

Vakgroep Chemische Procestechnologie

Verslag behorende
bij het fabrieksvoorontwerp
van

..... E.R. Schilperoord

..... A.C.H. van den Engel

onderwerp:

..... Carbonylatie van methanol

..... tot azijnzuur

adres: Roland Holstlaan 473

2624 HM Delft

015 - 623788

Oostblok 95

2612 KM Delft

015 - 783550 / 136626

opdrachtdatum: maart 1992

verslagdatum : januari 1994

F.V.O. Nr. 2969

Vakgroep Chemische Procestechnologie

Verslag behorende
bij het fabrieksvoorontwerp
van

..... E. R. Schilperoord.....
..... A. C. H. van den Engel.....

onderwerp:

..... Carbonylatie van methanol.....
..... tot azijnzuur.....

adres: Roland Holstlaan 473
2624 HM Delft
Oostblok 95
2612 KM Delft

opdrachtdatum: maart 1992
verslagdatum: januari 1994

- punten:

- * gebrek aan inzicht in fys. gebeuren (in reactor o.a.)
- * te ~~zeer~~ vereenvoudigde ~~aan~~
- * te weinig kritisch t.o.v. gedane aannames
- * te sterke vereenvoudigingen op vitale punten (kat.)
- * economische uitwerking te weinig gedetailleerd en niet sterk qua begripsbeheersing
- *

+ punten:

- * wel een afgerond geheel bereikt
- * redelijke algemene afwegingen.

Voorstel

FVO: 6 $\rightarrow$ 7 bij reactor $\left\{ \begin{array}{l} \text{cat recycle (kwalit.)} \\ \text{din. (kwantitat.)} \end{array} \right.$

Sty44: 6

Carbonylatie van methanol tot azijnzuur

een fabrieksvoorontwerp

E.R. Schilperoord
Roland Holstlaan 473
2624 HM Delft

A.C.H. van den Engel
Oostblok 95
2612 KM Delft

Opdrachtdatum: maart 1992
Verslagdatum: januari 1994

Inhoudsopgave

	<u>pagina</u>
Inhoudsopgave	
Samenvatting	
Conclusies en aanbevelingen	
Hoofdstuk 1	
Inleiding -----	1
Hoofdstuk 2	
Uitgangspunten voor het ontwerp -----	3
2.1 Produktiegegevens	3
2.2 Stofeigenschappen	4
Hoofdstuk 3	
Beschrijving van het proces -----	5
Hoofdstuk 4	
Procescondities -----	6
4.1 Reactievergelijkingen en evenwichten	6
4.2 Kinetiek	6
4.3 Katalysator	6
4.4 Thermodynamica	8
Hoofdstuk 5	
Keuze en berekening van de apparatuur -----	9
5.1 De reactor	9
5.2 De flasher	10
5.3 Destillatietoren en waskolom	11
5.4 Pompen en compressoren	12
5.5 Warmtewisselaars	12
Hoofdstuk 6	
Massa- en warmtebalansen -----	15
Hoofdstuk 7	
Specificatie van de apparatuur -----	20
7.1 Apparatenlijst voor pompen, blowers, compressoren	21
7.2 Apparatenlijst voor reactoren en vaten	22
7.3 Apparatenlijst voor kolommen	23
7.4 Apparatenlijst voor warmtewisselaars: condensor	25
7.5 Apparatenlijst voor warmtewisselaars: reboiler	29
Hoofdstuk 8	
Kostenberekening -----	30
8.1 De produktiekosten	30
8.2 De investeringen	31
8.3 Loonkosten	32
8.4 Totale kosten	32
8.5 Rentabiliteit	32
Symbolenlijst -----	34
Literatuurlijst -----	36
Bijlagen -----	38
Processchema	39
Stroom/componenten staat	40

① continue?

② waarom sjaar

Samenvatting

① Dit fabrieksvoorontwerp beschrijft de carbonylatie van methanol tot azijnzuur. De capaciteit van de ontworpen fabriek is 94.000 ton per jaar. De geproduceerde azijnzuur heeft een zuiverheid van 99.99%.

De reactie is zeer selectief door de gebruikte rhodium katalysator: $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{I}]_2$. Het methanol wordt voor 99% en de koolmonoxide voor 90 % omgezet in azijnzuur. De belangrijkste nevenreactie is de water-gas-shift reactie.

② De return on investment, berekend met een afschrijving in 5 jaar, is 55%. De internal rate of return is meer dan 40%.

Conclusies en aanbevelingen

x
x?

- Voor de produktie van 94.000 ton azijnzuur per jaar is een reactor nodig met een volume van $142,67 \text{ m}^3$. Verder onderzoek is gewenst om te bekijken of dit volume verkleind kan worden.
- De gebruikte rhodium katalysator bepaald voor bijna 50 % de hoogte van de investeringen van de fabriek. Deze investeringskosten gaan omlaag als het reactorvolume kleiner wordt.
- Er is meer onderzoek nodig naar de recycling van de katalysator.
- De benodigde CO voor de carbonylatie van methanol moet of van een naburige fabriek betrokken worden of het moet zelf gemaakt worden. Dit kan door een lage-temperatuur scheiding van synthese-gas dat ook nodig is als voeding voor de methanolsynthese.
- Azijnzuur is een zeer corrosieve stof daarom is een reactor van Hastelloy C gemaakt. Het verdient verder onderzoek om te zien of roestvast staal voldoet voor de overige proceseenheden.
- De berekende return on investment van 55% is gunstig. Het is economisch verantwoord om deze fabriek verder uit te werken en te bouwen.

cat is ook heel corrosief.

Hoofdstuk 1 Inleiding

In de opleiding tot Scheikundig Technoloog moet voor het vak 'Chemische Fabriek' een voorontwerp van een fabriek gemaakt worden. In dit kader is een voorontwerp voor een azijnzuurfabriek gemaakt.

De opdracht is om uit methanol en koolmonoxide via een carbonylatiereactie azijnzuur te vervaardigen.

Van te voren is een literatuurstudie gemaakt van de produktie van azijnzuur op basis van de carbonylatiereactie. Hieruit blijkt dat de produktie van azijnzuur via carbonylatie van methanol al in de jaren twintig veelvuldig beschreven en geïmplementeerd is. De eerste fabriek is pas in 1960 door BASF gebouwd. De gebruikte katalysator zorgde ervoor dat het proces moest worden uitgevoerd bij een temperatuur van 250 °C en een druk van 700 bar. Later, in 1968, is door Monsanto een proces ontwikkeld waarbij een rhodiumverbinding als katalysator werd gebruikt. Dit leverde een drastische vermindering op van de druk naar waarden onder de 50 bar en een temperatuur van rond de 174 °C. Brockhaus².

In dit voorontwerp is dan ook gekozen voor het laatste proces bij een relatief lage druk.

De produktie van azijnzuur vindt voornamelijk plaats in de Verenigde Staten, Duitsland, Engeland, Japan, Frankrijk, Canada en Mexico. De totale wereldproduktie is ongeveer 4 miljoen ton per jaar. De groei van de produktie was in 1988 1,5%. De helft van de jaarlijks geproduceerde azijnzuur wordt verkregen via carbonylatie van methanol of methylacetaat. De oxydatie van acetaldehyde is goed voor een derde van de produktie en ook de oxydatie van lichte koolwaterstoffen in de vloeistoffase is belangrijk. De produktie van azijnzuur uit synthesegas is nog niet erg groot maar wel groeiende.

In 1960 werd de eerste plant van BASF opgestart. De produktie bedroeg 3600 ton azijnzuur per jaar. Deze capaciteit is in tien jaar tijd twee maal verhoogd tot uiteindelijk 35.000 ton per jaar.

Eind 1970 werd ook een nieuwe fabriek van Monsanto gestart. Deze plant had een capaciteit van 135.000 ton per jaar.

Azijnzuur is een sterk corrosieve stof vooral in combinatie met water en bij verhoogde druk. Nieuwe legeringen zoals Hastelloy C zijn hier echter goed tegen bestand. Als azijnzuur minder dan 1% water bevat wordt het aangeduid als ijsazijn. Het is dan erg hygroscopisch. Het kan bij deze concentraties wel vervoerd en opgeslagen worden in aluminium. Het aluminium corrodeert namelijk langzaam onder vorming van een laagje aluminiumacetaat, dat verdere corrosie voorkomt. Azijnzuur kan ook opgeslagen en vervoerd worden in roestvast stalen, glazen of poly-ethyleen vaten.

Het zuur komt normaal gesproken zowel in de gasfase als in oplossing als een dimeer voor.

Azijnzuur is een stof die in de natuur o.a. voorkomt in zeewater, regen en in kleine concentraties in veel plantaardige en dierlijke vloeistoffen. Het is nl. een stof die een centrale rol speelt in de biologische energieroutes. Fermentatie van groente- en vruchtesappen geeft een vloeistof met 2-12% azijnzuur; zulke vloeistoffen worden meestal azijn genoemd.

Synthetisch gevormd azijnzuur wordt voornamelijk gebruikt als tussenprodukt voor de produktie van vinylacetaat en azijnzuuranhydride. Vinylacetaat wordt gebruikt om latexemulsies te maken, als lijm, in papiercoatings en in tapijtruggen. Azijnzuuranhydride wordt gebruikt om cellulose-acetaatvezels van te maken, in sigarettediltervulsel en om celluloseplastics van te maken.

- * Hoe zit het met de grondstoffen qua zuiverheid?
- * Wat voor utilities? en hulpstoffen?
- * Prijzen?
- * Conditities

Hoofdstuk 2 Uitgangspunten voor het ontwerp

2.1 Produktiegegevens

Dit voorontwerp is voor een fabriek met een capaciteit van 94.000 ton azijnzuur per jaar. Hierbij wordt er vanuit gegaan dat er 8000 bedrijfsuren per jaar zijn. Het azijnzuur dat gemaakt wordt is ijsazijn, dat houdt in dat het een zuiverheid van minimaal 99,5% moet hebben. De zuiverheid van azijnzuur kan heel betrouwbaar bepaald worden door het smeltpunt vast te stellen. Deze is namelijk heel sterk afhankelijk van de waterconcentratie zoals te zien is in tabel 2.1 van Wagner¹⁸

Tabel 2.1. Smeltpunten van azijnzuur verontreinigd met water

azijnzuur [gewichtsprocent]	smeltpunt [°C]
100	16,635
99,95	16,50
99,70	16,06
99,60	15,84
99,2	15,12
98,8	14,49
98,4	13,86
98,0	13,25
97,6	12,66
97,2	12,09
96,8	11,48
96,4	10,83
96,0	10,17

De benodigde CO voor de carbonylatie van methanol moet of van een naburige fabriek betrokken worden of het moet zelf gemaakt worden. Dit kan door een lage-temperatuur scheiding van synthese-gas dat ook nodig is als voeding voor de methanolsynthese. Er is in dit voorontwerp van uitgegaan dat het CO-gas een zuiverheid van 100% heeft maar wanneer het CO-gas enige procenten H₂ bevat is dit geen probleem omdat er toch vanuit is gegaan dat deze stof in geringe mate aanwezig zou zijn door het verlopen van de water-gas-shift reactie. Bij de berekeningen is gerekend met 100% zuiver methanol. Het methanol dat voor de reactie gebruikt wordt mag ook water bevatten. Aangezien er toch water wordt toegevoegd kan deze hoeveelheid aangepast worden.

