

10

Laboratorium voor Chemische Technologie

Verslag behorende  
bij het processchema  
van

B. Bokhorst

onderwerp:

De fabricage van Amiscol

Vingelblende wit 1,2-dichloorethaan

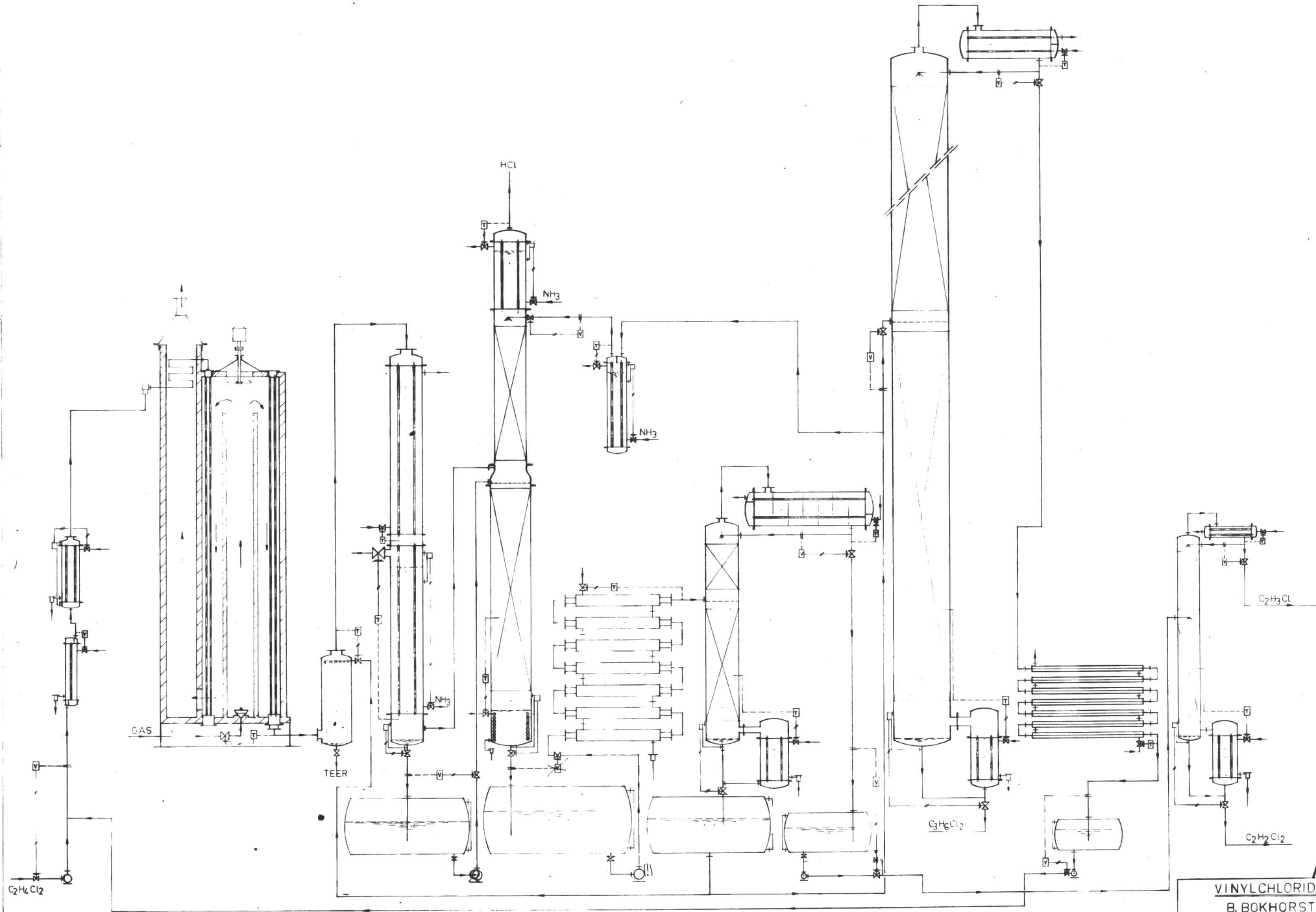
adres:

Prinslaan 145  
Delft

datum:

oktober 1961

1930



1930

**VINYLCHLORIDE**  
**B. BOKHORST**

sept. 1961 schaal 1:25

LABORATORIUM VOOR CHEMISCHE TECHNOLOGIE

VERSLAG BETREFFENDE HET ONTWERP VAN HET PROCESSHEMA  
VOOR DE FABRIKAGE VAN ZUIVER VINYLCHLORIDE UIT  
1,2-DICHOORETHAAN

---

oktober 1961

B. Bokhorst  
Molslaan 145  
Delft

---

## INHOUD

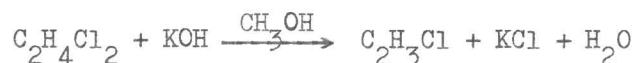
	<u>Blz.</u>
I. INLEIDING	
A. Geschiedenis van Vinylchloride en haar Produktie, Eigenschappen en Toepassingen	1
B. Vestigingsplaats van een nieuwe p.v.c.-fabriek en haar Produktiegrootte	5
II. MOGELIJKE PROCESSEN VOOR DE BEREIDING VAN VINYLCHLORIDE	6
III. KEUZE UIT DE MOGELIJKE PROCESSEN	8
IV. CHEMISCHE EN FYSISCHE ASPECTEN VAN HET GEKOZEN PROCES	10
V. BESCHRIJVING VAN DE FABRIEKSEENHEID	13
VI. DE STOFBALANS	16
VII. DE WARMTEBALANS	19
VIII. DE GROOTTE VAN DE APPARATUUR	23
IX. KORTE BESCHRIJVING VAN EEN P.V.C.-FABRIEK	28
LITERATUURLIJST	30
FLOW SHEET VAN DE VINYLCHLORIDE FABRIEKSEENHEID	Bijlage 1
GRAFISCHE BEPALINGSMETHODE VAN HET AANTAL THEORETISCHE SCHOTELS VAN EEN DESTILLATIEKOLOM	,, 2
FLOW SHEET VAN EEN P.V.C.-FABRIEK	,, 3



## I. INLEIDING

### A. GESCHIEDENIS VAN VINYLCHLORIDE EN HAAR PRODUCTIE, EIGENSCHAPPEN EN TOEPASSINGEN

Het vinylchloride werd voor het eerst bereid door Regnault in 1835. Hij voerde daartoe een alkalische verzeping van 1,2-dichloorethaan uit in alcoholisch milieu, waarbij het werd gevormd volgens



Omstreeks 1880 ontdekte men de polymerisatiereactie van het vinylchloride (in het vervolg aan te duiden met v.c.), het zich aanéénrijgen van radicalen van v.c., welke onder invloed van peroxyden gemakkelijk worden gevormd.

Ongeveer dertig jaar later werd nog een andere bereidingswijze gevonden en ontwikkeld door F. Klatte bij de Firma Chemische Fabrik Griesheim - Elektron in Duitsland. Hierbij kwam de vorming van v.c. tot stand door aanlegging van zoutzuur aan acetyleen, dus volgens



Voor eventuele latere technische fabricage bood deze werkwijze destijds betere economische perspectieven in Duitsland, wegens de grote en dus goedkope voorraad steenkool. Hieruit bereidde men namelijk het acetyleen via calciumcarbide ( $\text{CaC}_2$ ).

Genoemde twee reacties liggen ten grondslag aan bijna alle later ontwikkelde technische bereidingswijzen van het v.c.

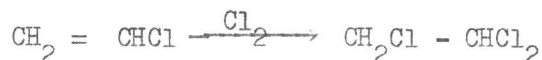
Om enige voorstelling te kunnen maken van de stof v.c. zijn hierna eigenschappen van deze stof vermeld. Allereerst volgt een tabel met enige fysische eigenschappen:

Kpt bij 760 mm Hg .....	- 13,8° C
smpt .....	- 153,8° C
vloeistofdichtheid bij - 20° C .....	0,983 g/ml
oppervlaktespanning bij - 20° C .....	22,27 dyne/cm
dampspanning bij 25° C .....	2.660 mm Hg
Cp van de vloeistof bij 25° C .....	0,38 cal./g/° C
Cp van het gas bij 25° C .....	12,83 cal./gmol/° C
verdampingswarmte bij - 13,4° C .....	79,53 cal./g
vormingswarmte .....	- 120 cal./g
polymerisatiewarmte .....	- 272 cal./g
kritische temperatuur .....	156,5° C
kritische druk .....	55,2 atm.
slinking van het volume bij polymerisatie ....	ca 35%

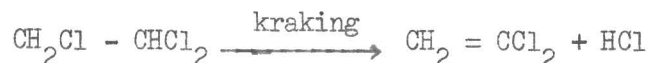
V.c. is oplosbaar in tetra, ether en ethylalkohol en vele andere organische oplosmiddelen. De oplosbaarheid van water in v.c. is 0,11%. V.c. is bij kamertemperatuur niet corrosief wanneer het droog is.

Nu volgen nog enige chemische eigenschappen:

V.c. heeft twee functionele groepen, het Cl-atoom en de dubbele band. Het Cl-atoom, zoals alle halogeenatomen, op eendere wijze gecombineerd met een dubbele band, is niet reaktief, vergeleken met het halogeenatoom van het corresponderende verzadigde alkylhalide. Het is vanwege dit inerte karakter, dat v.c. gemaakt kan worden door het elimineren van slechts één molecuul HCl uit dichloorethaan. Een volgend molecuul HCl uit het v.c. te verwijderen is veel moeilijker. De reacties van de dubbele band zijn normaal. Eén van de meest interessante reacties is wel



Opvolgende HCl onttrekking uit het 1,1,2-trichloorethaan door kalking doet vinylideenchloride ontstaan. en ander belangrijk vinylmonomeer:



De twee Cl-atomen komen hierbij altijd aan hetzelfde C-atoom.

In de plastics polyvinylchloride, meestal aangeduid met p.v.c., en de copolymeren van het v.c. met andere monomeren heeft het v.c. haar toepassing gevonden. De commerciële produktie van het p.v.c. en dus van het v.c. is pas in 1934 in Duitsland ter hand genomen. Voor die tijd bezat het p.v.c., dat men bereidde op laboratoriumschaal, nog zulke minderwaardige kwaliteiten, dat een produktie van fabriekmatige omvang niet verantwoord was. Ook na 1934 bleef de produktie geruime tijd van geringe omvang. Pas na intensieve research, die zich enerzijds richtte op het verhogen van de kwaliteit van het p.v.c. en anderzijds op nieuwe verwerkingstechnieken, resulterende in nieuwe toepassingen, is de produktie gaan toenemen. De groei van deze industrie zet zich voort tot op de huidige dag. De jaarlijkse produktie had in 1959 een grootte bereikt van circa 770.000 ton (1).

De verbetering van de kwaliteit werd o.a. bewerkstelligd door toepassing van weekmakers en copolymerisatie. Hierdoor bleek het namelijk mogelijk de mechanische eigenschappen sterk te variëren. Voorbeelden van weekmakers, die men toepast, zijn dioctylphtalaat, polyglycolesters, trikresylfosfaat en gechloreerde parafinen. Copolymerisatie van v.c. wordt o.a. uitgevoerd met vinylacetaat, vinylideenchloride en onverzadigde esters van b.v. maleïnezuur, acrylzuur en acryl-nitril.

De polymerisatie van het v.c. kan in drie vormen worden uitgevoerd.

Deze zijn:

- a) de oplosmiddelpolymerisatie;
- b) de parelpolymerisatie;
- c) de emulsiepolymerisatie.

De reactie vindt plaats bij 40 à 50° C en bij een druk van 5 à 7 atm. Men krijgt op deze wijze een plastic met een relatief laag verwekingspunt van 80° C en een smeltpunt van circa 130° C.

Zoals boven reeds aangegeven, bestaan er te oordelen naar de mechanische kwaliteiten, vele soorten p.v.c.. Zij kunnen variëren van rubberachtig tot zeer hard.

