

met 9.2.50

H. VIERDAG

Mijnbouwplein
DELFT

1383

DE BEREIDING VAN GLYCEROL LANGS SYNTHETISCHE WEG

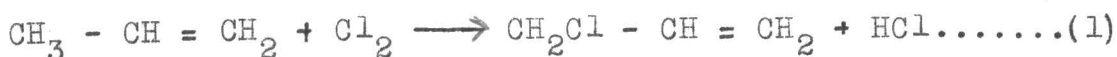
In dit gedeelte van het verslag over de bereiding van glycerol uit propeen, chloor en loog, via allylchloride, allyl-alcohol en glycerol-monochloorhydrol, zal de eerste trap van het proces worden beschreven. Deze trap omvat de bereiding van allylchloride uit propeen en chloor, alsmede de afscheiding van het allylchloride uit het reactiemengsel.

De berekeningen zullen omvatten:

- a. De propeen drogers.
- b. De materiaalbalans van de beide propeentanks.

DE ALLYLCHLORIDE BEREIDING

Allylchloride wordt bereid door niet-katalytische chlorering van propeen bij hoge temperatuur. Het belangwekkende van dit nog betrekkelijk nieuwe proces is, dat één van de waterstofatomen uit de methylgroep van het propeen wordt gesubstitueerd door een chlooratoom, terwijl de dubbele binding in het molecuul blijft bestaan:-

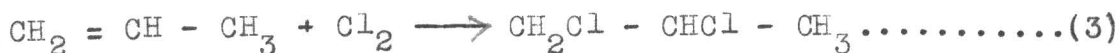


De voornaamste nevenreacties zijn:

- a. Verdere chlorering van allylchloride tot 1,3 dichloorpropeen (dat in een cis - en een transvorm voorkomt):



- b. Chlooradditie aan propeen, waarbij 1,2 dichloorpropaan wordt gevormd:



- c. Chlooradditie aan allylchloride:

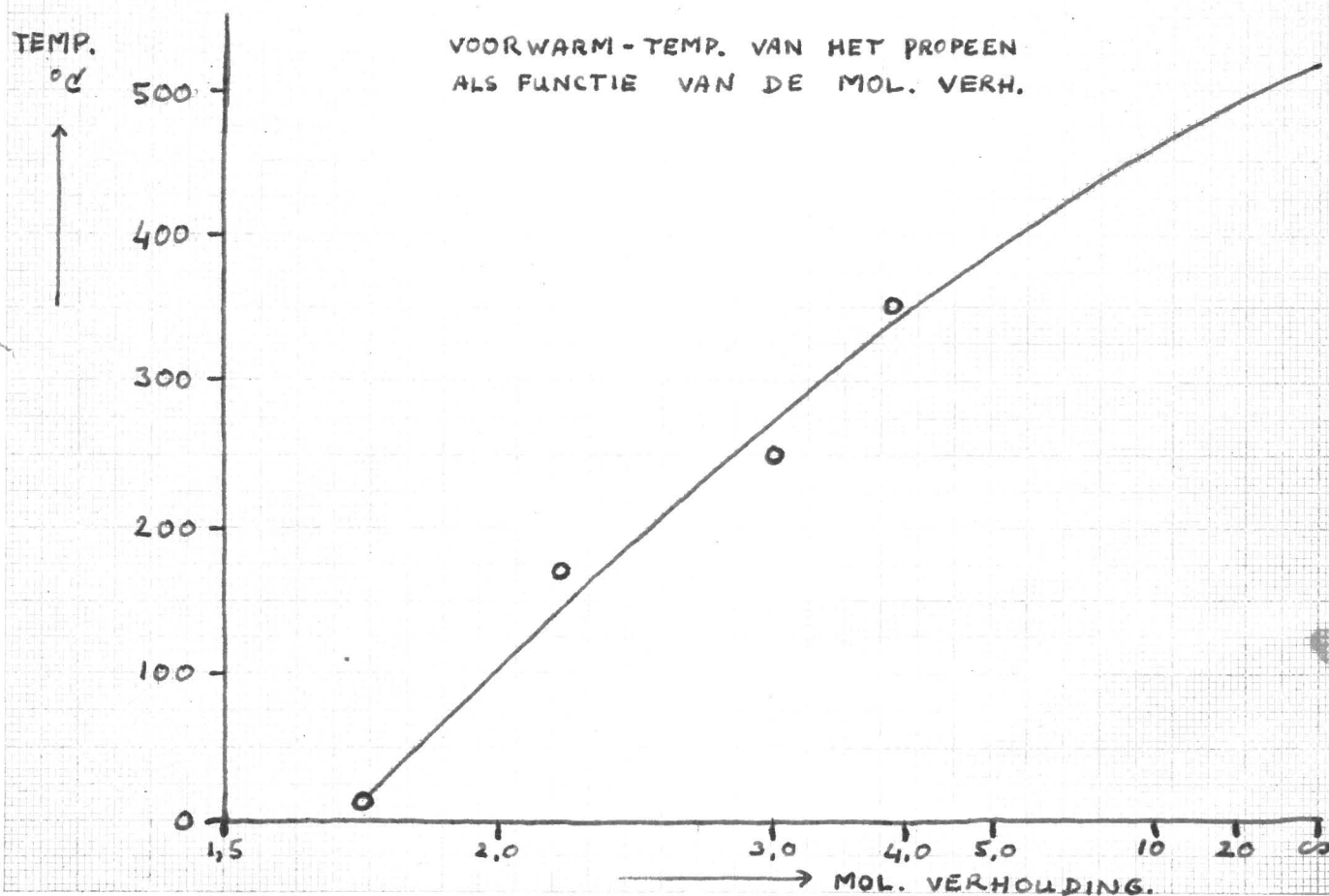
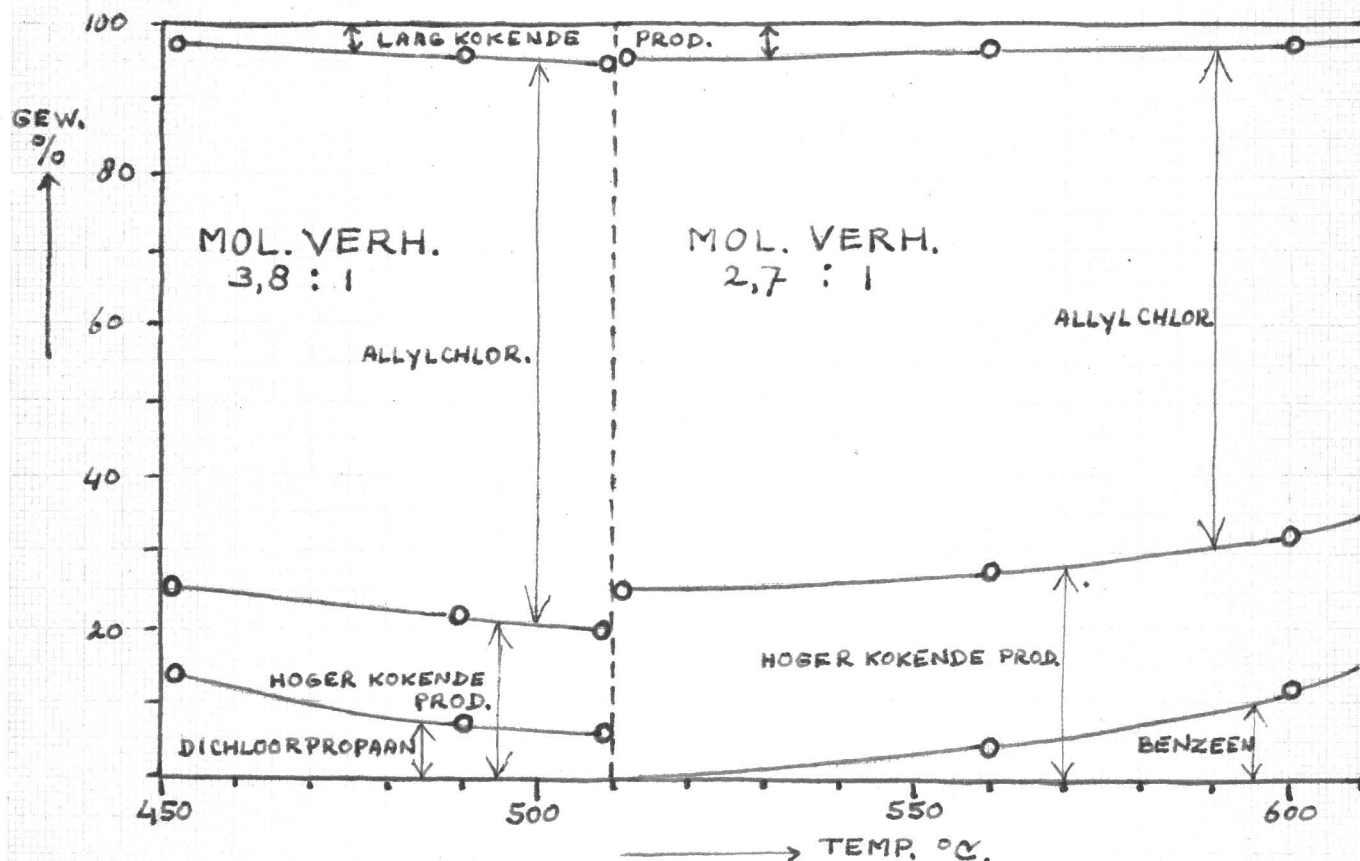


