

D1	DROGER
R1	ALKYLATIEREACTOR
R2	TRANSALKYLATIEREACTOR
T1,2	ABSORBER
T3	BENZEENKOLM
T4,5	CUMEEN, DIOSKOLOM
H1	PARTIELE CONDENSOR
H3,4,5	CONDENSOR
H2,9,11,12	KOELER
H3,16	
H8,14,15	REBOILER
H7,8	VOORVERWARMER
P1,2	VOEDINGSPOMP
P3,4,8,14	DRUKPOMP
P5,8	RECYCLEPOMP
P6,10,13,15	POMP
P7,9,11,12	REFLUXPOMP

	PRESSURE CONTROLLER
	TEMPERATURE CONTROLLER
	TEMPERATURE TRANSMITTER
	SPEED CONTROLLER
	LEVEL CONTROLLER
	FLOW-RATIO CONTROLLER
	FLOW CONTROLLER
	FLOW TRANSMITTER
	ANALYSE TRANSMITTER
	ANALYSE CONTROLLER

CUMEENFABRIEK	
TECHNISCHE HOOGESCHOOL DELFT	
AFD. NEDERLANDSE CHEMIE	

DEEL I

- G-opdracht 1981 -

10 april 1981, Delft

## VOORWOORD

De leeropdracht (G-opdracht) van 1981, waaraan deelgenomen is door studenten van de afdeling Apparatenbouw voor de Procesindustrie, werd verstrekt door Dow Chemical te Terneuzen. De opdracht omvatte de bouw van een cumeenfabriek met een jaarproduktie van 200.000 ton cumeen. Zowel de technologische als de constructieve aspecten van het proces zijn onderzocht en berekend. Wegens de omvang van de rapportering zijn er drie verslagen gemaakt. Deel I, het algemene verslag, bevat onder andere de rapportering van fysische gegevens, computerprogramma's, procesregeling en energieuishouding van de fabriek. In Deel II en III worden de benodigde apparaten voor de procesvoering besproken.

STUDENTEN

M.J. Allebrandi  
B.W. Cornelisse  
B.M. van Ee  
J.W.F. van Heurn  
J.P. van der Linden  
R.J. Linssen  
H.J. van der Ploeg  
M. Ris  
I.J. Risseeuw  
B. Schaart  
L. de Vries  
R.W.A. Wetzels

BEGELEIDERS

W.J.B. van de Bergh  
A.S. Bos  
S.J. Jancic

## SAMENVATTING.

Directe scheiding van het alkylatiereactoreffluent in een destillatiekolom is economisch niet gunstig. Over de top van de kolom gaan propaan en benzeen, en om deze stroom bij een druk van 18 bar te condenseren is een temperatuur van  $40^{\circ}\text{C}$  nodig. Bij deze lage temperatuur is het niet mogelijk om warmte terug te winnen bij een voldoende hoog rendement. Voorts is een hoge reboiler temperatuur vereist omdat het kookpunt van cumeen bij 18 bar circa  $300^{\circ}\text{C}$  bedraagt. Om deze problemen te omzeilen wordt het alkylatiereactoreffluent eerst door middel van smoren naar 10 bar in een lichte en een zware fractie gescheiden. Het mengsel wordt hierna geleid naar een scheidingsvat V6\*. De zware fractie (de vloeistoffase) mag echter wegens de boven vermelde redenen niet meer dan 1 mol% propaan bevatten, terwijl de lichte fractie (de gasfase) bijna geen cumeen mag bevatten. (dit zou anders verlies van cumeen betekenen). Met een smoor allen is dit niet mogelijk. Na het scheidingsvat V6 volgt een absorber T1 waar het cumeen met behulp van een absorptievloeistof uit de lichte fractie wordt gewassen. De smoor eisen worden zo aangepast dat de zware fractie wel aan de specificatie voldoet. Op deze wijze wordt een zeer goede scheiding tussen propaan en cumeen bereikt bij een gunstig verbruik van energie.

De volgende scheiding, die tussen benzeen en cumeen plus zware pseudo component vindt plaats bij een lagere druk (5 bar) in een destillatiekolom T3. Reboiler temperatuur is dan  $234^{\circ}\text{C}$ . Tevens blijkt dat bij deze druk de condensor warmte op een hoger temperatuur niveau wordt aangeboden zodat de mogelijkheid ontstaat voor een gunstige warmte terugwinning. Het topproduct benzeen, wordt gebruikt als absorptievloeistof en als voeding voor de transalkylatiereactor. De rest van het benzeen wordt teruggevoerd naar de alkylatiereactor. Het bodemproduct (cumeen, diiso, zware pseudo component) wordt gescheiden in de cumeen-kolom T4.

\* zie flowsheet

Om propaan opeenhoping in het systeem te voorkomen dient maximaal 2,1 mol propaan gespuid te worden. De damp van de adsorber T<sub>1</sub>, bestaande uit benzeen en propaan, wordt in twee trappen gekoeld. Het condensaat van beide trappen wordt terug gevoerd naar de alkylatiereactor. De damp van de laatste trap bevat nog 7 mol% benzeen en wordt in de absorber T<sub>2</sub> geabsorbeerd door diiso (afkomstig van de diiso-kolom T<sub>5</sub>) om vervolgens als bodemprodukt naar de transalkylatiereactor gevoerd te worden.

De cumeen-kolom T<sub>4</sub> wordt bedreven op 2 bar. Hierdoor is een pomp tussen de benzeen-kolom T<sub>3</sub> en de cumeen-kolom T<sub>4</sub> overbodig. Tevens blijkt bij deze druk de reboiler en condensor temperaturen gunstig te zijn met betrekking tot de warmte huishouding van de kolom. Het topprodukt, cumeen is 99,9% zuiver en wordt als eindprodukt afgevoerd. Het bodemprodukt, bestaande uit diiso en zware pseudo component wordt van 2 naar 1 bar adiabatisch gesmoord en voorts in de diiso-kolom T<sub>5</sub> gescheiden.

De gas- en vloeistofstroom in de diiso-kolom T<sub>5</sub> blijken klein te zijn, waardoor de hoogte en diameter van de kolom respectievelijk 7 en 0,45 meter worden. Vanwege deze afmetingen verdient een gepakte kolom uit financiële en praktische overweging de voorkeur. De topstroom, diiso, wordt via de absorber T<sub>2</sub> met benzeen in de transalkylatiereactor alsnog in cumeen omgezet. De zware pseudo component wordt als bodemstroom aan benzine producten toegevoegd.

Het effluent van de transalkylatiereactor kan adiabatisch naar 10 bar worden gesmoord. Er ontstaat dan een zodanige temperatuur en samenstelling dat deze stroom van 15 mol/sec naar het scheidingsvat V<sub>6</sub> kan worden gevoerd zonder de gestelde eisen aan zware en lichte fractie te veranderen.

Het literatuur onderzoek besloeg het hele fabricage proces en de scheidingstrein van de cumeenfabriek.

Fysische gegevens van stoffen waarmee gewerkt is, zijn gedeeltelijk verzameld en gedeeltelijk berekend met behulp van benaderings formules. Tevens is bij de berekening van apparaten gebruik gemaakt van computerprogramma's om uitkomsten van handberekeningen te controleren.

Bij de procesregeling is van een stationaire toestand uit gegaan. De regelkringen zijn aangepast aan de primaire operatiecondities. Voor kleine schommelingen rond de evenwichtswaarden kan snel worden ingegrepen.

Wegens de reboiler temperaturen van de benzeen- en cumeen kolom ( $T_3, T_4$ ), die respectievelijk 234 en 255 °C bedragen moet verwarmd worden met 100 bar stoom. De warmte voor de overige processtromen wordt onttrokken aan het condensaat uit de reboilers van beide kolommen. Tevens wordt energie onttrokken aan de topstroom van de cumeen-kolom  $T_4$ . Het afvoeren van energie, welke niet in het proces benut kan worden, geschiedt met luchtkoelers. De luchtkoelers van de absorber  $T^1$  en de benzeen-kolom kunnen echter vervangen worden door een Rankine-cycle. Dit leidt tot een aanzienlijke energie besparing.

## INLEIDING.

Uit de grondstoffen benzeen en propeen wordt cumeen gemaakt. Het alkylatiereactoreffluent bevat vier hoofdcomponenten te weten: propaan, benzeen, cumeen, diiso\*en een zware pseudo component. Propaan wordt met de propeen voeding ingebracht en is bovenkritisch in het effluent opgelost. Het dient gescheiden te worden om opeenhoping in het systeem te voorkomen en wordt samen met andere onzuiverheden gespuid. Het benzeen percentage in het effluent bedraagt 84 mol%. Benzeen en overgebleven propaan worden naar de alkylatiereactor terug gevoerd. Cumeen wordt met een zuiverheid van 99,9% als eindprodukt afgevoerd. Diiso wordt in de transalkylatiereactor met benzeen alsnog omgezet in cumeen. Het zware pseudo component wordt toegevoegd aan benzine produkten. Door de G - groep van 1981 is voor bovenstaande omschrijving van het proces voor cumeen fabricage gekozen.

\*diisopropylbenzeen



## INHOUD.

- Samenvatting.
- Inleiding.
- 1. Literatuuronderzoek.
  - 1.1 Inleiding
  - 1.2 Enige aspecten van het gebruik van een zeoliet-Y katalysator voor de benzeen propaan alkylatie
  - 1.3 Diverse scheidingsmethoden van het reactoreffluent
- 2. Fysische gegevens.
  - 2.1 Enthalpie gegevens en berekening van H-T diagrammen
    - 2.1.1 Inleiding
    - 2.1.2 Berekening H-T diagram van cumeen
    - 2.1.3 Berekening H-T diagram van diiso en zware pseudo component
- 3. Gebruikte computerprogramma's.
  - 3.1 Inleiding
  - 3.2 Het programma Chao Seader
  - 3.3 Het programma Whendi
  - 3.4 Het programma Googol
  - 3.5 Het programma Jota
- 4. Processchema, meet en regelsystemen van de cumeenfabriek.
  - 4.1 Processchema cumeenfabriek
    - 4.1.1 Inleiding (USP 3520944 als basis)
    - 4.1.2 Recapitulatie van de functie van propaan en benzeen in de reactorvoeding
    - 4.1.3 Enkele voorbeelden van verbeteringen aan USP 3520944
    - 4.1.4 De door de G-groep voorgestelde aanpassingen aan USP 3520944
    - 4.1.5 Beschrijving van de evenwichtsoperatie in de door de G-groep voorgestelde cumeenfabriek

4.1.5.1	Alkylatiereactor R-1
4.1.5.2	Smoorvat V-6
4.1.5.3	Benzeenkolom T-3
4.1.5.4	Cumeenkolom T-4
4.1.5.5	Diisopropylbenzeenkolom T-5
4.1.5.6	Partieel condensvat V-1 en absorber T-2
4.1.5.7	Transalkylatiereactor R-2
4.1.5.8	Warmtemedium (100 bar stoom) voor de reboilers H-6, H-14, H-15 en reactor voorverwarmers H-7, H-8
4.1.5.9	Rankine-cycle systeem toegepast in condensors H-1, H-3
4.2	Meet en regelsystemen in de cumeenfabriek
4.2.1	Automatische controlesystemen
4.2.1.1	Het meten tijdens de automatische regeling
4.2.1.2	Typen automatische controlesystemen
4.2.2	Procesdynamica bij destilleerprocessen
4.2.3	Specificatie regelapparatuur in de cumeenfabriek
5.	<u>De Energiehuishouding</u>
5.1	Inleiding
5.2	Dimensionering apparatuur
5.2.1	Warmtewisselaars
5.2.2	Luchtkoelers
5.3	Kostenanalyse
5.3.1	Energiekosten
5.3.2	Investeringskosten
5.3.3	Analyse energiehuishouding
5.4	Conclusies
5.5	Literatuur
	Algemene Conclusie

1. LITERATUURONDERZOEK

## Inleiding 1.1

Het literatuuronderzoek valt onder te verdelen in een onderzoek naar de katalysatorveroudering en een onderzoek naar de scheidingstrein.

De alkylatie is behandeld in de voorstudie. Met de bedoeling om nader inzicht te verkrijgen in de katalysatorregeneratie hebben we de alkylatie nader bekeken op veroudering. Echter, omdat de regeneratie, didactisch gezien, voor ons niet van belang is, hebben we dit onderwerp niet verder behandeld. De katalysatorveroudering wordt in hoofdstuk 1 behandeld.

Wat betreft de scheidingstreinen is het onderzoek beperkt tot het doornemen van diverse patenten (zie overzicht geraadpleegde literatuur) die door middel van een literatuuronderzoek op de computer en een octrooirecherche zijn verkregen.

Bij deze patenten wordt niet specifiek uitgegaan van een zuur als katalysator. Echter wel wordt genoemd dat bij gebruik hiervan diverse voorzieningen aangebracht moeten worden om het water en het zuur uit het reactor effluent te verwijderen.

Hoofdstuk 2 behandelt de diverse scheidingsmethoden van het reactor effluent.

Als afsluiting van het literatuuronderzoek is voor de opzet van de cumeenplant als leidraad het flowsheet van U.S.P. 3520944 (zie patent en figuur 7) gekozen.

## Hoofdstuk 1.2

Enige aspecten van het gebruik van een zeoliet-Y katalysator voor de benzeen-propeen alkylatie.

In dit hoofdstuk worden enige kanttekeningen geplaatst naar aanleiding van een kort literatuuronderzoek betreffende het reactor ontwerp voor de bereiding van cumeen van V.d. Sluis en Weehuizen (/1/).

Zeoliet vindt ruime toepassing als katalysator bij het kraken in de vloeistoffase van petroleum fracties, alkylatie en de-alkylatie van olefinen en aromaten.

Ook voor de synthese van cumeen wordt onderzoek gedaan naar de bruikbaarheid op industriële schaal van zeoliet katalysatoren. Zeolieten worden onderscheiden in diverse typen met specifieke eigenschappen al naar gelang hun kristalstructuur (zie tabel 1).

Type	Unit cell composition	Symmetry	Type of porosity, accessible through windows of size (nm) given in parentheses
A	$\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}$	cubic	cages (0.42)
X	$\text{Na}_{86}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}$	cubic	supercages (0.75)
Y	$\text{Na}_{56}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}$	cubic	supercages (0.75)
Z (eolon)	$\text{Na}_{8.7}(\text{AlO}_2)_{8.7}(\text{SiO}_2)_{39.3}$	orthorombic	pores (0.67 x 0.7)
L	$\text{K}_9(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}$	hexagonal	pores (0.7)
erionite	$\text{Na}_9(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27}$	hexagonal	pores (0.64)
offretite	$\text{K}_5(\text{AlO}_2)_5(\text{SiO}_2)_{13}$	hexagonal	pores (0.64)
clinoptilolite	$\text{Na}_6(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}$	monoclinic	pores (0.52 x 0.36)

Tabel 1. Structuur parameters van enige zeolieten

Daarnaast kunnen in die structuur speciale elementen worden ingebouwd die de zeoliet specifiek voor bepaalde processen geschikt maakt. De voor het cumeen proces meest vermelde zeoliet katalysatoren zijn de zogenaamde X en Y- zeolieten, waarin zeldzame aardmetalen zijn ingebouwd.

Wanneer een voeding van benzeen en propen over een dergelijke katalysator wordt geleid zijn de belangrijkste reacties :

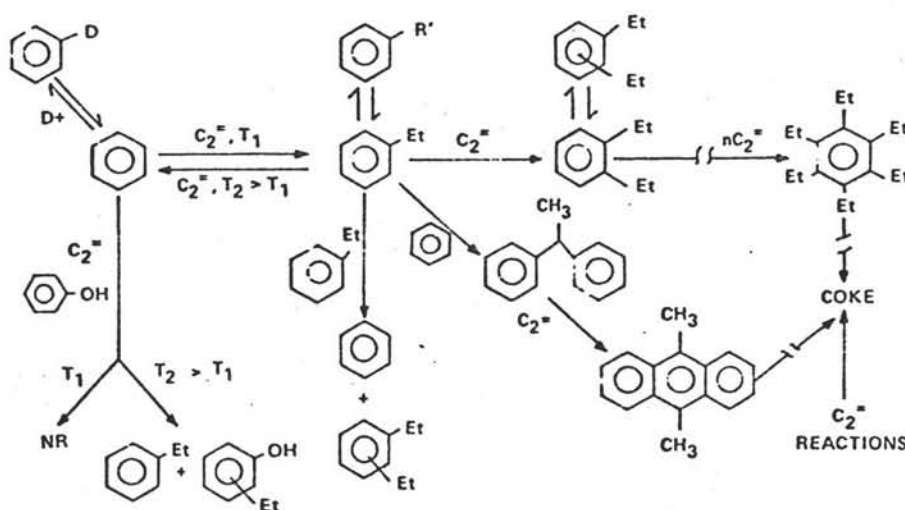
- benzeen + propen  $\rightarrow$  cumeen
- cumeen + propen  $\rightarrow$  di- en tri-isopropylbenzeen
- di-isopropylbenzeen + benzeen  $\rightarrow$  cumeen

Ongewenste nevenreacties zijn polymerisatie van propen, omzetting van isopropylbenzeen in n-propylbenzeen en de vorming van zware aromatische producten. Zie figuur 1 en 2.

REACTIONS OVER MOLECULAR SIEVE CATALYSTS

TYPE	STOICHIOMETRY	MOLECULARITY
TRANSALKYLATION	$2 \text{C}_6\text{H}_5\text{R} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{C}_6\text{H}_4\text{R}_2$	BIMOLECULAR
ISOMERIZATION	$\text{C}_6\text{H}_5\text{R} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4\text{R}$	BIMOLECULAR, UNIMOLECULAR
DEALKYLATION	$\text{C}_6\text{H}_5\text{R} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 + \text{R}'$	UNIMOLECULAR

Figuur 1 Typical reactions of alkylaromatics over zeolite catalysts.



Figuur 2 Scope of alkylaromatic transformations and related reactions observed in the presence of zeolite catalyst systems.

De vormingsreactie van cumeen is exotherm waarbij het evenwicht bij 220° geheel aan de kant van cumeen ligt. Bij temperaturen

lager dan  $+220^{\circ}\text{C}$  en hoger dan  $+250^{\circ}\text{C}$  treedt een snelle deaktivering van de katalysator op (-/21/ /22/).

De reactie wordt verondersteld te verlopen volgens het Rideal-kinetisch schema. Hierbij wordt de propeen geadsorbeerd aan een actieve plaats op het katalysator oppervlak, benzeen bindt zich aan dit complex, waarna desorptie optreedt. Zie figuur 3, /23/.

Harper et. al. /21/ hebben de veroudering van een La-Y-zeoliet bepaald. Zij vonden bij lage temperatuur een snelle veroudering. Volgens Venuto /22/ is dit het gevolg van adsorptie van het benzeen aan de katalysator zodat de actieve plaatsen geblokkeerd worden voor propeen. Boven  $+210^{\circ}\text{C}$  wordt propeen preferent geadsorbeerd. Bij temperaturen boven  $+250^{\circ}\text{C}$  vindt zoveel polymerisatie van propeen en zware aromaten plaats dat hierdoor de poriën van de zeoliet geblokkeerd worden voor propeen. Dit heeft een snelle veroudering tot gevolg. Bij nog hogere temperaturen vindt verkoling van de geadsorbeerde stoffen plaats. Het is goed mogelijk dat zeer lokaal aan het katalysator oppervlak deze hoge temperaturen voorkomen. In enkele patent-schriften wordt, zoals ook door V.d. Sluis en Weehuizen vermeld, gesteld dat de aanwezigheid van propaan de reactie gunstig beïnvloed. Hier is vooralsnog geen andere reden voor aan te wijzen dan de daaruit volgende verlaging van de propeen concentratie hetgeen polymerisatie vermindert. Deaktivering door vorming van grote moleculen is afhankelijk van het type katalysator /24/. Daarnaast speelt ook de voedingssamenstelling een rol. In het algemeen kan nog geen regel voor de katalysator veroudering worden gegeven, noch kan een vaste grens gesteld worden voor de toelaatbare hoeveelheid coke op de katalysator

#### Conclusies:

Een gelijkmatige temperatuursverdeling over het reactor bed lijkt noodzakelijk om de snelle veroudering tegen te gaan. De temperatuursverhoging over het reactor bed zoals berekend

door V.d. Sluis en Weehuizen lijkt aan de hoge kant. Onderzocht zal moeten worden of tussenbedkoeling betere resultaten in verband met vervuiling geeft. De reactie kan het beste plaatsvinden in het temperatuursgebied van  $210^{\circ}\text{C}$  tot  $250^{\circ}\text{C}$ .

De veronderstelling dat katalysator veroudering zich in de tijd verplaatst door het reactorbed lijkt te worden tegengesproken door de veronderstelling dat niet alleen olefinen voor deze veroudering aansprakelijk zijn.

#### Aanbevelingen:

##### Alkylatie reactor:

Pilot- plant onderzoek naar het verouderings gedrag van de katalysator lijkt noodzakelijk teneinde hier een beter model voor te krijgen. Voor voortgang van deze studie kan worden aangenomen dat de reactor zoals in het vooronderzoek wordt beschreven na twee weken geregenereerd dient te worden, zodat twee reactoren in wisselbedrijf geïnstalleerd dienen te worden. Over aard en hoeveelheid afzetting op de katalysator is nog te weinig bekend om regeneratie gedetailleerd in deze studie op te nemen.

##### Transalkylatie reactor:

De veronderstelling dat een isotherm werkende transalkylatie reactor niet aan veroudering onderhevig zou zijn lijkt onjuist. Om zeker te zijn dat deze reactor zijn functie zal vervullen dient een voedingstemperatuur van  $\pm 220^{\circ}\text{C}$  aangenomen te worden.



### Hoofdstuk 1.3

#### Diverse scheidingsmethoden van het reactoreffluent

---

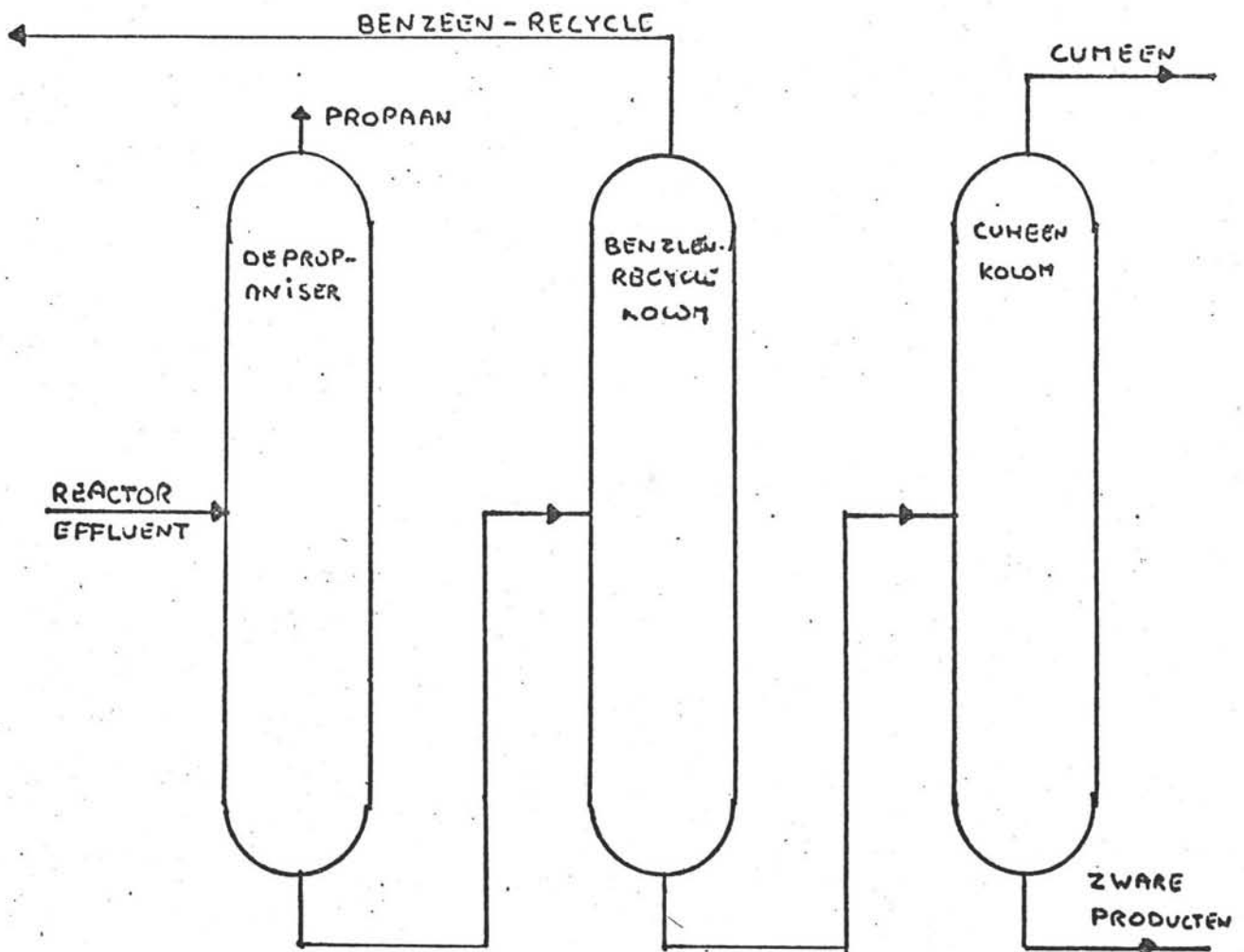
De methode van het scheiden van de diverse componenten in het reactoreffluent zijn onder te verdelen in:

A: Klassieke methode

B: Scheiding met een rectificier-flash: 1 met één benzeenkolom

2 met twee benzeenkolommen

Bij de klassieke scheidingstrein (zie figuur 3) gaan bij iedere kolom de componenten met het laagste kookpunt over de top. Nadelen hiervan zijn het zeer hoge energieverbruik en de hoge belasting van de depropanser en de benzeenkolom.



figuur 3

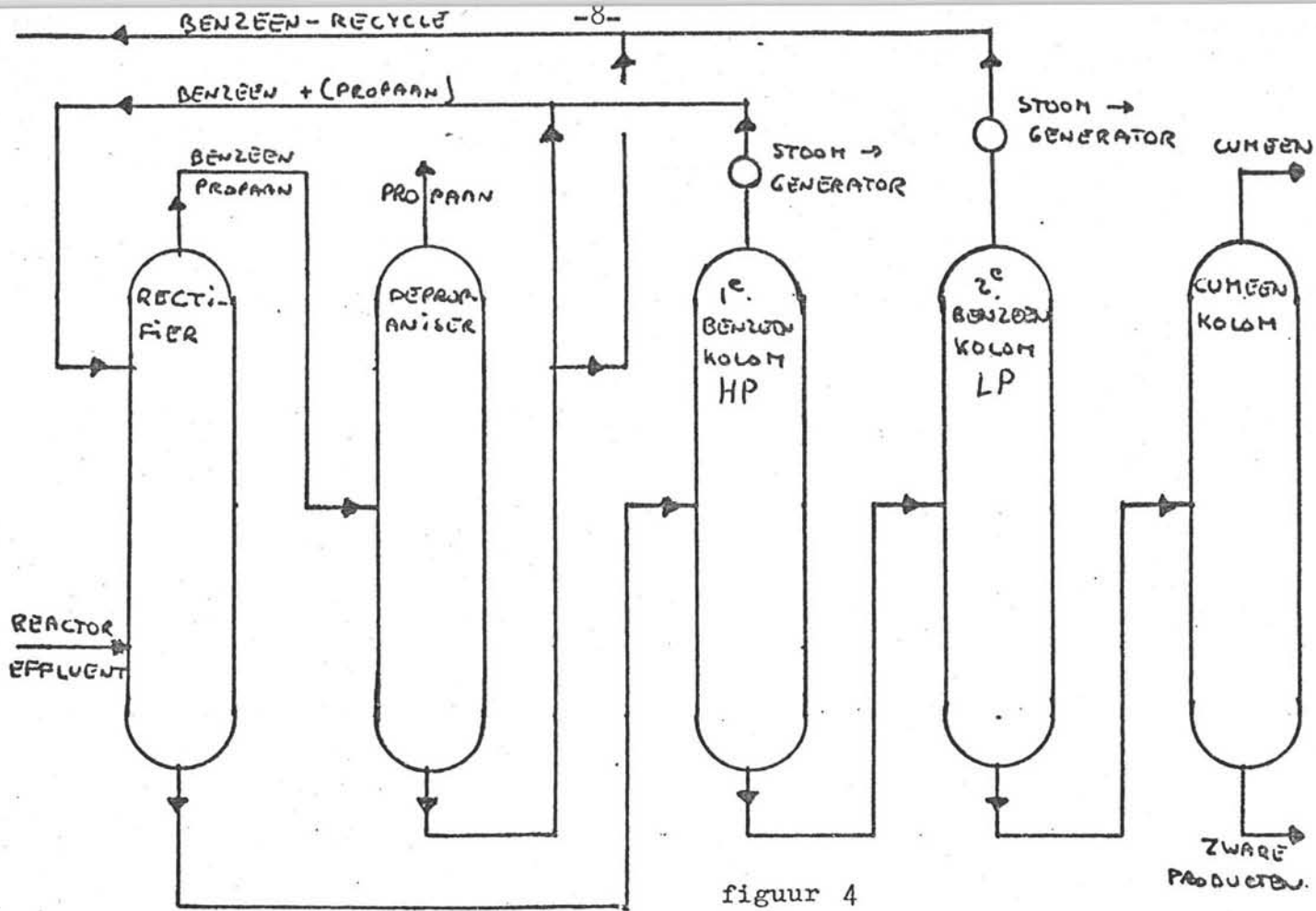
Omdat de benzeenrecycle niet vrij van propaan hoeft te zijn, bestaat de mogelijkheid de depropaniser en de benzeenkolom te ontlasten door middel van een rectificier-flash. Hierbij wordt het reactor-effluent door smoren gescheiden in een dampfase, bevattend benzeen en veel propaan, en een vloeistoffase, bevattend de rest van het effluent. In de patenten wordt voor de hoeveelheid benzeen in de dampfase een ruime marge aangehouden, namelijk van 10% tot 90% van de totale hoeveelheid benzeen. Er blijkt echter een voorkeur te zijn voor 50% tot 65% benzeen in dampfase.

Om de dampstroom cumeenvrij te krijgen wordt in de rectificier benzeen als reflux gebruikt. Hiervoor wordt óf benzeen uit de benzeenkolom óf benzeen uit het condensaat van de topdampstroom van de rectificier (U.S.P. 3437705) óf een mengsel van de bodemstroom uit de propaanabsorber met de topdampstroom uit de benzeenkolom (3520944) gebruikt. Bij het scheiden door middel van een rectificier-flash worden de benzeenkolom en de depropaniser kleiner van afmeting en dalen de energiekosten.

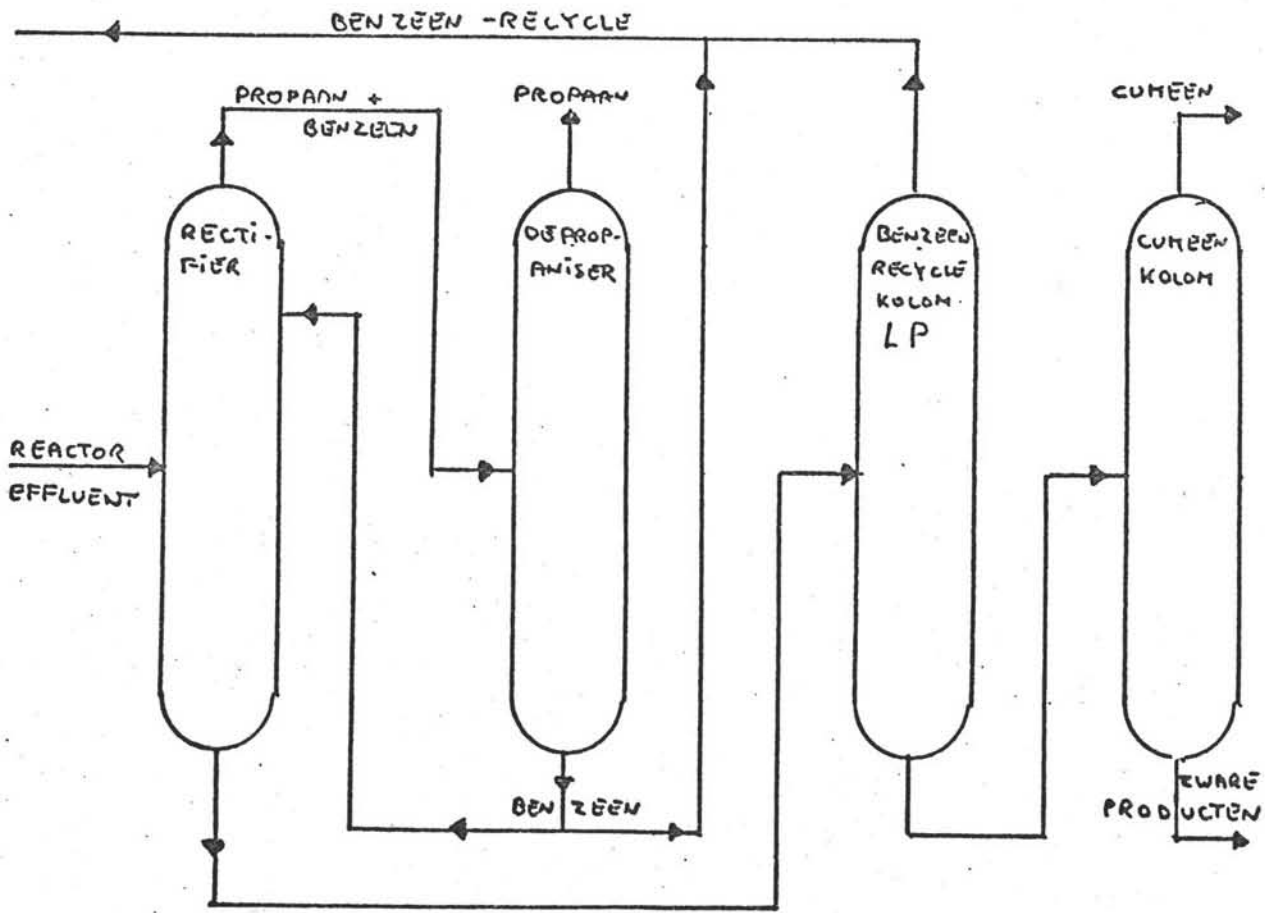
Het benzeen in de bodemstroom van de rectificier moet gescheiden worden van de zwaardere componenten. Dit kan met 1 of met 2 benzeenkolommen ( 1 hoge druk (HP) en 1 lage druk (LP)) gebeuren. De keuze wordt bepaald door de hoeveelheid propaan in de bodemstroom van de rectificier.

Twee benzeenkolommen worden toegepast in patent U.S.P. 4108914. (zie figuur 4). In dit patent bevat de bodemstroom van de rectificier veel propaan. Dit propaan verlaagt de toptemperatuur van de benzeenkolom zo, dat bij lage druk geen energierterugwinning door middel van bijvoorbeeld een stoomgenerator mogelijk is. Door nu de benzeenkolom te splitsen in een HP gedeelte (met als bodemspecificatie  $<1\%$ ) en een LP gedeelte, kan door de nu verkregen hogere toptemperaturen wel energie teruggewonnen worden.

Wanneer voor de rectificierbodemstroom de specificatie geldt van een propaangehalte  $<1\%$ , is slechts één benzeenkolom nodig die op lage druk kan worden bedreven en waarbij energierterugwinning mogelijk blijft (U.S.P. 3520944) (zie figuur 5 ).

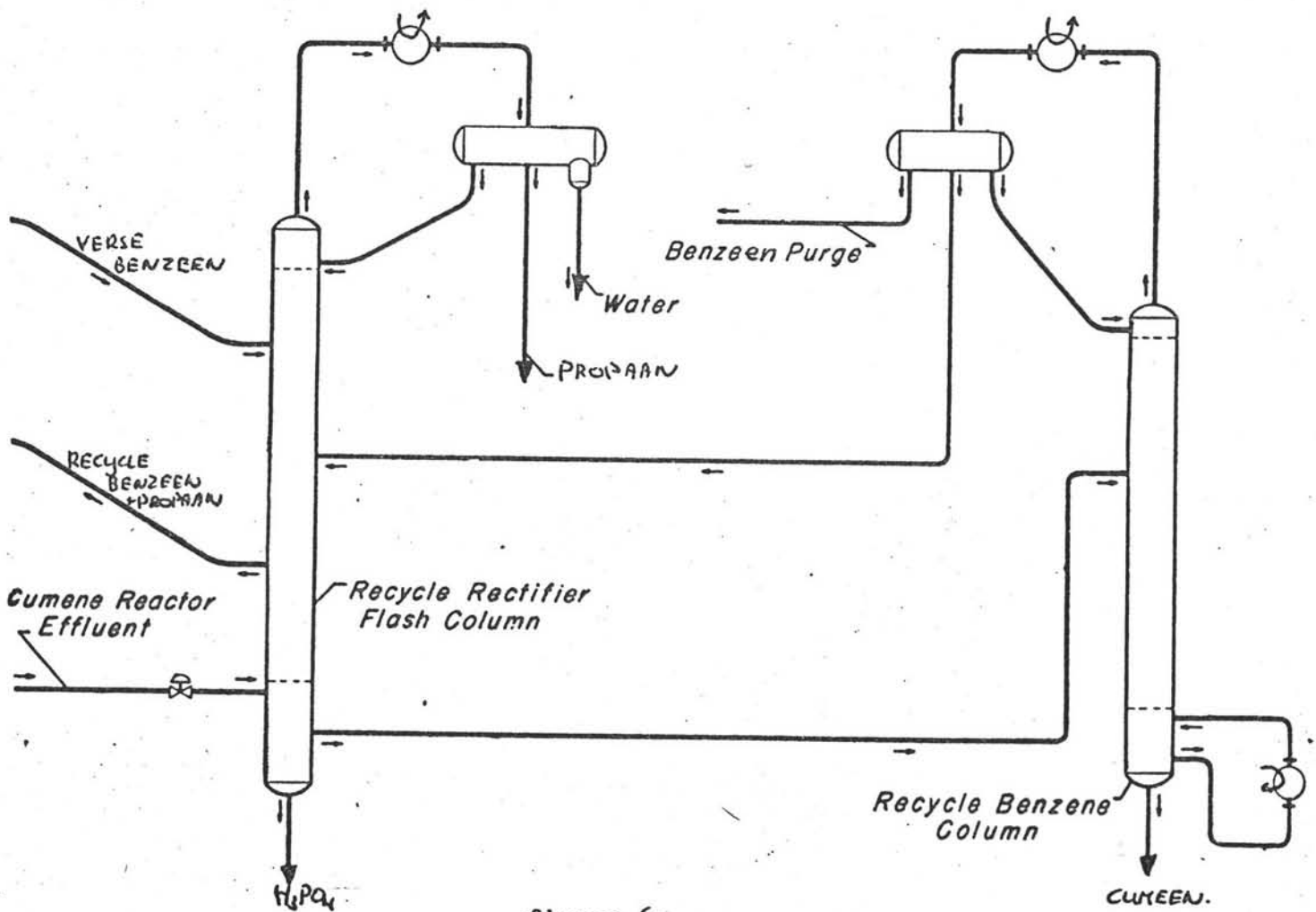


figuur 4



figuur 5

Uit het propaan-benzeen mengsel van de topstroom van de rectifier moet de te spuien hoeveelheid propaan uitgescheiden worden. De algemene methode hiertoe is het toepassen van een partiële condensor waarbij de niet gecondenseerde damp (bevattend, naast benzeen, die hoeveelheid propaan die gespuid moet worden) door een absorber gevoerd wordt om de propaan benzeenvrij te maken. Het condens uit de partiële condensor wordt gerecycled naar de reactor. Slechts één uitzondering is op deze algemene methode gevonden namelijk de propaankolom gecombineerd met de rectifier (figuur 6). Bijzonder aan deze uitvoering is tevens dat de verse benzeen in de rectifier gevoerd wordt. Dit is gedaan om het water, waarmee de benzeen verontreinigd is, te verwijderen. Volgens het patent zou bij deze uitvoering kapitaalkosten en energiekosten bespaard worden. Voor ons ontwerp is deze kolom niet geschikt vanwege de zeer geringe hoeveelheid te verwijderen propaan.



figuur 6

Geraadpleegde literatuur

- 1 Voorstudie G-opdracht, J v.d. Sluis en B. Weehuizen
- 2 U.S. 2787648 14-6-1954 Kellogg Company
- 3 U.S. 3385906 25-5-1965 Union Carbide
- 4 U.S. 3437705 02-03-1967 U.O.P.
- 5 U.S. 3499826 15-04-1968 U.O.P.
- 6 U.S. 3510534 06-06-1968 U.O.P.
- 7 U.S. 3518165 29-03-1968 U.O.P.
- 8 U.S. 3520944 01-06-1968 U.O.P.
- 9 N.L. 6908691 06-06-1969 U.O.P.
- 10 N.L. 6910381 07-07-1969 Shell
- 11 N.L. 7207064 25-05-1972 Union Carbide
- 12 U.S. 3813451 16-01-1973 Monsanto Company St. Louis
- 13 U.S. B366861 04-06-1973 Gulf, R&D
- 14 U.S. 3366790 04-06-1973 Gulf, R&D
- 15 U.S. 4008290 19-04-1976 U.O.P.
- 16 U.S. 4108914 27-04-1977 U.O.P.
- 17 N.L. 7700967 31-01-1977 U.O.P.
- 18 DDR. 139659 11-04-1978 VEB Leuna Werke
- 19 U.S. 3527823 04-05-1967 U.O.P.
- 20 U.S. 2818452 23-07-1967 U.O.P.
- 21 Alkylation of benzene with propylene over a crystalline alumina silicate, E.F. Harper e.a.  
Uit: Industrial and laboratory alkylations, A.C.S. Symposium series Washington D.C. 1977
- 22 P.B. Nenuto, Aromatic reactions over molecular sieve catalysts: A mechanistic review.  
Uit: Catalysis in org. synth. 1976  
Academic New York, Smith Gerard
- 23 D. Best - B. Wajciechowski, An identifying the primary and secondary products of the catalytic cracking of cumene  
Journal of Catalysis vol. 47 ( 1977 ) blz. 11-27
- 24 D. Walsh - L. Rollmann, Radiotracer experiments on carbon formation in zeolites  
Uit: Journal of Catalysis vol. 49 ( 1977 ) blz. 369 - 375

1

3,520,944

## SEPARATION PROCESS FOR AROMATIC ALKYLATION AND OLEFINIC OLIGOMERIZATION

Dennis J. Ward, Lombard, Ill., assignor to Universal Oil Products Company, Des Plaines, Ill., a corporation of Delaware

Filed July 1, 1968, Ser. No. 741,733

Int. Cl. C07c 3/54, 3/12

U.S. Cl. 260-671

14 Claims

### ABSTRACT OF THE DISCLOSURE

Separation process for a reaction zone effluent containing at least four components, such as an aromatic alkylation reaction zone effluent. The effluent is passed into a rectified flash column having associated therewith a partial condensing zone and an absorption zone, as well as a subsequent fractionation zone. The effluent is thereby separated into unreactive diluent, alkylatable aromatic compound, alkylated aromatic product, and heavy alkylated aromatic byproduct. The process is equally effective in the separation of the effluent from an oligomerization reaction zone. Specific application of the process is in the synthesis of ethylbenzene, cumene, heptene, propylene-trimer, and propylene-tetramer.

