

BEREIDING SYNTHETISCH WASMIDDEL.

Synthetische wasmiddelen zijn in het algemeen stoffen die in staat zijn vuil van een oppervlak te verwijderen en die niet behoren tot de vetzure zepen. De moleculen van ieder wasmiddel bestaan uit een niet polair olie-oplosbaar deel en een polair water-oplosbaar gedeelte, waardoor zij de neiging hebben zich te concentreren aan de grensvlakken tussen water/olie en water/lucht. (oppervlakte-actieve stoffen)

Er zijn honderden stoffen, die deze eigenschap met elkaar gemeen hebben, al zijn ze in verschillende chemische groepen onder te brengen. Fysisch kan men ze verdelen in anionoide, kationoide en non-ionogene wasmiddelen. Bij de ionogene verbindingen is het anion, respectievelijk het kation het werkzame bestanddeel. In tegenstelling tot de vetzure zepen hebben de synthetische wasmiddelen het voordeel dat hun waswerking niet beïnvloed wordt door de zuurgraad van het oplosmiddel. Ook in hard water worden ze niet als calcium- en magnesiumzouten neergeslagen. 1)

De belangrijkste van deze wasmiddelen zijn tegenwoordig de alkyl-arylsulfonaten, die evenals de alkylsulfaten en vetzure zepen tot het anionoide type behoren. Deze dominerende plaats danken zij aan een geringe kostprijs gepaard gaande met goede waswerking. Een nadeel is echter, dat deze zepen vaak hygroscopisch zijn en een sterk ontvettende werking op de huid hebben. Ze zijn daarom beter geschikt voor huishoudelijk gebruik dan als toiletzeep. De verschillende vormen, waarin

*Arb-keuze?
algemeen?*

*Komen de meeste
niet van kasparechij
is normaal?*

zulk een wasmiddel in de handel wordt gebracht zijn :
vloeistof, dikke brei (slurry), vlokken, poeder.

Het molecuul van de alkylarylsulfonaten bestaat uit een alkylgroep aan een aromatische kern, waar een sulfonzuurgroep is ingevoerd. Het fabricage-proces kan men onderscheiden in drie fasen : I Bereiding paraffinische gedeelte.

II Alkylatie.

III Sulfonering en afwerking van het product.

I De kwaliteit van het wasmiddel is sterk afhankelijk van de lengte en het aantal vertakkingen van de zijketen. Verbindingen met een alkylgroep van meer dan vijftien C-atomen vertonen goede waswerking, maar zijn slechte bevochtigers, terwijl een zijketen van minder dan tien C-atomen juist een tegengesteld effect geeft.²⁾ Het meest gewenst is dan ook een onvertakte paraffinische groep van 12 tot 15 C-atomen. Voor dit paraffine-deel kan men een kerosine-fractie gebruiken, die voornamelijk uit rechte ketens bestaat.⁵⁾ Hieraan moeten dus vrij hoge eisen gesteld worden . Bij voorkeur gaat men tegenwoordig dan ook uit van propeen als grondstof voor bereiding van een polymeer-olefine. Bij dit polymerisatie-proces wordt propeen bij hoge druk en temperatuur over een vaste fosforzuur-katalysator geleid.³⁾ Het gevormde product bestaat hoofdzakelijk uit tetrameer. De reactiesnelheid is sterk afhankelijk van de temperatuur. Te hoge temperatuur vermindert echter de katalysator-activiteit. Afhangelijk van de druk ligt de optimale temperatuur tussen 150° en 240° C. De polymerisatie is een exotherme reactie; warmte-afvoer kan geschieden door terugvoeren van onomgezet olefine naar de reactor of door

uitwendige koeling. De druk is ook van invloed op de reactiesnelheid. Bij hogere drukken kan men met kleinere reactoren volstaan. Aangezien de dichtheid van de koolwaterstoffen dan groter is, is het "wassend" effect op de katalysator beter, hetgeen de activiteit ten goede komt.

Voor dit proces zijn drie soorten reactoren te gebruiken:

- a) Kamer-proces , lage druk. (regeneratief)
- b) Kamer-proces , hoge druk.
- c) Buizen-reactor, hoge druk.

In het laatste geval heeft men de reactie-condities beter in de hand, waardoor een meer gelijkmatig product ontstaat en de levensduur van de katalysator verhoogd wordt.

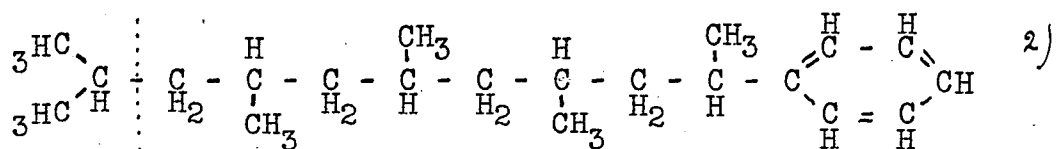
De vaste fosforzuur-katalysator is een combinatie van kiezelgoer en fosforzuur. Het gehalte aan water moet kleiner zijn, dan overeenkomt met de formule van ortho-fosforzuur. Men kan het beschouwen als een mengsel van ortho-, pyro- en meta-fosforzuur ; een bepaalde verhouding van P_2O_5 / H_2O is van belang. Om deze zuurconcentratie tijdens de reactie te handhaven moet een bepaalde hoeveelheid water aan de voeding worden toegevoegd. Zwavel- en stikstofverbindingen hebben een ongunstige uitwerking op de katalysator en moeten eventueel worden verwijderd.

II Voor het aromatische bouwstuk heeft men een tijd lang toluen genomen. Dit voldeed niet omdat het hieruit gevormde wasmiddel hygroscopisch was. Ook naftaleen bleek niet aan de gestelde eisen te voldoen. Aromaten met meerdere kernen en korte alkylgroepen worden het makkelijkst gevormd, terwijl

juist hoogmoleculaire alkyl-benzenen de meest waardevolle producten leveren.²⁾ De methode die voor de alkylering van het benzeen wordt gebruikt hangt sterk af van de graad van verzadiging van het alkaan.⁴⁾ Gaat men uit van paraffinen, dan moeten deze eerst gechloreerd worden. Nadeel hiervan is, dat bij het chloreren het Cl-atoom op elke willekeurige plaats kan komen, met als gevolg dat ook de aromaatkern niet aan het eindstandig C-atoom wordt gebonden. Als alkyleringskatalysator gebruikt men hierbij AlCl_3 . Deze katalysator heeft nadelen: n.l. het optreden van neven-reacties zoals vertakking van de koolwaterstoffen, kraakreacties met vorming van kortere ketens of olefinen, polymerisaties.³⁾

Bij een olefine-voeding wordt de alkylering uitgevoerd in aanwezigheid van zwavelzuur of HF. Wordt H_2SO_4 als katalysator gebruikt, dan hebben, vooral bij concentraties boven de 90% nevenreacties plaats, zoals sulfonering van de kern en condensatie van olefinen onderling. Zowel wat betreft opbrengst als kwaliteit van het product blijkt HF voor deze Friedel-Crafts-condensatie de meest gunstige katalysator te zijn.⁶⁾ Men werkt met overmaat benzeen om twee redenen: 1. bevordering van het aflopen der reactie in de gewenste richting, 2. voorkomen van het condenseren van meerdere olefinen aan één benzeen-kern.

De moleculaire structuur van het bij deze alkylatie gevormde product kan men zich als volgt voorstellen:



Bij het werken met HF is het van groot belang deze stof droog

te houden. Sporen water hebben als gevolg een snel teruglopende activiteit van de katalysator.

III Het derde proces, dat uitgaat van alkyl-benzeen, bestaat uit vijf trappen :

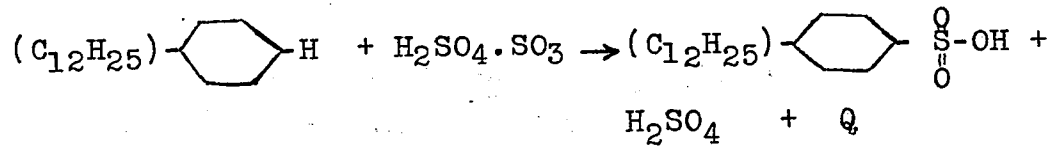
- 1) sulfoneren
- 2) afscheiden verdund zuur
- 3) neutraliseren
- 4) mengen met hulpstoffen
- 5) drogen

De sulfonering kan continu of in batch worden uitgevoerd. Het continue proces zal pas bij een productie van meer dan vijf ton per dag rendabel zijn.²⁾ Voordeel is, dat men de reactie-condities beter in de hand heeft.

Van de vele sulfoneringsmiddelen zijn zwavelzuur, oleum en zwaveltrioxyde wel de meest gebruikte. Hoewel geconcentreerd zwavelzuur een goedkope grondstof is wordt het slechts weinig toegepast. Zwaveltrioxyde voor de sulfonering kan gebruikt worden in gas-vorm samen met lucht, of opgelost in vloeibaar SO_2 .³⁾ Deze laatste methode heeft het voordeel van een goede warmte-afvoer. (de warmte wordt door verdampen van SO_2 opgenomen)

Sulfoneren met oleum is het meest economisch, omdat men kan volstaan met veel minder (ongeveer tweederde) dan bij gebruik van 98 %-ig zwavelzuur, terwijl het slechts weinig duurder is. Bovendien krijgt men met oleum grotere omzetting en zuiverder producten. Een concentratie van 20 %, dat als zodanig in de handel verkrijgbaar is wordt het meest gebruikt.

Het alkylaat wordt met het oleum in de verhouding van 1,25 delen oleum per één deel alkylaat door twee aparte buizen onderin de reactor gevoerd. De reactie kan men zich als volgt voorstellen :



De ontwikkelde warmte is ongeveer 100 kcal/kg alkylaat. Het is daarom noodzakelijk het reactiemengsel langzaam toe te voegen, goed te roeren en effectief te koelen.

