zal de warmtewisselaar dus verlaten met een temperatuur $T = 150 + 193 = 343^\circ\text{C}$

Gemiddeld over de warmtewisselaar heeft het dus een temperatuur $T = 247^\circ\text{C}$

1 kmol van een gas heeft bij 247°C en 1 ata een volume van :

$$\frac{273 + 247}{273} \times \frac{1}{4} \times 22,4 = 6,13 \text{ m}^3$$

De volumestroom door de warmtewisselaar is dus:

$$29,2 \times 6,13 = 179 \text{ m}^3/\text{h} = 49,7 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{sec}$$

We stellen de snelheid van de gasen $20 \text{ m}/\text{sec}$
 Hieruit volgt voor het oppervlak van de voorvoer:

$$\frac{49,7 \times 10^{-3}}{20} = 2,5 \times 10^{-3} \text{ m}^2$$

Als we dit gas door pijpen met een inwendige diameter van 1" laten stromen hebben we dus $\frac{25}{5,1} = 5$ pijpen nodig, daar het opp. van de voorlaat van een 1" pijp $0,51 \times 10^{-3} \text{ m}^2$ bedraagt.

Voor de warmteoverdracht in ronde pijpen geldt:

$$\frac{\alpha D}{\lambda} = 0,027 \left[\frac{\rho v D}{\eta} \right]^{0,8} \left[\frac{\eta c_p}{\lambda} \right]^{0,33} \quad \left(\begin{array}{l} \text{formule II, 26 v.l.} \\ \text{Dietz Phyp. w.w. I} \end{array} \right)$$

α = de warmteoverdrachtscoëfficiënt $\text{g}/\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}$

D = de inwendige pijpdiameter = $2,54 \times 10^{-2} \text{ m}$

λ = het warmtegeleidingsvermogen $\text{g}/\text{m} \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}$

Bij 243°C is voor:

$$\begin{array}{ll} (\text{CH}_3)_2\text{CHOH} & \lambda = 27,4 \times 10^{-3} \text{ g}/\text{m} \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{sec} \\ \text{H}_2\text{O} & \lambda = 38,0 \times 10^{-3} \text{ g}/\text{m} \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{sec} \end{array}$$

Voor het gasmengsel:

$$\begin{array}{l} \lambda = (0,64 \times 27,4 + 0,33 \times 38,0) \times 10^{-3} \\ \lambda = 31,0 \times 10^{-3} \text{ g}/\text{m} \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{sec} \end{array}$$

ρ = de dichtheid van het gas kg/m^3

Het gemiddelde moleculair gewicht van het gas is:

$$0,64 \times 60 + 0,33 \times 18 = 46$$

$$\rho = \frac{46}{6,13} = 7,5 \text{ kg}/\text{m}^3$$

$$v = 20 \text{ m}/\text{sec}$$

η = de dynamische viscositeit v.l. gas $\frac{\text{N}}{\text{m}^2} \cdot \text{se}$

243°C $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ $\eta = 13,2 \times 10^{-6} \text{ Nse/m}^2$

H_2O $\eta = 18,0 \times 10^{-6}$

mengsel $\eta = (0,64 \times 13,2 + 0,33 \times 18,0) \times 10^{-6} = 14,8 \times 10^{-6} \text{ Nse/m}^2$

$Re = \frac{\rho v D}{\eta} = \frac{7,5 \times 20 \times 25,4 \times 10^{-3}}{14,8 \times 10^{-6}} = 2,58 \times 10^5$

$C_p = 25,2 \frac{\text{kcal}}{\text{kmol}^\circ\text{C}} = 0,55 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}^\circ\text{C}} = 2,3 \times 10^3 \frac{\text{J}}{\text{kg}^\circ\text{C}}$

$Pr = \frac{\eta C_p}{\lambda} = \frac{14,8 \times 10^{-6} \times 2,3 \times 10^3}{31,0 \times 10^{-3}} = 1,1$

Als alle waarden in de formule voor de warmteoverdracht ingevuld worden krijgt men:

$\frac{\alpha \cdot 25,4 \cdot 10^{-3}}{31,0 \cdot 10^{-3}} = 0,027 \cdot [2,58 \times 10^5]^{0,8} \cdot 1,1^{0,33}$

$\underline{\underline{\alpha}} = \frac{0,027 \cdot 2,14 \cdot 10^4 \cdot 1,032}{0,82} = \underline{\underline{720}} \frac{\text{J}}{\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{se}}$

De 5,1" pijpen waarvoor het op de warmen gasmengsel van $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ en H_2O stroomt worden geplaatst in een wijde pijp. Door deze pijp stroomt het relatief warmere gasmengsel langs de 5,1" pijpen met een snelheid van 20 m/se

De molenstroom voor de verschillende componenten is:

$(\text{CH}_3)_2\text{CO} \quad \frac{1040}{58} = 18,6 \text{ kmol/h}$

$\text{H}_2 \quad \frac{37,2}{2} = 18,6 \text{ "}$

$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH} \quad \frac{58,7}{60} = 1,0 \text{ "}$

$\text{H}_2\text{O} \quad \frac{176}{18} = 9,6 \text{ "}$

Totaal $47,6 \text{ "}$

De moloverhouding: $(\text{CH}_3)_2\text{CO} \quad \frac{18,6}{47,6} = 38,9 \text{ mol\%}$

$\text{H}_2 \quad \frac{18,6}{47,6} = 38,9 \text{ "}$

$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH} \quad \frac{1}{47,6} = 2,2 \text{ "}$

$\text{H}_2\text{O} \quad \frac{9,6}{47,6} = 20,0 \text{ "}$

Het gemiddeld moleculair gewicht:

$\bar{M} = (0,389 \times 58) + (0,389 \times 2) + (0,022 \times 60) + (0,200 \times 18) = 28,3$

Gemiddeld over de warmte wisselaar heeft dit gas een temperatuur $T = 300^\circ \text{C}$ en een druk $P = 2 \text{ ata}$.

Het volume van 1 kmol van een gas bij 300°C en 2 ata is:

$$\frac{273 + 300}{300} \times \frac{1}{2} \times 22,4 = 23,6 \text{ m}^3$$

De volume stroom door de buitenpijp is dus:

$$\frac{47,8 \times 23,6}{3600} = 0,313 \text{ m}^3/\text{sec}$$

De netto doorlaat moet dus zijn bij een snelheid van 20 m/sec : $\frac{0,313}{20} = 0,01565 \text{ m}^2$

Hierbij moet geteld worden het totale oppervlak van de doorsnede van de 5,1", pijpen. Deze hebben een dikte van 2 mm, dus een buitwendige diameter van 27,4 mm.

Het totale oppervlak van hun doorsneden:

$$5 \times \pi \times \left(\frac{27,4}{2}\right)^2 \times 10^{-6} = 29,5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$$

De bruto doorlaat v.d. buitenpijp is dus:

$$(156,5 + 29,5) \cdot 10^{-4} = 186,0 \times 10^{-4} \text{ m}^2$$

De inwendige diameter is dus: $2 \times \left(\frac{186}{\pi}\right)^{1/2} \times 10^{-2} = 15,4 \cdot 10^{-2} \text{ m}$

$$D_o = 15,4 \times 10^{-2} \text{ m}$$

Voor de warmte overdracht om pijpen gelöst:

$$\frac{\alpha}{C_p \bar{\rho} v} = 0,029 \left[\frac{\eta}{D_o \bar{\rho} v} \right]^{0,2} \left[\frac{1}{\eta C_p} \right]^{2/3} \left[\frac{D_o}{D_u} \right]^{0,15} \quad \begin{array}{l} \text{(formule 4.20)} \\ \text{(Brown:)} \\ \text{(Unit Operations)} \end{array}$$

$$C_p = 16,5 \text{ kcal/kmol}^\circ\text{C} = \frac{16,5}{28,3} = \left(\frac{16,5}{28,3}\right) \times 4,19 \times 10^3 \text{ J/kg}^\circ\text{C} = 2,43 \times 10^3 \text{ J/kg}^\circ\text{C}$$

$$\bar{\rho} = \frac{28,3}{23,6} = 1,22 \text{ kg/m}^3$$

η	$(\text{CH}_3)_2\text{CO}$	$\eta = 14,8 \times 10^{-6} \text{ N/sec m}^2$
300°C	H_2	$\eta = 14,8 \times 10^{-6} \text{ "}$
	$(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$	$\eta = 14,8 \times 10^{-6} \text{ "}$
	H_2O	$\eta = 20,0 \times 10^{-6} \text{ "}$

$$\text{gasmengsel } \eta = \frac{(0,389 + 0,389 + 0,022) 14,8 \cdot 10^{-6}}{+ (0,200 \times 20,0) \cdot 10^{-6}} = 15,8 \times 10^{-6} \frac{\text{N}}{\text{sec m}^2}$$

$$\lambda_{300^\circ\text{C}} \text{ (CH}_3)_2\text{CHO } \lambda = 28 \times 10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{m}^\circ\text{C sec}}$$

$$\text{H}_2 \quad \lambda = 31 \times 10^{-3} \quad "$$

$$\text{(CH}_3)_2\text{CHOH } \lambda = 28 \times 10^{-3} \quad "$$

$$\text{H}_2\text{O } \lambda = 42 \times 10^{-3} \quad "$$

$$\text{gasmengsel } (38,9 + 2,2) 28 \cdot 10^{-5} + (0,389 \times 31 \times 10^{-3}) + (0,20 \times 0,042) = 36 \cdot 10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{m}^\circ\text{C sec}}$$

$$\text{Re} = \frac{\rho v D_u}{\eta} = \frac{1,22 \times 20 \times 2,74 \times 10^{-2}}{15,8 \times 10^{-6}} = 3,94 \times 10^4$$

$$\text{Pr} = \frac{\eta c_p}{\lambda} = \frac{15,8 \times 10^{-6} \times 2,43 \times 10^3}{36 \times 10^{-3}} = 1,06$$

$$\frac{\alpha}{2,43 \times 10^3 \times 1,22 \times 20} = 0,029 \left[3,94 \times 10^4 \right]^{-0,2} \cdot \left[1,06 \right]^{-2/3} \cdot \left[\frac{15,4}{2,74} \right]^{0,15}$$

$$\frac{\alpha}{5,93 \times 10^4} = 0,029 \times 0,121 \times 0,960 \times 1,31$$

$$\underline{\underline{\alpha_2 = 5,93 \times 10^4 \times 0,029 \times 0,121 \times 0,960 \times 1,31 = 272 \frac{\text{J}}{\text{m}^2\text{sec}^\circ\text{C}}}}$$

