

1445

De bereiding van Dichlooraethaan

September 1953

M.A. van Weele
A.A. Knape
Oude Delft 26

N.
O.

Inhoud.

1. Inleiding	1
2. Keuze van het proces	2
3. Grondstof	5
4. Plaats der fabriek	6
5. Overzicht van de fabriek	7
6. Materiaalkeuze	11
7. Nadere beschouwing van enige onderdelen	
A. Droging van het kraakgas	13
B. Kraakgasdestillatie	15
C. Reactor	17
D. Condensatie van Dichlooraethaan	22
E. Enkele warmtewisselaars	24

Literatuur.

1. J.C. Vlugter, de Ingenieur, Juni 1953
2. H.I. Waterman, Chem. Weekblad, 49, 602, (1953)
3. U.S. Pat. 2,442,285
4. Ger. 678.427
5. U.S. Pat. 1,841,279
6. U.S. Pat. 1,851,970
7. U.S. Pat. 2,441,287
8. B.P. 425,061
9. U.S. Pat. 2,393,367
10. E. Galitzenstein, C Woolf, J. Soc. Chem. Ind. London, 69, 289 (1950)
11. U.S. Pat. 2,245,776
12. R.F. Goldstein, The Petroleum Chemicals Industry, 1949
13. Chem. Abstr. 41, 3941 c
14. H.B. Derr, Ind. Eng. Chem. 30, 384, (1938)
15. W.L. Nelson, Petroleum Refinery Engineering, 1949

Hiernaast werden geraadpleegd de handboeken : Kirk and Othmer
Perry
G.G. Brown

1. Inleiding.

Dichlooraethaan vindt in de industrie de volgende toepassingen:

- a. Als grondstof voor de bereiding van Polyvinylchloride.
- b. Als grondstof voor de bereiding van polyaethyleendiamine.
- c. Als oplosmiddel.
- d. Ter bestrijding van insecten, bacterien en schimmels.
- e. In anti-knock-vloeistof voor benzine.
- f. Als grondstof voor de bereiding van 1,4-benzodioxaan.

Bromide
weens →

Van deze toepassingen is in Nederland a. reeds verreweg de belangrijkste, terwijl verwacht mag worden, dat de P.V.C.-productie in de toekomst nog sterk zal toenemen. In een beschouwing over de productie van Aethyleendichloride en P.V.C. geeft J.C. Vlugter (1) de volgende getallen:

$C_2H_4Cl_2$ productie in U.S.A.	1950 : 120.000 ton/jaar
" " " " verwacht 1962	: 260.000 ton/jaar
P.V.C.-productie in U.S.A.	1950 : 33.000 ton/jaar
" " " West Europa	1950 : 3.000 ton/jaar

Houden we bovenstaande verhouding 11:1 van de producties in Amerika en West-Europa aan, dan zou West Europa in 1962 : $\frac{1}{11} \cdot 260.000 = \text{ca } 24.000 \text{ ton/j.}$ Aethyleendichloride verwerken tot P.V.C.. Nemen we aan, dat Nederland $\frac{1}{7}$ van deze productie zal leveren, dan is daarvoor nodig:

$$\frac{1}{7} \cdot \frac{24000}{350} \text{ ton/dag} = 10 \text{ ton/dag of } 0,4 \text{ ton/hr.}$$

Het schema van de fabriek is berekend op deze productie.

Opmerking: De capaciteit van de P.V.C.-fabriek van de B.P.M. is 2000 ton/j. (2)

2. Keuze van het proces.

Practisch alle technische bereidingen van dichlooraethaan zijn gebaseerd op de reactie: $C_2H_4 + Cl_2 \rightarrow C_2H_4Cl_2$

Octrooi

Daarnaast vinden we in de literatuur een patent (3) waarin de bereiding van aethyleendichloride uit alcohol wordt beschreven volgens:

volgens: $2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 4 \text{HCl} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$

Dit proces heeft pas het stadium der/proeffabriek bereikt, terwijl de gegevens erover nog gering zijn. Een economische productie zal echter alleen mogelijk zijn, wanneer voldoende afval-alcohol voorhanden is. Een groot bezwaar lijkt ons de aanwezigheid van zoutzuur naast water, waardoor sterke corrosie zal kunnen optreden.

Daarentegen wordt de bereiding van aethyleendichloride uit aetheen met succes toegepast, zodat wij dit proces kiezen voor dit schema.

Wanneer chloor en aetheen in de gasfase zonder katalysator met elkaar in contact worden gebracht, treedt naast additie ook substitutie van chloor op, waarbij hoger gechloreerde producten, voornamelijk trichlooraethaan als bijproduct worden gevormd. Dit veroorzaakt een extra chloorverbruik, terwijl de gevormde bijproducten moeilijk kunnen worden gescheiden van het dichlooraethaan, en dus het eindproduct verontreinigen. In de patenten, die zijn verschenen over de bereiding van dichlooraethaan worden verschillende methoden aangegeven om deze ongewenste substitutie tegen te gaan.

Bij dit probleem is de reactie-temperatuur van belang, daar er meer substitutie optreedt, naarmate de temperatuur hoger is. Bij 0°C ontstaat nog 21% trichlooraethaan, pas bij -25°C treedt geen merkbare substitutie meer op, terwijl bij 150°C de substitutie reactie overheersend is geworden. Een reactietemperatuur van -25°C is niet mogelijk door te geringe reactiesnelheid van de hoofdreactie. Zou men een geschikte katalysator toepassen, die dit bezwaar opheft, dan blijft nog het probleem van de koeling, daar de reactie sterk exotherm is. In al algemeen werkt men bij gewone, of iets verhoogde temperatuur.

Wordt de reactie in de gasfase uitgevoerd, dan is een goede temperatuurcontrôle moeilijk. Een te heftige reactie kan worden vermeden door:

- a. Chloor toevoegen in trappen met tussentijdse koeling.(4). Dit vereist een uitgebreide apparatuur, dus hoge investeringskosten.

*Cardan door
Kunje*

- b. toevoegen van één der reactiegassen in overmaat (5). Hierbij bestaat hetzelfde bezwaar als onder a. daar gas-zuivering en recycle moet worden toegepast.
- c. Toevoegen van inert gas als verdunning.(5). Dit wordt algemeen toegepast, daar meestal geen zuiver aethyleen, doch aethyleenhoudende industriegassen als grondstof worden gebruikt, waarbij nog percentages aetheen, dalend tot ca 7% toelaatbaar zijn (8).

Men past bij de gasreactie meestal een katalysator toe, en wel lood, of loodalliages in fijn verdeelde toestand (6,7). Hierdoor zou de substitutie reactie aanmerkelijk gedrukt worden.