### FIELD OF INVENTION

The present invention relates to a separation process. It particularly relates to the separation of the effluent from an aromatic alkylation or an olefinic oligomerization reaction zone. Most particularly, the present invention relates to a method of separation which results in an improved process for alkylation of benzene with an ethylene-ethane mixture, for alkylation of benzene with a propylene in a propylene-propane mixture, for the oligomerization of propylene in a propylene-propane mixture, and for the co-oligomerization of propylene and butene in a reactive mixture containing propane and butane. (It is to be noted that oligomerization of olefin hydrocarbons is commonly referred to as "polymerization of olefins" in the petroleum refining industry.)

In each of the above mentioned reactions, there is produced a reaction zone effluent comprising the desired product, a diluent for return to the reaction zone, and a reactant for return to the reaction zone. Typically, the desired product may be useful chemicals including cumene, ethylbenzene, o-tertiarybutylphenol, propylene-trimer, propylene-tetramer, heptene, etc., the utility of which are well known to those skilled in the art. Thus, the present invention finds broad application in the separation of such effluent streams in a facile and economical manner.

### DESCRIPTION OF THE PRIOR ART

As indicated above, the present invention particularly relates to the recovery of isopropylbenzene, or cumene, from an alkylation reaction effluent. In the commercial manufacture of cumene it is the art to charge benzene and propylene into a reactor containing a plurality of solid phosphoric acid catalyst beds.

Because it is desired to minimize the dialkylation of benzene which produces di-isopropylbenzene by-product, it is the art to have a molar deficiency of propylene in

2

the reaction zone and normally this deficiency is provided by maintaining the ratio of benzene to propylene at about 8:1. The resulting alkylation effluent which leaves the reaction zone will therefore contain about seven moles of unreacted benzene per mole of product cumene, and the excess benzene must be separated from the effluent and recycled to the reaction zone in conjunction with the fresh benzene feed which is charged to the process.

The propylene reactant which is typically charged to the process will contain unreactive diluent comprising propane with traces of ethane and butane. When the propylene feed is derived from a pyrolysis plant, these diluents will normally be less than 10 mole percent, while a propylene feed derived from the gas recovery unit of a fluid catalytic cracking plant will often contain as much as 35 to 40 mole percent of unreactive diluents. In addition, to the unreactive propane diluent which is inherent in the propylene feed, it is typically the art to introduce additional propane diluent into the reaction zone to provide a thermal quench for the exothermic alkylation reaction in order that the catalyst temperature may be controlled at the desired level. This propane quench may be introduced into the reactor at elevated temperature with the propylene-propane fresh feed, or it may be introduced at elevated temperature or at ambient temperature into the reaction zone at loci between each of several catalyst beds. The alkylation effluent which leaves the typical reaction zone therefore contains a considerable amount of propane diluent.

This diluent must be separated from the effluent in order that a portion may be recycled to the reaction zone and in order that a quantity may be withdrawn from the process. The quantity withdrawn is equivalent to the quantity which is being introduced into the process in the propylene-propane feed, and it must be withdrawn from the process in order to avoid accumulation of unreactive diluents in the process unit. The quantity recycled will vary as required to maintain proper reaction temperature control. Typically, the amount of unreactive diluent required in the reaction zone will be in the range of from about five moles of diluent to one mole of olefin, to about one mole of diluent to two moles of olefin. In the synthesis of cumene the recycle diluent rate will preferably be set to control a mole ratio in the reaction zone of two moles of diluent propane to one mole of propylene.

It is the art in the manufacture of cumene to charge the alkylation effluent to a fractionation train comprising a depropanizer column, a benzene column, and a cumene column. The effluent enters the depropanizer wherein the propane diluent is removed overhead to provide the propane recycle stream for return to the reaction zone and a net propane product stream which is normally withdrawn to the fuel gas system or sent to product storage as liquefied petroleum gas (LPG). The bottoms liquid from the depropanizer passes into the benzene column which produces a benzene overhead stream. Part of the benzene produced provides the required recycle to the reaction zone and a second part is withdrawn from the process in order to avoid the accumulation of non-aromatic contaminants which enter the process as trace constituents in the benzene feed. The benzene column bottoms stream passes to a cumene column which produces an overhead comprising high purity cumene product and a bottoms of heavy alkylbenzene by-product,

3

comprising polyalkylated benzene such as diisopropylbenzene.

The other chemical products referred to hereinabove, are synthesized in much the same manner as set forth in the production of cumene, although of course, the reactants, operating conditions, catalysts, etc. will be different. Accordingly, these other synthesis reactions need not be discussed in detail herein, except to emphasize that in each case the reaction zone effluent will contain an unreactive normally vapor diluent, unreacted or partially-reacted reactant, desired reaction product, and heavy reaction by-product. It is the separation of this type of mixture to which the present invention is particularly directed.

The use of solid phosphoric acid catalyst for aromatic alkylation and olefinic oligomerization has been known for some time, and it has been well established that this catalyst is susceptible to deterioration of both a chemical and physical nature due to an alteration of its moisture content. The loss of moisture causes deterioration of the catalyst by powdering and caking, ultimately resulting in the build-up of a high pressure drop through the catalyst bed and subsequent heat exchange equipment. On the other hand, when excessive moisture is present in the feed to the reaction zone, the catalyst softens and tends to form sludge. The sludge also causes plugging of the catalyst bed and fouling of heat exchange equipment with a resulting increase in pressure drop.

The problem of proper hydration control on the catalyst is particularly prevalent in aromatic alkylation processing.

The aromatic hydrocarbons have a pronounced tendency to leach chemically combined water off of the catalyst particles, thereby changing the balance between chemically fixed phosphoric acid and free P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. This loss of moisture not only results in the physical and chemical deterioration of the catalyst as noted hereinabove, but it also produces a loss of catalyst activity resulting in an increase in operating temperature levels and an increase in by-product production.

It is, therefore, typical in the art of aromatic alkylation to inject a controlled amount of water into the combined reactor feed in order to maintain catalyst hydration at an optimum operating level. Typically, the water injection rate is maintained at a rate sufficient to maintain the combined reactor feed at a moisture content in the range of from about 100 p.p.m. to 500 p.p.m. of water. In the alkylation of benzene with propylene to produce cumene, it is preferred that the water injection rate be sufficient to maintain a moisture content in the combined reactor feed of from 200 to 250 p.p.m.

Since the combined feed to the aromatic alkylation reaction zone contains moisture and there is a tendency for the feed to leach a slight amount of phosphoric acid and moisture from the catalyst, the reactor effluent will normally contain a significant amount of water. This water must be removed from the alkylatable aromatic compound before it is recycled to the reaction zone in order that proper hydration control in the combined feed to the reactor may be maintained. This drying is accomplished in the typical prior art cumene process by depropanizing the reactor effluent under conditions sufficient to take the moisture overhead with the propane vapor. Since the fresh benzene, which is fed to the typical cumene processing unit will contain traces of water, it is normal in the art to charge the fresh benzene to the depropanizing fractionator for drying simultaneously with the reactor effluent. Such dehydration in the depropanizing column produces a bottoms fraction which is substantially dry. The recycle benzene which results therefrom, therefore, is returned to the reaction zone substantially free of water, thereby enabling the water injection rate in the reaction zone to be more simply set

4

and maintained without concern for any fluctuation of moisture content in the recycle aromatic streams.

While the problem of maintaining proper catalyst hydration is most pronounced in aromatic alkylation processing, it is well known by those skilled in the art that the problem also exists in olefinic oligomerization processing. The comments made hereinabove concerning water injection into the combined reactor feed and dehydration of the reactor effluent, therefore, apply with equal force to the olefinic oligomerization process. The noted exception is that the moisture content of the combined reactor feed must be maintained at a higher level in the oligomerization process. This necessity for a higher moisture level is due to the difference in reactor operating conditions between the aromatic alkylation and olefinic oligomerization processes.

#### SUMMARY OF THE INVENTION

It is an object of the present invention to provide a method for the separation of a process stream containing at least four components. It is a particular object of the present invention to provide a separation process for the recovery of alkylated aromatic compounds from the effluent of an alkylation reaction zone and for the recovery of oligomerized products from the effluent of an oligomerization reaction zone. It is a specific object of this invention to produce ethylbenzene, cumene, heptene, propylene-trimer, and propylene-tetramer in a more economical and facile manner.

These and other objectives will be readily ascertained from the following description and the attached drawing which is a simplified flow diagram setting forth one specific embodiment of the invention.

The present invention is particularly directed to aromatic alkylation and olefinic oligomerization wherein the olefin is in high concentration, therefore, requiring that only a slight amount of unreacted vapor diluent be removed from the process. In essence, the present invention removes the unreactive diluent gas from the reactor effluent and from the processing unit without the use of the prior art depropanizer fractionating column.

As noted hereinabove, the present invention has a preferred application in the separation of the reactor effluent resulting from the synthesis of cumene.

According to the practice of this invention, separation of the effluent into various components is accomplished by passing the reactor effluent to a rectified flash column operated under conditions sufficient to produce a flash vapor comprising propane and benzene having substantial freedom from product cumene. The liquid portion of the reactor effluent is withdrawn from the bottom of the rectified flash column and thereafter fractionated into benzene for recycle to the fractionation zone, cumene product, and heavy alkylated aromatic by-product by typical prior art fractionation methods.

The flashed vapor is removed from the top of the rectified flash column and passed to a partial condensing zone wherein a major portion of the benzene contained in the vapor is condensed and separated into a liquid phase. In addition the partial condensing zone is operated under conditions sufficient to condense a sufficient amount of propane vapor for return to the reaction zone at the desired rate in order to provide the necessary mol ratio between propylene and propane in the reaction zone.

A net propane vapor is removed from the partial condensing zone. This propane vapor is equivalent to the amount of propane or unreacted diluent which is introduced into the cumene processing unit in the propylene-propane feed. This vent propane stream is passed from the partial condensing zone to an absorber for recovery of the substantial amount of benzene vapor which is contained therein.

The lean absorber oil which is utilized in the absorber column is the heavy alkylbenzene by product comprising diisopropylbenzene which is separated in the typical

5

cumene fractionation column as the bottoms fraction. The resulting rich absorber oil is sent to the rectified flash column to provide at least a part of the reflux therein. The rich absorber oil comprising the recovered benzene and the heavy alkylbenzene then passes out of the bottom of the rectified flash column with the liquid portion of the reactor effluent. The heavy alkylbenzene absorber oil, therefore, passes through the fractionation zone for recovery and recirculation to the absorber column.

The moisture in the reactor effluent passes overhead with the vapor leaving the rectified flash column. The total vapor from the flash column passes into the partial condensing zone, and the moisture condenses therein, producing an aqueous phase which separates from the condensed hydrocarbon comprising benzene and propane. The liquid benzene and propane mixture which is recycled to the reaction zone, therefore, is saturated with water.

The recycle mixture of benzene and propane is dried by passing at least a portion thereof to a drying zone. While the drying of this stream could be accomplished by fractionation, such a drying procedure would operate to defeat the economy and facility of separation which is afforded by the inventive process through the elimination of the prior art depropanizer column. Consequently, it is one embodiment of the inventive process to provide for the drying of the recycle mixture of propane and benzene by passing at least a part of this recycle stream to a desiccant drying zone.

In accordance with the foregoing disclosure, therefore, a broad embodiment of this invention may be characterized as a process for separating a reaction zone effluent containing at least four components which comprises passing the effluent from a reaction zone to a rectified flash zone maintained under separation conditions; withdrawing from the rectified flash zone a first fraction comprising a first component and a first portion of a second component, and a second fraction comprising a second portion of second component, a third component and a fourth component; passing the first fraction into a partial condensing zone maintained under partial condensing conditions; withdrawing from the partial condensing zone a third fraction comprising first component vapor and second component vapor, and a fourth fraction comprising second component; contacting the third fraction in an absorption zone maintained under absorption conditions with a lean absorbent hereinafter specified; withdrawing from the absorption zone first component vapor substantially free from second component, and rich absorbent containing second component; passing the second fraction into a separation zone maintained under separation conditions; withdrawing from the separation zone a fifth fraction comprising second component, a sixth fraction comprising third component, and a seventh fraction comprising fourth component; passing a part of the seventh fraction to the absorption zone as the specified lean absorbent; and, recovering the sixth fraction.

A preferred embodiment of the present invention may be characterized by this separation process wherein the reaction zone comprises an alkylation reaction zone, the first component comprises an unreactive diluent, the second component comprises an alkylatable aromatic compound, the third component comprises a first alkylated aromatic compound, and the fourth component comprises a second alkylated aromatic compound having a molecular weight greater than the molecular weight of the first alkylated aromatic compound.

A further preferred embodiment of the present invention may be characterized by this separation process wherein the reaction zone comprises an oligomerization reaction zone, the first component comprises an unreactive diluent, the second component comprises partially-oligomerized product, the third component comprises oligomerized product, and the fourth component com-

6

prises oligomerized by-product having a molecular weight greater than the molecular weight of the oligomerized product.

In a more specific embodiment of the inventive process, as defined in the three broad components above, at least a part of the second component is returned to the reaction zone and at least a portion of the part returned is desiccant dried before entering the reaction zone.

A clear understanding of the present invention may now be readily obtained by referring to the accompanying drawing which sets forth a simplified flow for carrying out one specific example wherein the process of the present invention is practice.

#### DRAWING AND EXAMPLE

As previously noted, a particularly preferred embodiment of this invention comprises the inventive process wherein the alkylatable aromatic compound is benzene, the olefinic alkylating agent is propylene, the unreacted diluent is propane, and the desired mono-alkylated compound is high purity cumene. Referring now to the drawing, propylene reacts with benzene over a solid phosphoric acid catalyst in a reaction zone, not shown, under alkylation reaction conditions sufficient to produce cumene.

The resulting cumene reactor effluent enters the inventive separation process via line 1 at a rate of 3368.3 mols/hr., a temperature of 460° F., and at a pressure of 500 p.s.i.g. (As used herein, the term "mols per hour" refers to pound mols per hour.) The reactor effluent comprising propane, unreacted benzene, cumene product, and heavy alkylbenzene by-product (typically comprising diisopropylbenzene), passes through a back pressure control valve 2 and enters a rectified flash column 4 via line 3 wherein it is flashed at a pressure of 245 p.s.i.g. and at a flash temperature of 410° F. The effluent enters the rectified flash column 4 at a lower locus below suitable fractionation trays which provide a rectification zone within the column. The hot vapor portion of the flashed effluent passes up through the rectification zone and is processed in a manner which will be disclosed hereinafter.

The hot liquid portion of the effluent drops to the bottom of the rectified flash column 4 and is separated therein into two phases. An aqueous phase containing concentrated phosphoric acid is withdrawn via line 6 and is sent to a disposal system, not shown. This stream normally consists of about one gallon per day of aqueous concentrated phosphoric acid and comprises the typical phosphoric acid solution which is leached off of the catalyst in the alkylation reaction zone. The major portion of the bottoms liquid is a hydrocarbon phase comprising benzene and alkylated benzene compounds, and it is withdrawn from the bottom section of rectified flash column 4 via line 7 at a temperature of 390 F. and at a pressure of 245 p.s.i.g.

The hydrocarbon liquid withdrawn from the bottom of rectified flash column 4 passes through a pressure reduction valve, not shown, and enters recycle benzene column 8 at a temperature of 245° F. and a pressure of 17 p.s.i.g. This feed hydrocarbon stream enters column 8 at a rate of 1975.3 mols/hr. The recycle benzene column 8 is operated under conditions sufficient to separate benzene from the alkylated benzene products which were produced in the reaction zone. An overhead vapor comprising benzene and traces of propane is withdrawn via line 9 at a rate of 3470.4 mols/hr. The overhead vapor stream enters condenser 10 at a temperature of 225° F. and at a pressure of 15 p.s.i.g., wherein it is cooled to 100° F. before passing into receiver 12 via line 11.

The benzene liquid, which is accumulated in receiver 12 is separated into three portions. A first portion is withdrawn via line 13 at a rate of 1797.2 mols/hr. and is introduced into the top of recycle benzene column 8 as reflux. A second portion of liquid benzene is withdrawn via line 14 as a benzene purge stream and sent to a sub-



3,520,944

7

sequent recovery means, not shown, at a rate of 5.2 mols/hr. The withdrawal of benzene purge stream via line 14 is necessary in order to avoid the accumulation of unreactive hydrocarbon constituents which enter the alkylation process as trace contaminants of the fresh benzene feed. These contaminants must be withdrawn from the system in this manner to avoid their accumulation within the alkylation processing unit.

A third portion of the benzene liquid is withdrawn from receiver 12 via line 15 at a rate of 1668.0 mols/hr. This portion of benzene liquid is subsequently separated to provide a recycle benzene fraction for return to the alkylation reaction zone via line 44 at a rate of 1023.0 mols/hr. This recycle benzene stream will be discussed hereinafter. A second part of the liquid benzene in line 15 is passed to the rectified flash column 4 via line 15 at a rate of 645.0 mols/hr. in a manner which will be set forth hereinafter.

Recycle benzene column 8 is provided with a typical reboiler circuit as a heat input source at the bottom of the column. A portion of the liquid hydrocarbon which accumulates in the bottom of column 8 is withdrawn therefrom via line 16 at a temperature of 375° F. and is introduced into reboiler 17. A portion of the hydrocarbon is vaporized therein and the reboiled hydrocarbon stream is returned to column 8 via line 18 at a temperature of 375° F.

A net liquid hydrocarbon comprising alkylbenzene is withdrawn from recycle benzene column 8 via line 19 and is passed to cumene column 20 at a rate of 302.1 mols/hr., at a temperature of 375° F., and at a pressure of 8 p.s.i.g. Cumene column 20 is operated under conditions sufficient to separate high purity cumene product from heavier alkylbenzene by-products. A high purity cumene vapor is withdrawn from the top of column 20 via line 21 at a rate of 782.8 mols/hr. This vapor enters condenser 22 via line 21 at a temperature of 325° F., and a pressure of 5 p.s.i.g. wherein it is condensed and cooled to 280° F. before passing into receiver 24 via line 23. A portion of the condensed cumene liquid is withdrawn from receiver 24 via line 25 at a rate of 500.4 mols/hr. and is returned to the top of column 20 as reflux. A net cumene product is withdrawn from receiver 24 via line 26 at a rate of 282.4 mols/hr. and upon subsequent cooling, is sent to high purity cumene product storage facilities.

Cumene column 20 is provided with a typical reboiler circuit for provision of heat input within the column. A portion of the liquid hydrocarbon, which accumulates at the bottom of cumene column 20, is withdrawn therefrom via line 27 at a temperature of 440° F. This liquid is introduced into reboiler 28 wherein a portion is vaporized before returning to column 20 via line 29 at a temperature of 440° F.

A heavy alkylbenzene product is withdrawn from cumene column 20 via line 30 at a rate of 19.7 mols/hr. and at a temperature of 440° F. The heavy alkylbenzene stream comprises diisopropylbenzene and other heavy constituents. A net byproduct fraction is withdrawn from line 30 via line 31 at a rate of 9.7 mols/hr. This net heavy alkylbenzene by-product stream is subsequently cooled and sent to by-product storage, not shown. The remaining portion of the heavy alkylbenzene withdrawn from cumene column 20, is passed via line 30 at a rate of 10 mols/hr. to a heat exchanger means, not shown, wherein it is cooled from 440° F. to 100° F. before passing to absorber column 37 for further processing in a manner to be disclosed hereinafter.

Returning now to the operation of rectified flash column 4, as the effluent vapors pass up through the rectification zone within the column, they are contacted by refluxing liquid in order to provide that virtually no alkylated benzene compounds will leave the top of column 4 with the vapor. A final vapor is withdrawn from column 4 via line 5 at a rate of 2053.0 mols/hr. This vapor enters condenser 32 at a temperature of 385° F. and a pressure of

8

245 p.s.i.g. The vapor is partially condensed therein and cooled to 100° F. before passing into receiver 34 via line 33 at a pressure of 240 p.s.i.g. A hydrocarbon liquid fraction is withdrawn from receiver 34 via line 35 at a rate of 2043.0 mols/hr. and returned to the alkylation reaction zone in a manner which will be discussed hereinafter.

A vapor fraction is withdrawn from receiver 34 via line 36 at a rate of 10.0 mols/hr. and a temperature of 100° F. This vapor comprises propane and vaporized benzene hydrocarbon and is introduced into the bottom of absorber column 37 at a pressure of 125 p.s.i.g. The vapor passes up through column 37 wherein it is contacted by a lean absorbent liquid in order to remove substantially all benzene from the vapor phase. Lean absorbent liquid comprising heavy alkylbenzene, which was withdrawn from cumene column 20, is introduced into the top of absorber column 37 via line 30 at a rate of 10.0 mols/hr. and at a temperature of 100° F. A net propane vapor is withdrawn from the top of absorber 37 via line 38 at a rate of 5.0 mols/hr., and at a temperature of 100° F. This net gas comprises propane and other normally vapor hydrocarbons and has substantial freedom from benzene vapor. The net gas is passed into a recovery system at a pressure of 100 p.s.i.g., and it may be sent to LPG recovery or to a fuel gas header.

A rich absorber oil is withdrawn from the bottom of absorber column 37 via line 39 at a rate of 15.0 mols/hr. and a temperature of 115° F. This rich absorber oil comprises heavy alkylbenzene absorbent (predominantly diisopropylbenzene) absorbed benzene liquid, and absorbed propane vapor. The rich absorbent enters line 15 wherein it is combined with the recycle benzene which was noted hereinabove. The 645.0 mols/hr. recycle benzene combined with 15.0 mols/hr. of rich absorbent flows in line 15 at a rate of 660.0 mols/hr. and is introduced into the top of rectified flash column 4 via line 15 as reflux.

The liquid which accumulates in receiver 34 is separated therein into a hydrocarbon phase and an aqueous phase. The aqueous phase is derived from moisture which was injected into the aromatic alkylation reaction zone in order to maintain proper catalyst hydration. The aqueous phase settles to the bottom of receiver 34 and is withdrawn via line 46 and sent to a disposal system, not shown. The hydrocarbon phase within receiver 34 comprises benzene and propane and is saturated with moisture. The hydrocarbon is withdrawn from receiver 34 via line 35 for return to the reaction zone in order to provide a portion of the necessary recycle benzene and a portion of the necessary propane diluent.

Because of its saturation with moisture, the hydrocarbon in line 35 is too wet to be introduced directly into the alkylation reaction zone. Consequently, provision must be made for drying this stream. In addition, the benzene feed which must be fed to the reaction zone contains traces of moisture which must be removed therefrom. In the prior art processing systems, the drying is provided in the prior art depropanizer column. The benzene, both fresh and recycle, is a bottoms product of the depropanizer column and, therefore, is substantially free of moisture. In the inventive process, however, it will be seen that the recycle stream contained in line 35 has not been stripped of water in the manner which is normally provided by the typical prior art depropanizer column.

Consequently, the recycle hydrocarbon comprising benzene and propane which passes in line 35 at a rate of 2043.0 mols/hr. must be combined with the fresh benzene feed for dehydration. The fresh benzene feed is introduced into line 35 via line 40 at a rate of 297.0 mols/hr. to produce a combined wet hydrocarbon stream comprising 2340.0 mols/hr. of benzene and propane. The wet hydrocarbon then is passed, at least in part, to a desiccant drying system 41. Desiccant drying system 41 may be provided with any suitable desiccant such as silica gel, activated alumina, molecular sieves, etc., and it may com-

prise any of many well known prior art processing systems.

A resulting dry hydrocarbon stream is withdrawn from desiccant drying system 41 via line 42 at a rate of 2340.0 mols./hr. This hydrocarbon stream has substantial freedom from moisture. The propylene-propane feed for the alkylation process is introduced into line 42 via line 43 at a rate of 309.6 mols./hr. The propylene feed stream contains 5.0 mols./hr. of diluent vapor comprising propane, and this stream has substantial freedom from moisture. In addition, a recycle benzene fraction is introduced via line 44 into line 42. The recycle benzene fraction was produced as an overhead product from recycle benzene column 8 as previously noted hereinabove, and this stream is also substantially dry and normally will not be processed through the desiccant drying system 41.

As is well known by those skilled in the art, the combined reactor feed which is passed to the alkylation reaction zone will typically contain from 200 to 250 p.p.m. of water. Consequently, water is injected into line 42 via line 45 at a rate sufficient to provide that from 200 to 250 p.p.m. of water will be contained in the combined reactor feed. The final wet hydrocarbon mixture is passed to the alkylation reaction zone, not shown, at a rate of 3672.6 mols./hr. via line 42. The combined reactor feed comprises propane, propylene, and benzene and it contains from 200 to 250 p.p.m. of water. The combined reactor feed is passed over a solid phosphoric acid catalyst in the reaction zone to produce the cumene reactor effluent, which enters the inventive process via line 1 in the manner set forth hereinabove.

PREFERRED EMBODIMENTS

Several important advantages of the inventive process may be readily ascertained from the foregoing process description.

The first advantage which will be readily seen is that the depropanizer column of the typical prior art process is eliminated by utilization of the rectified flash column 4, the partial condensing zone comprising condenser 32 and receiver 34, and the absorber column 37. Whereas, the total reactor effluent would be charged to the depropanizer under the practices of the prior art and would be fractionated therein, in the present invention, about one-third of the benzene and all of the alkylbenzene of the effluent is passed directly to the recycle benzene column via line 5 without prior distillation. The rectified flash column 4 therefore is a much shorter column having a significantly smaller diameter than the prior art depropanizer column. In addition, since the propane which is recycled to the reaction zone from receiver 34 is admixed with benzene recycle, it will be seen that it is not produced as a high purity depropanizer overhead fraction. Therefore, the partial condensing system comprising condenser 32 and receiver 34 can be significantly reduced in size over the condensing system utilized in the prior art depropanizer column since the high reflux of the depropanizer column has been eliminated. In addition, it will be seen that by utilizing the sensible heat of the reactor effluent, the reboiler system of the prior art depropanizer column has been eliminated. Although an absorber column 37 has been added to the separation process, this column is an extremely small piece of equipment since only a very small amount of propane vapor must be contacted with lean absorbent. The net result is that the present invention can yield a considerable saving in capital cost over the prior art distillation systems containing a depropanizer column and this saving is particularly pronounced in large size processing units.

There is also a reduction of operating cost for the cumene plant due to the reaction and elimination of utilities which are required at the typical prior art depropanizer column. Since the sensible heat of the reactor effluent provides the energy required within the rectified flash column 4 and the present invention has eliminated

the reboiler system of the prior art depropanizer column, the heat required heretofore to reboil the depropanizer bottoms liquid has been eliminated. In addition, there is a savings in the cost of cooling within the partial condenser 34 in comparison to the cooling which is required in the overhead condenser of the prior art depropanizer column. This saving in cooling cost occurs because the recycle propane is withdrawn from receiver 34 in admixture with recycle benzene and it is not produced as a pure overhead product from the depropanizer column. If the propane recycle were a pure overhead product from the prior art depropanizer column, it would require that it be benzene free since the net propane vapor produced simultaneously from the overhead system of the depropanizer column must be benzene free for use as fuel gas or LPG. The propane recycle may be allowed to contain considerable amounts of benzene, however, since it is also necessary to recycle benzene to the alkylation reactor. Since the recycle propane is an overhead product of the prior art depropanizer column, it is forced to meet the purity specification of the net product propane, thus adding reflux and condensing utility expense with no beneficial result to the process. The present invention eliminates this wasteful utility cost.

There are similar savings in the capital cost and utility expenses to be realized at the recycle benzene column. In the present invention, about two-thirds of the benzene recycle is returned to the alkylation reactor from receiver 34 and only about one-third of the benzene recycle is charged to the recycle benzene column 8 via line 6. This results in a reduced loading at the recycle benzene column, for not only is the feed reduced but the amount of reflux is reduced accordingly. Thus, the column diameter, overhead condensing system, reboiler system, and other auxiliary equipment may be significantly reduced in size due to the reduced column loading. Not only is capital cost reduced for this equipment but utility expense for operating the benzene column is also reduced.

Other advantages in addition to those set forth hereinabove, will be apparent to those skilled in the art.

While the embodiment set forth has been specific to the manufacture of cumene by the inventive process, it must be realized that the present invention is also applicable to the manufacture of other alkylated aromatic hydrocarbons such as ethylbenzene. The inventive process may also be found to be effective in the separation of the effluent from the synthesis of other alkylated aromatic compounds, such as alkylphenols, in the presence of an unreactive normally vapor diluent.

It will be noted that the rectified flash zone was maintained at 410° F. and 245 p.s.i.g. in the example given but that these conditions are specific to the example. The conditions of reflux rate, temperature, and pressure may be adjusted to give the desired separation between liquid and vapor in the effluent. Preferably, these conditions will provide that about half to two-thirds of the benzene in the reactor effluent will flash into the vapor phase, and that about half to one-third will remain in the liquid phase. However, the liquid-vapor split may be shifted up or down as desired by choice of the operating conditions, provided that substantially all of the unreactive propane diluent is in the vapor phase and that substantially all of the alkylated benzene remains in the liquid phase. Thus, it is within the scope of the present invention that the rectified flash vapor in line 5 will contain substantially all of the unreactive propane vapor diluent and that it may contain from about 10% to about 90% of the unreacted benzene, while the flash liquid in line 7 may correspondingly contain from about 90% to about 10% of the benzene and substantially all of the alkylated benzene.

The primary control of the separation of the effluent into liquid and vapor is the amount of pressure drop to which the effluent is subjected upon leaving the reaction zone and entering the flash zone comprising recti-

11

fied flash column 4. As noted above, it is preferable that the pressure drop, or flashing, should provide that about half to two-thirds of the benzene is in the vapor phase and half to one-third is in the liquid phase. Although the alkylation reaction may occur at pressures in excess of 1000 p.s.i.g., little or no flashing of vapor would occur at such pressure, and since the cost of fabricating the vessel for the flash zone would be excessive at such a pressure level, it is advantageous to keep the pressure level at about 500 p.s.i.g. or below.

Since the rectified vapor leaving rectified flash column 4 must enter the partial condensing zone in order to provide the liquid recycle and the net vapor which is subsequently passed to the absorber column, it is important not to operate the rectified flash zone and partial condensing zone at a pressure which is below the pressure of the subsequent absorber column 37. Thus, while the rectified flash column 4 and receiver 34 could be maintained at a pressure in the range of from about 50 pounds to 200 pounds, this pressure level could conceivably be below the pressure of the absorber column 37 thus requiring that the vapor from the partial condensing zone be pumped into the absorber column. Consequently, the rectified flash column and partial condensing zone should at all times be maintained at a pressure above the pressure maintained in absorber column 37.

In addition, it is preferable that the pressure not only be sufficiently high to transfer the vapor into the absorber column 37 without mechanical assistance, but it is also preferable that the pressure be maintained as high as possible in order to minimize the utility expense required to pump the liquid recycle of line 35 into the high pressure reaction zone. Thus, it is preferable that rectified flash column 4 be maintained at a pressure of from about 200 p.s.i.g. to 500 p.s.i.g. and more specifically that the pressure be maintained at from 200 p.s.i.g. to 300 p.s.i.g. when applied to cumene production.

As noted hereinabove, the pressure within the partial condensing zone comprising condenser 32 and receiver 34 should be sufficient to allow the net uncondensed vapor to pass into the absorber without compression. In addition, the temperature and pressure within the partial condensing zone should be established at a level which is sufficient to provide that a minimum amount of benzene vapor will be contained in the total vapor composition passing into absorber 37. Since the partial condensing zone is in direct and open communication with the rectified flash column 4, the pressure within this zone will typically be at the same pressure level as the pressure within rectified flash column 4. Thus, the pressure will normally be from 200 p.s.i.g. to 500 p.s.i.g. and preferably, this pressure will be from 200 p.s.i.g. to 300 p.s.i.g. on a cumene processing operation.

The temperature within the partial condensing zone will preferably be as cool as possible in order to condense the maximum amount of benzene vapor, and in order to condense substantially all of the propane which is necessary for recycle to the reactor. Typically, this temperature will be in the range of 60° F. to 100° F. and normally this temperature will be in the range of from 80° F. to 100° F.

The operating conditions of temperature, pressure, and lean absorbent flow rate which were indicated for absorber 37 are specific to the example given. Normally, it is desired to maintain the temperature as cool as possible in order to achieve minimum absorption of the benzene vapor into the lean absorbent comprising heavy alkylbenzene. Typically, the temperature will be in the range of from 60° F. to 150° F. and normally, absorber 37 will be maintained at a pressure of 100 p.s.i.g. or greater in order to maximize absorption efficiency. Those skilled in the art can readily establish necessary operating conditions within absorber 37 for any specific application of the inventive process.

It will be noted that the fractionation section of the example comprises a recycle benzene column and a

12

cumene column. The operating conditions within these fractionation columns are specific for the process set forth in the example and the operating conditions which may be necessary for any other reactor effluent composition will be readily ascertainable by those skilled in the art. It is not, therefore, necessary within the description of this invention to discuss broad operating ranges which are required for such fractionation columns.

The conditions of temperature and pressure within the desiccant drying zone of the present inventive process also need not be defined with great detail. Any pressure sufficient to maintain the mixture of benzene and propane in the liquid phase will be sufficient. Although desiccant drying could be undertaken in the vapor phase, the necessary equipment would be greatly increased in size, and, therefore, it is preferable that the drying be done in the liquid phase for economic considerations. Typical temperatures which will be required within the desiccant drying zone will be from 60° F. to 150° F., and normally the desiccant drying zone will operate in the range of from 80° F. to 100° F. The desiccant drying system may comprise any well known prior art processing flow and may employ any normally solid desiccant. Since desiccant drying systems are well known by those skilled in the art, it is not necessary to further describe this segment of the inventive process.

The specific operating conditions which may be required within the inventive separation process for any specific reactor effluent composition, are readily ascertainable by those skilled in the art utilizing the teachings which have been presented in the paragraphs hereinabove.

It should be noted that in the example set forth, a solid phosphoric acid catalyst was used in the reaction zone for alkylation of the aromatic hydrocarbon. Since aromatic hydrocarbons leach water and phosphoric acid from the catalyst, provision must be made for removal of concentrated phosphoric acid as indicated via line 6. Where other catalyst systems are used in the inventive process, such provision for acid removal from the bottom of rectified flash column 4 may not be necessary.

It should also be noted that in the example set forth, the rich absorbent was sent to the rectified flash column 4 via lines 39 and 15, but it should be realized that the inventive process is not so limited. Thus, it is within the scope of the present invention to send the rich absorbent to recycle benzene column 8 for separation of the recovered benzene from the heavy alkylbenzene absorbent. It is preferred, however, to send the rich absorbent to the rectified flash column 4, in order to minimize the presence of propane in the recycle benzene column, and thereby keep the operating pressure at a minimum therein.

It will be readily seen that the inventive process, as set forth in the drawing and example above, wherein cumene is recovered from an aromatic alkylation reactor effluent, is equally applicable to the separation of an effluent from an oligomerization reactor. Those skilled in the art will perceive that partially oligomerized product will be returned to the reaction zone via line 35 and via line 44 for further reaction with fresh feed olefin to produce the desired fully oligomerized product. In addition, the unreactive diluent which is necessary for the maintenance of the mole ratio of unreactive diluent to olefin, and which is necessary to provide the thermal quench in the reaction zone, will be recovered in admixture with partially oligomerized product and returned to the reaction zone via line 35. Those skilled in the art will also recognize that partially oligomerized product will be recovered from the vented diluent gas in absorber 37 by utilizing heavy oligomerized by product as the lean absorbent introduced via line 30. The benefits which accrue to the cumene process by utilization of the inventive separation process will, therefore, be equally realized when applying the present invention to the synthesis of commercial heptene fractions, propylene-trimer and propylene-tetramer.

From the foregoing discussion, it may now be summa-

13

alized that a particularly preferred embodiment of the present invention is to process for recovery of alkylated aromatic compounds which comprises: passing an alkylation effluent, comprising unreactive diluent, alkylatable aromatic compound, first alkylated aromatic compound, and second alkylated aromatic compound having a molecular weight greater than the molecular weight of the first alkylated aromatic compound, from an alkylation reaction zone into a rectified flash zone maintained at a pressure in the range of from about 200 p.s.i.g. to about 500 p.s.i.g. and at a temperature in the range of from about 250° F. to about 500° F.; withdrawing from the rectified flash zone a first fraction comprising diluent and a first part of the alkylatable aromatic compound, and withdrawing therefrom a second fraction comprising a second part of the alkylatable aromatic compound, first alkylated aromatic compound, and second alkylated aromatic compound; passing the first fraction into a partial condensing zone maintained at a pressure in the range of from about 200 p.s.i.g. to about 500 p.s.i.g. and at a temperature in the range of from about 250° F. to about 500° F.; withdrawing from the partial condensing zone a third fraction comprising diluent vapor and alkylatable aromatic compound vapor, and a fourth fraction comprising alkylatable aromatic compound liquid; contacting the third fraction in an absorption zone maintained under absorption conditions with a lean absorbent hereinafter specified; withdrawing from the absorption zone, diluent vapor substantially free from alkylatable aromatic compound; passing the second fraction into a separation zone maintained under separation conditions; withdrawing from the separation zone a fifth fraction comprising alkylatable aromatic compound, a sixth fraction comprising first alkylated aromatic compound, and a seventh fraction comprising second alkylated aromatic compound; passing a part of the seventh fraction to the absorption zone as the specified lean absorbent; and recovering the sixth fraction.

The invention claimed:

1. Process for separating a reaction zone effluent containing at least four components which comprises:

- (a) passing said effluent from a reaction zone to a rectified flash zone maintained under separation conditions;
- (b) withdrawing from said rectified flash zone a first fraction comprising a first component and a first portion of a second component, and withdrawing therefrom a second fraction comprising a second portion of said component, a third component and a fourth component;
- (c) passing said first fraction into a partial condensing zone maintained under partial condensing conditions;
- (d) withdrawing from said partial condensing zone a third fraction comprising first component vapor and second component vapor, and a fourth fraction comprising second component;
- (e) contacting said third fraction in an absorption zone maintained under absorption conditions with a lean absorbent hereinafter specified;
- (f) withdrawing from said absorption zone first component vapor substantially free from second component, and rich absorbent containing second component;
- (g) passing said second fraction into a separation zone maintained under separation conditions;
- (h) withdrawing from said separation zone a fifth fraction comprising second component, a sixth fraction comprising third component, and a seventh fraction comprising fourth component;
- (i) passing a part of said seventh fraction to said absorption zone as said specified lean absorbent; and,
- (j) recovering said sixth fraction.

2. Process of claim 1 wherein said rich absorbent is passed into said rectified flash zone.

3. Process of claim 1 wherein said rich absorbent is passed into said separation zone.

14

4. Process of claim 1 wherein at least a part of said second component is passed into said reaction zone by the recycle of one of the group consisting of at least a part of said fourth fraction, at least a part of said fifth fraction, and a mixture comprising at least a part of said fourth fraction and at least a part of said fifth fraction.

5. Process of claim 4 wherein at least a portion of said part of second component is desiccant dried before entering the reaction zone.

6. Process of claim 1 wherein said reaction zone comprises an alkylation reaction zone, said first component comprises an unreactive diluent, said second component comprises an alkylatable aromatic compound, said third component comprises a first alkylated aromatic compound, said fourth component comprises a second alkylated aromatic compound having a molecular weight greater than the molecular weight of said first alkylated aromatic compound.

7. Process of claim 1 wherein said reaction zone comprises an oligomerization reaction zone, said first component comprises an unreactive diluent, said second component comprises partially-oligomerized product, said third component comprises oligomerized product, and said fourth component comprises oligomerized by-product having a molecular weight greater than the molecular weight of said oligomerized product.

8. Process for recovery of alkylated aromatic compounds which comprises:

- (a) passing an alkylation effluent, comprising unreactive diluent, alkylatable aromatic compound, first alkylated aromatic compound, and second alkylated aromatic compound having a molecular weight greater than the molecular weight of said first alkylated aromatic compound, from an alkylation reaction zone into a rectified flash zone maintained at a pressure in the range of from about 200 p.s.i.g. to about 500 p.s.i.g. and at a temperature in the range of from about 250° F. to about 500° F.;
- (b) withdrawing from said rectified flash zone a first fraction comprising diluent and a first part of said alkylatable aromatic compound, and withdrawing therefrom a second fraction comprising a second part of said alkylatable aromatic compound, first alkylated aromatic compound, and second alkylated aromatic compound;
- (c) passing said first fraction into a partial condensing zone maintained at a pressure in the range of from about 200 p.s.i.g. to about 500 p.s.i.g. and at a temperature sufficient to condense a portion of said first part of alkylatable aromatic compound;
- (d) withdrawing from said partial condensing zone a third fraction comprising diluent vapor and alkylatable aromatic compound vapor, and a fourth fraction comprising alkylatable aromatic compound liquid;
- (e) contacting said third fraction in an absorption zone maintained under absorption conditions with a lean absorbent hereinafter specified;
- (f) withdrawing from said absorption zone diluent vapor substantially free from alkylatable aromatic compound, and rich absorbent containing alkylatable aromatic compound;
- (g) passing said second fraction into a separation zone maintained under separation conditions;
- (h) withdrawing from said separation zone a fifth fraction comprising alkylatable aromatic compound, a sixth fraction comprising first alkylated aromatic compound, and a seventh fraction comprising second alkylated aromatic compound;
- (i) passing a part of said seventh fraction to said absorption zone as said specified lean absorbent; and,
- (j) recovering said sixth fraction.

9. Process of claim 8 wherein said rich absorbent is passed into said rectified flash zone.

15

10. Process of claim 8 wherein said rich absorbent is passed into said separation zone.

11. Process of claim 8 wherein said alkylatable aromatic compound comprises benzene, said diluent comprises ethane, and said alkylated aromatic compound comprises ethylbenzene.

12. Process of claim 8 wherein said alkylatable aromatic compound comprises benzene, said diluent comprises propane, and said alkylated aromatic compound comprises cumene.

13. Process of claim 8 wherein at least a part of said alkylatable aromatic compound is passed into said reaction zone by the recycle of one of the group consisting of at least a part of said fourth fraction, at least a part of said fifth fraction, and a mixture comprising at least a part of said fourth fraction and at least a part of said fifth fraction.