De dikte van de pijpen is 2 mm. Het materiaal is staal, $\lambda = 43,3 \frac{\text{J}}{\text{m}^\circ\text{C sec}}$

$$\lambda/d = \frac{43,4}{2 \times 10^{-3}} = 21,7 \times 10^3$$

u = de totale warmteoverdrachtscoëfficiënt:

$$\frac{1}{u} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\lambda/d} + \frac{1}{\alpha_2} = \frac{1}{720} + \frac{1}{21700} + \frac{1}{272} = (1,35 + 0,05 + 3,66) \cdot 10^{-3}$$

$$\frac{1}{u} = 5,06 \times 10^{-3} \rightarrow \underline{\underline{u = 198 \frac{\text{J}}{\text{m}^2\text{sec}^\circ\text{C}}}}$$

Voor een pijp warmte wisselaar geldt:

$$\Phi_w = u \cdot A \cdot \frac{\Delta T_L - \Delta T_0}{\ln \Delta T_L / \Delta T_0}$$

Φ_w = de warmtestroom (J)

A = oppervlakte (m^2) = $L \times O$

O = gezamenlijke om-
trek v.d. pijpen

L = de lengte

ΔT_L = het temperatuur verschil tussen de 2 stromen aan het eind.

ΔT_0 = het temperatuur verschil aan het begin.

$$\dot{Q}_w = 155.925 \text{ kcal/h} = \frac{155.925 \times 4,19 \times 10^3}{3600} \text{ J/sec}$$

$$\dot{Q}_w = 181.500 \text{ J/sec}$$

$$O = 5 \times \pi \times \frac{D_i + D_u}{2} = 5 \times \pi \times 2,64 \times 10^{-2} = 0,4 \text{ m}^2$$

$$\Delta T_0 = 200 - 150 = 50^\circ \text{C}$$

$$\Delta T_L = 400 - 343 = 57^\circ \text{C}$$

$$181.500 = 198 \times L \times 0,4 \times \frac{57 - 50}{\ln 57/50} = 198 \times L \times 0,4 \times 53,5$$

$$\underline{\underline{L}} = \frac{181.500}{198 \times 0,4 \times 53,5} = \underline{\underline{42,5 \text{ m}}}$$

Het drukverlies over de 5,1" pijpen:

$$\Delta p = 4f \cdot \frac{1}{2} \rho v^2 \cdot \frac{L}{D_i}$$

$$Re = 2,58 \times 10^5$$

M.b.v. grafiek P_4 v.h. Ductaat
Phys. Werkwijzen I vinden we voor:

$$4f = 0,015$$

$$\Delta p = 0,015 \times 0,5 \times 7,5 \times 400 \times \frac{42,5}{2,54 \times 10^{-2}} = 840 \text{ N/m}^2$$

$$\Delta p = 860 \times 10^{-5} \text{ atm} = 0,0086 \text{ atm}$$

Het drukverlies over de buitenpijp.

De hydraulische straal = $\frac{\text{oppervlak vrije doorsnede}}{\text{omtrek}}$

$$m = \frac{0,01565}{(\pi \times 15,4 \times 10^{-2}) + (5 \times \pi \times 2,54 \times 10^{-2})} = 0,0144 \text{ m}$$

$$\text{Hydraulische diameter} = 4m = 0,0408 \text{ m}$$

$$Re = \frac{\rho v D}{\eta} = \frac{1,22 \times 20 \times 0,041}{15,8 \times 10^{-6}} = 1,09 \times 10^5$$

$$\text{Hieruit volgt: } 4f = 0,018$$

$$\Delta p = 0,018 \times 0,5 \times 1,22 \times 400 \times \frac{42,5}{0,041} = 26,3 \times 10^2 \text{ N/m}^2$$

$$\Delta p = \frac{26,3 \times 10^2}{1,013 \times 10^5} = 0,26 \text{ atm}$$

Bij gassnelheden van 20 m/sec en binnenpijpen van 1" wordt de warmtewisselaar dus 42,5 m lang terwijl de drukverliezen zeer klein zijn. Daar grotere drukverliezen toelaatbaar zijn, zal het apparaat verkort kunnen worden, als grotere gassnelheden toegelaten worden. Tevens zal het voordel opleveren i.p.v. 1" pijpen 1/2" pijpen te nemen, daar hiervoor het uitwisselend oppervlak vergroot wordt.

Om de invloed van de snelheid en de pijpdiameter te vinden passen we de theorie van de warmteoverdracht toe. Hieruit volgt:

$$\begin{aligned}\Phi_w &\div \alpha \times A \\ A &\div D \\ \alpha &\div V^{0,8} \times D^{-0,2} \\ V &\div D^{-2} \rightarrow D \div V^{-\frac{1}{2}} \\ \alpha &\div V^{0,8} \times (V^{-\frac{1}{2}})^{-0,2} \div V^{0,9} \\ \Phi_w &\div V^{0,9} \times V^{-0,5} \div V^{0,4}\end{aligned}$$

$$\boxed{\Phi_w \div V^{0,4}}$$

Hieruit volgt dus, dat voor een constante volumestroom (m³/sec) de warmtestroom van of naar gas, stromend in een pijp, evenredig is met de gassnelheid tot een macht 0,4. Een kleinere of grotere gassnelheid moet hierbij dus bereikt worden door de pijpdiameter te variëren.

Vander kan voor constante Φ_v afgeleid worden:

$$\begin{aligned}\alpha &\div V^{0,8} \times D^{-0,2} \div (D^{-2})^{0,8} \times D^{-0,2} \div D^{-1,8} \\ \Phi_w &\div \alpha \times A \div D^{-1,8} \times D \div D^{-0,8}\end{aligned}$$

$$\boxed{\Phi_w \div D^{-0,8}}$$

Een verkleining van de pijpdiameter levert dus voordeel op.

We zullen het apparaat opnieuw berekenen voor een gassnelheid in de binnenpijpen van 30 m/sec, en in de buitenpijp van 50 m/sec. We nemen binnenpijpen met een inwendige diameter van ongeveer 1/2".

De binnepijpen

$$V = 30 \text{ m/sec}$$

$$D_a = \frac{5}{8}'' = 1,59 \times 10^{-2} \text{ m}$$

$$\text{dikte } 0,065'' = 1,65 \times 10^{-3} \text{ m}$$

$$D_i = 0,495'' = 1,26 \text{ cm} = 1,26 \times 10^{-2} \text{ m}$$

$$\Phi_v = 49,7 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{sec}$$

$$\text{Totale doorlaat binnepijpen: } \frac{49,7 \times 10^{-3}}{30} = 1,66 \times 10^{-3} \text{ m}^2$$

$$\text{Doorlaat van 1 pijp: } \pi (0,63 \times 10^{-2})^2 = 1,24 \times 10^{-4} \text{ m}^2$$

$$\text{Aantal benodigde pijpen } \frac{16,6 \times 10^{-4}}{1,24 \times 10^{-4}} = 13$$

$$\frac{\alpha D_i}{\lambda} = 0,027 \times \left(\frac{\rho_v D_i}{\eta} \right)^{0,8} \times \left(\frac{\eta c_p}{\lambda} \right)^{0,33}$$

$$Re = \frac{\rho_v D_i}{\eta} = \frac{4,5 \times 30 \times 1,26 \times 10^{-2}}{14,8 \times 10^{-6}} = 1,93 \times 10^5$$

$$Pr = \frac{\eta c_p}{\lambda} = 1,1 \quad \frac{D_i}{\lambda} = \frac{1,26 \times 10^{-2}}{31,0 \times 10^{-3}} = 0,41$$

$$\alpha_i = \frac{0,027 \times (1,93 \times 10^5)^{0,8} \times (1,1)^{0,33}}{0,41} = \frac{0,027 \times 1,69 \times 10^4 \times 1,032}{0,41}$$

$$\underline{\underline{\alpha_i = 1120 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C sec}}}$$

De buitenpijp

$$V = 50 \text{ m/sec}$$

$$\Phi_v = 0,313 \text{ m}^3/\text{sec}$$

$$\text{Oppervlakte doorlaat buitenpijp } \frac{0,313}{50} = 0,626 \times 10^{-2} \text{ m}^2$$

Hierbij moet geteld worden het totale oppervlakte van de doorsneden van de 13 binnepijpen ($D_a = 1,59 \text{ cm}$)

$$: 13 \times \pi \times (7,9 \times 10^{-3})^2 = 24,8 \times 10^{-4} \text{ m}^2$$