De reactie verloopt veel gemakkelijker in een vloeibaar medium, doordat betere temperatuur-nivellering mogelijk is (8). Als medium wordt gebruikt geheel of gedeeltelijk gechloreerde, laagmoleculaire alifatische koolwaterstoffen, waarin de reactiegassen worden opgelost. Men kan als katalysator gebruiken ~~chloriden~~ ^{chloriden} van elementen uit de vierde of zevende groep van het periodiek systeem. Volgens U.S. Pat. 2.393.367 (9) wordt door toevoeging van metaalchloriden in het algemeen ook de substitutiereactie versneld. Wanneer echter watervrij FeCl_3 in kleine hoeveelheden (0,05 tot 0,25 gew.%) wordt toegevoegd, wordt de substitutiereactie zodanig gedrukt, dat slechts 0,54% van het chloor gesubstitueerd wordt bij iets verhoogde temperatuur. Wanneer echter grotere hoeveelheden katalysator worden toegevoegd neemt ook de substitutie weer toe. Galitzenstein en Woolf (10) onderzochten de reactie van aethyleen en chloor in de vloeibare fase met SbCl_3 en FeCl_3 als katalysatoren bij 4 tot 44 °C. Zij vonden dat met FeCl_3 de substitutie niet hoger wordt dan 2%, terwijl een concentratie van 2 g/l (0,16 gew.%) voldoende is. SbCl_3 blijkt geen betere resultaten te geven, dan het goedkopere FeCl_3 . Variatie van de temperatuur van 4 tot 44 °C heeft geen merkbare invloed op de substitutie.

Volgens U.S.Pat. 2.245.776 (11) verloopt de reactie:

reactie:



*dan toelook
substitutie*

alleen in de vloeistofphase, en is met geen enkele katalysator geheel te vermijden. Wanneer echter de vorming van een vloeibare phase in de reactor voorkomen wordt, terwijl toch de temperatuur zo laag mogelijk wordt gehouden, kan substitutie geheel worden vermeden. Het is hierbij dus noodzakelijk om te werken bij een temperatuur boven het kookpunt van dichlooraethaan (83,5). De temperatuur-regeling van het proces is zeer moeilijk en kan slechts met enig succes geschieden, wanneer een grote overmaat (7:1) C_2H_4 wordt gebruikt die moet worden gerecycled. Is plaatselijk een te sterke koeling opgetreden, waardoor vloeistof is gevormd, dan is deze moeilijk meer te verwijderen, door dat snel hoogkokende substitutieproducten worden gevormd. In dat geval is het proces dus geheel ontregeld en moet de productie stopgezet worden.

De vergeleken bij andere processen hoge temperatuur heeft nog een bezwaar, wanneer synthesegas wordt gebruikt, dat waterstof bevat, waardoor de kans op explosies aanzienlijk is.

Heeft dit proces dus het grote voordeel dat een zuiverproduct kan worden verkregen, toch weegt dit niet op tegen het nadeel van moeilijke hanteerbaarheid, waardoor de kansen op bedrijfsstoring zeer groot zijn. Wij kiezen daarom de reactie in de vloeistofphase met FeCl_3 als katalysator, temeer daar deze werkwijze met succes wordt toegepast door de Mekog in Ijmuiden.

Als medium kan het beste dichlooraethaan zelf worden gebruikt.

*deze kan
ander oplosm. kan
worden gevormd dat
geen enkel geeft.*

Het is dan niet nodig om uit het afgas van de reactor naast dichlooraethaan nog het oplosmiddel terug te winnen: een ander oplosmiddel geeft altijd extra destillatiekosten.

De reactie wordt onder atmosferische druk uitgevoerd, dat verhoging van de druk een grotere concentratie aan opgeloste gassen, dus een snellere reactie tot gevolg heeft. Hierdoor bestaat weer meer kans op plaatselijk sterk oplopen van temperaturen, en dus vorming van bijproducten en

en

explosiegevaar. Verwacht wordt dat bij gewone druk een voldoende snelle en gemakkelijk hanteerbare reactie zal verlopen, daar het aethyleengehalte van het gebruikt gas betrekkelijk hoog is (22,4 vol%).

3. Grondstof.

Als synthese gas kan in het algemeen een aethyleenhoudend industrie-gas worden gebruikt, en wel kraakgas of cokesovengas. In verband met de plaatsing van de fabriek werd kraakgas, dat in grote hoeveelheden en tegen geringe prijs voorhanden is, als grondstof gekozen. Verwacht mag worden, dat een goed werkende kraakinstallatie een gas levert van redelijk constante samenstelling. We nemen aan, dat deze samenstelling als volgt is:

Waterstof	11,2 Vol.%
Methaan	16,6
Aetheen	10,0
Aethaan	7,3
Propeen	23,2
Propaan	7,0
Buteen	16,6
n. Butaan	5,0
i. Butaan	3,1

Wanneer dit gas direct als synthese gas wordt gebruikt zullen ook propaan en butaan chloor verbruiken, zedat totaal vier maal zoveel chloor kan worden gebonden als voor de vorming van aethyleendichloride nodig is. Dit is on-economisch, daar de verkoopwaarde van propyleen- en butyleen-chloride zeer laag is. Een installatie voor het fractionneren van kraakgas brengt ook hoge kosten met zich mee, maar heeft het voordeel dat een C₃-C₄ fractie wordt verkregen. Deze kan worden gebruikt in Alkylerings- en polymerisatie-eenheden ter bereiding van benzine met hoog octaangetal, of als grondstof voor chemicalien. Hoewel slechts een kostenberekening hier uitsluitel kan geven

geven,

nemen wij op grond van genoemde overwegingen aan, dat het economischer zal zijn het kraakgas te destilleren, temeer daar de Mekog een analoge destillatie van cokesovengas toepast voor het verkrijgen van een geschikt synthesegas. Andere methoden om de C_2 -fractie uit het gas te concentreren zijn adsorptie, extractie of hypersorptie. Deze methoden zijn echter alleen economisch, wanneer men een of meer componenten uit het gas met een hoge graad van zuiverheid wil isoleren. (12).

Het door destillatie verkregen synthese-gas bevat 22,4 vol.% C_2H_4 , 1,6 vol.% C_3H_6 , terwijl de C_4 -fractie volledig als ketelproduct wordt afgevoerd.

4. Plaats der fabriek

Voorop gesteld wordt, dat de fabriek in Nederland wordt gebouwd. De plaats der fabriek wordt voornamelijk bepaald door de grondstof, nl het aethyleenhoudende gas, daar dit moeilijk vervoerd kan worden. Wordt cokesoven gas verwerkt, dan moet de fabriek worden geplaatst bij de Staatsmijnen of bij de Hoogovens; wordt kraakgas gebruikt, dan moet de fabriek in Pernis worden gebouwd. Daar in Nederland het grootste deel der aethyleendichloride wordt verwerkt op polyvinylchloride, lijkt het ons het gunstigste de fabriek in de nabijheid der P.V.C. industrie te plaatsen, dus in Pernis. Gedacht wordt, het bedrijf te voegen in het raam der petroleumindustrie. Deze plaats brengt mede nog de volgende voordelen met zich:

- a. Mogelijkheid van aanvoer per trein van het benodigde chloor en ammoniak is aanwezig.
- b. Het verwerken van de C_3 - C_4 -fractie kan het best door de petroleumindustrie ter hand worden genomen. De kans, dat een bestemming voor dit gas wordt gevonden is bij deze plaatsbepaling het grootst.
- c. Door de situering binnen de gemeente Rotterdam zijn voldoende arbeidskrachten voorhanden.

voorhanden.