① Nog geen Inp/Outp schema
gegeven

2.2

Stofeigenschappen

In chemiekaarten³ zijn de stofeigenschappen van de uitgangsstoffen en het produkt opgezocht. De belangrijkste gegevens zijn hieronder vermeld.

Azijnzuur is een kleurloze vloeistof met een stekende geur. Het kan worden opgenomen worden door inademing en inslikken. Een voor de gezondheid schadelijke concentratie in de lucht kan door verdamping van deze stof bij ca. 20 °C vrij snel bereikt worden (bij vernevelen nog sneller). De MAC-waarde is 25 mg/m³. Methanol is ook een kleurloze vloeistof met een typerende geur. De MAC-waarde is 260 mg/m³. CO is een kleurloos en reukloos gas, het mengt makkelijk met lucht en kan opgenomen worden in het lichaam door inademing. De MAC-waarde van CO is 29 mg/m³. In onderstaande tabel staan enkele fysische constanten van de genoemde stoffen.

Tabel 2.2. Fysische constanten van uitgangsstoffen en azijnzuur.

	azijnzuur 100%	azijnzuur 85% in water	methanol	koolmonoxide
kookpunt (°C)	118	103	65	-191
smeltpunt (°C)	-17	-15	-98	-205
vlampunt (°C)	40	50	11	brandbaar gas
zelfontbrandingstemperatuur (°C)	450	485	455	605
explosiegrenzen (vol% in lucht)	4-17	4-17	5,5 - 36,5	11-75

Afvalstromen

Bij de produktie van azijnzuur komen twee afvalstromen uit de fabriek. De eerste is een gasstroom die uit de waskolom T22 komt. Deze stroom bestaat voor 99,5% uit waterstofgas, koolmonoxide, kooldioxide en methanol en wordt afgefakkeld.

De tweede afvalstroom bevat water dat verontreinigd is met azijnzuur. Dit azijnzuur kan verwerkt worden door het te behandelen met alkalische stoffen of het door micro-organismen te laten fermenten.

Een afvalstroom die grotendeels uit water bestaat moet gezuiverd worden in een waterzuivering. Wanneer deze op het fabrieksterrein staat kan het gezuiverde water opnieuw gebruikt worden.

→ zou dat wel doen?
wat gevoeligheid?

① waatom 1 bar?

Hoofdstuk 3

Beschrijving van het proces

Het proces van de carbonylatie van methanol tot azijnzuur wordt beschreven aan de hand van het processchema in bijlage 1.

De carbonylatie reactie vindt plaats in reactor R4 bij een druk van 30 bar en een temperatuur van 190 °C. In de reactor worden twee stromen met de uitgangsstoffen gemengd. De eerste stroom bevat voornamelijk methanol en water. De methanolstroom is eerst gebruikt om de joodhoudende promotor uit een afvalstroom te strippen. Daardoor bevat de stroom ook methyljodide. Vlak voor de reactor wordt de methanol gemengd met water en door pomp P2 op een druk van 30 bar gebracht.

De tweede stroom bevat koolmonoxide met een druk van 30 bar. Deze gasstroom wordt onderin de reactor ingevoerd.

De ingaande water-methanolstroom kan verwarmd worden met een warmtewisselaar H3. Hiermee wordt de temperatuur in de reactor geregeld. De produktstroom van o.a. azijnzuur en niet omgezet methanol en CO verlaat de reactor aan de bovenzijde.

(1) Deze produktstroom wordt naar een flasher V4 geleid om de gassen, zoals het niet omgezette CO, te verwijderen. In deze flasher wordt de druk teruggebracht tot 1 bar. De gassen gaan via de bovenkant van de flasher naar de waskolom T 22 en het azijnzuurmengsel verlaat de flasher aan de onderkant en wordt naar destillatietoren T6 gevoerd.

In toren T6 wordt de rest van de lichte componenten afgescheiden. De bodemstroom bevat nog water, methanol en azijnzuur. Azijnzuur en water vormen een azeotropisch mengsel dat met een gewone destillatie niet te scheiden is, daarom wordt propylacetaat als hulpstof toegevoegd (zie ook paragraaf 4.4). In destillatiekolom T10 wordt deze azeotropische destillatie uitgevoerd en er wordt azijnzuur gevormd met een zuiverheid van 99,9%. Het gezuiverde produkt verlaat de toren aan de onderzijde en wordt opgeslagen.

De topstroom van kolom T10, die water, methanol en propylacetaat bevat, wordt naar de scheidingskolom T14 gebracht. Daar wordt methanol via de top verwijderd en gemengd met de voedingsstroom methanol. Hierna gaat deze stroom waskolom T22 in. Het water en de propylacetaat uit de onderkant van toren T14 worden van elkaar gescheiden in een decanteervat. Propylacetaat heeft een lagere dichtheid en zal het vat aan de bovenzijde verlaten. Deze stroom met propylacetaat wordt gemengd met de voedingsstroom van propylacetaat en in scheidingstoren T10 ingevoerd. Op deze manier wordt het propylacetaat hergebruikt.

Het water dat onderuit het decanteervat komt is een afvalstroom die nog gezuiverd moet worden. De pompen P23 en P24 zijn niet gebruikt om de druk te verhogen maar om de vloeistoffen te verplaatsen.

De twee gasstromen uit de top van de flasher en uit destillatietoren T6 worden samengevoegd. Deze stromen bevatten nog methyljodide en moeten gezuiverd worden. De methyljodide wordt in waskolom T22 uit de gassen verwijderd door het strippen met methanol. De gezuiverde gassen worden als afvalgassen afgefakkeld en het methanol wordt zoals boven beschreven naar de reactor gevoerd.

Wat is de rol van het water in het
systeem aangezien MeOH ook de
copromotor MeI kan meevoeren?

Hoofdstuk 4 Procescondities

4.1 Reactievergelijkingen en evenwichten

De carbonylatie van methanol tot azijnzuur gebeurt met koolmonoxide. De moleculeformules van de reactanten en het produkt zijn:

methanol	CH ₃ OH
azijnzuur	CH ₃ COOH
koolmonoxide	CO

De reactievergelijking voor de carbonylatie is



Dit evenwicht ligt bij 30 bar bijna volledig naar rechts. Gelijktijdig met deze reactie vindt de water-gas-shift reactie plaats. De reactievergelijking van deze nevenreactie is



4.2 Kinetiek en conversie

welke mol
verhouding
in voeding?

Van de carbonylatie reactie kan gesteld worden dat hij zeer selectief is. Dit komt door de gebruikte rhodiumkatalysator. Het methanol wordt voor 99% en de koolmonoxide voor 90 % omgezet in azijnzuur (Brockhaus²).

In verschillende artikelen wordt de reactiesnelheid beschreven. De invloed van de concentraties methanol, koolmonoxide, rhodium en promotor op de carbonylatiesnelheid wordt hierin bekeken.

Uit experimenten van Roth e.a.¹⁵ blijkt dat als de concentratie methanol met een factor 10 afneemt, de reactiesnelheid gelijk blijft. Hieruit volgt dat de reactie 0^e orde is in de methanol concentratie. Ook de partiële spanning van koolmonoxide (pCO) bleek niet van invloed op de reactiesnelheid. De reactie is hierdoor ook orde in de concentratie CO. Een logisch gevolg van de 0^e orde afhankelijkheid van de CO druk is de mogelijkheid om hoge reactiesnelheden te krijgen bij een lage druk.

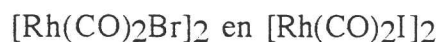
De snelheid hangt wel af van de katalysator componenten. De reactiesnelheid blijkt rechtevenredig te zijn met zowel de rhodium concentratie als de concentratie promotor, dit levert een 1^e orde afhankelijkheid op.

4.3 Katalysator

In de literatuur zijn verschillende mogelijke verbindingen voor de katalysator gevonden. In een octrooiaanvraag van Monsanto (Paulik¹³) staan ruim 30 bruikbare verbindingen die allemaal rhodium bevatten. De voorkeur gaat uit naar een katalysator complex met naast het rhodium een

halogeen ligand, die zowel een bromide als een jodide kan zijn. Dit complex bevat ook CO-liganden.

Er zijn twee verbindingen die de voorkeur hebben, dit zijn

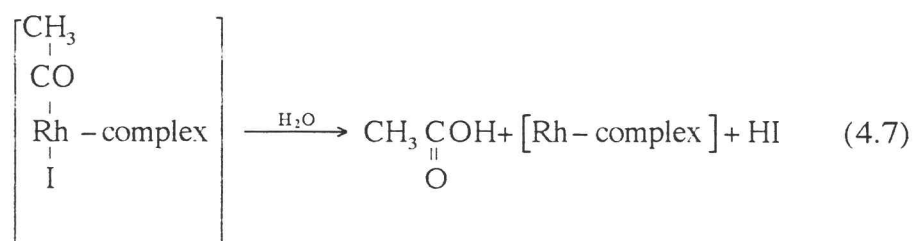
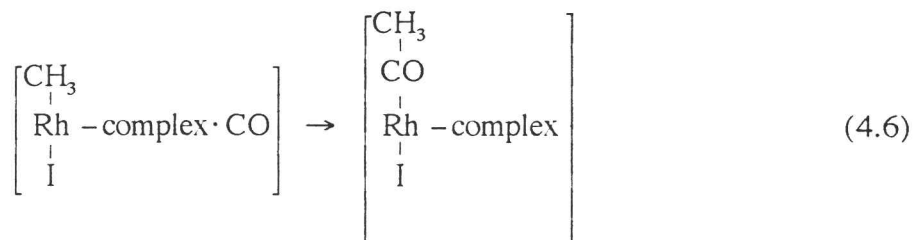
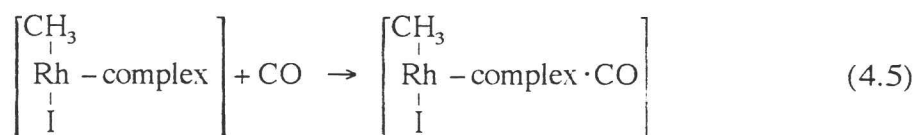
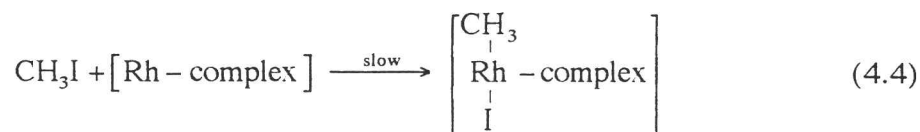


Het blijkt zinvol te zijn een overmaat halogeen te hebben, daarom wordt een promotor toegevoegd. De promotor kan dezelfde of een ander halogeen bevatten als de katalysator.