De totale doorlaat van de buitenpijp wordt:

$$(0,626 + 0,248) \times 10^{-2} = 0,874 \times 10^{-2} \text{ m}^2$$

De diameter van de buitenpijp:

$$2 \times \left(\frac{0,874}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \times 10^{-2} = 10,6 \times 10^{-2} \text{ m}$$

$$D_o = 10,6 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

$$D_u = 1,59 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

$$\frac{\alpha}{c_p f v} = 0,029 \cdot \left(\frac{\eta}{D_u f v} \right)^{0,2} \left(\frac{\lambda}{c_p \eta} \right)^{2/3} \left(\frac{D_o}{D_u} \right)^{0,15}$$

$$\frac{f v D_u}{\eta} = \frac{1,22 \times 50 \times 15,9 \times 10^{-3}}{15,8 \cdot 10^{-6}} = 6,15 \cdot 10^4$$

$$\frac{\eta}{f v D_u} = 1,63 \cdot 10^{-5} \quad \left(\frac{\eta}{f v D_u} \right)^{0,2} = 0,111$$

$$\frac{\eta c_p}{\lambda} = 1,06 \quad \frac{\lambda}{\eta c_p} = 0,938 \quad \left(\frac{\lambda}{\eta c_p} \right)^{2/3} = 0,960$$

$$\left(\frac{D_o}{D_u} \right)^{0,15} = \left(\frac{10,56}{1,59} \right)^{0,15} = 7,08^{0,15} = 1,34$$

$$\frac{\alpha}{2,43 \times 10^3 \times 1,22 \times 50} = 0,029 \times 0,112 \times 0,96 \times 1,34$$

$$\alpha = 2,43 \times 10^3 \times 1,22 \times 50 \times 0,029 \times 0,112 \times 0,96 \times 1,34 = 618 \text{ W/m}^2 \cdot \text{C} \cdot \text{sec}$$

$$\underline{\underline{\alpha_2 = 618 \text{ W/m}^2 \cdot \text{C} \cdot \text{sec}}}$$

Voor staal is $\lambda = 43,4 \text{ W/m} \cdot \text{C} \cdot \text{sec}$

De dikte van de binnenpijpen $d = 1,65 \times 10^{-3} \text{ m}$

$$\underline{\underline{\lambda/d = \frac{43,4}{1,65 \cdot 10^{-3}} = 26,0 \times 10^3}}}$$

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\lambda/d} + \frac{1}{\alpha_2} = \frac{1}{1120} + \frac{1}{24000} + \frac{1}{618} = (0,0009 + 0,00004 + 0,00162) \cdot 10^3$$

$$= 2,550 \cdot 10^{-3}$$

$$\underline{\underline{U = (2,55 \cdot 10^{-3})^{-1} = 392 \text{ W/m}^2 \cdot \text{C} \cdot \text{sec}}}$$

$$\dot{Q}_w = U \cdot A \cdot \frac{\Delta T_L - \Delta T_0}{\ln \Delta T_L / \Delta T_0}$$

$$A = L \times O$$

$O =$ de omtrek v.o. gezamenlijke binnenpijpen

$$O = 13 \times \pi \times \frac{D_u + D_i}{2} = 13 \times \pi \times \frac{(1,59 + 1,26) \cdot 10^{-2}}{2}$$

$$O = 13 \times \pi \times 1,43 \times 10^{-2} = 0,583 \text{ m}^2$$

$$181.500 = 392 \cdot 0,583 \cdot L \cdot 53,5$$

$$\underline{L} = \frac{181.500}{392 \cdot 0,583 \cdot 53,5} = \underline{\underline{14,8 \text{ m}}}$$

Het drukverlies over de binnenpijpen:

$$Re = 1,93 \times 10^5 \rightarrow 4f = 0,0158$$

$$\Delta p = 4f \cdot \frac{1}{2} \rho v^2 \frac{L}{D_i}$$

$$\Delta p = \frac{0,0158 \cdot 0,5 \cdot 7,5 \cdot 900 \cdot 14,8}{1,26 \cdot 10^{-2}} = 60 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2$$

$$\underline{\underline{\Delta p = 0,6 \text{ atm}}}$$

De druk daalt dus van 4 tot 6,4 atm
Dit is toelaatbaar. (0,6%).

Het drukverlies over de buitenpijp:

De hydraulische straal v.d. buitenpijp = $\frac{\text{opp. vrije doorsnede}}{\text{ontrek buitenpijp} + \text{ontrek geronnetijke binnenpijpen}}$

$$m = \frac{0,626 \times 10^{-2}}{(\pi \times 10,6 \times 10^{-2}) + (13 \times \pi \times 1,59 \times 10^{-2})} = \frac{0,626 \times 10^{-2}}{\pi (10,6 + 20,7) \cdot 10^{-2}}$$

$$m = \frac{0,626}{\pi \cdot 31,3} = 6,37 \times 10^{-3} \text{ m} \quad D_h = 4m = 2,55 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

$$Re = \frac{\rho v D_h}{\eta} = \frac{1,22 \times 50 \times 2,55 \times 10^{-2}}{15,8 \times 10^{-6}} = 9,84 \times 10^4$$

$$4f = 0,0158$$

$$\Delta p = \frac{0,0158 \times 0,5 \times 1,22 \times 2500 \times 14,8}{2,55 \times 10^{-2}} = 14 \times 10^3 \text{ N/m}^2 = 0,14 \text{ atm}$$

De druk daalt dus van 2,00 tot 1,86 atm, dit is 7%
Ook dit is toelaatbaar.

De lengte van het deel van de warmte wisselaar, waarin de warmte uitgewisseld wordt, is dus 14,8 m.
Hz kan in 2 delen uitgevoerd worden. (zie schets)
Bij deze lengte moet nog gerekend worden de lengten van de aansluitingen.

Voor de binnenpijpen kunnen gebruikt worden
" stubs gaze " - 16 - pijpen
uitwendige middellijn $\frac{5}{8}$ " , Dikte 0,065."

Als buitenpijp kan gebruikt worden een pijp met uitwendige middellijn van 110 mm en dikte 4 mm (Normaalblad N 233), middellijn v.d. flens 220 mm, boutcirkel middellijn 180 mm, 8 bouten, dikte $\frac{5}{8}$ "

De aansluitingen en de verbinding van de 2 buitenpijpen.
De snelheid in deze pijpen is $50 \text{ m}^3/\text{sec}$. Hun doorsnede moet een oppervlakte hebben van $\frac{0,313}{50} = 62,6 \times 10^{-4} \text{ m}^2$

De inw. middellijn wordt: $2 \times \left(\frac{62,6}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \times 10^{-2} = 8,93 \cdot 10^{-2} \text{ m}$

Hiervoor kan 80 mm - pijp gebruikt worden, want dikte 4,25 mm, middellijn flens 200 mm (N 230).
De lengte van de verbinding van de 2 buitenpijpen wordt 80 mm gekozen i.v.m. de isolatie.

De aansluitingen en verbindingen van het systeem van binnenpijpen. Bij een snelheid van $30 \text{ m}^3/\text{sec}$ is het opp. v.d. doorsnede $24,0 \times 10^{-4} \text{ m}^2$

$D = 2 \times \left(\frac{24,0}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \times 10^{-2} = 5,73 \times 10^{-2} \text{ m}$

Gebruikt kan worden bij een druk van 7 atm
pijp met een doorsnede van 60 mm, want dikte 3,75 mm, flens diameter 175 mm (N 238), boutcirkel diameter 135 mm, 4 bouten $\frac{5}{8}$ ", boutgat middellijn 18 mm (N 236)

In de 2 buitenpijpen zijn aanwezig 4 recht hoekige bochten. Hiervoor geldt: $\Delta p = 1,6 \frac{1}{2} \rho v^2$

Het drukverlies in deze bochten:

$$\Delta p = 4 \times 1,6 \times \frac{1}{2} \times 1,22 \times 50^2 = 9,8 \times 10^3 \text{ N/m}^2$$

$$\Delta p = 0,098 \text{ atm}$$

Verder zijn in dit systeem aanwezig:

2 verwijdingen van 90 tot 106 mm

2 vernauwingen van 106 tot 90 mm

De openingverhouding is in beide gevallen:

$$m = 90/106 = 0,85$$

Voor een vernauwing geldt: $K_w = (1 - m^2) = 1 - 0,85^2 = 0,15$

Voor een verwijding geldt: $K_w = 1 - m^2 = 1 - 0,85^2 = 1 - 0,72 = 0,28$

Het drukverlies over deze verwijdingen en vernauwingen bedraagt:

$$\Delta p = 2(0,15 + 0,28) \cdot \frac{1}{2} \times 1,22 \times 2,5 \times 10^3 =$$

$$\Delta p = 0,43 \times 1,22 \times 2,5 \times 10^3 = 1,32 \times 10^3 \text{ N/m}^2$$

$$\Delta p = 0,013 \text{ atm}$$

Het totale drukverlies over het systeem van de buitenpijpen wordt dus:

$$\Delta p = 0,14 + 0,098 + 0,013 =$$

$$\Delta p = 0,25 \text{ atm}$$

Dit is $\frac{25}{2} = 12,5 \%$

In het systeem van de binnenpijpen zijn aanwezig:

2 verwijdingen van 57,5 tot 106 mm

2 vernauwingen van 106 tot 57,5 mm

$$m = \frac{57,5}{106} = 0,575 \quad 1 - m = 0,425$$

$$m^2 = 0,575^2 = 0,33 \quad 1 - m^2 = 0,67$$

Het totale drukverlies over deze vernauwingen en verwijdingen:

$$\Delta p = 2(0,425 + 0,67) \times 0,5 \times 7,5 \times 900$$

$$\Delta p = 7,4 \times 10^3 \text{ N/m}^2$$

$$\Delta p = 0,074 \text{ atm}$$

Verder zijn aanwezig:

13 x 2 verwijdingen van 12,6 tot 106 mm

13 x 2 vernauwingen van 106 tot 12,6 mm

$$m = \frac{12,6}{106} = 0,12 \quad 1 - m = 0,88$$

$$m^2 = 0,014$$

$$1 - m^2 = 0,986 = 0,99$$

$$\Delta p = 2(0,88 + 0,99) \times \frac{1}{2} \times 7,5 \times 900 = 1,87 \times 7,5 \times 900 = 126 \cdot 10^3 \text{ N/m}^2$$

$$\Delta p = 0,126 \text{ atm}$$

Er zijn ook:

2 recht hoekige bochten $K_w = 1,6$

$$\Delta p = 2 \times 1,6 \times \frac{1}{2} \times 7,5 \times 900 = 108 \times 10^2 \text{ N/m}^2$$

$$\Delta p = 0,108 \text{ atm}$$

Het totale drukverlies over het systeem van de binnenpijpen is:

$$\Delta p = 0,6 + 0,044 + 0,126 + 0,108 = \underline{\underline{0,91 \text{ atm}}}$$

$$\frac{\Delta p}{p} \times 100 = \frac{91}{7} = 13\%$$

De spanning in de warmte wisselaar i.g.v. verschil in temperatuur tussen de buitenpijp en de binnenpijpen gedurende het in bedrijf zijn.