Verdere kunnen, afhankelijk van de omstandigheden, nog een groot aantal nevenreacties optreden, zoals isomerisatie, polymerisatie, cyclisering, verdere chlorering en kraking. De nevenreacties van het proces kunnen echter door juiste keuze van de variabelen grotendeels worden onderdrukt.

Voorwaarden om reactie (1) als hoofdreactie te doen verlopen zijn:

1. Een reactietemperatuur van 500° - 530°C.
2. Overmaat propeen.
3. Voldoende reactietijd.
4. Juiste menging van voorgewarmd propeen met koud chloor.

SAMENSTELLING VAN DE REACTIEPROD. ALS FUNCTIE VAN TEMP. EN MOL. VERHOUDING.



DE REACTIE OMSTANDIGHEDEN

1. Temperatuur.

Bij temperaturen lager dan 200°C treedt vrijwel uitsluitend de te verwachten additiereactie (3) op. Deze reactie kan worden tegengegaan door te werken bij hogere temperaturen, doch zelfs bij 600°C vindt men nog enig 1,2 dichloorpropan en andere hogere chloriden in de eindproducten.

Onderzoekingen door de Shell Devpt. Cy. (Emeryville, California) hebben uitgewezen dat de optimale temperatuur voor reactie (1) ligt tussen $500^{\circ} - 510^{\circ}\text{C}$. Hogere temperaturen geven aanleiding tot meer benzeenvorming, terwijl dan tevens kraakreacties een rol gaan spelen (sterke koolafzetting in de reactor). De invloed van de temperatuur op de diverse reacties wordt in bijgaande grafiek weergegeven. Op grond hiervan werd voor het gevolgde proces een reactietemperatuur van 510°C gekozen.

2. Overmaat propeen.

Om een hoge opbrengst aan allylchloride te krijgen moet een overmaat propeen worden gebruikt. De vorming van hogere chloriden (o.a. reactie 4) wordt hierdoor tegengegaan.

Bij de bepaling van de toe te voegen overmaat propeen moet men echter met de volgende factoren rekening houden:

- a. Reactie (1) is exotherm (+ 26 Kcal/Mol). Door de vrijkomende reactiewarmte worden de uit de reactor stromende producten opgewarmd. Hoe groter men dus de overmaat propeen kiest, des te meer zal men het propeen moeten voorwarmen om de reactietemperatuur van 510°C te kunnen handhaven. De warmte van de voorwarmer wordt dus naar de koeler achter de reactor verplaatst. Deze koeler wordt daarom uitgevoerd als stoomketel ('waste heat boiler').
- b. Voor de terugwinning van het onveranderde propeen dat de reactor verlaat zal men compressiearbeid e.d. moeten toevoeren, welke toeneemt met de hoeveelheid propeen. Bovendien zullen dan de investeringskosten (voor de grotere apparatuur) toenemen.

Tegenover deze nadelen van een grote overmaat propeen staan de voordelen van een betere chloorconversie en grotere stoomproductie door de 'waste heat boiler'. De juiste keuze van de overmaat propeen zal daarom een compromis tussen deze factoren inhouden.

Op grond van de gegevens over de Shell Pilot Plant te Houston werd een overmaat propeen op chloor van 3,8 : 1 gekozen. Voor deze hoeveelheid is het rendement aan allylchloride (berekend op chloor en bij een reactietemperatuur van 510°C) 79,5%.