Voor elke soort p.v.c. geldt, dat het een grote chemische resistentie bezit, dat het bestand is tegen luchttoxydatie, dat het in zuivere toestand goede diëlektrische eigenschappen heeft, dat het vrijwel onbrandbaar is door het hoge Cl-percentages en tenslotte, dat het gemakkelijk te verwerken is.

In de onderstaande tabel zijn nog enkele andere eigenschappen van polymeren, geheel of gedeeltelijk uit v.c. opgebouwd, in cijfers weergegeven. De hierin genoemde polymeren zijn: hard p.v.c. (zonder weekmaker), zacht p.v.c. (met weekmaker, 30% dioctylphtalaat), het copolymeer v.c./vinylideenchloride (= v.c./v.d.c.), en het copolymeer v.c./vinylacetaat (v.c./v.a.).

Bij deze copolymeren heeft men 80 delen v.c. op 20 delen ander monomeer.

Eigenschap	hard p.v.c.	zacht p.v.c.	v.c./v.d.c.	v.c./v.a.
verwerkingstemp. in ° C	180	--	160-170	140-170
s.g. in g/cm <sup>3</sup>	1,4	1,3	1,65	1,3-1,4
treksterkte in kg/cm <sup>2</sup>	400-600	100-200	300-400'	400-600
elast. mod. in kg/cm <sup>2</sup>	30 à 40.000	200-400	4.000-7.000"	2.000-6.000' 25 à 30.000
"heatdistortion" temp. in ° C	67	te week	15.000"	35 54 à 60

' ) = plastic met niet georiënteerde ketens

" ) = plastic met georiënteerde ketens

De verwerkingstechnieken, die men tegenwoordig voor de verschillende p.v.c.-soorten kan toepassen, zijn: persen, extruderen, kalanderen, spuitgieten, bedekken van lagen, gieten, dompelen, lassen, lijmen, wellen en wervelsinteren.

De eigenschappen en mogelijke verwerkingstechnieken van bedoelde groep plastics resulteren o.a. in de volgende gebieden van toepassing:

- a) films en foliën: regenkleding, gordijnen in keukens of badkamers, tafelkleden, kunstleer e.d.;
- b) geëxtrudeerde producten: buizen, staven, slangen en materialen voor de kabelindustrie;

- c) producten verkregen bij het persen en/of spuitgieten: constructiemateriaal, dikke platen, gebruiksartikelen, vloerbedekking;
- d) deklagen of zgn. coatings: b.v. op metalen (tegen corrosie) of op textiel en papier.

*10/10/57*  
De prijs van het p.v.c. bedraagt f 1.450.-- per ton. In deze prijs is de emballage, de omzetbelasting en het transport naar de afnemer in Nederland berekend.

In het vervolg van dit verslag zal de te ontwerpen v.c.-fabriekseenheid telkens worden beschouwd als onderdeel van een p.v.c.-fabriek.

B. VESTIGINGSPLAATS VAN EEN NIEUWE P.V.C.-FABRIEK EN HAAR PRODUKTIEGROOTTE

Zoals blijkt uit publikaties in het tijdschrift "Plastica", werd in 1958 13.000 ton p.v.c.-vormpoeder in ons land ingevoerd (2). Deze invoer is in de daaropvolgende jaren nog aanmerkelijk toegenomen. Als men zich bovendien realiseert, dat men voor het p.v.c. afzetgebieden zal kunnen vinden in de Euromarkt-landen, lijken de toekomstmogelijkheden van een nieuwe p.v.c.-fabriek in Nederland gewaarborgd.

Factoren, die van invloed zijn op een nadere plaatsbepaling in Nederland, zijn:

- a. de plaats van de grondstoffenbron;
- b. transportmogelijkheden voor het vervoer van de grondstoffen naar de fabriek en van het p.v.c. naar de consument;
- c. aanwezigheid van voldoende werkkrachten.

Zoals later blijkt, zijn de grondstoffen voor de p.v.c.-fabricage etheen en chloor. Dit en bovengenoemde factoren in aanmerking genomen, komen we tot de conclusie, dat b.v. het Botlekgebied een goede plaats is voor onze fabriek. Etheen kunnen we namelijk van één der raffinaderijen, b.v. van de B.P.M., de Caltex of de Esso, betrekken, terwijl de K.N.Z. er een fabriek aan het bouwen is voor de fabricage van o.a. chloor.

Het etheen verkrijgt men op een raffinaderij als bijproduct door het thermisch of katalytisch kraken van aardoliefrakties op benzine, of als hoofdproduct door het speciaal op de produktie van etheen gerichte kraken van b.v. lichte tops of nafta. Het chloor wordt bereid uit NaCl door elektrolyse.

De wereldproduktie van p.v.c. was in het jaar 1959 ca 770.000 ton. Het p.v.c. werd toen in een 18-tal landen door een 70-tal bedrijven geproduceerd (1). Gemiddeld werd dus per bedrijf 11.000 ton per jaar gefabriceerd. Een bedrijf met een dergelijke orde van produktiegrootte is dus kennelijk rendabel te exploiteren. In verband hiermede en met de genoemde invoer in ons land zal een fabriek met een produktie van b.v. 8.000 ton per jaar verantwoord zijn. Als we veronderstellen, dat de continu werkende fabriek, gemiddeld over een jaar, negentiende deel van de haar beschikbare tijd draait, dan wordt de dagelijkse productiecapaciteit

$$\frac{8.000}{0,9 \times 365} \approx 24 \text{ ton}$$

Per uur wordt dus 1 ton p.v.c. en bij gevolg ook 1 ton v.c. geproduceerd.

## II. MOGELIJKE PROCESSEN VOOR DE BEREIDING VAN VINYLCHLORIDE

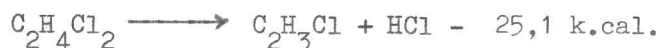
---

Er bestaan een drietal methoden (3), resp. uitgaande van:

- A. 1,2- of 1,1-dichloorethaan;
- B. acetyleen en zoutzuur;
- C. chloor en etheen of ethaan.

### METHODE A

De reactievergelijking volgens welke de bereiding plaats vindt, is



Deze reactie kan op drie manieren worden uitgevoerd, namelijk door

- 1. alkalische verzeping;
- 2. katalytische HCl-afsplitsing;
- 3. thermische HCl-afsplitsing.

Voorbeelden van elk van deze manieren:

#### Alkalische verzeping:

Volgens I. Ostromysslenski verhit men 1,2-dichloorethaan bij atmosferische druk in aanwezigheid van een in water oplosbare alcohol, zoals b.v. ethylalkohol, met een overmaat aan 40-procentige natronloog. Bij koken ontstaat v.c. in een opbrengst van 85% van de theorie.

#### De katalytische HCl-afsplitsing:

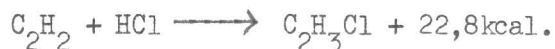
Volgens een methode, aangegeven door J.C. Vlugter, J.J. Leendertse en R.H. Mettievier-Meijer, wordt de kalking van het 1,2-dichloorethaan tot stand gebracht bij temperaturen, die liggen boven de 300 à 400° Celsius in aanwezigheid van kontaktkatalysatoren van het type puimsteen, kaolien of actieve kool. De reactiedruk is ongeveer 2 atmosfeer. Opbrengst aan v.c. is 97 à 98%.

#### De thermische HCl-afsplitsing:

Volgens een methode van de Solvay & Cie wordt, ter vermindering van de langs deze weg mogelijke  $\text{C}_2\text{H}_2$  - vorming, het dichloorethaan geleid door gladwandige buizen, b.v. bestaande uit glas. De reactietemperatuur ligt tussen 600 en 650° Celsius. Het rendement bij deze werkwijze verkregen, ligt ook in de buurt van 98%.

### METHODE B

De reactievergelijking is hier dus:



De manieren, waarop deze reactie wordt uitgevoerd, zijn te verdelen in

twee groepen:

1. in aanwezigheid van vast opgestelde katalysatoren;
2. met opgeloste of gesuspendeerde katalysatoren.

Voorbeelden van deze manieren:

Met vast opgestelde katalysator:

Volgens F. Klatte verkrijgt men v.c., wanneer een mengsel van acetyleen en zoutzuur wordt geleid over kwikverbindingen, die op een temperatuur worden gehouden tussen 150 en 200° Celsius. Men gebruikt b.v.  $\text{HgCl}_2$  aangebracht op een poreuze drager, zoals puimsteen of kooks. De druk houdt men op 1 atm.. De opbrengst ligt tussen 95 en 98%.

Met een opgeloste katalysator:

Volgens een door I. Ostromysslenski meegedeelde werkwijze wordt acetyleen door een op 90° Celsius verhitte waterige  $\text{HCl}$ -oplossing geleid. In deze vloeistof heeft men de kat.  $\text{HgCl}_2$  ook opgelost. Men werkt weer bij normale druk, de opbrengst is onbekend.

Met een gesuspendeerde katalysator:

H.M. Stanley suspendeert de uit  $\text{HgCl}_2$  op actieve kool bestaande kat. in een inerte vloeistof, zoals koolwaterstoffen of gechloreerde koolwaterstoffen. Deze vloeistoffen moeten bij 120-150° Celsius nog vloeibaar zijn. Het  $\text{HgCl}_2$  mag er niet in oplossen. Door een dergelijke vloeistof leidt hij onder normale druk en bij een temperatuur vlak onder het kookpunt het gasmengsel  $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_2$ . De opbrengst is onbekend.

De methoden A en B worden ook wel in combinatie toegepast. Het  $\text{HCl}$ , dat bij A vrijkomt, wordt dan bij B geaddeerd. Men gaat b.v. zo te werk, indien men zowel de beschikking heeft over dichloorethaan als acetyleen.

METHODE C

Hierbij is het niet mogelijk een éénduidige reactie aan te geven, omdat het v.c. slechts één van de produkten is, die bij deze werkwijze ontstaan.

Voorbeeld van deze methode:

Volgens J.H. Reilly wordt naast ethyl- en methyl-chloride vinylchloride verkregen, wanneer men ethaan en chloor in de gasfase in een verhouding van 1 op 2,4 à 3,5 bij 400° Celsius op elkaar laat inwerken. Als katalysator gebruikt men smelten van metaalchloriden, zoals  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{NaCl}$  en  $\text{CuCl}_2$ . De druk is 1 atm.. Het reactieprodukt bestaat voor 22% uit v.c., voor 46% uit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  en voor 4% uit  $\text{CH}_3\text{Cl}$ .



### III. KEUZE UIT DE MOGELIJKEPROCESSEN

De motieven, gebruikt bij de keuze van het proces, zijn van economische aard. De proces-economie is nu o.a. afhankelijk van:

1. de grondstoffenprijs;
2. het hulpstoffenverbruik;
3. het energieverbruik;
4. de mogelijkheid tot afzet van bijproducten;
5. de apparatuurinvestering;
6. het rendement van de reactie.

Aan de hand van deze zes punten of enkele ervan zullen we allereerst de meest economische werkwijzen van methoden A en B kiezen. Daarna komen we tot een vergelijking van de aldus ingeperkte methoden A, B en C.

Methode A. We gebruiken bij ieder van de driewerkwijzen dezelfde grondstof. Bij de alkalische verzeping echter is het gebruik van een dure hulpstof NaOH nodig. Het energieverbruik zal bij de laatste twee uitvoeringsvormen iets hoger liggen, omdat men werkt bij hogere temperatuur, doch het verschil zal gering zijn. Het HCl wordt bij de verzeping vastgelegd in het weinig waardevolle NaCl. Bij de andere manieren komt het HCl als zodanig vrij en is nu een bijproduct van waarde.

Met behulp van bovenstaande is het eenvoudig in te zien, dat de laatste twee werkwijzen de voorkeur verdienen boven de verzeping.