Ook uit Roth¹⁴ blijkt dat er andere rhodium-complexen en promotoren gekozen kunnen worden als katalysator voor de carbonylatiereactie. Er zijn experimenten verricht met verschillende soorten rhodium-complexen en joodhoudende promotoren, waarbij gekeken werd naar de invloed van deze katalysatoren op de reactiesnelheid en de produktverdeling. De conclusie is dat zowel de reactiesnelheid als de produktverdeling gelijk bleven.

In dit voorontwerp is gekozen voor de katalysator met jood en een promotor van methyljodide omdat in meerdere artikelen een joodhoudende katalysator en promotor beschreven wordt.

Het mechanisme van de carbonylatie reactie met behulp van het rhodium-complex en de promotor is beschreven door Roth e.a.¹⁵ en ziet er als volgt uit



① Hoe kom je hieraan?

- Wat is de conversiesnelheid?
 kmol/s

De eerste stap is een evenwichtsreactie waarbij methanol wordt omgezet in methyljodide. De tweede stap is de additie van methyljodide aan het rhodium-complex. Deze stap is langzaam en daardoor snelheidsbepalend voor het mechanisme. Daarna volgen drie snelle stappen waarbij eerst het CO aan het rhodium wordt gebonden. Vervolgens treedt er een inwendige CO-verschuiving op, waarbij CO tussen de methyl-groep en het rhodium-ion terecht komt. In de laatste stap reageert het complex met water onder vorming van azijnzuur en het oorspronkelijke rhodium-complex.

- ① In deze fabriek is 77 kg rhodium katalysator nodig. Bij de berekening is aangenomen dat 10^{-3} mol katalysator per liter reactorvolume nodig is (Wagner¹⁸).

Er is niet meer gekeken naar de recycle van de katalysator. Uit de literatuur blijkt dat de rhodium katalysator volledig te recyclen is maar over de manier waarop zijn geen gegevens gevonden.

4.4

Thermodynamica

Het hele azijnzuurproces is gesimuleerd met het computerprogramma Chemcad. Om thermodynamische gegevens zoals fasenevenwichten en de enthalpie te berekenen zijn modellen nodig.

In dit voorontwerp is gekozen voor de NRTL methode om de fasenevenwichten te bepalen. Deze methode geeft een goede beschrijving van mengsels van niet-polaire stoffen en van mengsels waarin ook of uitsluitend polaire componenten voorkomen. Verder is de NRTL vergelijking ook bruikbaar om vloeistof-vloeistof evenwichten te beschrijven, de Loos⁹. Om deze vergelijking te kunnen gebruiken heeft Chemcad de interactie parameters van alle gebruikte stoffen nodig. Deze zijn opgezocht in Gmehling⁵. Voor sommige combinaties van twee verschillende stoffen is geen interactieparameter gevonden. Chemcad berekent dan de ideale interactieparameter.

In de handleiding behorende bij het computerprogramma Chemcad wordt geadviseerd om bij gebruik van de NRTL-vergelijking de Latent heat-methode te kiezen voor de berekening van de enthalpie. Dit is gedaan en de vloeistofdichtheid is berekend met de API methode.

Bij de scheiding van water en azijnzuur in destillatietoren T10 treedt het probleem van azeotropie op. Azeotropie betekent letterlijk 'koken zonder te veranderen' en komt erop neer dat de samenstelling van de vloeistoffase en de hieruit verdampte gasfase hetzelfde is, zodat er geen scheiding van componenten optreedt. Door het toevoegen van een derde stof (een hulpstof) is het wel mogelijk om azijnzuur en water van elkaar te scheiden. Als hulpstof wordt propylacetaat gebruikt Othmer¹², dat ervoor zorgt dat het kookpunt van water verlaagd wordt. Het azijnzuur is ontwaterd en heeft een zuiverheid van 99,9%.

Propylacetaat heeft een lagere dichtheid dan water en is makkelijk te herwinnen in een decanteervat. Hierna wordt de hulpstof opnieuw gebruikt voor de destillatie.

- vragen:

- * in welke fase verkeert de katal. vloeistof
- * hoeveel fasen in de reactor twee
- * welk criterium voor reactor ontwerp
- * welke van de grondstoffen in overmaat
- * hoeveel stofoverdracht?
aan tonen dat stofoverdracht niet limiterend is?
- * verdeling van CO
- * hoe wordt het gas afgevoerd?
- * hoe wordt de vloeistof afgevoerd?

* "Verblijftijd" van CO

- CO gaat in plug flow?
- verblijftijd vloeistof?
- stijgtijd van CO belen?

Hoofdstuk 5 Keuze en berekening van de apparatuur

5.1

De reactor (hoeveel fasen ^{- cat} ^{- vloeistof} ^{- gas}) welke criterium voor ontwerp?

Voor de reactor is gekozen voor de vorm van een geroerd vat. Dit is ook het soort reactor dat in de literatuur gevonden wordt Torrence¹⁷. In de reactor komen verschillende stromen samen die gemengd moeten worden zodat bij 30 bar en 190 °C de vorming van azijnzuur plaats vindt. Er bevindt zich zoveel azijnzuur in de reactor dat dit het reactiemedium is. De stromen die in de reactor binnenkomen zijn

- een stroom met CO
- een stroom met water en methyljodide gemengd met een stroom met methanol die al door de waskolom gevoerd is om de methyljodide te verwijderen

De CO toevoer bevindt zich aan de onderkant van de reactor op een hoogte van driekwart van de hoogte tussen de bodemplaat en de onderste roerder. Er is gekozen voor een H/D verhouding van vier, dit is om een goede menging te verkrijgen tussen een gas en een vloeistof. Voor alle componenten afzonderlijk of voor de totale massastroom kan een balans worden opgesteld. Hieruit kan het volume worden uitgerekend. De balans is

$$\Phi_{m,reactor\ uit} = \Phi_{m,reactor\ in} - \text{omzetting} - \text{ophoping} \quad (5.1)$$

In dit geval is de molenstroom Φ die de reactor in gaat gelijk aan de stroom die eruit komt vermindert met de hoeveelheid die omgezet wordt. Er is geen ophoping want het proces is continu. De omzetting is gelijk aan rV . De reactie is nulde orde (in CO en methanol) en dus is de reactiesnelheid r gelijk aan de reactiesnelheidsconstante k . Door dit in te vullen in de balans wordt een vergelijking gevonden om het reactorvolume te berekenen.

$$V = \frac{\phi_{m,uit} - \phi_{m,in}}{k} \quad (5.2)$$

De in- en uitgaande stroom wordt hier gegeven in mol/seconde. De ingaande stroom CO is 61,1 mol/s en de uitgaande stroom is 1,65 mol/s. De reactiesnelheidsconstante k heeft een waarde van - 0,4167 mol/m³s Wagner¹⁸ en dan wordt het volume gelijk aan 142,67 m³.

De verblijftijd τ is gedefinieerd als

$$\tau = \frac{V}{\phi_{v,uit}} \quad (5.3)$$

Voor CO is de uitgaande volume stroom gelijk aan 0,0249 m³/s en de verblijftijd dus gelijk aan 5732,22 s (dit is 1 uur en 35,5 minuten).

De reactor heeft een volume van 142,67 m³. Met een H/D verhouding van vier levert dit een hoogte van 14,3 m en een diameter van 3,57 m. In het reactorvat bevinden zich zes keerschotten. Ze zorgen voor een betere

welke fase?
hoeveel voor
vloeistof
& gas
& vast

menging in het vat. De breedte van de keerschotten (van de wand naar het midden van het vat) is één tiende van de vatdiameter.

Het maximale gasdebiet dat één roerder aankan wordt gegeven door een formule van Zwietering die gevonden is in Froment⁴

$$F_{\max} = 16 \frac{N^3 d_r^4}{g} \left(\frac{d_s}{d_r} \right)^{3.3} \quad (5.4)$$

Hierin is

N het toerental

d_r de diameter van de reactor

d_s de diameter van de roerder

g de zwaartekrachtsversnelling

$F_{\max}$ het maximale gasdebiet

De zwaartekrachtsversnelling is $9,8 \text{ m/s}^2$ en de diameter van de roerder is één derde van de vatdiameter dus het gasdebiet is een functie van de vatdiameter en het toerental. Wanneer we een H/D verhouding van vier aannemen is het slechts een functie van het toerental. Met het totale gasdebiet en het maximale gasdebiet per roerder kan het aantal roeders uitgerekend worden.

Het toerental van de roeders wordt, wanneer de mengtijd bekend is, gegeven door

$$N = \frac{1,7}{t_m \left(\frac{d_s}{d_r} \right)^2} \quad (5.5)$$

Een mengtijd t_m van 3 seconden lijkt ten opzichte van de verblijftijd van anderhalf uur heel redelijk. Bij deze mengtijd is een toerental van 5,1 toeren per seconden (dit is 306 toeren per minuut) noodzakelijk. Wanneer we deze waarde van 5,1 toeren per seconde invullen voor N en voor de vatdiameter de gevonden 3,57 meter vinden we met behulp van vergelijking 5.4 een maximaal gasdebiet per roerder van $936 \text{ m}^3/\text{uur}$. Het totale gasdebiet dat de reactor binnenkomt is $5356 \text{ m}^3/\text{uur}$, zodat er zes roeders nodig zijn. De diameter van deze roeders wordt 1,2 meter.

5.2

De flasher

De flasher is een groot vat waar de stroom uit de reactor inkomt. De druk van de inkomende stroom is 30 bar en wordt terug gebracht tot 1 bar. Door deze drukval ontstaat een grotere dampfractie. De gasfase en de vloeistoffase worden apart afgevoerd, het gas bovenin en de vloeistof onderin. De inkomende stroom heeft een grootte van $272,88 \text{ kmol/uur}$ en een gasfractie van 0,225. Deze stroom splitst zich in $50,35 \text{ kmol/uur}$ gas en $222,52 \text{ kmol/uur}$ vloeistof. De temperatuur in de flasher wordt 60°C . Wanneer de flasher een grote vloeistofcapaciteit moet heeft, moet een horizontaal geplaatste flasher gebruikt worden. De diameter en de lengte van de flasher zijn berekend met behulp van Kerns⁸. Er wordt vanuit gegaan

dat het vat half gevuld is met vloeistof. Voor de verhouding lengte/diameter van de flasher wordt de waarde drie genomen. De diameter komt op 0,9 meter en de lengte wordt 2,7 meter. Het totaal volume van de flasher is dan $1,7 \text{ m}^3$.

5.3

Destillatietoren en waskolom *wat zijn de ontwerpcriteria?*

Het aantal schotels van de destillatiekolommen is berekend met behulp van het computerprogramma Chemcad. Eerst werd een grove schatting gemaakt van het aantal schotels. Daarna werd met een andere procedure in Chemcad het werkelijke aantal schotels berekend.