Afhankelijk van het gehalte aan wasactieve substantie in het eindproduct, kan men nu twee wegen volgen:

1) De totaal-neutralisatie, waarbij de sulfoneringsmassa geneutraliseerd ^{wordt} en door de noodzakelijke overmaat zuur veel anorganisch zout bevat ;

2) De was- en scheidingsmethode door een verdunning van het sulfoneringsmengsel met water, waarbij zich 60 à 70 % zwavelzuur afscheidt en verwijderd wordt. Door neutralisatie van het geconcentreerd sulfonzuur ontstaat een electroliet-arm eindproduct met een hoog percentage was-actieve substantie. De bij het verdunnen vrijkomende warmte moet worden afgevoerd, aangezien men bij hoge temperatuur verkleuring van het product krijgt. De scheiding der beide componenten geschiedt bij voorkeur tussen 60° en 70°C. Vele ongewenste verbindingen, bijvoorbeeld de di-sulfonzuren worden met de zwavelzuur-fase verwijderd.²⁾ De neutralisatie heeft meestal plaats met 20 tot 30 % ig NaOH. Warmte-afvoer is ook hier noodzakelijk om de temperatuur beneden 60°C te houden.

Het is gewenst, dat het geneutraliseerde product een zuurgraad van pH = 8 heeft. Bij lagere waarden bestaat gevaar voor verkleuring en kans op schuimvorming bij volgende bewerkingen.

Om de kwaliteit van het wasmiddel te verhogen wordt ze gemengd met zogenaamde vulmiddelen. Deze "builders" zijn bijvoorbeeld : natriumsulfaat (gunstig voor het wassen van wol)
poly-fosfaten (voor katoenen stoffen)

carboxy-methylcellulose (stabiliserende werking).

Deze stoffen worden in bepaalde verhouding met het sulfonaat gemengd tot een homogene pasta; zo nodig wordt water toegevoegd. De temperatuur wordt op 60% gehouden om de viscositeit te verlagen. Het mengsel vertoont thixotropie; de viscositeit schommelt tussen de waarden 3500 tot 35000 centipoises.

Het drogen kan geschieden over stoomverhitte droogtrommels of in sproeidrogers. De eerste methode geeft vlokken met een grote dichtheid. Het poeder uit de droogtoerens is meer geschikt voor huishoudelijk gebruik. De voeding voor de sproeidroger is een slurry met een vastestof-gehalte van 50 - 60 %. Deze massa wordt op circa 90 graden gebracht en naar de verstuivers gepompt. Hete verbrandingsgassen (400°C) verdampen het vocht uit de vallende druppels. Ontleding van het product kan bij juiste werking van de droger niet plaats vinden, daar de gassen voldoende zijn afgekoeld op het moment, dat de deeltjes geheel droog zijn.)

In cyclonen wordt tenslotte het eindproduct afgescheiden en opgevangen in trechters, waaronder een verpakkingsmachine is geplaatst. Het grote voordeel van de sproeidroger boven de trommeldroger is, dat men met de eerste een veel gelijkmatiger product verkrijgt.

De eigenschappen van het polypropeen-benzeen-sulfonaat

worden bepaald door de zuiverheid van de propeen-grondstof, de reactie condities bij polymerisatie, het kooktraject van het polymeer, de omstandigheden bij de alkylering en het kooktraject van het alkylaat. De condities waaronder gesulfoneerd wordt hebben weinig effect op de uiteindelijke waswerking, doch bepalen wel de reuk en kleur van het product. Deze kleur is bovendien afhankelijk van het ijzergehalte van de grondstoffen. Ferro-verbindingen gaan in contact met ^{oxydeermiddel} bleekmiddelen in de sterk bruine ferri-vorm over. ²⁾ *Alkyl*

Om bedrijfs-economische redenen worden de alkyl-aryl-verbindingen geproduceerd op de olieraffinaderijen. De bereiding van het eigenlijke wasmiddel (sulfonering, toevoegen van vulstoffen etc.) geschiedt meestal in kleinere bedrijven die hun grondstof dus uit bovengenoemde industrie betrekken.

. . .

Ontwerp en schema van een fabriek voor de bereiding van
natrium-dodecyl-benzeensulfonaat .

Samenvatting :

Uitgaande van propeen als grondstof wordt door polymerisatie bij 60 ata en 200°C met een U.O.P-fosforzuur-katalysator een tetrameer verkregen. Na zuivering wordt dit polymeer onder invloed van fluorwaterstof gecondenseerd met benzeen tot een mono-alkylbenzeen. Deze verbinding wordt vervolgens gesulfoneerd met oleum-20 % tot een sulfonzuur. Na neutralisatie met NaOH en toevoeging van vulstoffen wordt het

in sproeitorens verstoven en als poeder verpakt.

Beschrijving der apparatuur en procescondities.

Het fabricage-proces is continu en zal nu aan de hand van bijgaande tekeningen worden besproken. Het derde bedrijf, dat voor de sulfonering, is gebaseerd op een productie van circa twee ton wasmiddel per uur. Hoewel de hiervoor benodigde hoeveelheid alkylbenzeen 500 kg per uur bedraagt, zijn de bedrijven voor polymerisatie en alkylering uit economische overwegingen ontworpen voor een productie van ruim 5 ton alkylaat per uur.

Polymerisatie.

Als grondstof voor de polymerisatie is nodig 11150 kg (vloeibaar) propeen (molgew. 42,08) per uur, dat wordt opgeslagen in een voedingstank T 1, waarin dus een druk van 10 - 15 atmosfeer heerst. Een dubbelwerkende plunjerpomp P 1 zorgt voor continue toevoer naar de reactor. De voorwarming van dit propeen geschiedt door middel van twee warmtewisselaars. In de eerste V 1 treden hete reactie-producten op als warmtebron. De voeding komt hier op een temperatuur van 100° C. In de wisselaar V 2 wordt het propeen door middel van hoge druk-stoom op 200° C verhit.

Reactor ; Om de gewenste waterdampspanning in de reactor te handhaven wordt met een doseerpompje water in de voedingsleiding gepompt. De polymerisatie heeft plaats in twee bui-

zenreactoren (V2a-staal). De buizen zijn gevuld met vaste fosforzuur-katalysator (U.O.P); aantal buizen per reactor is 160. Lengte der buizen is 6 meter, inwendige \emptyset 10 cm; reactieruimte : 8400 liter per reactor. Manteldiameter : 2,22 m.

De hoeveelheid propeen op vloeistof omgerekend bedraagt

$$\frac{11150}{0,6} = 18000 \text{ liter/uur. Specifieke doorvoersnelheid is dus}$$

$$\frac{18000/2}{8400} = 1,07 \text{ vol/vol.kat/uur.}$$

Reactiedruk is 60 ata ; om de temperatuur op 200°C te houden

zal het koelwater buiten de buizen een temperatuur van ongeveer 170°C moeten hebben (druk 7,8 ata). Door de stoomdruk te regelen heeft men de kooktemperatuur van het water in de hand.

De propeentemperatuur bij invoer in de reactor wordt via stoomtoevoer naar de voorwarmer V 2 geregeld. Maximumtemp. die de katalysator kan verdragen is 260°C. Warmte-ontwikkeling bij polymeriseren bedraagt 11150 .(372) = 4000000 kgc al/uur.

De reactie-producten worden in twee warmtewisselaars gekoeld.

In V 1 met een temperatuurdaling van 200° - 100°C en in V 3 van 100° - 20°C. Met een automatische afsluiter wordt de druk in

K 1 de propeen-kolom K 1 geregeld op 4,5 ata. In deze kolom wordt het niet-gereageerde propeen met lichte producten van het reactiemengsel afgescheiden; na condensatie in C 1 wordt het condensaat met pomp P 2 naar tank T 1 teruggevoerd. Het polymereermengsel verlaat via de bodem de propeenkolom en wordt door het heersende drukverschil 4,5 - 1 = 3,5 ata in de

K 2 recycle-kolom K 2 gezogen. Als aanpassing (ter opvang van

onregelmatige toevoer) is tussen K 1 en K 2 een wachttank T 2 geplaatst. In K 2 worden di- en trimeren afgescheiden, en na condensatie eveneens teruggevoerd. Het mengsel, dat deze kolom verlaat naar kolom K 3, volgt een analoge weg als beschreven K 3 is voor K 1 naar K 2. Het drukverschil is hier $760 - 280 = 480$ mm Hg. Uit deze kolom wordt het dodecyleen en pentadecyleen gewonnen; fracties met meer dan 15 C-atomen worden verwijderd. Het vacuum (280 mm) wordt met een stoom-ejector onderhouden. De zo gezuiverde polymeer-olefinen zijn geschikt voor aflevering aan het alkylatiebedrijf.

Alkylering.

De grondstoffen voor het alkylaat moeten, alvorens zij naar de reactor worden geleid volledig worden gedroogd. Dit geschiedt in de zogenaamde ontwateringskolom K 4, waar een gedeelte van het aan het polymeer toegevoegde, (verse) benzeen met het water wordt overgedestilleerd. Water en benzeen vormen namelijk een heterogeen azeotropisch mengsel met een kookpunt van 69,25 C in een gewichtsverhouding van 2,4 kg benzeen op 1 kg water. Het condensaat vormt twee lagen; de waterlaag wordt afgevoerd, terwijl het hierboven staande benzeen naar de kolom wordt teruggeleid. Het bodemproduct van K 4 (4420 kg polymeer, 1920 kg vers benzeen) wordt nu gemengd met :

1510 kg verse HF.

9040 kg geregenereerde HF

17960 kg teruggewonnen benzeen. Dit reactiemengsel wordt door warmtewisselaar ^{V 4} op (of beneden) 10° C gekoeld. De

De reactor is een met email beklede tank met een inhoud van circa 4000 l. Het mengsel, dat ook tijdens de reactie niet boven de 10°C mag komen, wordt onderin de alkylator gepompt en heeft hierin een verblijftijd van een uur. Het roerwerk wordt door een wisselend spanningsveld langs inductieve weg voortbewogen, zodat geen asdoorvoering door de wand nodig is.

De ontwikkelde warmte, via het verbruikte benzeen berekend, bedraagt : $\frac{19880 - 18000}{78} \cdot 24000 = 580000$ kgcal/uur, (Alle hoeveelheden zijn en worden berekend per uur), en wordt afgevoerd door vloeibaar propaan (-51,0°C, 5 ata), dat door de koelmantel stroomt. De afmetingen van de alkylator zijn : \varnothing 2,92 m, hoogte 6,0 m, dikte koelmantel 20 mm.

Na het verlaten van de reactor heeft het mengsel de volgende

samenstelling	18000 kg benzeen	
	6300 kg ruw alkylaar	
	10550 kg HF	; dit heterogene mengsel

wordt vervolgens in een bezinktank gescheiden. De overmaat

K 6 benzeen wordt uit het koolwaterstofmengsel afgedestilleerd en naar de reactor teruggevoerd. De voorwarmer V 6 brengt de voeding van deze kolom van 10° op 80° C.