In bijgaande grafiek wordt het verband tussen de voorwarmtemperatuur van het propeen en de overmaat propeen aangegeven.

3. De Reactietijd.

De chlorering van propeen verloopt snel bij 510°C . Bij een reactietijd van 1,8 sec. bleek de conversie van het chloor 99.95% te zijn, terwijl bij een 2 x langere tijd 99,997% wordt omgezet.

De reactietijd bleek overigens weinig invloed te hebben

op de samenstelling van het product.

Als reactietijd werd hier 1,8 sec. gekozen.

4. Menging van het propeen met het chloor.

Bij de research van het proces bleek, dat een goede omzetting (reactie 1) slechts kan worden verkregen, indien het koude chloor loodrecht in de stroom van het voorgewarmde propeen wordt gespoten. Mengt men het chloor met het propeen vóór het opwarmen, dan treden de ongewenste nevenreacties en koolafzetting in sterkere mate op. Gaat men beide stoffen afzonderlijk voorwarmen, dan wordt de reactie oncontroleerbaar en kunnen zelfs explosies optreden.

5. De Druk.

De druk bleek weinig invloed te hebben op het verloop van de reactie, mits ze niet te hoog wordt gekozen, daar dan een sterkere koolafzetting gaat optreden. Door te werken bij hogere druk kan men met een kleinere reactieruimte volstaan; de apparatuur moet daarbij echter sterker worden gebouwd, wat de kosten weer verhoogt.

Als werkdruk werd 2 ato gekozen.

BESCHRIJVING VAN HET PROCES.

a. Grondstoffen.

Het voor het proces benodigde propeen wordt van een kraakinstallatie betrokken. Het moet zo zuiver mogelijk zijn; propaan zou tot ongewenst chloorverbruik aanleiding geven. Het propeen kan in een tankpark worden opgeslagen en wordt vloeibaar naar de voorraadtank van de fabriek gepompt. Het bevat dan nog water, dat vóór de reactie verwijderd moet worden, aangezien het met het bij de reactie vrijkomende HCL tot sterke corrosie aanleiding zou geven.

Het natte propeen wordt in gasvorm uit de voorraadtank (waarin bij 20°C een druk van 10 ata heerst) afgenomen en ontspannen tot 4 ata. Wanneer het ontspannen adiabatisch plaats vindt, koelt het propeen daarbij af tot 5°C. Het doorstroomt dan eerst een waterafscheider, waar een gedeelte van het vocht uit het propeen zal worden afgescheiden. Daarna wordt het propeen door een droger geleid, die gevuld is met Florite - droogmiddel (geactiveerd Al_2O_3). Er zijn twee van deze drogers, waarvan er telkens één in gebruik is, terwijl de andere wordt geregenereerd. Deze regeneratie geschiedt met nog vochtig propeengas, dat daartoe eerst in het bovenste gedeelte van de voorwarmoven tot 300°F (149°C) wordt opgewarmd.

De droge propeen voor het proces wordt na de droger afgekoeld en gedeeltelijk gecondenseerd in een verticale condensor. Als koelmiddel dient vloeibaar propeen uit de voorraadtank van het natte propeen. Dit propeen wordt daartoe ontspannen tot 1,4 ata, waarbij het om de buizen van de verticaal geplaatste koeler verkookt bij - 40°C en de gewenste hoeveelheid warmte aan het door de buizen stromende propeen onttrekt.

Het gedeeltelijk vloeibare droge propeen komt dan in de tweede voorraadtank. Daaruit wordt de voor de reactie benodigde hoeveelheid in gasvorm onttrokken, terwijl de als reflux van de eerste destillatiekolom gebruikte hoeveelheid als vloeistof

wordt afgevoerd. Teneinde bij dit proces een zo gunstig mogelijke warmte-economie te bereiken, wordt per tijdseenheid evenveel gas en vloeistof in de tank gevoerd als er aan wordt onttrokken. Om dit te bereiken, bevindt zich in de tank een vlotter, die met een controleur is verbonden. Via deze controleur wordt de toevoer van het koelpropeen aan de condensor geregeld, zodat bij daling van het vloeistofniveau in de tank méér koelpropeen, en omgekeerd, bij stijging van het niveau, minder koelpropeen aan de condensor zal worden toegevoerd.

In de tank heerst een druk van 4 ata, bij een temperatuur van -10°C . De tank wordt door een isolatiemantel omgeven.

Het gasvormige propaan uit deze tank wordt dan na verdere expansie in een oven voorgewarmd tot de temperatuur die nodig is om de reactie bij 510°C te doen verlopen. Deze temperatuur wordt automatisch gehandhaafd via een controleur die de gastoevoer voor de verwarming van de oven regelt.

Het voor de reactie benodigde droge chloor, afkomstig van b.v. NaCl electrolyse, wordt vloeibaar aangevoerd (b.v. in tankwagens) en uit een voorraadtank verdampt met behulp van warm water. Het droge chloorgas wordt dan met een temperatuur van 12°C en onder een druk van 4,2 ata vóór de reactor in het voorgewarmde propaan gespoten.

b. De Reactor.

De vorm van de reactor is niet critisch, mits een behoorlijke turbulentie in de reactiegassen kan optreden en de reactietijd voldoende is. Er werd een horizontale stalen reactor gekozen, waarin de gassen door een buizenstelsel stromen (2-pass). De reactor wordt van een isolatiemantel voorzien.

De reactieproducten verlaten de reactor met een temperatuur van 510°C en moeten dus vóór de volgende destillatiekolom gekoeld worden. Teneinde de af te voeren warmte voor stoomproductie te kunnen benutten werd een 'waste heat boiler' gekozen, waarbij met water onder druk wordt gekoeld en in de buizen stoom wordt geproduceerd. Deze stoom kan dan worden gebruikt voor de vele destillaties, die in het verdere proces worden uitgevoerd.

Zowel de reactor als de koeler moeten (wegens de koolafzetting) periodiek worden schoongemaakt (normaal eens per 14 dagen). Daarom zijn er van elk 2 opgesteld, die periodiek worden gebruikt. Om de koeler toegankelijk te maken, werd een 'floating head' type gekozen. Zowel de reactor als de koeler zijn van staal.

c. Scheiding van de Reactieproducten.