De gemiddelde temperatuur over de warmte wisselaar van het relatief warme gasmengsel, dat over de binnenpijpen stroomt is 300°C .

De gemiddelde temperatuur van het gasmengsel dat door de binnenpijpen stroomt is 250°C .

Daar de warmte wisselaar goed geïsoleerd wordt bedraagt de temperatuur van de buitenpijp ook ongeveer 300°C .

De temperatuur van de binnenpijpen ligt ergens tussen 300°C en 250°C in, afhankelijk van de warmte-overdrachtscoëfficiënten.

Stel:

ΔT_1 = temperatuurverschil tussen ^{het} warme gas en pijpwand

ΔT_2 = temperatuurverschil over de pijpwand

ΔT_3 = temperatuurverschil tussen de pijpwand en het relatief koude gas

$$\sum \Delta T = 50^\circ\text{C}$$

Men geldt:

$$\Delta T_1 : \Delta T_2 : \Delta T_3 = \frac{1}{\alpha_2} : \frac{1}{\lambda/d} : \frac{1}{\alpha_1} =$$

$$= 1,620 : 0,037 : 0,892$$

$$\Delta T_1 = \frac{1,62}{1,62 + 0,037 + 0,892} \times 50 = 31,2^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_2 = \frac{0,037}{1,62 + 0,037 + 0,892} \times 50 = 0,7^\circ\text{C}$$

$$\Delta T_3 = \frac{0,892}{1,62 + 0,037 + 0,892} \times 50 = 18,1^\circ\text{C}$$

De gemiddelde temperatuur van de binnenpijp wordt:

$$T = \frac{(300 - 31,2) + (250 + 18,1)}{2} = \frac{268,8 + 268,1}{2} = 268,5^\circ\text{C}$$

Het temperatuurverschil tussen buiten- en binnenpijpen bedraagt:

$$\Delta T = 300 - 268,5 = 31,5^\circ\text{C}$$

De lineaire uitzettingscoëfficiënt van staal is:

$$\lambda = 0,114 \times 10^{-4}$$

Het verschil in uitzetting tussen binnen- en buitenpijpen:

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} = 31,5 \times 0,114 \times 10^{-4} = 3,6 \times 10^{-4}$$

De elasticiteitsmodulus van staal: $E = 20 \times 10^3 \text{ kg/mm}^2$

De spanning in het materiaal:

$$\sigma = E \times \varepsilon = 20 \times 10^3 \times 3,6 \times 10^{-4} = 7,2 \text{ kg/mm}^2$$

Dit is lager, dan de toelaatbare spanning die $7,4 \text{ kg/mm}^2$ bedraagt.

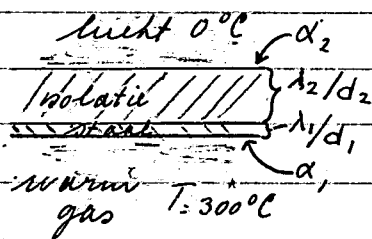
Berekening van de dikte van de isolerende laag om de warmtewisselaar, onder aanname dat 1% van de warmte, die overgedragen wordt, aan de omgeving afgegeven wordt.

Het warmteverlies is dus:

$$\Phi_w = 0,01 \times 157500 = 1575 \text{ kcal/hr}$$

$$\Phi_w = 1840 \text{ g/sec}$$

Het temperatuurverschil met de omgevende lucht ($T = 0^\circ\text{C}$) is gemiddeld 300°C



Daar we de dikte van de isolerende laag niet weten berekenen we het oppervlak van de warmtewisselaar m. b. v.

de buiten middellijn van de stalen buitenpijp. Hierdoor wordt een fout gemaakt in de berekening van de dikte v. d. isolatie. Deze zal gecorrigeerd worden.

Het oppervlak van de warmtewisselaar wordt gevormd voor:

- + a " " " " aansluiting van de binnenpijpen
- + b " " " " andere aansluitingen en verbindingen
- + c " " " " voor- en achterpijpen.

a en b hebben samen een lengte $L = 14,8 + 4 \times 0,25 = 15,8 \text{ m}$

Het buitenoppervlak van a en b:

$$15,8 \times \pi \times 118 \times 10^{-3} = 5,86 \text{ m}^2$$

De aansluitingen en verb. van het systeem v.d.

2 buispijpen zijn lang: $0,4 + 2 \times 0,2 = 0,8 \text{ m}$

De diameter $(90 + 2 \times 4,25) \times 10^{-3} = 98,5 \times 10^{-3}$

Het oppervlak van c:

$$0,8 \times \pi \times 98,5 \times 10^{-3} = 0,25 \text{ m}^2$$

Het oppervlak van d:

$$4 \times \pi \times \left(\frac{118 \times 10^{-3}}{2} \right)^2 = 0,044 \text{ m}^2$$

Totaal buitenoppervlak v.d. warmtewisselaar:

$$A = 5,86 + 0,25 + 0,04 = 6,15 \text{ m}^2$$

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

$$1840 = U \cdot 6,15 \cdot 300 \quad U = \frac{1840}{6,15 \cdot 300} = 1$$

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{d_1}{\lambda_1} + \frac{d_2}{\lambda_2} + \frac{1}{\alpha_2}$$

α_1 = de warmteoverdrachtscoëfficiënt tussen het warme gas en het staal.

α_1 volgt uit de formule: $\frac{\alpha D_h}{\lambda} = 0,027 \left(\frac{Re D_h}{\lambda} \right)^{0,8} \times \left(\frac{\eta \rho}{\lambda} \right)^{1/3}$

D_h = de hydraulische diameter van de buispijp = $2,55 \times 10^{-2} \text{ m}$

$$Re = \frac{\rho v D_h}{\eta} = \frac{1,22 \times 50 \times 2,55 \times 10^{-2}}{15,8 \times 10^{-6}} = 9,84 \times 10^4$$

$$Re^{0,8} = (9,84 \times 10^4)^{0,8} = 9,84 \times 10^3$$

$$Pr = \frac{\eta c_p}{\lambda} = 1,06 \quad Pr^{1/3} = (1,06)^{1/3} = 1,02$$

$$\alpha_1 = \frac{2,55 \cdot 10^{-2}}{36 \cdot 10^{-3}} = 0,027 \times 9,84 \times 10^3 \times 1,02$$

$$\alpha_1 = \frac{36 \cdot 10^{-3} \times 0,027 \times 9,84 \times 10^3 \times 1,02}{2,55 \cdot 10^{-2}} = 384 \text{ W/m}^2\text{°C}$$

- λ_1 = warmtegeleidingsvermogen van staal = $43,4 \text{ W/m}^\circ\text{C}$ see
 d_1 = dikte v.d. stalen wand = 4 mm
 λ_2 = warmtegeleidingsvermogen van het isolatiemateriaal. We nemen glaswol $\lambda_2 = 0,05 \text{ W/m}^\circ\text{C}$ see.
 d_2 = dikte v.d. isolerende laag
 α_2 = de warmteoverdrachtscoëfficiënt tussen warmtewisselaar en omgevende lucht door vrije convectie
 $\alpha_2 = 10 \text{ W/m}^2\text{C}$ see.

$$\frac{1}{u} = \frac{1}{\alpha_1} + \frac{d_1}{\lambda_1} + \frac{d_2}{\lambda_2} + \frac{1}{\alpha_2} = \frac{1}{384} + \frac{4 \times 10^{-3}}{43,4} + \frac{d_2}{0,05} + \frac{1}{10} = 1$$

$$2,61 \times 10^{-3} + 0,92 \times 10^{-4} + \frac{d_2}{0,05} + 10^{-1} = 1$$

$$\frac{d_2}{0,05} = 1 - 0,103 = 0,897$$

$$d_2 = 5 \times 0,897 \times 10^{-2} = 4,5 \text{ cm.}$$

Daar de dikte van de isolerende laag van de zelfde orde van grootte is als de straal van de pijp, is deze wijze van berekenen feitelijk niet geheel juist. De correcte formule voor de warmtestroom door een cylinder wand is:

$$\Phi_w = \frac{2\pi L \lambda \Delta T}{\ln R_2/R_1} = \frac{2\pi L \lambda \Delta T}{\ln R_1 + d/R_1}$$

Wij hebben gebruikt:

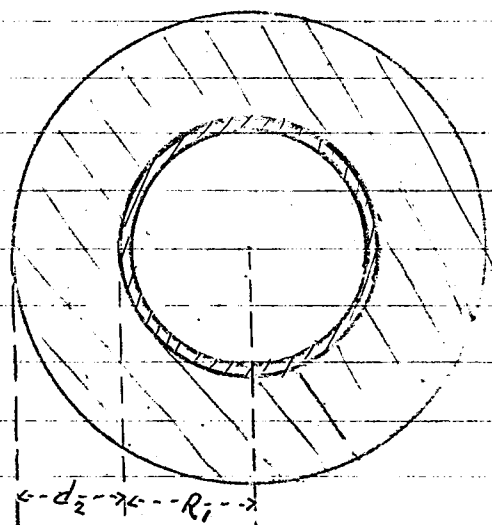
$$\Phi_w = 2\pi L \lambda \Delta T \cdot \frac{R_1}{d}$$

Bij de juiste $d = d_2$, de gevonden d met de benaderde formule $d = d_1$, dan volgt:

$$\frac{2\pi L \lambda \Delta T}{\Phi_w} = \ln \frac{R_1 + d_2}{R_1}$$

$$\frac{2\pi L \lambda \Delta T}{\Phi_w} = \frac{d_1}{R_1}$$

$$\ln \frac{R_1 + d_2}{R_1} = \frac{d_1}{R_1} = \frac{4,5}{5,3} = 0,85$$



$$1 + \frac{d_2}{5,3} = 2,34 \quad \underline{d_2} = 5,3(2,34 - 1) = \underline{7,1 \text{ cm}}$$

Men behoeft niet iedere pijp afzonderlijk te isoleren.
Het is voordeliger één rol isolatie om de beide
buitenpijpen van de warmtewisselaar aan te
brengen, hoewel dit het demonteren moeilijker
maakt.