- d. De streek is wat betreft verkeersproblemen, vervoer van arbeidskrachten, huisvesting, scholing en ontspanning ingesteld op de reeds aanwezige industrie.
- e. Verwacht wordt, dat de Fabriek voor Chemische Producten Vondelingenplaat in de naaste toekomst aethyleendichloride zal willen betrekken.

5. Overzicht van de fabriek

Heter?

Het aangevoerde kraakgas is door gebruik van stoom in de katalytische kraakinstallatie verzadigd met waterdamp. Voor de destillatie moet het gas gekoeld worden tot -30°C . Bovendien veroorzaken sporen water bij de reactie vorming van ongewenste bijproducten als aethyleenchloorhydrine en β - β' -dichloordiaethylaether en bevorderen de vorming van trichlooraethaan (9). Het is dus noodzakelijk het gas eerst te drogen, hetgeen geschiedt onder atmosferische druk met bauxiet. Vervolgens wordt in één trap gecomprimeerd met een Clark compressor tot 31,6 atm. De temperatuur loopt daarbij zover op, dat het mengsel geheel gasvormig blijft en pas in de achter geschakelde koeler gedeeltelijk condenseert. Om de gevormde vloeibare fase gemakkelijk te kunnen aftappen is deze koeler verticaal uitgevoerd. Gekoeld wordt met het ketelproduct van de kraakgas destillatie, dat onder aflatens van de druk tot koken wordt gebracht. Het synthese gas wordt hierdoor op -20°C gebracht en vervolgens gedeeltelijk gasvormig, gedeeltelijk vloeibaar in de destillatiekolom gevoed.

N?
bevoerd?

De destillatie kolom werkt onder 31,6 atm., de toptemperatuur is -35°C , de keteltemperatuur is 95°C . Het topproduct wordt volledig gasvormig afgevoerd en vervolgens geëxpandeerd tot atmosferische druk. Gelijktijdige verwarming van het gas is hierbij gewenst: ten gevolge van het Joule-Kelvin effect zou het zeer koude gas gedeeltelijk gaan condenseren. Bovendien veroorzaakt het invoeren van sterk gekoeld gas in de reactor ontregeling van het proces.

proces.

De verwarming van het gas geschiedt met het circulerend dichlooraethaan dat als reactiemedium dienst doet. Dit moet toch uitwendig gekoeld worden en bezit een hoge calorische waarde.

Na het passeren van een gasmeter wordt het synthesegas onderin de reactor ingevoerd. Ook het chloor wordt gemeten en in aequimolaire hoeveelheid onderin de reactor geleid.

Van het circulerende dichlooraethaan wordt continu een gedeelte afgetapt en naar de zuiveringsinstallatie gevoerd. Hierdoor is het noodzakelijk ook steeds FeCl_3 te suppleren. Dit wordt eerst opgelost in dichlooraethaan en deze oplossing wordt vervolgens bovenin de reactor gevoerd.

Het afgetapte dichlooraethaan wordt gewassen met natronloog om het ijzerchloride te ontleden, en eventueel opgelost chloor te verwijderen. Dit gebeurt in een druppelkolom, waarin beide vloeistofphasen in tegenstroom lopen. Het zwaardere dichlooraethaan wordt onderaan afgetapt en gefiltreerd van ferrihydroxyde met behulp van een Sparkler-filter. Dit filter is geschikt voor het filtreren van kleine hoeveelheden vaste stof van veel vloeistof zoals in dit geval gevraagd wordt. Bovendien kan het filter gemakkelijk en snel gedemonteerd worden, hetgeen bij dit slecht filtrabele neerslag gewenst is. Verwacht wordt dat met één apparaat kan worden volstaan, daar de filtratie zonder bezwaar enige tijd gestopt kan worden, voor het schoonmaken van het filterdoek.

Het afgas, dat de reactor bij 30°C verlaat, bevat ongeveer de helft van de productie aan dichlooraethaan als gevolg van de hoge dampspanning van deze stof. Dit gas kan gewonnen worden door adsorptie met actieve kool. Daar we in deze fabriek echter "kou over hebben", wordt de adsorptieinstallatie ontlast door de reactiegassen eerst te koelen tot 0°C , waarbij een groot deel van het dichlooraethaan condenseert.. Ter verkrijging van een goede warmteoverdracht geschiedt deze koeling door de gassen in tegenstroom te leiden door vloeibaar dichlooraethaan, dat wordt gecirculeerd en uitwendig tot 0°C

tot 0°C

gekoeld met kokend ketelproduct van de kraakgasdestillatie. Hierdoor wordt het gehalte aan dichlooraethaan teruggebracht op ca 1/6 van het oorspronkelijke. Deze hoeveelheid wordt gewonnen door adsorptie met actieve kool, hetgeen nagenoeg quantitatief geschiedt.

Het gas wordt vervolgens nog gezuiverd van eventueel meegevoerd zoutzuur door te wassen met water, waarna het als stookgas kan worden gebruikt.

Hydrolyse?
Het geadsorbeerde dichlooraethaan wordt gedesorbeerd door uitstomen van het koolbed. Het mengsel van dichlooraethaan en waterdamp wordt gekoeld en gecondenseerd, waarna beide vloeistoffasen zich afscheiden.

bechick
De drie stromen ruw dichlooraethaan komen nu tesamen en worden "gedroogd" in een destillatiekolom; het destillaat is de azeetroop van dichlooraethaan en water, kookpunt 71,6 °C, 8,2% water. Dit product wordt bij kooktemperatuur van de bovenste schotel afgetapt en gekoeld ~~met~~ met water tot omstreeks 25 °C, waarbij scheiding optreedt van de twee vloeistofphasen. de verzadigde oplossing van water in dichlooraethaan (0,2% water) wordt weer bij de voeding van de kolom gevoegd. De kolom heeft een opstijgende totaalcondensor ten einde een reflux te verkrijgen, die dezelfde bruto-samenstelling heeft als de samenstelling van de damp van de bovenste schotel.

Het ketelproduct, dat bestaat uit droog dichlooraethaan met hoger kokende bijproducten, wordt in een tweede kolom gefractionneerd.