De reactieproducten (met onveranderd propaan) worden na de koeler in een destillatiekolom gevoerd, waarin de gassen (HCl , kpt. - $83,7^{\circ}\text{C}$ bij 1 ata; propaan, kpt. - 47°C bij 1 ata) worden afgedestilleerd. Chloor komt in deze gassen niet meer voor, daar het tevoren door de onverzadigde producten wordt opgenomen. Daar de producten hier nog droog zijn, kan een stalen kolom worden gebruikt. Droog vloeibaar propaan van -40°C wordt als reflux gebruikt. Hiertoe wordt vloeibaar propaan uit de tank met droog propaan (temperatuur -10°C , druk 4 ata) in een expansietank adiabatisch geëxpandeerd tot 1,4 ata. Door de afname van de druk wordt de temperatuur van dit propaan (dat hierbij gedeeltelijk in gasvorm overgaat) verlaagd tot -40°C . Het vloeibare deel wordt dan door een vloeistofpomp

naar de kolom opgepompt.

De gasen die deze eerste kolom verlaten worden vervolgens van HCL bevrijd. Ze doorstromen daartoe eerst een absorptietoren (van karbate, of een dergelijk corrosie - resistent materiaal) waarin van boven water wordt gesproeid. De waterhoeveelheid wordt daarbij zó geregeld, dat onder uit de toren continu een 32% - ige zoutzuuroplossing kan worden afgetapt. Dit kan als bijproduct in de handel worden gebracht.

Om het overspatten van zoutzuurdruppels uit deze kolom in de volgende te voorkomen, is in de top een spatvanger ingebouwd.

Teneinde de absorptiewarmte te kunnen afvoeren, wordt vloeibaar vochtig propeen in de toren gespoten, dat daarbij warmte opneemt en verdampt.

Het uit de absorptietoren stromende gas wordt daarna van sporen HCL bevrijd in een Karbate wastoren, waarover loog circuleert. Deze loog wordt periodiek verversd.

De 'bottom' van de eerste destillatiekolom wordt d.m.v. een vloeistofpomp in een tweede (stalen) kolom gevoerd, waar de vluchtige chloriden — in hoofdzaak isopropylchloride (kpt. $36,5^{\circ}\text{C}$ bij 1 ata) en 2- chloorpropeen (kpt. $22,5^{\circ}\text{C}$ bij 1 ata) — en resten propeen continu worden afgedestilleerd. Dit propeen wordt uit de ontvanger afgeblazen. De lichte chloriden vormen een bijproduct.

De 'bottom' van deze destillatie, die het allylchloride en de hoger kokende producten bevat, wordt continu in de volgende stalen kolom gevoerd, waar het allylchloride (kpt. $44,9^{\circ}\text{C}$ bij 1 ata) wordt afgedestilleerd en de hoger kokende producten achterblijven. De afvoer geschiedt continu.

Het allylchloride wordt naar het tweede gedeelte van de de fabriek afgevoerd, voor de omzetting in allylalcohol en verder in glycerol.

In de oorspronkelijke Pilot Plant te Houston werd het ruwe allylchloride uit de reactieproducten geabsorbeerd in kerosine. Deze extra bewerking heeft men later met succes weggelaten.

d. Recycle van het propeen.

Het onomgezette propeen uit de reactor, vermeerderd met het propeen dat nodig is voor reflux en voor koeling van de absorptietoren wordt via een terugvoerleiding uit de top van de loogtoren naar een compressor geleid, die het in de tank van het vochtige propeen terugvoert. Tevens wordt het propeen, dat gebruikt werd voor de koeling en gedeeltelijke condensatie van het droge propeen in de verticale condensor, via een terugvoerleiding naar de compressor gevoerd. Ook het droge gasvormige propeen uit het expansievat, en het propeen, gebruikt voor regeneratie van de drogers wordt op deze wijze teruggewonnen. Deze laatste hoeveelheid wordt echter slechts periodiek gebruikt. Teneinde de compressor niet te onregelmatig te belasten, wordt tussen de drogers en de compressor een droge gashouder opgesteld, die als buffer dienst doet en vanwaar het propeen van de regeneratie continu in de compressor wordt gespuid.

Alvorens in de compressor te worden toegelaten, wordt de totale hoeveelheid recycle-propeen door een waterafscheider

Is dit economisch?

geleid en vandaar door een voorwarmer, waar het met stoom op 38°C wordt gebracht. Zou men het koude propeen direct in de compressor toevoeren, dan zou bij compressie een gedeelte kunnen condenseren, met mogelijk funeste gevolgen voor de compressor (vloeistofslag).

In de snellopende tweetraps compressor wordt het propeen eerst tot 4 ata. daarna tot 15 ata gecomprimeerd. Vervolgens wordt het propeen weer afgekoeld tot 38°C, waarna een gedeelte wordt gecondenseerd. Deze vloeibare hoeveelheid wordt vanuit een scheidingstank na expansie tot 10 ata boven in de tank voor het vochtige propeen gevoerd. De hoeveelheid gas uit de scheidingstank wordt eveneens geëxpandeerd tot 10 ata en onder in de tank met het vochtige propeen gevoerd; dit om de warmteoverdracht met de vloeistof in de tank te bevorderen.

Door regeling van de hoeveelheid koelwater die door de condensor stroomt, kan men bereiken, dat van de (bij benadering) constante hoeveelheid propeen, die per uur door de compressor wordt geleverd, uiteindelijk evenveel in gasvorm in de tank komt, als er in gasvorm aan wordt onttrokken. De hoeveelheid gas, die per uur aan de tank wordt onttrokken is n.l. tijdens-en buiten de regeneratieperiode van de drogers verschillend. Hierop zal bij de berekeningen nog nader worden ingegaan. De temperatuur en druk (die zoveel mogelijk constant moeten blijven) en het vloeistofniveau in de tank kunnen tijdens het proces worden gecontroleerd.

e. Productie.

De glycerolfabriek werd berekend op een productie van 2500 ton glycerol per jaar. We namen daarvoor aan een glycerolproductie van 312,5 KG/uur. Hiervoor is nodig aan allylchloride 379 KG/uur. We nemen daarbij aan dat de reactor 400 KG allylchloride per uur moet kunnen leveren.