Het afgescheiden HF kan niet zonder meer terug naar de reactor worden geleid, aangezien dit verontreinigd is met "zure oliën".

Deze teerachtige producten vormen met HF een azeotropisch
K 5 mengsel. Met behulp van een gedeelte van het geregenereerde benzeen wordt het HF door extractieve destillatie van de rest gescheiden. De zure olie wordt als bodemproduct verwijderd, terwijl het destillaat van HF + benzeen naar de reactor wordt

teruggevoerd. Het alkylaat uit de benzeenkolom gaat naar een loogwasser om de laatste restanten te verwijderen. De koolwaterstoffen stromen hierin met een snelheid van c.a. 1 ft/sec van beneden naar boven, terwijl het zwaardere loog (20 %) in tegenstroom naar beneden valt. De wasser heeft een diameter van 0,5 m bij hoogte van 5m. De circulerende natronloog wordt bij gedeelten, periodiek, ververst tijdens het was-proces. Het alkylaat wordt tenslotte in twee destillatiekolommen gezuiverd. In de met ringen gevulde kolom K 7, die onder een druk van 280 mm werkt, worden de te lichte producten afgedestilleerd; in kolom K 8 verkrijgt men het gezuiverde alkylbenzeen als destillaat. Deze laatste fractionering heeft plaats bij 40 mm Hg-druk.. Beide kolommen zijn via condensors aangesloten op stoom-ejectoren, die voor het gewenste vacuum zorgen. De capaciteit van het alkyleringsbedrijf is 5230 kg^{alkylaat}/uur, met een kooktraject van 270° - 315° C (1 ata)

Sulfonering en Afwerking.

Twee doseerpompjes brengen gelijktijdig alkylbenzeen en 20 %ig oleum onderin de sulfonator in de verhouding 523 kg (600 L.) (2126 mol) per 654 kg (354 L.) oleum sg. 1,83 .

De grootte van de reactor is berekend op een verblijftijd van ongeveer twee uur en heeft dus een inhoud van $2 \cdot (600 + 354) = 1900$ liter. (diameter 1,5 m , 2,5 m hoog). Het roeren geschiedt met plattenvinnen, in plaats van propellers, opdat geen verticale stroming ontstaat. De sulfoneringswarmte is ongeveer 100 kcal/kg alkylaat, dus 52300 kcal. Om deze hoeveelheid

warmte af te voeren is een spiraalvormig koelsysteem aangebracht op de buitenwand van de reactor. Gekoeld wordt met pekkel van -10°C . Het gehele apparaat is van 316 roestvrij staal vervaardigd. De temperatuur in de reactor moet beneden 32°C gehouden worden. Het mengsel, dat de reactor verlaat bestaat uit 673 kg sulfonzuur (2064 mol), 489 kg zuur, bovendien 15 kg alkylaat (62 mol) dat niet gereageerd heeft.

De verdunning met water, (200 kg), tot 70 % ^{zwavelzuur} die nu plaats heeft is nodig om goede afscheiding van het organische zuur te bewerkstelligen. De verdunningswarmte ^{wordt door} 7 opgenomen en de pekkelkoeling zo geregeld, dat het mengsel met een temperatuur van 60°C in de zuurafscheider komt.

De stofbalans van deze separator luidt : 673 kg sulfonzuur, 15 kg alkylaat (3 % ongereageerd), $(489 + 200) = 689$ kg zuur (70 %) sg. 1,13 als invoer per uur. Afvoer onderlaag: 640 kg H_2SO_4 (70 %), 17 kg sulfonzuur (52 mol verlies). Afvoer bovenlaag: 656 kg = 2012 mol sulfonzuur, 15 kg alkylaat, 49 kg H_2SO_4 70 % (= 352 mol 100 % op H_2SO_4 berekend). De laatstgenoemde hoeveelheden treden in de neutralisator ; dit apparaat is precies eender uitgevoerd als de sulfonator en wordt ook gekoeld met pekkel.

Neutralisator invoer: 656 kg = 625 liter sulfonzuur
 15 kg = 17,5 l. alkylbenzeen
 49 kg = 30,4 l. H_2SO_4
 543 kg NaOH 20 % { 109 kg = 51 l. NaOH 100 %
 434 kg = 434 l. water
 1160 liter

Verblijftijd : 1 uur ; de inhoud is dus 1200 liter (de getekende neutralisator is te groot). Temperatuur $45 - 50^{\circ}\text{C}$.

Neutralisator afvoer : 700 kg Na-sulfonaat (2000 mol)
 15 kg alkylbenzeen
 50 kg Na₂SO₄
 498 kg water⁴ ; deze massa met een
 viscositeit van 4 à 5000 centipoises (35°C) wordt in een meng-
 machine tesamengebracht met vulstoffen en (warm) water :

invoer	700 kg Na-sulfonaat	
	15 kg alkylbenzeen	
	498 kg water	
	50 kg Na ₂ SO ₄	
	190 kg Na ₂ SO ₄	
	700 kg Na ² -tri-polyfosfaat	
mengen met	300 kg Na-meta-silikaat	
	60 kg carboxy-methylcellulose	
	1142 kg water	
afvoer	2000 kg vaste stoffen	
	1640 kg water	
	15 kg alkylbenzeen	; mengtijd naar schatting

15 tot 30 minuten. Het aantal benodigde crutchers hangt af van het gekozen formaat, doch is minstens twee, die beurtelings in werking zijn en gevuld worden (of leeglopen). Een temperatuur tussen 50 en 60 graden wordt gehandhaafd door middel van stoomtoevoer in de dubbele wand. Van de mengmachine wordt de massa met een tandradpomp naar de sproeitoren geperst. Hiervan zijn de afmetingen : \varnothing 4,25 m, hoogte 6 m. De slurry wordt voorge-warmd in V 8 tot 90°C om de viscositeit te verlagen. De toe-voerleiding mondt uit, boven in de toren, in een ringvormige buis met 40 kleine gaatjes. De massa wordt met een druk van 4 à 5 atmosfeer uit deze gaatjes verstoven.

De hoeveelheid warmte nodig voor het verdampen van het water is bij water van 90°C : 546 kgc_{al}/kg , dus 1640 . 546 =
 = 895000 kgc_{al} per uur.

Hete rookgassen koelen af in de toren van 400°C tot 50°C.

Neem de globale samenstelling van stookolie (CH₂)_n.

Dan is de verhouding $\text{CO}_2 : \text{H}_2\text{O}$ na verbranding gelijk aan 1.
 De soortelijke warmte van dit mengsel over het traject is gemiddeld $0,36 \text{ kgcal/kg} \cdot ^\circ\text{C}$. Afgevoerde warmte per kg gas is $(400 - 50) \cdot 0,36 \text{ kgcal}$. Totaal nodig aan rookgassen :

$$\frac{895000}{350 \cdot 0,36} = 7140 \text{ kg gas.}$$

$$\left(\frac{\text{CH}_2}{\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}} \right) = \frac{14}{44 + 18} = 7/31.$$

Gas Nodig aan olie is dus ongeveer $\frac{7 \cdot 895000}{31 \cdot 350 \cdot 0,36} = 1600 \text{ kg olie/uur}$

Het gedroogde poeder wordt in de cyclonen afgescheiden, terwijl de gassen door een exhauster worden afgevoerd.

Delft, 28 Maart , 1955 .

F.W.Storm van Leeuwen - W.G. van den Akker

Kolommen, condensors en verdampers

Deze kolommen zijn berekend zonder reflux. In de praktijk moeten de gegevens omgerekend worden op de gewenste reflux-verhouding. Inhoud van de bijbehorende tanks is berekend op een volume, gelijk aan dat van de hoeveelheid condensaat per uur. Alle kolommen behalve K7 zijn uitgevoerd met schotels.

Propeenkolom K1

Diameter 4,3 dm; werkdruk 4,5 ata; toptemp. 30°C

Stofbalans per uur:	voeding	11150 kg polymeer	
	destillaat	1340 kg propeen	< 60°C
	bodemproduct	9810 kg polymeer	> 60°C

Warmte per uur: 1340 . = kcal

Recyclekolom K2

Diameter 9,0 dm; werkdruk 15 ata; toptemp. 142°C

Stofbalans per uur;	voeding	9810 kg polymeermengsel	
	destillaat	4905 kg C ₆ en C ₉	60-180°C
	bodemproduct	4905 kg C ₁₂ en hoger	> 180°C

Warmte per uur: 4905 . 72 = 354000 kcal

Dodecyleenkolom K3

Diameter 11,1 dm; werkdruk 280 mm Hg; toptemp. 130°C

Stofbalans per uur:	voeding	4905 kg C ₁₂ en hoger	
	destillaat	4420 kg C ₁₂ en C ₁₅	180-260°C
	bodemproduct	485 kg C ₁₅	> 260°C

Warmte per uur: 4420 . 57 = 252000 kcal

Ontwateringskolom K4

Diameter 6,0 dm; werkdruk 1,0 ata; toptemp. 70°C

Stofbalans per uur: voeding 1920 kg (vers) benzeen
 4420 kg dodeceen-fractie
 ca 30 kg water
 destillaat 30 kg water
 bodemproduct 1920 kg benzeen
 4420 kg dodeceen

Warmte per uur: 30 . 558 = 16700 kcal

$$\frac{2,4}{1} \cdot 30 \cdot 95 = \underline{6850 \text{ kcal}}$$

23550 kcal

HF kolom K5

Diameter 17,8 dm; werkdruk 1,7 ata; toptemp. 35°C

Stofbalans per uur: voeding 10500 kg HF
 375 kg zure olie
 2840 kg benzeen
 destillaat 8990 kg HF
 2800 kg benzeen
 bodemproduct 375 kg zure olie
 40 kg benzeen
 1510 kg HF

Warmte per uur: 8990 . 350^x = 3140000 kcal

$$2800 \cdot 90^x = \underline{252000 \text{ kcal}}$$

3392000 kcal

Benzeenkolom K6

Diameter 18,0 dm; werkdruk 1,34 ata; toptemp. 90°C

Stofbalans per uur:

	voeding	18000 kg benzeen
		5925 kg alkylaat
		50 kg HF
	destillaat	18000 kg benzeen
		50 kg HF
	bodemproduct	5925 kg alkylaat

Warmte per uur: $18000 \cdot 92 = 1660000 \text{ kcal}$ $50 \cdot 360 = \underline{18000 \text{ kcal}}$

1678000 kcal

Kolom voor lichte producten K8

Diameter 2,8 dm; werkdruk 280 mm; toptemp. 230°C

Stofbalans per uur:

	voeding	5925 kg alkylaat
	destillaat	285 kg lichte producten
	Bodemproduct	5640 kg alkylaat

Warmte per uur: $285 \cdot 60^{\ast} = 17100 \text{ kcal}$

Dodecylbenzeenkolom K9

Diameter 17,0 dm; werkdruk 40 mm; toptemp. 160°C

Stofbalans per uur:

	voeding	5640 kg
	destillaat	5230 kg
	bodemproduct	410 kg

Warmte per uur: $5230 \cdot 50^{\ast} = 261500 \text{ kcal}$ $\ast = \text{aangenomen waarde}$

Condensors

De afmetingen zijn globaal berekend.