Voor de verdere dimensionering is gebruik gemaakt van Sinnkott¹⁶. De benodigde gegevens zoals de grootte van de gas- en vloeistofstromen en de temperatuur en drukafhankelijke variabelen zoals dichtheid, viscositeit zijn ook uit Chemcad gehaald.

Om een destillatietoren te dimensioneren zijn er een aantal aannamen gemaakt die in Sinnkott¹⁶ zijn beschreven.

- Voor de schotels in de destillatiekolommen worden zeefplaten gebruikt. Dit zijn de goedkoopste en meest simpele platen. De zeefplaten zijn gemaakt van metaal waarin perforaties worden aangebracht. De perforatiegrootte, die afhangt van het gasdebiet in de kolom, kan variëren van 2,5 tot 12 mm. De perforatiegrootte hangt ook af van het soort metaal dat wordt gebruikt. Er is gekozen voor roestvast staal met een dikte van 3 mm. De grootte van de zeefgaten kan niet kleiner worden gemaakt dan twee maal de dikte van het staal, 6 mm.
- De afstand tussen de perforaties moet minimaal tweemaal de diameter van één perforatie zijn. Verder is een driehoekig perforatiepatroon gekozen, dit patroon heeft de voorkeur boven een vierkant patroon.
- Het beschikbare oppervlak voor perforatie is kleiner dan het oppervlak van de zeefplaat. Het te perforeren oppervlak wordt geschat door het oppervlak van de twee 'down-comers' en het oppervlak van de te gebruiken steunringen af te trekken van het totale oppervlak.
- De afstand tussen de schotels ligt normaal tussen 0,15 en 1m. Deze afstand hangt af van de berekende diameter van de kolom. Voor kolommen met een diameter groter dan 1 meter ligt de schotelafstand tussen 0,3 en 0,6 m. Als eerste schatting wordt een hoogte van 0,5 m genomen.

Voor de kolommen T10, T14 en T22 zijn de diameter en de schotelafstand (en daarmee ook de hoogte van de toren) berekend. Voor de torens T14 en T22 werd een diameter kleiner dan 1 meter gevonden. Daarom is de schatting van de schotelafstand verlaagd van 0,5 naar 0,3 m.

Van scheidingskolom T6 is een uitgebreide dimensioneringsberekening gemaakt. Naast de diameter van de zeefplaten is ook het te perforeren oppervlak en het aantal zeefgaten berekend. Er werden berekeningen uitgevoerd om bepaalde aannamen te bevestigen zoals de drukval over een plaat en de verblijftijd in de 'downcomer'.

De dimensies van de kolommen zijn te vinden in paragraaf 7.3.

5.4

Pompen en compressoren

In dit voorontwerp is gekozen voor centrifugaal pompen. Dit zijn de meest gebruikte pompen. De capaciteit van dit soort pompen ligt tussen de 0,25 en $10^3 \text{ m}^3/\text{h}$. De pompen in deze fabriek hebben een capaciteit van ongeveer $10 \text{ m}^3/\text{h}$. Het rendement van de pomp hangt af van de grootte. Het verband tussen de capaciteit en het rendement is weergegeven in figuur 10.26 in Sinnkott¹⁶. Voor de drie berekende pompen is het nuttig effect 60%.

Het vermogen van de pomp wordt berekend met behulp van onderstaande formule

$$P = \frac{\Delta p Q_{\text{pomp}}}{h} \cdot 100 \quad (5.6)$$

Hierin is P het vermogen in W, Δp het drukverschil over de pomp in N/m^2 , Q_{pomp} de capaciteit in m^3/s en h het rendement in %.

Als compressor is een centrifugaal compressor gekozen. Het vermogen van de compressor is te berekenen met

$$P = \frac{-WM}{\eta} \quad (5.7)$$

De arbeid per massa-eenheid W wordt uitgerekend volgens paragraaf 3.13 van Sinnkott¹⁶. M is de hoeveelheid massa die per seconde door de compressor gaat. Het rendement is net als bij de pompen afhankelijk van de capaciteit en is af te lezen uit een grafiek. In dit geval wordt ook een rendement van 60% gevonden.

De berekende vermogens en andere gegevens voor pompen en compressoren zijn te vinden in paragraaf 7.1.

5.5

Warmtewisselaars

Onder warmtewisselaars worden alle apparaten verstaan waarin warmte wordt overgedragen, dus koelers, condensors, verdamper en heaters. De basisvergelijking in de warmteoverdracht over een oppervlak is

$$Q = UA \Delta T_m \quad (5.8)$$

hierin is

Q de overgedragen hoeveelheid warmte per tijdseenheid (W)

U de totale warmteoverdrachtscoëfficiënt ($\text{W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$)

A het warmte uitwisselend oppervlak (m^2)

ΔT_m het gemiddelde temperatuurverschil, de drijvende kracht ($^\circ\text{C}$)

Bij het ontwerpen van warmtewisselaars is het dus van belang om de juiste grootte van het warmte-uitwisselend oppervlak te bepalen. Hiervoor is het van belang om de totale warmteoverdrachtscoëfficiënt te kennen. Deze is

gelijk aan de reciproque van de som van alle afzonderlijke warmteweerstanden

$$\frac{1}{U_o} = \frac{1}{h_o} + \frac{1}{h_{od}} + \frac{d_o \ln(d_o / d_i)}{2k_w} + \frac{d_o}{d_i} \frac{1}{h_{id}} + \frac{d_o}{d_i} \frac{1}{h_i} \quad (5.9)$$

hierin is

U_o de totale warmte overdrachtscoëfficiënt (gebaseerd op het oppervlak aan de buitenkant van de warmtewisselaar) (W/m^2)

h_o de uitwendige fluidfilm coëfficiënt ($W/m^2 \text{ } ^\circ C$)

h_i de inwendige fluidfilm coëfficiënt ($W/m^2 \text{ } ^\circ C$)

h_{od} de uitwendige vervuilingscoëfficiënt ($W/m^2 \text{ } ^\circ C$)

h_{id} de inwendige vervuilingscoëfficiënt ($W/m^2 \text{ } ^\circ C$)

k_w de thermische geleidbaarheid van het wandmateriaal ($W/m \text{ } ^\circ C$)

d_i de inwendige pijpdiameter (m)

d_o de uitwendige pijpdiameter (m)

De grootte van de totale warmteoverdrachtscoëfficiënt is afhankelijk van het soort warmteoverdrachtsproces. Schattingen voor de totale warmteoverdrachtscoëfficiënt voor verschillende processen staan in tabel 12.1 van Sinnkott¹⁶.

De formules voor het bepalen van de inwendige en uitwendige vervuilingscoëfficiënt zijn verschillend voor horizontaal en verticaal geplaatste warmtewisselaars en hangen ervan af of het koelwater door de pijpen dan wel door de mantel stroomt.

Het gemiddelde temperatuurverschil wordt berekend uit het logaritmische gemiddelde temperatuurverschil ΔT_{lm} met behulp van de temperatuur correctiefactor F_t .

$$\Delta T_m = F_t \Delta T_{lm} \quad (5.10)$$

Er is gekozen voor warmtewisselaars gekoeld met water. Een andere mogelijkheid is het koelen met lucht. Er is hier geen specifieke reden om met lucht te koelen. Van koelwater zijn de benodigde gegevens om de warmtewisselaars uit te rekenen direct voorhanden.

De warmtewisselaars die worden gebruikt zijn van het floating-head type. Deze kunnen makkelijker gereinigd worden dan warmtewisselaars met vaste pijpenplaten. Dit is van belang omdat azijnzuur corrosie kan veroorzaken. Om dezelfde reden stroomt niet zoals vrij gebruikelijk is het koelwater door de pijpen maar de processtroom. Het oppervlak dat dan aangetast zou kunnen worden is veel kleiner en dus zijn ook de kosten voor eventuele coatings lager.

De condensors die bovenaan de destillatietorens worden gebruikt zijn horizontaal geplaatst. De reboilers onderaan zijn verticaal geplaatst en zijn thermosyphonverdamperen. Deze verdamperen hebben het voordeel dat ze economisch gunstig zijn ten opzichte van horizontale verdamperen. Het nadeel is dat ze zich gedeeltelijk lager dan de bijbehorende kolom moeten bevinden. De kolom moet om deze reden hoger geplaatst worden.

De pijpen in de warmtewisselaars hebben een binnendiameter van 20 millimeter en een buitendiameter van 25 millimeter. Ze zijn geplaatst in een driehoek met een steek van 32 millimeter. De lengte van de pijpen zijn 3 meter bij de horizontale warmtewisselaars.

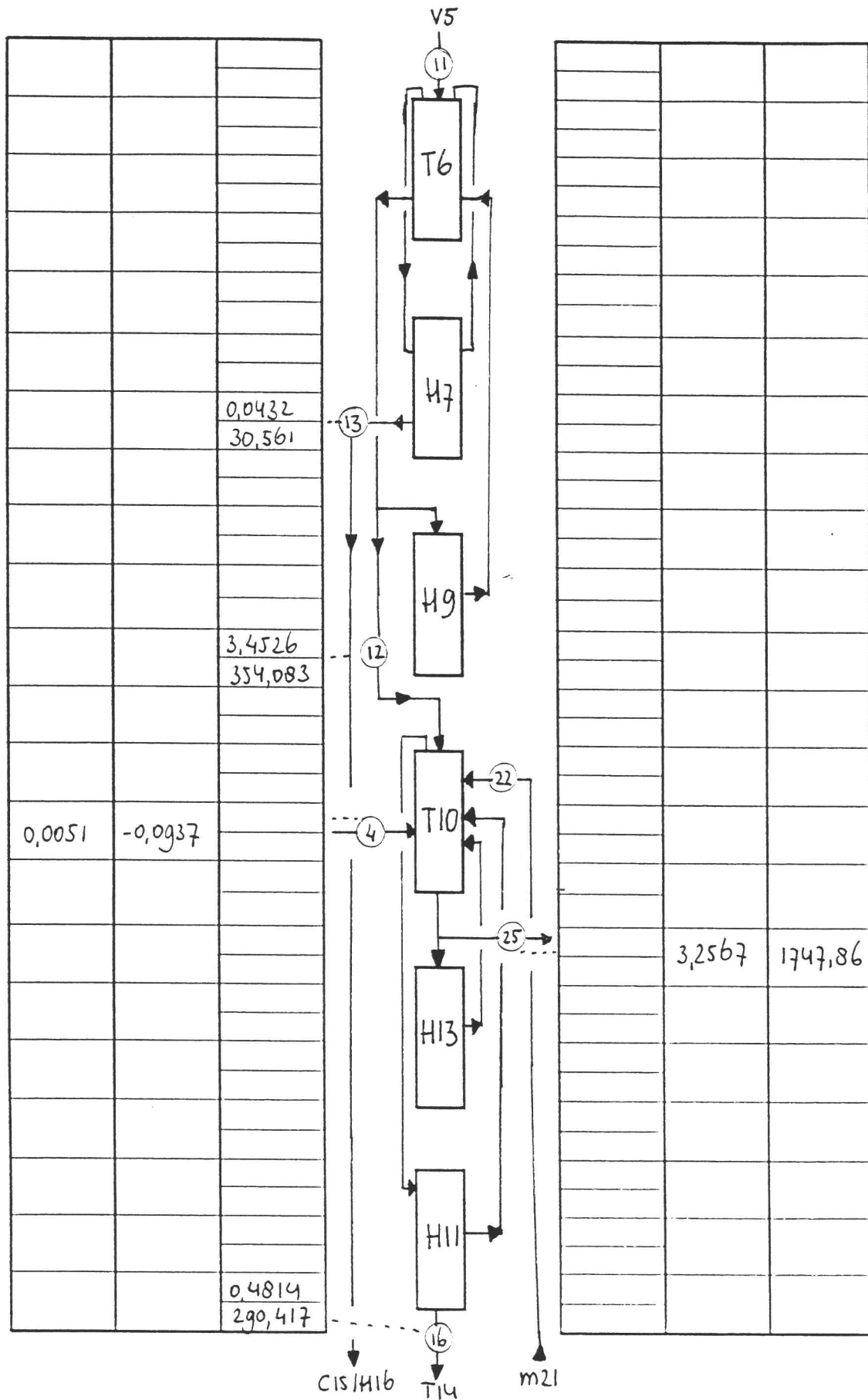
Bij de thermosyphonverdamperen is de lengte van de pijpen gelijk aan 1,5 of 3 meter.