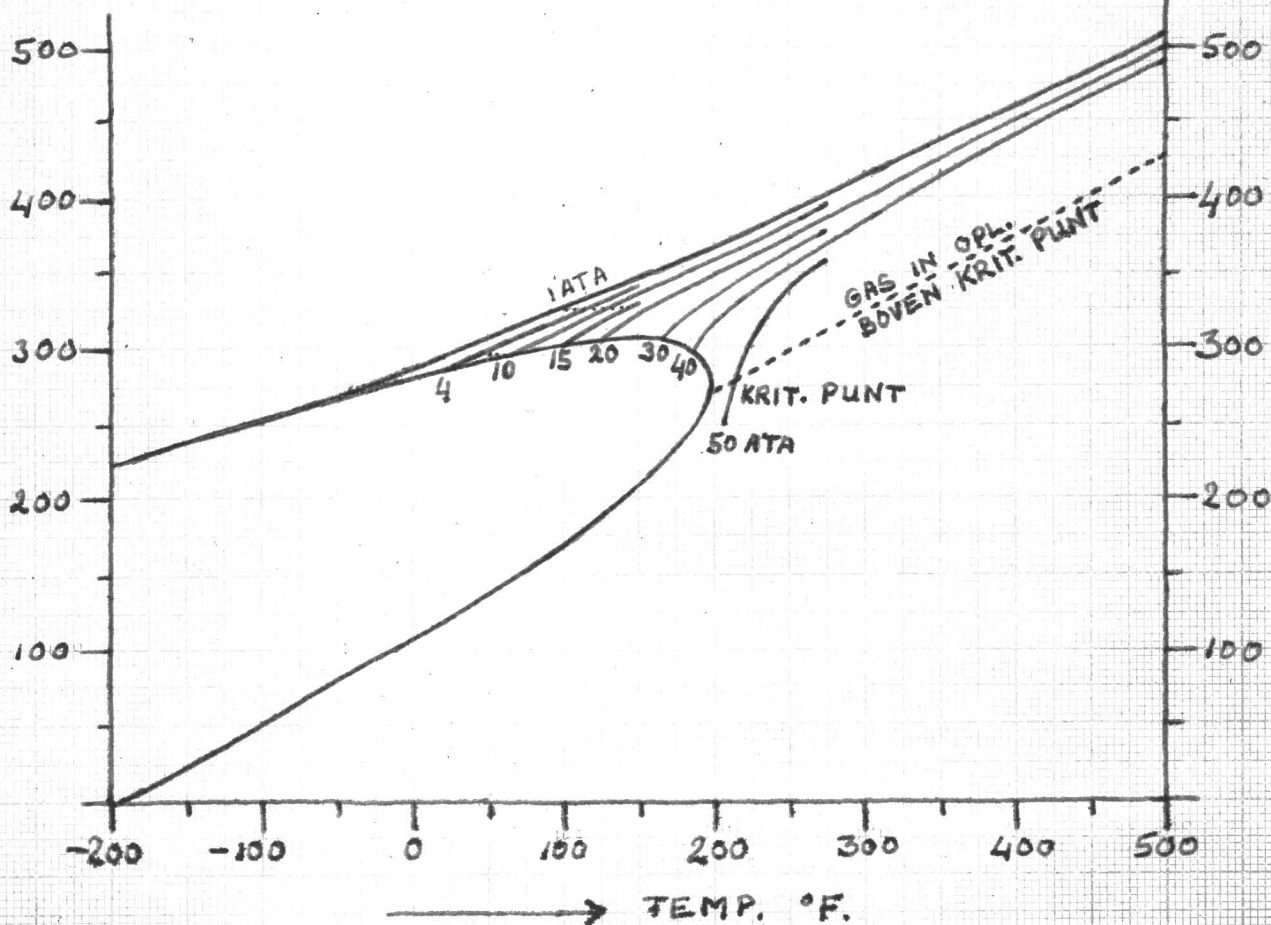
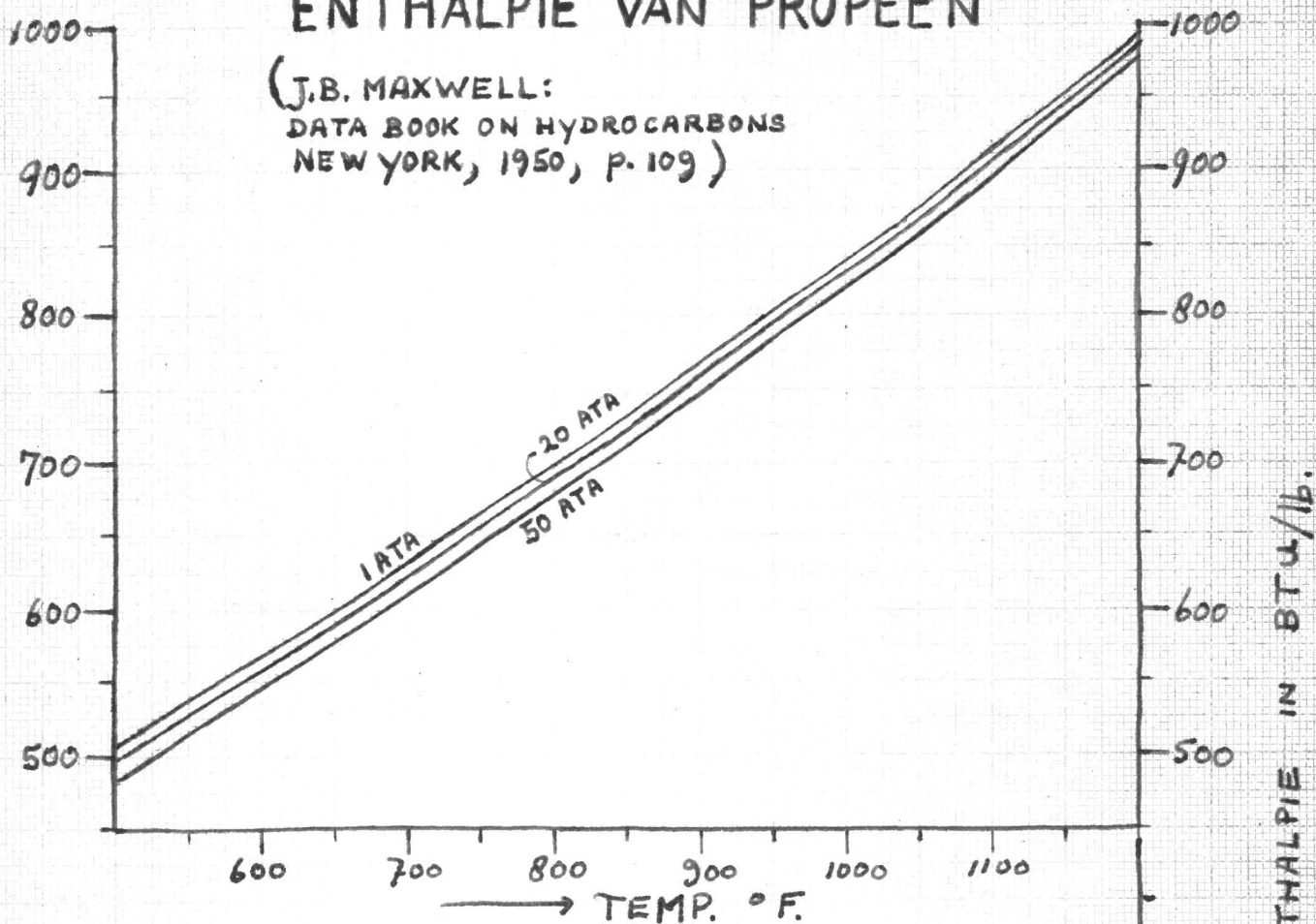
Fairbairn c.s. geven voor de hier gekozen reactie omstandigheden de volgende materiaalbalans voor de reactor van de Pilot Plant te Houston:

INPUT	g mol	MG	g	OUTPUT	g mol	MG	g
propeen	406	42,1	17100	propeen	306	42,1	12900
chloor	107	71,0	7600	HCl	106	36,5	3870
				Isopropylchl.	0,2	78,5	15,7
				2-chl.propeen	2,3	76,5	176
				Allylchloride	85,1	76,5	6510
				1,2 dichl.propaan	2,6	113	294
				1,3 dichl.propeen	6,5	111	722
				2,3 dichl.propeen	0,8	111	89
				Hoger kokend	2,6	-----	123,3
TOTAAL			24700	TOTAAL			24700

Fairbairn c.s. geven alleen de hoeveelheden uitgedrukt in g mol. Bij berekening blijkt dan, dat om een sluitende balans te krijgen 2,6 g mol. 'hoger kokende producten' zouden overeenkomen met 123,3 g, wat zou betekenen dat hun gemiddeld

ENTHALPIE VAN PROPEEN

(J.B. MAXWELL:
DATA BOOK ON HYDROCARBONS
NEW YORK, 1950, p. 109)



Per uur moet dus maximaal geadsorbeerd worden:

$$1896 \cdot 0,00023 = 0,436 \text{ KG H}_2\text{O}$$

Wanneer we aannemen, dat een droger 48 uur in gebruik blijft, alvorens te worden geregenereerd, dan moet dus per cyclus maximaal $48 \cdot 0,436 = 20,95 \text{ KG H}_2\text{O}$ geadsorbeerd worden.

Als droogmiddel werd Florite (geactiveerd Aluminiumoxyde van de Floridine Cy. Inc., Warren, Penn. U.S.A.) gekozen, met een korrelgrootte van 4/8 mesh (voor 90% van de Korrels). Deze grootte komt overeen met een gemiddelde korreldiameter van 2,78 m.m.

Door Amero c.s. worden de volgende gegevens over dit materiaal verstrekt:

Ware soort. gewicht 3,40
Schijnbaar soort. gewicht 50 lb/cu. ft.
Adsorberend vermogen 5 lb H₂O/100 lb. Florite.
(voor de hier aanwezige omstandigheden).
Doorstroomsnelheid van de gassen, berekend op de lege droogtoren : 20-60 ft./min.

Uit deze gegevens kunnen de afmetingen van de verticale droogtorens berekend worden.

Per uur wordt doorgeleid 1896 KG propeen van 41°F en 4 ata, d.i. 248,5 m³/uur (146,1 cu.ft/min). Stellen we de doorstroomsnelheid door de lege toren op 40 ft/min., dan wordt dus het oppervlak van de toren doorsnede (inwendig) $146,1/40 = 3,66 \text{ ft}^2$.

Dit komt overeen met een diameter van 2,16 ft. = 658 m.m.

Per cyclus moet 20,95 KG H₂O worden geadsorbeerd, dus is nodig aan Florite:

$$\frac{20,95}{0,05} = 408,5 \text{ KG} = 923 \text{ lb.}$$

Dit neemt een volume in van $\frac{923}{50} = 18,45 \text{ cu.ft.}$ Totale hoogte van de Florite laag in de toren:

$$\frac{18,45}{3,66} = 5,04 \text{ ft.} = 1538 \text{ m.m.}$$

Teneinde een betere verdeling van de gasstroom te verkrijgen, wordt het Florite over een aantal bakken met geperforeerde bodem ('trays') verdeeld. Hiervoor werden 6 trays gekozen, elk 307 m.m. hoog en tot een hoogte van 257 m.m. gevuld met Florite. De trays rusten op elkaar en de onderste wordt ondersteund door een rand in de toren.

In verband met de aansluitingen van de pijpleidingen onder en boven in de toren wordt de totale torenlengte 2300 m.m.

Regeneratie.

We kunnen als volgt een indruk krijgen van de voor de regeneratie van een droogtoren benodigde hoeveelheid vochtig gasvormig propeen:

Op grond van de gegevens van Amero c.s. wordt de voor de regeneratie benodigde warmte geschat op 5000 BTU/lb geadsorbeerd water; de duur van een regeneratie gesteld op 6 uur, de begintemperatuur van het regeneratiepropeen op 300°F en de gemiddelde eindtemperatuur op 180°F.

Enthalpie van gasvormig propeen, 300°F, 1 ata = 415 BTU/lb.

Enthalpie van gasvormig propeen, 180°F, 1 ata = 360 BTU/lb.

Door het propeen wordt dus aan warmte afgestaan: 55 BTU/lb.

Na een droogperiode van 48 uur moet uit het Florite worden verwijderd: 20,95 KG H₂O (= 46,2 lb.), waarvoor moet worden toegevoerd:

$$46,2 \cdot 5000 = 231000 \text{ BTU.}$$

Daarvoor is dus nodig:

$$\frac{231000}{55} = 4200 \text{ lb. regeneratie propeen.}$$

Er werd aangenomen, dat de regeneratie 6 uur zou duren. Gedurende die tijd wordt dus aan de tank $4200/6 = 700$ lb. vochtig gasvormig propeen per uur voor dit doel onttrokken.

Het propeen wordt na de regeneratie in een gashouder opgevangen, en daaruit regelmatig naar de compressor afgevoerd. Per uur wordt uit de gashouder $4200/48 = 87,5$ lb. propeen gespuid.

