

Woe 13/5 9.30

best copie

Laboratorium voor Chemische Technologie

Verslag behorende
bij het processchema
van

R. Martens

onderwerp:

Bereiding van een biologisch afbreekbare,
synthetische zeep

adres: Oude Delft 106
Delft

datum: april 1964

2061

PROCESSHEMA VOOR EEN BIOLOGISCH
AFBREEKBARE DETERGENT.

april 1964

R. Martens
Oude Delft 106
Delft.

INHOUD.

PAGINA.

I	Inleiding	1
1.1	produktieoverzicht	1
1.2	grondstoffen	3
1.2.1	keuze van de detergent	3
1.2.2	keuze van het sulfonerings reagens	4
1.3	Grootte van de fabriek	6
1.4	plaatsbepaling	7
2	Beschrijving van het proces	7
2.1	theoretische achtergronden	7
2.2	werkwijze	8
2.2.1	sulfonering	10
2.2.2	neutralisatie	11
2.2.3	bleken	12
3	Apparatuur	12

APPENDIX.

1	Benodigde fysische constanten	14
2	procesomstandigheden	14
3	stofbalans	15
4	warmtebalans	16
5	voorbeeld van een berekening van een warmtewisselaar.	17
6	Berekening van de absorptiekolom	
	Litteratuurlijst	20

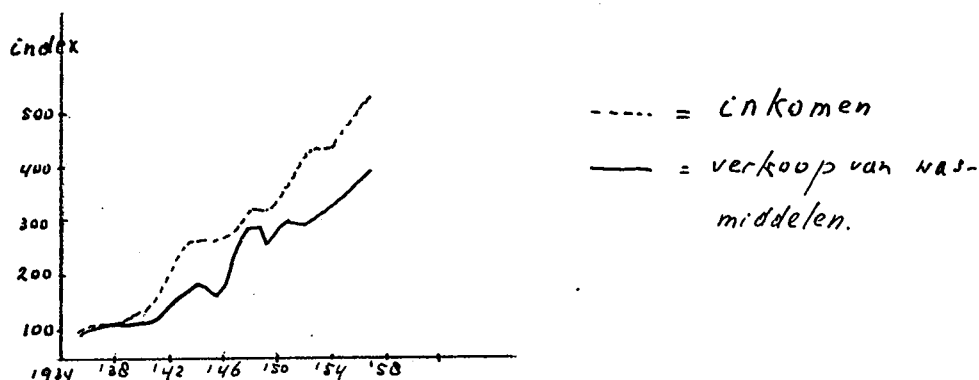
ONDERWERP.

De bereiding van een biologisch afbreekbare, synthetische zeep.

1. INLEIDING.

1.1. Produktie overzicht

Zeep is een produkt dat over de gehele wereld in enorme hoeveelheden wordt gebruikt. Bekijkt men de consumptie van land tot land dan blijkt, hetgeen men ook kon verwachten, dat in de minder ontwikkelde gebieden met hun geringe welvaart ook het gebruik van wasmiddelen gering is. Met de stijging van het nationaal inkomen stijgt de verkoop van zeep en synthetische detergentia, hierna kortweg detergentia te noemen.



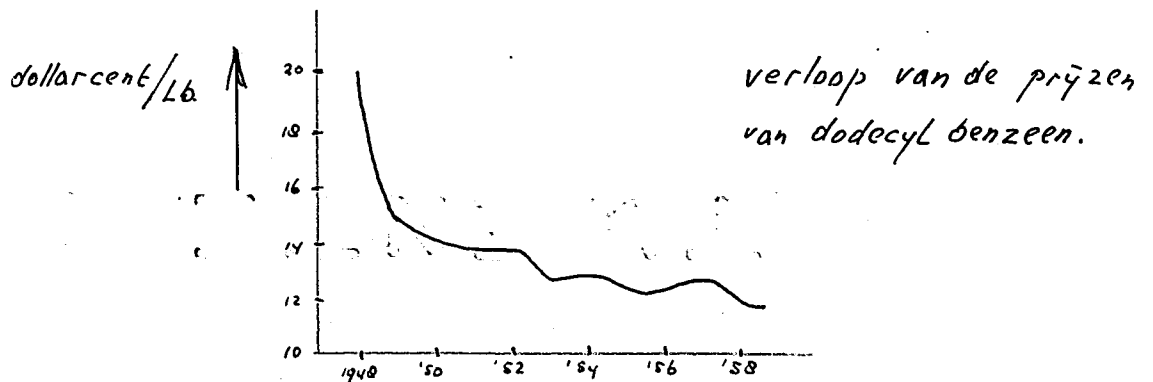
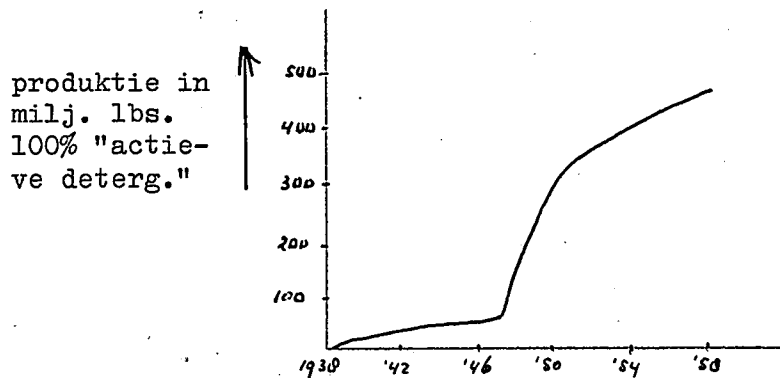
Figuur 1 toont op een indexbasis (index '35-'39=100) het verband tussen de verkoop van wasmiddelen in dollars en het nationaal inkomen.

Op basis van de voorspellingen betreffende het nationale inkomen worden vaak schattingen gemaakt over de te produceren hoeveelheden zeep en detergentia, rekening houdende met de groei van de bevolking.

In West Europa is de totale produktie van zeep endetergentia over een periode van verscheidene jaren redelijk constant gebleven (2,5-2,6 miljoen ton). De zeepproduktie is sinds 1956 echter regelmatig verminderd, 1% in 1960 en 2% in 1961. De produktie van de detergentia daarentegen steeg met 7% in 1960 en 10% in 1961. Het beeld in de Verenigde Staten is gelijk aan dat van West Europa, ook hier was de produktie van de detergentia in 1961 3% hoger dan in 1960. (3).

Zepen, meestal natrium-of kaliumzouten van hogere vetzuren zijn zeer veelzijdige en effectieve oppervlakte-actieve reagentia: het zijn krachtige reinigingsmiddelen en emulgatoren en kunnen geproduceerd worden in verschillende gewenste fysische vormen; zij zijn niet giftig. Toch zijn er enkele limiteringen; onstabielheid in zure oplossingen en onoplosbaarheid in hard water.

De synthetische zeep, detergentia, zijn niet onderhevig aan deze limiteringen, zodat niet een bepaald gedeelte van deze detergentia wordt verbruikt voor het neerslaan van calcium- en magnesiumzouten in het water, hetgeen voor de huisvrouw ook uit economische overwegingen aantrekkelijk is. Na de tweede Wereldoorlog is de produktie van de detergentia enorm snel gestegen, in het bijzonder die van alkylarylsulfonaten. Dit laatste is vooral te danken aan de uitstekende eigenschappen van deze alkylarylsulfonaten, zoals: reinigende werking, bevochtigend vermogen, kleur en geur, schuimvorming en "caking". Bovendien wordt de grondstof, meest dodecylbenzeen uit de aardoliefracties bereid, hetgeen de kostprijs ten goede komt; ook de prijsstabiliteit van deze grondstof is belangrijk.



In 1955 bestond de totale hoeveelheid geproduceerde detergentia in de Verenigde Staten uit de volgende produkten:

"nonionics"	17,8%
gesulfateerde alcoholen	
en andere	13,8%
gesulfateerde en gesulfoneerde zuren, amides en esters	1,0%
"cationics"	7,7%
alkylarylsulfonaten	59,7%

Reeds toen werd meer dan 50% van de totale hoeveelheid geproduceerde wasmiddelen ingenomen door alkylarylsulfonaten.(4).