Ten gevolge van substitutie van chloor zal in de reactor enig zoutzuur worden gevormd. Nemen we aan, dat 1% van het ingevoerde chloor gesubstitueerd is, dan wordt per uur gevormd 40 mol of 1,46 kg HCl. Door de geringe oplosbaarheid in dichlooraethaan zal het zoutzuur voornamelijk in het afgas meegaan. Totaal wort afgevoerd 15,7 kmol gas/hr. De partiaalspanning van het HCl is dus $\frac{0,04}{15,7} \times 760 = 2 \text{ mm Hg}$. De oplosbaarheid van HCl in dichlooraethaan bij 760 mm Hg is 16,5 g/l. Volgens de wet van Henry zal dus oplossen $\frac{2}{760} \times 16,5 = 0,04 \text{ g/l}$. Dit is een onschadelijke

onschadelijke

hoeveelheid, temeer daar in de reactor geen water aanwezig is.

Is niet zo?

Het zoutzuur in het afgas wordt echter meegevoerd totdat het wordt geadsorbeerd door de kool, waarin het zich ophoopt. Na uitstomen van het koolbed wordt dit zoutzuur met aethyleenchloride damp en stoom naar de gaskoeler geleid. Daar dit gasmengsel aanleiding kan geven tot ernstige corrosie, moet dus voor de adsorptie-installatie en de gaskoeler, alsmede voor de bijbehorende leidingen zuurvast materiaal worden gebruikt. De adsorptie-installatie kan worden bekleed met zuurvaste steen. Nadat het bed is gedesorbeerd en gedroogd met hete lucht, kan gekoeld worden door koude lucht door te leiden. De gaskoeler moet vervaardigd van een materiaal, dat een goede warmtegeleidbaarheid heeft, bv. karbide, hetgeen kostbaar is.

Waarom niet?

Wordt het gas vóór de adsorptie uitgewassen met water, dan moet direct daarna weer gedroogd worden, hetgeen een kostbare droogapparatuur vereist.

Een andere mogelijkheid is het weglaten van de gehele adsorptie-installatie met bijbehorende gaskoeler. Het reactiegas kan dan direct na de reactor worden gekoeld tot -10°C , waarbij de dampspanning van dichlooraethaan 10 mm bedraagt (nog lager koelen heeft weinig effect, daar de dampspanningslijn bij temperaturen beneden -10°C bijna geen helling meer vertoont). Voor deze koeling is een ammoniak-kringloop nodig, daar met de beschikbare $\text{C}_3\text{-C}_4$ -fractie deze lage temperatuur niet bereikt kan worden.

Het afgas bevat in dit geval $\frac{10}{760} \times 16,5 = 0,2$ kmol/hr dichlooraethaan (5% van de totale productie). Stellen we de verkoopprijs van dichlooraethaan op f 0.80/kg, dan betekent dit een verlies van $0,2 \times 24 \times 350 \times 100 \times 0.80 = \text{f } 134.000$ per jaar.

Daarbij komt nog, dat het afgas door het aanwezige dichlooraethaan als stookgas onbruikbaar is geworden.

Ook hier geldt dus weer, dat de kostenberekening zal uitwijzen, of het bouwen van de adsorptie-installatie verantwoord is.

6. Materiaalkeuze.

Bij de keuze der materialen moet rekening gehouden worden met:

1. De corrosieve eigenschappen van chloor en van het bij de nevenreactie gevormd zoutzuur, voornamelijk waar dit laatste in contact komt met water.
2. De optredende brosheid van metalen bij lage temperatuur.
3. De mogelijkheid van ontwijkend chloor bij bedrijfsstoringen uit de reactor.

Voor de verschillende eenheden werden de volgende constructiematerialen gekozen:

Bauxietdrogers	construiciestaal	
Gaskoeler regeneratiekring loop	construiciestaal	
Destillatiekolom	Staal met laag C-gehalte en 3,5% Ni	(12)
Koeler ketelprod. kolom	Constructiestaal	
Koeling kolomvoeding	Staal met laag C-gehalte en 3,5% Ni	(12)
Reactor	Siliciumstaal	
Toevoerleidingen chloor	Gietijzer	
Koeling circul. diCl-aethaan	Constructiestaal	
Voorverwarming synth.gas	Staal met laag C-gehalte en 3,5% Ni	(12)
Condensatie DiCl-aethaan	V4A-staal, uitwendig geïsoleerd	
Adsorptie eenheden	Constructiestaal, gevoerd met zuurvaste steen	
Gaskoeler	Karbate	
Vloeistofscheider	Hastelloy B	
Bijbehorende leidingen	Staal met hardrubbervoering	
Natronloog toren	Staal	
Sparklerfilter	Staal	
Azeetroop- en eind-destill.	Staal	

Voor zover niet anders vermeld zijn bovenstaande gegevens ontleend aan Perry's Chem Eng, Handbook of collegedictaat-tabellen.

Daar bij temperaturen beneden -15°C de meeste staalsoorten bros

bros

worden door rekristallisatie, is, waarh¹ier lage temperaturen gecombineerd met hoge druk worden toegepast het genoemde nikkehoudende staal voor de constructie gekozen. Dit vertoont de beschreven eigenschappen niet, en is bovendien geschikt voor de ammoniakkoeler.

Daar in de reactor slechts temperaturen tot 40 °C optreden en bovendien geen water aanwezig is, zal siliciumstaal voldoende resistent tegen chloor zijn.

Bedrijfsstoringen zijn wat corrosieproblemen betreft slechts van ernstige aard, indien chloor met het afgas van de reactor ontwijkt. Daarom is de toren voor condensatie van dichlooraethaan, die direct op de reactor volgt, van V4A staal geprojecteerd. Dit is voor het beoogde doel voldoende resistent tegen chloor.

7. Nadere beschouwing van enige onderdelen.

A. Drogen van het kraakgas.

De voeding van de destillatiekolom is berekend op 40,5 Kmol/hr droog gas. Als droogmiddel voor de toren is gekozen geactiveerd aluminiumoxyde dat gas tot $0,8 \cdot 10^{-6}$ g water/liter kan drogen (Perry en Derr, 14)

Het aan waterdamp verzadigde kraakgas (dampdruk water bij 38 °C 50mmHg) bevat 6,5 mol% water, d.i. 52 mg/liter.

Het gedroogde gas mag maximaal bij -35°C en 32 atm verzadigd zijn aan waterdamp. De dampspanning bedraagt dan 0,0545 mm Hg en het watergehalte is $1,8 \cdot 10^{-6}$ g/liter. De op te nemen hoeveelheid water is dus 52 mg/liter.

Gas intredend in reactor: $\frac{106,5}{100} \cdot 40,4 = 43,2$ Kmol/hr. Het totaal op te nemen water is 47,4 kg/hr.

Teneinde een redelijke bedrijfstijd te krijgen nemen we een space-velocity van 8 cu.ft./lbs.hr. d.i. 500 liter/kg hr aan.

De gassnelheid bedraagt $9,6 \cdot 10^5$ liter/hr zodat we een hoeveelheid droogmiddel van 1920 kg nodig hebben, waarmee de bruikbare inhoud van de droger is vastgelegd. Nemen we het aluminiumoxyde in een grootte van 8 - 14 mesh, waarvan het S.G. 0,83 kg/liter bedraagt, dan is de inhoud van de droogtoren dus $2,3 \text{ m}^3$.