14. Process of claim 13 wherein at least a portion of

16

said part of alkylatable aromatic compound is desiccant dried before entering the reaction zone.

References Cited

UNITED STATES PATENTS

3,437,705	4/1969	Jones	260--671
3,437,706	4/1969	Gantt et al.	260--671
3,437,707	4/1969	Sulzbach	260--671
3,437,708	4/1969	Gantt	260--671

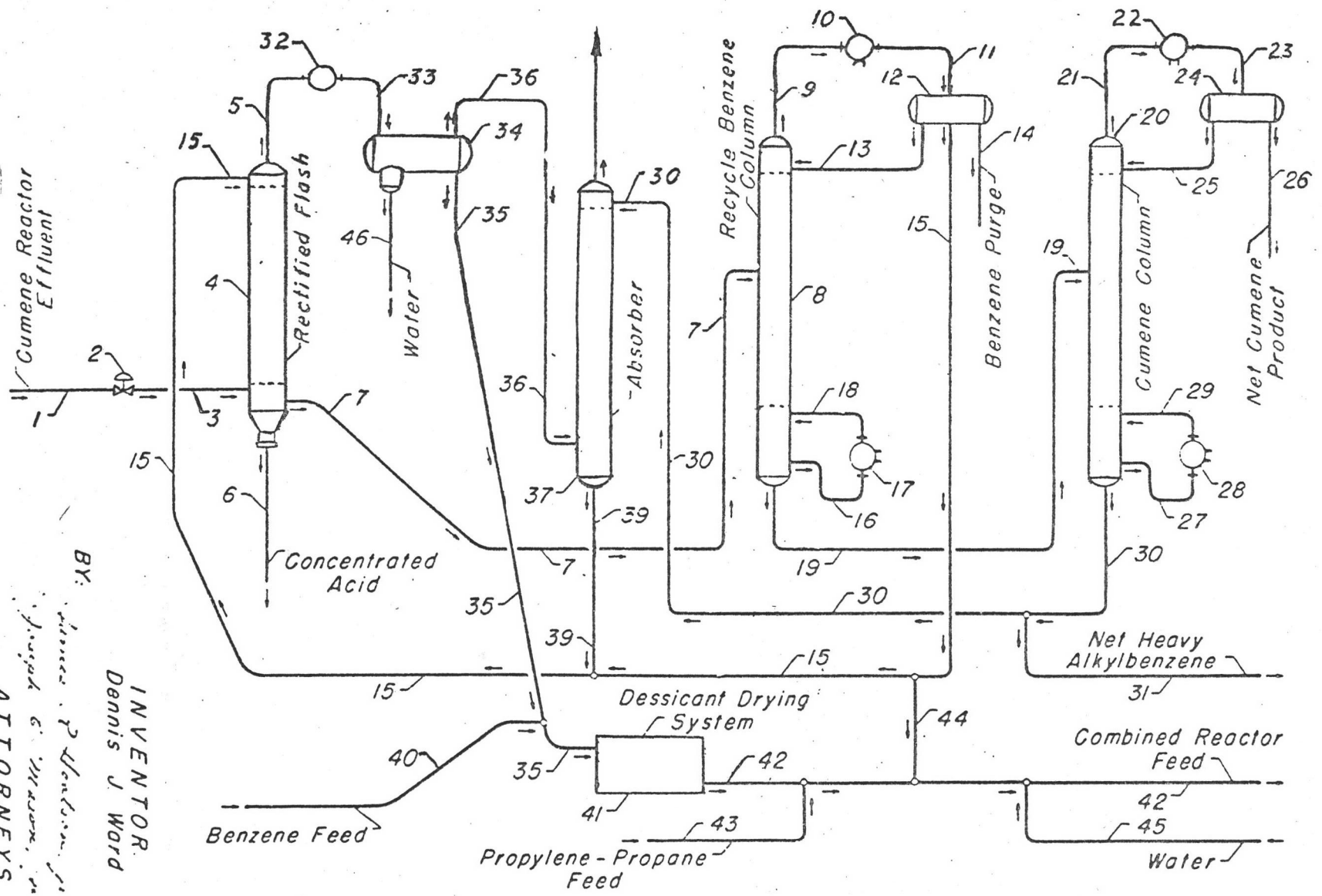
DELBERT E. GANTZ, Primary Examiner

C. R. DAVIS, Assistant Examiner

U.S. Cl. X.R.

260--674; 683.15

July 21, 1970  
 D. J. WARD  
 SEPARATION PROCESS FOR AROMATIC ALKYLATION  
 AND OLEFINIC OLIGOMERIZATION  
 Filed July 21, 1968  
 3,520,944



BY: *Dennis J. Ward*  
 INVENTOR  
 Dennis J. Ward  
 BY: *Joseph G. Mason*  
 ATTORNEYS

2. FYSISCH GEGEVENS

## 2. Fysische gegevens

### 2.1 ENTHALPIE GEGEVENS EN BEREKENING VAN H-T DIAGRAMMEN

#### 2.1.1 Inleiding:

Van benzeen, propaan, en propeen zijn in de literatuur H-T diagrammen beschikbaar. Voor het gemak zijn de gevonden diagrammen in S.I. eenheden omgezet. Van cumeen, diisopropyl benzeen en zware component moesten echter de H-T diagrammen apart berekend worden, omdat deze nergens in de literatuur gevonden zijn.

#### 2.1.2 Berekening H-T diagram van cumeen.

In "Physical Properties of Hydrocarbons"\* zijn de soortelijke warmten van vloeistof en de verdampingswarmten van cumeen bij verschillende temperaturen grafisch weergegeven (Fig: 1 en 2). Door de vergelijking  $dH=C_p dT$  voor kleine temperatuur intervallen op te lossen is de verzadigde vloeistoflijn in het H-T diagram bepaald. Door hierbij de verdampingswarmten op te tellen kan de verzadigde damplijn bepaald worden (Fig:3 ).

#### 2.1.3 Berekening H-T diagrammen van diiso en zware component.

Constructie van de H-T diagrammen van diisopropylbenzeen en zware component zijn m.b.v. formules uit Perry\* bepaald. Berekenings methode is als volgt;

(a) Berekening van de soortelijkwarmte van de vloeistoffase bij 20°C m.b.v. Johnson Huang methode. Hierbij wordt gemiddeld een fout van 5% gemaakt en maximaal een van 16%.

(b) Berekening van de soortelijkwarmte van de vloeistoffase bij verschillende temperaturen m.b.v. Chow en Bright. Gebruikte formules zijn;

$$(i) \omega = 0,1745 - 0,0838 Tr ; Tr = \frac{T}{T_c}$$

waarin:  $\omega$  = Watson, vloeistoffase expansie factor.

Tr = gereduceerde temperatuur.

T = temperatuur vloeistof in °K.

Tc = kritische temperatuur in °K.

\* zie literatuur



$$(ii) \text{ Cp}_2 = \text{Cp}_1 \left( \frac{w_1}{w_2} \right)^{2,8}$$

waarin:  $\text{Cp}_1, \text{Cp}_2$  = soortelijkwarmte van vloeistoffase  
bij respectievelijk  $T_1$  en  $T_2$ .

Voor  $\text{Tr} \leq 0,65$  wordt gemiddeld een fout van 4% gemaakt.

Hierna de vergelijking  $dH = \text{Cp}dT$  voor kleine temperatuur intervallen oplossen om de verzadigde vloeistoflijn te bepalen.

(c) Berekening van de verdampingswarmte bij het kookpunt m.b.v. Chen;

$$\text{Lv}_b = \frac{\text{T}_b(7,9\text{T}_{br} - 7,82 + 7,11\log\text{P}_c)}{1,07 - \text{T}_{br}} ; \text{T}_{br} = \frac{\text{T}_b}{\text{T}_c}$$

waarin:  $\text{T}_b$  = kooktemperatuur in °K.

$\text{T}_c$  = kritische temperatuur in °K.

$\text{P}_c$  = kritische druk in ata.

De fout die hier gemaakt wordt is gemiddeld 1,8% en maximaal 6%.

(d) Berekening verdampingswarmte bij verschillende temperaturen m.b.v. Watson;

$$\frac{\text{Lv}_2}{\text{Lv}_1} = \left( \frac{\text{T}_c - \text{T}_2}{\text{T}_c - \text{T}_1} \right)^{0,38}$$

waarin:  $\text{Lv}_1, \text{Lv}_2$  = verdampingswarmte bij respectievelijk  $T_1$  en  $T_2$ .

$\text{T}_c$  = kritische temperatuur in °K.

Voor  $\text{Tr} \leq 0,95$  wordt er een gemiddelde fout van 2% gemaakt. Maximale fout die gemaakt kan worden bedraagt 15%.

(e) Door bij dezelfde temperatuur de verdampingswarmte en de verzadigde vloeistoflijn te sommeren ontstaat de verzadigde damplijn.

In TABEL 1 zijn achtereenvolgens de berekende enthalpie waarden van de verzadigde vloeistof- en damp bij verschillende temperaturen van cumeen, diiso en zware component getabelleerd. De H-T diagrammen zijn in figuren 3 t/m 8 opgenomen.

T (°C)	verzadigde vloeistof		verdampingswarmte	verzadigde damp	
	C <sub>p</sub> (KJ/Kg°C)	H <sub>v</sub> (KJ/Kg)	L <sub>v</sub> (KJ/Kg)	H <sub>d</sub> (KJ/Kg)	
0	1,90	0,0	377	377	CUMEEN
20	1,94	38,5	371	410	
40	1,99	77,8	362	440	
60	2,02	117,9	354	472	
80	2,06	158,7	348	507	
100	2,10	200,4	339	539	
120	2,15	242,9	331	574	
140	2,20	286,4	321	607	
160	2,27	331,1	310	641	
180	2,33	377,1	300	677	
200	2,41	424,5	286	712	
0	2,02	0	330	330	DIISOPROPYLBENZEEN
20	2,07	41	324	365	
50	2,16	104	314	418	
100	2,56	223	297	520	
125	2,74	289	287	576	
150	2,93	360	278	638	
175	3,07	435	267	702	
200	3,37	515	256	771	
225	3,72	603	244	847	
250	4,12	702	231	933	
275	4,57	811	217	1028	
0	2,50	0,0	303,68	303,68	ZWARE - COMPONENT
20	2,65	51,0	298,20	349,20	
40	2,76	105,0	292,54	397,54	
60	2,88	161,4	286,70	448,10	
80	3,06	221,4	280,66	502,06	
100	3,20	284,0	274,40	558,40	
120	3,42	352,4	267,90	620,30	
140	3,58	422,4	261,13	683,53	
160	3,74	495,6	254,06	749,66	
180	3,89	572,2	246,65	818,85	
200	4,08	651,8	238,86	890,66	
220	4,33	736,0	230,64	966,64	
240	4,66	826,3	221,91	1048,20	

TABEL: 1

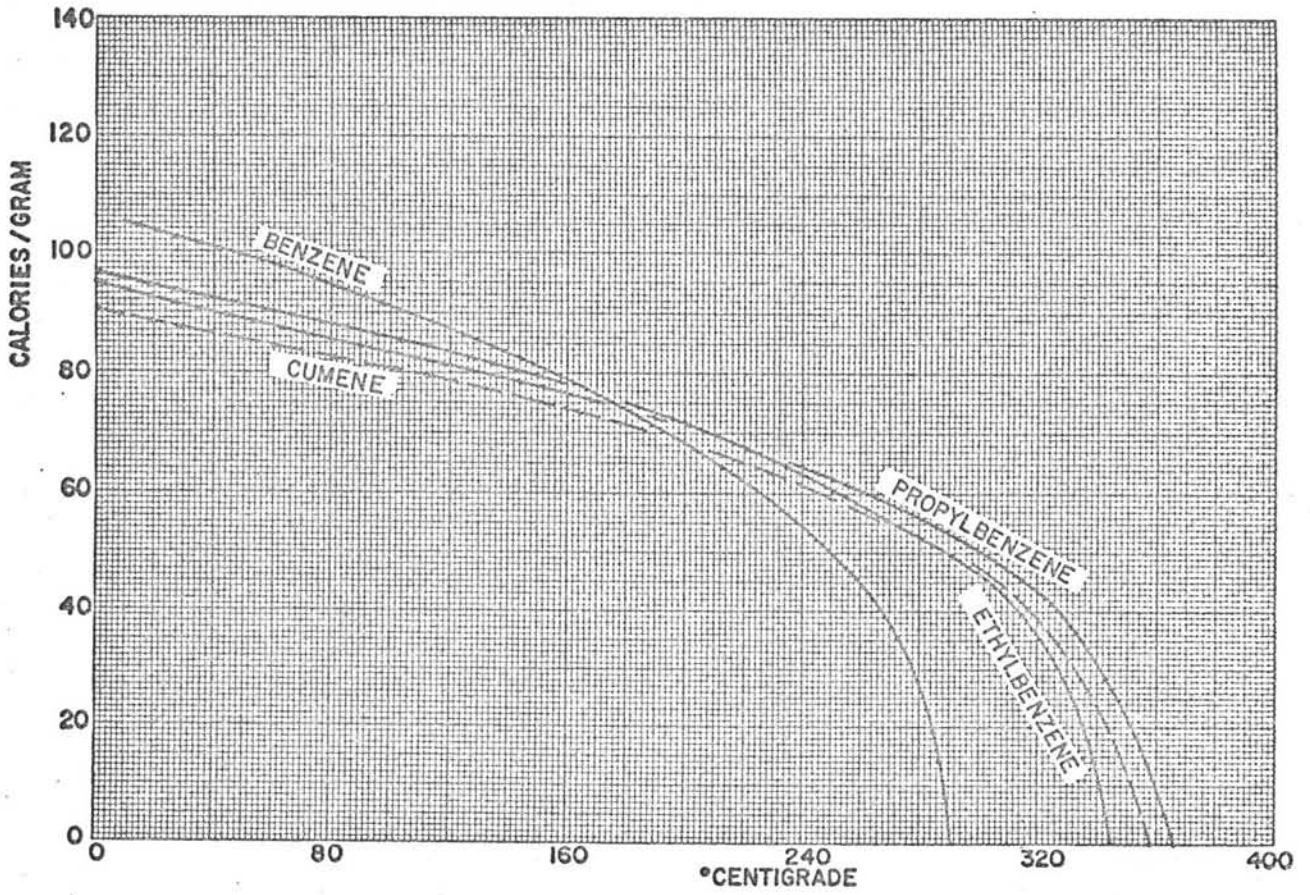


Fig. 1 Heat of vaporization of benzene compounds from 0 to 360° C.

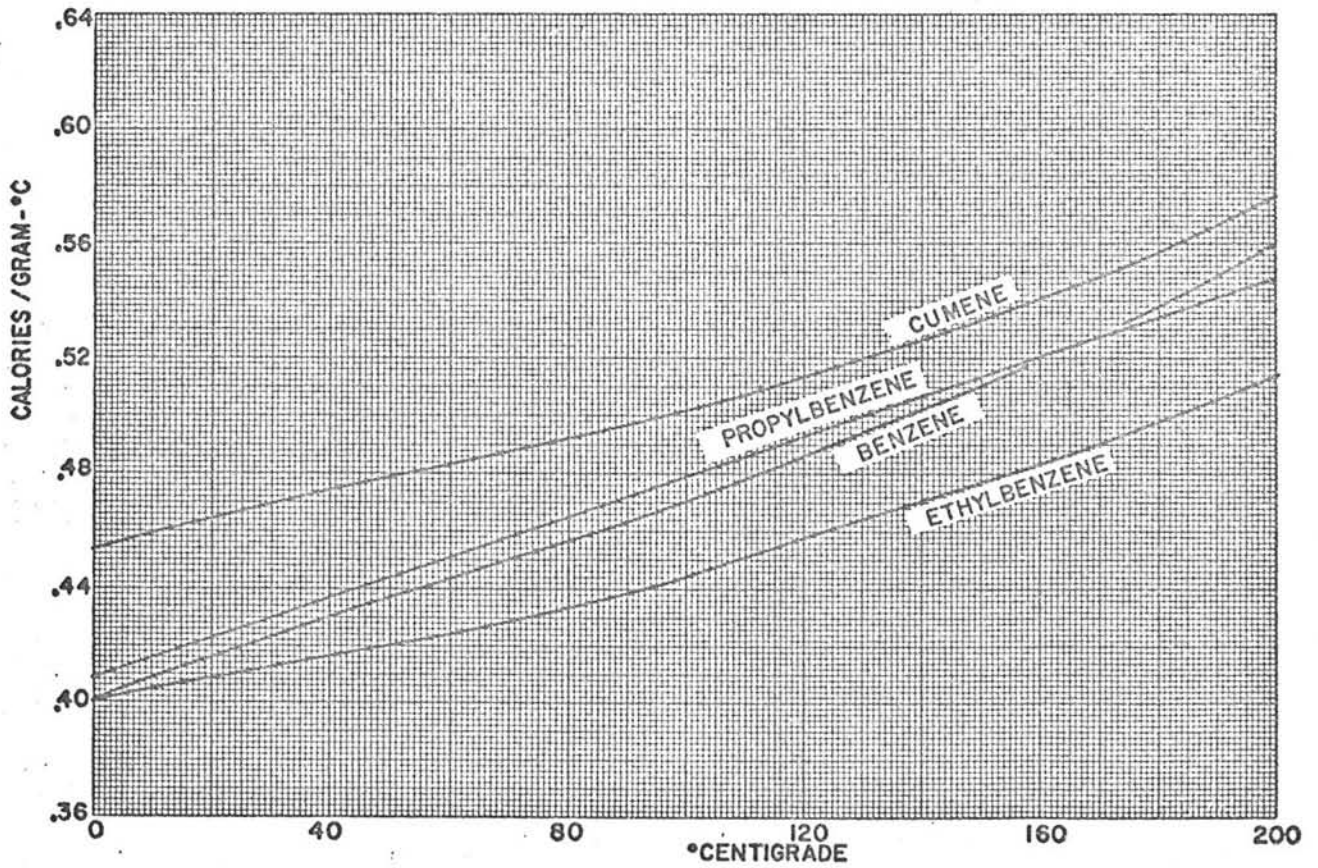


Fig. 2 Liquid heat capacity of benzene compounds from 0 to 200° C.

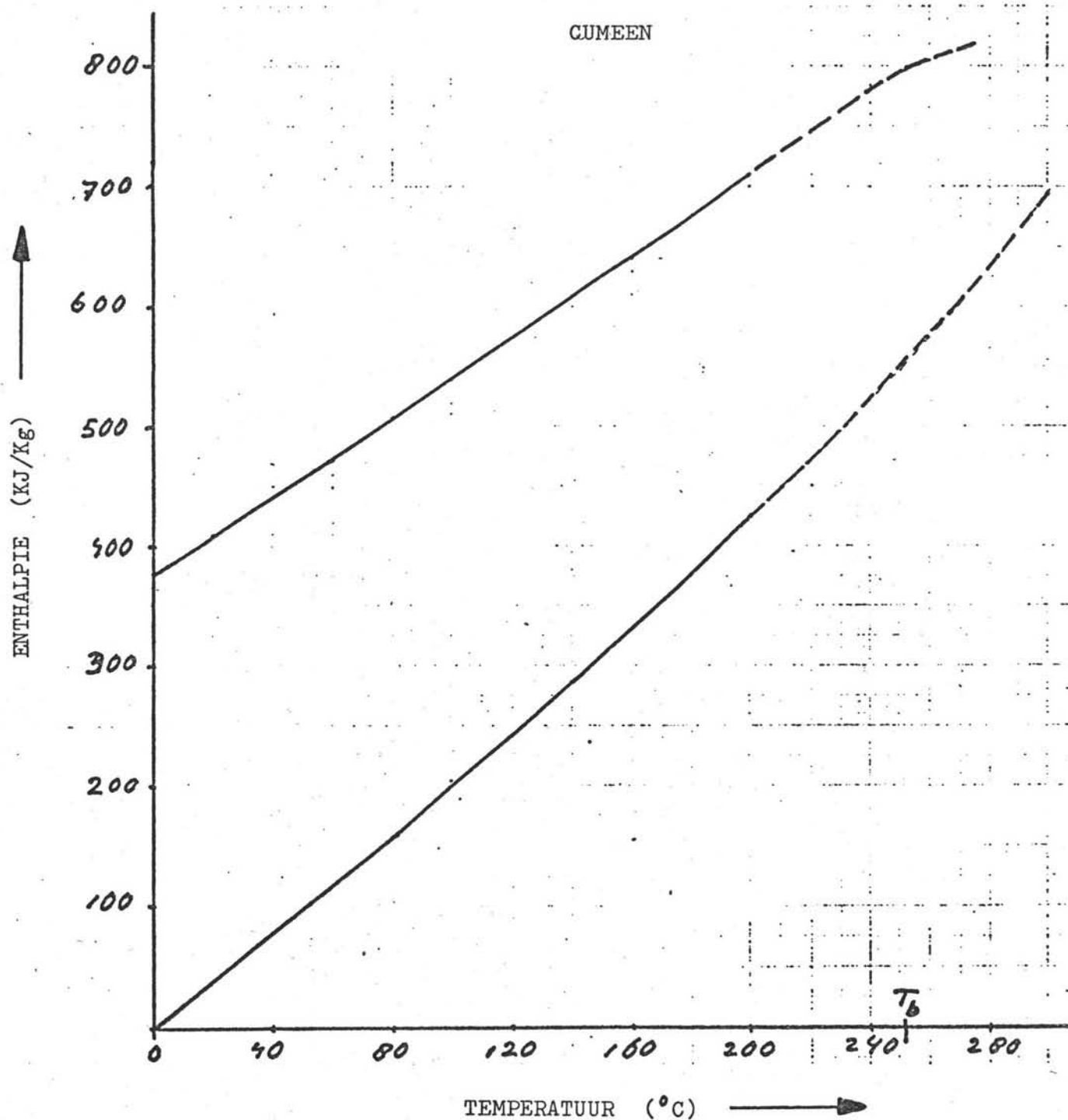


Fig: 3 H-T diagram van cumeen.

DISOPROPYLBENZEEN

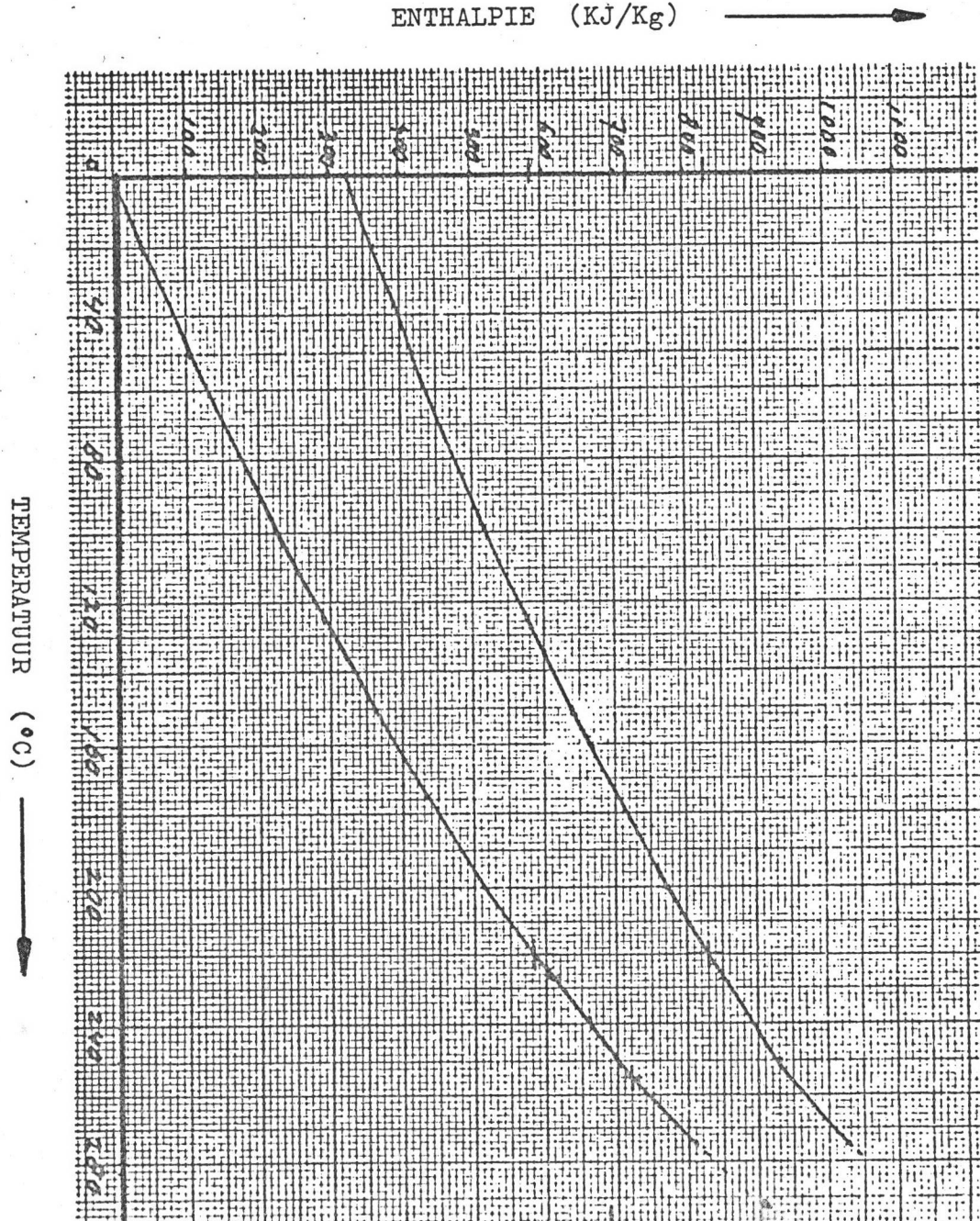
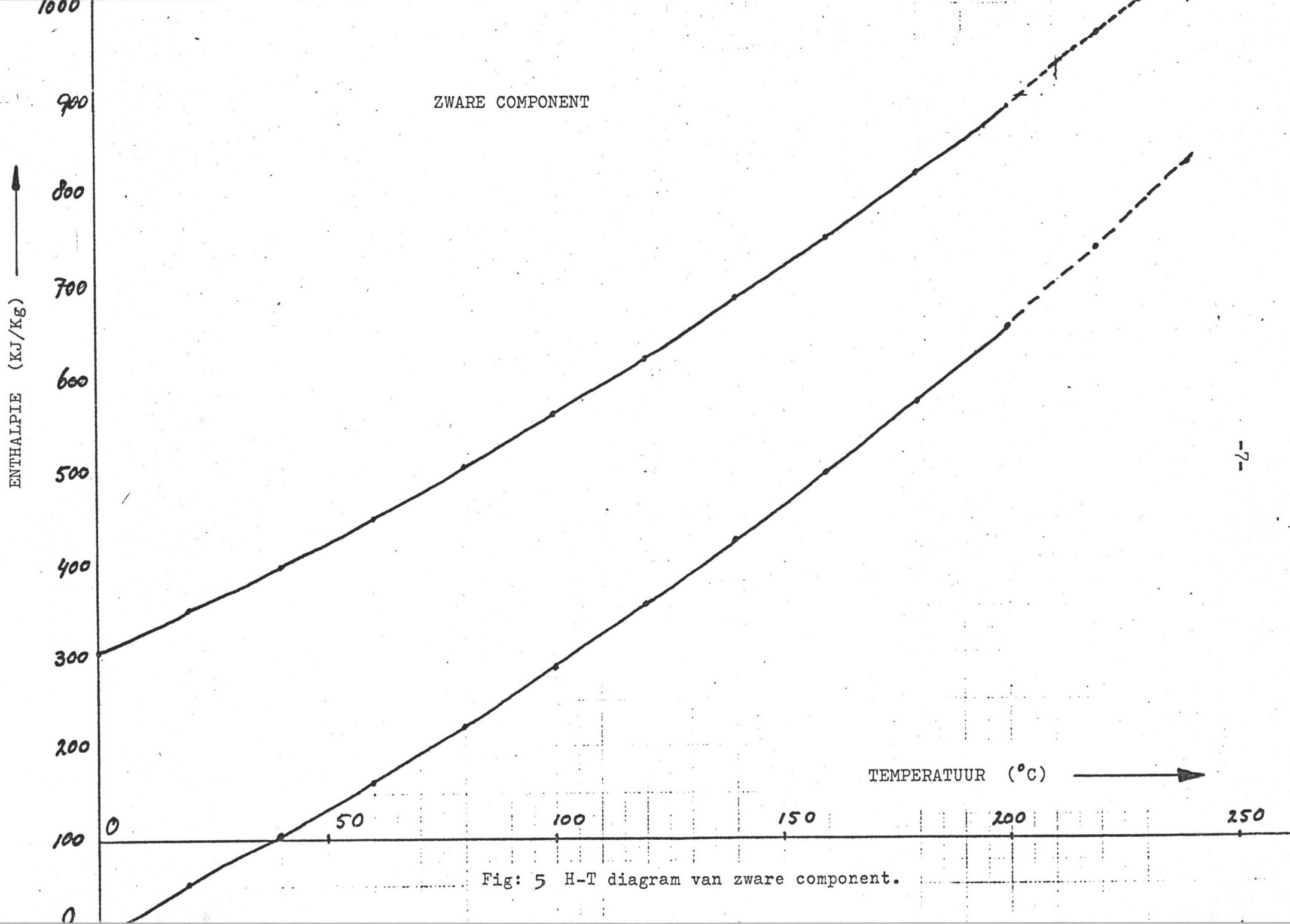


Fig: 4 H-T diagram van disopropylbenzeen.



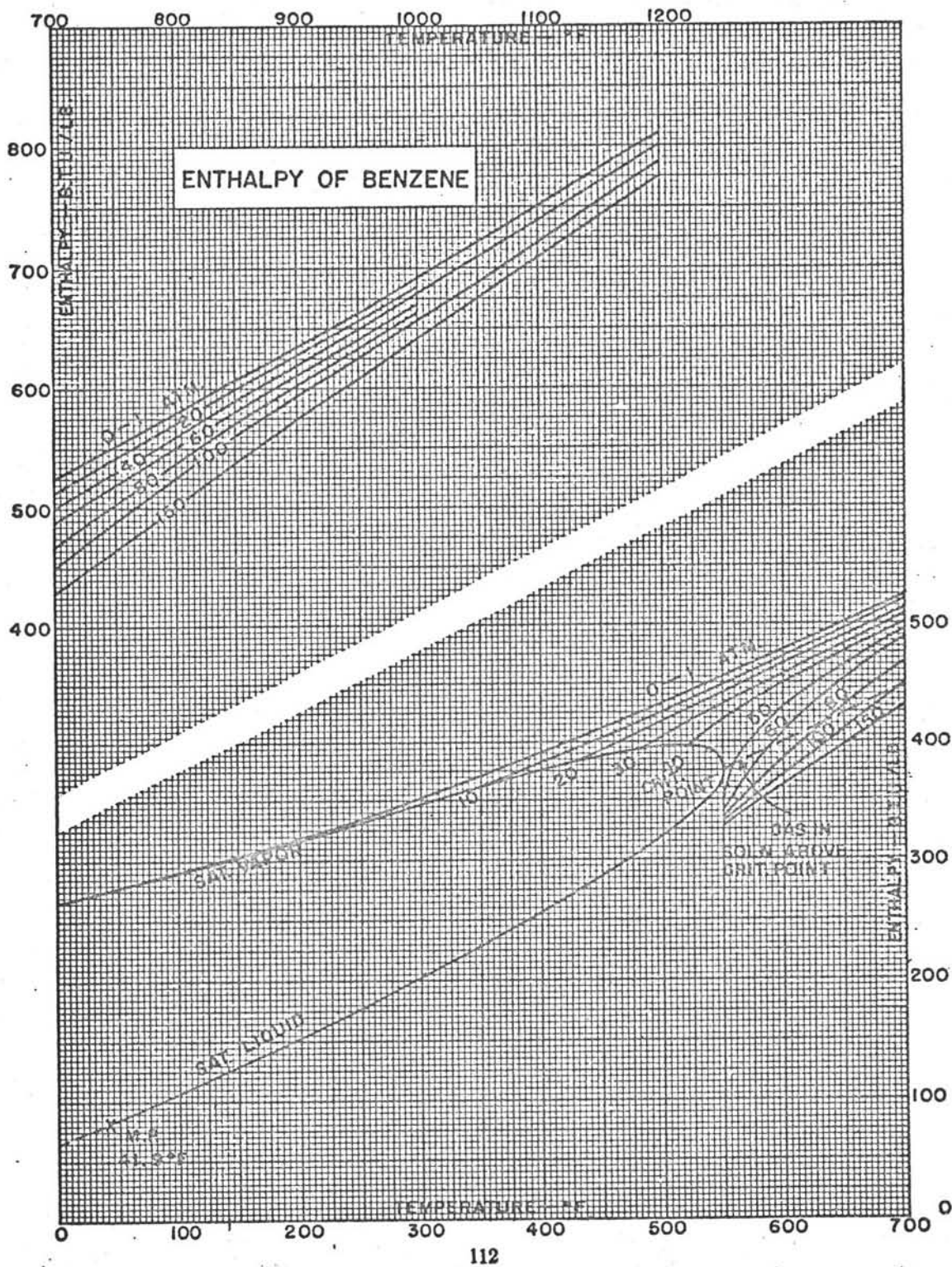


Fig: 6 H-T diagram van benzeen.

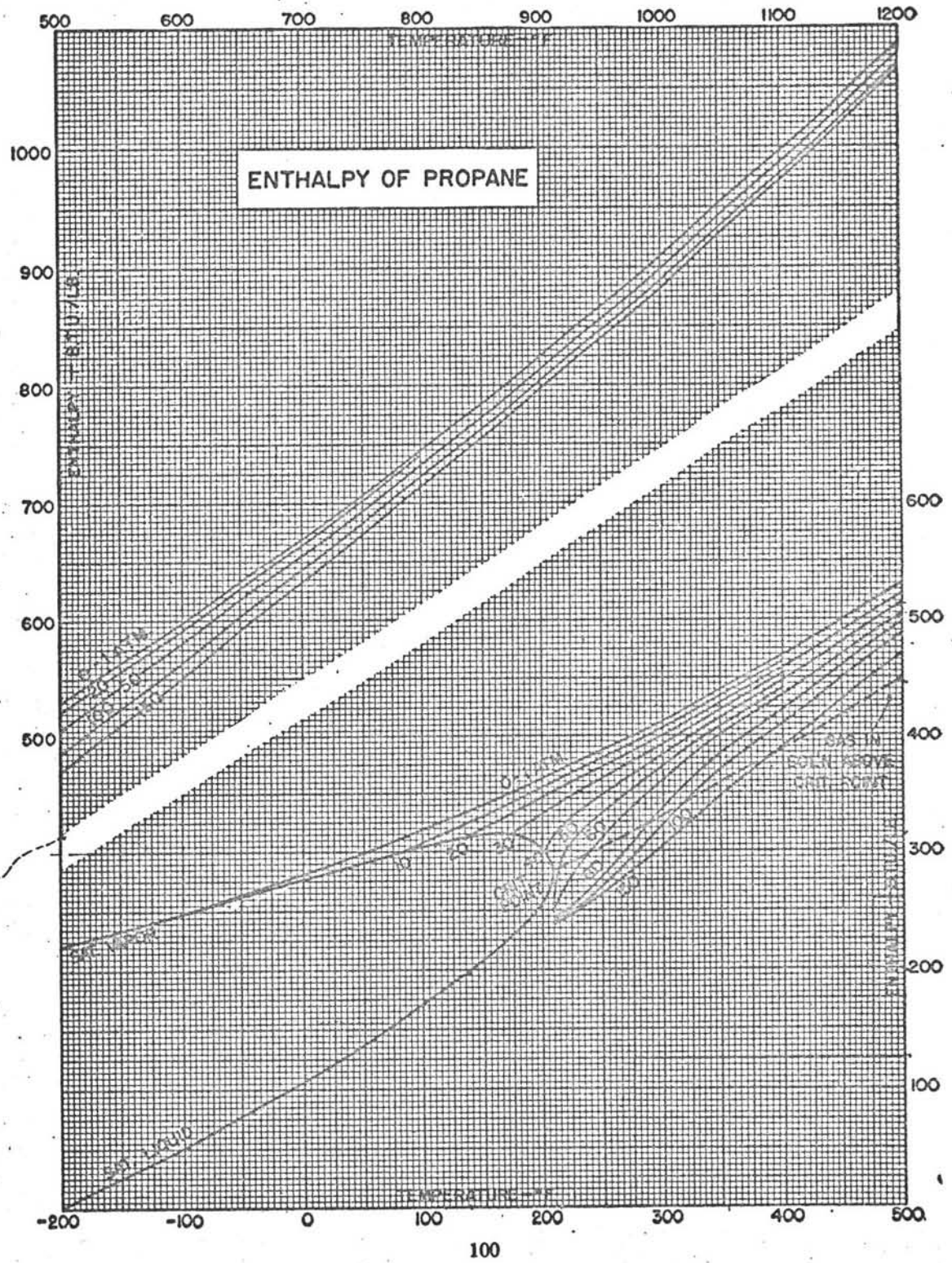


Fig: 7 H-T diagram van propaan.



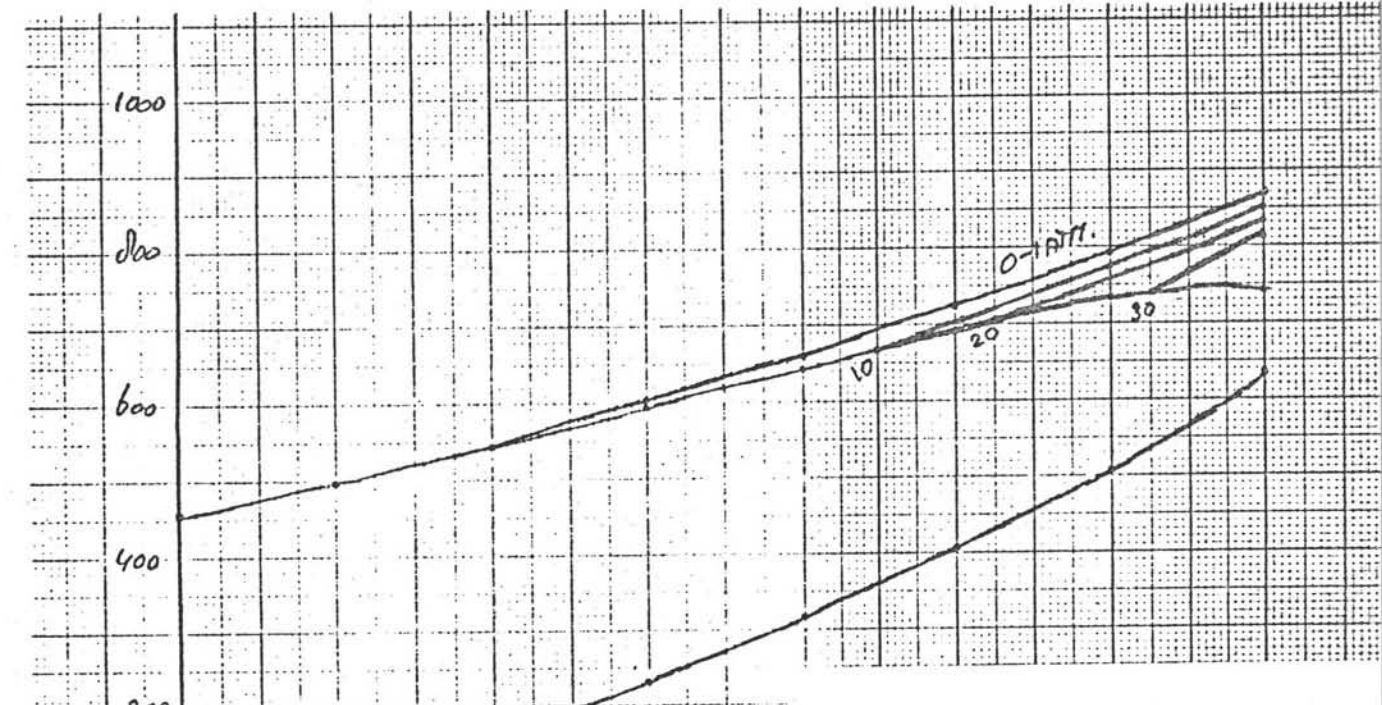


Fig: 6a H-T diagram van benzeen

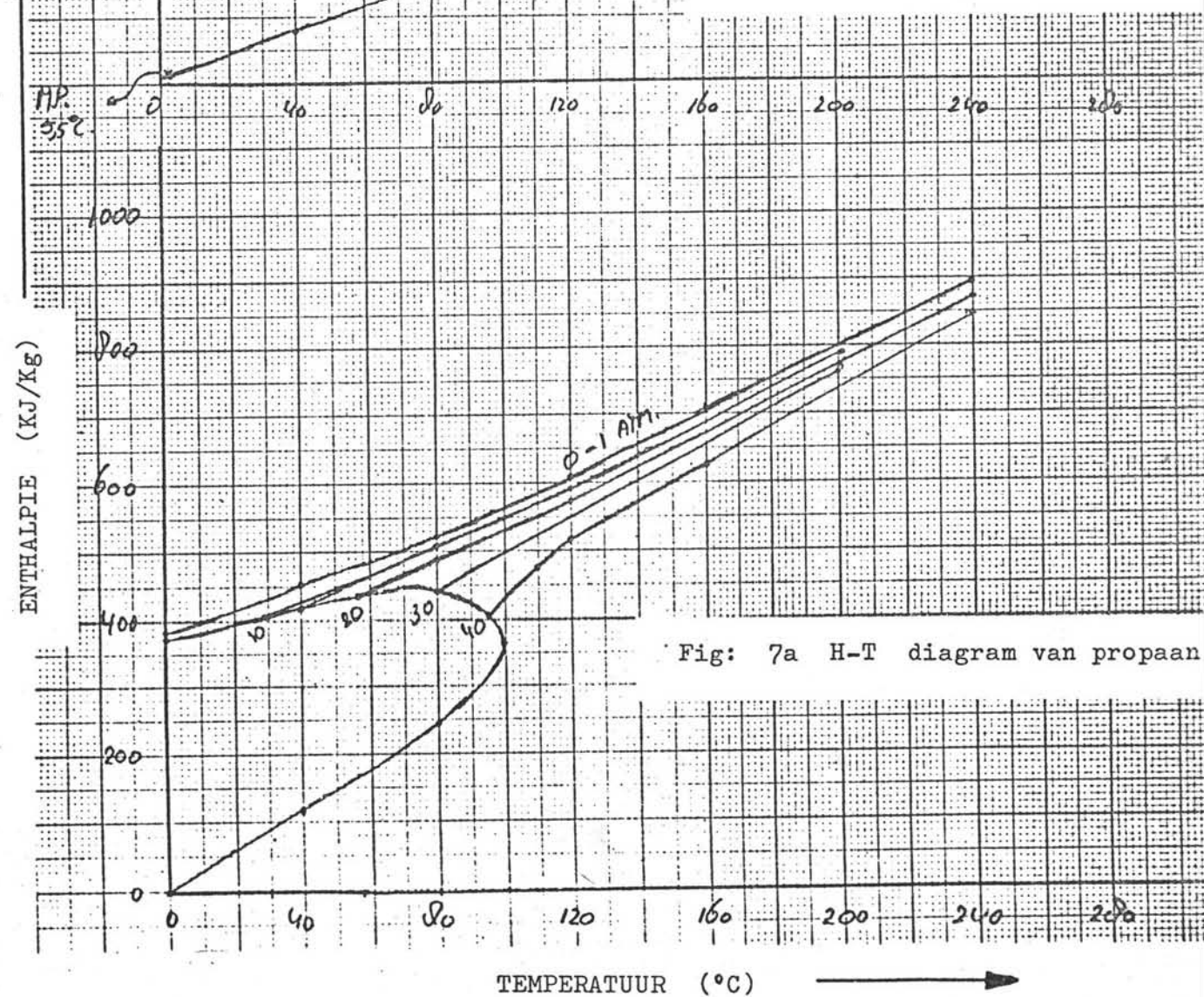


Fig: 7a H-T diagram van propaan

TEMPERATUUR (°C)

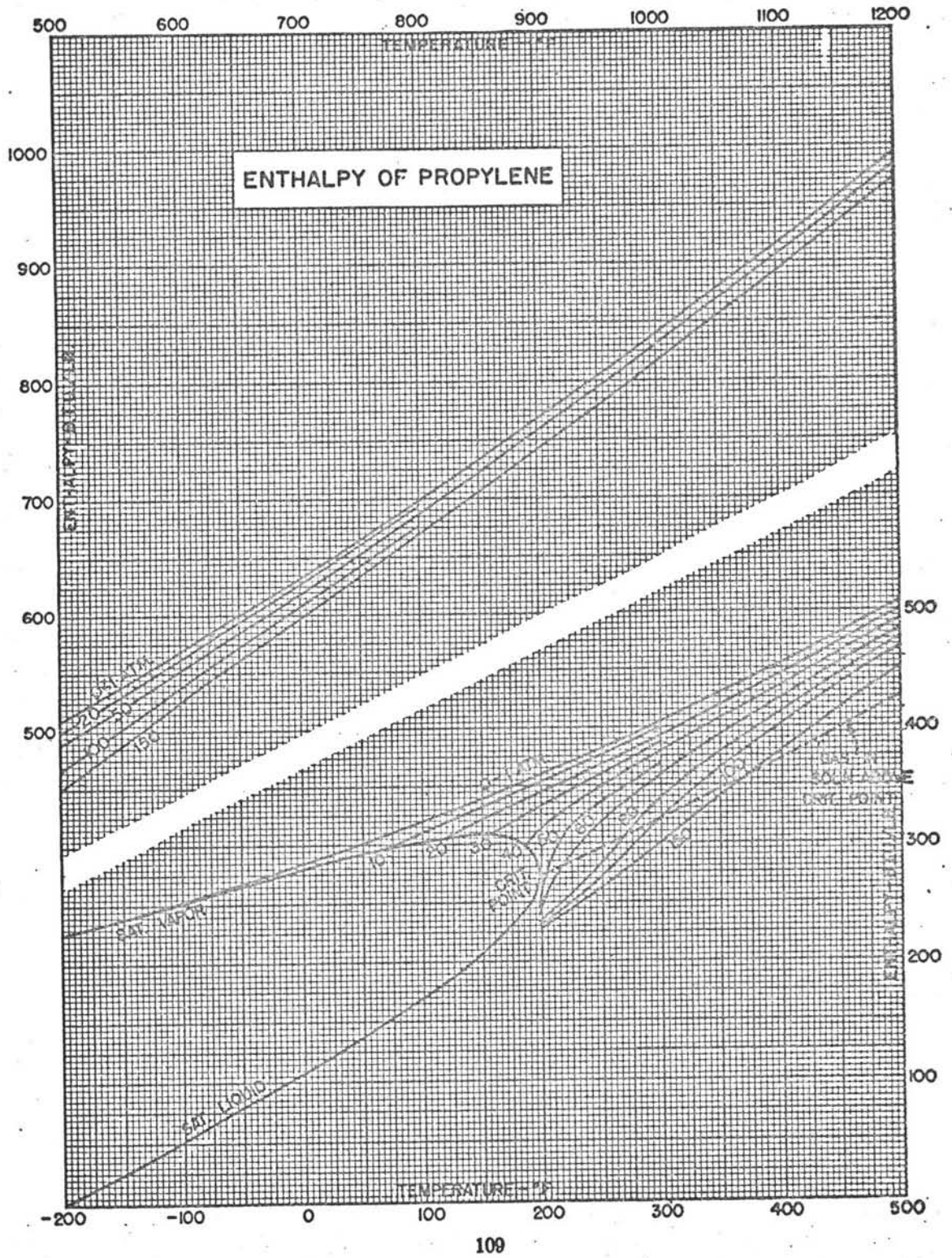


Fig: 8 H-T diagram van propeen.