Condensator propeenkolom

Koude stroom : vloeibaar propaan 3 ata (-10° tot -5°C)

Warme stroom : condenserend propeen 5,5 ata (30°C)

Lengte : 900 mm

Diameter : 250 mm

Condensator recyclekolom

Koude stroom : water 15° - 40°C

Warme stroom : condenserende koolwaterstoffen 142°C

Lengte : 1530 mm

Diameter : 200 mm

Condensator dodecyleenkolom

Koude stroom : water 15° - 40°C

Warme stroom : condenserende dodecyleen 130°C

Lengte : 1100 mm

Diameter : 150 mm

Condensator ontwateringskolom

Koude stroom : water 15° - 40°C

Warme stroom : condenserend water-benzeemengsel $69,25^{\circ}\text{C}$

Lengte : 1480 mm

Diameter : 150 mm

Condensor HF kolom

Koude stroom : water $15^{\circ} - 40^{\circ}\text{C}$ Warme stroom : condenserende damp HF en benzeen 1,7 ata 35°C

Lengte : 2100 mm

Diameter : 600 mm

Condensor benzeenkolom

Koude stroom : water $15^{\circ} - 40^{\circ}\text{C}$ Warme stroom : condenserend benzeen 1,34 ata 90°C

Lengte : 1400 mm

Diameter : 400 mm

Condensor voor lichte producten

Koude stroom : water $15^{\circ} - 40^{\circ}\text{C}$ Warme stroom : condenserende koolwaterstoffen 280 mm Hg $^{\circ}\text{C}$

Lengte : 770 mm

Diameter : 110 mm

Condensor dodecylbenzeen

Koude stroom : water $15^{\circ} - 40^{\circ}\text{C}$ Warme stroom : condenserende dodecylbenzeen 40 mm Hg $^{\circ}\text{C}$

Lengte : 1100 mm

Diameter : 150 mm

Warmtewisselaars

Voorwarmer V_1 voor buizenreactor

Koude stroom : propeen 60 ata 21° - 100°C

Warme stroom : polymeer 200° - 100°C

Lengte : 1220 mm

Diameter : 225 mm

Voorwarmer V_2 voor buizenreactor

Koude stroom : propeen 60 ata 100° - 200°C

Warme stroom : verzadigde stoom 19,5 ata 210°C

Lengte : 4800 mm

Diameter : 570 mm

Koëler voor propeenkolom V_3

Koude stroom : water 15° - 40°C

Warme stroom : polymeer 100° - 20°C

Lengte : 2000mm

Diameter : 275 mm

Koeler voor alkylator V_4

Koude stroom : vloeibaar propaan 3 ata -10° tot -1°C

Warme stroom : 80° - 10°C

Lengte : 3000 mm

Diameter : 300 mm

Voorwarmer voor HF kolom V_5

Koude stroom : HF + koolwaterstofmengsel 10° - 80°C

Warme stroom : condenserende stoom

Lengte : 1830 mm

Diameter : 590 mm

Voorwarmer voor benzeenklorom V_6

Koude stroom : koolwaterstoffen $10^{\circ} - 80^{\circ}\text{C}$

Warme stroom : condenserende stoom

Lengte : 2140 mm

Diameter : 590 mm

Warmtewisselaar voor afvoer verdunningswarmte V_7

Koude stroom : pekel- 10° tot 25°C

Warme stroom : zuurmengsel 60°C

Lengte : 3000 mm

Diameter : 300 mm

Voorwarmer voor sproeidroger V_8

Koude stroom : slurry $50^{\circ} - 90^{\circ}\text{C}$

Warme stroom : condenserende stoom 2 ata 140°C

Lengte : 1900 mm

Diameter : 154 mm

Literatuurlijst.

1. Proceedings third world petroleum congress Section V
 2. Helmut Stüpel. Synthetische Wasch- und Reinigungsmittel
 3. Proceedings third world petroleum congress Section IV
 4. Petroleum Refiner, 32, 1, 96
 5. Petroleum Refiner, 32, 11, 190
 6. Synthetic Detergents and Washing Agents
British Intelligence Objectives Sub committee BIOS Miscellaneous
Report No.11
 7. H. Stüpel. Erdöl und Kohle, 4, 687 (1951)
 8. Industrial and Engineering Chemistry, 9, 899 (1954)
 9. Chemical Engineering, 6, 372-375 (1954)
 10. Industrial and Engineering Chemistry, 9, 2067 (1953)
 11. Brennstoff-Chem., 34, 355-8 (1953)
 12. Soap Sanit. Chemicals, 29, No.2, 91-3 (1953)
 13. Kurt Lindner. Textilhilfsmittel und Waschrohstoffe
 14. U.S.P., 2,477,383
 15. U.S.P. 2,477,382
-

1525

BEREKENING VAN EEN DESTILLATIEKOLOM.

F.W.STORM VAN LEEUWEN.

Inleiding.

De voor de bereiding van het wasmiddel benodigde dodecyleen wordt verkregen door polymerisatie van propeen. Hierbij ontstaan ook andere polymeren, die van het dodecyleen moeten worden afgescheiden.

In de berekende kolom worden de laag-kokende producten van het dodecyleen en zwaardere polymeren afgescheiden.

Onderstaande tabel I geeft de hoeveelheden, gewichtspercentages en fysische constanten van de producten weer, die de propeen kolom verlaten. (zie schema)

Tabel I

Verbinding	gewichts- hoev. kg/hr	gewichts- % %	Mol. gewicht	kpt.°C bij 1 ata	dichtheid kg/l
hexeen	982	10	84,16	63,48	0,655
noneen	3928	40	126,24	146,89	0,714
dodeceen	2847,8	29	168,31	213,36	0,744
pentadeceen	1571,2	16	210,41	268,17	0,763
octadeceen	<u>491</u>	5	252,51	314,2	0,775
	9820,0				

In verband met de grote hoeveelheden damp wordt de destillatie uitgevoerd in twee gelijke kolommen. De berekening geldt dan ook voor beide apparaten. Aangezien het verschil in kookpunt tussen de sleutelcomponenten (noneen en dodeceen) tamelijk groot is, is een goede scheiding (0,2% van het noneen in het bodemproduct en 0,4% van het dodeceen in destillaat) reeds met een refluxverhouding 1 te verkrijgen. De kolom werkt bij atmosferische druk.

Materiaal balans:

Tabel II

Verbinding	Voeding		Destillaat		
	gew.hoev.	mol.	gew.hoev.	mol.per	mol.
	kg/hr	fractie	kg/hr	mol.voed.	fractie
hexeen	491	0,169	491	0,169	0,273
noneen	1964	0,451	1960,2	0,449	0,725
dodeceen	1423,9	0,245	5,6	0,001	0,002
pentadecen	785,6	0,107			
octadecen	<u>245,5</u>	<u>0,028</u>			
	4910	1,000	2456,8	0,619	1,000

*11 kg hint
onvfl. vast
te st. alle*

Verbinding	Bodemproduct		
	gew.hoev.	mol.per	mol.
	kg/hr	mol.voed.	fracties.
noneen	3,8	0,002	0,005
dodeceen	1418,3	0,244	0,641
pentadecen	785,6	0,107	0,281
octadecen	<u>245,5</u>	<u>0,028</u>	<u>0,073</u>
	2453,2	0,381	1,000

Aantal schotels en hoogte van de kolom.

Voor de berekening van het aantal theoretische platen wordt de samenstelling van vloeistof en damp boven elke schotel bepaald. Hierbij wordt gebruik gemaakt van de evenwichtsconstanten tussen vloeistof en damp der verschillende koolwaterstoffen (1). Aangenomen wordt dat de "K-factors" van de betreffende olfinen zeer weinig verschillen van die der overeenkomstige paraffinen.

De betrekking tussen de samenstellingen van de damp en de daarboven liggende vloeistof wordt bepaald door de ver-

gelijkingen van de eerste en tweede werklijn.

$$\text{Eerste werklijn: } y_{n+1} = \frac{R}{R+1} \cdot x_n + \frac{1}{R+1} \cdot x_d$$

$$R=1$$

$$y_{m+1} = \frac{1}{2} x_m + \frac{1}{2} x_d$$

$$\text{Tweede werklijn: } y_{m+1} = \frac{RD + qF}{RD + qF - K} x_m - \frac{K}{RD + qF - K} x_k$$

$$D = 0,619$$

$$K = 0,381$$

$$F = 1$$

$q = 1$ (voeding is kokende vloeistof; bodem-product uit voorgaande kolom).

$$y_{m+1} = \frac{0,619 + 1}{0,619 + 1 - 0,381} x_m - \frac{0,381}{0,619 + 1 - 0,381} x_k$$

$$x_m = \frac{y}{1,305} + 0,236 x_k.$$

De berekening begint nu zowel vanaf de condensor als vanaf de verdamper. Er worden zoveel schotels genomen totdat de verhouding van de sleutel componenten (noneen en dodeceen) in de damp berekend vanaf de condensor gelijk is aan de verhouding van deze componenten in de damp berekend vanaf de kookketel en gelijk aan de verhouding van deze componenten in de bij de voeding behorende damp.

Samenstelling van de vloeistof en damp van de voeding

Verbinding	mol.fractie x in de vloeistof	K bij 131°C	mol.fractie y in de damp
hexeen	0,169	4,1	0,71
noneen	0,451	0,58	0,262
dodeceen	0,245	0,09	0,0221
pentadeceen	0,107	0,015	0,00161
octadeceen	<u>0,028</u>	<u>0,0024</u>	<u>0,000004</u>
	1,000		0,995714

De verhouding in de damp van $\frac{\text{noneen}}{\text{dodeceen}} = 11,8$.