Het aluminiumoxyde kan tot 14% van het eigen gewicht ~~na~~ aan vocht opnemen met aanzienlijke snelheid. Daarna werkt het langzamer. Regeneratie kan geschieden tot een gehalte van 2-4% van het eigen gewicht aan water. Nemen we dus aan, dat 10% vocht opgenomen kan worden, dan correspondeert dit met 192 kg water, zodat de toren 4 uur achtereengebruikt kan worden.

De regeneratie wordt uitgevoerd met een deel van het voedingsgas, dat in een oven, die b.v. met het eigen stookgas gestookt kan worden, verhit is tot 200°C. Dit kraakgas laten we met de halve snelheid integenstroom door droogtoren stromen. Nelson (15) schrijft een hoeveelheid van 10-15% van de voeding/hr voor, doch in verband met de korte bedrijfstijd nemen we 50% aan.

Na de regeneratie, waarbij de temperatuur van het bed 200°C geworden

geworden

is, moet gekoeld worden tot 30°C . De warmte, die hierbij afgevoerd moet worden bedraagt $1920 \cdot 1,22 \cdot 170 = 4 \cdot 10^5$ Kcal. (S.W. Al_2O_3 1,22)

Een oppervlakkige berekening leert, dat deze warmte niet in korte tijd afgevoerd kan worden, zodat het waarschijnlijk nodig zal zijn, ^{ten}minstens ~~4~~ drie droogtorens naast elkaar te plaatsen. De koeling van het bed zal zowel plaats moeten vinden met behulp van een pijpenbundel in het bed en een koelmantel om de toren, als door het doorleiden van koud, droog gas, waarvoor uitstekend de afgeblazen C_3 - C_4 fractie van de expansiekoeler (ca -10°C) gebruikt kan worden.

Het bij de regeneratie gebruikt kraakgas wordt tot 30°C gekoeld, het gecondenseerde water afgescheiden, waarna het gas opnieuw in het proces wordt opgenomen.

B. Kraakgasdestillatie.

Van de destillatiekolom werd de toptemperatuur en de bodemtemperatuur bepaald, nadat de gewenste samenstelling van het synthesegas was vastgelegd.

Uit deze laatste samenstelling volgt die van het ketelproduct.

	voeding vol. %	mol fractie	gas mol fractie	ketelprod. mol fractie
Waterstof	11,2	0,112	0,252	-
Methaan	16,6	0,166	0,373	-
Aetheen	10,0	0,100	0,225	-
Aethaan	7,3	0,073	0,130	0,027
Propeen	23,2	0,232	0,616	0,406
Propaan	7,0	0,070	0,004	0,123
Buteen	16,6	0,166	-	0,298
n-Butaan	5,0	0,050	-	0,090
i-Butaan	3,1	0,031	-	0,056

Ter bepaling van druk en temperatuur in de top bekijken we de bovenste schotel, waarop de ontwijkende damp in evenwicht wordt verondersteld met de afstromende vloeistof. De samenstelling van de damp is bekend. Voor iedere component geldt: $y = x.K$, waarbij de verdelingscoëfficiënt K varieert met druk en temperatuur. Met behulp van de tabellen uit Perry werden waarden van K gevonden voor verschillende temperaturen en drukken. Voor iedere component kan x met behulp van deze waarden uit y worden berekend. Door proberen wordt die temperatuur en druk gevonden waarbij $\sum x_{A...N} = 1$:

	y	K	x
Waterstof	0,252	-	-
Methaan	0,373	2,5	0,150
Aetheen	0,225	0,61	0,369
Aethaan	0,130	0,44	0,295
Propeen	0,016	0,12	0,133
Propaan	0,004	0,10	0,040
			0,987

Tabel voor -35°C en $31,6\text{Atm}$.

Hierbij werd verondersteld, dat waterstof bij deze temperatuur en druk volledig onoplosbaar zou zijn in de vloeistof, hetgeen natuurlijk niet juist is. Zolang echter $x_{\text{H}_2} \leq 0,013$, doet dit niets af aan de waarde van de berekening

Berekening.

Via een analoge berekening volgt de temperatuur beneden in de kolom, waarbij een druk van 31,6 atm werd aangehouden.

	x	K	y
Aethaan	0,027	2,5	0,068
Propeen	0,406	1,3	0,528
Propaan	0,123	1,2	0,148
Buteen	0,298	0,8	0,238
n-Butaan	0,090	0,6	0,054
<u>i-Butaan</u>	<u>0,056_n</u>	<u>0,8</u>	<u>0,045</u>
			1,081

Temp. 93,5 °C
Druk 31,6 atm.

De kolom werd verder niet berekend. De temperatuur van de voeding werd op -20°C gesteld.

C. De reactor.

In de literatuur worden voor de uitvoering van de reactie in de vloeibare phase drie hoofdtypen van reactoren genoemd, n.l.

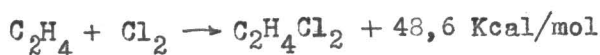
- 1. Bubblecap-kolom (13)
- 2. Gepakte kolom (7,8,9,11)
- 3. Kamer, gevuld met vloeistof(6).

Zelden

Voor het continue, goed geregelde proces komen echter slechts de eerste 2 uitvoeringsvormen in aanmerking.

De grootte van de reactor is bepaald aan de hand van gegevens, verstrekt in de verschillende patenten. Zonder rekening te houden met eventuele vergrotingsverschijnselen is de reactorgrootte berekend voor de productie van 10 ton Dichlooraethaan/dag uit de opgegeven space velocities. Zeer opvallend is hierbij, dat, ongeacht de uitvoering van de reactie, dus zowel bij reactie in de gasvormige als in de vloeibare phase, en met de meest uiteenlopende katalysatoren, de grootte-orde dezelfde was, n.l. 1,5 tot 1,8 m³ en slechts de kamerreactor een inhoud van 3,5 m³ vereiste. Daarom werd een reactorinhoud van 2 m³ gekozen.

De keuze tussen bubble-capkolom en gepakte kolom werd bepaald door de afvoer van de bij de exotherme reactie vrijkomende warmte;



Deze afvoer kan n.l. plaats vinden door :

- 1. Koeling met behulp van een koelmantel om de reactor.
- 2. Koeling van recirculerend dichlooraethaan.
- 3. Combinatie van 1. en 2..

Daar de productie van dichlooraethaan 4,04 Kmol/hr bedraagt, is de af te voeren warmte 196.000 Kcal/hr.

Wanneer we als voorwaarde stellen, dat de reactietemperatuur mag liggen tussen 30 en 40 °C (9), betekent dit, dat een hoeveelheid dichlooraethaan gerecirculeerd zou moeten worden van 65 m³.

Zouden we een bubblecap-kolom als reactor toepassen b.v. van 6 meter hoog

hoog

en 66 cm diameter, dan blijkt het onmogelijk te zijn de reactiewarmte af te voeren door de wand, omdat de warmteoverdrachts-coëfficiënt te laag is. Immers, deze wordt voor het grootste deel van het wandoppervlak bepaald door die van gas, en slechts over het oppervlak corresponderende met de vloeistofhoogte op de schotels zelf door die van vloeistof.