1.2 Grondstoffen.

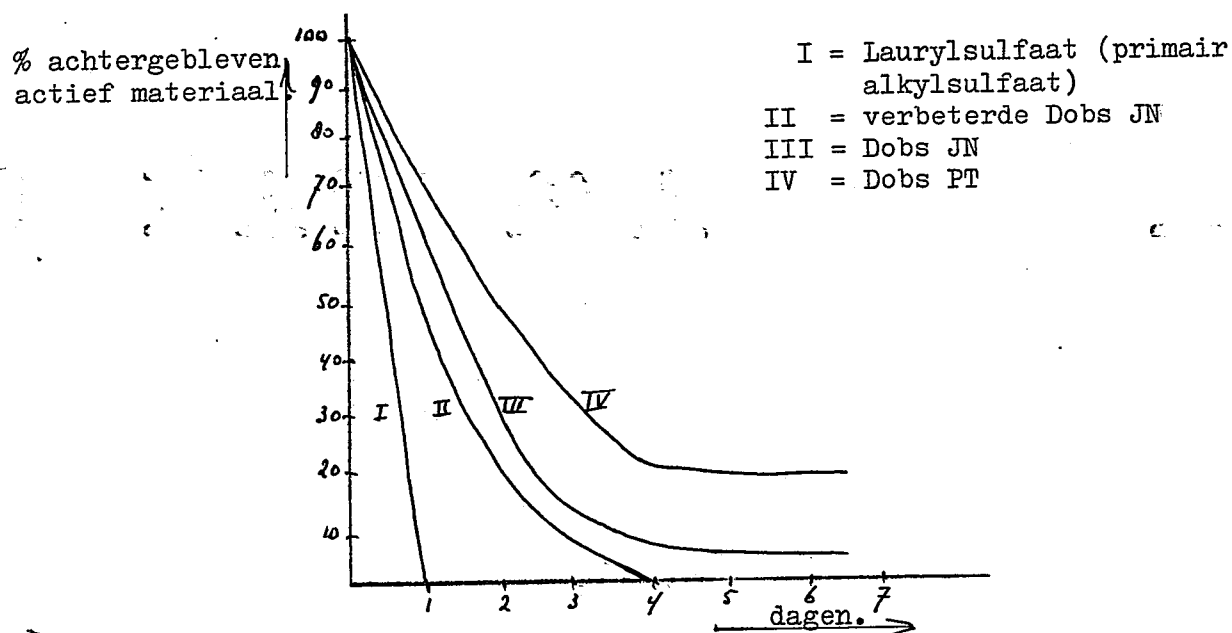
1.2.1 Keuze van de detergent.

Gezien het feit dat het zeer wenselijk is en waarschijnlijk over niet al te lange tijd door de overheid verplicht gesteld, dat de detergent biologisch afbreekbaar is, zijn vele onderzoeken zowel op kleine- als op grote schaal (Luton experiment) op het gebied van deze biologische afbreekbaarheid verricht.(5).

Het is gebleken dat alkylbenzeensulfonaten gebaseerd op het propyleente-trameer, met een sterk vertakte zijketen (bv.Dobs PT) slecht worden afgebroken en dat daarentegen hetzelfde produkt maar dan met een rechtere keten (bv.Dobs JN) voor 80% kan worden afgebroken.

opm: Dobane is een door "Shell" voor bepaalde alkylbenzenen gedeponeerd handelsmerk. Door sulfonering wordt uit bv. Dobane PT het detergent, dat als Dobs PT is aangeduid, bereid.

C.Borstlap en P.L.Kooyman hebben biodegradatie proeven verricht met vier anion actieve detergentia, de onderstaande grafiek geeft hun belangrijkste resultaten weer.(6).



Het blijkt dat "laurylsulfaat" en het "verbeterde Dobs JN" biologisch zeer zacht zijn.

Resumerend kan gezegd worden dat het aantrekkelijk is een detergent van het alkylarylsulfonaat type te produceren, vanwege de uitstekende eigenschappen als wasmiddel, vanwege de prijs en de prijsstabiliteit van de

belangrijkste grondstof en vanwege de vooraanstaande plaats op de wasmid-
delenmarkt.

Gelet op de eigenschap van de biologische afbreekbaarheid is het "verbeterde
Dobs JN" het aangewezen produkt om te fabriceren.

Opm: Het "verbeterde Dobane JN", hierna kortweg Dobane JN te noemen, zal
in 1964 door "Shell" in produktie worden genomen. Het zal worden bereid
door uit aardolie met behulp van ureum een parafinewas te extraheren die
geheel uit onvertakte paraffine bestaat; na kraking wordt een bepaalde frac-
tie gebruikt voor de bereiding van Dobane JN. Deze laatste bereiding ver-
loopt via een Friedel en Crafts reactie.

1.2.2. Keuze van het sulfoneringsreagens.

De bereiding van het alkylbenzeensulfonaat, Dobs JN, houdt in het sulfoneren
van dodecylbenzeen, Dobane dN, en neutralisatie van het verkregen sulfon-
zuur.

Als reagentia voor de sulfoneringsreactie komen in aanmerking:

- | | |
|-----------------------------|----------|
| 1. zwavelzuur (geconc.) | (7) |
| 2. oleum (20-22 %ig.) | (7,8,10) |
| 3. chloorsulfonzuur | (9) |
| 4. vloeibaar zwaveltrioxyde | (10) |
| 5. gasvormig zwaveltrioxyde | (10) |

ad 1), 2).

Bij gebruik van zwavelzuur of oleum is de hoeveelheid niet gereageerd, res-
pectievelijk de hoeveelheid ontstaan zuur groot. Deze overmaat zuur is er
de oorzaak van dat na neutralisatie een produkt ontstaat met "lage activi-
teit", vanwege de grote hoeveelheid natriumsulfaat (50%).

Er kan een produkt van ongeveer 85 tot 90% "detergentactiviteit" gemaakt
worden, wanneer het reactiemengsel met water verdund wordt, zodat zich twee
lagen vormen. Het zuur kan men nu laten aflopen. Het nadeel ook van deze
methode is de grote hoeveelheid verdund zuur die ontstaat, waar niets mee
gedaan kan worden.

ad 3)

Chloorsulfonzuur wordt ~~niet~~ in het algemeen ^{niet} gebruikt, doordat de prijs rela-
tief hoog ligt en door het feit dat sulfonylchlorides als bijprodukten
ontstaan.

ad 4)

Vloeibaar zwaveltrioxyde polymeriseert snel bij aanwezigheid van sporen
vocht tot een witte vaste stof met een hoog smeltpunt.

De leidingen kunnen hierdoor gemakkelijk geblokkeerd raken. Door gebruikmaking van zogenaamde stabilisatoren, zoals boriumoxyde (handelsmerk "Sulfan") of siliconen, kan dit polymerisatie verschijnsel ondervangen worden. (4) Hoewel vloeibaar zwaveltrioxyde in wezen voorkeur verdient wegens de eenvoud van het proces en wegens de verwarmings- en koelingskosten, blijkt dat de resultaten van de sulfoneringsreactie slecht zijn: zelfs met een extreem diepe koeling en uitstekende menging, heeft het geneutraliseerde sulfonzuur een slechte kleur en is de hoeveelheid onomgezet materiaal hoog. Een en ander wordt waarschijnlijk veroorzaakt door een te locale reactie.

ad 5)

De reactie met gasvormig zwaveltrioxyde heeft goede resultaten afgeworpen: De reactie is praktisch kwantitatief en er is geen probleem van een rest zwavelzuur; er ontstaat een produkt met een zeer laag anorganisch zoutgehalte (4% Na_2SO_4). De vervoerskosten per hoeveelheid actieve detergent is daardoor lager en de mogelijkheid voor producenten om door bijmenging verschillende wasmiddelen samen te stellen is groter.

De reactie geschiedt bovendien instantaan, zodat een reactor van minimale afmeting mogelijk is.

Vervoer van het niet geneutraliseerde sulfonzuur behoeft in dit geval niet te geschieden in speciaal beklede drums ter voorkoming van corrosie, daar geen vrij zwavelzuur aanwezig is; dit in tegenstelling tot 1) en 2).