Rekening: 1530.

v.d. Buijs, Linné

Jongbloed

Nog enige literatuur over gammahexaan

R.E. Slade, Chemistry & Industry 314 (1945)

H.L. Haller, Ind. Eng. Chem. 39 467 (1947)

J. Neil, A.E. McElhinney, R.G. Dunlop,

Can. Chem. Process Ind. 32 335 (1948)

beschrijving van de productie in pilot-plant; niet gemaad pleegt; het gedeelte uit het boek van James A. Ree, "Materials of construction for chemical process industries" over de chlorening van benzene is echter op dit artikel gebaseerd.

K. Schwabe, H. Schmidt, R. Kuhnemann, Angew. Chem. 61 482 (1949)

onderzoek naar de gunstigste omstandigheden ter verkrijging van een product met zo groot mogelijke in-sektenbloedende eigenschappen.

Anonym. Chem. Eng. 61 338 (1954)

beschrijving van de productie bij Stauffer Chemical Co in de V.S.

F. J. Gradishar, diss. Virginia Polytechn. Inst. Blacksburg.

volledig doorgelezen fabriek. Middelstuk in het boek van Vilbrandt, "Chemical Engineering Plant Design" p. 222.

Bijlage 2.Berekening van reactor R₁.

Literatuur: Ned. Octrooi 75.925 (I.C.I.)

De reactie: $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3 \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_3$
vindt plaats onder de volgende omstandigheden:

Temperatuur :	270°C
Druk :	250 atm.
Specifieke doorvoersnelheid:	3 l. vloeibaar reactie- mengsel/l kat/h.
Katalysator :	W_2O_5
Opbrengst :	0,2 kg I.P.A./l kat./h.
Gewichtsverhouding $\text{H}_2\text{O} / \text{C}_3\text{H}_6$:	7 / 1

We willen 1200 kg./h I.P.A. produceren.

Het volume van de katalysator ruimte wordt:

$$V = 1200 / 0,2 = 6000 \text{ l} = 6 \text{ m}^3.$$

Volgens het patent van de I.C.I. moet de gezamenlijke hoogte van de 10 katalysatorbedden 21 m zijn.

Het oppervlak van de dwarsdoorsnede van de katalysatorbedden wordt:

$$O = 6 / 21 = 0,286 \text{ m}^2$$
De gashoeveelheid en de gassnelheid in de reactor.

De specifieke doorvoersnelheid = 3 l. vloeibaar reactiemengsel/
l kat/h.

De inhoud van het katalysatorbed $V = 3 \text{ m}^3$

Per uur stroomt door de reactor: $3 \times 6 = 18 \text{ m}^3$ vloeibaar reactiemengsel.

s.g. van vloeibaar propeen : $0,57 \text{ g/cm}^3$

De volume verhouding water/propeen = $7 / 0,57 = 4 : 1$

Er stroomt door de reactor:

H_2O : $4/5 \times 18 = 14,4 \text{ m}^3/\text{h} = 14.400 \text{ kg/h} = 800 \text{ kmol/h}$

C_3H_6 : $1/5 \times 18 = 3,6 \text{ m}^3/\text{h} = 2050 \text{ kg/h} = 49 \text{ kmol/h}$

De dampspanning van water bij 270°C is 60 atm.

De totale druk is 250 atm.

De partiaalspanning van propeen is 190 atm.

Het gasvolume dat door de reactor stroomt wordt berekend met de gecorrigeerde wet van Boyle- Gay Lussac

$$PV = z.n.RT$$

Voor propeen geldt: $T_{\text{kritisch}} = 91,4^{\circ}\text{C}$
 $P_{\text{kritisch}} = 45,5 \text{ atm.}$

$R = 0,082 \text{ l atm./mol.}$

z wordt bepaald m.b.v. grafiek 550 in Brown (32)

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{270}{91,4} \cdot \frac{273}{273} = 1,46$$

$$P_r = \frac{P}{P_c} = \frac{190}{45,5} = 4,15$$

Voor z wordt gevonden 0,78

Het per uur door de reactor stromend gasvolume wordt:

$$V = \frac{z \cdot n \cdot R T}{P} = \frac{0,78 \times 49 \times 10^3 \times 0,082 \times 543}{250} = 6,8 \text{ m}^3$$

Er stroomt dus ook $6,8 \text{ m}^3/\text{h}$ stoom door de reactor.

Dit is $6,8 \times 30,2 = 205 \text{ kg/h} = 205/18 = 12,9 \text{ kmol/h}$
 (s.g. stoom (270°C 60 atm.) $\approx 30,2 \text{ kg/m}^3$).

De mol. verhouding in het gas wordt:

$$\frac{H_2O}{C_3H_6} = \frac{12,9}{49} = 0,265$$

De snelheid van het gasmengsel door het katalysatorbed:

$$V = \frac{6,8}{0,286} = 23,8 \text{ m/h} = 0,066 \text{ m/sec.}$$

De verblijftijd in de katalysatorruimte is:

$$\frac{21}{0,066} = 3180 \text{ sec} \approx 53 \text{ minuten}$$

Het drukverlies over de katalysatorbedden.

De katalysator bestaat uit cilindrische pillen met een middel-
 lijn hoogte $= 3/16" = 4,7 \text{ mm}$

Voor deze cilindrs is de bolvormigheid 0,902

Volgens Brown, blz 214, is bij normale pakking de porositeit van dergelijke cilindrs 41%.

Deze porositeit moet gecorrigeerd worden voor het percentage van de vrije ruimte, dat ingenomen wordt door het water, dat over de katalysator naar beneden stroomt. Volgens het patent moeten de schoteld nlt. zo geconstrueerd worden, dat 10% van het water, dat over de schotels stroomt, hiervan afdruppelt over de katalysator.

s.g. van water bij 270°C en 250 atm is 0,778 (Brown blz 535)

Er stroomt over de katalysator:

$$\frac{1440}{778} = 1,835 \text{ m}^3/\text{h} = 0,51 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{sec}.$$

Dit water valt als een laminaire film over de katalysatorpillen. Om een schatting te maken van de dikte van deze film nemen wij aan, dat de pillen regelmatig gestapeld zijn, zodanig, dat de cylinder wanden elkaar raken.

Dan is de totale omtrek van de pillen over een doorsnede van het katalysatorbed:

$$O_m = 0,286 \times \pi \times 4,7 \times 10^{-3} \times \left(\frac{1000}{4,7}\right)^2 = 191 \text{ m}$$

De vloeistof belasting per meter omtrek wordt:

$$\Gamma_v = \frac{0,51 \times 10^{-3}}{191} \text{ m}^3/\text{m sec}$$

Volgens formule I, 22 van het dictaat Physische W.W. I wordt de filmdikte:

$$\delta = \left(\frac{3 \eta \Gamma_v}{(\rho_L - \rho_g) g} \right)^{1/3}$$

Volgens Perry, blz. 373, is de viscositeit van water bij 270°C en 1 atm.:

$$\eta = 0,03 \times 10^{-3} \text{ N/m}^2 \text{ sec}.$$

I.H.a. bedraagt de toename van η voor 1000 atm. een factor 2. We schatten voor 270°C en 250 atm:

$$\eta = 0,04 \times 10^{-3} \text{ N/m}^2 \text{ sec}.$$

$$\delta = \left(\frac{3 \times 0,04 \times 10^{-3} \times 0,51 \times 10^{-3}}{(778 - 335) \times 9,81 \times 191} \right)^{1/3} = 4,15 \times 10^{-5} \text{ m} = 4,15 \times 10^{-2} \text{ mm}$$

Het aantal pillen per m³ is $\left(\frac{1}{4,7 \times 10^{-3}} \right)^3$

De inhoud van de film is per pilomtrek:

$$4,7 \times \pi \times 4,7 \times 4,15 \times 10^{-2} \times 10^{-9} \text{ m}^3$$

Per m³, katalysator is het volume van de film:

$$\frac{4,7 \times \pi \times 4,7 \times 4,15 \times 10^{-2} \times 10^{-9}}{(4,7 \times 10^{-3})^3} = 3,8 \times 10^{-2} \text{ m}^3$$

De gecorrigeerde porositeit wordt dus: $41 - 3,8 = 37,2\%$
 Voor poreuze bedden geldt: $\Delta P = \int_0^l \rho \cdot v^2 \cdot \frac{1}{\hat{d}}$

$\hat{d}$ = de gemiddelde diameter van de cylinders
 we nemen $\hat{d} = 4,7 \text{ mm}$

l = de lengte van het bed.