Schotel voor schotelberekening vanaf de condensor

Verbinding	Destillaat $= y_1$	K bij 142°C	$x_1 = \frac{y_1}{K}$	y_2	K bij 148°C
hexeen	0,273	5,15	0,0530	0,1635	5,7
noneen	0,725	0,78	0,935	0,8295	9,0
dodeceen	<u>0,002</u>	0,15	<u>0,0133</u>	<u>0,0076</u>	0,18
	1,000		1,0013	1,0006	

Verbinding	$x_2 = \frac{y_2}{K}$	y_3	K bij 150°C	$x_3 = \frac{y_3}{K}$	y_4
hexeen	0,0287	0,15135	5,9	0,0257	0,14985
noneen	0,922	0,823	0,97	0,850	0,787
dodeceen	<u>0,0421</u>	<u>0,02205</u>	1,79	<u>0,1232</u>	<u>0,0626</u>
	0,9928	0,99640		0,9989	0,99945

Verbinding	K bij 156°C	$x_4 = \frac{y_4}{K}$	y_5
hexeen	6,4	0,0234	0,1487
noneen	1,15	0,684	0,704
dodeceen	0,21	<u>0,298</u>	<u>0,150</u>
		1,0054	1,0027

Schotel voor schotel berekening vanaf de kookketel

Verbinding	bodemproduct $= x'_1$	K bij 236°C	$y'_1 = Kx'_1$	x'_2
noneen	0,005	5,35	0,0268	0,0217
dodeceen	0,641	1,365	0,8750	0,8210
pentadeceen	0,281	0,35	0,0985	0,0214
octadeceen	<u>0,073</u>	0,076	<u>0,0055</u>	<u>0,1416</u>
	1,000		0,9958	1,0057

Verbinding	K bij 221°C	$y'_2 = Kx'_2$	x'_3	K bij 209°C
noneen	4,5	0,0976	0,07598	3,5
dodeceen	1,09	0,895	0,837	0,87
pentadeceen	0,2667	0,00577	0,02077	0,22
octadeceen	0,066	<u>0,00935</u>	<u>0,02436</u>	0,055
		1,00765	1,00811	

Verbinding	$y'_3 = Kx'_3$	x'_4	K bij 194°C	$y'_4 = Kx'_4$	x'_5
noneen	0,266	0,20468	2,64	0,542	0,41618
dodeceen	0,727	0,707	0,63	0,445	0,492
pentadeceen	0,0156	0,07833	0,152	0,0119	0,07554
octadeceen	<u>0,00134</u>	<u>0,01823</u>	0,0366	<u>0,0007</u>	<u>0,0177</u>
	1,00994	1,00824		0,9996	1,00142

Verbinding	K bij 182°C	$y'_5 = Kx'_5$	x'_6	K bij 168°C	$y'_6 = Kx'_6$
noneen	1,9	0,79	0,60618	1,5	0,909
dodeceen	0,42	0,206	0,3089	0,3	0,09253
pentadeceen	0,974	0,00736	0,07204	0,06	0,00432
octadeceen	0,022	<u>0,00039</u>	<u>0,01750</u>	0,012	<u>0,00021</u>
		1,00375	1,00462		1,00606

We zien dat de verhouding der sleutelcomponenten in de damp van de 4^e plaat (T4) gerekend vanaf de condensor gelijk is aan

$$\frac{0,787}{0,0626} = 12,5.$$

Dezelfde verhouding op de plaat B₆ is $\frac{0,909}{0,09253} = 9,85$.

Er is hier echter geen rekening gehouden met de hoeveelheid hexeen die zich nog op deze schotel bevindt.

Nemen we aan dat de molfractie van hexeen in de damp boven de plaat B₃ 0,0005 is dan kan de samenstelling vanaf deze schotel opnieuw worden berekend.

Verbinding	$y_3' = Kx_3'$	x_4'	K bij 193°C	$y_4' = Kx_4'$
hexeen	0,0005	0,000383	11,5	0,00441
noneen	0,266	0,20468	2,5	0,542
dodeceen	0,727	0,707	0,63	0,445
pentadeceen	0,0156	0,07833	0,152	0,0119
octadeceen	<u>0,00134</u>	<u>0,01823</u>	0,0366	<u>0,0007</u>
	1,01044	1,008623		1,00201

x_5'	K bij 177°C	$y_5' = Kx_5'$	x_6'	K bij 160°C	y_6'
0,00338	8,1	0,0274	0,0210	7,0	0,147
0,41618	1,85	0,77	0,59118	1,3	0,77
0,492	0,40	0,197	0,302	0,255	0,077
0,07554	0,0865	0,00655	0,07142	0,0499	0,00357
<u>0,0177</u>	0,0187	<u>0,00033</u>	<u>0,017453</u>	<u>0,0102</u>	<u>0,000178</u>
1,0048		1,00128	1,003053		0,997748

De verhouding $\frac{\text{noneen}}{\text{dodeceen}}$ in de damp van plaat B₆ is nu 10. De hoeveelheid pentadeceen en octadeceen op de platen T₄, T₃, enz. kan worden verwaarloosd. Het aantal theoretische schotels is $(6+4) - 1 = 9$ als men de verdamper meerekent. De voeding wordt op de 4^e plaat van boven ingevoerd. Nemen we een schotel efficiency van 60% aan, dan is het aantal praktische schotels: $\frac{100}{60} \times 9 = 15$. (inclusief de verdamper). De toevoer van de voeding heeft plaats op de 7^e plaats van boven. Bij een plaatafstand van 60 cm en een gelijke bodem- en dekselafstand van de bovenste en benedenste schotel is de lengte van de kolom $(15 + 1) \times 0,60 = 9,60$ m.

Diameter van de kolom.

Deze wordt berekend uit de hoeveelheid gevormde damp en de toelaatbare dampsnelheid. De laatste wordt door onderstaande formule weergegeven:

$$\mu = K_v \sqrt{\frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_2}}$$

μ = dampsnelheid ft/sec.

ρ_1 = dichtheid van de vloeistof in de kolom lb/cuft

ρ_2 = dichtheid van de damp in de kolom lb/cu ft

K_v = constante die bepaald wordt door de constructie van de kolom en de toegevoerde verbindingen.

Gem.kolom temp: $\frac{142 + 236}{2} = 189^\circ\text{C}$

Gem.mol.gew. van de damp:

0,273 x 84,16 = 23

0,725 x 126,24 = 91,5

0,002 x 168,31 = 0,3

114,8

s.g. van de verbindingen bij 189°C

noneen 0,574

dodeceen 0,614

pentadeceen 0,640

octadeceen 0,657

Gem. s.g.: $\frac{8}{4906} \times 0,574 = 0,0009$

$\frac{2836}{4906} \times 0,614 = 0,354$

$\frac{1571}{4906} \times 0,64 = 0,205$

$\frac{491}{4906} \times 0,657 = \underline{0,0658}$

0,6257

$$\rho_2 = \frac{114,8}{359} \times \frac{492}{832} = 0,189$$

$$A = 0,6257 \times 62,4 = 39,1$$

Plaatafstand is 24"

Vloeistof slot is 1"

$$K_v = 0,17$$

$$\mu = 0,17 \sqrt{\frac{39,1 - 0,189}{0,189}} = 2,44 \text{ ft/sec} = 74,3 \text{ cm/sec}$$

De hoeveelheid damp die van de bovenste plaat komt is:

$$\frac{2456800 \times 2}{3600} = 1365 \text{ g/sec}$$

De dichtheid bedraagt $0,189 \times 16,018 = 3,025 \text{ g/l}$.

Het dampvolume per seconde is dus: $\frac{1365}{3,025} = 451,5 \text{ l}$.

De doorsnede van de kolom is: $\frac{451,5}{0,743} = 605 \text{ dm}^2$ en de

diameter: $\sqrt{\frac{4}{\pi} \times 605} = 27,8 \text{ dm}$.

De warmtebalans

Ingevoerd worden:

Warmte-inhoud van de voeding

Condensatiewarmte van de stoom van de verdamper.

Afgevoerd worden:

Warmte-inhoud van het destillaat

Warmte-inhoud van het bodemproduct

Opgenomen warmte van het koelwater van de condensor.

Temperatuur van de voeding: 131°C

Temperatuur van het bodemproduct: 236°C

Temperatuur van het destillaat: 142°C

Aangezien de voeding de laagste temperatuur heeft kunnen we de hoeveelheid warmte die door de verdamper moet worden toegevoerd, als volgt berekenen.

De gemiddelde temperatuur tussen voeding en bodemproduct is 183°C . De soortelijke warmte van de verbindingen van het bodemproduct bij 183°C is:

noneen	= 0,815 kcal/kg/ $^{\circ}\text{C}$
dodeceen	= 0,769 kcal/kg/ $^{\circ}\text{C}$
pentadeceen	= 0,745 kcal/kg/ $^{\circ}\text{C}$
octadeceen	= 0,73 kcal/kg/ $^{\circ}\text{C}$

De benodigde warmte voor verwarming van het bodemproduct van 131° tot 236°C is:

noneen	$4 \times 0,815 \times 105 = 342,5$	<u>342,5 kcal</u>
dodeceen	$1418 \times 0,769 \times 105 = 114000$	kcal
pentadeceen	$785,6 \times 0,745 \times 105 = 61500$	kcal
octadeceen	$245,5 \times 0,73 \times 105 = 18800$	<u>kcal</u>
		194642,5 kcal

De gemiddelde temperatuur tussen voeding en destillaat is 136°C .

De soortelijke warmte van de verbindingen van het destillaat bij 136°C :

hexeen	= 0,93 kcal/kg/ $^{\circ}\text{C}$
noneen	= 0,77 kcal/kg/ $^{\circ}\text{C}$
dodeceen	= 0,725 kcal/kg/ $^{\circ}\text{C}$

De hoeveelheid warmte die nodig is om de vloeistof die overdestilleert te verhitten van voedingstemperatuur tot toptemperatuur is:

hexeeneen	2 x 491 x 0,93	=	456,25	kcal
noneen	2 x 1960 x 0,77	=	1510	kcal
dodeceen	2 x 5,6 x 0,725	=	<u>4,2</u>	kcal
			1970,45	kcal

De verdampingswarmte van de topproducten is afhankelijk van de partiële druk der verbindingen. Deze is bij benadering gelijk aan de overeenkomstige mol.fractie.

hexeen	88 kcal/kg
noneen	71 kcal/kg
dodeceen	80 kcal/kg

Daar de refluxverhouding 1 is, is de hoeveelheid gevormde damp tweemaal zo groot als de hoeveelheid destillaat.