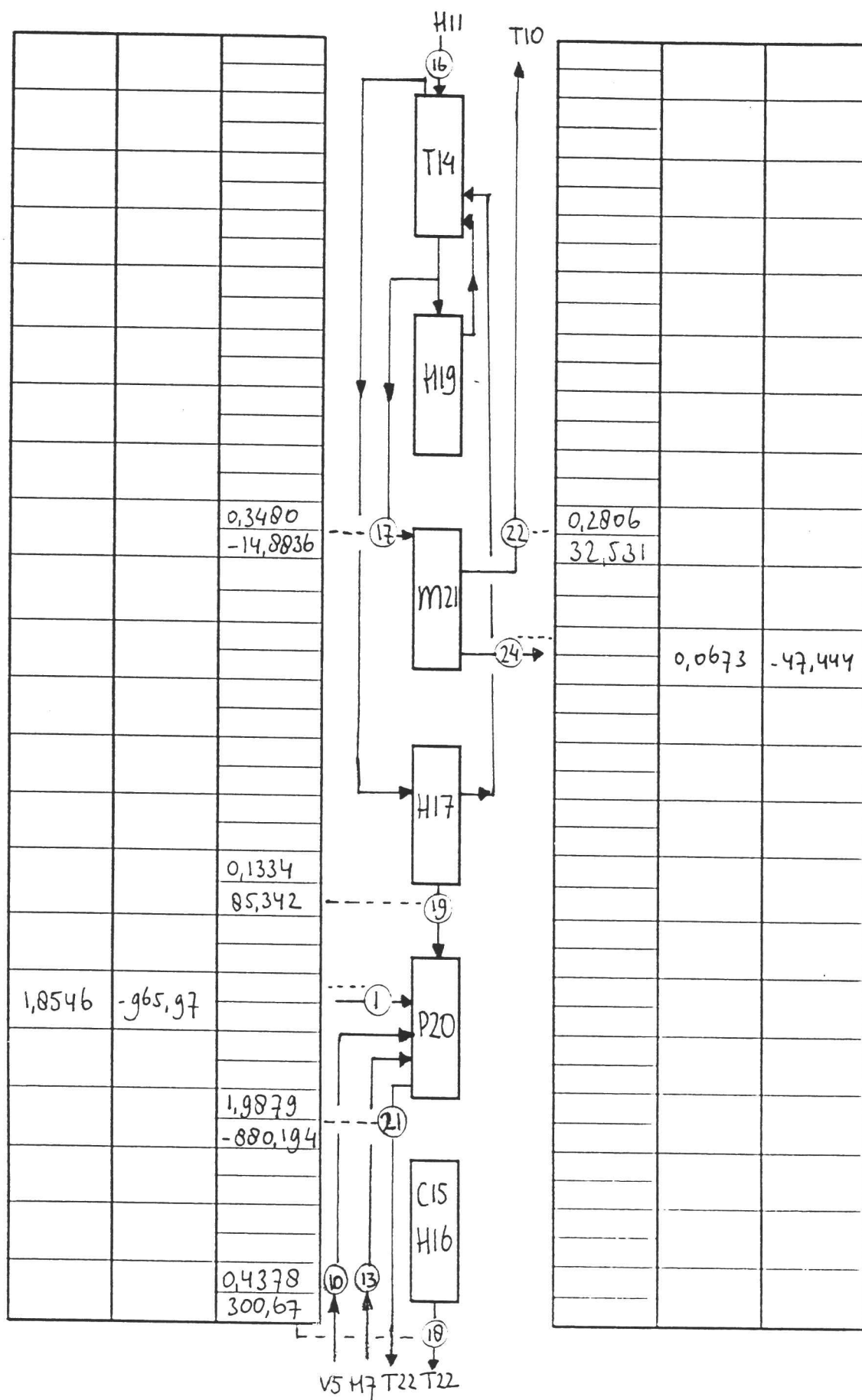
Hoofdstuk 6 Massa- en warmtebalansen

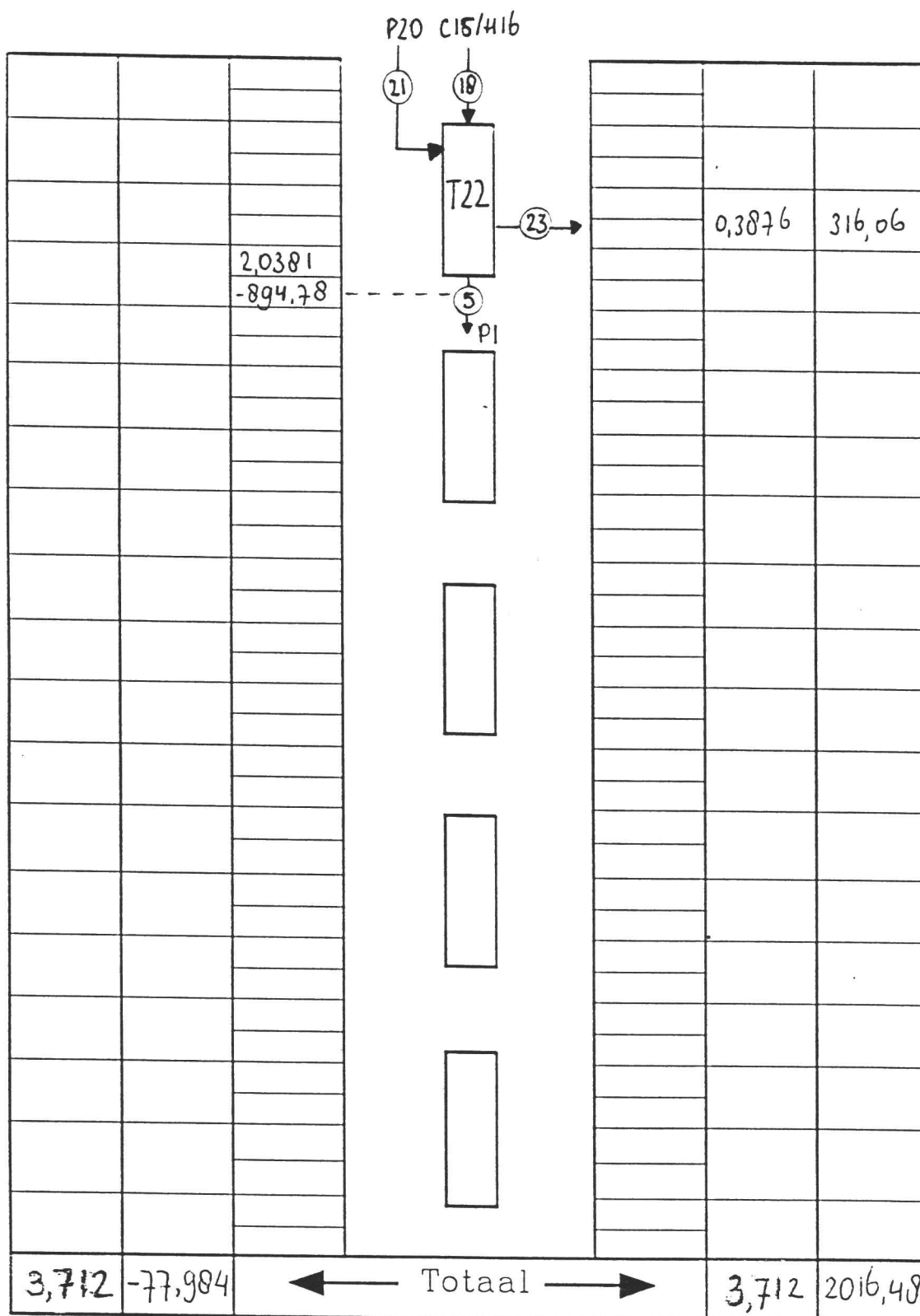
De massa- en warmtebalansen zijn gemaakt op basis van de berekeningen uit het computerprogramma Chemcad. Ze worden weergegeven in een blokschema op de volgende pagina's. Hierin worden alleen totalen van stromen weergegeven.

In de bijlage is een stromen/componenten staat opgenomen, waaruit de opbouw in componenten van elke stroom afgelezen kan worden.

IN		Voor- waarts	Massa- en Warmtebalans	Retour	UIT	
M	Q	M Q		M Q	M	Q
			⑤			
			↓			
			PI			
			↓			
		2,0381	⑥			
		-893,47	↓			
			P2			
0,1405	-172,89		②			
			↓			
		2,1786	⑧			
		-1060,06	↓			
			H3			
			↓			
			R4			
1,7117	1060,97		③			
			↓			
		3,8903	⑨			
		1529,44	↓			
			V5			
		0,3945	⑩			
		313,42	↓			
		3,4958	⑪			
		-61,383	↓			
			C15/H16			
			T6			







Massa in kg/s
Warmte in kW

Fabrieksvoorontwerp
No: 2969

Hoofdstuk 7 Specificatie van de apparatuur

Op de volgende pagina's is een overzicht gegeven van de gebruikte apparatuur. Hierin zijn o.a. de dimensies en de benodigde materialen weergegeven.