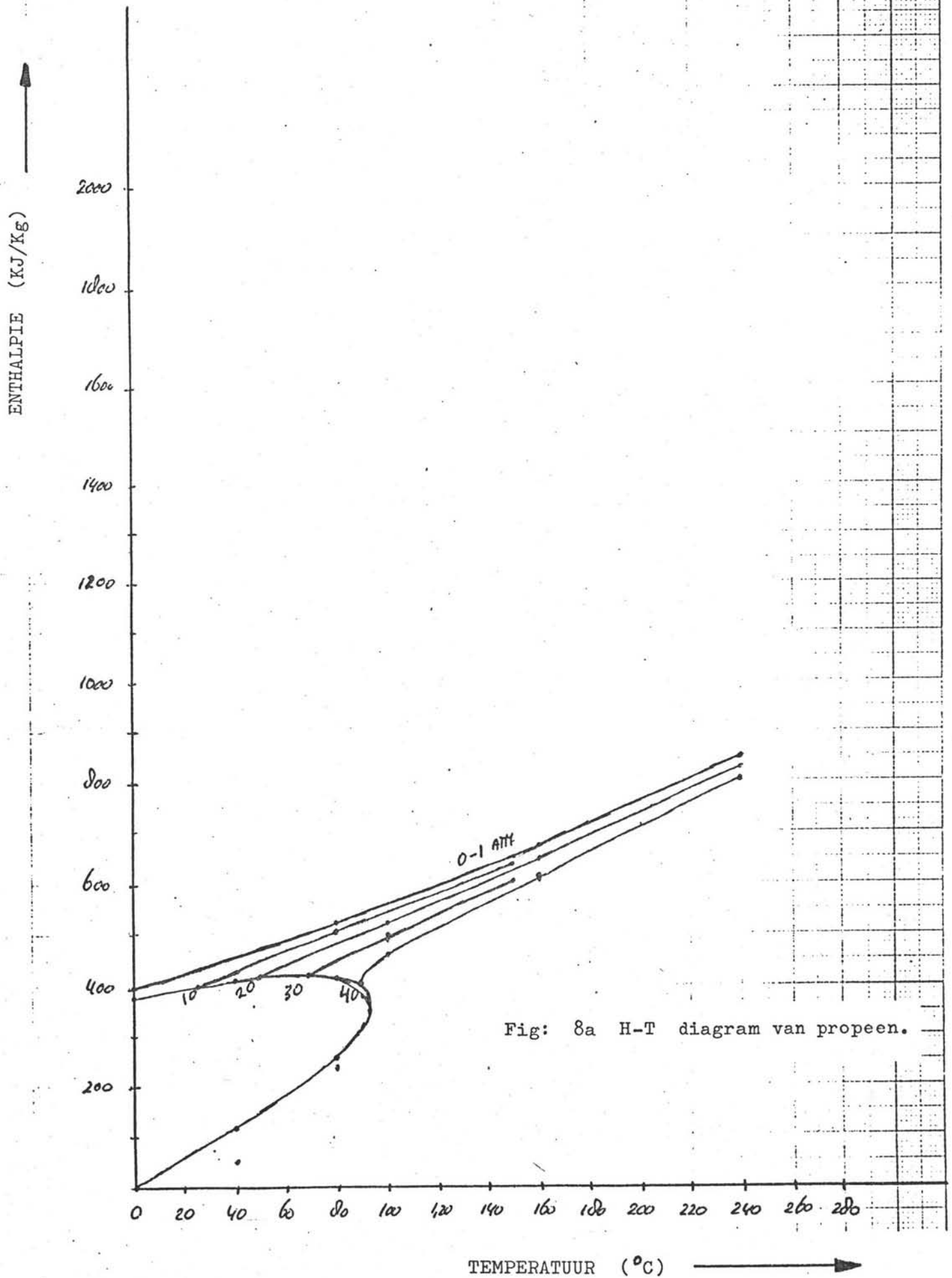


Fig: 8a H-T diagram van propeen.

LITERATUURLIJST.

- Data Book on Hydrocarbons,  
Application to Process Engineering,  
by S.B. Maxwell; D. van Nostrand Company INC, New York
  
- Chemical Engineers Handbook,  
Robert H. Perry / Cecil H. Chilton, Fifth Edition,  
McGraw - Hill KOGAKUSHA Ltd.
  
- Physical Properties of Hydrocarbons,  
R.W. Gallant,  
The Dow Chemical Company, Plaquemine, Louisiana.
  
- Thermodynamic Properties and Reduced Correlations  
for Gases (1967),  
Canjar and Manning.

3. GEBRUIKTE COMPUTERPROGRAMMA'S

## Hoofdstuk 3

### Computer programma's

#### Inleiding

Tijdens de verschillende fasen van het projekt kon gebruik gemaakt worden van enkele aanwezige computer programma's:

1. Chao-Seader, met dit programma kunnen damp-vloeistof evenwichtskonstanten en damp-vloeistof verhoudingen worden berekend. Dit programma is gebaseerd op de procedure van Chao en Seader (1).
2. Whendi, dit is een programma waarmee een destillatie kolom van schotel tot schotel kan worden doorgerekend.

Omdat enkele specifieke problemen niet konden worden opgelost met de beschikbare methoden en om de efficiëntie van bepaalde berekeningen te verhogen, werden de volgende twee computer programma's geschreven:

3. Googol, met dit programma, gebaseerd op de methode van McCabe-Thiele, kan met grote betrouwbaarheid een multicomponent destillatie worden uitgerekend.
4. Jota, het kleinste programma, instaat tot het zeer nauwkeurig berekenen van vloeistof-damp verhoudingen.

Het belangrijkste hulpmiddel waarmee fasenevenwichtskonstanten berekend konden worden was het programma Chao-Seader. Om enig inzicht te verkrijgen in de betrouwbaarheid van deze K-waarden, zijn deze vergeleken met K-waarden berekend met behulp van de toestandsvergelijking van Antoine. De resultaten van dit onderzoek zijn eveneens in dit hoofdstuk opgenomen.

## Het Chao-Seader programma

### Inleiding

Met dit programma geschreven door H. Hoekstra in 1975, kunnen vloeistof-damp evenwichten worden berekend. Het programma is gebaseerd op de methode van Chao en Seader (1), volgens welke het evenwicht wordt berekend, gebruik makend van een combinatie van drie thermodynamische grootheden:

$$K_i = \frac{V_i^o \gamma_i}{\phi_i} = \frac{y_i}{x_i} \quad 1.$$

De vloeistoffugaciteitscoëfficiënt,  $V_i^o$ , van een zuivere component is een thermodynamisch goed gedefinieerde grootheid voor die toestand, dat de component werkelijk als vloeistof voorkomt. In dit geval is de berekening ervan eenvoudig uit te voeren met behulp van correlaties gebaseerd op de gereduceerde druk en temperatuur. Het kan echter voorkomen dat de component niet als zuivere vloeistof te beschrijven is, Chao en Seader maken dan gebruik van de modificatie van Pitzer (2) van het principe van de 'corresponding states':

$$\log V_i^o = \log V^{(0)} + \omega \log V^{(1)} \quad 2.$$

de eerste term van het rechter deel van de vergelijking geeft de fugaciteitscoëfficiënt aan van de enkelvoudige zuivere stof. De volgende term vertegenwoordigt de correctie die de afwijking van de enkelvoudigheid in rekening brengt.  $\omega$  is de acentrische factor en  $V^{(0)}$  en  $V^{(1)}$  zijn weer grootheden die volledig door de gereduceerde druk en temperatuur worden bepaald (1).

De activiteits coefficient  $\gamma_i$  wordt berekend met de vergelijking van Hildebrand (3):

$$\ln \gamma_i = \frac{V_i (\delta - \bar{\delta})^2}{RT} \quad 3.$$

$\delta$  is de oplosbaarheidparameter

$\bar{\delta}$  is de gemiddelde oplosbaarheidparameter

$$\bar{\delta} = \frac{\sum_i x_i V_i \delta_i}{\sum_i x_i V_i} \quad 4.$$

$V_i$  is het molaire volume bij 25 Celcius

$x_i$  is de concentratie

De fugaciteitscoefficient voor de gasfase  $\phi_i$  wordt met behulp van standaard procedures, gebaseerd op de toestandsvergelijking van Redlich-Kwong (4), bepaald in termen van de compressibiliteitsfactor.

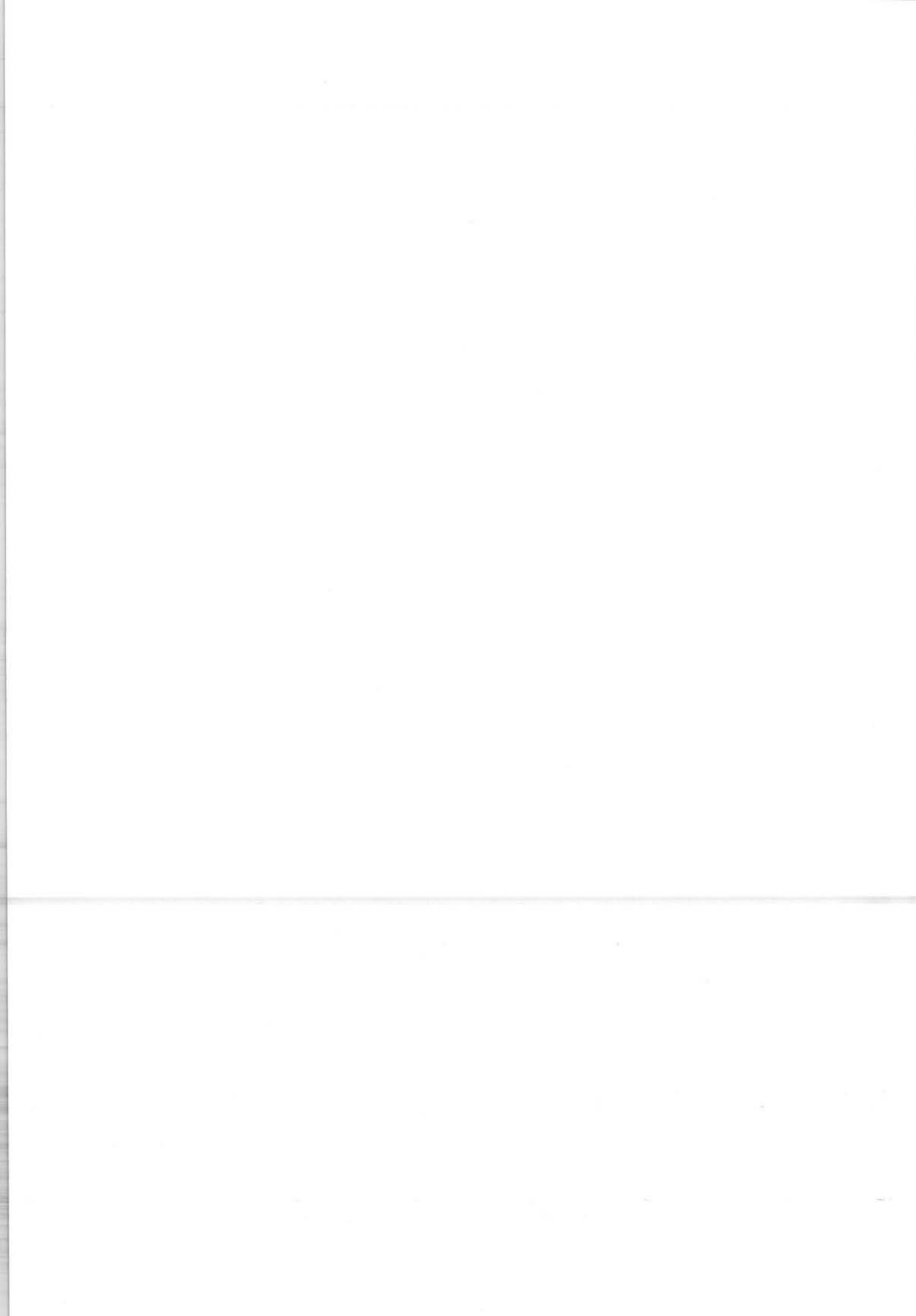
Nadat het programma van iedere component de K-waarde heeft berekend, wordt een globale schatting gemaakt van 'bubble' en 'dew' punt door het laagste en het hoogste kookpunt te nemen. Vervolgens wordt met Clapeyron de vapor ratio berekend.

#### Invoergegevens

Het programma Chao-Seader gaat uit van de volgende invoergegevens:

M	molekuul gewicht	(gr)
Tc	kritische temperatuur	(Kelvin)
Pc	kritische druk	(bar)
$\omega$	acentrische factor	
$\delta$	oplosbaarheids parameter	
$V_i$	molaire volume bij 1 bar, 25 Celcius	(ml/mol)
Tb	kookpunt bij 1 bar	(Kelvin)
r	verdampingswarmte bij 1 bar	(J/mol)





De acentrische faktor is als volgt gedefinieerd (5):

$$\omega = -\log(\text{Pr}) - 1 \quad 5.$$

hierin is Pr de gereduceerde druk bij een gereduceerde temperatuur waarvoor geldt:  $T_r = 0.7$ .

De bepaling van Pr voor de verschillende componenten werd gedaan met behulp van de dampspannings lijnen van Edmister (6).

De oplosbaarheidparameter wordt door Chao en Seader (1) als volgt gedefinieerd:

$$\delta = \left(\frac{r}{V}\right)^{\frac{1}{2}} \quad 6.$$

De literatuur verstrekt alle gegevens voor propaan benzeen en cumeen (7-8).

Van diisopropylbenzeen zijn alleen Tb en Tc bekend en van de zware fraktie, bestaande uit triisopropylbenzeen en 2-methyl-2-fenylpentaan kon alleen Tb uit de literatuur worden verkregen. Voor deze frakties moest danook gebruik gemaakt worden van benaderingsformules. Met deze formules kunnen van de zuivere componenten de verschillende grootheden worden bepaald.

Gebruik werd gemaakt van de tabellen van Eduljee (9) voor de bepaling van de kritische grootheden:

$$T_c = \frac{T_b}{\sum \Delta T / 100} \quad 7.$$

$$P_c = \frac{10^4 M}{(\sum \Delta P)^2} \quad 8.$$

$\Delta T$  en  $\Delta P$  kunnen uit deze tabellen worden afgelezen. Op analoge wijze kan het molaire volume bij het kookpunt worden bepaald. De invloed van de temperatuur werd in rekening gebracht met:

$$v = v_b \left( \frac{2 T_c - T_b}{2 T_c - T} \right) \quad 9.$$

hierin is T de referentie temperatuur ( $T = 298$  Kelvin).

Vervolgens kon met de relatie van Chen (10) de verdampingswarmte bij atmosferische druk worden bepaald:

$$r = \frac{T_b (7.9T_{br} - 7.82 + 7.11 \log P_c)}{1.07 - T_{br}} \quad 10.$$

$$T_{br} = T_b / T_c$$

Tabel 1 geeft de resultaten van de berekeningen van de verschillende grootheden van de componenten. De fraktie bestaande uit verbindingen met een hoger kookpunt dan diisopropylbenzeen zijn samen genomen in een zware fraktie.

#### Berekening van fasen evenwichtskonstanten

Naast de berekening van de vloeistof-damp evenwichtskonstanten met behulp van het Chao-Seader programma zijn berekeningen uitgevoerd gebaseerd op de toestandsvergelijking van Antoine (11):

$$\log P = 1/750 (A - B/C+T) \quad 11.$$

De fugaciteitscoëfficiënt ( $f_t$ ) voor de totaal druk ( $P_A$ ) werd op grond van de gereduceerde temperatuur en de gereduceerde totaal druk afgelezen uit een algemeen fugaciteits correlatie diagram (11). Vervolgens werd de fugaciteits coëfficiënt ( $f_p$ ) van de component in het mengsel, gebaseerd op de dampspanning ( $P$ ) van de zuivere component, uit hetzelfde diagram afgelezen. Met deze vier parameters werd de evenwichts konstante bij de betreffende temperatuur en druk berekend:

$$K_i = \frac{f_p P}{f_t P_A} \quad 12.$$

	Molgew (gram)	Tc (Kelvin)	Pc (Atm)	$\omega$	$\delta$	V (ml/mol)	Tb (Kelvin)	H (J/mol)
Propaan	44.11	370	42	0.1538	6.4	84	231	18818
Benzeen	78.11	561.9	49	0.2130	9.16	89.4	353.1	31000
Cumeen	120.2	633	32.4	0.3280	8.04	139.4	425.4	37863
Diisopropyl- benzeen	162.18	684.2	26	0.4100	7.21	189.5	476.2	41410
Zwaar	183	719.5	20	0.8000	6.64	273.6	500	50636

Tabel 1. Fysische grootheden waarvan bij dit projekt gebruik werd gemaakt.

## Discussie

Zoals bij de beschrijving van het programma Whendi staat vermeld werden deze K-waarden gebruikt in de vorm van een derde graads polynoom met als variabele de temperatuur:

$$K_i = \alpha_i + \beta_i T + \gamma_i T^2 + \delta_i T^3 \quad 13.$$

Vergelijking van de polynomen, gebaseerd op de K-waarden verkregen met het Chao-Seader programma, met de K-waarden verkregen met Antoine laat zien dat slechts kleine verschillen optreden in het temperatuurtraject dat voor dit projekt van belang was. Opvallend is dat het maximaal optredende procentuele verschil tussen de K-waarden gevonden wordt bij lage temperaturen. Dit is waarschijnlijk toe te schrijven aan de manier waarop de korrektie factoren worden berekend. Het Chao-Seader programma houdt immers rekening met de vloeistof fugaciteitscoëfficiënten en de aktiviteitscoëfficiënten. Dit is bij de berekeningen met de Antoine vergelijking echter niet gedaan. Hoewel er geen wezenlijke verschillen door optreden werd bij de rest van het projekt gebruik gemaakt van K-waarden bepaald met het Chao-Seader programma. Tabel 2. geeft de resultaten van de vergelijking van de op verschillende wijze bepaalde K-waarden. Tabellen 3-5 geven de resultaten van de K-waarden berekeningen.

Benzeen	1 atm.		2 atm.		5 atm.		10 atm.
	50-250	150-250	50-250	150-250	50-250	150-250	140-250
Temp.trajekt (°C)	50-250	150-250	50-250	150-250	50-250	150-250	140-250
Max.verschil (%)	15.7	4.6	14	4.9	31	23	6
Bij temp. (°C)	77	150	81	150	59	230	156
Gemiddeld verschil (%)	6.8	3.1	6.3	2.5	10.6	8.3	3

Cumeen	1 atm.		2 atm.		5 atm.		10 atm.
	50-250	150-250	50-250	150-250	50-250	150-250	150-250
Temp.trajekt	50-250	150-250	50-250	150-250	50-250	150-250	150-250
Max. verschil	37	6.8	161	7.6	50	7.2	8.9
Bij temp.	50	180	69	176	50	151	180
Gemiddeld verschil	10	6.6	44	5.1	9	6.3	6.5

Tabel 2. Vergelijking verschillen tussen polynomen berekend met Chao-Seader en met Antoine.

Tabel 3. K-WAARDEN VOOR CUMEEN.

T	T	Ptot	Ptot,R	Tr	Pa	Pa,R	ft	ft.Ptot	f	fp.Pa	K
(°C)	(k)	(bar)									
50	323	1	0.0307	0.508	0.0248	0.000761	0.94	0.94	1.00	0.0248	0.0264
		2	0.0613				0.90	1.80			0.0138
		3	0.0920				0.85	2.55			0.00973
		5	0.1534				0.76	3.80			0.00653
		10	0.3067				0.56	5.60			0.00443
		15	0.4601				0.41	6.15			0.00403
70	343	1		0.539	0.0635	0.00195	0.95	0.95	0.999	0.0634	0.0668
		2					0.91	1.82			0.0349
		3					0.87	2.61			0.0243
		5					0.78	3.90			0.0163
		10					0.61	6.10			0.0104
		15					0.45	6.75			0.0094
90	363	1		0.571	0.1432	0.0044	0.96	0.96	0.999	0.143	0.149
		2					0.91	1.82			0.0786
		3					0.87	2.61			0.0548
		5					0.79	3.95			0.0362
		10					0.62	6.20			0.0231
		15					0.48	7.20			0.0200
110	383	1		0.602	0.2915	0.00894	0.96	0.96	0.997	0.291	0.303
		2					0.92	1.84			0.158
		3					0.88	2.64			0.110
		5					0.80	4.00			0.0727
		10					0.65	6.50			0.0447
		15					0.53	7.95			0.0366
130	403	1		0.634	0.546	0.0167	0.97	0.97	0.996	0.544	0.561
		2					0.92	1.84			0.296
		3					0.89	2.67			0.204
		5					0.82	4.10			0.133
		10					0.68	6.80			0.080
		15					0.56	8.40			0.065

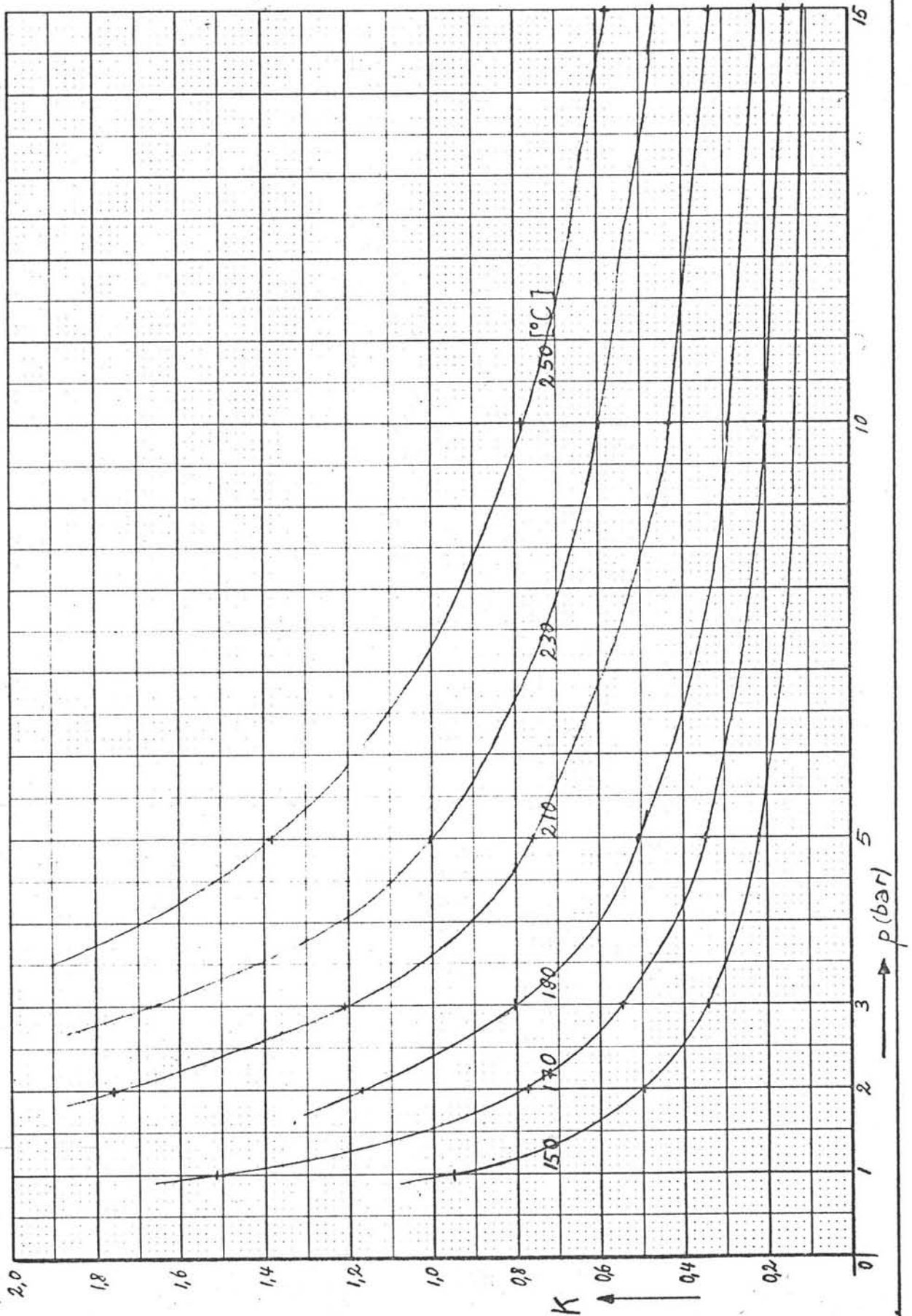
--ANTOINE :  $P_a = \text{inv}^{10} \log \left\{ \frac{1460,793}{6,93666 - 207,777 + t (^{\circ}\text{C})} \right\}$  [bar]

--  $P_c = 32,6$  [bar]  
 --  $T_c = 635,8$  [K]

Tabel 3. K-WAARDEN VOOR CUMEEN (VERVOLG).

Tr	T (°C)	T (K)	Ptot (bar)	Ptot,R	PA (bar)	PA,R	ft	ft.Ptot (bar)	fpa	fpa.PA	K
0.665	150	423	1	0.0307	0.9520	0.02920	0.97	0.97	0.97	0.9234	0.952
			2	0.0613			0.93	1.86			0.496
			3	0.0920			0.90	2.70			0.342
			5	0.1534			0.84	4.20			0.220
			10	0.3067			0.70	7.00			0.132
			15	0.4601			0.58	8.70			0.106
0.697	170	443	1		1.566	0.04804	0.97	0.97	0.94	1.472	1.518
			2				0.95	1.90			0.775
			3				0.90	2.70			0.545
			5				0.85	4.25			0.346
			10				0.73	7.30			0.202
			15				0.63	9.45			0.156
0.728	190	463	1		2.45	0.07515	0.97	0.97	0.91	2.230	2.298
			2				0.95	1.90			1.173
			3				0.92	2.76			0.8078
			5				0.88	4.40			0.507
			10				0.77	7.70			0.290
			15				0.67	10.05			0.222
0.760	210	483	1		3.673	0.1127	0.97	0.97	0.91	3.342	3.446
			2				0.95	1.90			1.760
			3				0.92	2.76			1.211
			5				0.88	4.40			0.760
			10				0.77	7.70			0.434
			15				0.67	10.05			0.333
0.791	230	503	1		5.306	0.1727	0.97	0.97	0.88	4.669	4.814
			2				0.95	1.90			2.458
			3				0.83	2.79			1.674
			5				0.89	4.45			1.049
			10				0.78	7.80			0.599
			15				0.70	10.50			0.465
0.823	250	523	1		7.422	0.2277	0.97	0.97	0.84	6.2345	6.427
			2				0.95	1.90			3.281
			3				0.93	2.79			2.235
			5				0.90	4.50			1.385
			10				0.80	8.00			0.779
			15				0.72	10.80			0.577





K-waarden van isopropylbenzeen (cumeen)  
als functie van druk en temperatuur.

Tabel 4. K-WAARDEN VOOR DIISO-PROPYLBENZEEN.

$P_c = 26 \text{ bar.}$

$T_c = 410 \text{ }^\circ\text{C}$

T ( $^\circ\text{C}$ )	Ptot (bar)	Ptot,R	Tr	PA (bar)	PA,R	ft	ft.Ptot (bar)	fp	fppa	K
90	1	0.038	0.22	0.023	0.00089	0.90	0.90	1.0	0.023	0.026
	2	0.077				0.72	1.44			0.016
	3	0.115				0.65	1.95			0.012
	5	0.192				0.45	2.25			0.01
	10	0.385				0.3	3.0			0.0077
	15	0.577				0.2	3.0			0.0077
110	1	0.038	0.27	0.055	0.0021	0.95	0.95	1.0	0.055	0.058
	2	0.077				0.80	1.6			0.034
	3	0.115				0.70	2.1			0.026
	5	0.192				0.48	2.4			0.023
	10	0.385				0.33	3.3			0.017
	15	0.577				0.23	3.45			0.016
130	1	0.038	0.317	0.118	0.0045	0.98	0.98	1.0	0.118	0.12
	2	0.077				0.78	1.56			0.076
	3	0.115				0.73	2.19			0.054
	5	0.192				0.55	2.75			0.043
	10	0.385				0.35	3.5			0.034
	15	0.577				0.25	3.75			0.031

Tabel 4.

K-WAARDEN VOOR DIISO-PROPYLBENZEEN (VERVOLG);

	Ptot	Ptot,R	Tr	Pa	Pa,R	ft	ft.Ptot	fp	fp.Pa	K
	(bar)	Ptot/Pc		(bar)	pi/pc					
150°	1	0.038	0.62	0.23	0.0088	0.96	0.96	0.9	0.21	0.22
	2	0.077	0.62	0.23	0.0088	0.93	1.86	0.9	0.21	0.11
	3	0.115	0.62	0.23	0.0088	0.87	2.61	0.9	0.21	0.08
	5	0.192	0.62	0.23	0.0088	0.75	3.75	0.9	0.21	0.06
	10	0.385	0.62	0.23	0.0088	0.57	5.7	0.9	0.21	0.04
	15	0.577	0.62	0.23	0.0088	0.45	6.75	0.9	0.21	0.03
170°	1	0.038	0.65	0.42	0.016	0.96	0.96	0.8	0.336	0.35
	2	0.077	0.65	0.42	0.016	0.9	1.8	0.8	0.336	0.187
	3	0.115	0.65	0.42	0.016	0.87	2.65	0.8	0.336	0.127
	5	0.192	0.65	0.42	0.016	0.78	3.9	0.8	0.336	0.086
	10	0.385	0.65	0.42	0.016	0.62	6.2	0.8	0.336	0.054
	15	0.577	0.65	0.42	0.016	0.5	7.5	0.8	0.336	0.045
190°	1	0.038	0.68	0.73	0.028	0.96	0.96	0.72	0.53	0.55
	2	0.077	0.68	0.73	0.028	0.94	1.88	0.72	0.53	0.28
	3	0.115	0.68	0.73	0.028	0.88	2.64	0.72	0.53	0.2
	5	0.192	0.68	0.73	0.028	0.8	0.4	0.72	0.53	0.13
	10	0.385	0.68	0.73	0.028	0.66	6.6	0.72	0.53	0.08
	15	0.577	0.68	0.73	0.028	0.52	7.8	0.72	0.53	0.068
210°	1	0.038	0.71	1.18	0.045	0.97	0.97	0.62	0.73	0.75
	2	0.077	0.71	1.18	0.045	0.92	1.78	0.62	0.73	0.347
	3	0.115	0.71	1.18	0.045	0.89	2.67	0.62	0.73	0.273
	5	0.192	0.71	1.18	0.045	0.82	4.1	0.62	0.73	0.18
	10	0.385	0.71	1.18	0.045	0.67	6.7	0.62	0.73	0.104
	15	0.577	0.71	1.18	0.045	0.56	8.4	0.62	0.73	0.087

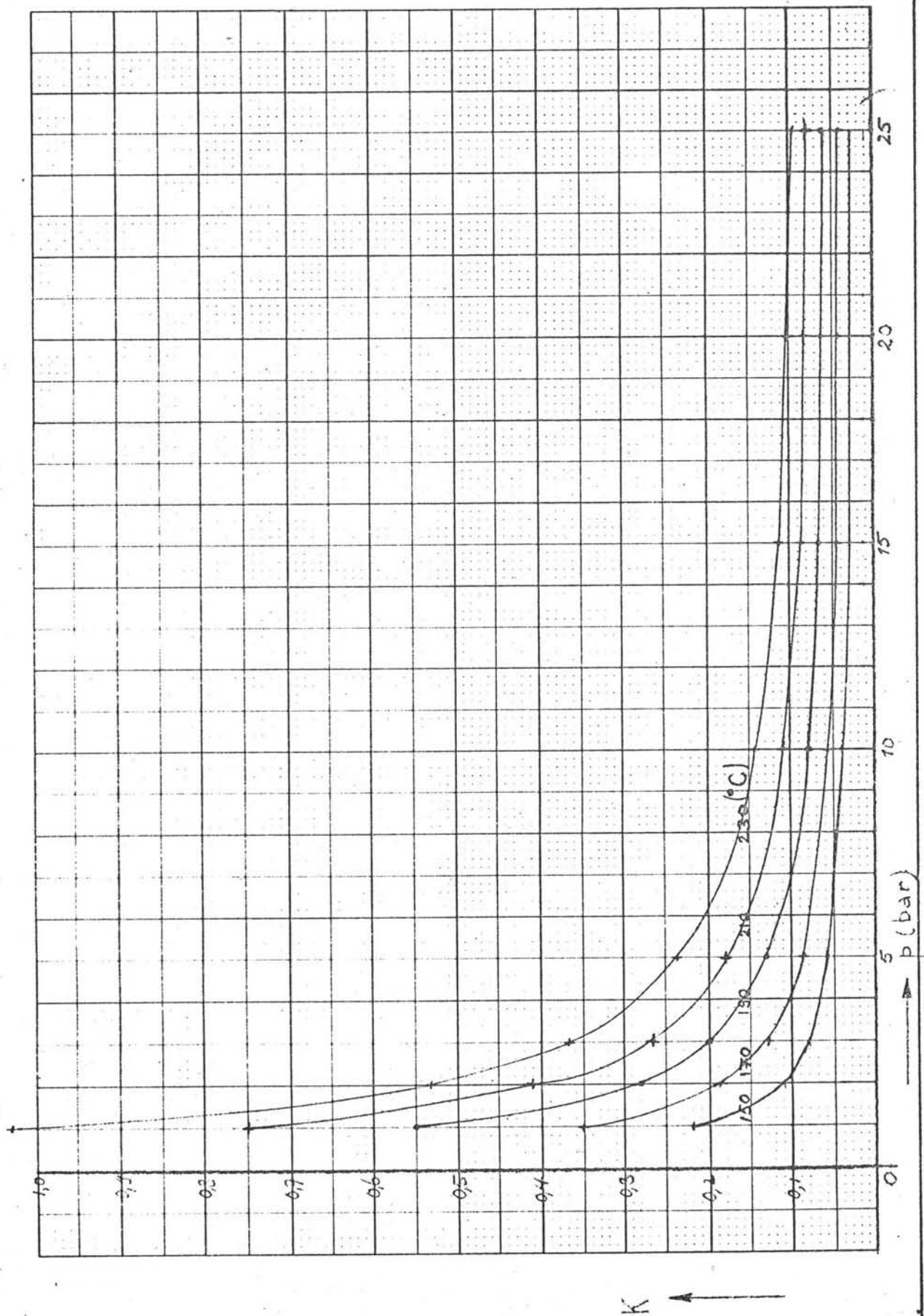
diisopropylbenzeen

Pc ≈ 26 bar

Tc ≈ 410 °C

Tabel 4. Vervolg

	Ptot	Ptr	Tr	$P_{\dot{a}}$	Pr	ft	ft.Pt	fp	ft.Pt	K
230°C	1	0.038	0.74	1.82	0.07	0.97	0.97	0.55	1.001	1.03
	2	0.077	0.74	1.82	0.07	0.94	1.88	0.55	1.001	0.532
	3	0.115	0.74	1.82	0.07	0.91	2.73	0.55	1.001	0.367
	5	0.192	0.74	1.82	0.07	0.85	4.25	0.55	1.001	0.235
	10	0.385	0.74	1.82	0.07	0.7	7	0.55	1.001	0.143
	15	0.577	0.74	1.82	0.07	0.6	9	0.55	1.001	0.111



K-waarden van diisopropylbenzeen  
als functie van druk en temperatuur

Tabel 5. K-waarden-tabel benzeen d.d. 18-02-'81

$P_c = 4923 \text{ bar}$   
 $T_c = 289,44 \text{ }^\circ\text{C} = 562,44 \text{ K}$

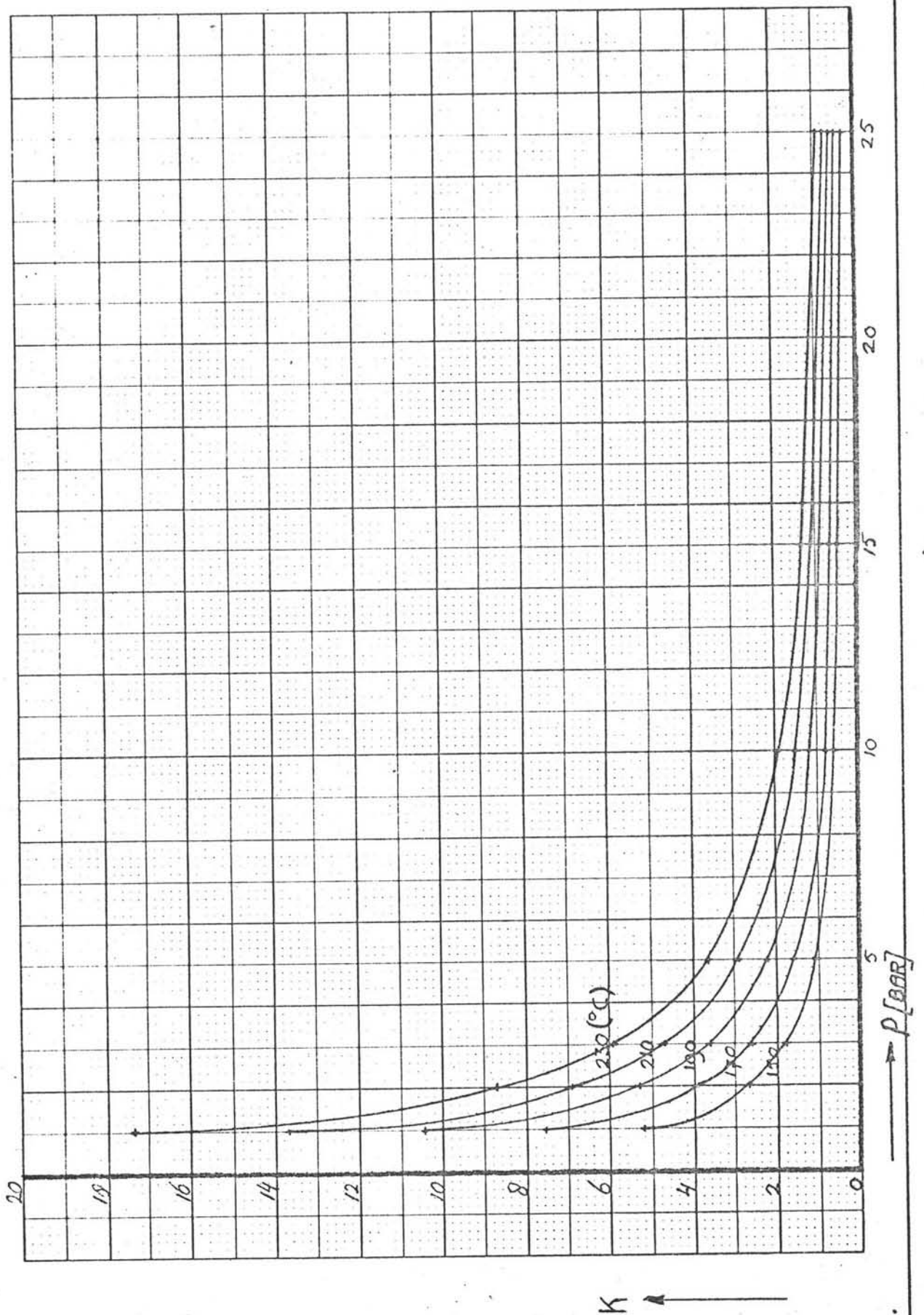
Antoine:  $A=6,90565$ ,  $B=1211,033$ ,  $C=220,79$  ( $^\circ\text{C}$ , mmHg)

Tr	T ( $^\circ\text{C}$ )	T (K)	Ptot (bar)	Ptot,R	PA	PA,R	ft	ft.Ptot (bar)	fpa	fpa Pa	K
0.574	50	323	1	0.02	0.362	0.00735	0.98	0.98	1.00	0.362	0.3694
			2	0.041			0.97	1.94			0.1366
			3	0.061			0.95	2.85			0.1270
			5	0.102			0.92	4.60			0.0787
			10	0.203			0.84	8.40			0.0431
			15	0.0305			0.75	11.25			0.0322
0.610	70	343	1		0.734	0.01492	0.98	0.98	0.99	0.7267	0.742
			2				0.95	1.90			0.382
			3				0.90	2.70			0.269
			5				0.87	4.35			0.167
			10				0.75	7.50			0.0969
			15				0.65	9.75			0.0745
0.645	90	363	1		1.361	0.02765	0.98	0.98	0.96	1.307	1.333
			2				0.95	1.90			0.688
			3				0.92	2.76			0.473
			5				0.88	4.40			0.297
			10				0.78	7.80			0.168
			15				0.70	10.50			0.124
0.681	110	383	1		2.3418	0.04757	0.98	0.98	0.94	2.201	2.246
			2				0.97	1.94			1.135
			3				0.92	2.76			0.796
			5				0.88	4.40			0.500
			10				0.80	8.00			0.275
			15				0.72	10.80			0.204
0.717	130	403	1		3.7870	0.07692	0.99	0.99	0.93	3.522	3.557
			2				0.98	1.96			1.797
			3				0.94	2.82			1.249
			5				0.91	4.55			0.774
			10				0.82	8.20			0.430
			15				0.74	11.10			0.317

Tabel 5.