De benodigde verdampingswarmte is dus:

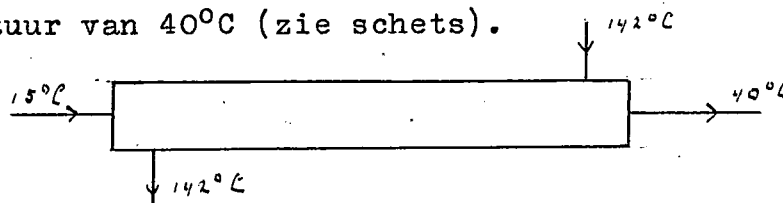
hexeen	2 x 491 x 88	=	86500	kcal/
noneen	2 x 1960 x 71	=	278500	kcal
dodeceen	2 x 5,6 x 80	=	<u>927</u>	kcal
			365927	kcal

De totale hoeveelheid warmte die door de verdamper moet worden toegevoerd is: $1970,45 + 36592,75 + 194642,5 = 562540,45$ kcal/hr.

Globale berekening van de condensor.

De hoeveelheid condensatiewarmte die door de condensor moet worden afgevoerd bedraagt 365927,5 kcal/hr.

Gekoeld wordt met water van 15°C dat de condensor verlaat met een temperatuur van 40°C (zie schets).



De benodigde hoeveelheid koelwater is $\frac{365927,5}{25} = 14637$ kg k

De gebruikte 5/8"/_{1/2"} buizen hebben een oppervlak van 0,22 ft²/ft en kunnen per buis 220 kg water per uur transporteren.

Nodig zijn dus $\frac{14637}{220} = 68$ buizen.

Het warmte uitwisselend oppervlak per foot bundel is 68 x 0,22 = 15 ft².

Bij een warmte overdrachtscoefficient van 900 kcal/m²/sec is het benodigd oppervlak: $\frac{365927,5}{1151 \times 900} = 3,54$ m² = 38 ft².

De lengte van de buizen is $\frac{38}{15} = 2,53$ ft = 7,72 dm terwijl de mantel van de condensor een diameter heeft van 17¹/₄" = 440 mm.

Globale berekening van de verdamper.

De hoeveelheid toegevoerde warmte bedraagt 562540,45 kcal/hr.

De maximale warmtestroom van de condenserende stroom naar het koolwaterstofmengsel is 2000 kcal/hr/ft².

Het benodigde oppervlak is dus: $\frac{562540,45}{2000} = 281$ ft².

Bij gebruik van 5/4"/1" buizen is het oppervlak van de wand per foot lengte 0,344 ft². Bij een lengte van 5 ft (1525 mm) is het warmteuitwisselend oppervlak van 1 buis: 0,344 x 5 = 1,72 ft².

Nodig zijn dus $\frac{281}{1,72} = 163$ buizen.

De diameter van de buizenbundel is 25" = 610 mm.

De temperatuur van het bodemproduct is 236°C . Voor de verwarming wordt gebruik gemaakt van verzadigde stroom van 250°C met een druk van 38,4 ata. De condensatie warmte onder deze condities bedraagt 407 kcal/kg.

De benodigde hoeveelheid stoom is dus $\frac{562540,45}{407} = 1382 \text{ kg/hr.}$

Litteratuurlijst.

1. Ind. and Eng. Chemistry, 37, 80, (1945). E.G. Scheibel and F.J. Jenny. Representation of Equilibrium Constant Data.
2. Robinson and Gilliland. Elements of Fractional Distillation.
3. Kern.-Process Heat Transferr.
4. VDI Wärme atlas.
5. J.B. Maxwell. Data book on hydrocarbons.
6. F.D. Rossini. Selected values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds.
7. H. Stüpel. Synthetische Wasch- und Reinigungsmittel.
8. G.G. Brown. Unit Operations.
9. J.H. Perry. Chemical Engineering Handbook.

W
B



Berekening VOEDINGVOORWARMER V 2 .

Gebruikte literatuur :

- 1) Gamson, B.W., Chem.Eng.Progress, Feb.1949
- 2) Jordan, T.Earl, Vapor pressure of organic compounds
1954
- 3) Kern, D.Q., Process Heat Transfer, 1950
- 4) Kramers, Prof.ir.H., Physic^she Werkwijzen I , 1951
- 5) Maxwell, J.B., Data-book on hydrocarbons, 1950
- 6) Mac Adams, W.H., Heat Transmission, 1942
- 7) Perry, J.H., Chemical Engineer's Handbook, 1941
- 8) Rossini, F.D., A.P.I. Research Project 44 , 1953
- 9) Spiers, H.M., Technical Data on Fuels, 1947
- 10) Uyehara, O.A., Nat.Petroleum News, Oct.4, 1944

10 atm en $19,5^{\circ}\text{C}$ zijn de coördinaten van een punt van de dampspanningslijn van propeen. Kritische punt ligt bij $91,4^{\circ}\text{C}$ ($196,5^{\circ}\text{F}$) en 45,5 atm (669 psi). Uit tank T_1 wordt vloeibaar propeen met laagstaande pomp P_1 van ong. 10 op 60 atm gebracht. Voorwarmer V_1 brengt deze voeding op 100°C . Het propeen is nu zonder kookverschijnsel overgegaan in de fluide fase.

Berekening van de orde van grootte van de voorwarmer V_2 .

Voeding : 11150 kg = 24600 lb/hr , 100°C (212°F); 60 atm (882 psi). Deze hoeveelheid opwarmen tot 200°C (392°F) met condenserende stoom van 210°C (410°F). De evenwichtsdruk van deze stoom is 19,45 atm (286 psi), de latente warmte 816 btu/lb. 9) Log.gem. $t = 41,7^{\circ}\text{C}$ ($75,1^{\circ}\text{F}$). Enthalpie-toename propeen bij 60 atm van 212°F tot 392°F is $420 - 270 = 150$ btu/lb. 5)

U aangenomen naar tabel 8 , Kern 3) In verband met de hoge druk hiervoor de waarde 100 btu/sqft.hr. $^{\circ}\text{F}$ genomen.

Globaal opp. A wordt dan $\left(\frac{Q}{U \cdot \Delta t}\right) : \frac{24600 \cdot 150}{100 \cdot 75} = 492,0$ sqft.

Keuze der pijpen.

\emptyset OD $3/4"$, BWG 16, betekent wanddikte 0,065", dus inwendige \emptyset ID 0,620" ; hieruit volgt inw. doorsnee per pijp van $0,302$ sqin. = $0,302/144 = 0,00206$ sqft. Buitenopp. 0,1963 sqft/ft
Volumestroom bij intree in de pijpen is $\frac{11150 \cdot 373 \cdot 1 \cdot 22,4}{42 \cdot 273 \cdot 60}$
 = 135,5 cumeter/hr = 1,328 cuft/sec .

Aangenomen fluide snelheid 15 ft/sec . Gewenst totaal doorstroomoppervlak : $\frac{1,328}{15} = 0,0885$ sqft. Dit komt neer op een
 pijpenaantal : $\frac{0,0885}{0,002096} = 42,2$ pijpen. Uitwendig oppervlak hier van is $42,2 \cdot 0,1936 = 8,290$ sqft/foot bundel. Lengte der

bundel bij één passage wordt $\frac{492,0}{8,290} = 59,35$ ft. Bij acht passages wordt de lengte $59,35/8 = 7,4$ ft, ongeveer 2,25 meter. Aantal pijpen wordt $8 \cdot 42,2 = 338$. Bij plaatsing van de pijpen op een driehoekig patroon met een hartafstand van 1 " komt in aanmerking de uitvoering van 328 pijpen voor 8 passages met een manteldiameter van 23,25 " inwendig. 3)

$Re = \frac{D \cdot \bar{v} \cdot \rho}{\mu}$, Reynoldsgetal voor intree in de pijpenbundel wordt $\frac{0,62 \cdot 15 \cdot 5,14 \cdot 3600}{12 \cdot 0,084} = 171000$.

ρ te vinden uit $\frac{42 \cdot 882 \cdot (460 + 32)}{359 \cdot 14,7 \cdot (460 + 212)} = 5,14$ lb/cuft 7)

μ te berekenen uit $212^\circ F = 0,0108$ c.p. 3) en wel met behulp van een factor' uit een grafiek, waarin tevens T_r en P_r zijn opgenomen. $T = 1,02$; $P = 1,32$; factor' = 3,20; $\mu_{212^\circ F}^{882 \text{ psi}} = 3,20' \cdot 0,0108 \cdot 2,42 = 0,0836$ lb/ft.hr

De betekenis van de meeste symbolen is overgenomen uit het boek van Kern. 3)

Warmteoverdracht van de propeen-voorwarmer V_2 .

Gekozen is dus een horizontale pijpenbundel (1 - 8).

In de pijpen wordt propeen verwarmd, om de pijpen condenseert stoom. Er zal getracht worden in twee gevallen de waarde voor de totale warmteoverdrachtscoëfficiënt U zo goed mogelijk te benaderen. De twee gevallen zijn : a) U_a voor het koude uiteinde van de warmte-wisselaar en b) U_b voor het warme uiteinde. Uit deze twee waarden zal een gemiddelde U_{at} worden berekend en hieruit het oppervlak, dat wil zeggen de definitieve lengte.

Afmetingen

Voorlopige bundellengte $L = 2,25 \text{ m} = 7,353 \text{ ft}$

Inwendige manteldiameter $ID_s = 23,25 \text{ "} = 0,59 \text{ m} = 1,938 \text{ ft}$

Voor pijpgegevens zie Keuze der pijpen. Aantal pijpen 328.