Ook afvoeren van de warmte met recirculerend dichlooraethaan blijkt in ons geval niet mogelijk te zijn, gezien de bijzonder grote snelheid waarmee het dichlooraethaan dan door de reactor zou moeten lopen. Een ruwe berekening maakt dit duidelijk:

Stel de vloeistofhoogte op een schotel 10 cm. Opp/schotel $0,33 \text{ m}^2$. Max ca 18 schotels, dus totale inhoud ca $0,033 \text{ m}^3/\text{schotel}$, zonder rekening te houden met het volume door de bubblecaps ingenomen. Dit betekent een verblijftijd/schotel van minder dan 2 sec. en in de reactor zelf minder dan 36 sec. Zonder hier nader op in te gaan kan men aannemen dat de efficiency van deze werkwijze niet bijzonder groot is.

Een combinatie van 1. en 2 heeft weinig zin, omdat de koeling door de wand zó gering is, dat ook dan nog de snelheid van het dichlooraethaan aanzienlijk hoog zal moeten zijn. Deze feiten hebben ertoe geleid, de reactor uit te voeren in de vorm van een gepakte kolom.

Ook hierbij is het niet gewenst alle warmte door recirculatie af te voeren. Aannemende, dat de pakking de helft van het reactorvolume inneemt, zou de verblijftijd van het dichlooraethaan iets minder dan 1 min. bedragen, zodat het ook hier de vraag is of een gunstig verloop van de reactie mogelijk is.

De uitvoering is dus gezocht in een combinatie van recirculatie en koeling door de wand, waarbij getracht is deze laatste zo hoog mogelijk te maken door het koelend oppervlak groot te kiezen zonder echter gebruik te maken van pijpenbundels. Daarom hebben wij als reactormaten aangenomen een kolom van 8 m hoog en 0,56 m diameter. Het koelend oppervlak is dan $14,2 \text{ m}^2$.

Wanneer we een dergelijke reactor willen gaan berekenen, stuiten we onmiddellijk

onmiddellijk

op de moeilijkheid, dat nergens in de literatuur de warmteoverdrachtscoëfficiënt naar koelmedium bij stromen van gas en vloeistof door een gepakte kolom bekend is, zodat het vrijwel onmogelijk is te bepalen welk deel van de warmte door de wand afgevoerd kan worden. Wil men dit op enigszins redelijke wijze berekenen, dan zullen metingen gedaan moeten worden aan dergelijke systemen en aan de hand hiervan de warmteoverdr.coëff. vastgesteld moeten worden. Waar dit voor ons niet mogelijk is en wij toch een indruk willen krijgen van de mogelijkheden, hebben wij getracht dit probleem op een andere wijze te benaderen, wetend, dat we hierbij van vele onjuiste veronderstellingen uitgaan.

De overall-coëfficiënt van ons systeem zal liggen tussen die van het systeem vloeistof-vloeistof (150 tot 300) en die van gas vloeistof (2 tot 10) (Perry blz. 1000, in B.T.U./Hr.Sq.Ft.°F)

Verder is bekend, dat de warmteoverdrachtscoëff.^(α) in een gepakte kolom beter is dan in een lege pijp. Voor stroming van gassen door gepakte pijpen zijn n.l. metingen verricht, waarbij, afhankelijk van de diameterverhouding van pakking en pijp, waarden voor de warmteoverdrachtscoëff. gevonden werden, die 5 tot 7 maal die van een lege pijp bedroegen.

Veronderstellen wij, dat in de kolom turbulentie heerst en de temperatuur overal dezelfde is, en nemen wij verder aan dat de gehele wand met een vloeistof-film bedekt is, dan wordt de warmteoverdracht slechts bepaald door die van deze film. Uit de met de gelijkvormigheidsleer afgeleide dimensieloze formule $Nu = f(Re, Pr.)$ zijn de constanten bepaald voor turbulente stroming van gassen of vloeistoffen door pijpen met cirkelvormige doorsnede, n.l.

$$Nu = 0,027 Re^{0,8} \cdot Pr^{1/3}$$

Alhoewel deze formule niet volledig is, kunnen wij voor ons doel met bovenstaande volstaan.

Voor turbulente stroming in kanalen met niet-cirkelvormige doorsnede vindt men een goede benadering wanneer men de diameter vervangt door de hydraulische diameter. Laten we de opwaartse gasstroom door de kolom even buiten

buiten

beschouwing, dan kunnen we het Re-getal en dus α berekenen, wanneer we de pakking vastgesteld hebben.

Nu geldt dat het wandeffect in een gepakte kolom in een gepakte kolom verwaarloosd mag worden, wanneer D-pakking/D-kolom kleiner dan 1/8 is. Kiezen we een deeltjesdiameter kleiner dan 7 cm dan is hieraan voldaan.

Het verwaarlozen van het wandeffect slaat echter op de stroming op de stroming in de kolom, terwijl wij hier juist met de stroming langs de wand willen rekenen. Het getal dat wij op deze wijze voor de warmteoverdrachtscoëff. vinden zal dus te groot zijn. Daartegenover staat echter de verhoging van de turbulentie door de gasstroom. Beide effecten werken elkaar tegen, doch daar het ~~onmogelijk~~ onmogelijk is de invloed ervan te bepalen, laten wij dit verder buiten beschouwing en realiseren wij ons slechts bij de verdere berekening, dat de door ons gevonden overall-coëff. niet exact is en slechts door metingen kan worden gevonden.

Gegevens:

kolom: Diameter 0,56 m; hoogte 8 m; wandoppervlak 14,2 m².

koelmantel 3 cm.

pakking: Aan de hand van Perry pag. 1447 kiezen we een pakking van stenen ringen; porositeit $\epsilon = 0,52$; spec. opp. $S = 3,3 \text{ cm}^2/\text{cm}^3$.

Hydraulische straal $m = 0,52/3,3 = 0,16$ $D = 4m = 0,64$.

verdere	$\rho = 1,2554 \text{ g/cm}^3$	$\eta = 0,0078 \text{ g/cm sec}$
gegevens:	$c_p = 0,305 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$	$\lambda = 0,0038 \text{ cal/cm sec }^\circ\text{C}$
	$\eta_{\text{water}} = 0,0108$	

snelheid diClAethaan 25 m³/hr ; $v = 2,8 \text{ cm/sec}$.

Totaal af te voeren warmte : 196.000 Kcal/hr

Inlaattemp. diClAethaan 30°C

Uitlaattemp. " 40°C

Warmte met diClAethaan afgevoerd: 61.000 Kcal/hr

Inlaattemp water 15°C, uitlaattemp. 20°C.

$U^{-1} = 1/\alpha_1 + 1/\alpha_2$, waarbij de warmtedoorgang door de metalen wand is verwaarloosd.