°C T	K T	(bar) Ptot	Pt,R Ptot,R	T,r TR	PA,R PR	(bar) PA P	ft	(bar) ft.pt ft.Ptot	fa	(bar) fapa fpP	K		
150	423	1	0.02	0.75	0.115	5.66	0.98	0.98	0.90	5.09	5.19		
		2	0.041				0.118	5.81			0.97	1.94	2.62
		3	0.061				0.95	2.85			1.79		
		5	0.102				0.92	4.6			1.11		
		10	0.203				0.84	8.4			0.61		
		15	0.305				0.77	11.55			0.44		
		25	0.508				0.63	15.75			0.32		
		170	443				1	0.02			0.79	0.175	8.62
2	0.041			0.174	8.54	0.97	1.94	3.87					
3	0.061			0.96	2.88	2.60							
5	0.102			0.93	4.65	1.61							
10	0.203			0.85	8.5	0.88							
15	0.305			0.78	11.7	0.64							
25	0.508			0.67	16.75	0.45							
190	463			1	0.02	0.82	0.25	12.31	0.99	0.99			
		2	0.041	0.246	12.09				0.97	1.94	5.33		
		3	0.061	0.96	2.88				3.59				
		5	0.102	0.94	4.7				2.2				
		10	0.203	0.87	8.7				1.19				
		15	0.305	0.80	12.				0.86				
		25	0.508	0.69	17.25				0.60				
		210	483	1	0.02				0.86	0.35	17.23	0.99	0.99
2	0.041			0.337	16.57	0.98	1.96	6.94					
3	0.061			0.97	2.91	4.68							
5	0.102			0.94	4.7	2.90							
10	0.203			0.88	8.8	1.55							
15	0.305			0.83	12.45	1.09							
25	0.508			0.72	18.	0.76							
230	503			1	0.02	0.89	0.46	22.65				0.99	0.99
		2	0.041	0.45	22.09				0.99	1.98	8.69		
		3	0.061	0.97	2.91				5.91				
		5	0.102	0.95	4.75				3.62				
		10	0.203	0.89	8.9				1.93				
		15	0.305	0.85	12.75				1.35				
		25	0.508	0.75	18.75				0.92				

K-waarden voor benzeen.  $P_c = 49,23$  bar  
 $T_c = 289,44$  °C = 562,44K



K-waarden van benzene  
als functie van druk en temperatuur



## Het programma Whendi

Met het programma Whendi (12) kan van schotel tot schotel een destillatie kolom worden doorgerekend. Het programma is gebaseerd op de methode van Thiele en Geddes (13) en maakt gebruik van de door Wang en Henke (14) uitgewerkte matrix formulering. Voor iedere schotel worden de volgende berekeningen uitgevoerd:

1. Totale stofbalans.
2. Componentbalans.
3. Bepalen van evenwichtsrelaties, gebaseerd op K-waarden polynomen.
4. Energiebalans.

Van iedere component wordt de K-waarde berekend met behulp van een derde graads polynoom:

$$K_i = \alpha_i + \beta_i T + \gamma_i T^2 + \delta_i T^3 \quad 14.$$

$K_i$  is de damp-vloeistof evenwichtskonstante

$T$  is de temperatuur

De vloeistof en dampenthalpie van iedere stroom worden berekend met:

$$h = \sum_i h_i x_i \quad 15.$$

waarin:

$$h_i = a_i + b_i T + c_i T^2 \quad 16.$$

en uit:

$$H = \sum_i H_i x_i \quad 17.$$

met:

$$H_i = A_i + B_i T + C_i T^2 \quad 18.$$

De waarden van de coëfficiënten van de vergelijkingen 14., 16. en 18. moeten aan het programma worden aangeboden.

De coëfficiënten van de K-waarden polynomen werden berekend door bij de bepaalde druk met behulp van het Chao-Seader programma van iedere component een aantal K-waarden te bepalen bij verschillende temperaturen en dan uit de vier vergelijkingen de

vier coëfficiënten op te lossen. Het is duidelijk dat deze methode allen toegepast mocht worden omdat de curve die als polynoom moet worden beschreven vrij vlak verloopt. Indien dit niet het geval is dan moet een curve-fitting techniek worden gekozen. Op analoge wijze werden de coëfficiënten van de enthalpie polynomen berekend, nadat een aantal enthalpie waarden waren bepaald met behulp van enthalpie diagrammen.

#### Bijzondere toepassingen van Whendi

Het feit dat het programma beperkt is tot 20 componenten en 100 theoretische schotels speelde in het onderhavige projekt geen rol.

Anders lag het met de eis dat de voeding die op een bepaalde schotel moet worden ingevoerd uit niet meer dan een fase (vloeistof of damp) mag bestaan. In de voorkomende gevallen waar de voeding uit gedeeltelijk gecondenseerde damp bestond, werd dit probleem ondervangen door de vapor ratio te bepalen en dan de vloeistoffractie op de gewenste en de dampfractie op een hoger gelegen schotel in te voeren.

Kolom T1, feitelijk geen destillatie kolom, werd met Whendi nagerekend door als refluxverhouding de waarde 0 in te voeren.

## Het programma Googol

Ter vereenvoudiging van de veelvuldig uit te voeren McCabe-Thiele berekeningen en om de nauwkeurigheid van deze berekeningen te verhogen, werd besloten het computer programma Googol te schrijven.

Googol is gebaseerd op de McCabe-Thiele methode. Het programma begint met het inlezen van de invoergegevens:

- $\alpha_i - \delta_i$  Coëfficiënten van de K-waarden polynomen
- $X_i$  Concentratie van de componenten
- $V_r$  Vapor ratio van de voeding
- $X_T$  Fractie lichte componenten in de voeding
- $X_T$  Fractie lichte componenten in de top
- $X_B$  Fractie lichte componenten in de bodem

Eerst wordt de evenwichtslijn berekend:

$$x=y \quad 19.$$

Vervolgens wordt de evenwichtskromme berekend. Hierbij wordt gebruik gemaakt van de K-waarden zoals deze berekend kunnen worden met de polynomen die ook bij het programma Whendi worden gebruikt:

$$K_i = \alpha_i + \beta_i T + \gamma_i T^2 + \delta_i T^3 \quad 20.$$

Ingevoerd is dat er n lichte en m zware componenten zijn. Bij zes verschillende temperaturen tussen de bodem en de top temperatuur worden de K-waarden van het mengsel bepaald:

$$K_{\text{licht}} = \sum_i K_i x_i \quad 21.$$

$$K_{\text{zwaar}} = \sum_i K_i x_i \quad 22.$$

en de bijbehorende  $x$  en  $y$

$$x = \frac{1 - K_{\text{zwaar}}}{K_{\text{licht}} - K_{\text{zwaar}}} \quad 23.$$

$$y = \frac{K_{\text{licht}}(1 - K_{\text{zwaar}})}{(K_{\text{licht}} - K_{\text{zwaar}})} \quad 24.$$

vervolgens wordt de relatie van  $x$  en  $y$  verwerkt tot een vijfde graads polynoom:

$$y = A + Bx + Cx^2 + Dx^3 + Ex^4 + Fx^5 + Gx^6 \quad 25.$$

Berekening  $q$ -lijn

Met het programma Jota wordt de vapor ratio van de voeding berekend, er geldt dan:

$$V_r = \frac{V}{V + L} \quad 26.$$

Voor de voeding geldt:

$$F(q-1) = V \quad 27.$$

zodat

$$q = 1 - Vr \quad 28.$$

Met behulp van  $q$  en  $X$  wordt de vergelijking van de  $q$ -lijn opgesteld en het snijpunt met de evenwichtskromme berekend  $(X_Q, Y_Q)$ .

Minimale reflux

Uitgaande van  $X_T$  en  $X_Q$  wordt de helling van de lijn door  $(X_T, Y_T)$  en  $(X_Q, Y_Q)$  bepaald. Dit is dan de minimale reflux verhouding.

## Berekening van de werklijnen

Omdat door de refluxverhouding ook de helling van de werklijnen vastliggen kunnen deze worden berekend doordat deze werklijnen ook door  $(X_T, Y_T)$  voor de absorptie werklijn en door  $(X_B, Y_B)$  voor de strip-sectie werklijn moeten gaan.

## Het aantal schotels

De berekening van het aantal schotels start in  $X_B$  en vindt plaats door het aantal snijpunten te bepalen achtereenvolgens van de evenwichtskromme en de evenwichtslijn. Zodra de waarde  $X_Q$  wordt bereikt berekend het programma het breukdeel van de laatste schotel en start met de absorptie sectie. Ook hier wordt het breukdeel bepaald.

Met behulp van de grootte van de voedingsstroom wordt vervolgens de destillatie stroom berekend. De gegevens die op deze manier zijn verkregen zijn bleken direkt bruikbaar voor het programma Whendi.

## Conclusie

In tabel 7 zijn de resultaten van Googol en McCabe-Thiele vergeleken. Duidelijk is te zien dat voor de onderhavige gevallen de resultaten van de grafische McCabe-Thiele methode niet in overeenstemming zijn met de resultaten van het programma Whendi. Googol daar en tegen voorspelt vrijwel exact de refluxverhouding, de destillatiestroom en het benodigde aantal schotels. Deze inconsistentie zal, hoewel hieraan geen onderzoek is gedaan, toegeschreven kunnen worden aan:

1. Onnauwkeurigheden van de McCabe-Thiele methode bij kleine X en Y waarden.
2. Invloeden van de nevencomponenten op de K-waarden.

Tabel 7. Vergelijking resultaten van Whendi bij invoer van gegevens berekend met Googol of McCabe-Thiele

	Googol	Googol	McCabe-Thiele	Googol	McCabe-Thiele
$X_F$	.88	.8954	.8954	.75	.75
$X_D$	.995	.999	.999	.999	.999
$X_B$	.001	.01	.01	.001	.001
q	.8217	.379	.379	.487	.487
Schotels stripsectie	10.8	13	5	21.6	10
Schotels absorptie	7.3	13	5	6.9	5
Min.Reflux	.26	.39	.19	.53	.46
Reflux verh.	.31	.47	.23	.63	.56
Resultaten Whendi	$T_3$	$T_4$		$T_5$	
Top					
Propaan	.011	-	-	-	-
Benzeen	.987	-	-	-	-
Cumeen	.003	.9994	.9897	-	-
Diisopropylbenzeen	-	.0051	.010	.98	.94
Zwaar	-	-	.0003	.01	.05
Bodem					
Propaan	-	-	-	-	-
Benzeen	.0002	-	-	-	-
Cumeen	.958	.0001	.1422	-	-
Diisopropylbenzeen	.029	.4856	.4085	.046	.14
Zwaar	.01	.4482	.4437	.96	.86

Het programma Jota

De aanleiding tot het schrijven van dit programma was het feit dat de betreffende subroutine van het Chao-Seader programma de vapor ratio's minder betrouwbaar voorspelt als deze dicht bij 0 of 1 liggen. Er werd gebruik gemaakt van de door Hengstebeck (15) beschreven flash verdampings berekening omdat deze methode uit zichzelf convergeert.

De invoer van het programma bestaat uit de concentraties van de componenten en de bij die temperatuur en druk behorende fasenevenwichtskonstante. Uitgaande van een willekeurige vloeistof-damp verhouding  $(L/V)_0$  wordt de hoeveelheid damp berekend:

$$v = \sum_i \left( \frac{x_i}{1 + \frac{L}{K V}} \right) \quad 29.$$

Met deze waarde wordt de bijbehorende vloeistof-damp verhouding berekend:

$$\left( \frac{L}{V} \right)_1 = \frac{\left( \sum_i x_i \right) - v}{v} \quad 30.$$

Als  $(L/V)_0$  en  $(L/V)_1$  minder verschillen dan een vooraf ingevoerde waarde (b.v.  $1.E-3$ ) dan wordt de vapor ratio berekend:

$$v_r = \frac{1}{\left( \frac{L}{V} \right)_0 + 1} \quad 31.$$

Wordt aan de voorwaarde niet voldaan, dan wordt aan  $(L/V)_0$  de waarde  $(L/V)_1$  toegekend en de berekening herhaald.

Indien de vapor ratio dicht bij 1 ligt dan wordt  $(L/V)_0$  klein en dient het convergentie criterium te worden aangepast.

## Literatuur

1. K.C.Chao, J.D.Seader, A.I.Ch.E. Journal, 598 (1961)
2. R.F.Curl, K.S.Pitzer, Ind.Eng.Chem., 50 265 (1958)
3. J.H.Hildebrand, R.L.Scott, The solubility of nonelectrolytes. Rheinhold, New York (1950)
4. O.Redlich, J.N.W.Kwong, Chem.Rev. 44 233 (1949)
5. K.S.Pitzer, J.Am.Chem.Soc. 77 3427 (1955)
6. W.C.Edmister, Hydrocarbon Thermodynamics
7. R.C.Weast, Handbook of Chemistry and Physics
8. American Petroleum Institute, Technical Databook
9. R.H.Perry, C.H.Chilton, Chemical Engineers Handbook McGraw Hill New York.
10. N.H.Chen, J.Chem.Eng. Data 10 207 (1965)
11. F.J.Zuiderweg, Collegediktaat Fysische Scheidingsmethoden. T.H. Delft (1980)
12. P.J.Johansen, J.D.Seader, University of Utah (1972)
13. E.W.Thiele, R.L.Geddes, Ind.Eng.Chem. 25 289 (1933)
14. J.C.Wang, G.E.Henke, Hydrocarbon Processing 45 155 (1966)
15. R.J.Hengstebeck, Distillation, Rheinhold New York (1961)



4. PROCESSHEMA, MEET EN REGELSYSTEMEN  
VAN DE CUMEEFABRIEK

## Hoofdstuk 4

### Processchema en Meet- & Regelsysteem van de Cumeenfabriek

#### 4.1 Processchema Cumeenfabriek

4.1.1 Inleiding, USP 3520944 als basis.

De lezer van de voorstudie [1], voorafgaand aan de G - opdracht heeft in H 7 aldaar, van een eventuele scheidingstrein kennis genomen om het alkylatiereaktoreffluent in propaan, benzeen, cumeen en zwaardere produkten te scheiden.

De voorstudie legt echter de nadruk op het reaktorontwerp en een motivatie omtrent de gesuggereerde scheidingstrein ontbreekt vooralsnog.

De taak van de G - groep bedroeg daarom in eerste instantie om uitgaande van het reaktoreffluent [1] duidelijk gemotiveerd een scheidingstrein te kiezen.

De motivatie kon geschieden via :

- 1 fasenevenwichtsberekeningen (Chao-Saeder, Peng-Robinson).
- 2 scheidingsberekeningen (Whendi, Googol, geïllustreerd met Mc Cabe-Thiele, Horton-Franklin).
- 3 resulterend in een volledige specificatie van alle stromen (massa + warmte), hetgeen de bepaling van de warmtecapaciteiten van warmtewisselaars vergemakkelijkte.
- 4 hierna kon aan warmteintegratie, -terugwinning en regeling van de fabriek worden gedacht.
- 5 en tot besluit zou een toetsing van de economische haalbaarheid van nieuwe ideeën plaats moeten vinden bij alternatieven als :  
transalkylatie  
AFI - Rankine warmteterugwinningssysteem.

Na een diepgaand literatuuronderzoek (zie hoofdstuk 2) is uitgaande van patent USP 3520944 [2] (zie fig.1) en [1] , [6] een voorlopig processchema ontwikkeld (zie fig.5), waaraan de verscheidene studenten van de G-groep hun deeltaak toegewezen kreeg.

4.1.2. Recapitulatie functie propaan,benzeen in reaktorvoeding R-1. In het begin ontstonden wezenlijke problemen rond de betekenis van het propaan in de alkyleringszone van de reaktor R-1.

Is de propaan wel zo nodig als quench in de exotherme reaktiezone van de alkylatiereaktor [2] of, zoals later blijkt, moet er juist weinig propaan aanwezig zijn in de alkyleringszone ter vermindering van eventuele verdamping van de propeen [3] ?

De mogelijkheden bleken :

	propeen:propaan - verhouding
1 Voorstudie [1]	11,4:1
2 Harper [6]	3:1
3 USP 3520944 [2]	1:2
4 USP 3813451 [3]	6:1

De aangeboden propeenvoeding kon hierbij afkomstig zijn van : pyrolyse-eenheid, katalytische- of een thermische kraakinstallatie.

De zuiverheid van de propeen was in sommige gevallen aanzienlijk "vervuild" met propaan [6] of "schoon" als bij Dow Chemical, Terneuzen [7].

Er is uiteindelijk afgeweken van de voorstudie -waarde en Harper's waarde van 3:1 is aangenomen.

Er zou dus een grotere propaan -recycle moeten plaatsvinden dan [1] aanvankelijk voorspelde.

Verificatie van het fenomeen, dat de alkylatie over de zeoliet Y katalysator volledig in vloeistoffase geschiedt, is hierbij achterwege gelaten.

Naar verwachting zal de alkylatie op hogere drukken dan [1] moeten plaats vinden.

De benzeen : propeen-verhouding bleef 8:1 , maar uit energiebesparend oogpunt zou minder bijzonder voordelig zijn [3] .

De 8:1 verhouding geeft een hoge selektiviteit en heeft niet alleen als voordeel dat er weinig oligomere bijprodukten ontstaan, maar de overmaat benzeen kan ook de vrijkomende warmte in de alkylatiereaktor opnemen, waardoor nadelige temperatuursafhankelijke nevenreacties in de hand gehouden worden [1] en [6] .

#### 4.1.3. Enkele verbeteringen aan USP 3520944 door derden.

Het energieverbruik in de cumeenfabriek wordt vooral bepaald door de benodigde hoeveelheid benzeen. De grote benzeenrecycle impliceert een aanzienlijke reboilercapaciteit van de benzeenkolom, die zonder meer de grootste energieslurper in de fabriek te noemen is. Optimalisatie van het energieverbruik via een hoge- en lage druk benzeenkolom werkend op resp. 27 en 6 ata is reeds behandeld (zie hoofdstuk 2 ).

In [4] wordt energiebesparing verkregen door de alkyleringszone te recyclen met het reaktoreffluent voordat er scheiding der componenten heeft plaats gevonden (zie fig.4).

Een mogelijkheid, die wederom een reaktorstudie vraagt, gezien een verhoogd gevaar van polymerisatie reacties.

De verbeterde versie van het UOP-proces uit 1970 dd 1976 [7] bracht hoofdzakelijk veranderingen aan in de later te bespreken propaan-spuizone.

De netto benzeenvoeding treedt het proces binnen als absorptievloeistof (zie fig.2) in een rectificerende depropaniser kolom. (variant op T-2 in USP 3520944)

Vervolgens wordt van de topdampstroom van deze T-2 een gedeelte gerefluxed, een gedeelte vloeibaar afgevoerd naar LPG-opslag en een gedeelte naar het fuel-gas systeem gespuid.

Ter illustratie van de mogelijkheid tot transalkylatie van het bijproduct diisopropylbenzeen met een overmaat benzeen zijn de figuren 3 en 4 uit resp. [7] en [4] opgenomen.

Nog niet geheel bekend is of het nu voordeliger is om de transalkylatie volgens Harper [6] of na de scheidingstrein [4], zoals de G-groep het ook voorstelt uit te voeren.

4.1.4. De door de G-groep voorgestelde aanpassingen aan USP 3520944.

Terugkomend op het uitgangspunt USP 3520944, kunnen afgezien van een schaalfactor 1,5 de volgende punten worden opgemerkt: (zie voor stroomnummers fig.5 en tabel 2)

- 1 Er wordt getransalkyleerd met een "droge" katalysator (zeoliet Y [1] en [6]), zodat de volgende voordelen optreden:
  - a geen extra materiaalvoorzieningen (RVS) meer nodig
  - b geen H<sub>2</sub>O -aftap in condensvat V-1
  - c geen onderscheid meer tussen een "natte" en een "droge" benzeenrecycle.
  - d bewaking vochtgehalte in alkylatiereaktor R-1 ter vermindering van "caking" en "sludge"-vorming [2] nu veel simpeler.

- 2 Voordelen patent [2] t.o.v. vroegere depropaniser-systemen :
  - a lager energieverbruik vanwege een kleinere benodigde koelingscapaciteit. Het partieel condensatie systeem behoeft immers geen hoge reflux in T-1 en verder is er geen aparte reboiling voor T-1 nodig.
  - b lagere installatiekosten, doordat T-2 kleiner kan worden en geen aparte reboiling in T-1 vereist is.
- 3 Transalkylatie in R-2 is mogelijk met katalysator zeoliet Y. Het was nog niet geheel duidelijk in hoeverre de katalysator veroudering nadelig beïnvloed zou worden bij geen toepassing van een diisokolom T-5. Harper stelt voor een diiso-aftap vanuit de cumeenkolom (zie fig.3) uit te voeren.
- 4 Verdere voorstellen, wijzigingen t.a.v. warmte-terugwinning :
  - a 2 keer warmteuitwisseling met voeding R-1 ter voorverwarming
  - b warmtepompen in het proces niet haalbaar, doordat  $\Delta T$ -kolommen vrij hoog liggen.
  - c lp - stoomgeneratie [7] heeft in de praktijk bij Dow Chemical Terneuzen onnut bewezen. De temperatuur van de benzeen topdampstroom is bovendien laag ( $\pm 140^{\circ}$  C exclusief drukval in condensor bij 5 bara-operatie), zodat grote V.O.'s nodig zijn.
  - d Een gecombineerde AFI-Rankine cycle 5 voor de topdampstroom van T-1 en T-3 blijkt in theorie mogelijk te zijn. De combinatie van beide condensor/verdamper H1 en H3 (zie fig.5) werd mogelijk, vanwege de 5 bara-operatie in de benzeenkolom. Hierdoor konden temperaturen van de topdampstromen T-1 en T-3 nagenoeg gelijk komen ( $140^{\circ}$  C, onderkoeling niet meegerekend). De hoge druk-operatie in T-3 (5 bara t.o.v. 2 bara in [2] ) heeft echter als nadeel, dat gebruik moet worden gemaakt van een 100 bar stoomnet of een fornuissysteem a.g.v. de hoge bodemtemperatuur van  $234^{\circ}$  C.

Volledigheidshalve zou nog naar een 2 bara-operatie in T-3 gekeken kunnen worden, zodat de mogelijkheid ontstaat gebruik te maken van het goedkopere 34 bar stoomnet.

Uiteindelijk is gekozen voor het 100 bar stoomnet (condensatietemperatuur  $\pm 310^{\circ}$  C), waardoor reboiling van T-4 ook via deze wijze kan geschieden. Het 100 bar stoomnet zal in later stadium nader behandeld worden.

- 5 In de propaan-spuizone bood absorber T-2 aanvankelijk problemen gezien de geringe beschikbare hoeveelheid diiso als absorptievloeistof. Net zo goed zou gebruik kunnen worden gemaakt van het T-5 bodemprodukt, maar uit het oogpunt dat de diiso toch later opgemengd moet zijn met benzeen, is gekozen voor de diiso om de benzeen-vervuilde propaan dampstroom uit V-1 te zuiveren.

Problemen rond het isotherm bedrijven van T-2 en voordelen bij het gebruik van een tweede partiëel condensvat na V-1 met tussenkoeling komen apart aan de orde.

#### 4.1.5 Beschrijving van de evenwichtsoperatie in de door de G-groep voorgestelde Cumeenfabriek.

##### 4.1.5.1. Alkylatiereaktor R-1

Het hele proces is gebaseerd op de reactie van propeen met een overmaat benzeen ter verkrijging van een zeer zuivere mono-gealkyleerde component : cumeen ter grootte  $200.000 \text{ ton/jaar}$  oftewel  $56 \text{ mol/s}$ . Tijdens de reactie in R-1 ontstaan bijprodukten, die in later stadium weer omgezet kunnen worden in cumeen via de trans-alkylatiereaktor R-2. Ter vermindering van excessieve nevenreacties en een snelle veroudering van de zeoliet Y-katalysator lijkt de propaan (toch al aanwezig in de propeenvoeding) een gewenst inert

medium dienend als verdunning en quench in reaktor R-1.

In vat V-8 begint in feite het proces, waarin de reaktanten voor R-1 worden verzameld onder de gewenste drukconditties voor de alkylatiereactie. De reactie in R-1 moet in de vloeistoffase plaats vinden, zodat de druk in V-8 minstens op 38 bara dient te blijven. De reaktorvoeding 7 moet zich bovendien stochiometrisch verhouden als 24: 3:1 voor respectievelijk benzeen : propeen : propaan.

Dit wordt gedaan door de volgende stromen op elkaar af te stemmen :

	$\text{mol/s}$
1 netto benzeenstroom (nagenoeg zuiver)	56
2 netto propeenstroom (max. 3,7 mol% propaan oftewel $2,1 \text{ mol/s}$ )	59
6 benzeenrecycle (incl. opgebouwde hoeveelheid propaan)	404

extra opmerkingen t.a.v. deze 3 stromen :

- De netto benzeenstroom 1 behoort eerst nog een droging in D-1 (bijv. molzeef) te ondergaan, aangezien waterdeeltjes de droge katalysator snel kunnen verouderen. De benzeen kan daarna alvast opgewarmd worden door de restwarmte van de cumeenafloop via de H-10 gedeeltelijk over te dragen. De voorverwarming van 1 gaat tot  $140^{\circ} \text{C}$ , waarbij de opvoerdruk 15 bara van P-1 genoeg moet zijn om geen faseovergang te krijgen.

- De netto propeenstroom 2 is maximaal 3,7 mol% propaanvervuild. Dit betekent, dat in een stationair proces gemiddeld  $2,1 \text{ mol/s}$  propaan gespuid moet worden via 74. In de reactiezone van R-1 is echter 9 maal zoveel propaan nodig, hetgeen te bewerkstelligen is via een juiste afstelling van de partiële condensor H-1. Een precieze regeling van de temperatuur bij een bepaalde druk in vat V-1 maakt het mogelijk de gewenste hoeveelheid propaanopbouw in de benzeenrecycle 6 te handhaven. Deze belangrijkste recycle-stroom in het proces, opgebouwd uit een aftap 30 van het topproduct van de benzeenrecyclekolom T-3 en de vloeistofstroom 55 a.g.v.



partiële condensatie van de topdampstroom T-1, omvat:

	mol/s
propaan	16,5
benzeen	386
cumeen	1
	————— +
totaal	403,5

De recyclestroom wordt door P-4 op reaktordruk 38 bara gebracht na het buffervat V-11 gepasseerd te hebben.

#### 4.1.5.2. Smoorvat V-6 en rectyfying absorber T-1.

Het reaktoreffluent 10 van R-1 is de voeding voor de scheidings-trein. De stroomcondities zijn ongeveer 37 bara ,238<sup>o</sup>C en bevat:

	mol/s
propaan	18,9
benzeen	397,7
cumeen	52,9
diiso	1,6
zwaar	0,6
	————— +
totaal	471,5

Het R-1 effluent passert een terugslagregelklep (een mogelijke goedkope oplossing hiervoor is weergegeven in fig.6) en treedt het smoorvat V-6 binnen op 10 bara en 185<sup>o</sup>C.

De drukregeling in het vat moet zeer nauw luisteren om aan de eis te kunnen voldoen, dat slechts 1% propaan in de vloeistoffase mag achterblijven.

De smoordamp 13 is daardoor ongeveer 50% (VR) van 11 bevattend:

	mol/s
propaan	16,8
benzeen	208,2
cumeen	11,6
	----- +
totaal	236,6

De belangrijke component cumeen in de hete damp 13 wordt teruggewassen door een benzeen absorptievloeistof 31 van 73 mol/s op 140°C afkomstig uit de top van T-3.

Bovendien wordt het reaktoreffluent 66 van de transalkylatie in vat V-6 geleid op condities 10 bara en 153°C, bevattend :

	mol/s
benzeen	15,3
cumeen	3,1
diiso	0,13
	----- +
totaal	19,2

Stroom 66 is 4% van 10 en heeft dus weinig invloed op de condities in vat V-6.

#### 4.1.5.3. Benzeenrecyclekolom T-3.

Vloeistofaftap 14 uit V-6 337 mol/s groot, bevat benzeen, cumeen en sporen propaan, diiso en zwaar. Deze stroom komt na een reduceerventiel op de condities 5 bara en 153°C en vormt de voeding voor de benzeenrecyclekolom T-3.

Het doel van T-3 is de benzeen (incl. sporen propaan) zuiver van de gealkyleerde benzeenproducten te scheiden.

De topdampstroom 22 in de top van T-3 371 mol/s groot, wordt volledig gecondenseerd door condensor H-3 en geaccumuleerd in V-3 bij 5 bara en 141°C (drukval in warmtewisselaars en evt.

noodzakelijke onderkoeling in condensors verwaarloosd).

De benzeenvloeistof in V-3 wordt daarna verdeeld in 5 deelstromen:

	$\text{mol/s}$
29 een zo'n klein mogelijke benzeenspui naar een terugwinningsaktie ter voorkoming van ophopende onreactieve benzeenfrakties	
24 reflux voor T-3	100
21 reflux voor T-1	73
30 recycle naar V-8 (voor R-1)	184
62 recycle naar V-7 (voor R-2)	14

Stromen 21, 30 en 62 tezamen  $271 \text{ mol/s}$  moeten met bv. P-8 in druk verhoogd worden van 5 naar 10 bara.

De onder 5 bara opererende benzeenkolom T-3 bezit een bodemtemperatuur van  $234^{\circ}\text{C}$ , hetgeen gebruik van het 100 bar stoomnet noodzakelijk maakt. Reboiler H-6, die apart uitgerekend wordt, zou een once-through, fixed-tube, horizontale warmtewisselaar kunnen zijn, waarbij verdamping aan shell-zijde plaats vindt.

Dit type warmtewisselaar is evt. ook te gebruiken voor H-14 en H-15 (ipv. fornuizen F-1 en F-2).

#### 4.1.5.4. Cumeenkolom T-4.

De netto bodemstroom 34 in T-3 is  $57 \text{ mol/s}$  groot en bestaat voor 96 mol % uit cumeen, die na het passeren van een reduceerklep op condities 2 bara en  $189^{\circ}\text{C}$  komt.

Het 2-fasen mengsel treedt vervolgens de cumeen toren T-4 binnen om de waardevolle cumeen eruit te destilleren.

In T-4 vindt de scheiding plaats tussen het zuivere (99,9wt%) topprodukt cumeen en een bodemprodukt bestaande uit diisopropylbenzeen en zwaardere bijprodukten (v.n. 2-methyl-2-fenylpentaan en triisopropylbenzeen).

Het snijpunt van T-4 ligt vanwege de typische voedingssamenstelling voor een groot gedeelte aan topproductzijde. Het hoogzuivere cumeentopproduct 39 loopt af met de nagenoeg gewenste waarde van  $54,3 \text{ mol/s}$ .

De restwarmte, die er nog uit gehaald moet worden om op opslagcondities te komen, is gedeeltelijk te benutten voor de voorverwarming van de netto benzeenstroom 3 d.m.v. H-10. De cumeentopdampstroom 35 condenseert met  $66,8 \text{ mol/s}$  totaal in condensor H-4 en accumuleert in V-4 op condities 2 bara en  $180^{\circ}\text{C}$ .

De H-4 afvalwarmte, die in standaard gevallen via een luchtkoeler verloren gaat, is in het G-groep voorstel benut ter voorverwarming van de reaktorvoeding R-1.

De benodigde refluxstroom 38 wordt  $12,5 \text{ mol/s}$  verondersteld en nagenoeg op dauwpunt in kolom T-4 teruggevoerd.

Gaan we verder niet in op het reboiler systeem 41, 42 van H-14, dan verlaat de netto bodemstroom 43 de cumeentoren met  $2,3 \text{ mol/s}$  en  $255^{\circ}\text{C}$  als voeding voor de diisokolom T-5.

#### 4.1.5.5. Diisopropylbenzeenkolom T-5.

In T-5 vindt een nagenoeg ruwe scheiding plaats tussen de  $1,7 \text{ mol/s}$  diiso en de  $0,6 \text{ mol/s}$  zwaardere bijproducten uit stroom 43.

Het doel van de diisokolom is een zo groot mogelijk diiso topproduct 49 af te lopen om eerst als absorptievloeistof in T-2 te dienen ter absorbering van een benzeenfractie. Vervolgens moet de stroom in combinatie treden met een overmaat benzeen 62 uit de benzeenkolom T-3, zodat transalkylatie in R-2 naar 2 cumeen kan plaats vinden. De diisotopdampstroom 44 condenseert met  $2,7 \text{ mol/s}$  volledig in luchtkoeler H-5 op condities 1 bara en  $202^{\circ}\text{C}$ .

Hiervan wordt  $1 \text{ mol/s}$  gerefluxed via 47 op dauwpunt, waardoor het netto topproduct 49 ongeveer  $1,7 \text{ mol/s}$  kan bedragen.

De stroom 49 wordt door een trimluchtkoeler H-2 op absorptieconditie van ongeveer  $140^{\circ}\text{C}$  gebracht en in de top van toren T-2 gevoerd. Reboiling in T-5 geschiedt door H-15, waarvan in een later stadium meer bijzonderheden volgen. De netto bodemstroom 52 loopt af met  $0,6 \text{ mol/s}$  en  $248^{\circ}\text{C}$ , waarna P-13 de afloop naar een opslag verpomt als blendingscomponent voor de benzine.

Luchtkoeler H-13 brengt de stroom hierbij op opslagcondities van  $60^{\circ}\text{C}$ .

#### 4.1.5.6. Partiëel condensvat V-1 en absorber T-2.

Keren we terug naar de topdampstroom 19 uit T-1, dan wordt deze partieel gecondenseerd bij 10 bara en  $142^{\circ}\text{C}$  in condensor H-1.

Dampstroom 19 bevat in het theoretische geval :

	mol/s	
propaan	16,7	
benzeen	208,9	
	<hr/>	+
totaal	225,6	

Bij gegeven druk moet koeler H-1 nu zo geregeld zijn, dat hiervan  $2,1 \text{ mol/s}$  propaan in de dampfase ontwijken kan via dampleiding 56. Deze  $2,1 \text{ mol/s}$  is nl. in overeenstemming met de hoeveelheid, die in de netto propaanstroom 2 aanwezig is. De rest van de propaan raakt in de vloeibare benzeen opgelost en wordt met bv. P-5 verpompt via leiding 55 naar buffervat V-8 (buffervat V-11 dient hierbij steile pompkarakteristieken op te vangen)

De propaan bevattende benzeenrecyclestroom 55 is nu te combineren met de benzeenrecyclestroom 30 van T-3. De gecombineerde recyclestroom 6 dient nu zo afgestemd te zijn, dat de alkylatiereaktor R-1 de juiste overmaat benzeen en propaan-*quen*ch verkrijgt.

Helaas is de geringe propaanspui via de adiabatistische dampleiding 56 voor ongeveer 50 mol% vervuild met benzeendamp, hetgeen in de absorber T-2 volledig teruggewassen dient te worden.

Een isotherme operatie in T-2, noodzakelijk voor goede absorptie-eigenschappen is dan erg moeilijk. Een absorber met koelbuizen tussen de gepakte bedden is onderzocht, maar dit idee heeft een tegenhanger gekregen, waarbij het absorptieprobleem te vermijden bleek. (De tegenhanger omvat een 2<sup>e</sup> partieel condensvat na V-1 met een extra trimluchtkoeler tussen beide vaten, waarbij de te absorberen hoeveelheid benzeen in T-2 te minimaliseren valt). De propaan afloop 57 van 2,1 mol/s op 10 bara en 142°C zou gecomprimeerd kunnen worden met compressor C-1 naar 18 bara, waarna koelwaterkoeling LPG-opslagcondities voor de propaan mogelijk maakt. Het G-groep voorstel is echter deze afloop te gebruiken voor fuel-gas. De krappe aangeboden hoeveelheid absorptievloeistof 59 kan de zuiverheid van de propaan-spui nl. niet altijd garanderen.

#### 4.1.5.7. Transalkylatiereaktor R-2.

Het bodemprodukt 60 van T-2 op condities 10 bara en 142°C wordt met 4,9 mol/s verpompt m.b.v. P-6 naar buffervat V-7.

In V-7 dient nu zoveel benzeen te worden toegevoegd via 62, dat de reaktorvoeding 63 voor R-2 bestaande uit benzeen en diiso zich resp. verhoudt als 10 : 1. P-14 brengt de 19,2 mol/s R-2 voeding op reaktordruk 25 bara, waarna H-7 het mengsel naar reaktortemperatuur 200°C verhoogt.

Na de transalkylatie wordt de druk van effluent weer afgelaten naar 10 bara, zodat stroom 67 op 153°C komt en in vat V-6 teruggevoerd kan worden om het eerder beschreven proces opnieuw te doorlopen.

4.1.5.8. Het warmtemedium (100 bar stoom) voor reboilers H-6 , H-14, H-15 en reaktor voorverwarmers H-7, H-8.

Het 100 bar stoomnet begint parallel bij de reboilers H-6 en H-14 resp. van de benzeenkolom T-3 en cumeencolom T-4.

Nadat de stoom in beide reboilers volledig is gecondenseerd, wordt het condensaat verzameld in buffervat V-9. De voelbare warmteinhoud van het condensaat is nog zo groot, dat vervolgens reboiler H-15 van de diisokolom T-5 en parallel daaraan de R-2 voorverwarmer H-7 voorzien kan worden van deze warmtebron.

Nog is het temperatuurniveau na H-7 en H-15 zo hoog, dat het condensaat degelijk te gebruiken is in de R-1 voorverwarmer H-8. Pas hierna gaat het stoomcondensaat weer terug naar de ketelvoedingspomp voor de 100 bar stoomgeneratie.

Omdat de voelbare warmteafgifte in H-8 niet geheel voldoende zal zijn, moet een extra 100 bar stoominjectie plaats vinden. (via een apart buizensysteem i.v.m. drukvalproblemen.)

Berekening en toelichting van het bovenstaand omschrevene is in het verslag van de Energiegroep terug te vinden.

4.1.5.9. Het Rankine cycle systeem toegepast in condensor H-1 en H-3. Het AFI organische Rankine cycle systeem is gebaseerd op een gesloten kringproces van een R11 Fluorcarbon.

De hoofdcomponenten in het log p-h rechtsomdraaiend kringproces zijn :

1. kettle-type verdamper (H-1 en H-3 parallel)
2. 1-traps centrifugaal turbine TB-1 gekoppeld aan generator G-1
3. fixed-tube watergekoelde condensor H-16 (gevolgd door condensvat V-10)
4. pomp P-15.

De vloeibare R11 in vat V-10 komt op druk d.m.v. P-15 en wordt parallel verdampt onder constante druk door de warmtebronnen : topdampstromen van T-1 en T-3 .

De R11 damp kan vervolgens adiabatisch expanderen in turbine TB-1 ter aandrijving van een last i.h.a. een generator G-1.

De dampuitlaat van turbine TB-1 komt na condensatie in H-16 weer terecht in vat V-10, alwaar het proces kan gaan beginnen.

Motivatie en apparaatgrootte komt aan de orde in het verslag van de Energiegroep.

De 3 primaire regelkringen in het gesloten kringproces zijn :

1. een vloeistofbypass rond pomp P-15 en vat V-10 ter verkrijging van een constant vloeistofniveau in de poelverdampers H-1 en H-3 aan shell-zijde.
2. een dampbypass om de turbine heen, zodat zowel turbinebeveiliging als evt. onderhoud aan het turbinegenerator systeem mogelijk is.
3. een snelheidscontrole circuit om het turbinetoerental zo te regelen dat een optimaal turbinevermogen geleverd wordt.