Een keuze tussen deze laatste twee kan slechts geschieden op grond van verschillen in energieverbruik en apparatuurinvestering. Bij de katalytische HCl-afsplitsing is het energieverbruik iets geringer, omdat men kan werken bij een iets lagere temperatuur.

De hogere temperatuur toe te passen bij de thermische HCl-afsplitsing, doet het toch al grote temperatuurverschil tussen reactiebuiswand en -interieur nog toenemen. Hierdoor kan de temperatuur van de wand van de buis zo hoog worden, dat schadelijke ontledingsreacties van aan de wand gehecht  $C_2H_2Cl_2$  en  $C_2H_3Cl$  plaatsvinden. Men kan deze ontledingsreacties verminderen door de buizen aan de binnenzijde zeer glad te maken of ze te vervaardigen uit glas. Dit maakt de reaktor duur (4).

Daarom wordt de uiteindelijke voorkeurgegeven aan de katalytische HCl-afsplitsing.

Methode B. Een keuze tussen de twee hierbij mogelijke werkwijzen geschiedt op grond van verschillen in hulpstoffenverbruik en apparatuurinvestering. Bij de tweede werkwijze heeft men een extra hulpstof nodig, nml. het oplos- of verdeelmiddel van de kat.. Dit vereist een extra investering, behalve natuurlijk in het geval deze hulpstof water is.

In het algemeen zal men bij de tweede werkwijze een uitgebreidere en dus duurdere apparatuur nodig hebben. Vooral in het geval, dat water als hulpstof wordt gebruikt. Dan moet de apparatuur namelijk, voor zover in aanraking met zoutzuur, gemaakt worden uit een materiaal, waarvan de bestendigheid tegen corrosie aan hoge eisen voldoet. Als we bovendien in aanmerking nemen, dat het gemakkelijker is te werken met een vast opgestelde kat., komen we

tot de conclusie, dat deze werkwijze de voorkeur verdient.

Keuze moet dus nu nog gedaan worden uit de volgende drie bereidingswijzen:

- A'. de katalytische kalking van dichloorethaan;
- B'. de additie van HCl aan  $C_2H_2$  met behulp van vast opgestelde kat.;
- C'. de chlorering van etheen of ethaan.

Vergelijken we eerst methode C' met A' en B'. Het rendement van methode C' is relatief laag. Het v.c. is bovendien, vooral als we uitgaan van ethaan, eigenlijk niet als hoofdproduct te beschouwen. Indien men nu v.c. gaat bereiden om een behoefte daaraan te vervullen, dan is het onwaarschijnlijk, dat naarde andere produkten, gelijktijdig gevormd in grote hoeveelheid, evenzeer een voldoende grote vraag bestaat. Methoden A' en B' zijn dus t.o.v. C' in het voordeel.

Tenslotte volgt de keuze uit methoden A' en B'.

De keuze tussen deze twee methoden zal zorgvuldiger worden behandeld, omdat beide veel worden toegepast.

Allereerst zien we naar de grondstoffenprijzen.

Als we voor proces B'  $C_2H_2$  en HCl als grondstof kiezen, dan is de grondstof voor proces A' dichloorethaan. Voor beide processen namelijk, uitgaande van genoemde grondstoffen, is nog slechts één reactie nodig om te komen tot vinylchloride. De verhouding van de prijzen van dichloorethaan, acetyleen en HCl-gas is nu

$$P_{\text{dichloorethaan}} : P_{\text{acetyleen}} : P_{\text{HCl-gas}} = 1 : 4,3 : 0,26$$

Dit blijkt uit informaties bij Nederlandse verkoopkantoren van deze chemicaliën. Uit de reactievergelijking  $C_2H_4Cl_2 \longrightarrow C_2H_3Cl + HCl$  leren we dat

$$1 \text{ ton v.c.} \equiv 1,584 \text{ ton } C_2H_4Cl_2$$

Zo geeft ons de reactievergelijking  $C_2H_2 + HCl \longrightarrow C_2H_3Cl$

$$1 \text{ ton v.c.} \equiv 0,416 \text{ ton } C_2H_2 \equiv 0,584 \text{ ton HCl}$$

Hierbij is verondersteld, dat de rendementen van beide processen 100% zijn. Bij de berekening, waarbij het om een vergelijking van de prijzen te doen is van p.v.c., bereid volgens de twee aangegeven methoden, is dit laatste wel geoorloofd. De rendementen van de twee methoden zijn namelijk ongeveer gelijk, terwijl ze bovendien weinig van 100% verschillen. We komen aldus tot de hieronder aangegeven verhouding van de prijzen der twee vinylchloride-soorten

$$\begin{aligned} P_{\text{v.c. (A')}} : P_{\text{v.c. (B')}} &= 1,584 : (0,416 \times 4,3 + 0,584 \times 0,26) \\ &= 1,58 : 1,94 \end{aligned}$$

waarin  $P_{\text{v.c. (A')}}$  de prijs van v.c., bereid volgens methode A'

en  $P_{\text{v.c. (B')}}$  de prijs van deze stof, bereid volgens methode B'.

Wat de grondstoffenprijs betreft, moeten we dus de voorkeur geven aan het dichloorethaan-proces.

Vervolgens beschouwen wij het verbruik aan hulpstoffen.

De enige stoffen, die wij als zodanig kunnen betitelen bij deze twee processen, zijn de katalysatoren. Bij proces A' gebruikt men puimsteen. Van enig verbruik is nauwelijks sprake; deze kontaktkat. gaat zeer lang mee. Puimsteen is bovendien goedkoop. Het bij het acethyleen gebruikte  $\text{HgCl}_2$  op actieve kool (10%  $\text{HgCl}_2$  + 90% C) heeft echter een beperkte levensduur (3 à 5 maanden). Het  $\text{HgCl}_2$  verdwijnt namelijk van haar drager door sublimatie bij de reaktietemperatuur. Omdat  $\text{HgCl}_2$  bovendien een dure stof is, is methode A' te verkiezen boven methode B' als het gaat om het verbruik aan hulpstoffen.

Zoals uit het voorgaande blijkt, is het dichloorethaan-proces endotherm en het acethyleen-proces exotherm. Bij proces A' moeten wij dus energie toevoeren. Bij proces B' kunnen wij de vrijkomende warmte wellicht gebruiken ter verwarming van de reboilers van één of meer destillatiekolommen. Wat het energieverbruik betreft, gaat proces B' dus boven A'.

Het dichloorethaan-proces heeft als bijproduct HCl. Het acethyleen-proces heeft geen bijproducten. Omdat het hier een nieuwe fabriek betreft, zullen we voor het HCl nieuwe afzetgebieden moeten vinden. Dit is moeilijk, omdat het bij meerdere processen als bijproduct ontstaat, zodat het in grote hoeveelheden op de markt komt. Op dit punt is proces B' dus in het voordeel.

Bekijken we nu de apparatuurinvestering, dan zullen we bij het acethyleen-proces moeten rekenen met voorzieningen, die de apparatuur beveiligen tegen explosies. Hiertoe geeft het acethyleen gemakkelijk aanleiding. Het is waarschijnlijk, dat deze voorzieningen de apparatuur van proces B' kostbaarder zal doen zijn dan die van proces A'.

Tenslotte aandacht gevend aan de rendementen, zien wij dat ze voor beide processen ongeveer gelijk zijn en liggen bij de 97% à 98%.

Resumerend komen wij tot de conclusie, dat van de genoemde punten aan het begin van dit hoofdstuk er drie, namelijk 1, 2 en 5, voor het dichloorethaan-proces pleiten. Twee van deze punten, 3 en 4, spreken zich uit voor het andere proces. Voor de nieuw te bouwen fabriek is dus het dichloorethaan-proces de beste werkwijze. Nemen we echter in aanmerking, dat de bestaande fabricageprocessen ongeveer gelijk verdeeld zijn over methode A' en B', dan zien we, dat blijkbaar een minder duidelijke voorkeur kan worden uitgesproken, dan het bovengestelde doet verwachten. Het blijkt dan ook slechts mogelijk te zijn tot een juiste keuze te komen na een grondige studie, die niet past in het bestek van dit verslag. We blijven daarom bij de gemaakte keuze: de katalytische kalking van dichloorethaan. Deze grondstof bereidt men uit etheen en chloor volgens de reactie  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Cl}_2 \longrightarrow \text{CH}_2\text{Cl} - \text{CH}_2\text{Cl}$ . Hierbij komen de Cl-atomen altijd aan verschillende C-atomen, zodat steeds 1,2-dichloorethaan ontstaat.

Voor nadere bijzonderheden over deze reactie wordt verwezen naar hoofdstuk IX.

*Mit het aantal men... de...*

IV. CHEMISCHE EN FYSISCHE ASPECTEN VAN HET GEKOZEN PROCES (5)

---

---

Reaktiekondities, waarbij de katalytische kraking van 1,2-dichloorethaan wordt uitgevoerd:

de temperatuur .....	480 - 500°
de druk .....	1,5 - 2 kg/cm <sup>2</sup>
de kontaktkat.....	puijsteen (porositeit = 0,5)
de kontakttijd .....	per kg 1,2-dichloorethaan ca 220 sec. per 10 liter puijsteen (12)
de conversie .....	gemiddeld 70% van het ingevoerde dichloorethaan

Onder deze kondities verkrijgt men een rendement van 97%.

In de grondstofstroom mag in het geheel geen water voorkomen. Water kan na de reaktor met HCl condenseren en wordt zo de oorzaak van sterke corrosie van de apparatuur. Het geeft bovendien afzetting van ijs in de koelers of condensors, waarin de temperatuur onder 0° C komt.

Daar het v.c. geschikt moet zijn voor polymerisatie, moet het zeer zuiver zijn. De zuivering geschiedt door middel van destillatie. HCl b.v. mag slechts in zeer kleine hoeveelheden aanwezig zijn, omdat het de polymerisatie dusdanig versnelt, dat slechts laagmoleculaire p.v.c. wordt gevormd. Verder dienen de zwaardere en niet te polymeriseren produkten zo volledig mogelijk te worden verwijderd. Bij de berekeningen is men er van uit gegaan, dat 99,9%-tije v.c. voldoende zuiver is om te worden gepolymeriseerd.

Nevenprodukten, gevormd bij deze werkwijze, afgezien van het HCl:

De reaktie is, zoals bekend, endotherm, warmtetoevoer is dus noodzakelijk. Wanneer men hierbij boven de 540° C komt, gaat splitsing optreden van het gevormde v.c. (4), volgens



Het puijsteen, dat ook een katalytische funktie heeft, is verder van belang bij het tegengaan van overschrijding van genoemde 540° C. De reaktie vindt immers plaats in buizen. Door het inwendige van deze buizen te verhitten op de gewenste temperatuur, hebben de buiswanden noodzakelijkerwijze een hogere temperatuur. Daar de gewenste temperatuur 480 tot 500° C is, kan de wandtemperatuur boven de 540° C komen te liggen. Vullen we nu de buizen met puijsteen, dan is het gevolg een betere warmteoverdracht, waardoor het verschil tussen de temperatuur van de buiswand en die van het buisinterieur kleiner wordt.

Een uniforme temperatuur in de buizen wordt verder in de hand gewerkt door de kraakoven dusdanig uit te voeren, dat warmteoverdracht door straling is uitgesloten. Zie hiervoor het volgende hoofdstuk.

Ook de zuiverheid van de grondstof is van belang bij het zich vormen van nevenprodukten. De aanwezigheid van ferrichloride b.v., katalysator voor de reactie  $C_2H_4 + Cl_2 \longrightarrow C_2H_4Cl_2$ , kan plaats geven aan de <sup>condensatie</sup> vorming van verbindingen met een hoger moleculair gewicht. Deze zijn ook al aanwezig in de voedingstroom van de reaktor, omdat ze voorkomen in een recyclestroom. Deze verbindingen ontleden zich in de reaktor in een teerachtige substantie en stoffen, zoals b.v. 1,2-dichlooretheen ( $C_2H_2Cl_2$ ). In verband hiermede is het noodzakelijk, dat de grondstof 99,9%<sup>2</sup> zuiver is.