Uit bovenstaande blijkt dat zwaveltrioxyde als sulfoneringsreagens het beste voldoet.

Voor het ontwerp van de fabriek is het nu belangrijk om vast te stellen welke de bron van het zwaveltrioxyde gas zal zijn. De volgende mogelijkheden dienen zich aan:

1. 65%-ige oleum.
2. "Sulfan".
3. Zwaveltrioxyde gas, ter plaatse geproduceerd volgens het "contactproces" principe.

ad 1)

65%-ige oleum wordt verhit tot 250-255 °C. Het ontwijkende SO_3 gas wordt gemengd met lucht in een cycloon. De lucht dient van tevoren gedroogd te zijn; bijvoorbeeld met geconcentreerd zwavelzuur.

De afgewerkte oleum kan worden teruggezonden naar de leverancier, die het weer kan opwerken tot 65%-ige oleum.

Speciale voorzieningen moeten worden getroffen ten aanzien van de opslag en de verdere verwerking van de oleum, gezien het gevaarlijke karakter van de stof.

ad 2)

Door toepassing van "flash" destillatie wordt SO_3 gas ^{uit} "Sulfan" geproduceerd, waarna eveneens menging met lucht volgt.

"Sulfan" wordt verscheept in drums met een inhoud van 750 lbs., die op een temperatuur van 29-32 °C moeten worden gehouden, evenals de opslagtanks in de fabriek; dit wegens het feit dat bij 16,9 °C het "Sulfan" vast wordt en bij 45 °C kookt. Ook al de leidingen, die gebruikt worden voor het vloeibare SO_3 moeten elektrisch of met behulp van watermantels op temperatuur gehouden worden. (11).

ad 3)

Produktie van SO_3 volgens het contactproces principe.

Zwaveldioxyde wordt bereid door elementaire zwavel achtereenvolgens te smelten en te verstuiven in een verbrandingskamer, waar met behulp van droge lucht oxydatie ("verbranding") bij een temperatuur van ongeveer 950 °C plaats vindt.

Het gevormde zwaveldioxyde wordt met lucht geleid over een platina- of een vanadiumpentoxyde katalysator. Oxydatie tot SO_3 vindt plaats bij ongeveer 450 °C. De SO_3 "output" van de converter wordt vastgesteld op de optimale snelheid van SO_3 consumptie in het reactiemengsel, een en ander te regelen met de voeding van de gesmolten zwavel aan de zwavel-dioxydebranders. De verhouding SO_3 /lucht moet zodanig zijn dat dit mengsel direkt in de reactor kan worden gevoerd. (12)

Voor de verdere ontwikkeling van het processchema wordt aangenomen dat over SO_3 gas vrijelijk beschikt kan worden, volgens de methode genoemd onder ad 3).

1.3 Grootte van de fabriek

Gedacht is aan een produktie van 30.000 ton "actieve detergent" per jaar; aangenomen wordt dat de fabriek gedurende 8000 uur/jaar in bedrijf is.

De grootte is niet gebaseerd op de mogelijke uitbreiding van de totale produktie aan wasmiddelen, maar op de grootte van reeds gevestigde bedrijven..

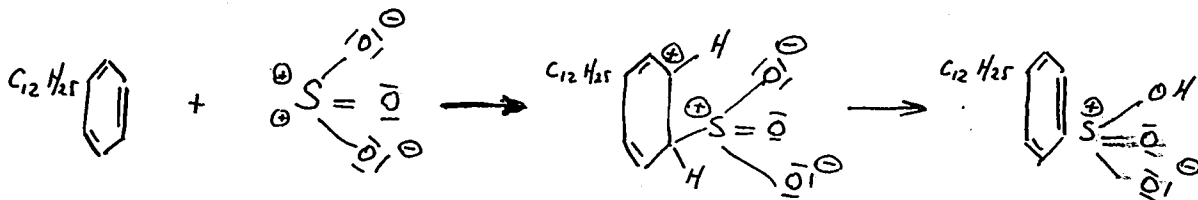
1.4 Plaatsbepaling

Het Botlek-gebied is gezien de mogelijkheden van aan- en afvoer van respectievelijk de grondstoffen en produkten zeer aantrekkelijk. De aanwezigheid van een zwavelzuurfabriek biedt mogelijkheden voor de afname van SO₃ gas (Albatros fabriek). Ook het feit dat het overslagbedrijf F.Swartouw in het Botlekgebied een zwavel-smelterij in bedrijf gaat stellen, is belangrijk voor de eventuele SO₃ gas produktie in eigen bedrijf. Hier staat tegenover dat een te grote concentratie van industrieën, zoals die plaats vindt in en om het bovengenoemde Botlekgebied, in sociaal opzicht is af te raden. Het bouwen van nieuwe bedrijven in de z.g.n. "industriële ontwikkelingsgebieden" zou dan ook moeten worden bevorderd. Wat betreft de transportmogelijkheden komt het gebied rondom de havenplaats Delfzijl in aanmerking.

2. BESCHRIJVING VAN HET PROCES.

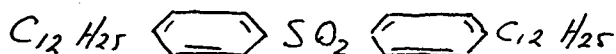
2.1 Theoretische achtergronden (Lit. 9,13).

Sulfonering van aromatische verbindingen is een elektrofiële substitutie reactie, zoals dit ook het geval is bij nitrerings-halogenerings-, en alkylerings reacties. Sulfonerings reacties zijn echter omkeerbaar. Kinetische studies over sulfoneringsreacties hebben uitgewezen dat het monomere zwaveltrioxyde het actieve bestanddeel is, zowel in reacties met oleum als met zwavelzuur en uiteraard met zwaveltrioxyde gas.



De reactie met SO₃ gas geschiedt instantaan en is sterk exotherm. Reactiewarmte : $2,1 \cdot 10^6$ J/kg SO₃.

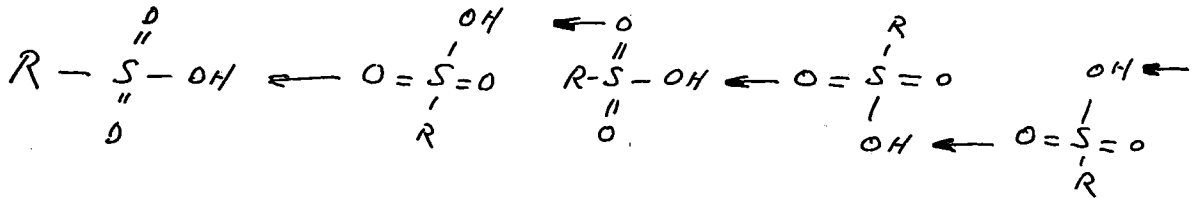
De reactietemperatuur is ongeveer 55 °C. De alkylgroep geeft aanleiding tot sterische hindering van de ortho-plaats en dientengevolge geschiedt substitutie voor meer dan 98% aan de para-plaats. Een zeer geringe hoeveelheid sulfonen



wordt gevormd.

Het blijkt dat bij gebruik van SO₃ gas de viscositeit van het reactiemengsel sneller toeneemt en ook groter is dan bij gebruik van oleum.

Een en ander wordt zeer waarschijnlijk veroorzaakt door associatie van de zuur groepen, waarbij een soort van polymere structuur ontstaat (waterstofbrug vorming).

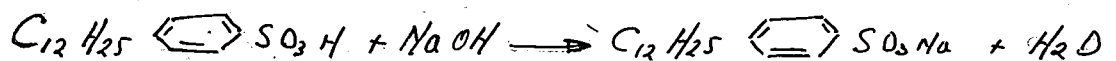


Toevoegen van vrij zuur, zwavelzuur, breekt deze structuur op en de viscositeit wordt snel lager.

Gezien het sterk exotherme karakter van de reactie met SO₃ gas is het gehele probleem van de uitvoering van de reactie een warmteoverdrachts probleem. Hoge viscositeit geeft aanleiding tot minder goede menging van de reactanten, waardoor plaatselijk overhitting kan optreden en kinking van de zijketen mogelijk is; dit heeft automatisch invloed op de kwaliteit en kleur van het produkt. Ook bij een reactietemperatuur groter dan 60 °C is de kleur slecht, vanwege de kinking en "verkoling" van de zijketen.