Grafiek P_{10} , dictaat Phys. W.W.I, geeft $\frac{1}{\eta}$ weer als functie van $Re = \frac{\rho v \hat{d}}{\eta}$

Per uur stroomt door de reactor $6,8 \text{ m}^3$ gas, bestaande uit
 $2050 \text{ kg C}_3\text{H}_6$ en $12,9 \times 18 = 230 \text{ kg H}_2\text{O}$

Hieruit volgt: $\rho = \frac{2280}{6,8} = 335 \text{ kg/m}^3$

Volgens Perry, blz 370 is de viscositeit van C_3H_6 bij 20°C :

$$\eta = 0,0083 \times 10^{-3} \text{ N/sec m}^2$$

Bij 250°C en 190 atm . is $\frac{P}{P_c} = 4,15$ en $\frac{T}{T_c} = 1,46$

Hiervoor moet η volgens Perry, blz 372, met 2 vermenigvuldigd worden:

$$\eta_{\text{C}_3\text{H}_6} = 16,3 \times 10^{-6} \text{ N/m}^2\text{sec.}$$

Voor stoom van 60 atm en 250°C is $\eta_{\text{H}_2\text{O}} = 36,5 \times 10^{-6} \text{ N/m}^2 \text{ sec.}$

De viscositeit van het mengsel wordt hieruit geschat volgens de molverhouding:

$$\eta = 0,265 \times 36,5 + 0,735 \times 16,3 = 20,5 \times 10^{-6} \text{ N/sec m}^2$$

$V = 0,066 \text{ m/sec.}$

$$Re = \frac{\rho v \hat{d}}{\eta} = \frac{335 \times 0,066 \times 4,7 \times 10^{-3}}{20,5 \times 10^{-6}} = 5080$$

Hieruit volgt $f' = 0,27$, voor $37,2\%$ porositeit.

Per m. katalysatormateriaal is de weerstand dus:

$$\Delta P = 27 \times 335 \times 0,066^2 \times \frac{1}{4,7 \cdot 10^{-3}} = 8300 \text{ N/m}^2$$

$$\Delta P = \frac{8300}{9,8} = 850 \text{ mm waterkolom.}$$

De klokjesschotels.

Het katalysator oppervlak bedraagt $0,286 \text{ m}^2$

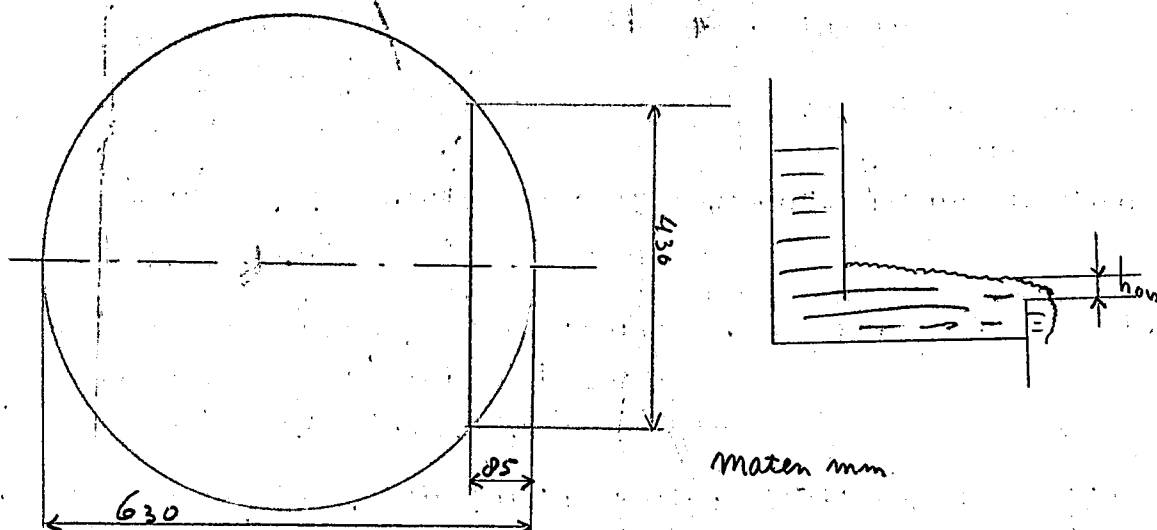
Door rondrekenen komen we op de volgende maten:

Doorlaat van de valpijp: $0,025 \text{ m}^2$

Doorlaat van de kolom: $0,311 \text{ m}^2$

De diameter van de reactor $D = 2 \left(\frac{0,311}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} = 0,630 \text{ m.}$

De maten van de schotel worden nu, zoals aangegeven in onderstaande schets:



Volgens Brown blz 293, geldt:

$$h_{ow} = 30.F \left(\frac{L}{\rho W} \right)^{2/3}$$

h_{ow} = de overstroomhoogte (onbekend)

L = de massastroom over de schotel (14.400 kg/h H_2O)

W = de breedte van de overstroomrand 430 mm

F = een factor $f(w/d, L/\rho W)$

Volgens Brown, f 351, vinden we voor de hier aanwezige condities:

$$F = 1,22$$

Hieruit volgt : $h_{ow} = 42$ mm ($\approx 50\%$ v.d. segment - pijl)

Daar voor deze druk- kolom, elke overbodige ruimte met hoge kosten gepaard gaat, is de berekening strikt volgens de formules verricht. De enige marge welke aanwezig is, is het feit dat van de 14.400 kg H_2O /h 10% rechtstreeks vanaf de schotel over de katalysator druipt.

De snelheid van het water in de valpijp wordt, als er 14.400 kg/h = 5,11 m³/sec water valt:

$$V = \frac{5,11 \times 10^{-3}}{0,025} = 0,205 \text{ m/sec}$$

Het oppervlak van de doorlaat van de valpijp = 0,025 m²

De omtrek van de doorlaat van de valpijp = 0,47 m

De hydr.straal van de doorlaat van de valpijp = 0,112 m

$$Re = \frac{\rho v d}{\eta} = \frac{778 \times 0,205 \times 0,112}{0,04 \times 10^{-3}} = 4,5 \times 10^5$$

De fractiefactor: $4 f = 0,014$

De weerstand in de valpijp wordt per m: $\Delta P = 4 f \times \frac{1}{2} \rho v^2 \times \frac{1}{4 m}$

$$\Delta p = 4f \frac{1}{2} \rho v^2 \times \frac{1}{4m}$$

$$\Delta p = 0,014 \times 0,5 \times 778 \times 0,205^2 \times \frac{1}{0,114} = 2 \text{ N/m}^2$$

$$\Delta p = 2 \text{ mm waterkolom.}$$

10% van het water valt door gaatjes in de schotels, op de katalysator en stroomt er doorheen.

Dit ontlast de overstroomrand en de valpijp.

De drijvende kracht voor deze stroom is 5 cm waterkolom (s.g. 778 kg/m^3) d.i. de hoogte van het water op de schotels. Voor de totale stroom voor deze gaatjes geldt:

$$Q_u = 0,62 F_1 \left(\frac{2 \Delta p}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} = 0,62 F_1 \left(\frac{2 \rho g h}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} = 0,62 F_1 (2gh)^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{of: } 0,5 \times 10^{-3} = 0,62 F_1 (2 \times 9,81 \times 5 \times 10^{-2})^{\frac{1}{2}}$$

$$F_1 = \frac{0,5 \times 10^{-3}}{0,62 \times (2 \times 0,81 \times 5 \times 10^{-2})^{\frac{1}{2}}} = 0,824 \times 10^{-3} \text{ m}^2 = 8,24 \text{ cm}^2$$

F_1 = het totale oppervlak van de gaatjes in één schotel

Met 25 gaatjes per schotel wordt het oppervlak van één gaatje $0,33 \text{ cm}^2$.

De diameter van een gaatje wordt 6,5 mm.

De constructie van de kolom en van een schotel is weergegeven in fig. 8. Per schotel zijn 10 3" klokjes geplaatst, waarbij het binnenste pijpje 1 cm boven het vloeistof oppervlak uitmondt. Hiermee wordt vermeden, dat bij storingen direct een hoeveelheid water over het katalysatorbed wordt gestort.

Met de binnendiameter van 40 mm van de pijpjes, wordt de gassnelheid erdoorheen ($6,8 \text{ m}^3/\text{h}$ gas door de hele kolom)

$$\frac{6,8}{3600 \times 10 \times \pi/4 \times 4^2 \times 10^{-4}} = 15 \text{ cm/sec.}$$

Met deze lage snelheid en de korte lengte der pijpjes (6 cm) is de weerstand erover te verwaarlozen.

De stromingsweerstand van het gas over de schotel bedraagt dus slechts de vloeistofhoogte waar het gas doorheen borrelt (3 cm). Deze hoogte is vrijwel niet aan een maat t.o.v. het stofuitwisselend vermogen gebonden, daar het gas op zijn weg door de katalysatormassa voortdurend in innig contact is met 1400 kg water, dat door het bed omlaag sijpelt.

Daar het vloeistofhoogte verval over de schotel slechts 1,4 mm bedraagt zijn alle klokjes even hoog geplaatst. Het verval wordt berekend met behulp van fig. 352 in Brown, waar het verval h_p bepaald wordt als functie van de stromende vloeistofhoeveelheid en het werkelijk dwarsoppervlak van de stroom.

Voor de toegepaste kolom geldt:

V = gassnelheid t.o.v. totale kolomdoorsnede = $6,8 \text{ m}^3/\text{h} = 0,066 \text{ m/sec} = 0,22 \text{ ft/sec}$.

ρ = dichtheid van het gas = $335 \text{ kg/m}^3 = 21 \text{ lb/ft}^3$

N = aantal klokjes / $\text{ft}^2 = 10 / 0,261 \text{ m}^2 = 3,5 / \text{ft}^2$

vrije ruimte tussen de klokjes $85 \text{ mm} = 3,4 \text{ ''}$

de klokjes steken boven de vloeistof uit.

$n = 3$ rijen klokjes.