Materiaalbalans voor het droge propeen.

Bij de berekening van de droger kwam de materiaalbalans voor de tank reeds ter sprake:

Per uur wordt 1896 KG droge propeen toegevoerd (4180 lb/hr). Hiervan wordt 1050 KG/uur (2315 lb/hr) als gas, en 846 KG/uur (1865 lb/hr) als vloeistof aan de tank onttrokken. Om het vloeistofniveau in de tank op peil te houden, moet dus in de verticale condensor 1865 lb/hr worden gecondenseerd. Uit de droger komt aan droog propeen 4180 lb/hr van 41°F en 4 ata. Dit gas moet worden gekoeld tot 14°F (4 ata) en daarna moeten 1865 lb/hr worden gecondenseerd tot vloeistof van 14°F en 4 ata.

Enthalpie van gasvormig propeen, 41°F, 4 ata = 295 BTU/lb.

Enthalpie van gasvormig propeen, 14°F, 4 ata = 283 BTU/lb.

Voor afkoeling af te voeren warmte: 12 BTU/lb.

Totaal voor afkoeling af te voeren:

$$4180 \cdot 12 = 50160 \text{ BTU/hr.}$$

Enthalpie van gasvormig propeen, 14°F, 4 ata = 283 BTU/lb.

Enthalpie van vloeibaar propeen, 14°F, 4 ata = 117 BTU/lb.

Voor condensatie af te voeren warmte: 166 BTU/lb.

Totaal voor condensatie af te voeren:

$$1865 \cdot 166 = 309590 \text{ BTU/hr}$$

Totaal dus af te voeren in de condensor: 359750 BTU/hr

Deze warmte wordt afgevoerd door vloeibaar propeen van 68°F (10 ata) te laten expanderen tot 1,4 ata en in de verticale condensor om de pijpen te laten verdampen. We nemen daarbij aan, dat dit koelpropeen de condensor met een temperatuur van -30°F verlaat.

Enthalpie van gasvormig propeen, -30°F, 1,4 ata = 275 BTU/lb.

Enthalpie van vloeibaar propeen, 68°F, 10 ata = 148 BTU/lb.

Op te nemen warmte: 127 BTU/lb.

Dus is nodig aan (vochtig) koelpropeen:

$$\frac{359750}{127} = 2833 \text{ lb/hr.}$$

*dit is
heel veel
ammoniak
afgevoert*

Daar op den duur de condensor wegens ijsafzetting om de pijpen kan verstoppem, is het gewenst een tweede condensor op te stellen, zodat elke condensor periodiek kan worden ontdooit terwijl de andere in gebruik is.

Zowel de condensor als de tank met het droge propeen worden van isolatie voorzien.

Materiaalbalans voor het vochtige propeen.

Deze balans zal tijdens-en buiten de regeneratie periode van de drogers verschillend zijn. Daarom wordt eerst de berekening van de balans voor de tank buiten de regeneratie periode (d.i. 42 uur per 48 uur) gegeven.

Door voor de HCl absorptie toren een globale warmtebalans op te stellen, komt men op een benodigde hoeveelheid koelpropeen (van 68°F en 10 ata) van 1035.lb/hr.

Uit de tank met vochtig propeen wordt dus in bedoeld tijdvak per uur afgevoerd:

aan gas:			
(voor de tank met droog propeen)	4180	lb/hr	
Hierbij wordt afgezien van het vocht in het propeen			
($< 1 \text{ lb H}_2\text{O}/4180 \text{ lb propeen}$)			
aan vloeistof:			
(koeling HCl absorptietoren)	1035	lb.	
(koeling en condensatie droog propeen)	2833	lb.	
totaal aan vloeistof	3868	lb.....	3868 lb/hr +
totaal uit de tank.....	8048	lb/hr	
Hiervan wordt door de reactie verbruikt.....	573	lb/hr	-
Dus uit het proces maximaal teruggevoerd.....	7475	lb/hr	
Daarbij nog door de gashouder afgevoerd.....	87,5	lb/hr	+
Maximaal naar de compressor gevoerd.....	7562,5	lb/hr	

Er zullen echter tijdens de propeen circulatie verliezen optreden:

- door de destillatie: een zekere hoeveelheid propeen, die bij de eerste scheiding (na de reactor) in het product blijft, zal met de vluchtige chloriden worden afgedestilleerd.
- door de vele afsluiters e.d. zal steeds enig lekverlies optreden.

Schatten we deze verliezen op 62,5 lb/hr (bijna 1%, dus een lage schatting), dan zal rond 7500 lb/hr door de compressor in de tank worden teruggevoerd.

Om het propeenverbruik te compenseren, moet dus aan de tank per uur 635,5 lb (vloeibaar) propeen worden toegevoerd. (288 kg/uur)

In de compressor worden 7500 lb/hr gecomprimeerd tot 15 ata, daarna in de koeler afgekoeld tot 100°F en vervolgens gedeeltelijk gecondenseerd in de condensor. Om de hierbij vrijkomende warmte met koelwater te kunnen afvoeren, werd de compressie tot 15 ata uitgevoerd. (Het kookpunt van propeen bij deze druk is 100°F). Op deze wijze is een dure koelinstallatie te vermijden.

Buiten de regeneratie periode moet van de 7500 lb/hr uit de compressor een fractie (1-X) worden gecondenseerd tot vloeistof van 100°F en 15 ata. Deze vloeistof wordt daarna adiabatisch geëxpandeerd tot vloeistof van 10 ata, waarbij een fractie Z weer in damp overgaat en de temperatuur tot 68°F daalt. (Hierbij wordt

aangenomen dat bij evenwicht in de tank een druk van 10 ata heerst bij 68°F).

Enthalpie van vloeibaar propeen, 100°F, 15 ata = 168 BTU/lb.
 Enthalpie van gasvormig propeen, 68°F, 10 ata = 295 BTU/lb.
 Enthalpie van vloeibaar propeen, 68°F, 10 ata = 148 BTU/lb.

Bij adiabatistische expansie geldt:

$$\begin{aligned} 168 &= 295 \cdot Z + 148 \cdot (1-Z) \\ Z &= 0,1361 \end{aligned}$$

Van de hoeveelheid bij 100°F en 15 ata gecondenseerde propeen blijft dus 86,39% vloeibaar na expansie tot 10 ata; de rest wordt gas van 68°F en 10 ata.