Aantal schotten 6 , dus een schottenafstand B van $7,353/7 =$

1,05. Rekening houdend met dikte van het schot wordt B = 1,04 ft

Warmte en stofbalans

$$\begin{array}{l}
 \text{Pijpzijde, propeen} \begin{array}{l} 882 \text{ psi} \\ 212^\circ \text{ tot } 392^\circ \text{ F} \end{array} \quad | \quad Q \quad | \quad \text{Mantelzijde, stoom} \begin{array}{l} 286 \text{ psi} \\ 410^\circ \text{ F} \end{array} \\
 \left| \begin{array}{l} 24600 \cdot 150 \\ \text{pounds/hr} \cdot \text{btu} \end{array} \right. = \left| \begin{array}{l} 3688000 \\ \text{btu/hr} \end{array} \right. = \left| \begin{array}{l} 4521 \cdot 816 \\ \text{pounds/hr} \cdot \text{btu} \end{array} \right.
 \end{array}$$

Temperaturen

warme str.		koude str.	verschil
410	hoge temp.	392	18
410	lage temp.	212	198
0	verschil	180	180

$$\log. \text{gem. } \Delta t = 75,1^\circ \text{ F} = 41,7^\circ \text{ C}$$

Eerst zal nu worden overgegaan tot het berekenen van de grootte van de eigenschappen van propeen in deze superkritische toestand.

Temperatuur bij intrede in de bundel 212° F
 Temperatuur bij verlaten der bundel 392° F

} druk constant 60 atm

Viscositeit μ

a) Bij 212 F , $0,0108 \text{ c.p.}$; P_r is $882/669 = 1,32$;
 T_r is $672/656,5 = 1,02$. Uit grafiek $\text{factor}' = 3,20 = \frac{(p,t)}{(1,t)}$
 $\mu(882 \text{ psi}) = 3,20 \cdot 0,0108 \cdot 2,42 = 0,0836 \text{ lb/ft.hr}$

b) Bij 392 F , $= 0,0131 \text{ cp.}$; $P_r = 1,32$; $T_r = 1,32$;
 $\text{factor}' = 1,47$. $\mu(882 \text{ psi})$ wordt $0,0466 \text{ lb/ft.hr}$

Specifieke warmten

Deze werden grafisch bepaald uit de helling van de isopiëst bij 60 atmosfeer in het enthalpie-temperatuur-diagram voor propeen. (Maxwell, bl.107)

- a) Bij 212 °F , 882 psi, $c_p = \frac{d(H)}{d(t)} = 1,73 \text{ btu/lb. } ^\circ\text{F}$
 b) Bij 392 °F , 882 psi, $c_p = 0,63 \text{ btu/lb. } ^\circ\text{F}$

Warmtegeleidbaarheid k

Hiervoor is gebruik gemaakt van gegevens uit het artikel van B.W.Gamson 1): Gebruikte indices : \checkmark duidt op ideaalgas-toestand, k_r gereduceerde waarden, dus gemeten waarde gedeeld door kritische waarde, k_c kritische waarden.

- a) Bij 212 °F , $T_r = 1,02$; uit fig 2 af te lezen $\frac{k_r \checkmark}{\mu_r \checkmark} = 0,87$ of anders geschreven $k_r \checkmark = 0,87 \cdot \mu_r \checkmark$

$$\mu_r \checkmark \text{ is volgens definitie} = \mu_{212} \checkmark / \mu_c$$

$$\mu_{212} \checkmark = 0,0108 \text{ centipoise}$$

$$\mu_c = 7,7 \sqrt{M} \cdot P_c^{-2/3} \cdot T_c^{-1/6} \quad (\text{Uyehara and Watson})$$

$$M, \text{ mol.gew.}, P_c \text{ in atm, } T_c \text{ in } ^\circ\text{K}; \mu_c \text{ in micropoise}$$

$$= 7,7 \sqrt{42} \cdot 45,5^{-2/3} \cdot (364,4)^{-1/6} = 0,030 \text{ centipoise.}$$

$$\mu_r \checkmark = \frac{0,0108}{0,03} = 0,36 \text{ c.p.}$$

$k_r \checkmark$ was gelijk aan $0,87 \cdot \mu_r \checkmark$, dus $k_r \checkmark = 0,87 \cdot 0,36 = 0,313$.

$$k_c = \frac{\mu_r \checkmark \cdot \mu_c}{k_r \checkmark} \cdot (c_p \checkmark + 2,46) \quad \text{Gamson vergl. (15)}$$

$$\mu_r \checkmark \cdot \mu_c = \mu_{212} \checkmark ; c_p \checkmark 212^\circ = 0,430 \quad \text{zie lit. 8),}$$

(geïnterpoleerde waarde/

$$k_c = \frac{0,0108}{0,313} \cdot (0,43 + 2,46) = 0,0997 = 0,10 \text{ btu/ft.hr.}^\circ\text{C}$$

$$k_{212}^{882 \text{ psi}} = k_r \cdot k_c ; k_r \text{ uit fig 3 (Gamson) via gereduceerde}$$

druk en temperatuur af te lezen : k_r is 1,26 .

Gezochte warmtegeleidbaarheid wordt dus $1,26 \times 0,1$ of

$$0,126 \text{ btu/ft.hr.}^\circ\text{C}$$

- b) Bij 392 °F , $T_r = 1,32$; uit fig 2 : $k_r \checkmark = 0,91 \cdot \mu_r \checkmark$

$$\mu_r \checkmark = \mu_{392} \checkmark / \mu_c = 0,0131 / 0,030 = 0,437$$

$$k_r \checkmark = 0,91 \cdot 0,437 = 0,398$$

$$k_c = \frac{\bar{k}_{392}}{k_r} \cdot (c_p \bar{v}_{392} + 2,46) ; c_p \bar{v}_{392} = 0,5155 \text{ btu/lb}^\circ\text{F} \quad 8)$$

$$k_c = \frac{0,0131}{0,398} \cdot (0,52 + 2,46) = 0,0982 \text{ btu/ft.hr}^\circ\text{F}$$

$$k = k_r \cdot k_c ; k_r \text{ afgelezen uit fig 3 : } 0,72$$

$$k_{392}^{882 \text{ psi}} = 0,72 \cdot 0,0982 = 0,071 \text{ btu/ft.hr}^\circ\text{F}$$

De onnauwkeurigheid in deze bepaling van de k-waarde is 15 %. De fout bij de c_p -waarde-bepaling is 10 % ; die van de μ -waarden vermoedelijk kleiner, misschien 5 %.

Berekening partiële warmteoverdrachtscoëfficiënten, h_o, h_i . h_{wand} is relatief zo groot dat zijn invloed op de totale warmteverstand $(AU)^{-1} = \frac{1}{A_o h_o} + \frac{1}{A_w h_w} + \frac{1}{A_i h_i}$, ($h_{\text{wand}} = \frac{\lambda_{\text{wand}}}{\text{dikte}}$), verwaarloosd kan worden.

Mantelzijde, verzadigde stoom van 410 F, 286 psi .

minimaal doorstroomoppervlak $a_s = ID_s \cdot \frac{C'}{P_t} \cdot B$ in inches.

$$a_s = \frac{23^{1/4} \cdot 1/4 \cdot 1,04}{1 \cdot 144} = 0,042 \text{ sqft.}$$

massastroom-dichtheid $G_s = W / a_s$

$$G_s = 4521 / 0,042 = 108000 \text{ lb/sqft.hr}$$

stoomsnelheid $\bar{V} = G_s / 3600 \cdot \rho = \frac{108000}{3600 \cdot 1,7} = 17,7 \text{ ft/sec}$; bij deze snelheid mag de condensaatfilm nog als laminair beschouwd worden. $Re_{\text{stoom}} = 143000$ (D_e volgens blz 139, Kern uitgerekend)

Voor de bepaling van de condensaatfilm-coëfficiënt h_o werd te hulp genomen het boek Heat Transmission, W.H.Mc Adams.6)

Op twee manieren kan men h_o vinden. Gekozen is de methode, die gebruik maakt van het nomogram op blz 269. Het gemiddeld aantal pijpen in een verticale rij is als volgt te vinden :

manteldiameter $23^{1/4}$ ", steek 1 ", dus 23 pijpen over de horizontale diameter van de mantel. Totaal aantal pijpen 328 ; dus gemiddeld aantal verticaal boven elkaar $328/23 = 14,26$.

Neem aan dat de temperatuur in de wand geen verval vertoont, m.a.w. een dikte = 0 heeft. Wandtemperatuur is dan te berekenen uit de globale waarden voor de partiële h's (=α's uit het dictaat Prof.Kramers) en de totale temperatuurval :

$$\frac{t_{\text{stoom}} - t_{\text{wand}}}{t_{\text{wand}} - t_{\text{propeen}}} = \frac{\Delta t_o}{\Delta t_i} = \frac{1/\alpha \text{ condenserende stoom}}{1/\alpha \text{ turbulent gas}} = \frac{1/17000}{1/50} = \frac{1}{340}$$

$$t_o + t_i = 198^\circ\text{F} ; \text{ dus } \Delta t_o = \frac{1}{340 + 1} \cdot 198 = 0,58^\circ\text{F voor a) .}$$

Voor a) wordt ND'Δt waarde : $14,26 \cdot 0,75 \cdot 0,6 = 6,3$; bijbehorende h_f uit grafiek is 4700 ,

$$h_o = 4700 \text{ btu/sqft.hr.}^\circ\text{F .}$$

Voor b) is de totale temperatuurval 18°F en wordt $\Delta t_o = 0,09$.

$$\text{ND}'\Delta t \text{ waarde : } 14,26 \cdot 0,75 \cdot 0,09 = 1, ; \text{ bijbehorende}$$

h_f uit de grafiek is 7500 ,

$$h_o = 7500 \text{ btu/sqft.hr.}^\circ\text{F .}$$

Pijpzijde , propeen onder 882 psi, van $212^\circ - 392^\circ\text{F}$.

$$\text{doorstroomoppervlak } a_t = \frac{N_t \cdot a_t'}{144 \text{ n}} = \frac{328 \cdot 0,302}{144 \cdot 8} = 0,0860 \text{ sqft.}$$

$$\text{massastroomdichtheid } G_t = w / a_t = \frac{24600}{0,086} = 286000 \text{ lb/sqft.hr.}$$

$$\text{doorstroomsnelheid } \bar{V} = G_t / 3600 \cdot \rho = \frac{286000}{3600 \cdot 5,14} = 15,5 \text{ ft/sec .}$$

Voor a) De intreesnelheid van het propeen is dus 15,5 ft/sec.

$$\text{Re wordt } \frac{ID \cdot G_t}{12 \cdot \mu_{212}} = \frac{0,62 \cdot 286000}{12 \cdot 0,0863} = 177000$$

$$j_H \text{ uit fig 24 (Kern) } \frac{h_i \cdot D}{k} \cdot \left(\frac{c_p \cdot \mu}{k} \right)^{-1/3} \cdot \left(\frac{\mu}{\mu_w} \right)^{-0,14} = 400$$

$$\frac{c_p \cdot \mu}{k}^{-1/3} , \text{ Prandtl-getal tot de macht } -1/3, \text{ wordt}$$

$$\left(\frac{1,73 \cdot 0,0836}{0,126} \right)^{-1/3} = 1,15^{-1/3} = 1,05 ;$$

$$h_i = j_H \cdot \frac{k}{ID} \cdot Pr^{1/3} = 400 \cdot \frac{0,126}{0,62} \cdot 1,05 = 85 ,$$

$$h_i = 85 \text{ btu/sqft.hr. F}$$

$$h_{io} = h_i \cdot \frac{ID}{OD} = 85 \cdot \frac{0,62}{0,75} = 70,5 \text{ btu/sqft.hr.}^\circ\text{F}$$

$$U_c = \frac{h_{io} \cdot h_o}{h_{io} + h_o} = \frac{70,5 \cdot 4700}{70,5 + 4700} = 69,5 \text{ btu/sqft.hr.}^\circ\text{F}$$

Voor b) ρ_{392° wordt $\frac{672}{852} \cdot 5,14 = 4,05$ lb/cuft.