Het blijkt dus dat de temperatuur van het reactiemengsel, de viscositeit en de warmteoverdracht aan elkaar gekoppeld zijn; een compromis is noodzakelijk om een zo goed mogelijke kwaliteit van het produkt te garanderen.

Neutralisatie geschiedt met behulp van natriumhydroxyde.



De reactiewarmte bedraagt 2,81.10⁵ J/kg sulfonzuur.

Het geneutraliseerde produkt wordt over het algemeen gebleekt, waarvoor natriumhypochloriet als bleekmiddel zeer geschikt is.

Het mechanisme van de reactie met hypochloriet is niet geheel duidelijk; onder chlorigzuur, HClO, ontstaat als tussenprodukt. De reactie vindt plaats bij een temperatuur van 70 °C en een pH van 6 tot 7.

2.2 Werkwijze

Opmerkingen (Lit. 1,14,15,16,17,18,19).

In de literatuur zijn vele gegevens bekend omtrent de uitvoering op laboratorium-, en semitechnische schaal van het sulfoneringsproces. Zowel aan ladingswijze-, als aan continu uitgevoerde processen wordt aandacht besteed.

*type reactie?
milieu " " etc.*

Gegevens over commercieel werkende installaties zijn echter niet of althans weinig bekend. Het is evenwel mogelijk met behulp van al de beschikbare gegevens een processchema te ontwikkelen en de werkwijze aan te geven.

Gezien het feit dat het in eerste instantie de bedoeling is één produkt te vervaardigen en niet verwacht wordt dat een onregelmatige produktie noodzakelijk is, is een continue uitvoering van het sulfoneringsproces de aangewezen mogelijkheid.

De in 2.1 aangestipte moeilijkheid van de warmteoverdracht kan goed worden ondervangen door gebruikmaking van de z.g.n. cascade methode. De reactie wordt hierbij in meestal maximaal vijf opeenvolgende stappen uitgevoerd; Elke reactor (stap) is verbonden door een overloopleiding met de voorgaande. De conversie in de eerste reactor kan bijvoorbeeld 30% zijn, in de tweede 25% enz.. Men is nu in staat een betere "warmtecontrole" te bedrijven.

Elke reactor kan worden omgeven door een koelmantel en het reactiemengsel kan met behulp van een pomp door een externe warmtewisselaar worden geleid en daarna in de reactor teruggevoerd. Bovendien kan de "throughput" vergeleken met een continuwerkende tankreactor groter zijn, doordat een mengsel van lucht en SO_3 gas kan worden toegepast, dat rijker is aan SO_3 . Zou men zuiver SO_3 gas gebruiken dan is de reactie te heftig, oververhitting vindt plaats en koolvorming kan optreden. Daarom wordt het SO_3 gas verdund met een inert gas, meestal gedroogde lucht. In de literatuur, (14), wordt een mengsel geadviseerd van 1 volumedeel SO_3 op 9 volume-delen lucht; dit advies geldt echter ladingsgewijs werkende reactoren. Nu in dit geval per reactor slechts een gedeelte van het alkylbenzeen wordt gesulfoneerd, kan een rijker SO_3 /lucht mengsel worden toegepast (50/50).

De veel voorkomende ladingsgewijze neutralisatieprocessen worden langzamerhand door continu uitgevoerde processen vervangen. Gezien het feit dat de neutralisatie-reactie na menging van de reactantenvniet ogenblikkelijk inzet, kan gebruik gemaakt worden van relatief kleine mixers, waarna de eigenlijke reactie bijvoorbeeld kan plaats vinden in de pijpleiding die als toevoer dient voor de volgende stap in het produktie-proces. Tegenwoordig worden wel z.g.n. cycloonmengers gebruikt voor het mengen van het sulfonzuur en de natriumhydroxydeoplossing.

Gezien de blekende en deodoriserende werking van zwaveldioxyde op het dodecylbenzeensulfonzuur, zijn suggesties gedaan (21) om een conversie van ongeveer 85% toe te passen bij de oxydatiereactie van SO_2 tot SO_3 .

Het gasmengsel dat in de reactor wordt geleid bestaat nu naast SO_3 en lucht ook uit SO_2 , zodat tijdens de sulfoneringsreactie reeds een bleekmiddel wordt geïntroduceerd.

*Isabel
verwijzen?
= 4/14 ?*

SO_3 converter?

Handwritten note: Handwritten / Handwritten

Een gevolg is echter dat de concentratie van SO₃ gas in het gasmengsel kleiner wordt, hetgeen de efficiency van het proces niet ten goede komt.

2.2.1 Sulfonering.

Het sulfoneringsproces wordt continu uitgevoerd in een cascade van vijf ge-roerde tankreactoren. Daartoe wordt, alvorens op "continu" over te schakelen in de vijf reactoren een zodanige lading^sgewijze sulfonering uitgevoerd dat in elke reactor de gewenste conversiegraad bereikt wordt.

Dodecylbenzeen, (Dobane JN) en 10% geconcentreerd zwavelzuur, (zie 2.1) be-trokken op de hoeveelheid Dobane JN voeding, worden nu aan de eerste reactor toegevoerd. Een hoogteverschil van één meter tussen de reactoren van de cas-cade onderling bevordert een goede doorstroming van de procesvloeistof van de ene reactor naar de andere.

Teneinde een zo goed mogelijke dispersie van het SO₃/lucht mengsel in het vloeibare reactiemengsel te bewerkstelligen, worden het gas met behulp van een "Rootsblower" en de procesvloeistof in de diverse reactoren onder een z.g.n. klokroerder geleid.

De conversies, reactietemperaturen en verblijftijden zijn voor de verschillende reactoren vermeld in onderstaande tabel.

reactor	reactietemp.	conversie	viscositeit +H ₂ SO ₄	viscositeit -H ₂ SO ₄	verblijftijd
I	45 °C	30%	0,21 Ns/m ²	0,57 Ns/m ²	2 min.
II	50 -	26%	0,22 -	0,67 -	2,3 -
III	50 -	18%	0,29 -	0,89 -	3,2 -
IV	55 -	16%	0,23 -	0,72 -	3,6 -
V	55 -	8%	0,25 -	0,8 -	6,4 -

Hoewel het in de praktijk mogelijk is een totale conversie van 100% te bereiken, wordt slechts een omzetting van 98% toegepast om verkoling en dientengevolge sterke achteruitgang van de kleur van het produkt te voorkomen. In bovenstaande tabel zijn eveneens de viscositeiten van de vijf verschillende reactiemengsels vermeld; hierbij komt tot uiting welk effect de aanwezigheid van het geconcen-treerde zwavelzuur, naast dat van verdunnen der reactanten, op de viscositeit heeft. Door de temperatuur met toenemende conversie een weinig te verhogen wordt bewerkstelligd dat de viscositeit van het reactiemengsel gedurende het gehele sulfoneringsproces binnen redelijke grenzen constant blijft.

De totale verblijftijd van de reactanten bedraagt ongeveer (21) minuten. Gezien het feit dat de grootte van al de vijf reactoren hetzelfde is gehouden, volgt dat de verblijftijd in de eerste reactor het kleinst is (tabel 2) en met toe-nemende conversie groter wordt.

Handwritten note: "reactie is omkeerbaar"

Handwritten note: 78

Handwritten note: reactoren alle even groot!

9. Hoewel de sulfoneringsreactie instantaan verloopt is een bepaalde verblijftijd van belang voor de afvoer van de reactiewarmte.

Deze reactiewarmte-afvoer geschiedt door het reactiemengsel met behulp van een tandradpomp door een externe warmtewisselaar te voeren. Een extra mengeffect is van deze voortdurende circulatie van 855 l/min reactiemengsel te verwachten. Berekend kan worden dat de stijgsnelheid van de gasbellen in de reactor groter is dan de snelheid waarmee de vloeistof uit de reactor wordt gepompt, zodat geen gas (lucht) in de pomp en warmtewisselaar terecht komt. De lucht die de vijf reactoren van de cascade verlaat wordt achtereenvolgens geleid door twee gepakte kolommen.