7.1

Apparatenlijst voor pompen, blowers, compressoren

Apparaat No.	P1	P2	P20	C15
Benaming, type	centrifugaal pomp	centrifugaal pomp	centrifugaal pomp	centrifugaal compressor
Te verpompen medium	methanol	methanol en water	methanol	CO, CO ₂ , H ₂ en azijnzuur
Capaciteit in kg/s	2.04	2.18	1.99	0.44
Dichtheid in kg/m ³	781	805	764	1.16
Zuig-/persdruk in bar (absoluut)	7	30	2	2
Temperatuur in °C in/uit	41	40	47	62
Vermogen in kW theor./prakt.	1.3/2.2	6.2/10.4	0.26/0.44	1.4/2.4
Speciaal te gebruiken mat.	roestvast staal	roestvast staal	roestvast staal	roestvast staal
Aantal serie/parallel				

7.2

Apparatenlijst voor reactoren en vaten

Apparaat No.:	R4	V5
Benaming, type	reactor	flasher
Absolute druk in bar	30	1
Temperatuur in °C boven/onder	190	60
Inhoud in m ³ Diam. in m L of H in m	143 3.57 14.3	1.7 0.9 2.7
Vulling: aantal schotels		
Speciaal te gebruiken mat.	Hastelloy B	roestvast staal
Aantal serie/parallel		

7.3

Apparatenlijst voor kolommen

Apparaat No.:	T6	T10	T14	T22
Benaming, type	destillatie toren	destillatie toren	destillatie toren	destillatie toren
Absolute druk in bar	1	1	1	2
Temperatuur in °C boven/onder	76/109	85/117	68/90	47/41
Inhoud in m ³ Diam. in m..... Lof H in m	0.23-0.83 6.8	1.58 23.5	0.66 6.6	0.6 4.8
Vulling: aantal schotels	17	47	22	16
Speciaal te gebruiken mat.	roestvast staal	roestvast staal	roestvast staal	roestvast staal
Aantal serie/parallel				

TORENSPECIFIKATIEBLAD

Apparaatnummer : T.6.		Fabrieksnummer :				
ALGEMENE EIGENSCHAPPEN :						
Functie..... : destillatie / extraktie / absorptie /* Type toren..... : gepakt / schotel / sproeier /* Type schotel..... : klokje / zeefplaat / valve /* Aantal schotels..... : theoretisch : 15 Aantal schotels..... : praktisch : 17 Schotelafstand / HETS : 0,4.. m Materiaal schotel : roest vast staal Diameter toren..... : 023/083 mm Hoogte toren : Materiaal toren : roest vast staal Verwarming..... : geen / open stroom / reboiler /*						
BEDRIJFSKONDITIONS :						
	Voeding	Top	Bodem	Reflux/absorp- tie middel	Extraktie middel/...	
Temperatuur..... °C	60	76	109			
Druk..... bar	1	1	1			
Dichtheid..... kg/m ³	988	1,21	932			
Massastroom..... kg/s	3,4958	0,0432	3,4526			
Samenstelling in mol % resp. gew. %						
methanol	5,5	3,2	73,9	68,7	4,2	2,3
azijnzuur	88,4	93,8	5,8	10,2	90,0	94,8
water	5,4	1,7	16,3	8,6	5,2	1,6
CO ₂	—	—	0,3	0,5	—	—
methyljodide	—	0,1	1,3	5,5	—	0,1
propylacetaat	0,7	1,2	2,2	6,5	0,6	1,2
H ₂			0,2			
ONTWERP : schotel 1/17 hebben verschillende diameter						
Aantal klokjes / zeefgaten /**	: 100/1832			Type pakking..... :		
Aktief schoteloppervlak.....	: 0,033/0,4 m ²			Materiaal pakking :		
Lengte overlooprand.....	: 175/630 mm			Afmetingen pakking :		
Diameter valpijp / gat /	: mm					
Verdere gegevens op schets vermelden						

7.4

Apparatenlijst voor warmtewisselaars: condensor

Apparaat No.	H7	H11	H17
Benaming, type	condensor floating head	condensor floating head	condensor floating head
Medium pijpenzijde mantelzijde	processtroom koelwater	processtroom koelwater	processtroom koelwater
Capaciteit, uitgewisselde warmte in kW	53.6	1469	372
Warmte- wisselend oppervlak in m ²	1.33	36.3	11.2
Aantal	1	1	1
Absolute druk in bar. pijpenzijde mantelzijde	1 3	1 3	1 3
Temperatuur in/uit in °C. pijpenzijde mantelzijde	86/76 20/40	91/85 20/40	73/68 20/40
Speciaal te gebruiken materiaal	roestvast staal	roestvast staal	roestvast staal

WARMTEWISSELAARSPECIFIKATIEBLAD

Apparaatnummer : H. 7 .	Aantal : . . serie/parallel*	
ALGEMENE EIGENSCHAPPEN :		
Functie	Condensor bij T6	
Type	Warmtewisselaar* Koeler Kondensor Verdamper	
Uitvoering	met vaste pijpplaten* floating head haarspeld dubbele pijp platenwarmtewisselaar	
Positie	horizontaal/ vertikaal*	
Kapaciteit	53,6 kW (berekend)	
Warmtewisselend oppervlak	1,33 m ² (berekend)	
Overallwarmteoverdrachtscoëfficiënt	750 W/m ² K (globaal)	
Logaritmisch temperatuurverschil (LMTD)	59,9 °C	
Aantal passages pijpzijde	1.	
Aantal passages mantelzijde	1.	
Korrektiefactor LMTD (min. 0,75)	0,99	
Gekorrigeerde LMTD	50,4 °C	
BEDRIJFSKONDITIONS :		
	Mantelzijde	Pijpzijde
Soort fluidum	ketelwater	proceenvloeistof
Massastroom kg/s	0,638	0,10
Massastroom te verdampen/kondenseren* kg/s		0,056
Gemiddelde soortelijke warmte kJ/kg·°C	4,18	
Verdampingswarmte kJ/kg	954	
Temperatuur IN °C	20	86
Temperatuur UIT °C	40	76
Druk bar	3	1
Materiaal	20S	20S

WARMTEWISSELAARSPECIFIKATIEBLAD

Apparaatnummer : H.11 . Aantal : 1 . serie/parallel*

ALGEMENE EIGENSCHAPPEN :

Functie : Condensor bij T₁₀Type : ~~Warmtewisselaar~~*
Koeler
Kondensor
VerdamperUitvoering : ~~met vaste pijpplaten~~*
floating head
~~haarspeld~~
~~dubbele pijp~~
~~platenwarmtewisselaar~~Positie : horizontaal/~~vertikaal~~*

Kapaciteit : 146g kW (berekend)

Warmtewisselend oppervlak : 36,3 m² (berekend)

Overallwarmteoverdrachtscoëfficiënt : 700 W/m²K (globaal)

Logaritmisch temperatuurverschil (LMTD) . . . : 57,8 °C

Aantal passages pijpzijde : 1

Aantal passages mantelzijde : 1

Korrektiefactor LMTD (min. 0,75) : 1

Gekorrigeerde LMTD : 57,8 °C

BEDRIJFSKONDITIONES :

	Mantelzijde	Pijpzijde
Soort fluidum	koelwater	processtroom
Massastroom kg/s	17,57	3,13
Massastroom te verdampen/kondenseren* kg/s		2,47
Gemiddelde soortelijke warmte kJ/kg·°C	4,18	
Verdampingswarmte kJ/kg	506	
Temperatuur IN °C	20	91
Temperatuur UIT °C	40	85
Druk bar	3	1
Materiaal	ZUS	ZUS

WARMTEWISSELAARSPECIFIKATIEBLAD

Apparaatnummer : H.17 .	Aantal : 1. serie/parallel *	
ALGEMENE EIGENSCHAPPEN :		
Functie : Condensor bij T ₁₄		
Type : Warmtewisselaar * Koeler Kondensor Verdamper		
Uitvoering : met vaste pijpplaten * floating head naarspeld dubbele pijp platenwarmtewisselaar		
Positie : horizontaal/ vertikaal *		
Kapaciteit : 372 kW (berekend)		
Warmtewisselend oppervlak : 11,2 m ² (berekend)		
Overallwarmteoverdrachtscoëfficiënt : 850 W/m ² K (globaal)		
Logaritmisch temperatuurverschil (LMTD) : 40,0 °C		
Aantal passages pijpzijde : 1 .		
Aantal passages mantelzijde : 1 .		
Korrektiefactor LMTD (min. 0,75) : 0,98		
Gekorrigeerde LMTD : 39,2 °C		
BEDRIJFSKONDITIONES :		
	Mantelzijde	Pijpzijde
Soort fluidum	koolwater	propanstroom
Massastroom kg/s	44,5	0,57
Massastroom te verdampen /kondenseren* kg/s		0,43
Gemiddelde soortelijke warmte kJ/kg·°C	4,18	
Verdampingswarmte kJ/kg	833	
Temperatuur IN °C	20	73
Temperatuur UIT °C	40	68
Druk bar	3	1
Materiaal	20S	20S

7.5

Apparatenlijst voor warmtewisselaars: reboiler

Apparaat No.	H9	H13	H19
Benaming, type	reboiler thermosyphon	reboiler thermosyphon	reboiler thermosyphon
Medium pijpenzijde mantelzijde	processtroom stoom	processtroom stoom	processtroom stoom
Capaciteit, uitgewisselde warmte in kW	334.8	2015	158.4
Warmte- wisselend oppervlak in m ²	27.9	168	5.45
Aantal	1	1	1
Absolute druk in bar. pijpenzijde mantelzijde	1 3	1 3	1 3
Temperatuur in/uit in °C. pijpenzijde mantelzijde	106/109 190/134	118/118 190/134	90/90 190/134
Speciaal te gebruiken materiaal	roestvast staal	roestvast staal	roestvast staal

Hoofdstuk 8 Kostenberekening

Voor de kostenberekening is gebruik gemaakt van het dictaat van Montfoort¹¹. De berekeningen moeten gezien worden als een grove schatting van de werkelijke kosten omdat het ontwerp nog in een beginfase is en de details nog niet bekend zijn.

Een vereenvoudigd model om de kosten K_t van een fabriek weer te geven ziet er als volgt uit

$$K_t = K_p + K_i + K_l \quad (8.1)$$

K_p staat voor de kosten die afhankelijk zijn van het produktievolume. Deze term is opgebouwd uit twee elementen; de hoeveelheid te vormen produkt P en de kosten per hoeveelheid k_p . Om de nog niet meegenomen produktie afhankelijke kosten te berekenen, wordt nog vermenigvuldigd met een factor a die groter is dan 1. De investeringsgebonden kosten K_i kunnen gezien worden als een fractie d van de investeringen I . De derde term staat voor de loon afhankelijke kosten K_l , die een gebroken veelvoud f zijn van de directe produktieloonsom L .

Het model kan nu geschreven worden als

$$K_t = a k_p P + f I + d L \quad (8.2)$$

In de literatuur kunnen verschillende waarden van a , d en f gevonden worden. In dit geval is gekozen voor het "Beste model" waarin geldt:

$$a = 1.13$$

$$d = 2.6$$

$$f = 0.13$$

De produktie kosten, investeringen en loonkosten zijn vervolgens apart berekend.