## 4.2 Meet & Regelsysteem in de Cumeenfabriek.

### 4.2.1. Automatische controlesystemen.

Procesregeling is nodig om de cumeenfabriek naar wens te kunnen laten opereren. Het automatische controlesysteem dient hierbij de operator zodanig te helpen, dat de fabriek continu op zijn gewenste waarden blijft draaien.. Dit wordt v.n. gedaan door de actuele waarden van druk, temperatuur, massa-cq volumestroom, vloeistofniveau's en kwaliteit van het medium te vergelijken met zijn gewenste waarde. Het verschil tussen beide waarden kan worden geminimaliseerd via handbediening door de operator zelf of via een automatisch controlesysteem, waarbij het input-sigitaal van de automatische regelaar de verschilwaarde is tussen set-point en meetwaarde van het meetinstrument. Een voorbeeld van een automatische controlesysteem is weergegeven in fig.7. Het regelsysteem kan hierbij elektrisch of pneumatisch van aard zijn. Voordelen van laatstgenoemde zijn de explosievastheid en betere corrosieweerstand. Nadelen kunnen zijn de beperkte afstand van de controlekamer t.o.v. het proces (in het luchtdruksysteem van 15 psi mag niet te veel weerstand optreden) en de moeilijker aansluitingsmogelijkheden (omvormers) voor computerbewakingssystemen (nieuwe trend in procesbeheersing).

#### 4.2.1.1. Het meten en regelen.

In de controlekamer worden alle meters, recorders en regelaars van de belangrijkste procescondities gecentraliseerd. Het is echter in sommige gevallen moeilijk de afstand tussen meetpunt en controlekamer direkt te overbruggen. Het blijkt vaak nodig in te grijpen op het elektrische of pneumatische gemeten sigitaal naar het afleesinstrument in de controlekamer.

Het is duidelijk, dat in het voorbeeld van de automatische temperatuurscontrole (fig.7) het signaal van het thermokoppel naar de controlekamer geen extra ingreep nodig heeft (zie ook fig.9 A,B,C) Dit voordeel van het elektrische meetsignaal kan ter illustratie ook worden toegepast in een vlottertype niveauopnemer 14 (fig.12) Bij de conventionele signaaloverbrengingen van druk-, flow- (fig.10), niveau- en "natte bol" temperatuuropnemers (fig.11) kan op het signaal worden ingegrepen door vlakbij het meetpunt een mechanisme te installeren, die de meetwaarde vertaald in een pneumatisch signaal (luchtdruk tussen 3 en 15 psi). Het luchtdruk signaal wordt vervolgens aangeboden aan het meetinstrument in de controlekamer (fig.9 D).

Een schema van dit principe, waarbij het pneumatisch meetsignaal na vergelijking van zijn setpoint bv. een regelklep stuurt (fig.13), is weergegeven in fig. 8.

Hefboom E is in balans door balgkrachten A,B,C.

Balgkracht A is het set-point van de regelaar.

Balgkracht B is een resultante van het luchtdruk meetsignaal, afkomstig van een temperatuur-, druk-, flow- of niveau-opnemer.

Door balg C langs de hefboom te bewegen kan bovendien de gevoeligheid ("proportionaliteit") beïnvloed worden.

Vanwege de trage voortplantingstijden bij lange pneumatische leidingsystemen, kan het nodig zijn de pneumatische regelaar dicht bij de regelklep te plaatsen (fig. 9 E). Nu ontstaat het nadeel, dat de regelklep niet meer met de hand bediend kan worden vanuit de controlekamer.

Hierin kan tegemoetkoming plaatsvinden indien ontkoppeling mogelijk is van de lokale regelaar (fig.9 F).

In het tot nu toe beschreven proces van meten en regelen is in feite alleen ingegaan op het eenvoudige pneumatische systeem.

Dit ondanks het feit, dat huidige technieken meer overgaan tot elektrische signaalvertaling, zoals in het vlottermechanisme [14] is weergegeven (fig. 12 ) Toch wordt nog veelvuldig gebruik gemaakt van het verouderd lijkende pneumatische systeem. De eenvoud om bij dit systeem het proces te beveiligen kan hierbij een rol spelen. Het systeem voorziet nl. in de mogelijkheid tijdens ongewenste storingen (explosie) :

- automatische stop van warmte-(stoom) toevoer(ATC = air-to-close-druksluitende regelklep)
- automatische opening van de vatafloop restrictie (ATO = air-to-open drukopende regelklep).

#### 4.2.1.2. Enkele types automatische controlesystemen.

Het is belangrijk dat de operator (of regelaar) met het proces een gesloten systeem vormt. Dit is het voornaamste kenmerk van de zgn.

##### 1. "feed-back" of "closed-loop" controlesystemen.

Minder vaak wordt gebruik gemaakt van de

##### 2. "feed-forward" of "open-loop" controlesystemen.(fig.14a)

In het voorbeeld is geanticipeerd op de uitlaatemperatuur van het fornuis. Een belangrijk nadeel hierbij vormt het onvermogen automatisch in te grijpen op een evt. slechte verbranding in het fornuis.

Verder kan nog onderscheid gemaakt worden in :

##### 3. "compound" controlesystemen (fig.14b)

##### 4. "primaire-,secundaire" controlesystemen (fig.14c).

Hierbij regelt het "primaire" systeem de kritieke condities, terwijl het "secundaire" systeem de storingen nivelleert.

Eén en ander is ook bewerkstelligt in :

##### 5. "meester-slaaf" of "cascade" controlesystemen (fig.14d).

De "meester" is vaak een temperatuurregelaar, die het "set-point" van de "slaaf", een drukregelaar, aanpast.

6. "dubbel-variabele " systemen.

Dit zijn systemen, waarin 2 afhankelijke variabelen geregeld worden door 2 regelaars, reagerend op 2 corrigerende variabelen.

Een vergroting van deze mogelijkheid is herkenbaar in :

7. "split-range" of "dubbel-bereik" controlesystemen.

Vaak toegepast als off-gas leidingen in condensvaten bij drukregeling van destillatiekolommen.

Tot besluit kan zonder uitleg melding gemaakt worden van de :

8. "niveau" controlesystemen in bodems van kolommen en buffer-vaten en de moderne

9. "computer" controlesystemen.

#### 4.2.2. Procesdynamica bij destilleerprocessen

Na enkele inleidende woorden met voorbeelden over automatische regelsystemen volgt nu een specifieke inleiding over de motivatie en aspecten van de procesregeling bij destillatiekolommen [11]

[12] Bij de regeling van een proces, hier een destillatiekolom, moet eerst gekeken worden naar het aantal te controleren variabelen : iha de kwaliteit en massastromen van top- en bodemproduct met hun gelimiteerde condities (fig.15a). In navolging op de te regelen variabelen moet er even zoveel keer ingegrepen kunnen worden in het destillatieproces.

Een 6-tal ingrepen zijn weergegeven in Fig.15b.

Andere mogelijkheden zijn evt. : de warmteinhoud van de voeding, de plaats van de voedingsschotel of het plaatsen van een regelklep in de topdampstroomleiding of off-gas leiding.

Er zijn dus 10-tallen mogelijke regelschema's voor een destillatiekolom, hetgeen in [11] op eenvoudige wijze is verhaald.

Fig. 16 is in feite de resultant van fig. 15b als voorbeeld voor het basisregelschema van een destillatiekolom.

De corrigerende grootheden van de kolom staan nu horizontaal aangegeven in tabel 3, terwijl de geregelde grootheden kolomsgewijs staan vermeld.

Uitleg afkortingen in tabel 3 :

$\varnothing_H$	hoeveelheid	stoom	naar reboiler
$\varnothing_C$		koelwater	condensor
$\varnothing_R$		reflux	
$\varnothing_D$		topprodukt	
$\varnothing_B$		bodemprodukt	

$L_D$	niveau in	destillaataccumulator
$L_B$		bodemaccumulator
$P$	druk	
$Q_B$	kwaliteit	bodemprodukt

In het voorbeeld van fig. 16 en tabel 3 is aangenomen, dat de voedinghoeveelheid  $\varnothing_F$  onafhankelijk op een bepaalde waarde moet blijven gehandhaafd, hetgeen te realiseren is met een debietregelaar FC.

De overblijvende regelkleppen en geregelde grootheden staan in tabel 3 aangegeven. Ongewenste combinaties zijn door een getrokken kruis aangeduid en ongunstige door een gestreept kruis.

Het regelschema is vervolgens aan te geven door 4 merktekens (één in elke kolom van de tabel), waarvan er in iedere rij maximaal één mag voorkomen. Informatie over regelsnelheid en -macht kan hierbij van nut zijn voor de uiteindelijke keuze van

van het regelschema.

Laatstgenoemde beslaat duidelijk het metier van de meet & regel technicus. Hij is vooral ook geïnteresseerd in de dynamische invloed van storingen in het systeem (fig.15 c), doch behandeling van deze problematiek is snel erg wiskundig en valt buiten het bestek van deze inleiding.

Tot besluit kan bij een systematische aanpak van het meet & regel - probleem in een destillatiekolom, het systeem nog worden onderverdeeld in 5 componenten (fig.15d).

Voor elke component zijn de variabelen te definiëren, die de verschillende componenten doen aaneensluiten.

Vervolgens worden de afhankelijke variabelen gerelateerd aan de aan de onafhankelijke d.m.v. massa-, componenten-, energiebalansen in combinatie met evenwichts- en drijvende kracht formules.

Blijken nu hoge eisen te worden gesteld aan de evenwichtswaarden van de onafhankelijke variabelen, zoals een zuiver topprodukt, dan kunnen verfijningen van het basisregelschema hieraan tegemoetkomen (fig.17).

#### 4.2.3 Specificatie regelapparatuur Cumeenfabriek.

Het in de praktijk uitwerken van de 300 à 400 regelkringen in de Cumeenfabriek, zou zeker 10 manjaren vergen 17 .

In het bijgaande flowsheet (fig.18) zijn de regelkringen dan ook zo met de "natte vinger" gekozen, dat zij de primaire operatiecondities voor kleine schommelingen rond de evenwichtswaarden in de hand moeten houden.

Het zoeken naar het juiste aantal vrijheidsgraden in het proces wordt vooral bemoeilijkt door de 7-tal loops in de Cumeenfabriek en onvolledigheden hierin zijn niet uitgesloten.

Verder is niet gedacht aan pompbeveiligingen, klepspecificatie ATO of ATC , storingsnivellerings als een PDIC (drukvalregelaar) in het warme medium van een reboiler, enz. Toch is aangedurfd enkele verfijningen (ihs cascade's) in het basisregelschema aan te brengen. De kwaliteitscontrole in de topdampstroom van de cumetoren T-4 is hiervan een duidelijk voorbeeld.

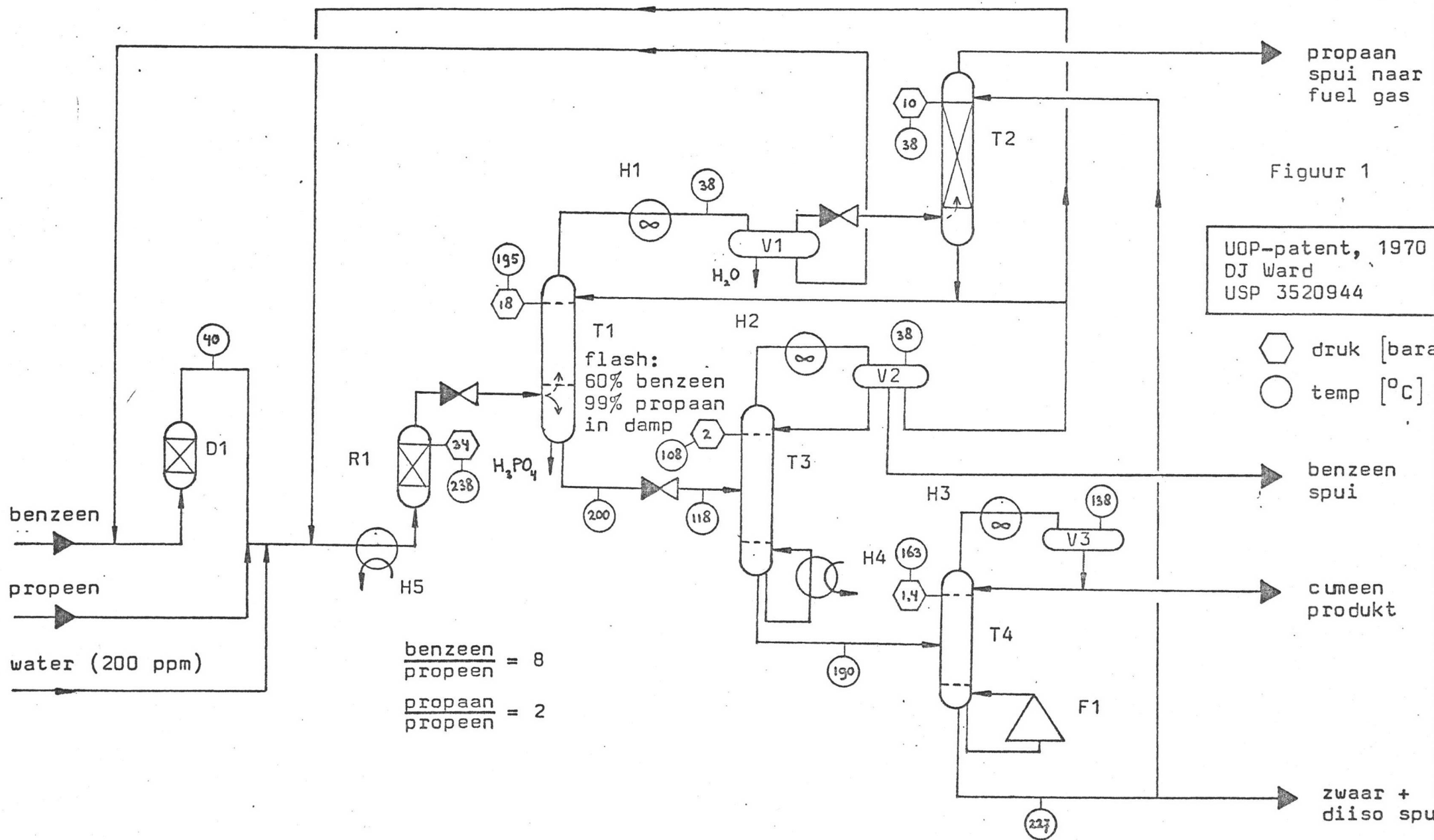
Pressure Controller PC	functie :	middel :
1	druk in R-1(primair)om re- aktie in vloeistof te doen plaats vinden, drukverschil R-1/V-6 (secundair)	smoorklep tussen R-1 en V-6
2	druk in R-2(primair) om re- aktie in vloeistoffase te doen plaats vinden, drukver- schil R-2/V-6(secundair)	smoorklep tussen R-2 en V-6
3	druk in V-6 om een constan- te VR te handhaven	klep in dampleiding tussen V-6 en T-1
4	inlaatbeveiliging TB-1	klep in dampbypass om turbine TB-1
5	druk in V-1 om de opbouw van de propaan in vloeistof- fase te handhaven	klep in dampleiding tussen V-1 en T-2
6	druk in top T-3	klep in Rankine- circuit condensor H-3
7	druk in top T-4	klep in reaktorvoe- ding R-1 voorver- warmer H-4
8	druk in top T-5	snelheids lucht- koeler H-5
9	druk in top T-2	klep in dampspui- leiding naar fuel- gas

Level Con- troller LC	functie :	middel :
1 t/m 18	"constante" vloeistofni- veau's in bodems van destil- latiekolommen en vaten	kleppen in perslei- dingen vloeistofaf- lopen (evt. cascade op FC of FRC)



Temperature Controller TC	functie :	middel:
1	temperatuur na H-10, opdat geen faseovergang benzeen optreedt	klep in bypass warme medium om voorverwarmer H-10
2	temperatuur na H-4, opdat totale condensatie optreedt	klep in bypass koude medium om condensor H-4
3a,b	temperatuur in R-1 ter controle vloeistoffase en opschuiving reaktiezone	klep in 100 bar stoomtoevoer voorverwarmen H-8
4a,b	temperatuur in R-2 ter controle vloeistoffase en opschuiving reaktiezone?	klep in 100 bar stoomcondensaat -circuit voorverwarmer H-7
5	temperatuur in top T-3, cumeen niet over de top	klep in 100 bar stoomtoevoer reboiler H-6
6	temperatuur in V-1 voor een juiste propaan-spijregeling	klep in Rankine-circuit condensor H-1
7	temperatuur bodem T-4	klep in 100 bar stoomtoevoer reboiler H-14
8	temperatuur bodem T-5	klep in 100 bar stoomcondensaat-circuit reboiler H-15
10	temperatuur bodem T-2 isotherme absorptieregeling	klep in koelwater toevoer koelbuizen H-9
11	temperatuur top T-2	klep in bypass om luchtkoeler H-2
12	temperatuur afloop cumeen voor constante opslagcondities	snelheid luchtkoeler H-12
13	temperatuur afloop zware bijprodukten voor constante opslagcondities	snelheid luchtkoeler H-13

Flow Ratio Controller FRC	funktie :	dmv klepsturing ter plaatse met cascade van :
1	hoeveelheid netto propeenvoeding R-1	hoeveelheid reaktorvoeding FT1 en analyse AC1
2	hoeveelheid netto benzeenvoeding R-1	hoeveelheid reaktorvoeding FT1 en analyse AC2
3	hoeveelheid reflux benzeen T-1	hoeveelheid smoordamp FT2
5	hoeveelheid benzeen R-2	hoeveelheid diiso (incl. benzeen uit T-2) FT4 en analyse reaktorvoeding AC3
6	hoeveelheid reflux benzeen T-3	hoeveelheid kolomvoeding FT3
7	hoeveelheid benzeenrecycle	niveau LC3
8	hoeveelheid topprodukt cumeen T-4	niveau LC4
9	hoeveelheid reflux diiso T-5	hoeveelheid kolomvoeding FT7
10	hoeveelheid reflux cumeen T-4	hoeveelheid kolomvoeding FT5 en analyse cumeen AC4
Flow Controller FC		
1	hoeveelheid afloop zware bijprodukten van T-5	niveau LC 17
6	hoeveelheid benzeen (propan) recycle van V-1	niveau LC 1



CHEAPEST ROUTE TO PHENOL

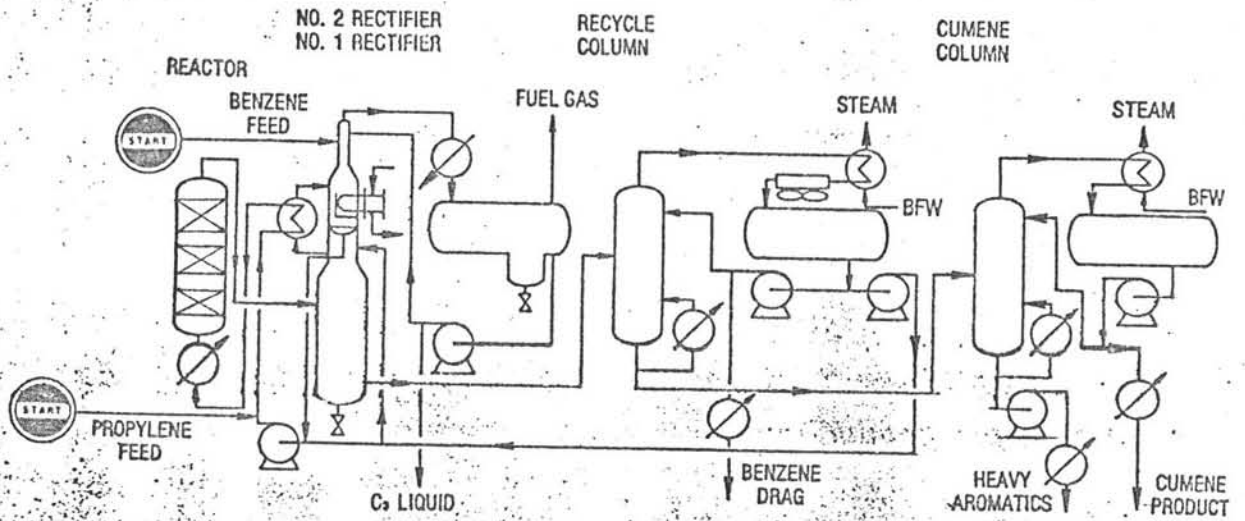


Fig. 2—UOP catalytic condensation process for cumene synthesis.

TABLE 1—UOP Catalytic Condensation process

Propylene specifications	
Propylene, vol. %	typically 95
Propane, vol. %	typically 5
Other olefins	See text
Propylene concentrations as low as 40 percent would be acceptable.	
Benzene specifications	
Freezing point, °C	5.4 min.
Nonaromatics, wt. ppm	250 max.
Bromine Index	10 max.
Sulfur, wt. ppm	2 max.

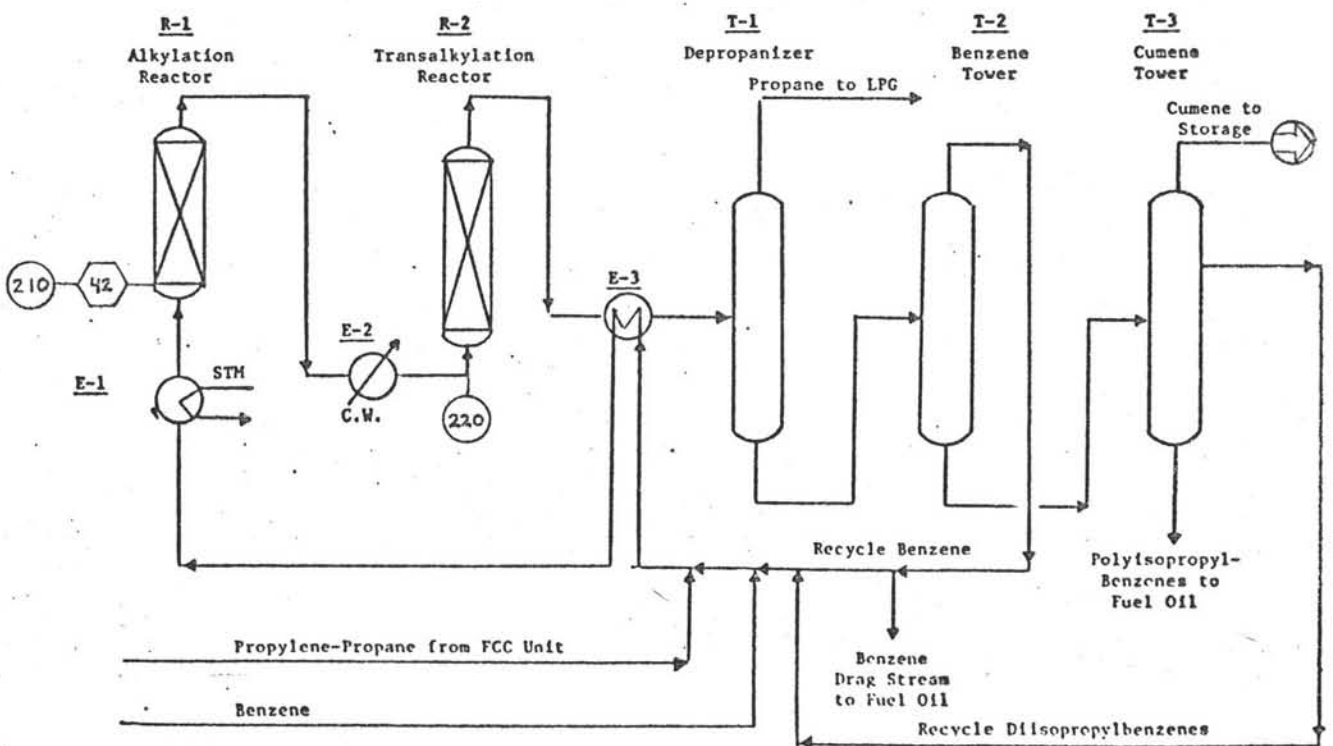
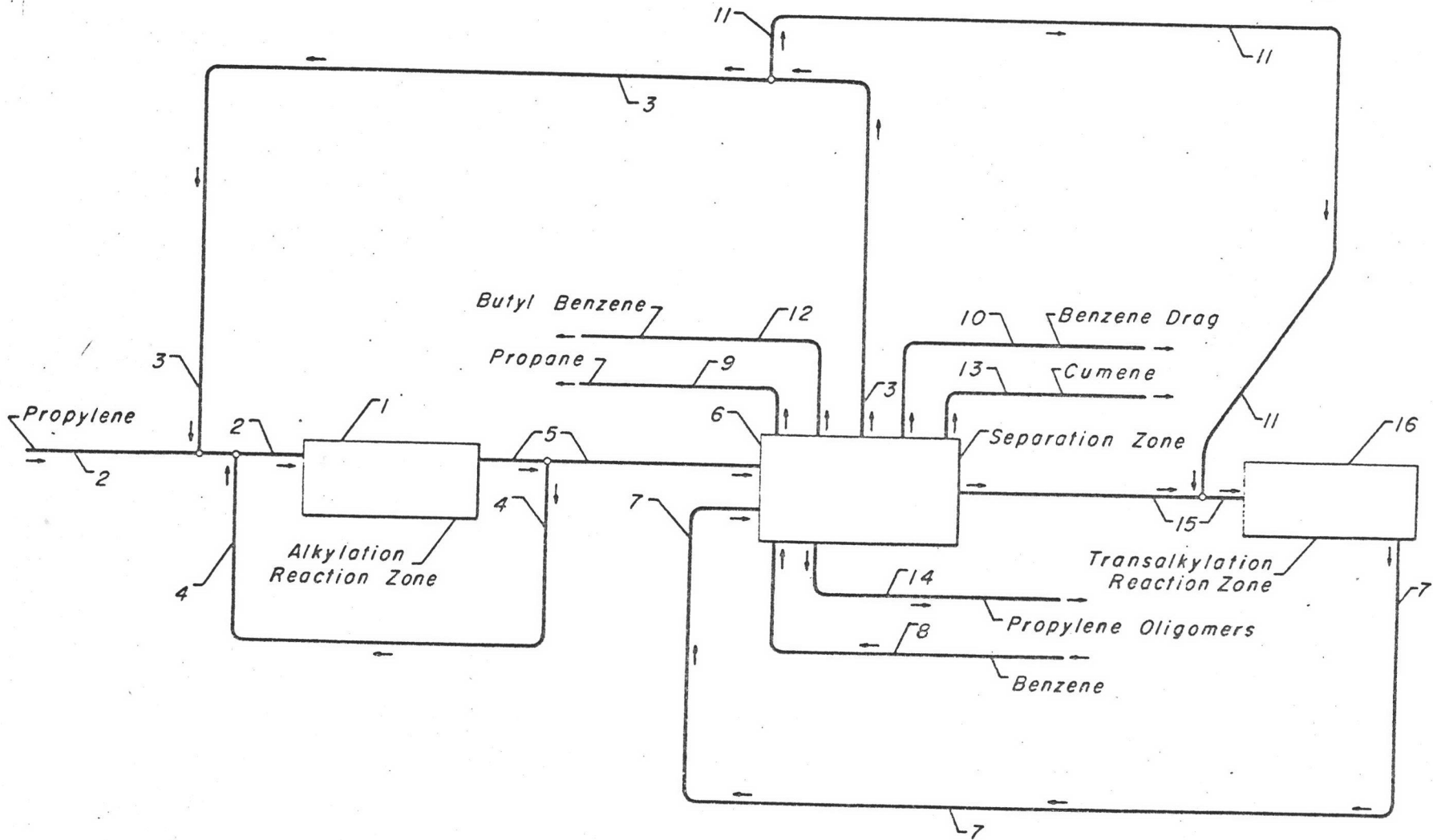


Figure 3 Two-stage cumene process

FIGURE 4



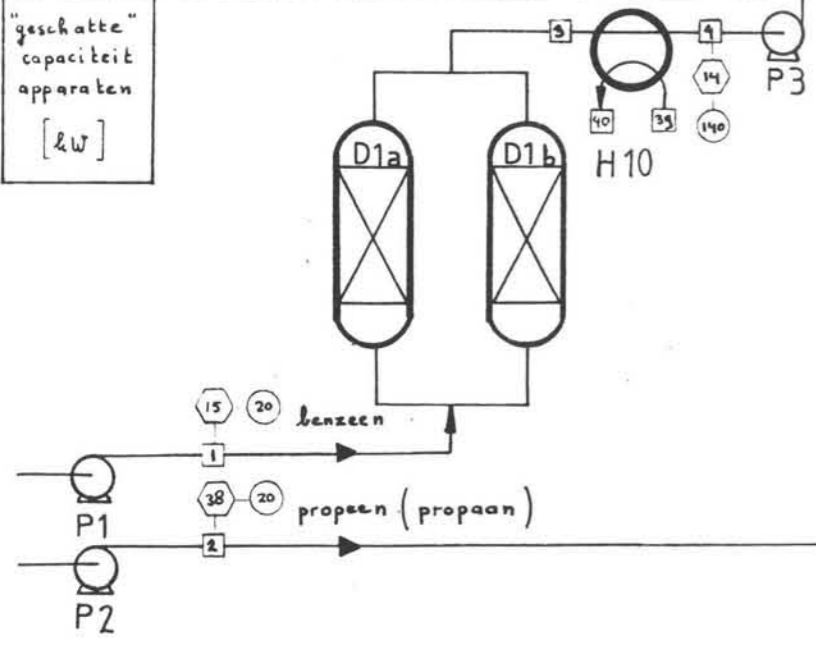
# PROCESSSCHEMA CUMEENFABRIEK

- stroomnummer
- ⬡ druk [bara]
- temperatuur [°C]

- D 1 droger
- R 1 alkylatiereaktor
- R 2 transalk.reaktor
- T 1,2 absorber
- T 3 benzeenkolom
- T 4,5 cumeen,diisokolom
- H 1 partiële condensor
- H 3,4,5 condensor
- H 2,9 koeler
- H 6 reboiler
- H 7,8 voorverwarmer
- F 1,2 fornuis
- V 1 t/m 8 vat
- P 1,2 voedingspomp
- P 3,4,8,13 drukpomp
- P 5,8 recyclepomp
- P 6,10,13 pomp
- P 7,8,9,11,12 refluxpomp

6300
9870 2400 105
7°
8660
230 2300
2400 60

"geschatte" capaciteit apparaten [kW]



benzeen (propan) recycle

propaan

benzeen spui

cumeen

zwaar spui

M in mol/sec ; Q in kW (t.o.v. 0°C)

Tabel 2

STROOMNUMMERS	1		2		3		4	
COMPONENTEN	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q
PROPAAN			2,1	6				
PROPEEN			56,52	142				
BENZEEN	56,05	197			56,05	197	56,05	
CUMEEN								
DIISO								
HEAVY								
TOTAAL	56,05	197	58,62	148	56,05	197	56,05	1330
	5		6		7		8	
PROPAAN	2,1		16,52		18,86	481	16,52	
PROPEEN	56,52				56,52	1353		
BENZEEN	56,05		386,25		452,19	9523	386,25	
CUMEEN			1,11		1,11	36	1,11	
DIISO								
HEAVY								
TOTAAL	114,67	1478	403,88	8353	528,68	11393	403,88	8353
	9		10		11		12	
PROPAAN	18,86		18,86	670	18,86		18,86	
PROPEEN	56,52							
BENZEEN	452,19		397,69	15510	397,69		397,69	
CUMEEN	1,11		52,85	3298	52,85		52,85	
DIISO			1,55	163	1,55		1,55	
HEAVY			0,57	86	0,57		0,57	
TOTAAL	528,68	15982	471,52	19727	471,52	19727	471,52	19727
	13		14		15		16	
PROPAAN	16,78	554	3,08	101			0,89	29
PROPEEN								
BENZEEN	208,16	10960	275,63	7955			71,34	2059
CUMEEN	11,6	954	55,88	2581			11,76	543
DIISO	0,19	22	1,67	125			0,19	14
HEAVY	0,02	3	0,57	62			0,02	2
TOTAAL	236,75	12493	336,84	10824			84,2	2647
	17		18		19		20	
PROPAAN			3,08		16,67	528	16,67	
PROPEEN								
BENZEEN			275,63		208,9	10755	208,9	
CUMEEN			55,88		0,21	17	0,21	
DIISO			1,67					
HEAVY			0,57					
TOTAAL			336,84	10824	225,78	11300	225,78	4948

M in mol/sec ; Q in kW (t.o.v. 0°C)

Tabel 2 (vervolg)

STROOMNUMMERS	21		22		23		24	
COMPONENTEN	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q
PROPAAN	0.78	24	4.58	129	4.58	129	1.1	31
PROPEEN								
BENZEEN	72.09	1743	364.86	17645	364.86	7684	98.77	2080
CUMEEN	0.37	15	1.77	130	1.77	61	0.5	17
DIISO								
HEAVY								
TOTAAL	73.24	1782	371.21	17904	371.21	7874	100.37	2128
	25		26		27		28	
PROPAAN	0.15	4	X	X	3.48	98	X	X
PROPEEN					266.09	5526		
BENZEEN	14	273			1.27	44		
CUMEEN								
DIISO								
HEAVY								
TOTAAL	14.15	277			278.84	5668		
	29		30		31		32	
PROPAAN			2.55	70	1.1	31		
PROPEEN								
BENZEEN			180	3510	98.77	2080	0.19	7
CUMEEN			0.9	29	0.5	17	290.1	17232
DIISO							3.75	377
HEAVY							0.4	50
TOTAAL	0	0	183.45	3609	100.37	2128	294.44	17666
	33		34		35		36	
PROPAAN								
PROPEEN								
BENZEEN	0.19	11						
CUMEEN	290.1	26631	54.27	3191	79.88	6470	79.88	3595
DIISO	3.75	522	1.67	165				
HEAVY	0.4	73	0.57	58				
TOTAAL	294.44	27237	56.51	3414	79.88	6470	79.88	3595
	37		38		39		40	
PROPAAN								
PROPEEN								
BENZEEN								
CUMEEN	25.54	1150	25.54	1150	54.34	2442	54.34	2442
DIISO								
HEAVY								
TOTAAL	25.54	1150	25.54	1150	54.34	2442	54.34	2442



M in mol/sec ; Q in kW (t.o.v. 0°C)

Tabel 2 (vervolg)

STROOMNUMMERS	41		42		43		44	
COMPONENTEN	M	Q	M	Q	M	Q.	M	Q
PROPAAN								
PROPEEN								
BENZEEN								
CUMEEN								
DIISO	44.96	5280	44.96	6920	1.68	191	2.65	330
HEAVY	15.26	2513	15.26	3080	0.57	92		
TOTAAL	60.22	7793	60.22	10000	2.25	283	2.65	330
	45		46		47		48	
PROPAAN								
PROPEEN								
BENZEEN								
CUMEEN								
DIISO	2.65	223	0.95	80	0.95	80	1.68	138
HEAVY								
TOTAAL	2.65	223	0.95	80	0.95	80	1.68	138
	49		50		51		52	
PROPAAN								
PROPEEN								
BENZEEN								
CUMEEN								
DIISO	1.68	138						
HEAVY			1.53	250	1.53	310	0.57	90
TOTAAL	1.68	138	1.53	250	1.53	310	0.57	90
	53		54		55		56	
PROPAAN			13.97	393	13.97	393	2.7	76
PROPEEN								
BENZEEN			206.25	4344	206.25	4344	2.65	128
CUMEEN			0.21	7	0.21	7		
DIISO								
HEAVY	0.57	90						
TOTAAL	0.57	90	220.43	4744	220.43	4744	5.35	204
	57		58		59		60	
PROPAAN	2.1	59	2.1				0.6	17
PROPEEN								
BENZEEN							2.65	57
CUMEEN								
DIISO					1.68	91	1.68	91
HEAVY								
TOTAAL	2.1	59	2.1	59	1.68	91	4.93	165



## VOOR LUCHT, WATER, OLIE GASSEN EN VLOEISTOFFEN

Fig. 141 B: febr. Braukmann.

Zware uitvoering met flenzen, geschikt voor gebruik aan boord van schepen.

Door de uitgebalanceerde klep zijn deze reduceertoestellen ongevoelig voor wisselingen in de begindruk.

Max. begindruk: 40 ato  
Min. einddruk: 1,5 ato } afhankelijk van de begindruk  
Max. einddruk: 15 ato }

### Uitvoering:

#### Doorlaat 15 - 20 en 25 mm:

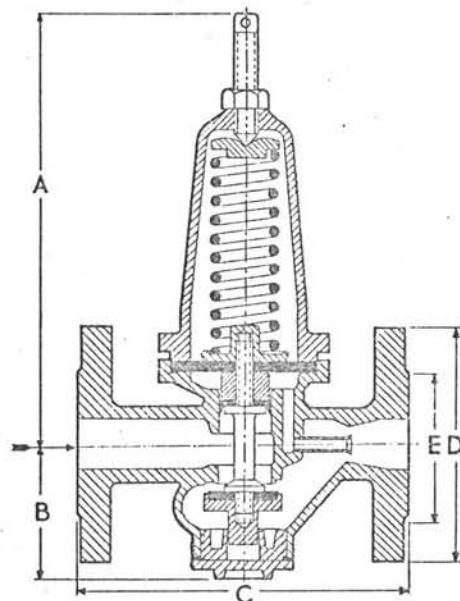
Huis met vlakke volgegote flenzen en veerkep van gegoten brons, binnenwerk van brons, hardrubber klep, membraan van prima natuurrubber.

#### Doorlaat 32 mm:

Geheel als boven, echter de veerkep van gietijzer en de flenzen met pasrand.

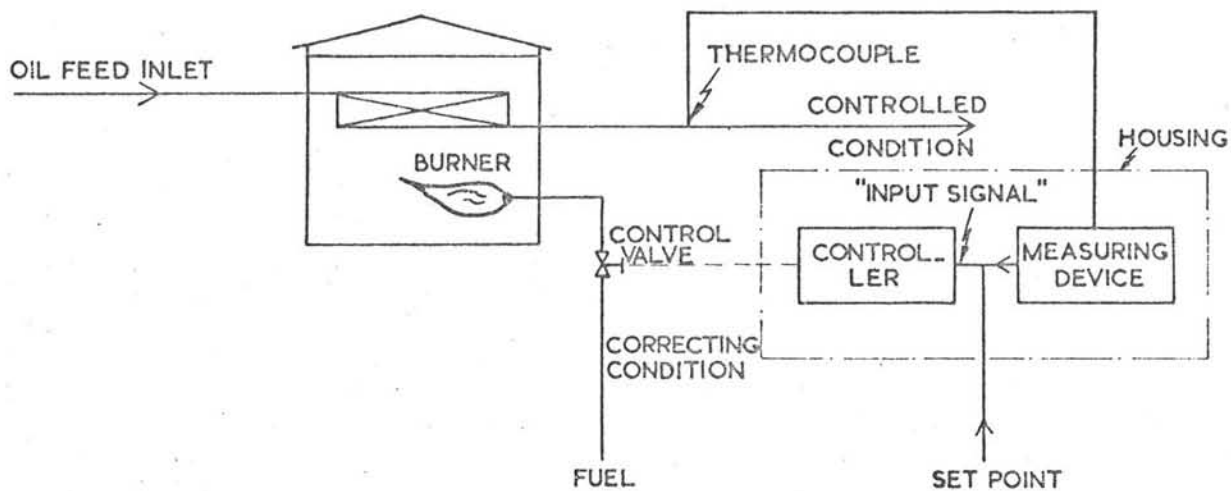
#### Doorlaat 40 t/m 150 mm:

Huis van speciaal smeedbaar gietijzer (trek vastheid 38 - 40 kg/mm<sup>2</sup>, rekgrens 22 kg/mm<sup>2</sup>), veerkep en deksel van normaal gietijzer. Binnenwerk geheel van brons, hardrubber klep, membraan van prima natuurrubber. Flenzen met pasrand.

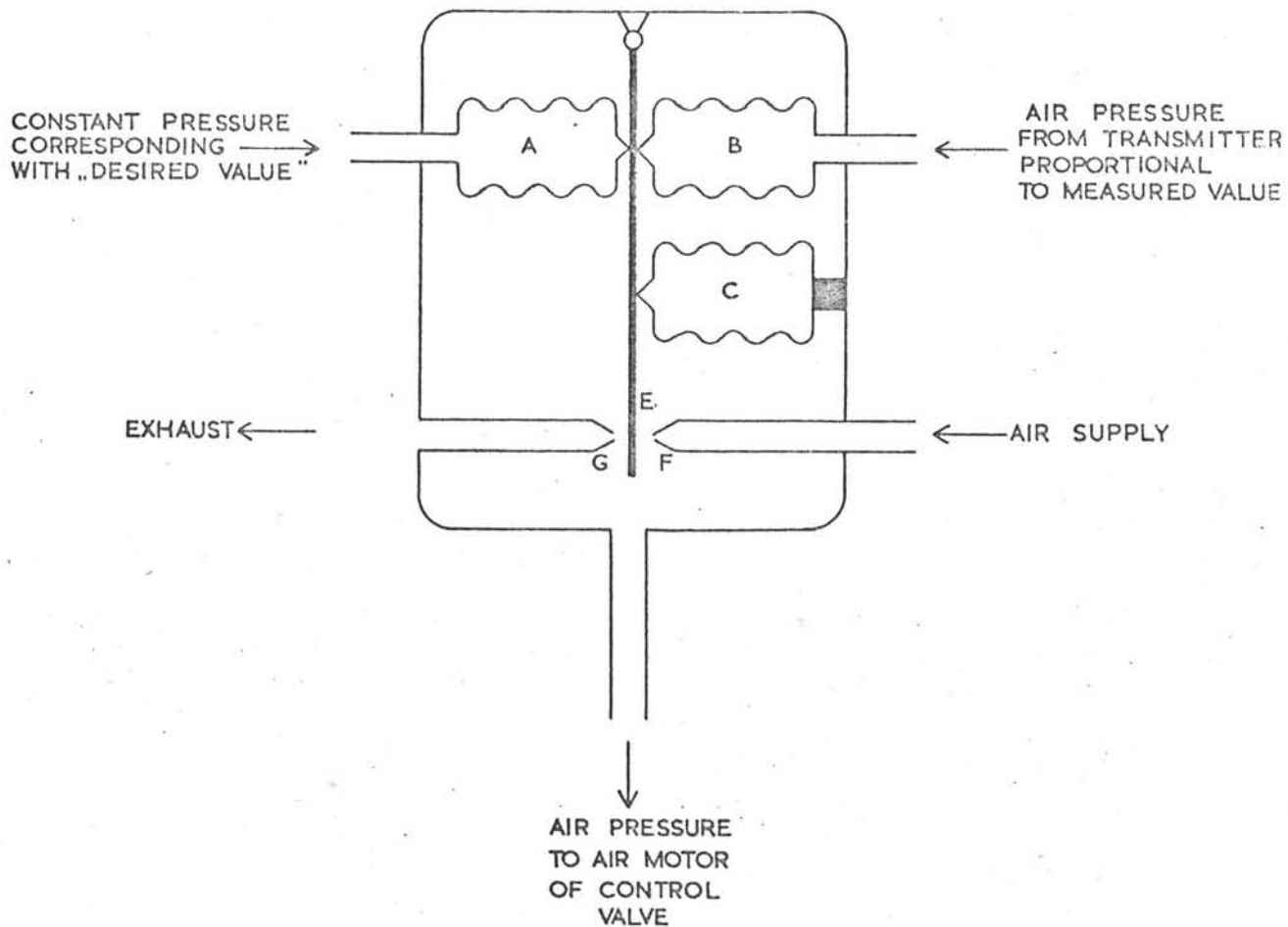


Doorsnede fig. 141 B  
max. werkdruk 40 atm.