Het overschrijden van een conversie van 70%, evenals een onnodig verlengen van de reaktieduur hebben tevens ongewenste reacties en dus nevenprodukten tot gevolg. De reaktieduur kan men binnen de gewenste grens houden door een snelle effectieve koeling. Deze koeling wordt uitgevoerd door het reactiemengsel in intensief contact te brengen met een koude recyclestroom van ethaandichloride.

In verband met het hierboven vermelde, wordt aangenomen, dat de 3% van het dichloorethaan, die niet wordt gekraakt tot v.c. en HCl, wordt omgezet in de volgende bijprodukten:

acetyleen ( $C_2H_2$ )	tengevolge van ontleding door te hoge temperatuur;
1,2-dichlooretheen ( $C_2H_2Cl_2$ )	tengevolge van ontleding van hoger moleculair produkt;
1,2-dichloorpropaan ( $C_3H_6Cl_2$ )	achtergebleven hoger moleculair product.

De verhouding van de hoeveelheden van deze stoffen in het reactiemengsel, zoals we die hebben aangenomen, vindt men in de later vermelde stofbalans.

## V. BESCHRIJVING VAN DE FABRIEKSEENHEID

De beschrijving vindt plaats aan de hand van het bijgaande flowsheet (bijlage 1) Dit flowsheet is op de tekening in details uitgewerkt.

Zoals aangegeven in het voorgaande hoofdstuk, wordt uitgegaan van 99,9%-tige dichloorethaan. Dit wordt met pomp I uit de opslagtank gevoerd (stroom 1) naar voorwarmer 1, evenals met pomp IV uit tank 4 de recyclestroom 13. Hierin wordt het  $C_2H_4Cl_2$  gebracht op de kooktemperatuur  $123^{\circ}C$ , bij de vóór de reaktor heersende druk van  $2\text{ kg/cm}^2$ . Bij de verwarming in de voorwarmer gebruikt men stoom.

Omdat het ethaandichloride in de gastoestand gekraakt wordt, wordt het vervolgens geleid (stroom 2) in de verdamper 2. Hieruit stroomt nu damp op kooktemperatuur ( $123^{\circ}C$ ). Ook de verdamper wordt verwarmd met stoom.

De damp wordt nu verwarmd tot  $170^{\circ}C$  in oververhitter 3, alvorens het de kraakreaktor aan de bovenzijde binnenkomt. Men gaat niet hoger dan  $170^{\circ}C$ , om de reaktieduur niet ongewenst te verlengen. De oververhitter verwarmt men met de afgewerkte verbrandingsgassen uit de kraakoven, die nu aan de orde komt.

Wij hebben een oven nodig, omdat de optredende reactie endotherm is en we dus warmte moeten toevoeren. De reactie vindt plaats in vertikaal geplaatste buizen, die zich bevinden in de oven. De ovenruimte wordt verwarmd door een gasbrander, die onder in deze ruimte centraal is opgesteld. De buizen zijn om deze brander heen gegroepeerd op een wijze, zoals vermeld in hoofdstuk VIII. Om te voorkomen, dat door straling de temperatuur op de wand van de buizen te hoog wordt, heeft men om de brander een verticale koker geplaatst. Een te hoge temperatuur is ongewenst (zie hoofdstuk IV). De verbrandingsgassen stijgen op in de koker en worden naar omlaag geleid langs de buizen met behulp van een ventilator. Op deze wijze is het mogelijk hen te voorzien van een voldoende hoeveelheid warmte bij een laag verbruik aan brandstof.

De buizen zijn gevuld met de kontaktkatalysator puimsteen. Om deze puimsteen van tijd tot tijd te kunnen vernieuwen, zijn de verzamelbuizen onder en boven aan de reaktor voorzien van deksels. Hierdoor is het mogelijk het puimsteen uit de reaktiebuizen te verwijderen en deze opnieuw te vullen.

De druk in de reaktiebuizen is ongeveer  $2\text{ kg/cm}^2$ . Voor de reaktietemperatuur nemen we  $490^{\circ}C$ .

Het reaktiemengsel, dat de reaktor verlaat (stroom 3), bestaat voornamelijk uit  $C_2H_4Cl_2$ ,  $C_2H_3Cl$  en  $HCl$ . Het is noodzakelijk deze stroom direct na het verlaten van de kraakoven snel te koelen. Deze koeling wordt uitgevoerd door een gedeelte van het bodemprodukt van kolom b (stroom 12), ca 98%-tige dichloorethaan, in intensief contact te brengen met het reaktiemengsel. Dit contact wordt bewerkstelligd door het dichloorethaan in de cilindrische ruimte A tegen het zich naar boven verplaatsende gas in te sproeien. Het dichloorethaan gaat daarbij geheel in de dampvorm over. Men koelt tot circa

170° C. De druk in de koeler A wordt verondersteld 1,8 kg/cm<sup>2</sup> te zijn. De druk in de leiding, waardoor stroom 12 gaat, is circa 5 kg/cm<sup>2</sup>. Voordat stroom 12 koeler A binnenkomt, gaat zij dan ook door een afsluiter, waarin de daling van de druk van 5 naar 1,8 kg/cm<sup>2</sup> plaatsvindt. Eventueel gevormd teer, hetgeen zich in zeer geringe hoeveelheden kan vormen, zal neerslaan in deze koeler. Dit teer kan discontinu worden afgetapt.

Uit de aldus gevormde gasvormige stroom 4, die dus voornamelijk bestaat uit v.c., HCl en C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> willen we nu het HCl afscheiden. Dit gebeurt door het v.c. met een nieuwe stroom dichloorethaan uit het reactiemengsel te absorberen, terwijl het HCl als gas ontwijkt. Dit geschiedt in absorptiekolom a. Daartoe is het echter allereerst nodig stroom 4 te koelen van 170 tot -10° C. Dit zou kunnen worden uitgevoerd met een NH<sub>3</sub>-koeler. Daar we echter beginnen bij de hoge temperatuur van 170° C en daar koelen met ammoniak duur is, wordt derhalve deels met water, deels met ammoniak gekoeld. Met water wordt gekoeld van 170 tot 50° C (koeler B), met ammoniak van 50° tot -10° C (koeler C). Een gedeelte van stroom 4 kondenseert in deze koelers. Deze zijn daarom vertikaal boven elkaar opgesteld, terwijl de stroom door deze apparaten van boven naar beneden gaat. Het is duidelijk, dat in deze koelers in verband met deze condensatie niet meerdere passes van buizen kunnen worden toegepast, doch dat de berekening gebaseerd moet zijn op 1 pass. Het vloeibare gedeelte van de aldus gekoelde stroom wordt verzameld in tank 1 en wordt hieruit met pomp II omhoog gepompt de absorptiekolom a in. Het gasvormige gedeelte stroomt zonder meer in de absorptiekolom.

De gekoelde stroom 4 komt dus als zijvoeding de absorptiekolom binnen. Deze kolom is gepakt met Raschig-ringen, de werkdruk is 1,5 kg/cm<sup>2</sup>. Het absorbers C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub> wordt boven in de kolom gebracht op een temperatuur van -10° C. Deze dichloorethaanstroom 11 verkrijgt men weer uit de bodem van destillatiekolom b. Het transport van dit dichloorethaan behoeft, evenals stroom 12, geen pomp, omdat ook de druk in kolom a lager is dan in kolom b. De drukdaling vindt plaats in een afsluiter, geplaatst in de leiding van stroom 11, juist voordat deze stroom kolom a binnenkomt. Uit de pakking boven de voeding stroomt een gas, waarin te veel dichloorethaan voorkomt. Het is daarom noodzakelijk boven op kolom a een condensor D aan te brengen. Deze condensor wordt gekoeld met ammoniak. Hierin treedt een koeling op van -10 naar -15° C, die er voor zorgt, dat stroom 5 voornamelijk bestaat uit HCl en dat slechts sporen dichloorethaan en vinylchloride in deze stroom voorkomen.

Onder in de kolom is een spiraalvormige bodemverwarming aangebracht, welke wordt verwarmd met stoom. Stroom 6, die de bodem van deze kolom verlaat, bestaat voornamelijk uit dichloorethaan en vinylchloride. De bodemtemperatuur is 45° C.

Deze stroom gaat nu via buffertank 2 en verwarmmer 5 als voeding naar destillatiekolom b. Voor het transport dient pomp III. In verwarmmer 5 wordt stroom 6 met stoom verwarmd tot 110° C.

In kolom b wordt de scheiding tussen ethaandichloride en vinylchloride tot stand gebracht. Deze kolom is gepakt met Raschig-ringen en werkt bij een



druk van 5 kg/cm<sup>2</sup>. Men gebruikt deze druk omdat het nu mogelijk is kondensor F, waarin onzuiver v.c. kondenseert, te koelen met water. De toptemperatuur is nu namelijk ca 40° C. Reboiler 6 van deze kolom verwarmen we met stoom. De bodemtemperatuur is 145° C. Stroom 8 uit de bodem van deze kolom wordt verzameld in buffertank 3. Stroom 8 bestaat dus voornamelijk uit dichloorethaan, verder komen er in voor dichloorpropan en sporen dichlooretheen en vinylchloride.

De vloeistof uit tank 3 wordt gebruikt voor drie doeleinden, waarvan er twee reeds genoemd zijn:

1. voor de koeling van stroom 3 (stroom 12);
2. voor het absorberen van v.c. in kolom a (stroom 11).  
Deze stroom wordt daartoe eerst gekoeld tot -10° C in een ammoniakkoeler. Na het koelen wordt de druk pas afgelaten;
3. voor het voeden van de reaktor (stroom 10).

Voordat het onder punt 3 genoemde echter mogelijk is, dient het bodemprodukt van kolom b grondig gezuiverd te worden. Deze zuivering vindt plaats in destillatiekolom c. Dit is een met Raschig-ringen gepakte kolom, die werkt bij 1,5 kg/cm<sup>2</sup> druk. De condensor G van deze kolom wordt gekoeld met water. De toptemperatuur is 96° C. De destillaatstroom 13 wordt nog gekoeld met water in koeler H tot 25° C. Het gezuiverde dichloorethaan wordt verzameld in buffertank 4. De bodemtemperatuur van kolom c is 109° C. De reboiler 7 wordt verwarmd met stoom. Bodemproduktstroom 14, die bestaat uit dichloorpropan en een weinig dichloorethaan wordt afgevoerd naar een afvaltank. De hoeveelheid is te gering om verwerking rendabel te maken.

De destillaatstroom 7, bestaande uit v.c. en uit een spoor dichlooretheen, HCl en dichloorethaan van kolom b wordt geleid in buffertank 5. Van hieruit pompt men het met pomp V in destillatiekolom d voor de definitieve zuivering. De temperatuur van de voeding is 35° C, d.w.z. dat stroom 7 als kokende vloeistof de kolom binnenkomt. Deze kolom is ook gepakt met Raschig-ringen en werkt weer bij 5 kg/cm<sup>2</sup> druk om de koeling van condensor K weer met water te kunnen uitvoeren. De toptemperatuur van de kolom is namelijk 33° C, de bodemtemperatuur is 92° C. De reboiler 8 wordt weer verwarmd met stoom. Het destillaat bestaat dus uit 99,9% zuivere v.c., het bodemprodukt is voornamelijk 1,2-dichlooretheen, hetgeen weer wordt afgevoerd naar een afval-tank.

Toegepaste constructiematerialen:

De buizen in de pyrolyseoven zijn gemaakt van roestvrij staal om, bij de erin optredende hoge temperatuur, bestand te zijn tegen aantasten door HCl en v.c.. Ook de laatste destillatiekolom moet worden gemaakt uit roestvrij staal om contaminatie van het eindprodukt met ijzer te voorkomen. Voor de andere apparaten behoeven geen bijzondere constructiematerialen te worden toegepast.

*540° C ?  
with steel?*

Toevoeging:

De verwerking van het HCl uit stroom 5.