In de eerste kolom vindt mistseparatie plaats; dat wil zeggen de door de luchtmeegevoerde druppeltjes sulfonzuur worden hier "afgevangen". In de tweede gepakte kolom wordt het eventueel nog aanwezige SO_3 in loog (10%ige NaOH oplossing) geabsorbeerd. De pakking bestaat in beide gevallen uit 1 inch porceleinen Raschigringen. Zodra de steeds circulerende loog-oplossing bijna neutraal is geworden, wordt op een verse hoeveelheid overgeschakeld. Een stoomejecteur geplaatst achter de absorptietoren zorgt voor een kleine onderdruk (+ 3 cm Hg in het gehele sulfoneringsysteem), zodat lekkage van SO_3 gas uit de reactievaten wordt tegengegaan en het verdunningsgas (lucht) uit de reactoren wordt "gezogen".

Opmerking

Ter verlaging van de viscositeit van het reactiemengsel wordt geconcentreerd zwavelzuur toegevoegd. Het is echter mogelijk ook zonder zwavelzuur te werken. De reactiecondities moeten in dit laatste geval milder zijn, dat wil zeggen er moet een groter percentage verdunningsgas gebruikt worden. De totale "throughput" wordt hierdoor geringer, maar de hoeveelheid actieve detergent in het eindprodukt groter.

2.2.2. Neutralisatie.

De procesvloeistof bestaande uit dodecylbenzeensulfonzuur, onomgezet dodecylbenzeen en geconcentreerd zwavelzuur, wordt doormiddel van de zwaartekracht in een wachttank (capaciteit van één uur produktie) geleid, vanwaar het naar een z.g.n. "orifice column mixer" wordt gepompt, alwaar menging met 10%ige natronloogoplossing plaats vindt. De neutralisatie reactie geschiedt in een spiraal van twintig meter lengte (verblijftijd ongeveer drie minuten)

Gewenst wordt een pH van 6 tot 7.

De spiraal is omgeven door een matel waarddorheen of koelwater of stoom kan worden gevoerd. De reden hiervan is dat de warmte, die ontstaat bij de neutralisatiereactie, even groot is als de warmte die nodig is voor het opwarmen van de reactanten tot $70^\circ C$,

mit
controle?

Weggeven?

zodat zowel een koel- als een opwarm mogelijkheid aanbevelenswaard is. De temperatuur van 70 °C is het meest geschikt voor de volgende bewerking, de bleking.

2.2.3 Bleken. (23)

Het geneutraliseerde, pasta-achtige sulfonzuur wordt boven in een goed geroerde tankreactor gevoerd, waarin bleking met een 15%ige NaClO oplossing plaats vindt. De verblijftijd in de reactor is ongeveer drie minuten. Een "valpijp" zorgt voor de toevoer van de gebleekte pasta aan een monopomp, die het reactieproduct verpompt naar opslagtanks.

70 °C is de optimum temperatuur voor de bleking. Is de temperatuur ongeveer 80 °C dan ontwijkt zuurstof en is de bleking inefficiënt.

Bij een temperatuur van ongeveer 60 °C is de snelheid van de reactie te laag.

Is de pH van de pasta te laag (pH is 5) dan zal chloorgas ontwijken, waardoor de bleking wederom inefficiënt wordt en tevens de kans bestaat dat door de gasontwikkeling de pasta boven uit de reactor wordt geperst.

Is de pH=10 dan is de snelheid van de blekingsreactie te laag.

Per 100 kg sulfonaat wordt 3 kg 15%ige NaClO oplossing gebruikt. Het eindproduct heeft een pH van 7,5 tot 8,5.

Het eindproduct bestaat nu uit ongeveer 35% "actieve detergent", dodecylbenzeensulfonaat, de rest is anorganisch zout, hoofdzakelijk natriumsulfaat, water en een weinig omgezet dodecylbenzeen. Met behulp van een monopomp wordt het eindproduct in de opslagtanks voortdurend gecirculeerd, om een zo homogeen mogelijk produkt te behouden. De zeep kan in vloeibare vorm in de handel worden gebracht; ook wordt het eindproduct wel gedroogd met behulp van een verstuivingsdroger en in poedervorm verkocht. In dit laatste geval is de "actieve detergent inhoud" verhoogd tot ongeveer 90%. Aan de poeder worden over het algemeen allerlei "buiders" schuimstabilisatoren, parfum enz. toegevoegd.

3. Apparatuur.

Voor de wijze van berekening van de diverse apparatuur en voor de benodigde gegevens wordt verwezen naar de appendix.

3.1 Reactoren voor de sulfonering.

Hoogte 2,80 m; diameter 1,30 m. De aansluiting van de overloopleiding is aangebracht op een hoogte van 2,40 m.

Materiaal: constructiestaal.

Roerwerk : klokroerder gecombineerd met vlakke turbineroerder.

3.2 Neutralisator.

Spiraal met een totale lengte van 20 m., opgebouwd uit 10 pijpen van 2m lengte en diameter 10 cm.

Materiaal constructiestaal.

3.3 Bleker.

Hoogte 1,80 m; diameter 0,90 m.

Materiaal : constructiestaal.

Roerwerk : "blad-arm" roerder

3.4 Warmtewisselaars (ww): zie onderstaande tabel.

De indices I in ww I geeft aan dat de warmtewisselaar behoort bij de eerste reactor van de cascade.

\varnothing_w	WWI	WWII	WWIII	WWIV	WWV
Warmteoverdr. coëfficiënt	$1,17 \cdot 10^5 \frac{W}{m^2 \cdot ^\circ C}$ 600	$1,3 \cdot 10^5$ 600	$0,94 \cdot 10^5$ 600	$0,744 \cdot 10^5$ 600	$0,481 \cdot 10^5$ 600
Lengte	1,5 m	1,5	1,5	1	0,75
diameter	0,7 m	0,6	0,6	0,55	0,45
maatpijpen	25-32mm \varnothing	25-32	25-32	25-32	20-27
aantal pijpen	98	84	60	56	49
aantal passes	7	6	6	7	7
temp.koelwater	20/30 $^\circ C$	20/30 $^\circ C$	20/30 $^\circ C$	20/30 $^\circ C$	20/30 $^\circ C$
temp.proces- vloeistof	45/40 $^\circ C$	50/45 $^\circ C$	50/46,5 $^\circ C$	55/52,5 $^\circ C$	55/53,5 $^\circ C$

De warmtewisselaars zijn berekend voor een circulatie van het reactiemengsel van 855 l/min.

3.5 Mistseparator.

Lengte 2 m.

diameter 0,5 m.

pakking: 1 inch. Raschigringen.

3.6 Destillatiekolom.

Lengte 3m.

diameter 0,5 m.

pakking 1 inch. Raschigringen.

3.7 Pompen.

3.7.1 Voedingspompen voor de reactoren van de cascade.

Rootsblower $\sqrt{SO_2}$ /lucht mengsel:

Dobane JN voeding: centrifugaalpomp Begemann Ll.

60 l/min.; opvoerhoogte 10 m.; vermogen

0,45 pk ; toerental 2800; zuigleiding

30 mm \emptyset ; diameterpomp 20 cm.

Geconcentreerd H_2SO_4 : membraanpomp (teflon)

3.7.2. Pompen voor de circulatie van de procesvloeistof door de diverse warmte-wisselaars:

Viking Pump (tandrad) M 124

225 gallon/min. ; vermogen 15 pk; toeren 300/min;

zuigleiding 10 cm \emptyset ; diameterpomp 43 cm.

3.7.3 Circulatiepomp voor de loogoplossing in de absorptiekolom.

Centrifugaalpomp S 42.

600 l/min. ; opvoerhoogte 7,5 m; vermogen 1,75 pk; 2275 toeren/min.,

riem aangedreven; zuigleiding 5 cm \emptyset , diameterpomp 29 cm.

3.7.4. Voedingspompen voor de neutralisator.

Sulfonzuur: Vikingpomp (tandrad) type L 64124.

25 gallons/min; vermogen 3 pk; toeren 125/min.

zuigleiding 5 cm \emptyset ; diameterpomp 26 cm.

10%ige NaOH oplossing: dubbelwerkende plunjerpomp met perswindketel.