Figuur 6 - smoorklep



Figuur 7 - principe automatische regeling



Figuur 8 - principe pneumatische regelaar

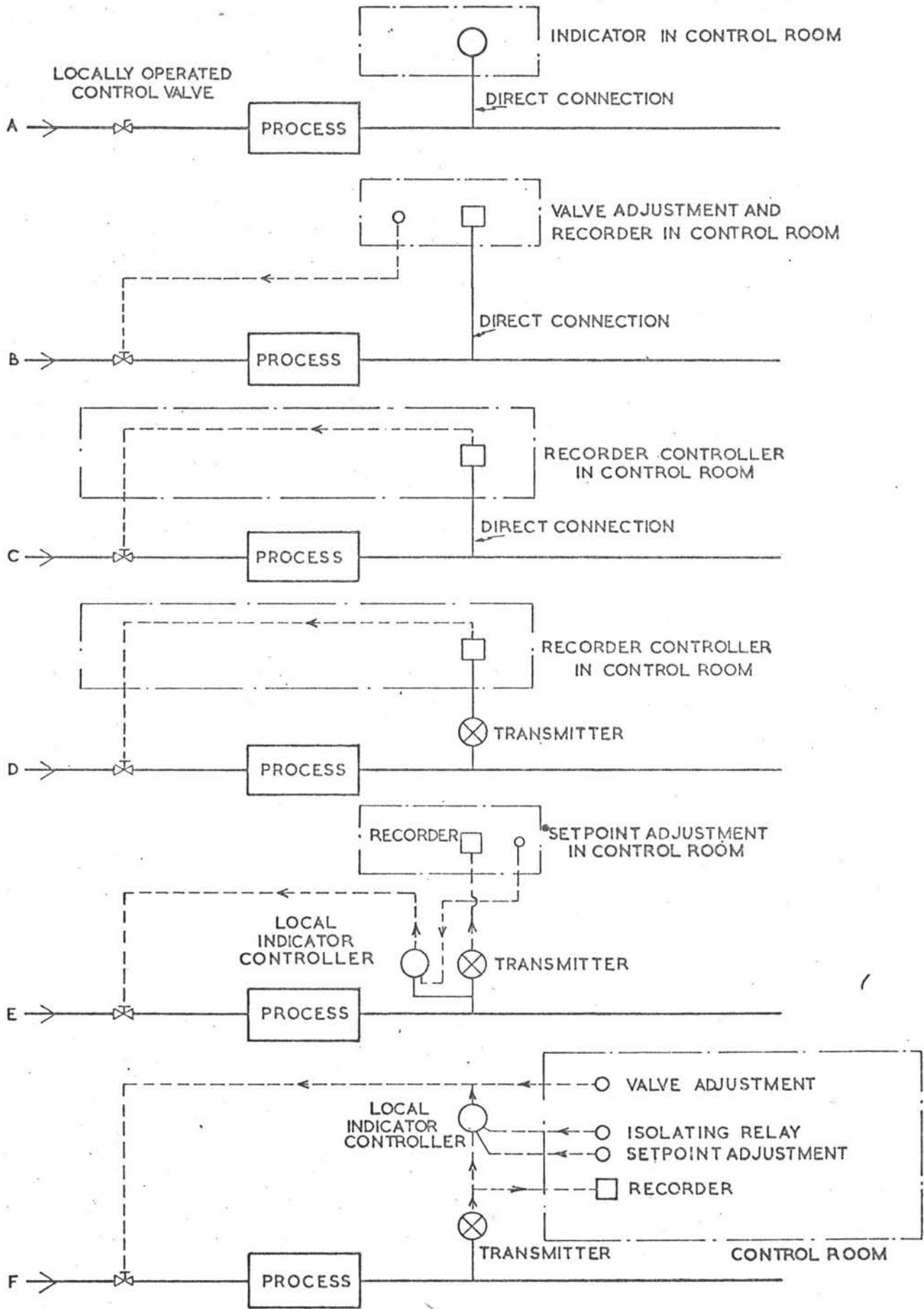
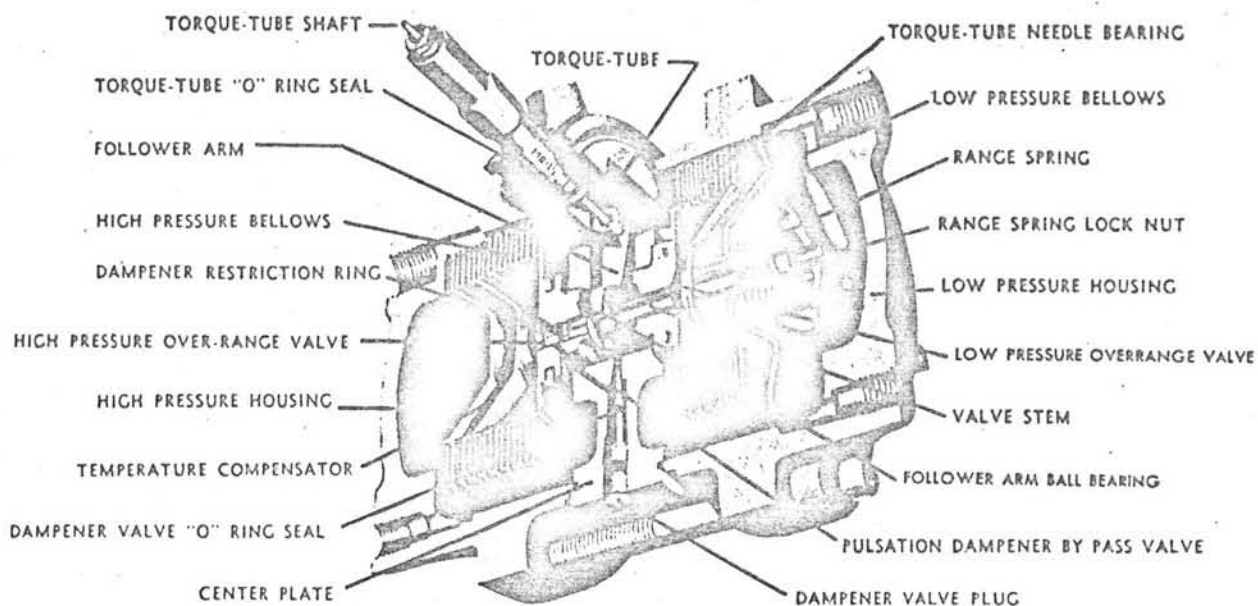
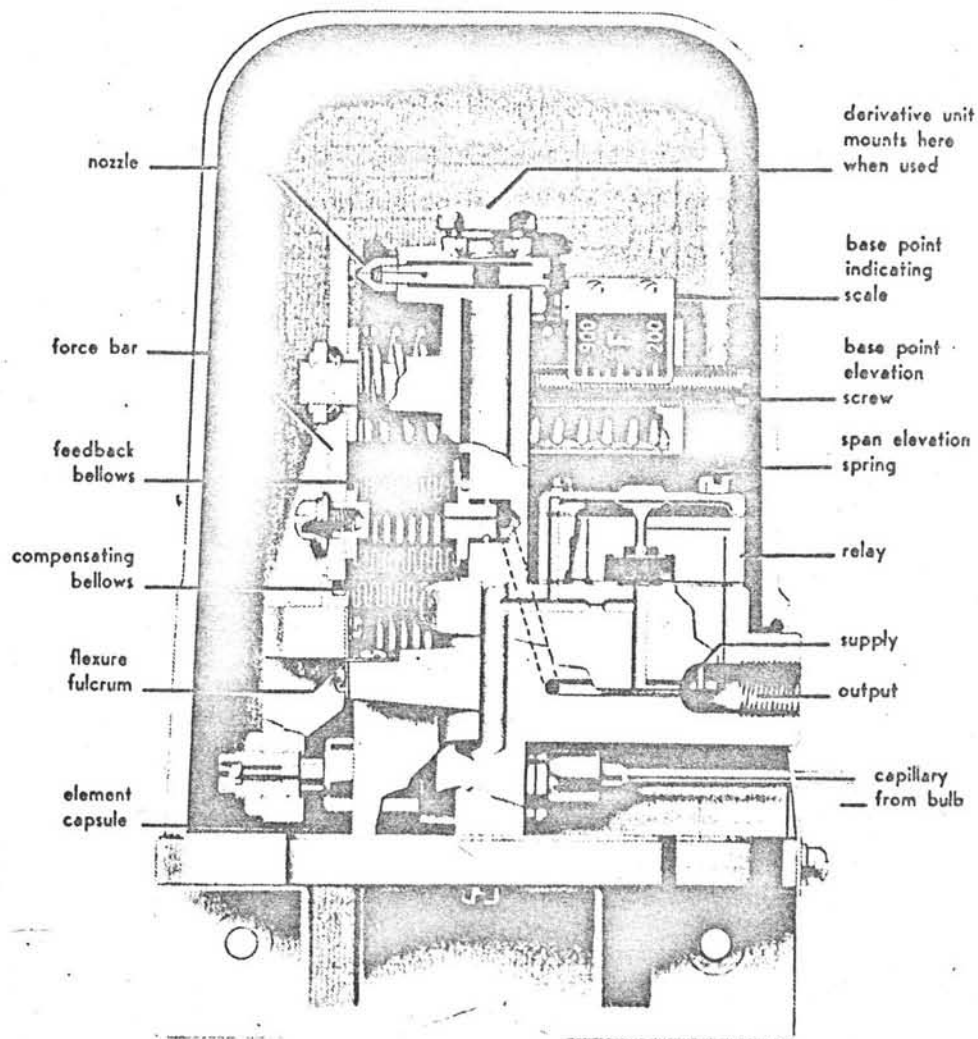


FIGURE 9  
BASIC LAYOUTS FOR CENTRALIZED CONTROL



Figur 10 - flowmeter

Figur 11 - "natte bol" temperatuursmeter



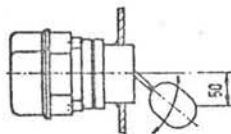
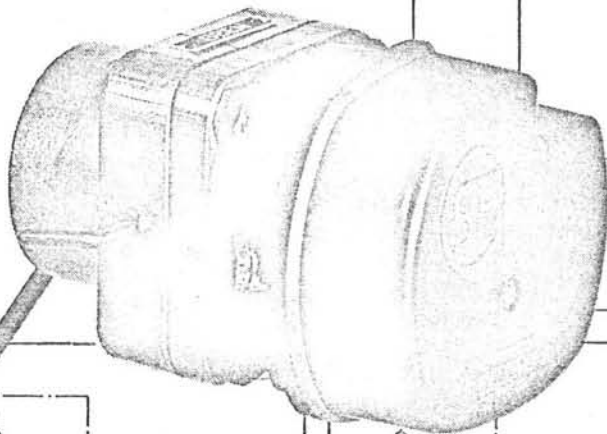
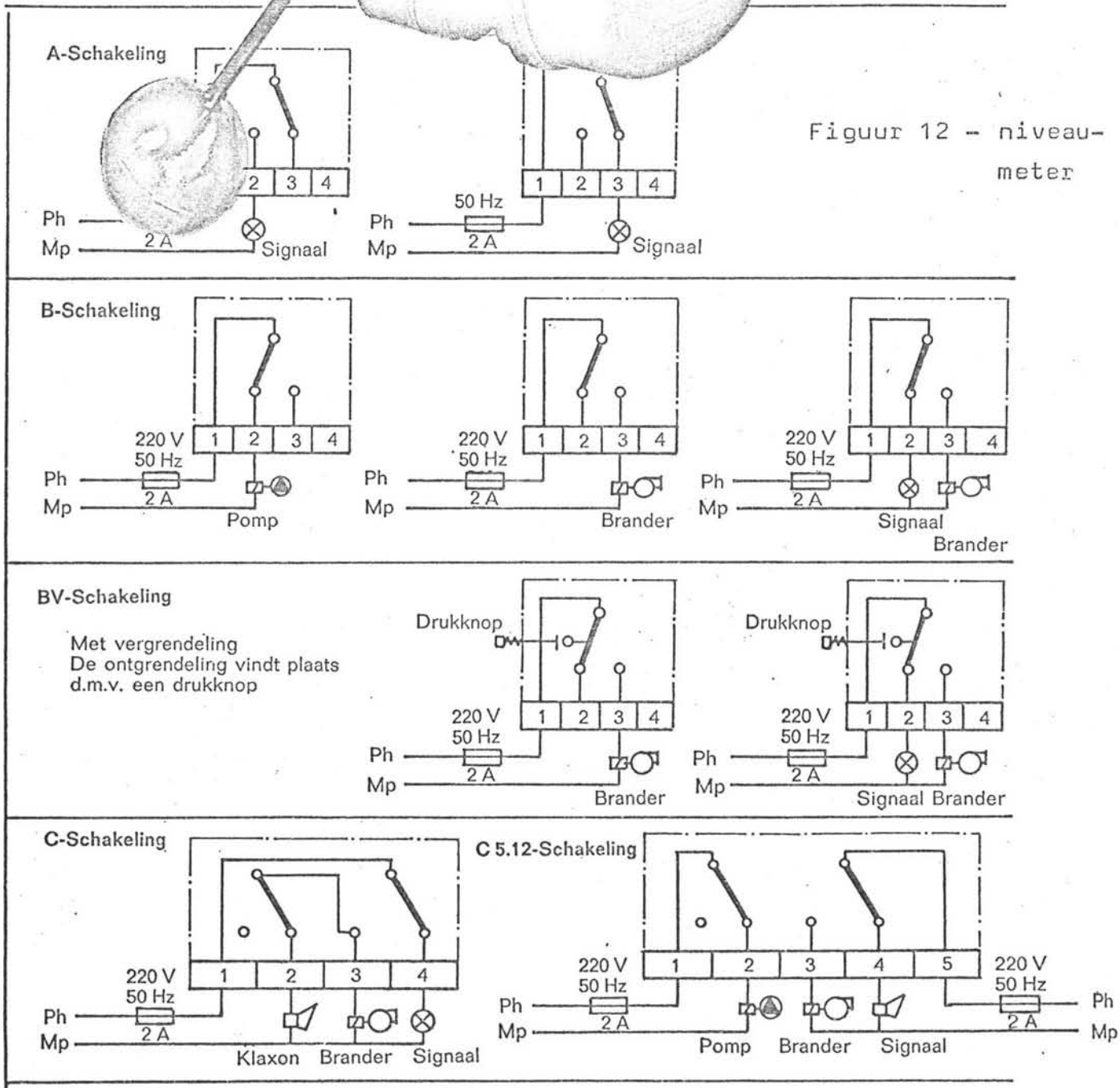


Fig. 752 en 753

SCHAKELING					
A	B en Bv	C		C 5.12	
		G in	G uit	P in	P uit
		↓	↑	↓	↑
		5.7	3	2	1.2
		G uit	G in	S in	S uit
		L in	L uit	B in	B uit
		B uit	B in	B uit	B in
		G in	G uit	P in	P uit
		↓	↑	↓	↑
		12	26	L	25
		L	L	S	25
		G uit	G in	S in	S uit
		L in	L uit	B in	B uit
		B uit	B in	B uit	B in



Figuur 12 - niveau-meter



# P SERIES

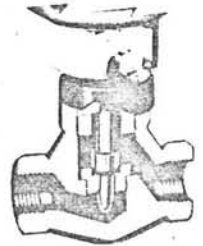
Figur 13 - pneumatische regelklep

## Actuators and Standard Foxboro Valve Bodies

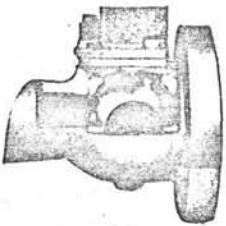
..... Give You  
**COMPLETE CONTROL  
VALVE FLEXIBILITY**



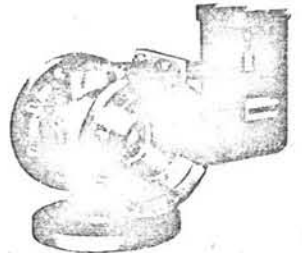
SAUNDERS TYPE  
DIAPHRAGM VALVE



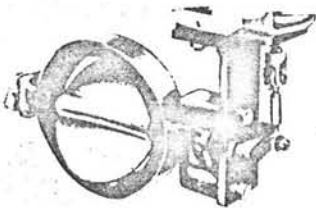
HIGH-PRESSURE  
LOW-FLOW NEEDLE  
VALVE



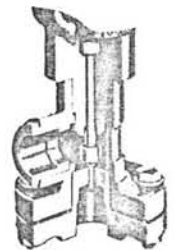
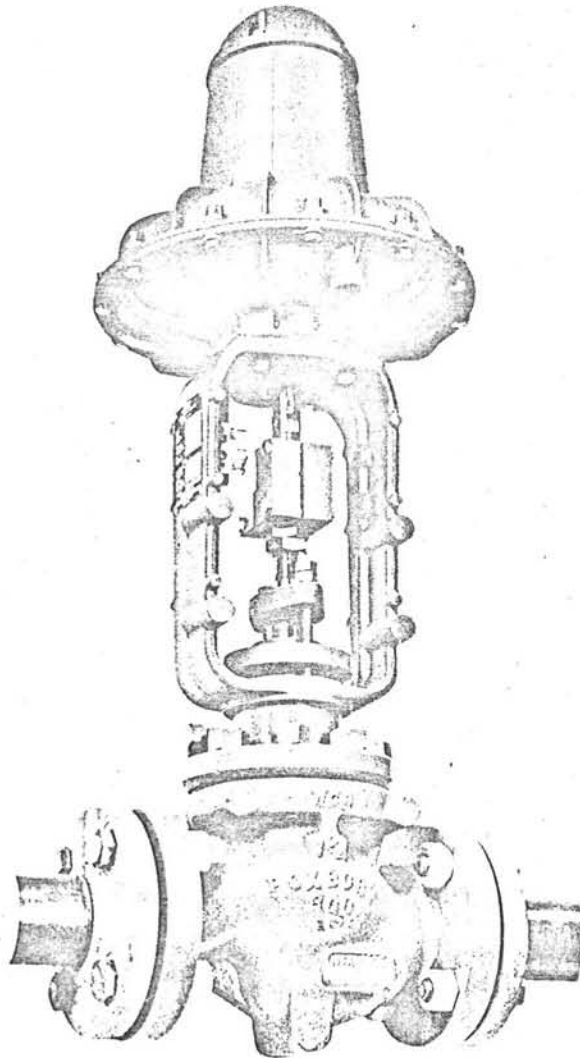
BALL VALVE



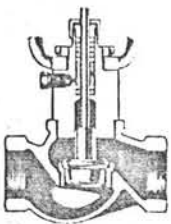
3-WAY BALL  
VALVE



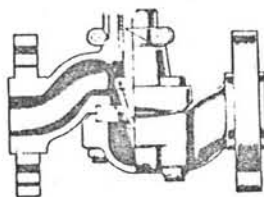
WAFER STYLE  
BUTTERFLY VALVE



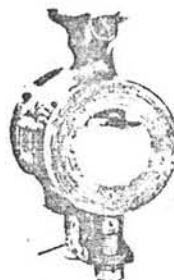
PVC ANGLE  
NEEDLE VALVE



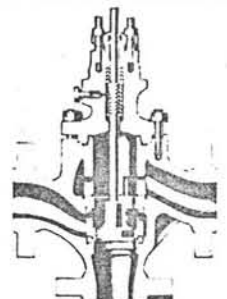
LOW-PRESSURE  
BRONZE VALVE



SPLIT BODY

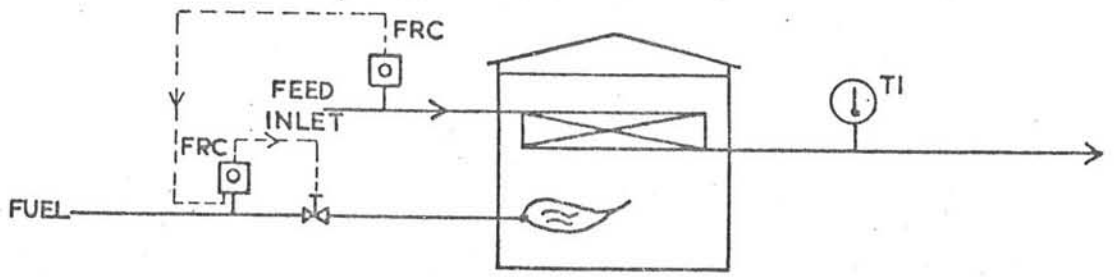


ALLOY BODY  
CONTROL VALVE

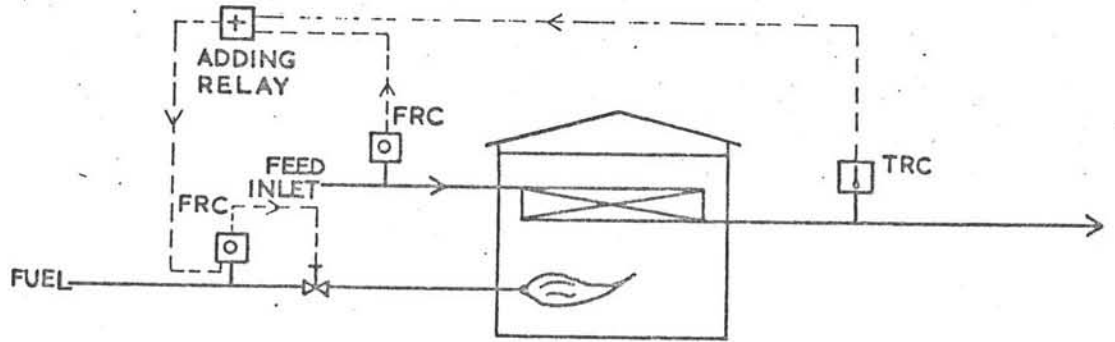


3-WAY CAGE  
TRIM VALVE

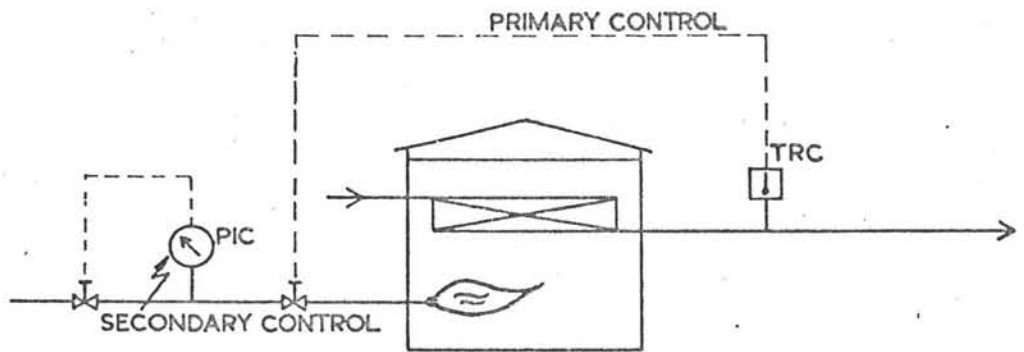




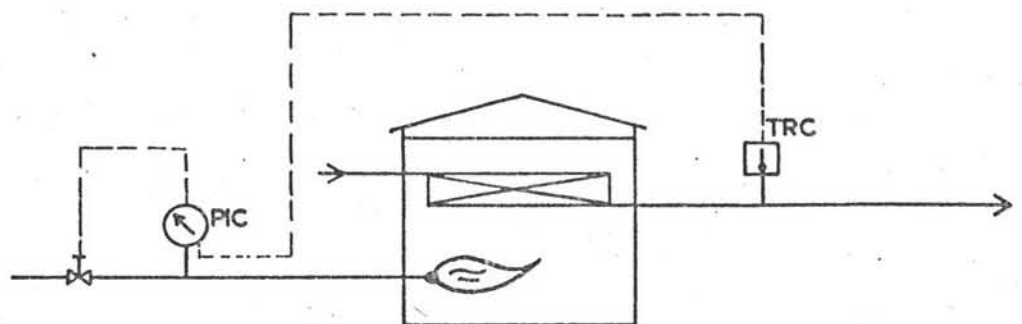
Figuur 14a



Figuur 14b



Figuur 14c



Figuur 14d

types automatische regelsystemen

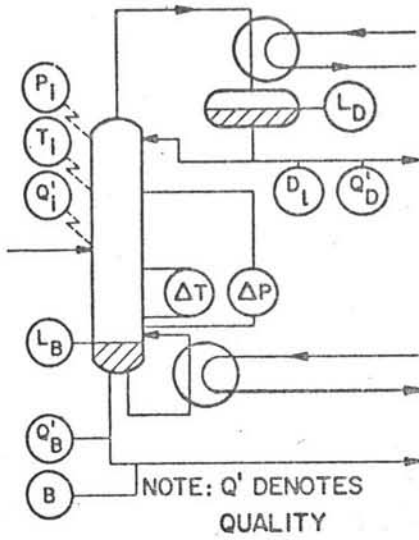


FIG 15a  
Possible controlled conditions

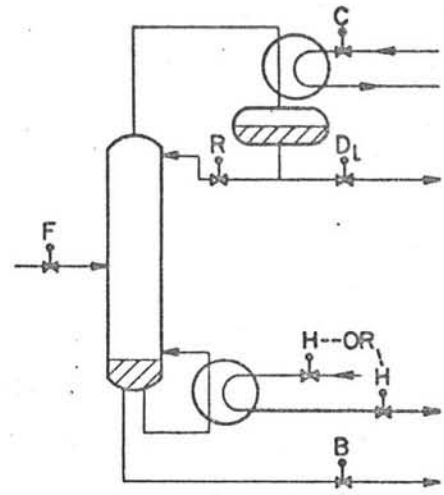


FIG 15b  
Common correcting conditions

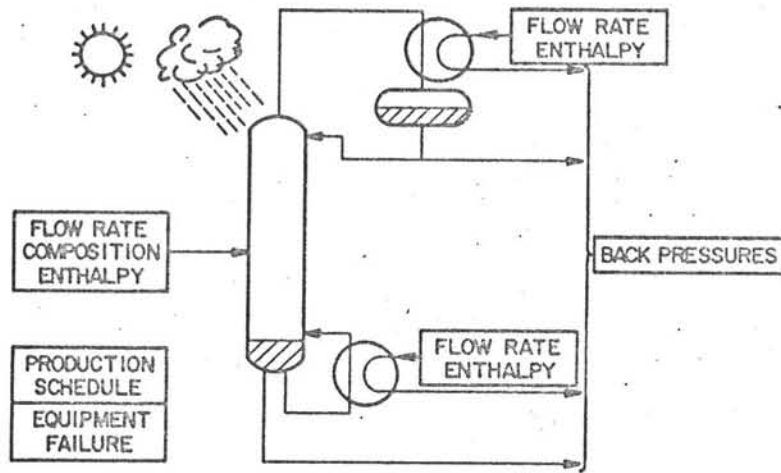


FIG 15c Some sources of disturbances

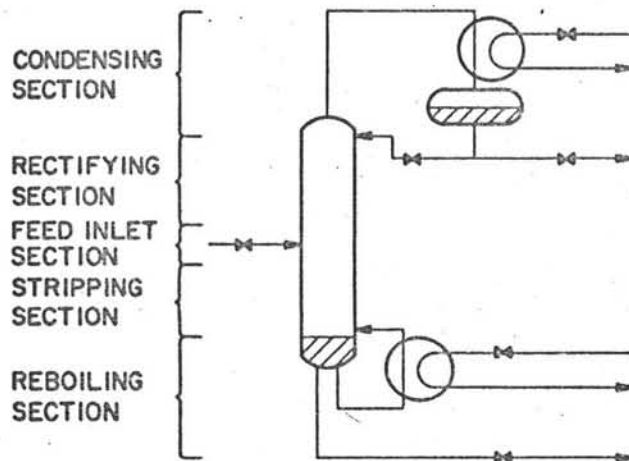


FIG 15d Main sections of a distillation unit

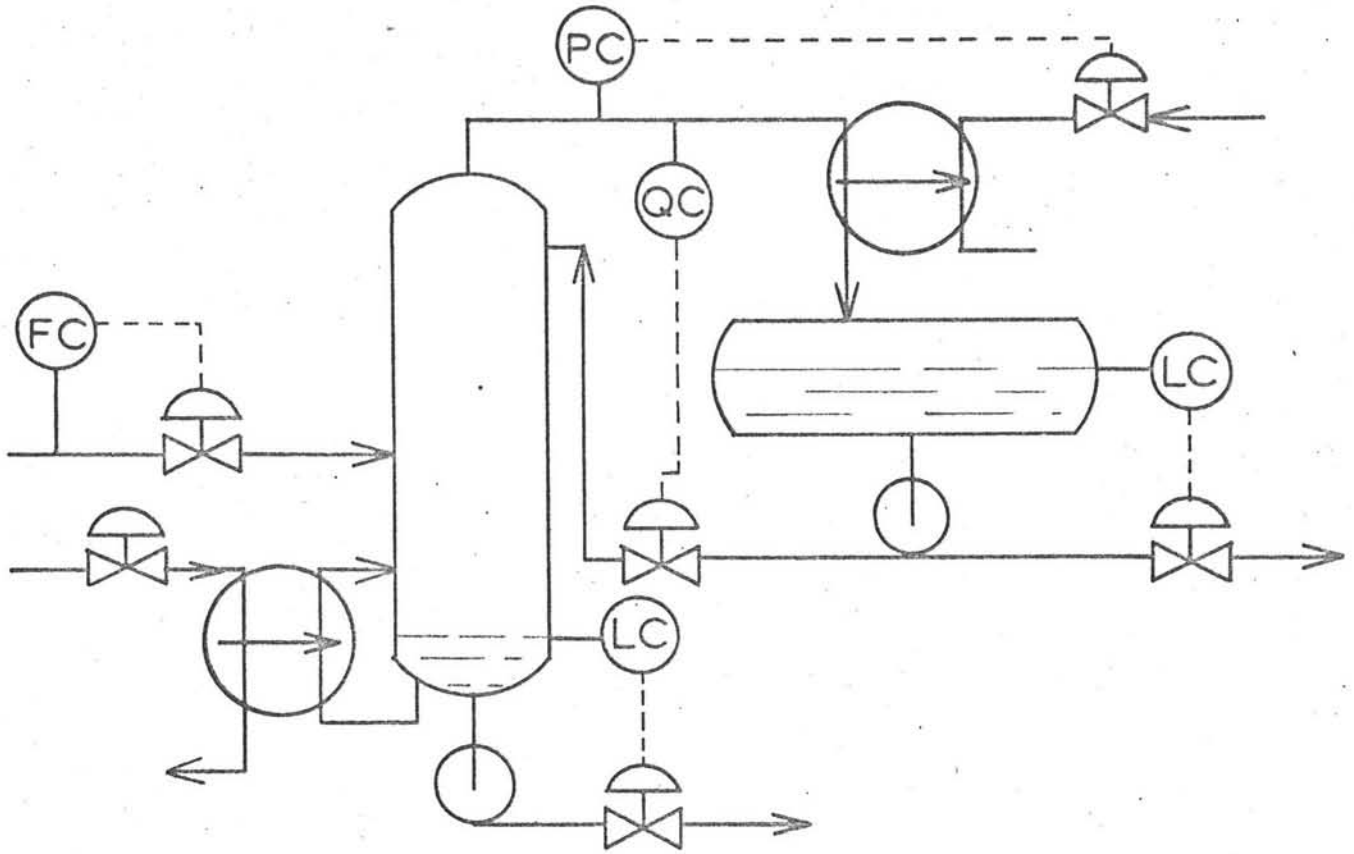


Fig. 16  
Basisregelschema van destillatiekolom

Tabel 3 Basisregelschema

	$L_D$	$L_B$	P	$Q_B$
$\phi_H$	X			
$\phi_C$		X	V	
$\phi_R$		X	X	V
$\phi_D$	V	X	X	X
$\phi_B$	X	V	X	X

$L_D$	
$L_B$	
P	
$Q_B$	
	} geregelde grootheden
$\phi_H$	
$\phi_C$	
$\phi_R$	
$\phi_D$	
$\phi_B$	
	} corrigerende grootheden

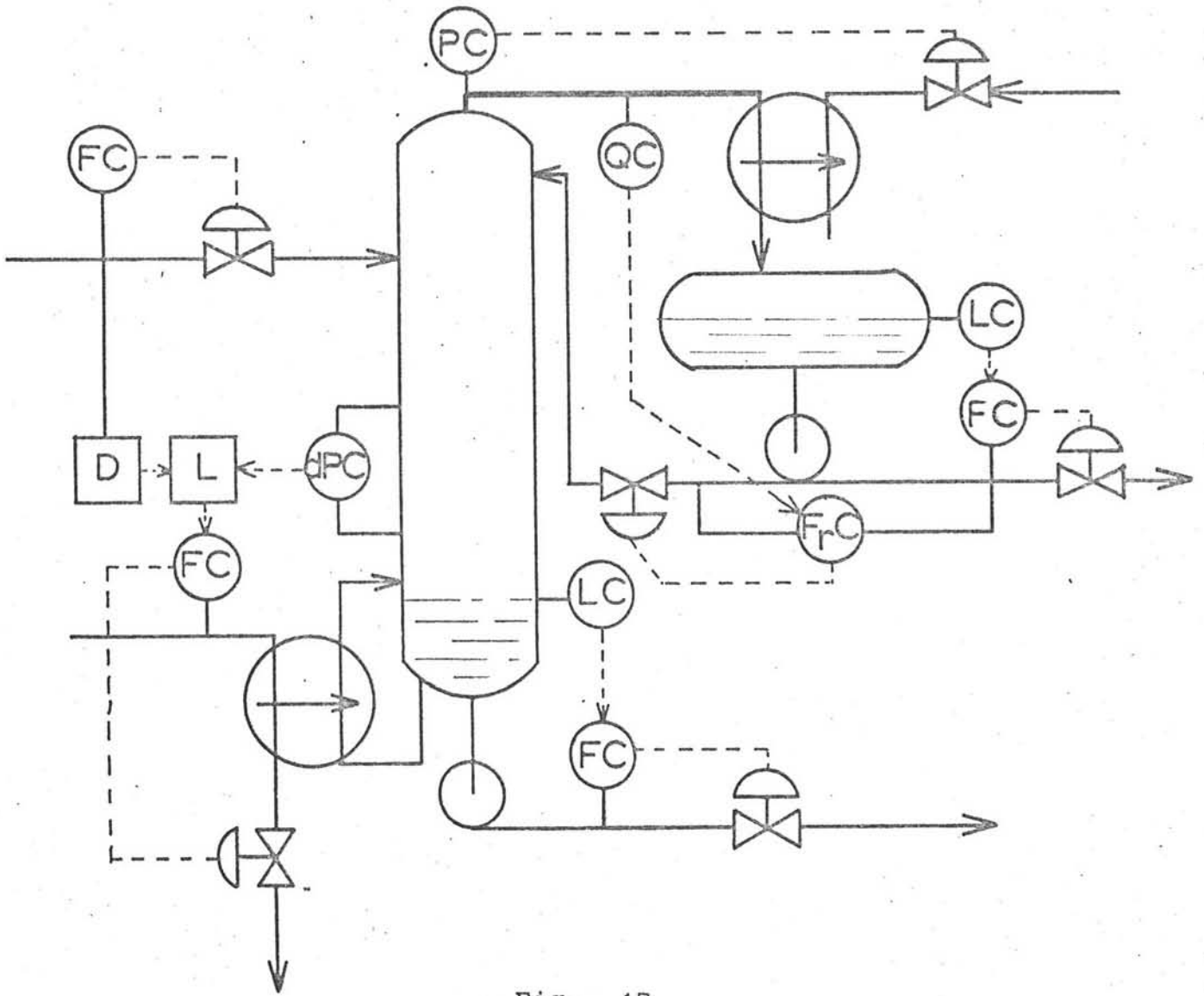
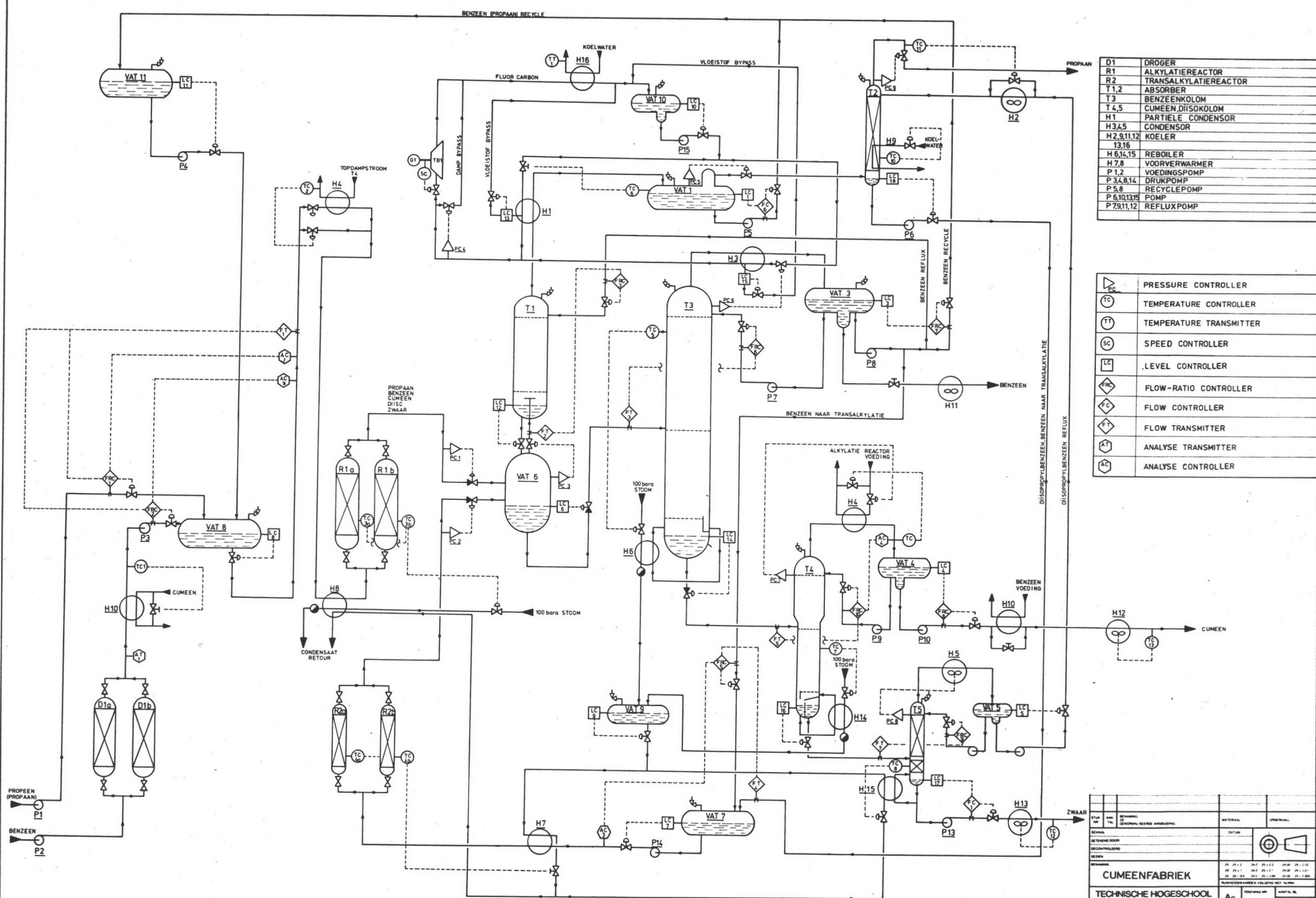


Fig. 17  
Verfijnd regelschema



D1	DROGER
R1	ALKYLATIE REACTOR
R2	TRANSALKYLATIE REACTOR
T1,2	ABSORBER
T3	BENZEEN KOLOM
T4,5	CUMEEN DIISOKOLOM
H1	PARTIELE CONDENSOR
H3,4,5	CONDENSOR
H2,9,11,12	KOELER
13,16	
H6,14,15	REBOILER
H7,8	VOORVERWARMER
P1,2	VOEDINGSPOMP
P3,4,8,14	DRUKPOMP
P5,8	RECYCLEPOMP
P6,10,13,15	POMP
P7,9,11,12	REFLUXPOMP

PC	PRESSURE CONTROLLER
TC	TEMPERATURE CONTROLLER
TT	TEMPERATURE TRANSMITTER
SC	SPEED CONTROLLER
LC	LEVEL CONTROLLER
FRC	FLOW-RATIO CONTROLLER
FC	FLOW CONTROLLER
FT	FLOW TRANSMITTER
AT	ANALYSE TRANSMITTER
AC	ANALYSE CONTROLLER

PLAN NR.	REVISIE NR.	REVISIE DATUM	REVISIE OORZAKEN	MATERIAAL	OPMERKING
SCHAKEL			DELEN		
DE TEGENING DOOR			DE CONTROLEERDER		
<p><b>CUMEENFABRIEK</b></p> <p><b>TECHNISCHE HOOGESCHOOL DELFT</b></p> <p>AFD. VERKLEINSCHAARDE</p>					
TECHNISCH	TECHNISCH	TECHNISCH	TECHNISCH	TECHNISCH	TECHNISCH

Referenties :

- [1] Voorstudie G - opdracht Dow Chemical, J. v.d. Sluis,  
Lab Chem. Tech. THD 1981
- [2] USP 3520944, juli 1970
- [3] USP 3813451, mei 1974.
- [4] Octrooiaanvraag UOP Nr. 7700967, januari 1977
- [5] AFI - Rankine cycle systems 1981, R.H. Sawyer
- [6] Alkylation of benzene + propylene over a crystalline alumina  
silicate, E.F. Harper
- [7] Cheapest route to phenol, P.R. Pujado, Hydrocarbon Processing  
maart 1976
- [8] Procesregelingen, Prof.Ir. P.M.E.M. v.d. Grinten, Prisma 1970
- [9] Automatische regeling van processen, Kivi 1952
- [10] Handleiding fabrieksvoorontwerp, Ir. A.G. Montfoort,  
Lab Chem. Tech. THD 1977
- [11] Inleiding procesdynamica en regeling, Prof.Ir. J.E. Rijnsdorp,  
Lab Chem. Tech. THT 1973
- [12] Dynamics & control of continious distillation units,  
O. Rademaker KSLA, Elseviers 1975
- [13] Process instruments & controls handbook, D.M. Considine,  
Mc Graw-Hill 1957
- [14] Eriks appendages catalogus 1967
- [15] Econosto reduceertoestellen 1957.
- [16] Foxboro regelafsluiters 1973
- [17] Pers. comm. Ir. D.H. Bosgra, Afd. M & R THD
- [18] Regeltechniek, Dr.Ir. T.J. Viersma, Elseviers 1977

5. DE ENERGIEHUISHOUDING

## HOOFDSTUK 5

### De energiehuishouding

#### 5.1 Inleiding

Dit hoofdstuk beschrijft het onderzoek naar de integratie van de diverse processtromen in de cumeenfabriek met als doel een zo economisch mogelijke situatie te bereiken.