De hiervoor benodigde apparatuur is niet berekend en is daarom niet aangegeven op de tekening en het flow sheet (bijlage 1). De bewerkingen, die stroom 5 ondergaat, zullen hieronder in het kort worden aangegeven. Met het HCl uit deze stroom bereidt men een waterige oplossing van 30 à 32%, die geschikt is voor de verkoop. De sporen v.c. en dichloorethaan moeten daarom worden verwijderd. Gedeeltelijk slaagt men daarin door de uit kolom a tredende gassen met water in tegenstroom te wassen in een met Raschig-ringen gepakte kolom. Nog achtergebleven v.c. en dichloorethaan worden grotendeels verwijderd door behandeling van de verkregen vloeistof met een inert gas. De laatste sporen van nog resterende organische verbindingen worden tenslotte verwijderd door filtratie over actieve kool.

VI. DE STOFBALANS

Zoals blijkt bij de vaststelling van de produktiecapaciteit van de fabriek, wordt per uur 1.000 kg v.c. geproduceerd. Hiervan uitgaande en dit combinerend met de reeds genoemde konversie van 70%, het rendement van 97%, een aanname omtrent de verhouding, waarin de bijprodukten worden gevormd, komen we tot een stroom 3 van de volgende grootte en hoedanigheid:

	$\frac{C_2H_4Cl_2}{2\ 4\ 2}$	$\frac{C_2H_3Cl}{2\ 3}$	HCl	$\frac{C_2H_2}{2\ 2}$	$\frac{C_2H_2Cl_2}{2\ 2\ 2}$	$\frac{C_3H_6Cl_2}{3\ 6\ 2}$
in kmol/uur	7,07	16,01	16,22	0,07	0,21	0,14
in kg/uur	700	1.000	592	1,8	20,6	16,0

De grootte van stroom 2 wordt gevonden door sommatie van de hoeveelheden der verschillende stoffen in stroom 3 en is dus 2.330 kg. Stroom 4 wordt gevonden door sommatie van de stromen 3 en 12.

De grootte van stroom 12 wordt bepaald door de temperatuur, waartoe wij het reaktiemengsel in koeler A moeten koelen. Deze temperatuur is 170° C. Bij het koelen van 100 kg reaktiemengsel van 490 naar 170° C komt een hoeveelheid warmte vrij van 8304 kcal. 1 kg  $C_2H_4Cl_2$  (L) van 145° C heeft, gaande naar  $C_2H_4Cl_2$  (G) van 170° C een warmte van 76 kcal. 100 kg reaktiemengsel moet dus worden gemengd met  $\frac{8304}{76} = 109,2$  kg  $C_2H_4Cl_2$  (L) van 145° C.

Wij hebben echter te maken met 2330 kg reaktiemengsel, zodat stroom 12 dus wordt 109,2 x 23,3 = 2551 kg  $C_2H_4Cl_2$ . Wij zijn tot nu toe van de veronderstelling uitgegaan, dat stroom 12 alleen uit dichloorethaan bestaat. Dit is niet juist. Wij nemen aan, dat in de destillaatstroom van kolom b in het geheel geen dichloorpropana voorkomt. Verder is de hoeveelheid dichloorethaan in stroom 7 en stroom 5 ook zeer gering t.o.v. die in de bodemproductstroom van absorptiekolom. We mogen, daarom voor de verhouding van de hoeveelheden dichloorethaan en dichloorpropana dezelfde nemen als die verhouding in het reaktiemengsel. Deze overweging in aanmerking genomen, concluderen wij, dat stroom 12 bestaat uit 2494 kg  $C_2H_4Cl_2$  en 57 kg  $C_3H_6Cl_2$ . Voor vinylchloride en dichlooretheen behoort deze stroom nog te worden gecorrigeerd. Dit kan pas in een later stadium, als de tussenliggende stromen bekend zijn.

De berekening van de grootte van stroom 11 is gebaseerd op een goede bevochtiging van kolom a. Bij deze berekening is gebruik gemaakt van diagrammen, vermeld in Chemical Engineers Handbook van J.H. Perry (6). De verhouding van de hoeveelheden dichloorethaan en dichloorpropana in deze stroom, is natuurlijk weer gelijk aan die in het reaktiemengsel. We vinden zo voor stroom 11 2478 kg  $C_2H_4Cl_2$  en 57 kg  $C_3H_6Cl_2$ .

De berekening van de overige stromen is eenvoudig. Het resultaat is vermeld in de tabel, die hieronder is weergegeven.

Een voorbeeld van de vaststelling van de grootte en de samenstelling der andere stromen wordt gegeven aan de hand van stroom 5.

Wij weten, dat zo goed als alle HCl, die met stroom 4 kolom a inkomt, deze kolom aan de bovenzijde weer verlaat. Er gaat 592 kg/uur de kolom in. Wij

*Mits over  
beken d?*

Wij nemen nu aan, dat daarvan 591,5 kg HCl in stroom 5 voorkomt. 0,5 kg HCl verlaat dus de kolom via de bodem. We weten verder, dat sporen dichloorethaan en vinylchloride in stroom 5 voorkomen. Daar het kookpunt van dichloorethaan hoger ligt dan dat van v.c., zal meer v.c. dan dichloorethaan door het HCl worden meegesleept. Aangenomen wordt, dat 1 kg  $C_2H_4Cl_2$  en 2 kg  $C_2H_3Cl$  per uur

boven uit de kolom verdwijnen. Omdat het  $C_2H_2$  nog lichter is, dan het HCl, nemen we aan, dat daarvan de hoeveelheid in stroom 4 overeenkomt met de hoeveelheid in stroom 5. Het dichlooretheen heeft een moleculair gewicht, dat ligt tussen dat van v.c. en dichloorethaan, zodat men moet verwachten, dat ook daarvan iets in stroom 5 voorkomt. De hoeveelheid dichlooretheen echter, is veel kleiner dan die van dichloorethaan, omdat de hoeveelheid ervan in stroom 4 al erg klein is. Wij nemen daarom voor dichlooretheen 0,1 kg/uur. Stroom 5 vindt men ook in onderstaande tabel.

Tenslotte wordt opgemerkt, dat de stromen 13 en 15 zijn berekend op 99,9 %-tig zuiver dichloorethaan resp. vinylchloride om redenen, vermeld in hoofdstuk IV.

Stofbalans in kg/uur

No	$C_2H_4Cl_2$	$C_2H_3Cl$	HCl	$C_2H_2$	$C_2H_2Cl_2$	$C_3H_6Cl_2$
1	1634	--	--	--	--	--
2	2330	--	--	--	--	--
3	700	1000	592	1,8	20,6	16,0
4	3194	1000,2	592	1,8	22,3	73,0
5	1	2	591,5	1,8	0,1	--
6	5671	998,2	0,5	--	23,9	130
7	1	997,7	0,5	--	20,0	--
8	5670	0,5	--	--	3,9	130
9	3176	0,3	--	--	2,2	73,0
10	698	0,1	--	--	0,5	16,0
11	2478	0,2	--	--	1,7	57,0
12	2494	0,2	--	--	1,7	57,0
13	696	0,1	--	--	0,5	0,2
14	2	--	--	--	--	15,8
15	--	996,7	0,5	--	0,5	--
16	1	1	--	--	19,5	--

Bij het berekenen van de apparatuur is het vaak van belang, dat men van de voorkomende gasmengsels de volumestromen kent. Omdeze te kunnen berekenen moet men de stromen kennen in kmol./tijdseenheid. Hieronder is de stofbalans daarom nogmaals weergegeven, waarbij de stromen nu echter zijn uitgedrukt in kmol./Uur

Stofbalans in kmol/uur

No	$C_2H_4Cl_2$	$C_2H_3Cl$	HCl	$C_2H_2$	$C_2H_2Cl_2$	$C_3H_6Cl_2$	Totaal
1	16,50	--	--	--	--	--	16,50
2	23,54	--	--	--	--	--	23,54
3	7,07	16,01	16,22	0,071	0,212	0,142	39,73
4	32,26	16,01	16,22	0,071	0,230	0,646	65,44
5	0,01	0,03	16,21	0,071	0,001	--	16,32
6	57,28	15,98	0,014	--	0,246	1,15	74,67
7	0,01	15,97	0,014	--	0,206	--	16,20
8	57,27	0,008	--	--	0,040	1,15	58,47
9	32,08	0,004	--	--	0,022	0,64	32,76
10	7,05	0,001	--	--	0,005	0,14	7,20
11	25,03	0,003	--	--	0,017	0,50	25,56
12	25,19	0,003	--	--	0,017	0,50	25,71
13	7,03	0,001	--	--	0,005	0,002	7,04
14	0,02	--	--	--	--	0,14	0,16
15	--	15,96	0,014	--	0,005	--	15,98
16	0,01	0,016	--	--	0,201	--	0,227

## VII. DE WARMTEBALANS

Allereerst zullen enkele voorbeelden van berekening gegeven worden van de toe- of aftevoeren warmten en wel in de volgende apparaten:

- a. de reaktor;
- b. verwarmers 5;
- c. koeler B.

### a. De Reaktor

Aan de reaktor wordt warmte toegevoerd voor twee doeleinden:

1. voor de verwarming van het dichloorethaan van  $170^{\circ}\text{C}$  tot  $490^{\circ}\text{C}$  (de reaktietemperatuur);
2. voor het leveren van de reaktiewarmte.

Warmte, nodig voor het opwarmen.

Voor de gemiddelde waarde van  $C_p$   $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  (G) tussen  $170$  en  $490^{\circ}\text{C}$  vinden we  $0,271$  k.cal/kg. Dit is slechts een benaderde waarde. Zij is namelijk bepaald uit in de literatuur (7) gevonden waarden tot aan  $283^{\circ}\text{C}$  door extrapolatie.

De benodigde warmte is  $0,271 \times 2330 \times (490 - 170) = 208.000$  kcal/uur

Warmte, nodig voor de reactie.

De vormingswarmten bij  $490^{\circ}\text{C}$  van de verbindingen HCl,  $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  zijn  $\Delta H_f$  (HCl) =  $-22,41$  kcal/gmol. (8)

$$\Delta H_f (\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}) = 5,71 \text{ kcal/gmol. (8)}$$

$$\Delta H_f (\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2) = -41,86 \text{ kcal/gmol (8)}$$

waarbij alle elementen en verbindingen in de ideale gastoestand verkeren en een druk van  $1$  atm. hebben. Omdat  $C_p$ -waarden voor ideale gassen onafhankelijk van de druk zijn, mogen we bovenstaande vormingswarmten ook gebruiken voor het berekenen van het warmteëffect van de reactie, uitgevoerd bij circa  $2$  kg/cm<sup>2</sup> druk. We vinden voor de reaktiewarmte  $25,16$  kcal/gmol. =  $25160$  kcal/kg. mol

Per uur wordt  $0,7 \times 2330 = 1630$  kg  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  omgezet. Per uur moet dus een warmte worden toegevoerd van  $1630 : 99 \times 25160 = 414.000$  kcal/gmol.

In totaal moet dus aan de reaktor worden toegevoerd  $208.000 + 414.000 = 622.000$  kcal/uur.

### b. Verwarmer 5

Hierin wordt stroom 8 verwarmd van  $45$  tot  $110^{\circ}\text{C}$ . De warmte, die moet worden toegevoerd, kunnen we weer splitsen in twee delen:

1. het deel, nodig voor het opwarmen van de vloeistof van  $45^{\circ}\text{C}$  tot vloeistof van  $110^{\circ}\text{C}$ ;
2. het deel, nodig voor de verdamping van een gedeelte der vloeistof, die we plaats laten vinden bij  $110^{\circ}\text{C}$  en  $5$  kg/cm<sup>2</sup>.