Berekening α_1 : $Re_m = \frac{\rho v_{middelhk} \cdot d_m}{\eta} = \frac{\rho \frac{v}{2} \cdot 4 \frac{E}{5}}{\eta} = \frac{4 \rho v}{5 \eta} = 550$

Voor stroming in één gepakte kolom is dit zeker turbulent.

$Pr = \frac{c_p \eta}{\lambda} = 0,63$

$Nu = \frac{\alpha D}{\lambda}$ dus $\alpha = \frac{0,0038}{0,64} \cdot 0,027 \cdot (550)^{0,8} \cdot (0,63)^{1/3} =$

$2,13 \cdot 10^{-2} \text{ cal}/^{\circ}\text{Ccm}^2\text{sec} = 766 \text{ Kcal}/\text{m}^2\text{ }^{\circ}\text{C hr.}$

Voor een niet-gepakte kolom bedraagt $\alpha: 0,51 \cdot 10^{-2}$, m.a.w.

$\alpha \text{ gepakt} / \alpha \text{ leeg} = \text{ca } 4$. (zie vorige pag.)

Berekening α_2 : De hydraulische diameter van de koelmantel is 3 cm = 1,18"

Het oppervlak der koelmantelring is 0,0556 m²

De af te voeren warmte bedraagt $(196 - 61) \cdot 10^3 = 135,000 \text{ Kcal/hr.}$

Door te voeren hoeveelheid water bedraagt dus 26 m³/hr. De lineaire snelheid van het koelwater is dan 13 cm/sec. $Re = 3600$, dus stroming is turbulent.

In het collegedictaat Prof.Kramers wordt de warmteoverdrachtscoëff. van water gegeven voor turbulente stroming door een ronde pijp van 1" diam. en 1 m/sec snelheid bij 40°C als 4500 J/m²sec°C. Voor andere maten en snelheden moet dit getal vermenigvuldigd worden met $(v)^{0,8} \cdot (D)^{-0,2}$, zodat

$$\alpha_2 = 4500 \cdot (1,18)^{-0,2} \cdot 0,13^{0,8} = 1500 \text{ J}/\text{m}^2\text{sec } ^{\circ}\text{C of } 1290 \text{ Kcal}/\text{m}^2\text{hr } ^{\circ}\text{C}$$

Berekening van U:

$1/U = 1/766 + 1/1290$ of $U = 482 \text{ Kcal}/^{\circ}\text{Cm}^2 \text{ hr.}$

De warmteoverdracht door de wand wordt weergegeven door de formule:

$Q = U \cdot A \cdot \Delta T_{lm.}$, waarin $\Delta T_{lm.} = 17,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, zodat

$Q = 482 \cdot 14,2 \cdot 17,5 = 120 \cdot 10^3 \text{ Kcal/hr.}$

De met het afgas meegevoerde warmte is zo klein (invoer 20° uitvoer 30 °C) dat dit verwaarloosd kan worden. Wel moeten we nog rekening houden met het feit, dat de reactiewarmte bepaald is voor de vorming van vloeibaar diCl. Aethaan. Dit betekent dus, dat, waar wij 2,1 Kmole /hr in het afgas meevoeren, de verdampingswarmte hiervan (17.000 Kcal/hr) van de totaal ontwikkelde warmte afgetrokken moet worden.

worden.

Met het voorgaande moge in grote lijnen aangetoond zijn, dat de reactiewarmte op deze wijze af te voeren is.

De hoeveelheid Ferrichloride die in de reactor moet worden ingevoerd ligt tussen 0,05 en 0,25 gew% van diClAethaan.(9) terwijl ook Galensteen (10) hiervoor opgeeft maximaal 2 g FeCl_3 /liter. Aangezien 2,1 Kmol dichlooraethaan met het afgas meegaat tappen wij uit de reactor slechts $4,04 - 2,1 = \text{ca } 2 \text{ Kmol/hr} = 200 \text{ kg/hr}$ af, en moeten dus slechts $200 \cdot 0,2 = 0,4 \text{ kg FeCl}_3/\text{hr}$ suppleren.

De plaats van invoer van het chloor en het kraakgas zou nu nog bepaald moeten worden. In verband met de grotere oplosbaarheid van chloor in dichlooraethaan voeren wij dit gas iets hoger in dan het C_2H_4 zelf. De invoerhoogten van beide boven de bodem kan echter zonder meer moeilijk vastgesteld worden, daar hiervoor de reactiesnelheid en de stofoverdrachtscoëfficiënt tussen gas en vloeistof bekend zouden moeten zijn.

Het recirculerende dichlooraethaan passeert eerst een koeler, waarin het synthesegas expandeert en opgewarmd wordt tot 20°C . Daarna wordt het in een tweede koeler met water teruggebracht op 30°C . Berekening van deze beide koelers zal achterwege blijven.

D. Condensatie van dichlooraethaan.

Het afgas van de reactor (temperatuur 30°C) wordt onderin een gepakte kolom geleid, waarin vloeibaar dichlooraethaan naar beneden stroomt. De dichlooraethaan wordt rondgepompt en gekoeld tot 0°C . Verondersteld wordt dat boven en onder in de kolom evenwicht heerst, d.w.z. dat het gas de kolom verlaat met een temperatuur van 0°C , terwijl de vloeistof tot 30°C verwarmd wordt.

Afgas reactor:

waterstof: 4,54 Kmol/hr
 methaan : 6,72 "
 aethaan : 2,34 "
 13,60 "

Geven een druk van 66 cm Hg naast 10 cm dichlooraethaan.

Per uur afgevoerd : $\frac{10}{66} \cdot 13,6 = 2,06$ Kmol diClAethaan/hr.

Na condensatie bij 0 °C is de partiaalspanning van dichlooraethaan 2 cm Hg.

Per uur afgevoerd: $\frac{2}{74} \cdot 13,6 = 0,37$ Kmol/hr. Dit wordt aan de kool geadsorbeerd.

Soortelijke warmten:	Waterstof	3,45 cal/g °C
	Methaan	0,52 "
	Aethaan	0,4 "
	DiClAethaan(g)	0,2 "
	" (1)	0,29 "

Verdampingswarmte dichlooraethaan: 85,29 cal/g

Op te nemen warmte:

a. Daling in temperatuur van de gassen.

Waterstof	3,45	. 30	. 9,08	= 940 Kcal.
Methaan	0,52	. 30	. 107,5	= 1677 "
Aethaan	0,4	. 30	. 70,2	= 842 "
DiClAethaan	0,2	. 30	. 36,6	= 220 "
				<u>3679 "</u>

b. Condensatie van dichlooraethaan.

Gecondenseerd is $203,9 - 36,6 = 167,3$ Kg.

Hierbij vrijgekomen $167,3 \cdot 85,29 + 167,3 \cdot 30 \cdot 0,2 = 15273$ Kcal.

Totaal komt vrij: 18952 Kcal./hr.