3.7.5 Monopomp, voor het verpompen van de "pasta" naar de opslagtanks; minimale capaciteit 180 l/min.

Appendix.

1. Benodigde fysische constanten

Dobane JN	Soortelijke warmte	Dichtheid
"	0,45 Kcal/kg $^{\circ}C$	$0,87 \cdot 10^3$ kg/m ³
H_2SO_4	0,34 -	$1,84 \cdot 10^3$ -
sulfonzuur	0,5 -	$0,9 \cdot 10^3$ -
NaOH (10%ige)	0,7 -	$1,11 \cdot 10^3$ -
SO_3	0,2 -	2,8 -
lucht	0,34 -	1,1 -

viscositeit lucht, = $2 \cdot 10^{-5}$ NS/m²; molecuul/volume SO_3 , $V_{SO_3} = 49,6 \text{ft}^3$;
 $V_{\text{lucht}} = 29,9 \text{ft}^3$.

2. Procesomstandigheden.

Aangegeven wordt de temperatuur van de voedingen aan de diverse reactoren; hierbij zij vermeld dat de voeding aan bijvoorbeeld reactor III, afgezien van het SO_3 /lucht mengsel, dezelfde is als de aftap van reactor II en dus een temperatuur heeft die in reactor II heerst.

*Bevestigd
Galen
van proces
meetlijst*

	<u>Temperatuur</u>
Voeding SO ₃ /lucht	70 °C
" Dobane JN, reactor I	15 °C
" H ₂ SO ₄ reactor I	25 °C
voeding reactor II	45 °C
" " III	50 °C
" " IV	50 °C
" " V	50 °C
Neutralisator:	
voedingsulfonzuur	55 °C
10%ige NaOH	15 °C
aftap neutralisator	70 °C
bleker	70 °C

De druk in het sulfoneringssysteem is 73 cm Hg, daarna wordt onder atmosferische omstandigheden gewerkt.

3 Stofbalans in kg per uur.

Sulfonering.

	Dobane JN	SO ₃	Lucht	H ₂ SO ₄	sulfonzuur
reactor I in	2685	269,0	103,2	268	-
uit	1880	-	103,2	268	1074
reactor II in	1880	233	87,6	268	1074
uit	1180	-	87,6	268	2007
reactor III in	1180	161	61,8	268	2007
uit	700	-	61,8	268	2648
reactor IV in	700	143,5	55,0	268	2648
uit	268,5	-	55,0	268	3223
reactor V in	268,5	71,6	27,5	268	3223
uit	53,7	-	27,5	268	3509,4

Werkzaam?

alle uit?

Neutralisatie

	Dobane JN	Sulfonzuur	Sulfonaat	H ₂ SO ₄	NaOH(10%ige)	Na ₂ SO ₄ +H ₂ O
Neutralisator in	53,7	3509,4	-	268	6590	-
uit	53,7	-	3750	-	-	6614,4

Bleken

	Dobane JN	Sulfonaat	Na ₂ D ₄ +H ₂ O	NaClO(15%ig)	Anorganisch zout+water
bleker in	53,7	3750	6614,4	78	
uit	53,7	3750	-	-	6692,4

4. Warmtebalans uitgedrukt in Watt.

De vrijgekomen reactie warmte in de verschillende reactoren wordt voor een gedeelte gebruikt voor het opwarmen van de reactanten; de resterende hoeveelheid wordt afgevoerd met behulp van de betreffende warmtewisselaars.

Met gebruikmaking van de vermelde fysische constanten en procesomstandigheden kan de hoeveelheid warmte die nodig is voor het opwarmen van de diverse reactanten worden berekend. Opgemerkt wordt dat de temperatuur van het reactiemengsel in de reactor III en V dezelfde is als in reactor II, respectievelijk IV, zodat de voedingen van III en V niet behoeven te worden opgewarmd. De voeding SO₃/lucht met een intree-temperatuur van 70 °C geeft zelfs een weinig warmte af; deze hoeveelheid is echter te verwaarlozen.

	Toegevoerde warmte	Afgevoerde warmte
reactor I: reactiewarmte	1,57.10 ⁵	
opwarmen voeding		0,4.10 ⁵
WWI		1,17.10 ⁵
reactor II: reactiewarmte	1,36.10 ⁵	
opwarmen voeding		0,06.10 ⁵
WWII		1,30.10 ⁵
reactor III: reactiewarmte	0,94.10 ⁵	
WWIII		0,94.10 ⁵
reactor IV: reactiewarmte	0,834.10 ⁵	
opwarmen voeding		0,09.10 ⁵
WWIV		0,744.10 ⁵
reactor V: reactiewarmte	0,418.10 ⁵	
WWV		0,418.10 ⁵
neutralisator reactiewarmte	3,25.10 ⁵	
opwarmen voeding		3,22.10 ⁵
warmtewisselaar		0,03.10 ⁵

hoe gevande?

5. Voorbeeld van een berekening van een warmtewisselaar (WWII).

Af te voeren warmte = $\dot{Q}_W = 1,30 \cdot 10^5$ W.

T reactor = 50 °C.

Eenmaal circuleren van het reactiemengsel door de warmtewisselaar geeft een temperatuursdaling ΔT , die volgt uit:

$$\dot{Q}_W = \Delta T \sum (\dot{m} \cdot C_p).$$

\dot{m} = massastroom in kg/hr

C_p = soortelijke warmte in kcal/kg °C.

$\sum \dot{m} \cdot C_p$ volgt uit volgende berekening.

"Mengselcomponent"	\dot{m}	C_p	$\dot{m} \cdot C_p$
Dobane JN	1180	0,45	531
H ₂ SO ₄	268	0,34	91,1
Sulfonzuur	2007	0,5	1003,5
			$\sum \dot{m} \cdot C_p = 1625,6$

Voor ΔT volgt : $\Delta T = \frac{1,3 \cdot 10^5 \cdot 3600}{1625,6 \cdot 4190} = 68,8$ °C.

Gewenst is een temperatuursverschil $\Delta T = 5$ °C.

Er moet dan een hoeveelheid reactiemengsel worden gecirculeerd groot:

$$\frac{68,8}{5} (1180 + 268 + 2007) = 47600 \text{ kg/hr} \approx 855 \text{ l/min}$$

Voor de warmtewisselaar zijn nu de volgende temperaturen van belang:

procesvloeistof : T in = 50 °C

T uit = 45 °C

Koelwater : T¹ in = 20 °C

T¹ uit = 30 °C

$$\Delta T_1 = T \text{ uit} - T^1 \text{ in} = 25 \text{ °C} \quad \Delta T \text{ log.gem.} = 22 \text{ °C}$$

$$\Delta T_2 = T \text{ in} - T^1 \text{ uit} = 20 \text{ °C}$$

Oppervlakte van de warmtewisselaar volgt uit:

$$\dot{Q}_W = A \cdot U \cdot \Delta T \text{ log.gem.}$$

A = oppervlakte (m²)

U = warmteoverdrachtscoëfficiënt (W/m²·°C)

$$A = \frac{1,3 \cdot 10^5}{600 \cdot 22} \cdot 10 \text{ m}^2.$$

Voor pijp 25-32 is het koeloppervlak per eenheid van lengte: 0,0785 m²/m.

$$\text{Het aantal meters pijp wordt dus } \frac{A}{0,0785} = \frac{10}{0,0785} = 128 \text{ m.}$$

Stel: lengte pijp is 1,5 m. Dan zijn nodig $\frac{128}{1,5} = 84$ pijpen.

De hoeveelheid koelwater wordt berekend met de formule:

$$\dot{Q}_w = \dot{Q}_m \cdot C_p \cdot \Delta T$$

$$\dot{Q}_m = \frac{1,3 \cdot 10^5}{10 \cdot 4190} = 3,1 \text{ kg/sec.} = 11.180 \text{ l/min.}$$

Om in de pijpen een turbulente stroming te krijgen is een hoeveelheid water van 800 l/uur nodig; dit houdt in dat er $\frac{11.180}{800} = 14$ pijpen per pass nodig zijn.

In totaal zijn er 84 pijpen zodat het aantal passes $\frac{84}{14} = 6$ bedraagt.