8.1

De produktiekosten

Om de produktie kosten te bepalen, moet de kostprijs van alle reactanten bekend zijn. Voor alle benodigde chemicaliën zijn prijzen gevonden in de catalogi van Janssen⁷ en Aldrich¹. Deze prijzen zijn voor de verkoop op kleine schaal (verpakkingen tot 25 liter).

Alleen voor methanol is in de ECN een bulkprijs gevonden van \$140 per ton. Voor de berekening van de andere bulkprijzen is de prijsverhouding in Aldrich ten opzichte van methanol vermenigvuldigd met de bulkprijs van methanol.

De kosten voor de grondstoffen bedraagt \$141 per ton azijnzuur. De wisselkoers uit ECN is fl. 1,904. En de produktie van azijnzuur is 94.000 ton per jaar. Hieruit volgt dat $k_p P$ gelijk is aan 25,3 miljoen gulden.

Tabel ontbreekt.

- hulpstof
- utilities

8.2

De investeringen

De totale investeringen kunnen onderverdeeld worden in vier groepen:

1. I_b , de investering in proceseenheden
2. I_h , de investering in hulpapparatuur
3. I_l , de investering in niet-tastbare zaken, licenties ect.
4. I_w , het werkkapitaal, voorraden, cash, terreinen

De som van de eerste twee groepen bestrijkt het grootste deel van de totale investeringen en wordt ook wel het 'fixed-capital' genoemd. De investeringen in proceseenheden beslaan ongeveer 64% van de totale investeringen en de hulpapparatuur is goed voor 16% van het totaal. Het werkkapitaal is 6% en de resterende 14% zit in niet-tastbare zaken.

De investeringskosten I_b zijn berekend met de methode van Taylor. Bij deze methode wordt rekening gehouden met de temperatuur, de druk, de materiaalkeuze en met de relatieve omzet van een processtap. Alle uitgangsstoffen en de belangrijkste apparaten krijgen investeringspunten voor elk van de voorgenoemde parameters. Een hoge druk levert bijvoorbeeld meer punten dan een lagere druk omdat de investeringen voor een proces onder hoge druk groter zijn.

De methode van Taylor ziet er in formule als volgt uit

$$I_b = 45\alpha P'^{0.39} \frac{C_i}{300} \quad (8.3)$$

Hierin is α het aantal investeringspunten. P' is de produktie van azijnzuur in kton per jaar. C_i is de kostenindex en komt uit tabel III.55 (Montfoort). Voor de berekeningen is de index van 1989 genomen ($C_i=135$), deze is de meest recente. De berekende investeringskosten I_b zijn gegeven in k£ en worden vermenigvuldigd met de wisselkoers uit 1989 die 3,62 bedraagt. Voor het aantal investeringspunten is een waarde van 23,5 gevonden. De waarde voor I_b wordt hiermee 10,1 miljoen gulden. En de totale investeringen zijn 15,8 miljoen gulden.

materiaalkosten
niet duidelijk
verdisconteerd

werkkapitaal?

De gebruikte rhodium katalysator kan gezien worden als een investering. Er is in totaal 77 kg katalysator nodig. De kosten hiervoor bedragen 13 miljoen gulden. De totale investeringen komen hiermee op 28,8 miljoen gulden.

Volgens Lowry¹⁰ liggen de 'fixed-capital' investeringen voor een grote azijnzuurfabriek met een produktie van 180.000 ton tussen de 15 en 45 miljoen dollar. Hierbij moet vermeld worden dat verschillende processen om azijnzuur te produceren zijn vergeleken. De carbonylatie van methanol door Monsanto wordt ook in dit artikel genoemd. Verder is dit in 1974 geschreven.

De berekende investeringen liggen in dezelfde orde grootte. Er kan daarom gesteld worden dat ze een reële schatting van de te maken investeringen geven.

8.3

Loonkosten

De loonkosten zijn berekend volgens de methode van Wessel. Hij geeft een relatie tussen het aantal mensen, de capaciteit in ton produkt per dag, het aantal produktie stappen en het al dan niet continu zijn van het proces.

$$\frac{\text{manuren}}{\text{ton produkt}} = k' \frac{\text{aantal stappen}}{(\text{capaciteit / dag})^{0,76}} \quad (8.4)$$

licht dit wel
reëel?

De factor k' moet gecorrigeerd worden voor de produktiviteitsstijging in de loop van de tijd. Voor een continu proces in 1993 wordt een waarde van 0.99 gevonden (het was 1,7 in 1986). Het aantal stappen is moeilijk te bepalen, in dit geval is uitgegaan van 5 stappen. De capaciteit is 282 ton per dag. Het berekende aantal manuren per ton produkt is 0,068. Dit betekent dat er per dag 0,8 mensen nodig zijn. Voor een continu ploegendienst moet dit vermenigvuldigd worden met 5.

In 1986 waren de loonkosten voor een continu proces 350 kfl. per functieplaats. Deze waarde is ook aangenomen voor 0,8 functieplaats in deze fabriek.

8.4

Totale kosten

Voor de totale kosten worden de gevonden waarden uit paragraaf 8.1 tot en met 8.3 ingevuld in formule 8.2, dit levert:

$$K_t = 1,13 \cdot 25,3 \cdot 10^6 + 2,6 \cdot 350000 + 0,13 \cdot 28,8 \cdot 10^6 = 33,2 \text{ miljoen gulden}$$

8.5

Rentabiliteit

De rentabiliteit is een maatstaf om verschillende processen met elkaar te vergelijken. Het geeft ook een indicatie of het wel of niet zinvol is om het proces uit te voeren.

Voor dit ontwerpproces is naar twee soorten rentabiliteit gekeken:

1. return on investment (ROI)
2. internal rate of return (IRR)

Bij de methode van return on investment wordt de jaarlijkse winst W_t gedeeld door de totale investeringen en vermenigvuldigd met 100. In formule ziet het er als volgt uit

$$ROI = \frac{W_t}{I_F + I_W} 100\% \quad (8.5)$$

Deze methode houdt geen rekening met zaken als waardevermindering van het geld en een lagere belasting in de aanlooperperiode. De gevonden waarde zal dus redelijk optimistisch zijn.

In figuur 8.1 is de berekening van de return on investment weergegeven. De totale investeringen zijn berekend in paragraaf 8.2. Azijnzuur levert bij verkoop \$396 per ton op dus de totale opbrengst is 70,7 miljoen gulden. De totale kosten zijn te vinden in paragraaf 8.4. Er is gekozen voor een afschrijving in 5 jaar zodat elk jaar 20% wordt afgeschreven. De belasting is

gesteld op 50%. De ROI is vervolgens gevonden door formule 8.5 te gebruiken.

Figuur 8.1: Berekening van de return on investment.

	bedragen in miljoen guldens
totale investeringen	28,8
opbrengst azijnzuur	70,7
totale kosten	<u>33,2 -</u>
	37,5
20% afschrijving	<u>5,8 -</u>
	31,7
belasting 50%	<u>15,9 -</u>
netto inkomen	15,8
ROI	55%

X Bij de methode van de internal rate of return worden cash flows over de looptijd van het project, in dit geval 5 jaar, omgerekend naar de huidige waarde met een zodanig return percentage dat de som van de verdisconteerde cash flows gelijk is aan nul.

Volgens de methode uit het dictaat en met behulp van de bijbehorende figuur, wordt in dit geval een IRR groter dan 40% gevonden.

x - technische afschrijving.
- economische " "

IRR model geeft een hogere winst indicatie
tekenen dan ROI.

Symbolenlijst

a	correctiefactor voor K_p
A	warmte uitwisselend oppervlak (m^2)
C_i	kosten index
d	correctiefactor voor K_l
d_i	inwendige pijpdiameter (m)
d_o	uitwendige pijpdiameter (m)
d_r	diameter reactor (m)
d_s	diameter roerder (m)
D	diameter reactor of flasher (m)
f	correctiefactor voor K_i
F_{max}	maximale gasdebiet (m^3/s)
F_t	correctiefactor
g	zwaartekrachtsversnelling (m^2/s)
H	hoogte reactor of flasher (m)
h_o	uitwendige fluidfilm coëfficiënt ($W/m^2 \text{ } ^\circ C$)
h_{od}	uitwendige vervuilingscoëfficiënt ($W/m^2 \text{ } ^\circ C$)
h_i	inwendige fluidfilm coëfficiënt ($W/m^2 \text{ } ^\circ C$)
h_{id}	inwendige vervuilingscoëfficiënt ($W/m^2 \text{ } ^\circ C$)
I	investeringen
I_b	investering in proceseenheden
I_h	investering in hulpapparatuur
I_l	investering in niet-tastbare zaken, licenties ect.
I_w	het werkkapitaal, voorraden, cash, terreinen
k	reactiesnelheidsconstante (mol/m^3s)
k'	correctiefactor om aantal manuren te bepalen
K_i	investeringsgebonden kosten
K_l	loonafhankelijke kosten
k_p	kosten per hoeveelheid produkt
K_p	kosten afhankelijk van het produktievolume
K_t	totale kosten
k_w	thermische geleidbaarheid van het wandmateriaal ($W/m \text{ } ^\circ C$)
L	produktieloonsom
M	massastroom door compressor (kg/s)
N	toerental (1/s)
p	druk (N/m^2)
P	vermogen (W)
P'	hoeveelheid produkt
Q	overgedragen hoeveelheid warmte per tijdseenheid (W)
Q_{pomp}	capaciteit van de pomp (m^3/s)
r	reactiesnelheid (mol/m^3s)
t_m	mengtijd (s)
ΔT_{lm}	logaritmische gemiddelde temperatuurverschil ($^\circ C$)
ΔT_m	gemiddelde temperatuurverschil ($^\circ C$)

U	totale warmteoverdrachtscoëfficiënt ($\text{W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$)
U_o	totale warmte overdrachtscoëfficiënt (gebaseerd op het oppervlak aan de buitenkant van de warmtewisselaar) (W/m^2)
V	volume reactor (m^3)
W	arbeid per massa-eenheid (Nm/kg)
W_t	totale winst per jaar
α	aantal investeringspunten
Φ_m	molenstroom (mol/s)
Φ_v	volumestroom (m^3/s)
η	rendement (%)
τ	verblijftijd (s)