Ter vereenvoudiging van de berekening en tevens omdat een nauwkeuriger berekening niet zinvol is, denken we stroom 6 alleen te bestaan uit dichloorethaan en v.c.. Het aantal kilogrammen dichloorpropan en dichlooretheen tellen we bij het aantal kilogrammen dichloorethaan. Het aantal kg HCl bij het aantal kg v.c.. Stroom 6 bestaat dan uit

5825 kg  $C_2H_4Cl_2$ /uur en

998,7 kg  $C_2H_3Cl$ /uur

Uitgaande van het opgaan van de wet van Raoult en de ideale gaswet kunnen we berekenen, dat van deze hoeveelheden 585 kg  $C_2H_4Cl_2$ /uur en 581 kg  $C_2H_3Cl$ /uur verdampen.

Warmte, nodig voor het opwarmen:

Hiervoor hebben we nodig de gemiddelde  $C_{p1}$ -waarden tussen 45 en 110° C. We vinden

$$C_{pC_2H_4Cl_2} (L) = 0,325 \text{ kcal/kg/}^\circ\text{C} \quad (9)$$

$$C_{pC_2H_3Cl} (L) = 0,409 \text{ kcal/kg/}^\circ\text{C}$$

Warmte voor het opwarmen van  $C_2H_4Cl_2$  is dus  $5825 \times 0,325 \times (110-45) = 123.200 \text{ kcal/uur}$ .

Warmte voor het opwarmen van  $C_2H_3Cl$  is dus  $998,7 \times 0,409 \times (110-45) = 26.550 \text{ kcal/uur}$ .

In totaal voor het opwarmen dus nodig  $123.200 + 26.550 = 149.750 \text{ kcal/uur}$

Warmte, nodig voor het verdampen:

We vinden  $\Delta H_{vC_2H_4Cl_2} (L) 110^\circ C = 73 \text{ kcal/kg} \quad (9)$

$$\Delta H_{vC_2H_3Cl} (L) 110^\circ C = 54,2 \text{ kcal/kg} \quad (10)$$

De toe te voeren verdampingswarmte wordt dus  $585 \times 73 + 581 \times 54,2 = 42.700 + 31.460 = 74.160 \text{ kcal/uur}$ .

De totaal in verwarmers 5 toegevoerde warmte wordt dus  $149.750 + 74.160 = 223.910 \text{ kcal/uur}$

### c. Koeler B

Hierin vindt koeling plaats van stroom 3 van 170° C naar 50° C. Op dezelfde wijze vereenvoudigd als stroom 6, bestaat deze stroom uit

3289 kg  $C_2H_4Cl_2$

1000 kg  $C_2H_3Cl$

594 kg HCl

Veronderstellen we, dat de wet van Raoult en de ideale gaswet opgaan, dan kunnen we, met inachtneming van de heersende druk van circa 1,5 kg/cm<sup>2</sup>, berekenen, dat bij het verlaten van de koeler is gecondenseerd

2527 kg  $C_2H_4Cl_2$

119 kg  $C_2H_3Cl$

8 kg HCl



De af te voeren warmte kunnen we weer gesplitst denken in twee delen:

1. voor het koelen van gas van  $170^{\circ}\text{C}$  tot  $50^{\circ}\text{C}$
2. voor de condensatie bij  $50^{\circ}\text{C}$ .

De gemiddelde  $C_p$ -waarden zijn

$$C_{p_{\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2}} (\text{G}) = 0,22 \text{ kcal/kg} \quad (7)$$

$$C_{p_{\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}}} (\text{G}) = 0,241 \text{ kcal/kg} \quad (11)$$

$$C_{p_{\text{HCl}}} (\text{G}) = 0,193 \text{ kcal/kg}$$

zodat voor het koelen van de gassen nodig is:

$$3289 \times 0,22 + 1.000 \times 0,241 + 594 \times 0,193 = 129.600 \text{ kcal./uur}$$

De verdampingswarmten bij  $50^{\circ}\text{C}$  zijn

$$\Delta H_{\text{v}_{\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2}} = 81 \text{ kcal/kg} \quad (9)$$

$$\Delta H_{\text{v}_{\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}}} = 66 \text{ kcal/kg} \quad (10)$$

$$\Delta H_{\text{v}_{\text{HCl}}} = 75 \text{ kcal/kg}$$

Deze laatste waarde is aangenomen, omdat een nauwkeurige waarde hier niet van belang is. Er kondenseert relatief maar weinig HCl. Bij het condenseren komt dus een warmte vrij van

$$2527 \times 81 + 119 \times 66 + 8 \times 75 = 212.400 \text{ kcal/uur}$$

De totaal in koeler B af te voeren warmte is dus  $129.600 + 212.400 = 342.000 \text{ kcal}$ .

De berekening van het overige gedeelte van de warmtebalans geschiedt op overeenkomstige wijze!) De resultaten van deze berekening zijn vermeld in de tabel op blz. 22.

1) Hierbij moet echter een uitzondering worden gemaakt voor de reboilers van de kolommen a, b, c en d. Deze kunnen slechts worden berekend door een warmtebalans over de kolommen op te maken. Alle warmtestromen, die in zo een balans voorkomen, kunnen op normale wijze, dus met gebruikmaking van  $C_p$ - en  $\Delta H_{\text{v}}$ -waarden, worden berekend, behalve de warmtestroom  $Q_{\text{r}}$ , toe te voeren aan de reboiler. Deze  $Q_{\text{r}}$  is dus de enige onbekende in zo een balans en dus hieruit te berekenen.

Resultaten van de warmtebalans-berekening

<u>Apparaat</u>	<u>toe of aftevoeren</u> <u>warmte in kcal/uur</u>
verwarmer 1 .....	73.900
verdamer 2 .....	171.200
oververhitter 3 .....	25.100
kraakoven .....	622.000
koeler B .....	342.000
koeler C .....	207.200
condensor D .....	65.600
reboiler 4 .....	171.000
koeler E .....	126.000
verwarmer 5 .....	223.900
kondensor F .....	231.900
reboiler 6 .....	199.400
kondensor G .....	417.000
reboiler 7 .....	404.900
koeler H .....	15.720
kondensor K .....	103.200
reboiler 8 .....	102.800

### VIII. DE GROOTTE VAN DE APPARATUUR

Bij de bespreking van de grootte van de apparatuur maken wij een verdeling in de volgende categorieën:

- a. de reaktor;
- b. de warmtewisselaars:
  - 1. verwarmers, verdamper en reboilers;
  - 2. koelers en condensers;
- c. de destillatiekolommen;
- d. de absorptiekolom;
- e. de buffertanks;
- f. de pompen.

#### a. De reaktor

gelaat  
20

Zoals hierboven vermeld, vindt de kraakreactie plaats in verticale buizen. Aan weerszijden komen deze buizen alle uit in een horizontale buis met een vierkante doorsnede. De ribbe van de bovenste buis is 125 mm, die van de onderste is 200 mm. De volumestroom aan de onderzijde van de reaktor is immers groter, dan die aan de bovenzijde (vergelijk stromen 2 en 3 in de stofbalans op blz. 18).

Red. functie

De inhoud van de verticale buizen wordt bepaald door het katalysatorvolume. De literatuur (12) geeft, dat per uur 16,1 kg dichloorethaan over 0,01 m<sup>3</sup> kontaktkatalysator wordt geleid. Voor de porositeit van de kontaktkat. nemen we  $\epsilon = 0,5$  aan. Het benodigde puimsteenvolume in de onderhavige reaktor wordt dus  $(2330 : 16,1) \times 0,01 = 1,448$  m<sup>3</sup>. De buizen, die we gebruiken, hebben een inwendige diameter van 50 mm en dus een volume van 0,00196 m<sup>3</sup> per m lengte. De totale lengte van de reactiebuisen wordt dus  $1,448 : 0,00196 = 740$  m. Indien we voor de buizen een lengte van 6 m nemen, wordt het aantal reactiebuisen  $740 : 6 = 124$ . Deze buizen zijn opgesteld op een wijze, zoals een hieronder getekende dwarsdoorsnede van de reaktor aangeeft. In het midden bevindt zich dus



de gasbrander, met daar omheen de koker om verhitting door straling tegen te gaan. Wanneer de ribbe van het buitenste vierkant ongeveer 1.280 mm is, is voor opeenvolgende buizen met een afstand van tenminste 75 mm rekening gehouden.

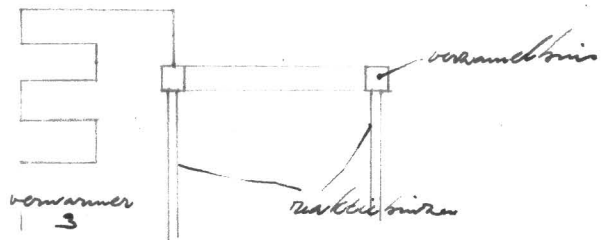
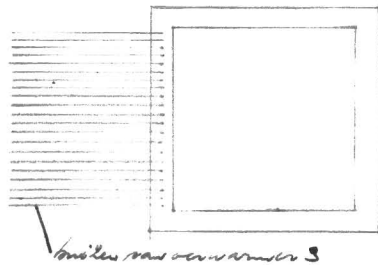


Een dergelijke opstelling van de reactiebuisen heeft tot gevolg, dat de verzamelbuisen aan de boven- en onderzijde niet cirkelvormig, maar vierkant zijn. Dit maakt de konstruktie van oververhitter 3 veel eenvoudiger. De twintig buizen, waaruit deze oververhitter bestaat, kunnen nu namelijk alle dezelfde afmeting hebben. Dit zou niet het geval zijn, wanneer de

verzamelbuizen cirkelvormig geweest zouden zijn. Ter verduidelijking wordt hieronder een boven- en zij aanzicht gegeven van de aansluiting van oververhitter 3 op de reaktor.

*Boven aanzicht*

*zij aanzicht*



*verdeling gas over de buizen parallel?*  
*bit. verdichting?*

De oppervlakte voor de warmteuitwisseling in de reaktor is  $740 \times 0,157 = 116 \text{ m}^2$ , waarin  $0,157$  het aantal  $\text{m}^2$  oppervlakte van  $1 \text{ m}$  buis is. De toe te voeren warmte is  $622.000 \text{ kcal./uur}$ . We kunnen nu de temperatuur van de verbrandingsgassen voor en na de overdracht van de warmte aan de reaktiebuisen berekenen op een manier, zoals die hierna is aangegeven bij de warmtewisselaars. We vinden, dat de gassen voor de warmteoverdracht een temperatuur van  $700^\circ \text{C}$  en er na een van  $550^\circ \text{C}$  moeten bezitten.

*log rendement! - 25% the buisken*

b. De warmtewisselaars

De afmetingen van deze apparaten hangen af van de grootte van het benodigde warmteoverdragende oppervlak. De berekening van dit warmteoverdragende oppervlak geschiedt met behulp van de formule

$$Q = A \cdot U \cdot (\Delta t)_{lm}$$

waarin:

$Q$  = de warmtestroom in kcal/uur, berekend bij de warmtebalans

$A$  = het warmteoverdragende oppervlak in  $\text{m}^2$

$U$  = de warmtedoorgangscoefficient in  $\text{kcal}/\text{m}^2 \text{ }^\circ\text{C uur}$ .

$(\Delta t)_{lm}$  = het logaritmische gemiddelde van de temperatuurverschillen tussen beide stromen in het apparaat in  $^\circ\text{C}$

*alle tegenstem?*

*in buis*

In combinatie met de toegepaste buisdiameter levert dit oppervlak het aantal  $m$  buis, dat nodig is. Men kiest de buisdiameter en het aantal buizen per pass dusdanig, dat turbulente stroming in de buizen optreedt. Worden de buizen van een warmtewisselaar te lang, dan past men meerdere passes toe. Dit is bij meer dan 1 buis per pass slechts mogelijk, als men heeft te maken met of gas of vloeistof. Beide agregatietoestanden mogen niet voorkomen. Het totaal aantal buizen bepaalt de diameter van de warmtewisselaar.

In de reboilers neemt men altijd buizen met een diameter van  $25 \text{ mm}$ . Indien achteraf de gassnelheid te hoog blijkt te zijn, wijzigt men het aantal en dus ook de lengte van de buizen.