6. Berekening van de absorptiekolom. (22)

De berekening is gebaseerd op een hoeveelheid spuigas van 310 m³/uur met een gehalte van 3% SO₃. Er wordt verondersteld dat de SO₃ absorptie in 10%ige natronloog bepaald wordt door de weerstand in de gasfase, en dat na absorptie nog 10⁻²% SO₃ over is. Is de stofoverdrachtscoëfficiënt "kg" bekend dan is het benodigde pakking oppervlak te berekenen uit:

$$\dot{Q}_{mol} = kg \cdot A \cdot P \cdot \log \cdot gem.$$

De kg-waarde wordt berekend met een vergelijking die naar analogie van de theoretische Chilton-Colburn vergelijking voor de warmte- en stofoverdracht is opgesteld en waarin de diverse exponenten door experimenten, zoals absorptie van ammoniakgas in water en in verdund zuur, zijn bepaald.

Voor een natewandkolom geldt, wanneer het te absorberen gas in zeer verdunde toestand voorkomt:

$$kg \cdot \frac{R T}{V} = \left(\frac{\eta}{\rho d} \right)^{0,5} = 0,04 \cdot \left(\frac{\rho v d}{\eta} \right)^{-0,25}$$

$\frac{\eta}{\rho d}$ is een Schmidt getal;

$\frac{\rho v d}{\eta}$ is een Reynoldsgetal.

"d" is de diameter van de z.g.n. standaardkolom ($2,53 \cdot 10^{-2}$ m), In het geval van de gepakte kolom is "V" de snelheid van het gas in een lege toren gedeeld door de "porositeit" van de pakking.

Om een juiste waarde voor "kg" te krijgen moeten we in het laatste geval de gevonden "kg", die geldt voor een natewandkolom, vermenigvuldigen met een z.g.n. pakkingfactor Rg.

De diffusiecoëfficiënt van SO₃ in lucht, nodig voor de berekening van de "kg" kan theoretisch benaderd worden:

Wsp. 3
2 cm

9

$$D = b \cdot \frac{P}{(V_{SO_3}^{1/3} + V_{lucht}^{1/3})^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{M_{SO_3}} + \frac{1}{M_{lucht}}}$$

b = 0,0166 wanneer T uitgedrukt is in °K, P in atmosferen, D in ft³/hr, V (molecuul volume) in ft³ en als M het molecuulgewicht voorsteld.

Is nu het benodigde pakkingoppervlak A bekend, dan volgt de hoogte "h" van de pakking uit:

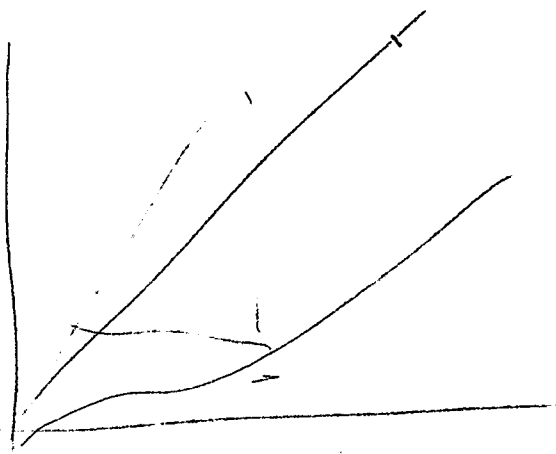
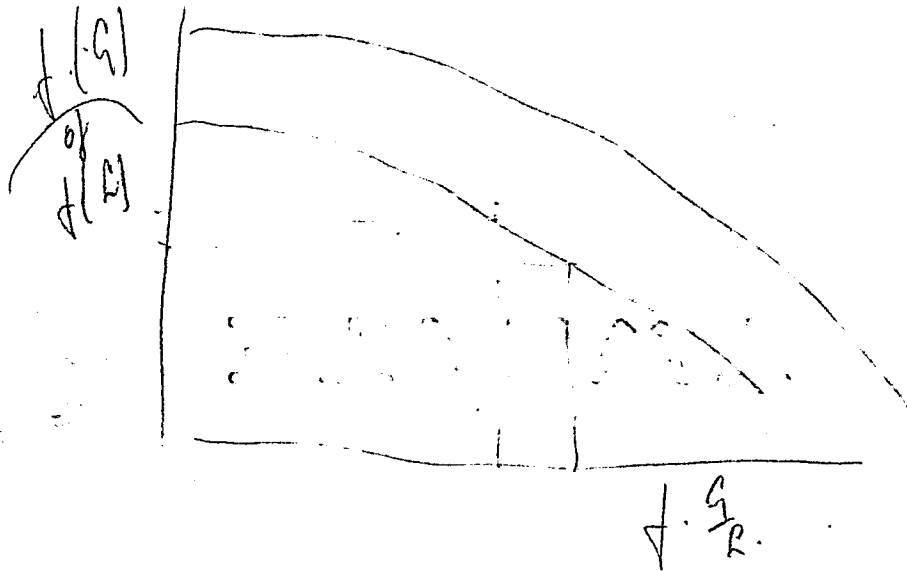
$$h = a \cdot \frac{A \cdot 4}{\pi d^2}$$

hierin is "a" het contactoppervlak per m³ pakking en "d" de diameter van de gepakte kolom.

Er is gerekend met een rendement van 50%.

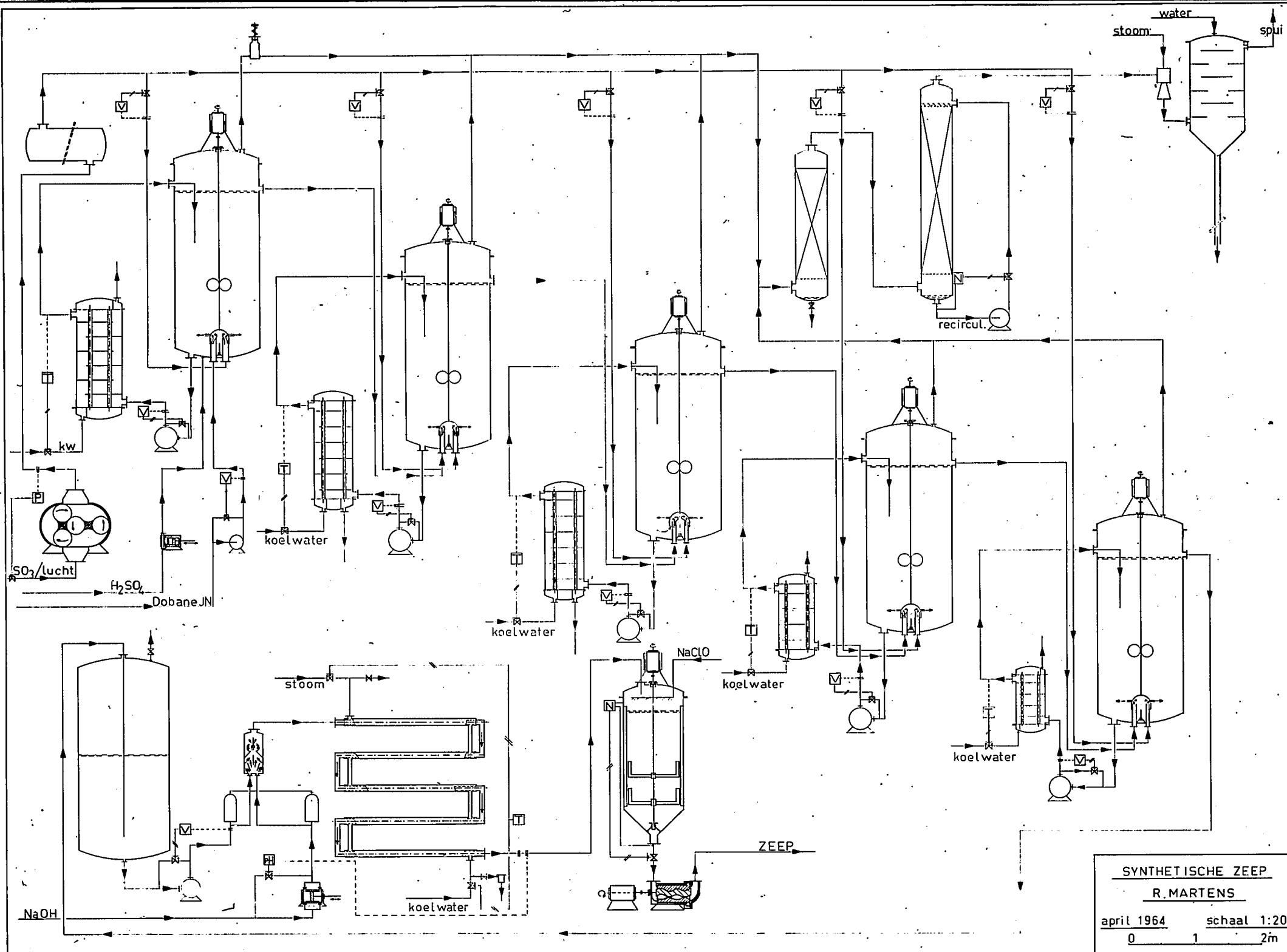
De vloeistofbelasting kan worden bepaald door de kolom op "flooding" te berekenen.

en dan?