Dit moet worden afgevoerd door het vloeibare dichlooraethaan. Per uur moet dan gecirculeerd worden $\frac{18952}{0,29 \cdot 30} = 2178$ kg/hr.

De condensatie is een combinatie van warmte - en stofoverdracht, waarbij de drijvende kracht wordt gevormd door het temperatuurverschil tussen de gas- en de vloeistofphase. Verdere berekening blijft achterwege, daar deze slechts mogelijk is, indien stof-of warmteoverdrachtscoëfficiënt bekend ware.

E. Enkele warmtewisselaars.

Het ketelproduct van de kraakgasdestillatie kan gebruikt worden als koelmiddel door deze vloeistof in een expansiekoeler onder afdrukken van de druk te laten verdampen. De $C_3 - C_4$ fractie, die bij $93,5^\circ C$ uit de kolom wordt afgebapt, wordt eerst onder gelijkblijvende druk met water gekoeld tot ca $25^\circ C$.

Het ketelproduct bestaat uit:

	Kmol/hr	kg/hr	verdamp.warmte Kcal/kg ($-20^\circ C$)	kookpunt 1 Atm.
Aethaan	0,60	18	87	-88,3
Propeen	9,09	382	?	-47,0
Propaan	2,76	121	95	-42,3
Buteen	6,67	374	?	- 6,1
nButaan	2,04	118	94	- 0,5
iButaan	1,25	73	90	-10,2

Stel de verdampingswarmte gemiddeld op 90 cal/g . Totaal kan verdampen 1086 kg/hr , waarbij wordt opgenomen 97740 Kcal/hr . Hierbij werd verwaarloosd het aantal cal. dat wordt afgestaan door de vloeistof bij daling in temperatuur van $25^\circ C$ tot het kookpunt.

I. Koeling van de voeding der kraakgasdestillatie.

Het kraakgas, dat bij $31,6 \text{ atm}$. de Clark-compressor verlaat, is door het comprimeren verwarmd. De compressor wordt zodanig gekoeld, dat het uittrekkende gas een temperatuur van $55^\circ C$ heeft. Hierbij bestaat geen gevaar voor condensatie van een fractie uit het kraakgas.

Dit gas moet gekoeld worden tot $-20^\circ C$ met behulp van de kokende $C_3 - C_4$ fractie. Ter berekening van de hoeveelheid warmte die hierbij afgevoerd moet worden, werd aangenomen, dat de soortelijke warmtes van buteen en propaan $0,4$ zijn, daar de s.w.'s van de verzadigde koolwaterstoffen C_2 tot C_4 eveneens deze waarde bezitten.

	Kmol	kg	sw	55-20		Kmol	kg	S.W.	55-20
H_2	4,54	9,08	3,45	2349	C_3H_8	2,84	125,0	0,4	375
CH_4	6,72	107,5	0,52	4193	C_4H_8	6,72	376,3	0,4	1129
C_2H_4	4,05	113,4	0,35	2977	nC_4H_{10}	2,03	117,4	0,4	352
C_2H_6	2,96	88,8	0,4	2664	iC_4H_{10}	1,26	73,1	0,4	219
C_3H_6	9,40	394,8	0,4	1184					

Optelling der getallen in de laatste kolommen geeft, dat totaal bij de koeling vrijkomt 15442 Kcal/hr .

II. Koeling van circulerend dichlooraethaan uit de condensatietoren.

Per uur circuleert 2178 kg, dat moet worden gekoeld van 30 tot 0 °C. De af te voeren warmte is hierbij $2178 \cdot 30 \cdot 0,29 = 18952$ Kcal/hr.

Totaal komt dus in beide koelers vrij: $15442 + 18952 = 34394$ Kcal/hr.

Wat betreft het aantal cal. is het ketelproduct ruim voldoende voor beide koelsystemen. Daarnaast moet echter ook de vereiste temperatuur kunnen worden bereikt. Aan de hand van de samenstelling van het ketelproduct en het kookpunt van de daarin voorkomende componenten wordt geschat, dat dit mengsel bij afdalen van druk bij -30°C kan koken. Zou men echter een bepaalde hoeveelheid van deze vloeistof enige tijd laten koken, dan zal steeds de ontwijkende damp rijker zijn aan lichtere componenten dan de achterblijvende vloeistof, waardoor het kookpunt bij gelijkblijvende druk stijgt. Eveneens zal in de expansiekoeler, waarin continu de C₃-C₄ fractie wordt aangevoerd, de vloeistof rijker worden aan zwaardere componenten, waardoor de gewenste temperatuur niet meer bereikt wordt. Daarom wordt ook continu vloeistof uit deze koeler afgetapt, zodanig, dat ophoping van zware componenten wordt vermeden, en de temperatuur van -30°C gehandhaafd kan blijven.

Voor de koeling van het dichlooraethaan wordt slechts een temperatuur van -10°C vereist. Deze tweede koeler wordt in serie met de eerste geschakeld, d.w.z. dat de afgetapte vloeistof van de eerste wordt gebruikt in de tweede. De temperatuur in beide koelers moet geregeld worden met de hoeveelheden aan- en afgevoerde vloeistof. De druk in de eerste koeler zal slechts weinig boven 1 atm liggen, daar anders de vereiste temperatuur moeilijk bereikbaar is. De kleine overdruk kan gebruikt worden, om de vloeistof via een smookkraan naar de 2e koeler te drukken. Er is dus geen temperatuurvariatie door drukveranderen mogelijk.

Eerste koeler:

gegevens: Per uur over te dragen 15442 Kcal.

$$t_{v1} = -30 \text{ °C} = -22 \text{ °F} \quad t_1 = 55 \text{ °C} = 131 \text{ °F} \quad t_2 = -20 \text{ °C} = -4 \text{ °F}$$

$$\Delta t_{lm} = 63 \text{ °F}$$

Perry geeft de volgende warmteoverdrachts-coëfficiënten:

Condenserende damp - kokende vloeistof : 40 - 100 B.T.U./hr sq.ft. °F

Gas - kokende vloeistof : 2 - 10 "

Daar in deze koeler enige condensatie optreedt, kiezen we een ~~gemiddelde~~ tussenliggende waarde, en wel 25 B.T.U./hr Sq.ft. °F = 6,75 kcal/hr cm² °F.

$$15442000 = 6,75 \cdot 63 \cdot A$$

$$A = 36 \text{ m}^2$$

Tweede koeler:

gegevens: Per uur over te dragen 18952 Kcal.

$$t_{vl.} = -15^{\circ}\text{C} \quad t_1 = 30^{\circ}\text{C} \quad t_2 = 0^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta t_{lm.} = 27^{\circ}\text{C}$$

Volgens Perry is $U = 50-150 \text{ B.T.U./hr sq.ft.}^{\circ}\text{F}$. We kiezen 75 B.T.U.,

hetgeen overeenkomt met 366 Kcal/hr m² °C.

$$18952 = 366 \cdot 27 \cdot A$$

$$A = 1,92 \text{ m}^2$$