De waarden van  $U$  uit de bovenstaande formule zijn telkens geschat.

Gebruikte koel- en verwarmingsmiddelen:

Het koelwater heeft telkens een temperatuur van  $20^{\circ}\text{C}$ , een enkele keer b.v. bij koeler H, gebruikt men water van  $15^{\circ}\text{C}$ . Het eerste kan b.v. rivierwater, het laatste grondwater zijn.

Bij de koelers C, D en E gebruikt men kokende ammoniak van  $-20^{\circ}\text{C}$  als koelmiddel. Voor het verwarmen wordt in het algemeen stoom van  $180^{\circ}\text{C}$  toegepast. Alleen de reboilers 4 en 8 worden verwarmd met afgewerkte stoom van  $115^{\circ}\text{C}$ . Als verwarmingsmiddel in oververhitter 3 gebruikt men de afgewerkte verbrandingsgassen uit de kraakoven.

In de onderstaande tabellen zijn de afmetingen en andere gegevens betreffende de warmtewisselaars gegeven.

Verwarmers, verdampers en reboilers:

Nr App	$\phi$ in $w$ kcal/uur	temp. processtroom in $^{\circ}\text{C}$		verwarmingsmiddel	U in kcal/ uur $\text{m}^2$ $^{\circ}\text{C}$	temp. ver-warmings-middel in $^{\circ}\text{C}$		A in $\text{m}^2$	$\phi$ buis in mm	aantal buizen per pass	aantal passes	lengte buizen in mm	$\phi$ app. in mm
		t in	t uit			t in	t uit						
1	73.900	25	123	stoom	500	180	180	1,53	12	6	7	1.000	200
2	171.200	123	123	stoom	900	180	180	3,35	25	43	1	1.000	300
3	25.100	123	170	stoom afgew. verbr. gassen	25	550	544	2,55	25	20	5	400	1.000
4	17.100	45	45	stoom	900	115	115	2,72	--	--	-	--	--
5	223.900	45	110	stoom	700	180	180	3,27	100	1	7	1.500	200
6	199.400	145	145	stoom	900	180	180	6,34	25	108	1	750	500
7	404.900	109	109	stoom	800	180	180	7,12	25	124	1	750	500
8	102.800	92,5	92,5	stoom	900	115	115	5,09	25	88	1	750	450

Hierin betekenen t<sub>in</sub> resp. t<sub>uit</sub> de temperaturen van de in en uit het apparaat gaande stroom. In alle bovengenoemde apparaten gaat de procesvloeistof door de buizen, behalve in reboiler 4. Reboiler 4 is spiraalvormig en kan daarom slechts ten dele in bovenstaande tabel worden ondergebracht. Deze spiraal telt negen windingen en heeft een inwendige buisdiameter van 50 mm. De diameter van de spiraal is 650 mm, de hoogte is 540 mm.

Koelers en kondensors

Nr App	$\phi$ in $w$ kcal/uur	temp. processtroom in $^{\circ}\text{C}$		koelmiddel	U in kcal/ uur $\text{m}^2$ $^{\circ}\text{C}$	temp. koel-middel in $^{\circ}\text{C}$		A in $\text{m}^2$	$\phi$ buis in mm	aantal buizen per pass	aantal passes	lengte buizen in mm	$\phi$ app. in mm
		t in	t uit			t in	t uit						
A	--	490	170	dichoorethaan	--	145	170	--	--	--	--	--	550
B	342.000	170	50	water	150	20	40	33,5	25	143	1	3.000	550
C	207.200	50	-10	ammoniak	200	-20	-20	33,6	25	143	1	3.000	550
D	65.600	-10	-15	ammoniak	400	-20	-20	22,8	12	560	1	1.200	550
E	126.000	145	-10	ammoniak	600	-20	-20	7,15	12	7	18	1.500	350
F	231.900	40	40	water	600	20	30	26,7	25	33	5	2.000	600
G	417.000	96	96	water	600	20	46	11,2	25	24	4	1.500	500
H	15.720	96	25	water	500	15	30	1,67	25	1	7	2.000	--

In koeler A zijn, zoals bekend, geen buizen toegepast. In de apparaten B, C, D, E en H gaat de procesvloeistof door de buizen. Bij de kondensors F, G en K gaat het koelmiddel door de buizen.

o  
Kedun  
c. De destillatiekolom

Alle destillaties worden uitgevoerd in gepakte kolommen. De pakking bestaat uit Raschig-ringen. In combinatie met de grootte van deze ringen vindt men de diameter van de kolom uit de grootte van de vloeistof en de gasstromen. Het criterium bij de bepaling van deze afmetingen is, dat de kolommen niet onderbelast worden. Men moet er hierbij tevens op letten, dat de belasting, waarbij stuwing optreedt, niet wordt overschreden. Deze berekening wordt uitgevoerd met behulp van experimenteel bepaalde gegevens, vermeld in de literatuur (6).

Dit is ook het geval met de berekening van de H.E.T.P. (13). De bepalende grootheden hiervoor zijn de kolomdiameter en de grootte van de Raschig-ringen. De pakkinghoogte vindt men door de H.E.T.P. te vermenigvuldigen met het aantal theoretische schotels, dat wordt bepaald langs grafische weg volgens de McCabe-Thiele-methode. Een voorbeeld van deze grafische bepalingsmethode is gegeven voor kolom a in bijlage 2. De hierbij gebruikte y,x-diagrammen, zijn niet experimenteel bepaald, doch berekend. Men gaat er bij deze berekening van uit, dat de dampen aan de ideale gaswet voldoen en dat de wet van Raoult voor elke concentratieverhouding in de vloeistof opgaat. Ook bij de bepaling van q in de q-lijn, is dit verondersteld.

Door het tekenen van de eerste werklijn, die gaat door het snijpunt van de q-lijn en de evenwichtslijn, vindt men het op de y-as afgesneden stuk  $x_D : (R_{min.} + 1)$ , waaruit men  $R_{min.}$  berekent. De toegepaste R wordt telkens ongeveer  $3 \times R_{min.}$  genomen.

In tabel 1 op blz. 27a worden de grootheden, gebruikt bij de berekening van het aantal theoretische schotels en de reflux-verhouding der kolommen vermeld. De langs de aangegeven weg berekende afmetingen der kolommen, vindt men in tabel 2 op dezelfde blz..

d. De absorptiekolom

Ook deze kolom is gepakt met Raschig-ringen. Tegelijk met de ringdiameter, vindt men de diameter van de kolom weer uit de grootte van de gas- en vloeistofstromen. Gebruikt men de ringen met  $\phi = 1,5''$ , dan vinden we voor de kolomdiameter:

boven de voeding ..... 550 mm  
onder de voeding ..... 700 mm

Zowel boven als onder de voeding vinden we nu voor de H.E.T.P. : 500 mm. We nemen in totaal 12 schotels, de totale pakkinghoogte wordt dus 6.000 mm, waarvan:

boven de voeding ..... 2400 mm  
onder de voeding ..... 3600 mm

De totale lengte van de kolom wordt 7600 mm. Hierbij is de lengte van de condensor D niet meegerekend.

e. de buffertanks

Deze zijn berekend op de inhoud van de vloeistof, die er zich na een half uur in verzameld zou hebben, als er niets weg zou stromen. De lengte L van de tank wordt tweemaal die van de diameter D genomen. De diameter wordt derhalve berekend uit een  $\frac{1}{2} D^3 = \text{het per } \frac{1}{2} \text{ uur binnengestroomde volume } V$ . De afmetingen van de tanks vindt men in tabel 3 op blz. 27a.

f. de pompen

Bij het bepalen van de keuze der toe te passen pompen naar afmeting en naar soort zijn de volgende punten van belang:

1. de agregatietoestand van het te verpompen materiaal;
2. de grootte der door te pompen volumestroom;
3. het drukverschil tussen zuig- en persleiding;
4. de aard van het te verpompen materiaal (corrosieve eigenschappen e.d.).

De gegevens betreffende de gebruikte pompen vindt men in tabel 4 op blz. 27a



Tabel 1

kolom	$x_F$	temp. voeding in °C	druk in kg/cm <sup>2</sup>	q	$x_D$	$x_K$
a	0,214	110	5	0,798	0,995	0,0001
b	0,981	100	1,5	0,792	0,9997	0,126
c	0,986	35	5	1,00	0,9997	0,070

Tabel 2

kolom	R	n	nr v.s. van bovenaf	∅ kolom in mm	∅ ringen in "	H.E.T.P. in mm	pakkinghoogte in mm		kolomlengte in mm
							boven de voeding	onder de voeding	
b	2	7	3	600	1	400	800	2.000	4.300
c	7	33	17	1.000	1	400	6.600	6.600	15.000
d	1/3	8	3	400	1	350	1.050	1.750	4.000

Tabel 3

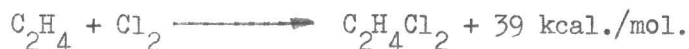
Nr tank	V in liters	D in mm	L in mm
1	1.750	1.000	2.000
2	2.830	1.200	2.400
3	2.325	1.100	2.200
4	280	550	1.100
5	500	700	1.400

Tabel 4

Nr pomp	volumestroom in l/uur	drukverschil in kg/cm <sup>2</sup>	pompsoort	pompdiameter in mm
I	1.300	1	Viking tandradpomp	90
II	3.500	-	centrifugaal pomp	200
III	5.660	3,5	Viking tandradpomp	175
IV	560	-	Viking tandradpomp	80
V	1.000	-	Viking tandradpomp	90

IX. KORTE BESCHRIJVING VAN EEN P.V.C.-FABRIEK (5 en 14)

Omdat een v.c.-fabriekseenheid meestal een onderdeel is van een p.v.c.-fabriek, willen we nu een voorbeeld van zo'n fabriek in het kort beschrijven. Deze beschrijving vindt plaats aan de hand van het flow sheet op bijlage 3. Als grondstoffen kiezen we etheen en chloor. Deze stoffen kan men in voldoende zuivere staat betrekken van de leveranciers. Uit opslagtanks worden deze stoffen in aequimoleculaire verhouding gevoerd in de reaktor I. Hierin vindt de additie



plaats bij 5 kg/cm<sup>2</sup> druk en circa 60° C. FeCl<sub>3</sub>, opgelost in dichloorethaan, dient bij deze reactie als katalysator. De reaktor bestaat uit een spiraalvormige buis. Door deze buis, wordt, behalve de grondstoffen, met grote snelheid een ferrichloride-dichloorethaanstroom gevoerd. Deze stroom heeft men tevoren gekoeld. Hierdoor is het mogelijk de temperatuur van de sterk exotherme reactie binnen de gewenste grenzen te houden. Boven 90° C treedt namelijk de vorming van hoger gechloteerde verbindingen op.

De additiereactie verloopt buitengewoon snel en gaat bijna geheel naar rechts. Het verkregen dichloorethaan wordt zorgvuldig gezuiverd d.m.v. twee destillaties. In de eerste destillatiekolom II worden sporen van niet gereageerd etheen en enig ethaan of andere inerte materialen, aanwezig in de voeding van de reaktor, afgescheiden. De tweede kolom III verwijdert sporen van hoger gechloteerde verbindingen. Het aldus gezuiverde dichloorethaan wordt verzameld in een buffertank en van daaruit gebracht in de v.c.-fabriekseenheid, hiervoor uitvoerig beschreven in hoofdstuk V. Het in deze fabriekseenheid verkregen zeer zuivere v.c., wordt nu omgezet in p.v.c. in de polymerisatieplant. Voordat het deze plant ingaat, kan het, indien nodig, in tanks worden opgeslagen.