De oorspronkelijke gasfractie uit de condensor (7500.X. lb/hr van 100°F en 15 ata) wordt na expansie tot 10 ata onder in de tank ingevoerd en stijgt dus door de vloeistof in de tank op. Er zal daarbij warmteuitwisseling plaats vinden en een gedeelte van de vloeistof in de tank zal verdampen.

Enthalpie van gasvormig propeen, 100°F, 15 ata = 302 BTU/lb.

Het binnenstromend gas kan dus aan warmte afstaan:

$$(302 - 295) = 7 \text{ BTU/lb.}$$

Voor verdamping van 1 lb. vloeibaar propeen (68°F, 10 ata) is nodig (295 - 148) = 147 BTU. Dus kan 1 lb. van het binnenstromend gas $7/147 = 0,0476$ lb. vloeibaar propeen in de tank verdampen. Per uur wordt 7500.X.lb. gas (100°F, 15 ata) aangevoerd. Er kan dus $0,0476 \cdot 7500 \cdot X = 357 \cdot X$ lb/hr in de tank worden verdampt.

Totaal komt dus aan gasvormig propeen in de tank:

$$\{7500 \cdot X + 357 \cdot X + 0,1361 \cdot 7500 \cdot (1-X)\} \text{ lb/hr.}$$

Deze hoeveelheid gas moet gelijk zijn aan de hoeveelheid, die naar de tank voor het droge propeen wordt afgevoerd.

$$7500 \cdot X + 357 \cdot X + 0,1361 \cdot 7500 \cdot (1-X) = 4180 \text{ (lb/hr)}$$

$$X = 0,4621 \text{ (dampfractie uit de condensor)}$$

$$(1-X) = 0,5379 \text{ (vloeistoffractie uit de condensor)}$$

Voor de beschouwde periode komen we nu tot de volgende propeen balans (afgerond tot op 0,5 lb):

Er komt per uur aan gas in de tank:

a. Uit de condensor.....	0,4621.7500 =	3466 lb.
b. Door verdamping in de tank.....	0,4621.3575 =	165 lb.
c. Verdamping condensaat.....	0,1361.7500.0,5379 =	549 lb.
	TOTAAL.....	4180 lb.

Er gaat per uur aan gas uit de tank..... 4180 lb.

Er komt per uur aan vloeistof in de tank:

a. Uit de condensor.....	0,8639.0,5379.7500 =	3485 lb.
b. Van buiten af ingevoerd.....		635,5 lb.
	TOTAAL.....	4120,5 lb.

Er gaat per uur aan vloeistof uit de tank:

a. Door verdamping.....0,4621.357 = 165 lb.
 b. Afgevoerd..... 3868 lb.
 TOTAAL.....4033 lb.

Er komt dus een overschot aan vloeistof in de tank van 87,5 lb/hr., d.i. 3675 lb/42 uur. In deze periode moet in de condensor aan warmte worden afgevoerd:

$$0,5379.7500. (302 - 168) = 540589,5 \text{ BTU/hr. } (136228,6 \text{ Cal/uur})$$

Tijdens de regeneratie van de drogers (6 uur per 48 uur) wordt aan de tank 700 lb/hr gasvormig propeen méér onttrokken. De aanvoer van vloeibaar propeen van buitenaf alsmede de totale aanvoer van de compressor blijven echter constant, terwijl ook de afvoer van vloeibaar propeen dezelfde blijft.

Nu moet een fractie (1-Y) van het gas uit de compressor (100°F, 15 ata) gecondenseerd worden. Analooq aan het voorgaande vinden we Y uit:

$$7500.Y + 357.Y + 0,1361.7500. (1-Y) = 4880 \text{ (lb/hr)}$$

$$Y = 0,5646 \text{ (dampfractie uit de condensor)}$$

$$(1-Y) = 0,4354 \text{ (vloeistoffractie uit de condensor).}$$

We komen nu tot de volgende materiaalbalans:

Er komt per uur aan gas in de tank:

a. Uit de condensor.....0,5646.7500 = 4234,5 lb.
 b. Door verdamping in de tank.....0,5646.357 = 201,5 lb.
 c. Door verdamping van condensaat...0,1361.7500.0,4354 = 444 lb.
 TOTAAL..... 4880 lb.

Er gaat per uur aan gas uit de tank..... 4880 lb.

Er komt per uur aan vloeistof in de tank:

a. Uit de condensor.....0,8639.7500.0,4354 = 2821,5 lb.
 b. Van buitenaf ingevoerd..... 635,5 lb.
 TOTAAL..... 3457 lb.

Er gaat per uur aan vloeistof uit de tank:

a. Door verdamping.....0,5646.357 = 201,5 lb.
 b. Afgevoerd..... 3868 lb.
 TOTAAL..... 4069,5 lb.

Er wordt dus tijdens deze periode per uur 612,5 lb. vloeibaar propeen méér afgevoerd dan in de tank komt; d.i. 3675 lb/6 uur.

Tijdens de regeneratie wordt dus juist het overschot aan vloeibaar propeen, dat in de tank werd verzameld gedurende de periode buiten de regeneratie, weer verbruikt. Op deze wijze is het niveau in de tank na 48 uur weer tot de beginstand gedaald. De tank dient hierbij dus als buffer, om een tijdelijk vergroot gasverbruik te kunnen opvangen.

Tijdens de regeneratie moet in de condensor door het koelwater 0,4354.7500. (302-168) = 437577 BTU/hr. aan warmte afgevoerd worden. (110269,4 Cal/uur)

LITERATUUR

A.W. Fairbairn, H.A. Cheney, A.J. Cherniavsky,
Chem. Eng. Progress, 43 (6), 280, (1947).

D.P. Thornton Jr., Petr. Processing, 1948 (10), 931

P.W. Sherwood, Can. Chem. and Process Ind., 32, 1102, (1948).

E.C. Williams and ass., Chem. and Metallurg.
Eng., 1940 (10), 834.

Anoniem, Chem. Eng. Progress, 44 (10), 16, (1948).

R.C. Amero, J.W. Moore, R.C. Capell, Chem. Eng. Progress,
43 (7), 349, (1947).

R.C. Capell, E.G. Hammerschmidt, W.W. Deschner,
Ind. Eng. Chem., 36, 779, (1944).

J.H. Perry, Handb. Chem. Eng. (New York and London, 3rd ed).

J.B. Maxwell, Data book on Hydrocarbons, (New York, 1950).

G.N. Lewis, M. Randall, Thermodyn. and Free Energy of
Substances, (London, 1923).

gwh