Literatuurlijst

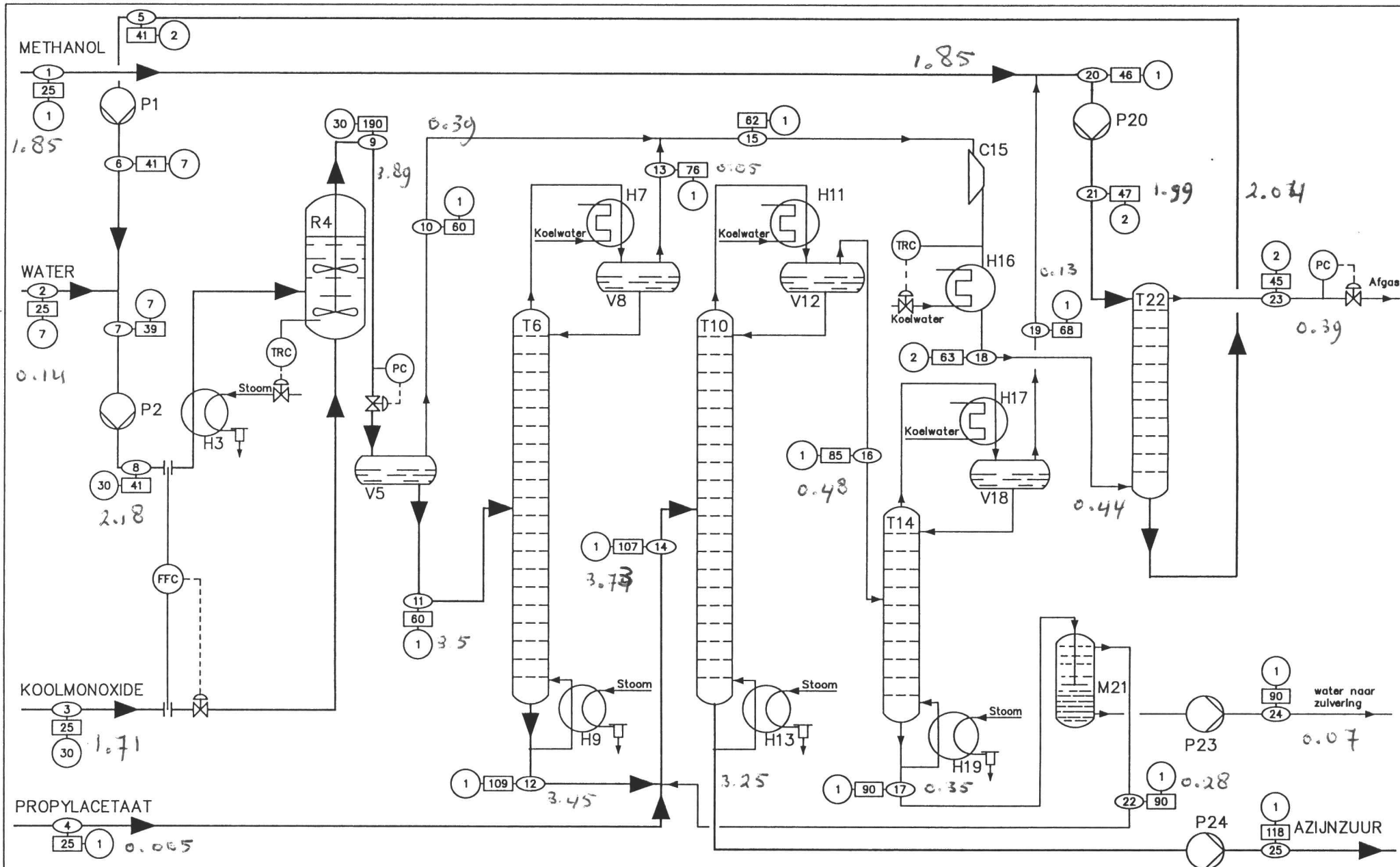
1. Aldrich, *Catalogue handbook of fine chemicals* 88-89.
2. Brockhaus, R. en Förster, B., 'Essigsäure'. *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*. Deel 11, 4^e druk. Weinheim, 1976, 61-63.
3. *Chemiekaarten. Gegevens voor veilig werken met chemicaliën*. 7^e druk. Alphen aan den Rijn, 1991.
4. Froment, G.F. en Bisschoff, K.B., *Chemical reactor analysis and design*. 2^e druk. New York, 1990, 728-731.
5. Gmehling, J., Onken, U. en Arlt, W., *Vapor-liquid equilibrium data collection*. Chemistry data series. Dechema, 1979.
6. Hjortkjaer, J. en Jensen, V.W., 'Rhodium complex catalyzed methanol carbonylation'. *Industrial and engineering chemistry. Produkt research and development*. **15**, no. 1, 46-49 (1976).
7. *Janssen Chimica, The Janssen Chimica catalogue handbook of fine chemicals for research and industry*, België (1988).
8. Kerns, G.D., 'New charts speed drum sizing'. *Petroleum refiner*, **39**, no. 7, 168-170 (1960).
9. Loos, Th. W. de en Kooi, H. J. van der, *Toegepaste thermodynamica en fasenleer*. Faculteit der Scheikundige Technologie en der Materiaalkunde. TU Delft.
10. Lowry, R.P. en Aguilo, A., 'Acetic acid today'. *Hydrocarbon Processing* **53**, no 11, 103-113 (1974).
11. Montfoort, A.G., *De chemische fabriek. Deel II: Cost engineering en economische aspecten*. Faculteit der Scheikundige Technologie en der Materiaalkunde. TU Delft. 1991.
12. Othmer, D.F., 'Azeotropic and extractive distillation'. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Deel 3, 3^e druk. New York, 1978, 352-377.
13. Paulik, F.E., Hershman, A., Coeur, C., Knox, W.R., Roth, J.F., 'Production of carboxylic acids and esters'. United states patent office. No. 3,769,329. Monsanto company, St. Louis. 1973.
14. Roth, J.F., 'The production of acetic acid. Rhodium catalysed carbonylation of methanol'. *Platinum metals review*, **19**, no. 1, 12-14 (1975).

15. Roth, J.F., Craddock, J.H., Hershman, A., Paulik, F.E., 'Low pressure process for acetic acid via carbonylation of methanol'. *Chemical technology*, 600-605 (1971).
16. Sinnkott, R.K., Coulson, J.M. en Richardson, J.F., *Chemical engineering. Volume 6. An introduction to chemical engineering design*. 5^e druk. Oxford, 1991.
17. Torrence, P.G., Hendricks, J.D., Dickinson, D.D., Aguillo, A., 'Process for carbonylating alcohol to carboxylic acid, especially methanol to acetic acid', European Patent Office. No. 0 250 189. Celanese Corporation, New York. 1987.
18. Wagner, F.S., 'Acetic acid'. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. Deel 1, 4^e druk. New York, 1991, 121-139.

Bijlagen

- Processchema
- Stroom/componenten staat

methyl
jodide
aangeto-
als
aparte
stroom



H3 verwarming reactorvoeding
R4 azijnzuurreactor
V5 flasher
T6 verwijdering lichte componenten

T10 azeotropische destillatie azijnzuur/water
T14 methanolafscheider
M21 decanteerder water/propylacetaat
T22 methyljodidestripper

PROCESSCHEMA VOOR DE CARBONYLATIE VAN
METHANOL TOT AZIJNZUUR

A.C.H. van den Engel
E.R. Schilperoord

Fabrieksvoorontwerp No: 2969
December 1993

○ stroomnr. □ temp. (°C) ● eff. druk (bar)

Apparaatstroom	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q
↓ Componenten	1		2		3		4		5	
CO					1,7117					
methanol	1,8546								1,8761	
azijnzuur									0,0945	
water			0,1401						0,0138	
H ₂									0,0007	
CO ₂									0,0056	
methyljodide			0,0004						0,0474	
propylacetaat							0,0051			
Totaal :	1,8546	-965,97	0,1405	-172,89	1,7117	1060,97	0,0051	-0,0937	2,0381	-894,78

Apparaatstroom	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q
↓ Componenten	6		7		8		9		10	
CO							0,0462		0,0462	
methanol	1,8761		1,8761		1,8761		0,1298		0,0196	
azijnzuur	0,0945		0,0945		0,0945		3,3676		0,0901	
water	0,0138		0,1539		0,1539		0,0646		0,0046	
H ₂							0,0099		0,0099	
CO ₂	0,0007		0,0007		0,0007		0,2188		0,2186	
methyljodide	0,0056		0,0060		0,0060		0,0060		0,0016	
propylacetaat	0,0474		0,0474		0,0474		0,0474		0,0039	
Totaal :	2,0381	-893,47	2,1786	-1066,36	2,1786	-1060,06	3,8903	1529,44	0,3945	313,42

M in kg/s
Q in kW

Stroom/Componenten staat

Apparaatstroom	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q
↓ Componenten	11		12		13		14		15	
CO									0,0462	
methanol	0,1102		0,0805		0,0297		0,0805		0,0493	
azijnzuur	3,2775		3,2731		0,0044		3,2731		0,0945	
water	0,0600		0,0563		0,0037		0,0563		0,0083	
H ₂									0,0099	
CO ₂	0,0002				0,0002				0,2188	
methyljodide	0,0044		0,0020		0,0024		0,0020		0,0041	
propylacetaat	0,0435		0,0407		0,0028		0,3263		0,0067	
Totaal :	3,4958	-61,383	3,4526	354,083	0,0432	30,561	3,7382	386,528	0,4378	343,972

Apparaatstroom	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q
↓ Componenten	16		17		18		19		20	
CO					0,0462					
methanol	0,0805		0,0001		0,0493		0,0804		1,9349	
azijnzuur	0,0164		0,0164		0,0945					
water	0,0563		0,0507		0,0083		0,0056		0,0056	
H ₂					0,0099					
CO ₂					0,2188					
methyljodide	0,0019		0,0002		0,0041		0,0017		0,0017	
propylacetaat	0,3263		0,2806		0,0067		0,0457		0,0457	
Totaal :	0,4814	290,417	0,3480	-14,8836	0,4378	300,67	0,1334	85,342	1,9879	-880,639

M in kg/s
Q in kW

Stroom/Componenten staat

Apparaatstroom	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q
↓ Componenten	21		22		23		24		25	
CO					0,0462					
methanol	1,9349				0,1081					
azijnzuur							0,0164		3,2567	
water	0,0056				0,0001		0,0507			
H ₂					0,0099					
CO ₂					0,2181					
methyljodide	0,0018				0,0002		0,0002			
propylacetaat	0,0457		0,2806		0,0050					
Totaal :	1,9879	-880,194	0,2806	32,531	0,3876	316,06	0,0673	-47,444	3,2567	1747,86

[illegible]

M in kg/s
Q in kW

Stroom/Componenten staat

Berekening warmtebalansen.

Er is een verschil in warmteïnhoud van de ingaande en uitgaande stromen. Dit is te zien in de warmtebalans in hoofdstuk 6. Dit verschil kan verklaard worden door het feit dat er in alle apparaten warmteoverdracht plaats vindt.

Uit de balans blijkt het verschil 2094,4 kW te zijn. Deze balans kan kloppend gemaakt worden door het warmteverlies of de warmtetoevoer van elk apparaat mee te nemen. Hieronder volgt een opsomming van de overgedragen warmte per apparaat.

Tabel B1: De overgedragen warmte per apparaat.

Apparaat code	Overgedragen warmte (kW)
P1	1,31
P2	6,3
R4	1528,53
V5	-1277,40
T6	446
T10	1651,75
T14	-219,95
C15/H16	-43,3
P20	0,45
T22	0,8
Totaal	2094,4