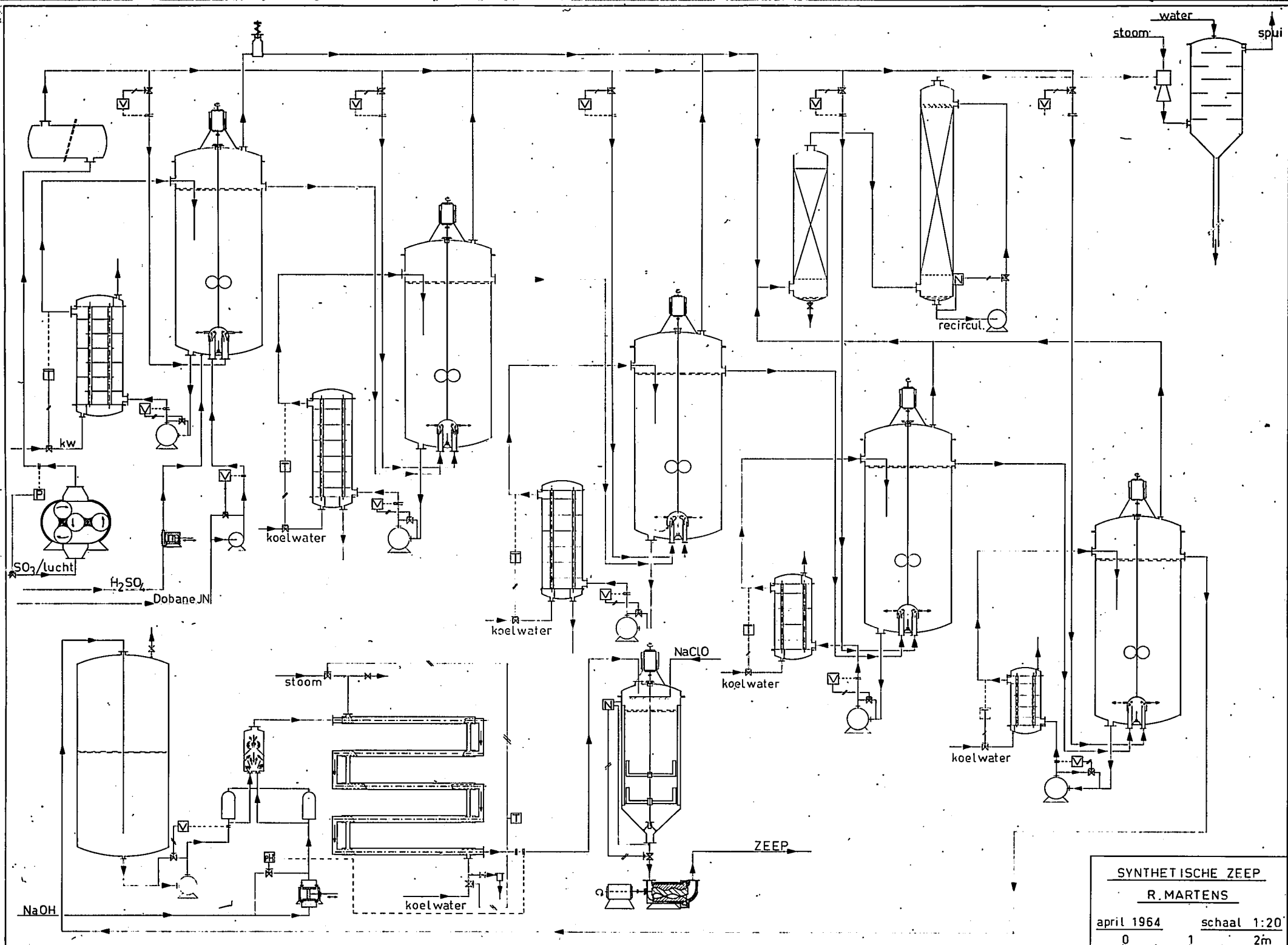


LITERATUURLIJST.

- 1 . Lohr, J.W. J. Am. Oil. Chem. Soc. 35 (1954) 532.
- 2 . Snell, F.D. Chem. Eng. News. 33 (1955) 22-24.
- 3 . The Chemical Industry Yearbook of the Organisation for Economic Cooperation and Development, (1961-1962).
- 4 . Schwartz, A.M., Perry, J.W., Berch, J., Surface active agents and detergents; Nw. York 1958, Vol. 2.
- 5 . Water pollution research 1961. Publ. by Dep. of Scientific Industrial Research, London.
- 6 . Borstlap, C., Kooyman, P.L., J. Am. Oil. Chem. Soc. 40 no. 2 (1963) blz. 78.
- 7 . Oronite Chemical Co., Alkane Technical Bulletin pp. 4ff. 1950.
- 8 . Snell, F.D., Allen, L.H. Jr., and Sandler, R.A. World Petr. Congress; Proc. 3rd Congress. Hague 1951 Section 5, p. 109-11. 118.
- 9 . Woodbridge, J.E., J. Am. Oil. Soc. 35 (1958) 528.
- 10 . Gilbert, E.E.; Veldhuis, B.; Carlson, E.J.; Giolito, J.L. Ind. Eng. Chem. 45 2 (1953) 2065.
- 11 . Duecker, W.W.; West, J.R.; Manufacture of sulfuric acid. Nw. York 1959, p. 398, 410
- 12 . Davidsohn, A.; Soap. Chem. Spec. 36 march (1960) 215, 219.
- 13 . Groggins, P.H.; Unit Processes in Organic Synthesis. 5th ed. 1958, p. 303.
- 14 . Gerhart, K.R.; Popovac, D.O.; J. Am. Oil. Chem. Soc. 35 (1954) 200-203
- 15 . Gilbert, E.E.; Veldhuis, B.; Ind. Eng. Chem. 49 1. (1957) 31.
- 16 . Gilbert, E.E.; Jones, E.P.; 49 2. (1957) 1554. Ind. Eng. Chem.
- 17 . Symposium, Ind. Eng. Chem. 46 (1954) 1913-47.
- 18 . Mc. Cutcheon, J.W.; Soap. Chem. Spec. 32 5. ((1956) 111, 113.
- 19 . Carlson, E.G.; Flint, G.; Gilbert, E.E.; Nychka, H.R.; Ind. Eng. Chem. 50 1. (1958) 276.
- 20 . Lindner, K.; Textilhilfsmittel und Waschrohstoffe Wissenschaftliche Verlags Gesellschaft. Stuttgart 1954.
- 21 . Knagss, E.A.; Nusbaum, M. Soap and Chem. Spec. 38 (june 1962) p 165.
- 22 . Norman, W.S. Absorption, distillation and Cooling towers University Press Aberdeen 1961 p. 5; 207 e.v.
- 23 . Ind. Eng. Chem. 46 2 (1954) 1930. *Symp.*



SYNTHETISCHE ZEEP
 R. MARTENS
 april 1964 schaal 1:20
 0 1 2m



SYNTHETISCHE ZEEP
 R. MARTENS
 april 1964 schaal 1:20
 0 1 2m