De waarde $\frac{V\rho^{0,5}}{N}$ (= x-as in figuur 352) wordt:

$$\frac{0,22 \times \sqrt{21}}{3,5} = 0,29$$

h_{p1} (= y-as) wordt 0,1 inch bij 1000 gh/ft

De gemiddelde breedte van de schotel bedraagt $\frac{63 + 43}{2} = 53 \text{ cm}$

De vloeistofstroom bedraagt $18,35 \text{ m}^3/\text{h}$ per 53 cm gemiddelde schotelbreedte.

$$G = 2300 \text{ gh/ft}$$

$$h_p \text{ wordt nu: } h_{p1} \times \frac{G}{1000} \times \frac{n}{12} = 0,1 \times 2,3 \times \frac{3}{12} \times 25,2 = 1,4 \text{ mm}$$

De vloeistof hoogte in de overstort- segmenten wordt als volgt bepaald:

$$\text{Drukval over schotel: } 30 \text{ mm H}_2\text{O} (\rho = 1000 \text{ kg/m}^3) = 38,5 \text{ mm H}_2\text{O} (\rho = 778 \text{ kg/m}^3)$$

Statische hoogte in

$$\text{de valpijp : } 52 \text{ mm H}_2\text{O} (\rho = 778 \text{ kg/m}^3)$$

Stromingsweerstand

$$\text{over de valpijp/m : } 2 \text{ mm H}_2\text{O} (\rho = 1000 \text{ kg/m}^3) = 2,6 \text{ mm H}_2\text{O} (\rho = 778 \text{ kg/m}^3)$$

Drukval per m

$$\text{katalysatorbed : } 850 \text{ mm H}_2\text{O} (\rho = 1000 \text{ kg/m}^3) = 1080 \text{ mm H}_2\text{O} (\rho = 778 \text{ kg/m}^3)$$

Opm.: De dichtheid van water bij 270°C en $250 \text{ atm} = 778 \text{ kg/m}^3$

In het patent is aangegeven, dat de bedden in hoogte toenemen. Van boven naar beneden in de kolom genummerd, is het volgende overzicht op te stellen:

Bed getal	Bed hoogte (m)	Vloeistofhoogte (m)
1,2	1,05	1,24
3,4	1,35	1,55
5,6	1,65	1,88
7,8	2,70	3,02
9,10	3,75	4,15
	<u>totaal: 10,50</u>	<u>11,84</u>

Totale bedhoogte : $2 \times 10,50 = 21 \text{ m}$

Totale vloeistofhoogte: $2 \times 11,84 = 23,68 \text{ m}$

De vloeistofhoogte in de valpijpen blijkt uiteindelijk bepalend voor de totale reactorhoogte. Bij een aangenomen hoogte van 30 m. voor de kolom, bedraagt de schotelafstand 44 cm, hetgeen meer dan voldoende is t.o.v. de gassnelheid welke slechts 6,6 cm/sec bedraagt. De vrije storthoogte in elke valpijp wordt 63 cm. Een nog lagere storthoogte geeft te veel risico, dat indien de weerstand over het katalysatorbed toeneemt, bijv. door zwellen of dichtslibben, de stroming van het water stagneert.

De warmteconomie.

De reactor wordt verondersteld praktisch adiabatisch te werken, hetgeen mogelijk is, omdat de hydratatie warmte slechts 12,489 k cal/ k mal bedraagt.

De reactiewarmte bij 270°C wordt berekend met gegevens die vermeld zijn in de Refiner (27,28), waarin de vormingswarmte bij 25°C , alsmede van C_p de temperatuursfunctie is gegeven, voor de 3 componenten: Propeen - H_2O - I.P.A.

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \int \Delta c_p T \quad c_p = a + bT + cT^2 + dT^4$$

$$\Delta H_T = \Delta H_0 + \Delta a T + \frac{\Delta b}{2} T^2 + \frac{\Delta c}{3} T^3 + \frac{\Delta d}{4} T^4$$

Voor Δa wordt gevonden: $- 8,18$

Voor Δb wordt gevonden: $+ 2,80 \times 10^{-2}$

Voor Δc wordt gevonden: $- 2,24 \times 10^{-5}$

Voor Δd wordt gevonden: $+ 5,68 \times 10^{-9}$

$$\Delta H_{250^{\circ}\text{C}} = -12,481 \text{ k cal/ k mol}$$

$\Delta H_{250^{\circ}\text{C}}$, voor 298°K ingevuld, geeft de integratieconstante
 $\Delta H_0 = -11,094$

$$\Delta H_{279^{\circ}\text{C}} \text{ wordt nu: } -12,489 \text{ k cal/ k mol}$$

Deze waarde stemt overeen met de waarde welke in een Fiat rapport (33) wordt vermeld, waar voor 240°C wordt opgegeven $12.000 \text{ k cal/ k mol}$.

Per uur wordt in de reactor gevormd $1200 \text{ kg I.P.A. (20 kmol)}$
 Hierbij komt aan warmte vrij: $20 \times 12,500 = 250.000 \text{ k cal}$.

Aan condensatiewarmte van

I.P.A. komt vrij	1200×65	$= 78.000 \text{ k cal}$
Totaal komt vrij		328.000 k cal

Voor verdamping van 400 kg water

is vereist:	400×383	$= 153.200 \text{ k cal}$
Warmte verliezen naar buiten:		$= 97.00 \text{ k cal.}$

(berekend voor 10 cm glaswol-
 isolatie $\lambda = 0,5 \text{ kcal/m}^{\circ}\text{Ch}$)

Totaal is vereist	162.900 k cal
-------------------	-------------------------

Extra af te voeren dus: $328.000 - 162.900 = 165.100 \text{ kcal/h}$
 Voor 14.400 kg water komt dit overeen met 10°C temperatuurverschil. Indien de reactietemperatuur gemiddeld 270°C bedraagt, is de reactor in energie balans, indien het water intreedt op 265°C , uitteedt op 275°C .

De materiaalbalans:

Er zijn 6 materiaalstromen (zie figuur 11) :

- a) Een gasmengsel van 99% propeen en 1% propaan doorstroomt de reactor van beneden naar boven.
- b) Vloeibaar water stroomt in de reactor omlaag in ca. zevenvoudige overmaat t.o.v. propeen. Het verdampt gedeeltelijk. Van deze stroom zet een deel zich om met propeen in I.P.A.
- c) Niet geconverteerd propeengas ontwijkt samen met propaangas en stoom boven uit de reactor.
- d) Daar stroom (G) uit propeenrijk gas bestaat, dat op de vereiste druk en temperatuur is, wordt deze stroom gedeeltelijk gerecirculeerd.
- e) Het niet gerecirculeerde propeen/propaan/stoommengsel wordt

teruggevoerd naar de propeendestillatiekolom.

f) Het vloeibare water, waarin als het gevormde I.P.A. is opgelost stroomt onderuit de kolom. Uit dit 8%-ige I.P.A. -H₂O mengsel wordt door destillatie 87%-ige I.P.A. gewonnen.

Per uur moet 1200 kg I.P.A. geproduceerd worden.

Bij 100% conversie zou vereist zijn:

$$\frac{60}{42} \times 1200 = 840 \text{ kg/h propaan}$$

We nemen, in overeenstemming met het patent, een conversie van 41% aan.

Daar bij 100% recirkulatie het inerte propaan zich in de reactor zou ophopen, kiezen we een recirkulatie van 76%.

Volgens de literatuur (26) lost bij 270°C en 250 atm. in het aflopende water 72 kg/h propaan op.

Onderin de kolom moet dus gevoerd worden:

$$\frac{100}{41} \times 840 + 72 = 2050 + 72 = 2122 \text{ kg/h C}_3\text{H}_6$$

Van de 2050 kg/h wordt gerecirculeerd:

$$(1 - 0,41) \times 0,76 \times 2050 = 922 \text{ kg/h C}_3\text{H}_6$$

$$\begin{aligned} \text{Stroom a : } 2122 - 922 &= 1200 \text{ kg/h C}_3\text{H}_6 \\ &12 \text{ kg/h C}_3\text{H}_8 \end{aligned}$$

$$\text{Stroom b : } 14.400 \text{ kg/h H}_2\text{O (ca } 7 \times 2050)$$

$$\begin{aligned} \text{Stroom c : } (1 - 0,41) \times 2050 &= 1210 \text{ kg/h C}_3\text{H}_6 \\ 100/24 \times 12 &= 50 \text{ kg/h C}_3\text{H}_8 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{De molverhouding H}_2\text{O/C}_3\text{H}_6 \text{ is reactor R}_1 \text{ is } 0,265 \\ 0,265 \times 18/42 \times 1210 &= 137 \text{ kg/h H}_2\text{O} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Stroom d : } 0,76 \times 1210 &= 922 \text{ kg/h C}_3\text{H}_6 \\ 0,76 \times 50 &= 38 \text{ kg/h C}_3\text{H}_8 \\ 0,76 \times 137 &= 103 \text{ kg/h H}_2\text{O} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Stroom e : } 0,24 \times 1210 &= 288 \text{ kg/h C}_3\text{H}_6 \\ 0,24 \times 50 &= 12 \text{ kg/h C}_3\text{H}_8 \\ 0,24 \times 137 &= 34 \text{ kg/h H}_2\text{O} \end{aligned}$$

Stroom f :

1200 kg/h I.P.A.