De continu uitgevoerde emulsie polymerisatie vindt plaats in een geëmailleerde autoclaaf, voorzien van een ankerroerwerk en een koelmantel. Deze autoclaaf IV wordt gevoed met monomeer, water, versneller, buffer en emulgator, bv. in een verhouding zoals hieronder aangegeven:

- 100 delen v.c.
- 100 delen H<sub>2</sub>O
- 0,3 à 0,5 delen versneller, b.v. K<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>
- 0,5 delen fosfaatbuffer (voor een p<sub>H</sub> = 6 à 8)
- 2 delen emulgator, b.v. laurylsulfaat of alkylarylsulfaat.

*Verbruik van opst. v.c.*

De gewenste temperatuur van de autoclaafinhoud ligt tussen 40 en 60° C, afhankelijk van het verlangde gemiddelde molekulairgewicht, dat men wenst. Hierbij stelt zich een druk in van 5 à 7 atm. De polymerisatie is een exotherm proces. Na de polymerisatie wordt het reaktiemengsel, waarin nog onomgezet monomeer (circa 5% van het verbruik) aanwezig moet zijn, gebracht in een grote tank. Hierin gaat het meeste v.c. over in de gasfase. Het wordt door een compressor weggezogen en gekomprimeerd.

*gedroogd?*

De achterblijvende polymeersuspensie wordt vervolgens geleid in kolom V. Hierin wordt stoom in tegenstroom langs de polymeersuspensiestroom gevoerd, om het er nog in achter gebleven v.c. terug te winnen. In de boven de kolom geplaatste kondensor wordt zoveel mogelijk van de stoom gekondenseerd, zodat voornamelijk v.c. de bovenzijde van de kolom verlaat. De verkregen v.c.-stroom gaat weer naar de hiervoor genoemde kompressor. De waterpolymeersuspensie, die de onderzijde van de kolom verlaat, wordt gevoed aan centrifuges VI, waarin het vochtgehalte tot ongeveer 20 à 25% wordt gereduceerd. Deze substantie wordt vervolgens aan de definitieve droging onderworpen, b.v. in continu werkende roterende drogers<sup>VII</sup>, waarin verwarmde lucht van ongeveer 60° C wordt geleid langs de polymeerstream. Eventuele ijzerdeeltjes, die in de plastic voor zouden kunnen komen, worden verwijderd met magneten. Het p.v.c. wordt dan gebracht op zeven VIII, die eventueel te grote<sup>IX</sup> deeltjes verwijderen, voordat het materiaal naar de verpakrichting gaat. Het in papieren zakken verpakte p.v.c.-poeder wordt tenslotte in de opslagplaats van het eindprodukt gebracht.

aan kop  
p.v.c. 1000 g  
1000 g

.....

LITERATUURLIJST

---

---

1. Wansink, A.G., "Plastica", 12, 260, (1959)
2. Wansink, A.G., "Plastica", 12, 364, (1959)
3. Kainer, F., "P.V.C. und V.C.-Mischpolymerisate", 1e druk,  
Springer-Verlag, Berlin, 1951
4. Frans Patent 890 679
5. Vlugter, J.C., Leendertse, J.J., Mettievier-Meyer, R.H.,  
"La Chimica e l'Industria", 32, 613, (1951)
6. Perry, John H., "Chemical Engineers Handbook", 3de druk,  
Mc Graw-Hill, New York, 1950
7. Gwinn, W.D., Pitzer, K.S., "J. Chem. Phys.", 16, 304, (1948)
8. Kobe, K.A., Crawford, H.R., "Petr. Ref.", 37, Nr 7, 125-130 (1958)
9. Dreisbach, R.R., "Physical Properties of Chemical Compounds - II",  
1ste druk, American Chemical Society, Washington, 1959
10. Banerjee, S.C., Doraiswany, L.K., "British Chemical Engineering",  
3, 317, (1958)
11. Kobe, K.A., Harrison, R.H., "Petr. Ref.", 30, No 11, 151, (1951)
12. Amerikaans Patent 2 474 206
13. Maxwell, J.B., "Databook on Hydrocarbons", 1ste druk, D. van  
Nostrand, New York, 1950
14. Farrell, J.P., "Petr. Ref.", 38, Nr 11, 306 (1959)

.....

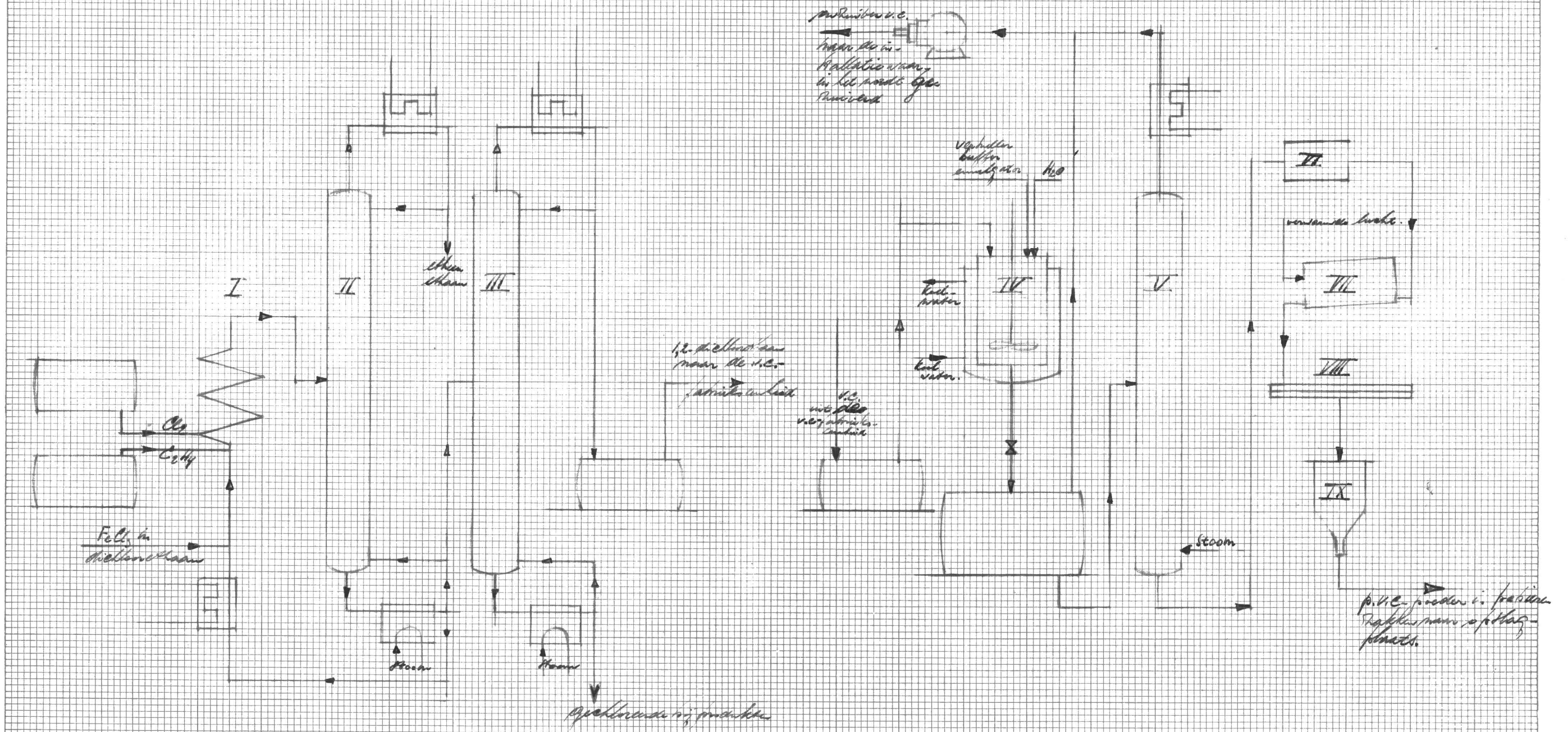




# Flow sheet

van een

## P.V.C.-fabriek.





$$K_D = \frac{15,97}{16,20} = 0,985$$

We nemen aan  $K_D = 0,995$  i.v.m. de grote hoeve.  $C_2H_2Cl_2$ , die in de alcoholaat kolom wordt.  $C_2H_2Cl_2$  heeft in alcoholaat 2 lagen

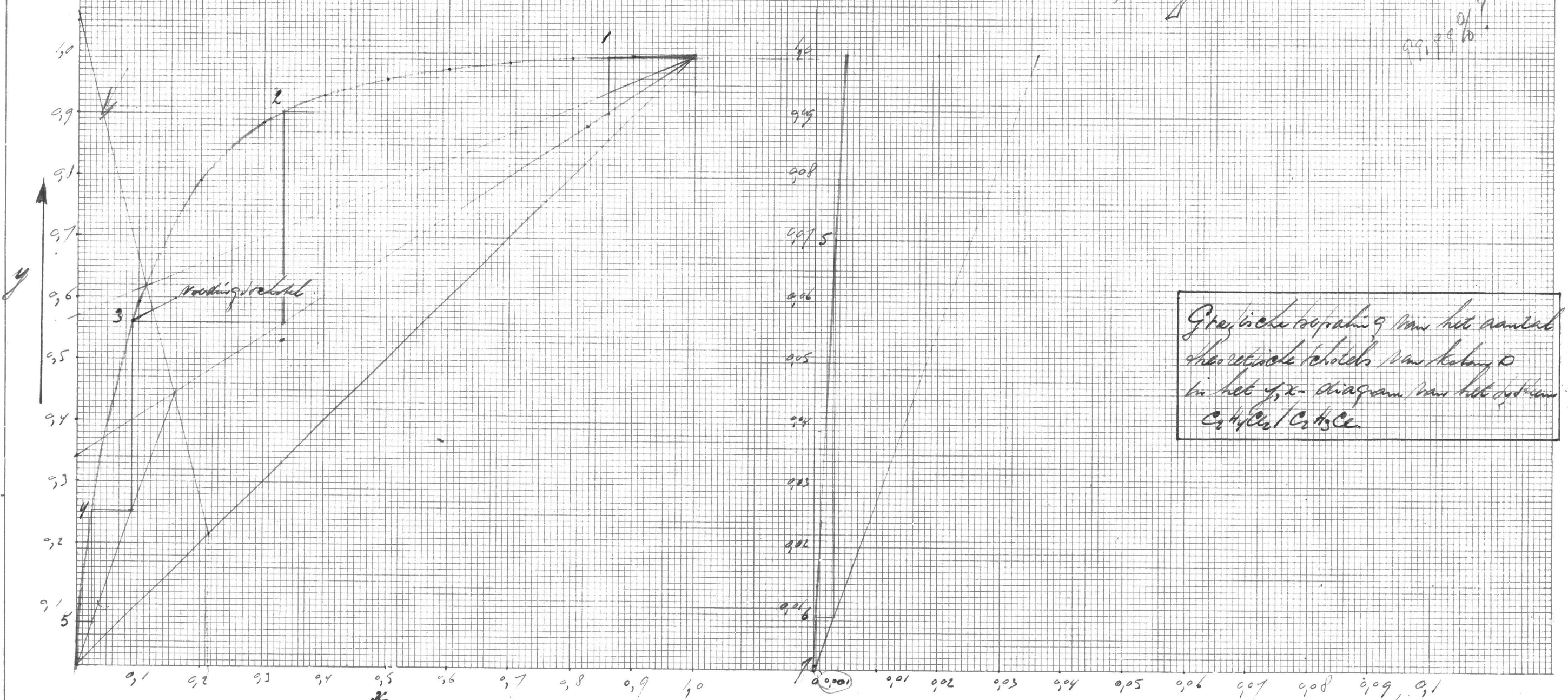
$$\frac{K_D}{R_{min} + 1} = \frac{0,995}{R_{min} + 1} = 0,570 \quad \text{dus } 0,570 R_{min} = 0,425$$

$$R_{min} = \frac{0,425}{0,570} = 0,746$$

$$R_{opt} = 3 \times R_{min} \approx 2$$

Bij een  $K_D$  van 0,995 vinden we een aantal theoretische kolommen

0,001  
99,99%



R = 2 nu n = 7

Bijlage 2



Bereiding van Vinylchloride uit 1,2-dichloorethaan.