\bar{V} wordt = 19,6 ft/sec

Re wordt = 317000

j_H uit grafiek : 640

$Pr^{1/3} : \left(\frac{0,631 \cdot 0,0466}{0,071} \right)^{1/3} = 0,414^{1/3} = 0,746$

$h_i = j_H \cdot \frac{k}{ID} \cdot Pr^{1/3} = \frac{640 \cdot 0,071 \cdot 0,746}{0,62} = 54,5$

$h_{i0} = h_i \cdot \frac{ID}{OD} = 54,5 \cdot \frac{0,62}{0,75} = 45,4$ btu/sqft.hr. $^\circ F$

$U_c = \frac{45,4 \cdot 7500}{7545,5} = \underline{\underline{44,9}}$ btu/sqft.hr. $^\circ F$

Formule voor berekening van het warmteuitwisselend oppervlak,

$$7) \text{ blz 970 : } \frac{Q}{A} = \frac{\Delta t_a \cdot U_b - \Delta t_b \cdot U_a}{2,3 \log \frac{\Delta t_a \cdot U_b}{\Delta t_b \cdot U_a}}$$

$$\Delta t_a = 198 ; \Delta t_b = 18 ; U_a = 69,5 ; U_b = 44,9 ;$$

$$\frac{Q}{A} = 3900 \text{ btu/sqft ; } A = \frac{3688000}{3900} = 945 \text{ square foot}$$

Voorlopige lengte L was 7,35 ft = 2,25 meter

Pijpenoppervlak per foot bundel is $328 \cdot 0,1963 = 64,4$ sqft

Definitieve lengte moet wezen $\frac{945}{64,4} = 14,67 \text{ ft} = \underline{\underline{4,81 \text{ meter}}}$

Delft, 22 Maart, 1955



(W.G.van den Akker)

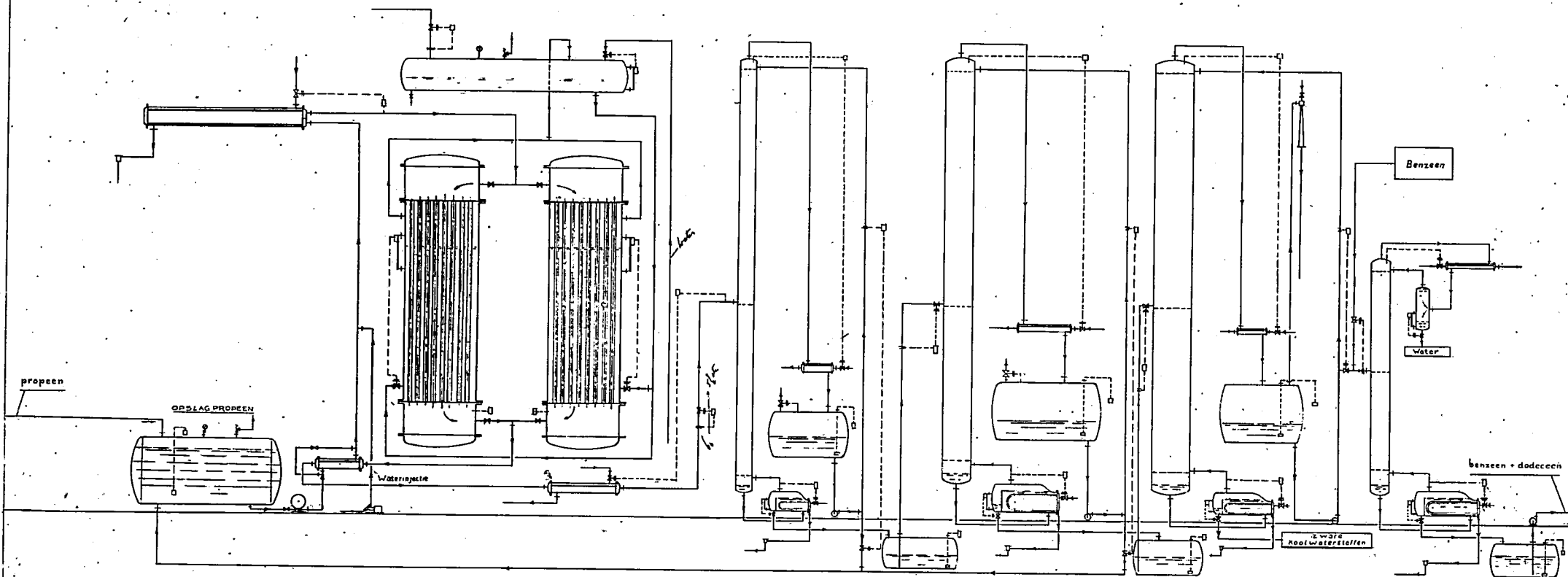
Reactoren

Propeenkolom

Recyclekolom

Dodecyleenkolom

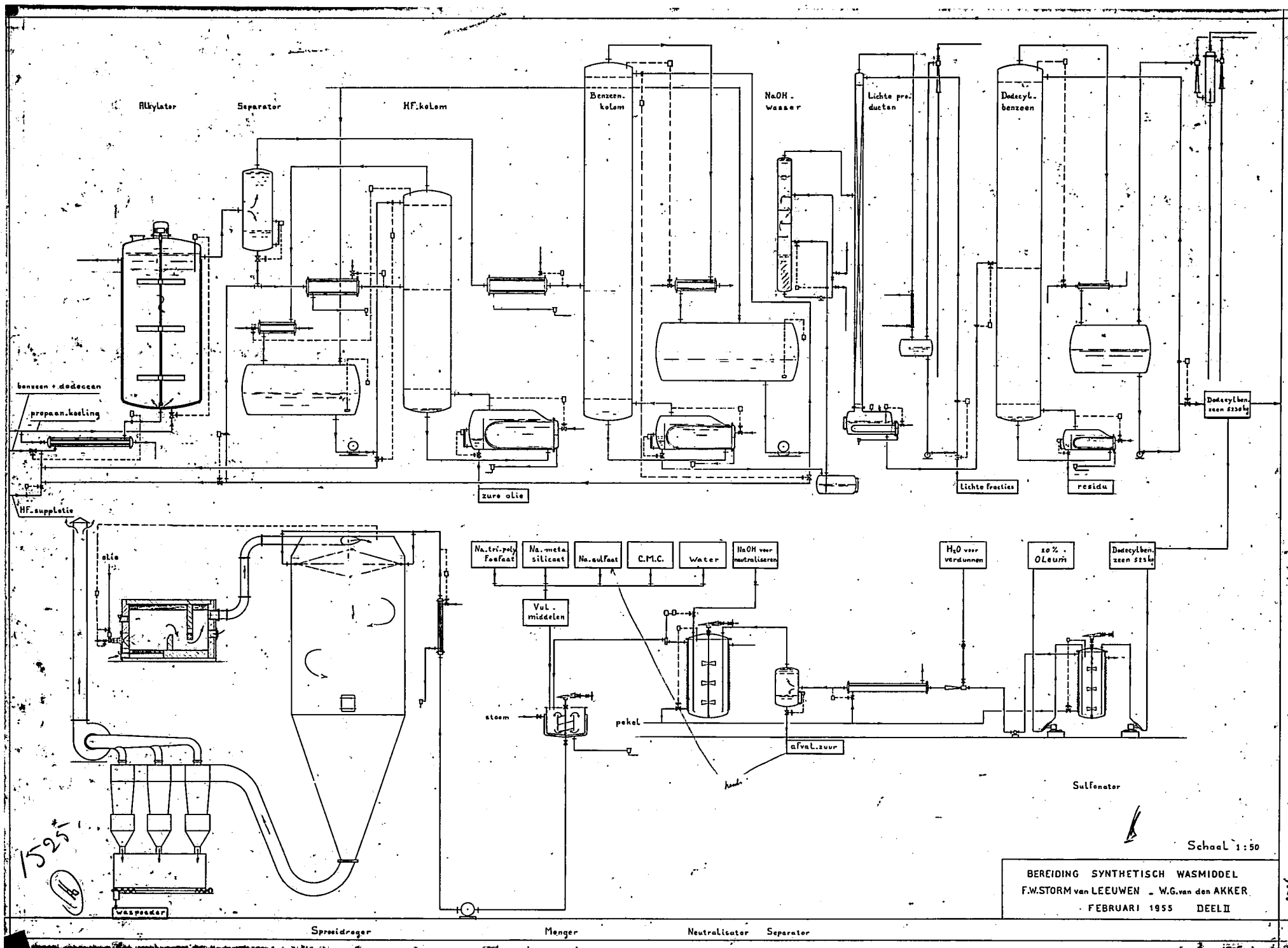
Ontwateringskolom



1525

Schaal 1:50

BEREIDING SYNTHETISCH WASMIDDEL
 F.W.STORM van LEEUWEN - W.G.van den AKKER
 FEBRUARI 1955 DEEL I



1525
 (18)

Schaal 1:50
 BEREIDING SYNTHETISCH WASMIDDEL
 F.W.STORM van LEEUWEN - W.G.van den AKKER
 FEBRUARI 1955 DEEL II

5257