72 kg/h C_3H_6

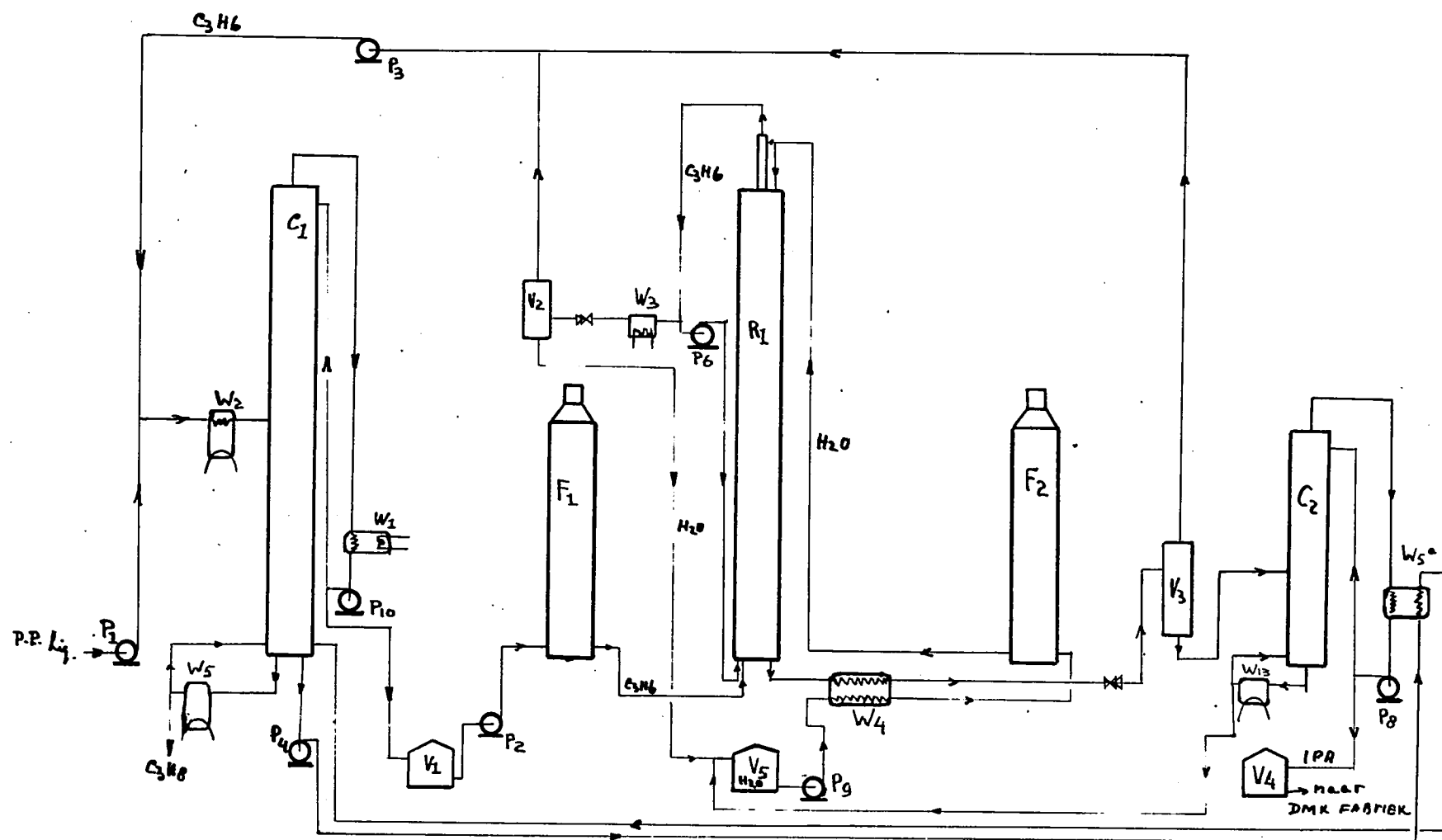
$$14.400 - 34 - \frac{18}{60} \times 1200 =$$

$$14.400 - 34 - 3600 = 14006 \text{ kg/h } H_2O$$

Stof	Netto, invoer	Netto uitvoer
C_3H_6	1200 kg/h (a)	288 k g/h (e) 72 kg/h (f)
C_3H_8	12 kg/h (a)	12 kg/h (e)
H_2O	14.400 kg/h (a)	34 kg/h (e) 14006 kg/h (f)
I.P.A.		1200 kg/h (f)
totaal	15.612 kg/h (a)	15612 kg/h (e f)

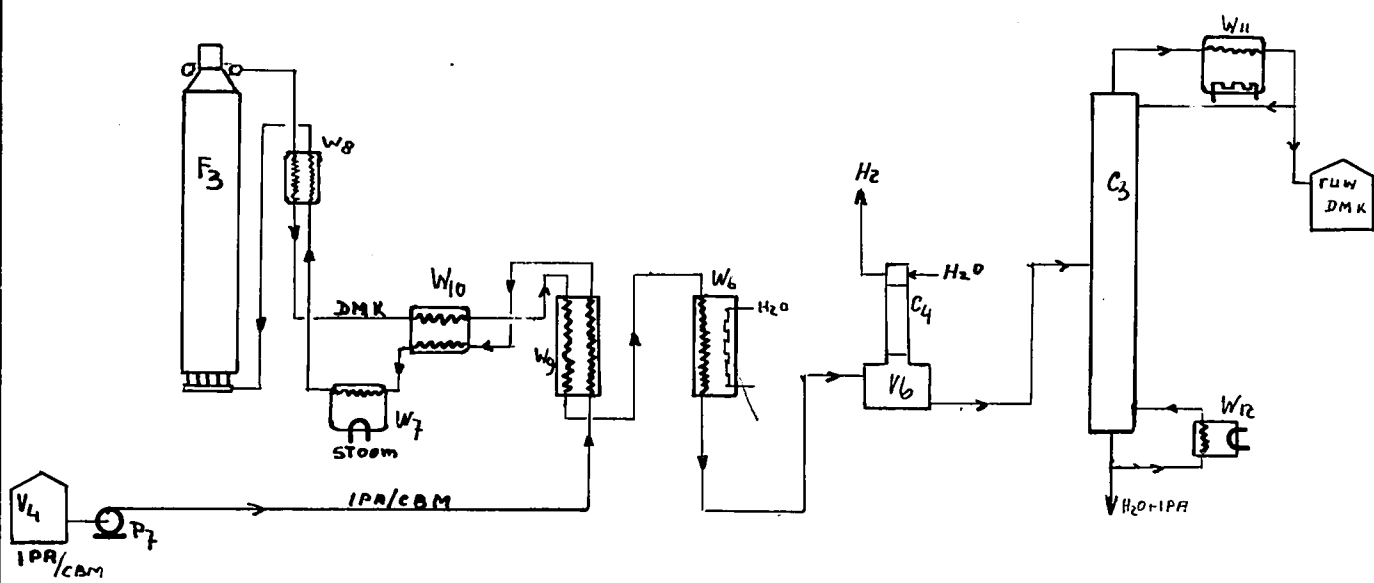
De netto reactie:

840 kg/h C_3H_6 360 kg/h H_2O 1200 kg/h I.P.A.



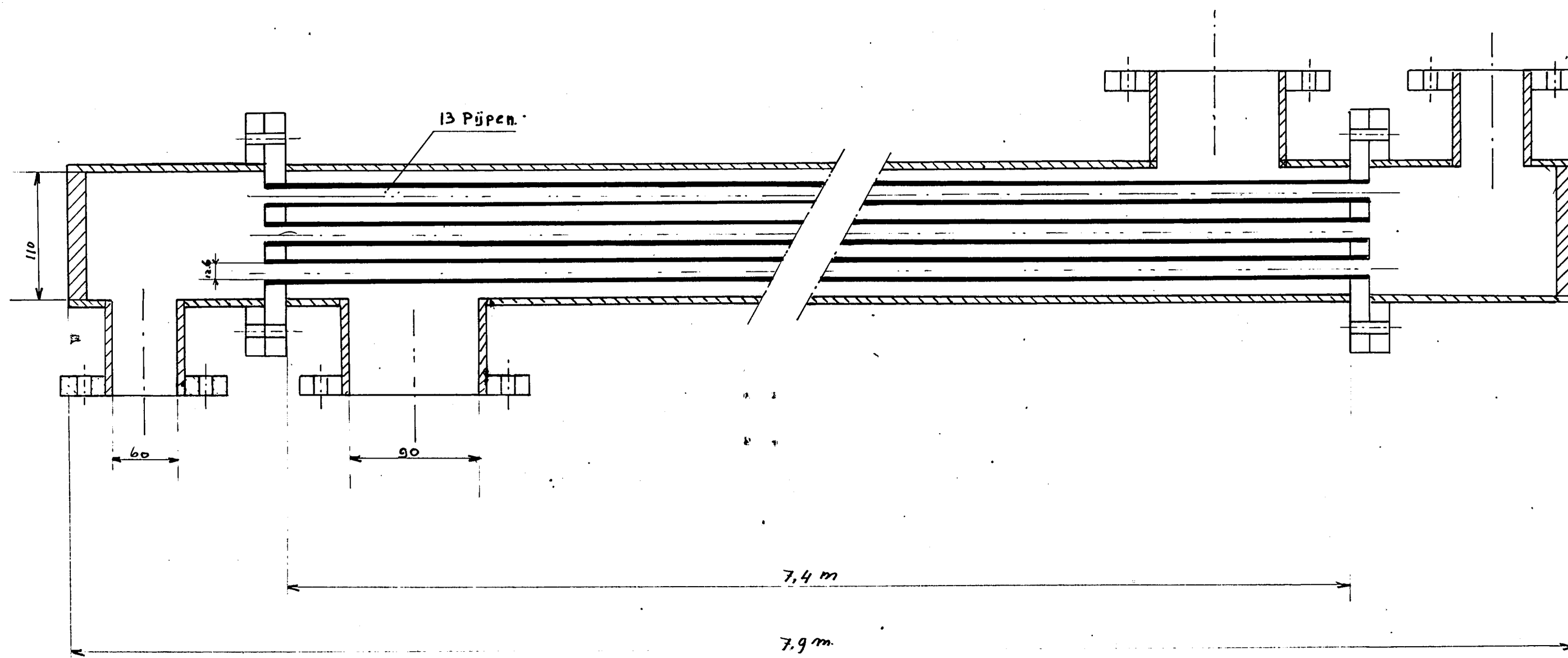
Schema IPA bereiding.

Fig. 12



IPA conversie tot DMK.

Fig. 13



Warme-
Wisselaar W8
1^e sectie