In deze studie werd de warmtehuishouding bestudeerd uitgaande van het ontwerp van de scheidingstrein zoals in het hoofdstuk "flowsheet" besproken.

Dit levert een zeer beperkte energie-integratie op omdat er geen enkel apparaat zodanig werd aangepast dat een optimale warmtehuishouding ontstond.

Bij het fabrieksontwerp en dus bij het energie-onderzoek is er van uitgegaan dat stoom met een druk van 100 bar aanwezig is.

Door de relatief hoge druk in het systeem en de daarbij behorende hoge temperatuur in diverse warmtewisselaars kan de beschouwing van de energiehuishouding in twee delen worden verdeeld.

1. Warmtewisselaars waar het temperatuurniveau zo hoog is dat er geen gebruik gemaakt kan worden van vrijkomende energie elders in het systeem.
2. Warmtewisselaars waar wel integratie kan worden toegepast.

Tot de eerste groep warmtewisselaars behoren  $H_6$ ,  $H_8$ ,  $H_{14}$  en  $H_{15}$  en om die reden zullen deze warmtewisselaars het uitgangspunt vormen van het onderzoek aan de energiehuishouding.

Warmtewisselaars die wel geschikt zijn voor een integratie zijn dan  $H_4$ ,  $H_{10}$ ,  $H_5$ ,  $H_1$  en  $H_3$ .

Een eenvoudige berekening laat zien dat de vrijkomende warmte groter is dan de warmte die elders in het systeem moet worden opgenomen.

Uit deze overwegingen volgde de strategie die ertoe moest leiden dat een zo optimaal mogelijke warmtehuishouding werd bereikt.

In de eerste plaats werd er gestreefd naar een zodanige integratie van de warmtewisselaars  $H_6$ ,  $H_8$ ,  $H_{14}$  en  $H_{15}$  dat de hoeveelheid benodigde stoom minimaal is. Vervolgens werden de overblijvende warmtewisselaars zodanig gecombineerd dat het aantal warmtewisselaars waaruit restwarmte



moet worden verwijderd tot een minimum wordt beperkt. Dit laatste punt maakt dat deze warmtewisselaars een zo hoog mogelijk energie- en temperatuurniveau hebben. Deze warmtewisselaars kunnen dan gebruikt worden om de af te voeren energie om te zetten in een andere energievorm met behulp van bv. een Rankine cycle.

In dit hoofdstuk worden achtereenvolgens besproken: warmtewisselaars met een hoog temperatuurniveau, de integratie van de warmtewisselaars  $H_4$  en  $H_{10}$ , de warmtewisselaars  $H_{12}$ ,  $H_2$ ,  $H_5$  en  $H_{13}$ , een vergelijk van  $H_1$  en  $H_3$  als luchtkoelers en als Rankine cycle.

#### Warmtewisselaars met een hoog temperatuurniveau

Voor dit type warmtewisselaars zijn er twee oplossingen mogelijk:

1. Verwarming m.b.v. een fornuis met afgasketel...
2. Hoge druk stoom (100 bar).

Mogelijkheid 1 is i.v.m. de hoge mate van complexiteit van de berekeningen niet verder uitgewerkt.

Voor de verwarming van reboiler  $H_6$  (tabel 1) wordt gebruik gemaakt van de condensatiewarmte van stoom van 100 bar. Bij de berekening is uitgegaan van volledige condensatie, er is dan  $6\frac{1}{2}$  kg. stoom per seconde nodig. Het laagste temperatuurniveau van de reboilers  $H_{14}$ ,  $H_{15}$ ,  $H_7$  en  $H_8$  is  $200^{\circ}\text{C}$ , zodat bij een temperatuurdaling van  $100^{\circ}\text{C}$  van het water  $2,7$  mW ter beschikking staat, dit is niet voldoende voor  $H_{14}$ ,  $H_{15}$ ,  $H_7$  en  $H_8$  ( $4,93$  mW) zodat besloten werd ook reboiler  $H_{14}$  met stoom van 100 bar te verwarmen. Hiervoor is  $2$  kg/sec. nodig. De beide condensaatstromen worden bijeengevoegd en gebruikt voor de verwarming van  $H_{15}$ ,  $H_7$  en  $H_8$ . Na de reboiler  $H_8$  is de temperatuur van het water gedaald tot  $236^{\circ}\text{C}$  (bij serieschakeling) en dit dient teruggevoerd te worden naar het ketelhuis.

#### De warmtewisselaars $H_1$ en $H_3$

Voor de condensors  $H_1$  en  $H_3$  kan gebruik worden gemaakt van luchtkoelers. De warmte die op deze manier wordt afgevoerd gaat dan verloren. Een alternatief is de energie om te zetten in een meer bruikbare vorm m.b.v. een Rankine cycle. Gezien de hoeveelheid warmte die moet worden afgevoerd valt een combinatie van  $H_1$  en  $H_3$  in het grensgebied waarin Rankine cycli aantrekkelijk worden.

Door de grote verschillen in de uitvoeringvorm van de koelprocessen kan

alleen een berekening van de kosten een indicatie geven m.b.t. het te kiezen systeem.

De beste vergelijking van de kosten is deze te baseren op de prijs per kg.produkt. De investering die voor een bepaald systeem gemaakt moet worden werd berekend in de produktprijs door in 5 jaar af te schrijven. Tabel 7 geeft de resultaten.

Bij de berekening van de opbrengst en investering van de Rankine cycle werd gebruik gemaakt van de figuren 6 en 7 uit de circulaire van AFI. De berekening van de luchtkoelers  $H_1$  en  $H_3$  is gedaan aan de hand van een berekeningsmethode in Engineering Data Book. Een berekeningsvoorbeeld betreffende  $H_{12}$  is opgenomen. De goede overeenkomst tussen de berekening van GEA en de berekende  $H_{12}$  rechtvaardigde het de kostprijs van de luchtkoelers te baseren op een door GEA geleverde koeler. Deze koeler heeft een vermogen van 14 mW en is vergelijkbaar met de hoeveelheid af te voeren warmte in  $H_1$  en  $H_3$ .

## 5.2 Dimensionering apparatuur

### 5.2.1 Warmtewisselaars

In tabel 1 is een overzicht gegeven van de functie van de verschillende warmtewisselaars in de cumeenfabriek. Tevens is hierin opgenomen de toe of af te voeren hoeveelheid warmte, de massaflux van de processtromen door de verschillende apparaten en de temperatuursverandering van de processtromen.

Bij de berekening van de warmtewisselaars is gebruik gemaakt van het collegediktaat "Apparaten voor de procesindustrie" <sup>1)</sup>.

Daar in de warmtewisselaars  $H_6$  en  $H_{14}$  de bodemstroom met 100 bar stoom verwarmd wordt, is het noodzakelijk na te gaan of eventueel filmverdamping optreedt. Hiertoe wordt de maximale warmteflux voor een schone pijpenbundel berekend m.b.v. de vergelijking van Kutateladze-Huber:

$$q_{\max} = 0,18 \rho_{\text{damp}}^{0,5} \cdot r [\sigma (\rho_v - \rho_d) g]^{1/4}$$

Indien de berekende flux van de warmtewisselaar lager is dan 30% van de maximale warmteflux volgens bovenstaande vergelijking blijft het effect van filmverdamping achterwege. Zowel voor  $H_6$  als voor  $H_{14}$  blijkt uit berekeningen dat geen filmverdamping optreedt.

Voor de berekening van het benodigde warmte-uitwisselend oppervlak is een gemiddelde overall heat transfer coefficient bepaald uit tabel 2 pag. A-9 van het collegediktaat. Na berekening van het gemiddelde temperatuurverschil  $\Delta T_m$  over de warmtewisselaar wordt het warmte-uitwisselend oppervlak berekend volgens:

$$Q = k A \Delta T_m$$

De berekende oppervlakken voor de warmtewisselaars  $H_4$ ,  $H_6$ ,  $H_7$ ,  $H_8$ ,  $H_{10}$ ,  $H_{14}$ , en  $H_{15}$  staan vermeld in tabel 2.

De gecombineerde condensaatstroom van  $H_6$  en  $H_{14}$  wordt gebruikt in  $H_{15}$ ,  $H_7$  en  $H_8$ . Indien deze warmtewisselaars in serie geschakeld worden, kan berekend worden of de warmte-inhoud van het water voldoende is voor het opwarmen van de verschillende processtromen. In de volgorde  $H_{15} \rightarrow H_7 \rightarrow H_8$  is de eindtemperatuur van het water uit  $H_8$  236 °C. Bij de berekening van het oppervlak van deze warmtewisselaars wordt echter uitgegaan van een parallel schakeling. Het warmte-uitwisselend oppervlak wordt daardoor verlaagd.

Tabel 1

App.	Proces- stroom	Energie		Q (mW)	$\phi_m$ (kg/s)	T 'trajekt' (°C)
		toe- voer	af- voer			
H <sub>1</sub>	top T 1		X	6,3	17,0	175 → 142
H <sub>2</sub>	voeding T 2		X	$47 \cdot 10^{-3}$	0,27	202 → 142
H <sub>3</sub>	top T 3		X	9,87	29,5	141
H <sub>4</sub>	top T 4		X	2,4	8,0	180
H <sub>5</sub>	top T 5		X	0,1	0,43	202
H <sub>6</sub>	bodem T 6	X		8,66	35,5	234
H <sub>7</sub>	voeding transalkylatie	X		0,23	1,6	133 → 200
H <sub>8</sub>	voeding alkylatie	X		2,3	38,5	160 → 200
H <sub>10</sub>	voeding alkylatie	X		1,13	38,5	20 → 160
H <sub>12</sub>	cumeen		X	0,4	6,5	90 → 60
H <sub>13</sub>	spui zwaar		X	$47 \cdot 10^{-3}$	0,1	248 → 60
H <sub>14</sub>	bodem T 4	X		2,4		255
H <sub>15</sub>	bodem T 5	X		$60 \cdot 10^{-3}$	0,41	248

Tabel 2

	Q (mW)	k ( W/m <sup>2</sup> °K )	$\Delta T_{ln}$	v.O. ( m <sup>2</sup> )
H <sub>4</sub>	2,4	820	29	100
H <sub>6</sub>	8,66	570	76	200
H <sub>7</sub>	0,23	640	134	2,7
H <sub>8</sub>	2,3	820	97	29
H <sub>10</sub>	2,4	275	53,6	100
H <sub>14</sub>	2,4	640	55	68,4
H <sub>15</sub>	$60 \cdot 10^{-3}$	640	60,5	1,55

### 5.2.2 Luchtkoelers

Voor het koelen van de verschillende processtromen, waarvan de warmte-inhoud niet elders in de fabriek benut kan worden, zijn luchtkoelers geplaatst. Het betreft hier de volgende processtromen:

- top T 1 kolom :  $H_1$
- voeding T 2 kolom :  $H_2$
- top T 3 kolom :  $H_3$
- top T 5 kolom :  $H_5$
- restwarmte van de cumeen produktstroom :  $H_{12}$
- spui zware produkten :  $H_{13}$

Hierbij dient opgemerkt te worden dat de af te voeren warmte in  $H_1$  en  $H_3$  eveneens in een Rankine cycle benut kan worden.

Voor de verschillende processtromen is een afzonderlijke luchtkoeler berekend. In een volgend stadium van het fabrieksontwerp dient verder onderzocht te worden of het mogelijk is verschillende luchtkoelers te combineren.

Aangezien de berekening van een luchtkoeler verschilt van de berekening van een warmtewisselaar, is een berekeningsvoorbeeld opgenomen voor de luchtkoeler  $H_{12}$ . Voor de overige luchtkoelers wordt verwezen naar tabel 3.

De berekeningsmethode voor luchtkoelers wordt beschreven in Engineering Data Book<sup>2)</sup>.

Tabel 3

	$Q$ (BTU/hr)	$A_x$ (sq ft)	$W_a$ (lb/hr)	$D_{fan}$ (ft)	Hp	kW
$H_1$	$2,15 \cdot 10^7$	$2,96 \cdot 10^4$	$1,11 \cdot 10^6$	9,7	16,4	12,2
$H_2$	$1,6 \cdot 10^5$	155	$5,65 \cdot 10^3$	0,93	0,32	0,24
$H_3$	$3,3 \cdot 10^7$	$5 \cdot 10^4$	$1,68 \cdot 10^6$	12,6	25,8	19
$H_5$	$3,4 \cdot 10^5$	262	$1,04 \cdot 10^4$	1,2	0,62	0,46
$H_{13}$	$2,4 \cdot 10^5$	336	$9,3 \cdot 10^3$	1,2	0,53	0,39

Luchtkoeler H<sub>12</sub>

$$\text{gegeven: } Q = 0,4 \text{ mW} = 1,375 \cdot 10^6 \text{ BTU/hr}$$

$$u = 0,42 \text{ cp}$$

$$\text{temp. } T_1 \text{ (in)} = 90 \text{ }^\circ\text{C} = 194 \text{ }^\circ\text{F}$$

$$\text{temp. } T_2 \text{ (uit)} = 60 \text{ }^\circ\text{C} = 140 \text{ }^\circ\text{F}$$

$t_1$  = omgevings-  
temperatuur

Uit fig. 1 volgt een overall heat transfer coefficient  $U_x$  voor lucht-koelers. Hiermede wordt de temperatuurstijging van de lucht berekend:

$$\Delta t_a = \left( \frac{U_x + 1}{10} \right) \left( \frac{T_1 + T_2}{2} - t_1 \right) = \left( \frac{4,3 + 1}{10} \right) \left( \frac{194 + 140}{2} - 100 \right) = 35,5 \text{ }^\circ\text{F}$$

Het logaritmisch gemiddelde temperatuurverschil bedraagt  $48,7 \text{ }^\circ\text{F}$ . Hieruit volgt voor het oppervlak:

$$A_x = \frac{Q}{U_x \cdot \Delta T_{\ln}} = \frac{1,375 \cdot 10^6}{4,3 \times 48,7} = 6577 \text{ sq ft}$$

Afhankelijk van de keuze van het aantal rijen volgt uit fig. 2 een waarde voor APSF ( zie voetnoot tabel ).

Voor de berekening van de 'face area' geldt:

$$F_a = \frac{A_x}{\text{APSF}} = \frac{6577}{80,4} = 81,8 \text{ sq ft (aannname: 3 rijen)}$$

Uit de keuze van de pijplengte wordt de afmeting van de 'face area' bepaald.

$$\text{Breedte} = \frac{F_a}{L} = \frac{81,8}{10} = 8 \text{ ft (aannname pijplengte: 10 ft)}$$

$$\text{Het benodigde aantal pijpen bedraagt: } N_t = \frac{A_x}{(\text{APF}) L} = \frac{6577}{5,58 \times 10} = 118$$

$$\text{De benodigde hoeveelheid lucht is } W_a = \frac{Q}{0,24 \cdot \Delta t_a} = \frac{1,375 \cdot 10^6}{0,24 \times 35,5} = 1,6 \cdot 10^5 \text{ lb/hr}$$

Hieruit volgt voor de 'air face mass velocity':

FIG. 1

**Typical overall heat-transfer coefficients  
for air coolers**

Service	Fintube			
	$\frac{1}{2}$ in. by 9		$\frac{5}{8}$ in. by 10	
<b>1. Water &amp; water solutions</b>				
	$U_b$	$U_x$	$U_b$	$U_x$
Engine jacket water ( $r_f = .001$ )	110	7.5	130	6.1
Process water ( $r_f = .002$ )	95	6.5	110	5.2
50-50 Ethyl glycol-water ( $r_f = .001$ )	90	6.2	105	4.9
50-50 Ethyl glycol-water ( $r_f = .002$ )	80	5.5	95	4.4
<b>2. Hydrocarbon liquid coolers</b>				
Viscosity $C_p$	$U_b$	$U_x$	$U_b$	$U_x$
0.2	85	5.9	100	4.7
0.5	75	5.2	90	4.2
1.0	65	4.5	75	3.5
2.5	45	3.1	55	2.6
4.0	30	2.1	35	1.6
6.0	20	1.4	25	1.2
10.0	10	0.7	13	0.6
<b>3. Hydrocarbon gas coolers</b>				
Pressure, psig	$U_b$	$U_x$	$U_b$	$U_x$
50	30	2.1	35	1.6
100	35	2.4	40	1.9
300	45	3.1	55	2.6
500	55	3.8	65	3.0
750	65	4.5	75	3.5
1000	75	5.2	90	4.2
<b>4. Air and flue-gas coolers</b> Use one-half of value given for hydrocarbon gas coolers				
<b>5. Steam condensers</b> (Atmospheric pressure & above)				
	$U_b$	$U_x$	$U_b$	$U_x$
Pure steam ( $r_f = .0005$ )	125	8.6	145	6.8
Steam with non-condensables	60	4.1	70	3.3
<b>6. HC condensers</b>				
Pressure, psig	$U_b$	$U_x$	$U_b$	$U_x$
0° range	85	5.9	100	4.7
10° range	80	5.5	95	4.4
25° range	75	5.2	90	4.2
60° range	65	4.5	75	3.5
100° & over range	60	4.1	70	3.3
<b>7. Other condensers</b>				
	$U_b$	$U_x$	$U_b$	$U_x$
Ammonia	110	7.6	130	6.1
Freon 12	65	4.5	75	3.5

Note:  $U_b$  is overall rate based on bare tube area and  $U_x$  is overall rate based on extended surface.

FIG. 2

Fintube data for 1-in. OD tubes  $\times$

Fin height by Fins/inch	$\frac{1}{2}$ in by 9		$\frac{3}{8}$ in. by 10	
APF	3.80		5.58	
AR	14.5		21.4	
Tube Pitch	2 in. $\Delta$	2 $\frac{1}{4}$ in. $\Delta$	2 $\frac{1}{4}$ in. $\Delta$	2 $\frac{1}{2}$ in. $\Delta$
APSF (3 rows)	68.4	60.6	89.1	80.4
(4 rows)	91.2	80.8	118.8 $\times$	107.2
(5 rows)	114.0	101.0	148.5	134.0
(6 rows)	136.8	121.2	178.2	160.8

Notes: APF is area/ft of fintube in sq ft. AR is area ratio of fintube compared to the exterior area of 1 in. OD bare tube which has 0.262 sq ft/ft. APSF is area per sq ft of bundle face area.

FIG. 3

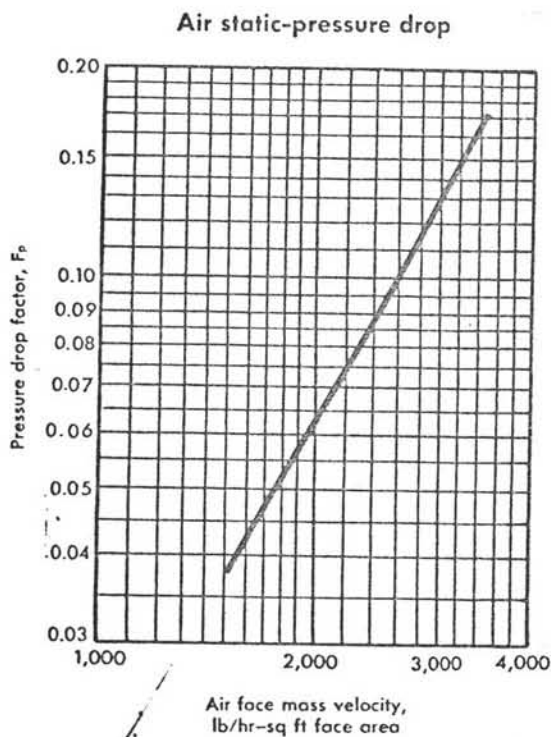
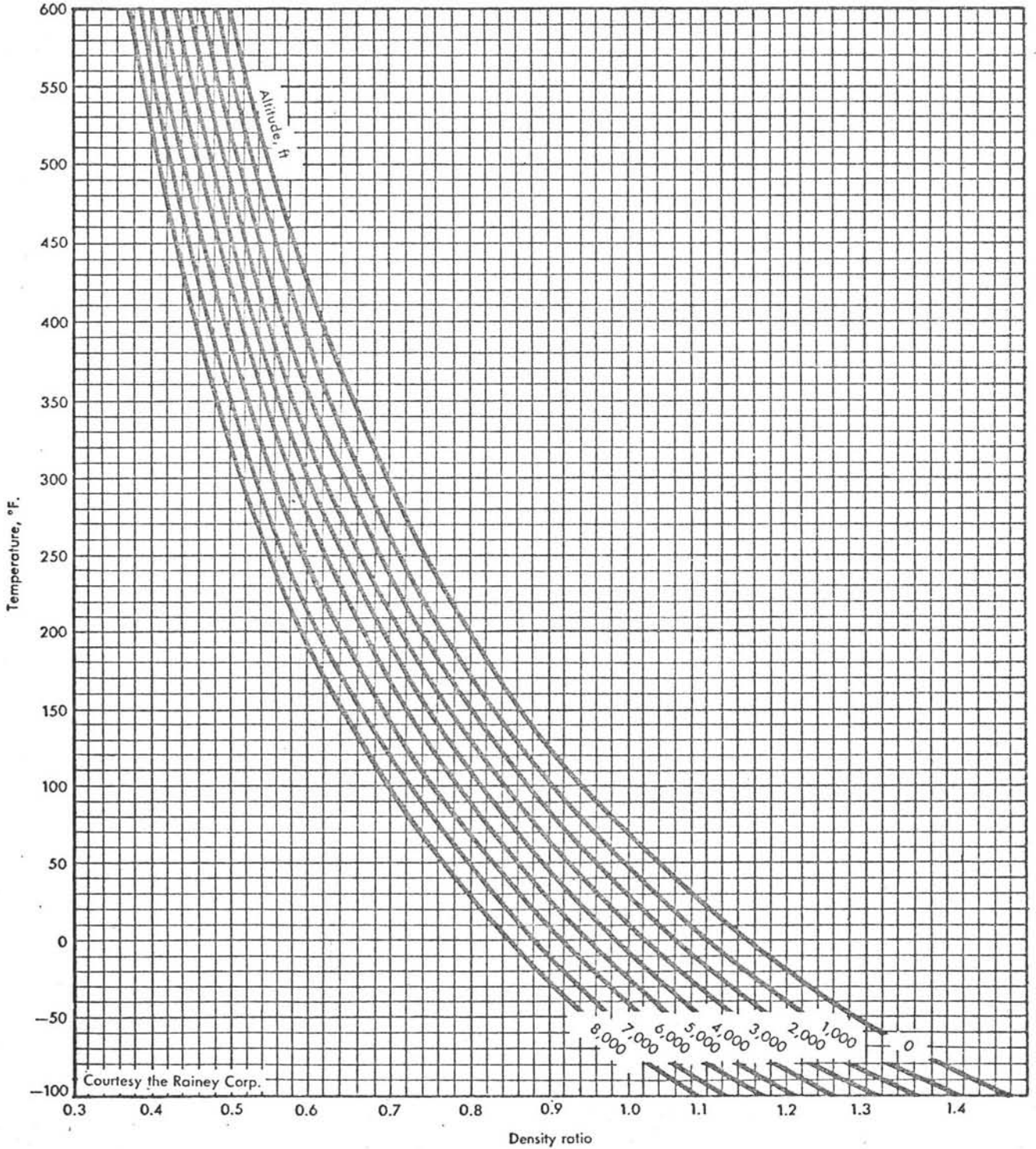




FIG. 4

Air-density ratio chart



$$G_a = \frac{W_a}{F_a} = \frac{1,6 \cdot 10^5}{81,8} = 1970 \text{ lb/hr/sq ft face area}$$

Het minimale oppervlak van de waaier is:

$$\text{Fan area / fan} = \text{FAPF} = \frac{0,40 \cdot F_a}{\text{No. fans}} = \frac{0,40 \times 81,8}{1} = 32,7 \text{ sq ft (1 fan)}$$

$$\text{De diameter van de waaier bedraagt: } D = \sqrt{\frac{\text{FAPF}}{0,785}} = \sqrt{\frac{32,7}{0,785}} = 6,5 \text{ ft}$$

Voor de berekening van de statische drukval van de lucht geldt:

$$\Delta P_a = \frac{\text{FP} \cdot N}{\text{DR}} = \frac{0,06 \times 3}{0,9} = 0,2$$

Hierin is FP een drukvalfactor, welke gekoppeld is aan de grootheid  $G_a$  zoals uit fig. 3 blijkt. N is het aantal rijen en DR is de luchtdichtheidsverhouding afhankelijk van de temperatuur en de hoogte (fig. 4).

Het luchtvolume gebaseerd op de luchtdichtheidsverhouding bij de waaier is :

$$\text{ACFM} = \frac{0,222 \cdot W_a}{\text{DR}} = \frac{0,222 \times 1,6 \cdot 10^5}{0,9} = 3,95 \cdot 10^4$$

De totale drukval over de waaier en het waaieroppervlak volgt uit:

$$\text{PF} = \Delta P_a + \left[ \frac{\text{ACFM}}{4000 \left( \frac{\pi D^2}{4} \right)} \right]^2 \cdot \text{DR} = 0,2 + \left[ \frac{3,95 \cdot 10^4}{4000 \left( \frac{\pi 6,5^2}{4} \right)} \right]^2 \times 0,9 = 0,28$$

Het benodigd vermogen per waaier bedraagt:

$$H_P = \frac{(\text{ACFM/fan}) (\text{PF})}{(6370) (0,70)} = \frac{3,95 \cdot 10^4 \times 0,28}{6370 \times 0,70} = 2,48 \approx 1,85 \text{ kW}$$

## 5.2.3 Rankine cycle

In het voorgaande is de energie van de procestromen uit de top van  $H_1$  en  $H_3$  verloren gegaan via luchtkoelers. Deze energie is echter om te zetten in elektrische energie m.b.v. een Rankine cycle.

De berekening van de energie-opbrengst uit de topstroom van T 1 verloopt in 2 stappen. Hierbij wordt uitgegaan van:

- 1) het afkoelen van de processtroom in de gasfase van  $175\text{ }^\circ\text{C} \rightarrow 142\text{ }^\circ\text{C}$
- 2) de condensatie bij  $142\text{ }^\circ\text{C}$
- 3) benzeen als de hoofdstroom

In tabel 4 zijn de gegevens vermeld, waarmee uit het AFI-diagram (fig 5) de energieafgifte volgt:

Tabel 4

$\phi_m$ (lb/hr)	$C_p$ (gem) (BTU/lb $^\circ\text{F}$ )	$\Delta H_v$ (BTU/lb)	energie- afgifte (kW)	Temp. $^\circ\text{F}$
$1.39 \cdot 10^5$	0,37		370	347
$1,39 \cdot 10^5$		187	750	288

In geval de topstroom uit T 3 in de Rankine cycle benut wordt, bedraagt het afgegeven vermogen:

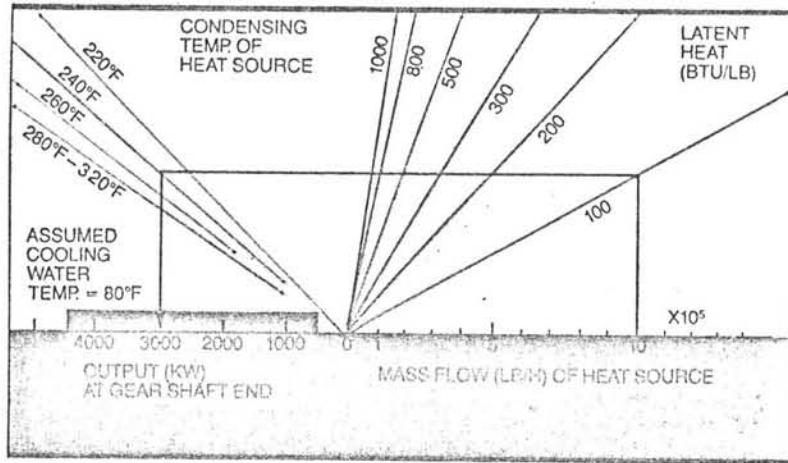
$$\left. \begin{aligned} \phi_m &= 1,75 \cdot 10^5 \text{ lb/hr} \\ T &= 286\text{ }^\circ\text{F} \\ \Delta H_v &= 187 \text{ BTU/lb} \end{aligned} \right\} \text{vermogen: } 1000 \text{ kW}$$

De totale energieafgifte bij combinatie van de topstromen uit T 1 en T 3 levert een theoretische energieafgifte van maximaal 2120 kW. Het thermisch rendement van de installatie is dan:  $n_{th} = \frac{2,12 \cdot 10^6}{16,17 \cdot 10^6} = 13\%$

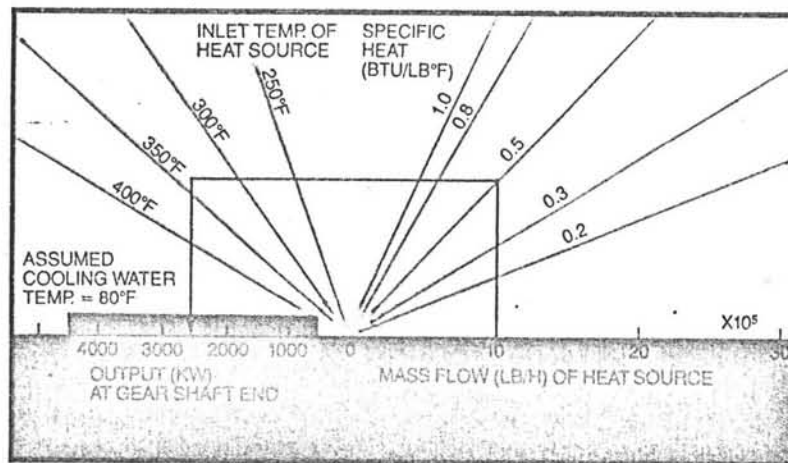
Of beide processtromen gecombineerd kunnen worden in één Rankine cycle dient nader onderzocht te worden.

FIG. 5

# AFI ORGANIC RANKINE CYCLE OUTPUT



RECOVERED OUTPUT FROM CONDENSABLE HEAT SOURCE



RECOVERED OUTPUT FROM LIQUID HEAT SOURCE

### 5.3 Kostenanalyse

Om enig inzicht te verkrijgen in de energiekosten van de cumeenfabriek is een globale schatting gemaakt op grond van:

- a) energiekosten: - stoomverbruik  
- luchtkoelers
- b) investeringskosten: - warmtewisselaars  
- luchtkoelers  
- Rankine cycle

De berekening is gebaseerd op een produktie van 200.000 ton cumeen per jaar gedurende 345 dagen.

#### 5.3.1 Energiekosten

De energiekosten in de cumeenfabriek worden bepaald door het stoomverbruik en de elektrische energie voor de luchtkoelers. Het energieverbruik voor de diverse pompen blijft buiten beschouwing.

$$\begin{array}{rcl}
 \text{stoomverbruik: } H_6: 6,5 \text{ kg/s } \text{ à } f 37,- /\text{ton} & = & f 7,2 \cdot 10^6 \\
 H_{14}: 2 \text{ kg/s } \text{ ,, } \text{ ,, } & = & \underline{- 2,2 \cdot 10^6} \\
 & \text{totaal} & f 9,4 \cdot 10^6
 \end{array}$$

luchtkoelers:

$$\begin{array}{rcl}
 \text{benodigd elektr. vermogen met Rankine cycle: } 3,2 \text{ kW } \text{ à } 11 \text{ ct/kWh} & = & f 2.900,- \\
 \text{,, ,, ,, zonder ,, ,,} & : & 34,4 \text{ kW} \text{ ,, } = f 31.000,-
 \end{array}$$

#### 5.3.2 Investeringskosten

In het WEBCI prijzenboekje zijn de prijzen voor warmtewisselaars vermeld met een werkdruk tot 10 bar. Een richtprijs voor warmtewisselaars met een werkdruk van 100 bar werd verkregen door deze prijzen met een faktor 10 te vermenigvuldigen. Tabel 5 geeft een overzicht van de investeringskosten voor de diverse warmtewisselaars.

De luchtkoeler  $H_{12}$  is door GEA berekend en begroot op  $f 43.000,-$ . Uitgaande van deze prijsopgave is voor de overige luchtkoelers de prijs geschat. Voor de luchtkoelers  $H_1$  en  $H_3$  is een vergelijking gemaakt met

een GEA-installatie van 14 mW en een gewicht van 145 ton. De kleinere luchtkoelers met een elektrisch vermogen minder dan 1 kW zijn begroot op f 20.000,- per stuk. In tabel 6 zijn de prijzen voor deze luchtkoelers gegeven.

Tabel 5

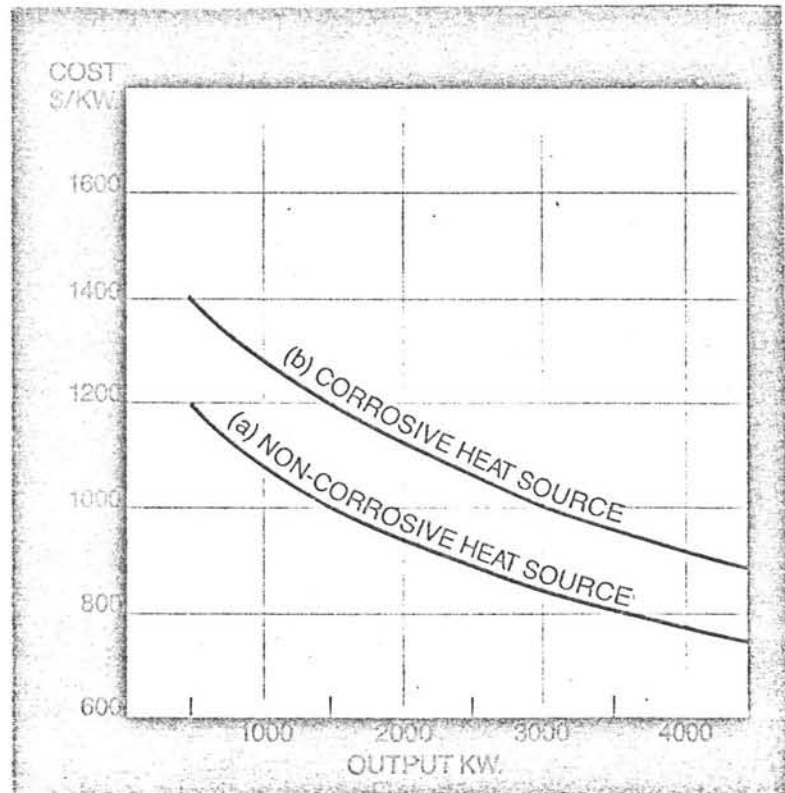
	opp. (m <sup>2</sup> )	P (bar)	prijs (ex. BTW)
H <sub>4</sub>	100	10	f 35.000,-
H <sub>6</sub>	200	100	- 540.000,-
H <sub>7</sub>	2,7	100	- 85.000,-
H <sub>8</sub>	32	100	- 170.000,-
H <sub>10</sub>	100	10	35.000,-
H <sub>14</sub>	68,4	100	- 270.000,-
H <sub>15</sub>	1,55	100	- 80.000,-
		totaal	f 1215.000,-

Tabel 6

	kW	Q (mW)	prijs (ex. BTW)
H <sub>1</sub>	12,2	6,3	} f 1.800.000,-
H <sub>3</sub>	19	9,87	
H <sub>2</sub>	0,24	47.10 <sup>-3</sup>	- 20.000,-
H <sub>5</sub>	0,46	0,1	- 20.000,-
H <sub>12</sub>	1,85	0,4	- 43.000,-
H <sub>13</sub>	0,39	47.10 <sup>-3</sup>	- 20.000,-
		totaal	f 1.903.000,-

De investeringskosten voor de Rankine cycle volgen uit het AFI-diagram (fig. 7). Bij een afgifte van 2120 kW bedraagt de investering 930 \$/kW. Bij een koers van f 2,30 bedraagt de investering f 4.500.000,-.

FIG. 7



### 5.3.3 Analyse energiehuishouding

Voor het toepassen van een Rankine cycle en het integreren van verschillende processtromen is nagegaan of de gemaakte keuze rendabel is.

#### Rankine cycle

Bij vergelijking van de jaarlijkse kosten bij het al dan niet toepassen van een Rankine cycle is uitgegaan van:

- de investeringskosten van de apparatuur
- de energieprijis voor de luchtkoelers
- de opbrengst van het afgegeven vermogen uit de Rankine cycle

De investeringskosten van de apparatuur worden in deze berekening in 5 jaar afgeschreven.

De vergelijking tussen beide procesvoeringen is weergegeven in tabel 7.

Tabel 7

	zonder R.c.	met R.c.
investering luchtcoolers	f - 380.600,-	f - 20.6000
investering R.c.		- - 900.000,-
energie luchtcoolers	- - 31.300,-	- - 2.900,-
energie uit R.c.		- + 1.930.000,-
totaal	f - 411.900,-	f + 1.006.500,-

Uit het overzicht blijkt dat het toepassen van een Rankine cycle een besparing geeft van 0,5 ct/kg produkt.

#### Integratie processtromen

Door integratie van processtromen met een hoog energieniveau en processtromen met een laag energieniveau is het mogelijk tot een besparing op de energiekosten te komen. De energiekosten en de investeringskosten zullen toenemen indien de integratie achterwege blijft. Er is extra energie nodig in de vorm van:

- stoom voor het verwarmen van de gedroogde benzeen
- " " " " " " " " voeding van de alkylatiereaktor
- " " " " " " " " voeding van de transalkylatiereaktor
- " " " " " " " " bodemstroom in T 4
- elektrische energie voor een grotere luchtkoeler voor de topstroom uit T 4

De investeringskosten voor de warmtewisselaars zijn waarschijnlijk iets lager, aangezien  $H_4$  en  $H_8$  gecombineerd kunnen worden. De investeringskosten voor de luchtcoolers nemen echter toe, aangezien luchtkoeler  $H_{12}$  met een vermogen van 0,4 mW vervangen moet worden door een luchtkoeler



met een vermogen van 3,93 mW. De prijs voor deze luchtkoeler bedraagt ca. f 450.000,-. De investeringskosten voor de luchtkoelers worden daarvoor met ca. f 400.000,- verhoogd en de elektriciteitskosten met f 8500,-. Op basis van de payout time (POT) is te berekenen of de besparing ten opzichte van de investering voor de warmteintegratie de moeite waard is.

Voor de eenvoud worden de warmtewisselaars voor het opwarmen van de verschillende processtromen gehandhaafd. In de warmtewisselaars  $H_4$  en  $H_{10}$  kan volstaan worden met 10 bar stoom. De extra stoomkosten bedragen (tabel 8):

Tabel 8

	P (stoom) 1) 2)	$\phi_m$ (kg/s)	prijs
$H_7$	100	0,174	f 190.000,-
$H_{15}$	100	0,045	- 50.000,-
$H_8$	100	1,74	- 1.900.000,-
$H_4$	10	1,19	- 1.050.000,-
$H_{10}$	10	0,56	- 500.000,-
		totaal	f 3.690.000,-

1) f 37,-/ton 2) f 30,-/ton

Inclusief het hogere elektriciteitsverbruik voor de luchtkoeler wordt de totale besparing f  $3,78 \cdot 10^6$  per jaar.

Voor de payout time van de warmteintegratie geldt dan:

$$POT = \frac{I_{tot}}{S_{tot,1}}$$

$I_{\text{tot}}$  = totale investering ( f 1.215.000,- + f 43.000 )

$S_{\text{tot},1}$  = totale energiebesparing in het eerste jaar ( f 3,78.10<sup>6</sup> )

De payout time voor de warmteintegratie bedraagt 0,34 jaar.

Indien de Rankine cycle in de payout time wordt betrokken gaan de investeringskosten en de besparing met f 4.500.000,- resp. f 1.006.500,- omhoog. De payout time is dan 1,22 jaar ( 15 mnd. ).

Deze payout time cijfers zijn aan de optimistische kant, aangezien buiten beschouwing zijn gebleven de extra kosten voor: montage, verzekering, schoonmaak en onderhoud.

#### 5.4 Conclusies

De energiehuishouding is opgesteld voor een procesvoering zoals in het flowsheet is weergegeven. Het verwarmen van processtromen met 100 bar stoom stelt hoge eisen aan de veiligheid. De investeringskosten voor de energievoorziening bij een dergelijke uitvoering zijn aanzienlijk hoger in vergelijking met een procesvoering bij lagere druk.

Integratie van verschillende processtromen maakt het mogelijk de restwarmte terug te winnen. Een aanzienlijke besparing op de energiekosten kan bereikt worden door toepassing van een Rankine cycle. Een globale vergelijking van de energiekosten bij een procesvoering met en zonder Rankine cycle toont een besparing van ruim 1 miljoen gulden bij toepassing. De payout time geeft een indicatie van de tijd, waarin de investeringskosten kunnen worden terug verdiend. Voor de warmteintegratie is de POT 4 mnd. Inclusief de Rankine cycle bedraagt de totale POT 15 mnd. Zowel de warmteintegratie als het toepassen van een Rankine cycle is derhalve in beide gevallen gunstig.

## 5.5 Literatuur

- 1) collegediktaat: Apparaten voor de Procesindustrie ( i-20A )  
Hoofdstuk 4 : Apparaten voor warmteoverdracht (Delft, dec. 1978)
- 2) Engineering Data Book  
(Natural Gas Processors Suppliers Association, Tulsa, Oklahoma, 1972)
- 3) Brochure AFI Energy Systems: Organic Rankine Cycle Systems
- 4) Brochure GEA luchtkoelers  
GEA Warmtetransport BV, Den Haag
- 5) WEBCI prijzenboekje (NAP, Den Haag, 1980)
- 6) Physical Properties of Hydrocarbons, vol. 2  
(Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1970)

## ALGEMENE CONCLUSIE

De G-opdracht beoogt een leeropdracht te zijn voor de studenten zodat zij zich vertrouwd maken met een groot terrein van de procesindustrie. Gesteld kan worden dat in dit opzicht de G-opdracht volkomen geslaagd is. Ongetwijfeld zal de nauwkeurigheid en betrouwbaarheid van de berekeningen en procesroutes na een nader onderzoek anders uitvallen. Echter, gezien het tijdsbestek waarin de opdracht gereed moest komen en de ervaring en kennis van de deelnemers op het moment van aanvang, zijn de uitkomsten van de berekeningen en de gekozen procesroutes, geen reden tot ontevredenheid.