

21

# Laboratorium voor Chemische Technologie

Verslag behorende  
bij het processchema  
van

H. J. CIJFFER

onderwerp:

BEREIDING VAN BENZEEN DOOR KATALYTISCHE

HYDRODEALKYLATIE VAN TOLUEEN.

adres: PRINS MAURITSSTRAAT 40  
DELFT.

datum:  
4 OCTOBER  
1962.



H.J.Cijfer

Prins Mauritsstraat 40

Delft

September 1962.

Bereiding van benzeen door katalytische  
hydrodealkylatie van toluen.

## Inleiding.

1.

Naast de formidabele groei van het aardolieverbruik, de behoefte aan energie en het aantal verkeersongelukken in de laatste decennia is zeker niet minder spectaculair toegenomen de behoefte aan en de consumptie van benzeen. In tabel 1 (lit. 1) zijn opgenomen de productiecijfers van de voornaamste landen en Nederland. ( In duizenden tonnen per jaar ):

| Tabel 1                        |      |      |                  |       |       |
|--------------------------------|------|------|------------------|-------|-------|
|                                | 1929 | 1951 | 1953             | 1957  | 1960  |
| USA                            | 195  | 902  | 825              | 1.325 | 1.750 |
| Engeland ( geen motorbenzeen ) | 163  | 203  | 490 <sup>±</sup> |       |       |
| Duitsland                      | 317  | 350  | 430              |       |       |
| Frankrijk                      | 89   | 82   | 85               |       |       |
| Nederland                      | 22   | 35   | 40               |       |       |
| ± motorbenzeen.                |      |      |                  |       |       |

Aanvankelijk werd het grootste gedeelte van de benzeenproductie verwerkt tot motorbrandstof, o.a. voor vliegtuigen, bijv. in de USA ( in duizenden tonnen per jaar ) en in Engeland. 1955:300 1953:234  
1960:1200 1975:2000 (geschat)

Ook in Duitsland werd 60% van het benzeen in motoren verbruikt.

De kwaliteit van het gebruikte benzeen kan ruwweg in twee categorieën verdeeld worden, nl. het z.g. "motorgrade"(onzuiver) en "industrialgrade"(naar opklimmen de zuiverheid industrialgrade 90%, idem 90%, nitrationgrade en tenslotte thiopheenvrije, chemisch zeer zuivere benzeen).

Mede door de stijgende eisen, door de huidige motoren gesteld en het steeds toenemende benzeenverbruik voor de chemische industrie stijgt het aandeel van de meer zuivere kwaliteiten: het percentage "motorgrade" daalde bijv. in de Ver. Staten van 74% in 1939 tot 17% in 1945 (lit.2). Het is te verwachten dat deze tendens ook in Europa door zal zetten.

Parallel hiermede vindt er een verschuiving plaats van de steenkoolindustrie als voornaamste benzeenbron naar de aardolieindustrie. Niet allen is benzeen uit aardolie zuiverder (meestal ontzwaveld, dus thiopheenvrij), maar ook is de slechts langzaam in omvang toenemende steenkoolproductie niet meer in staat aan de benzeenvraag te voldoen.

In de Ver. Staten wordt reeds lang meer dan 75% van het benzeen door extractieve destillatie (met glycol Ø uit lichte aardoliefracties verkregen.

In Europa, dat traditioneel sterker aan de kolenindustrie gebonden is, ligt de situatie nu nog anders. Duitsland, bakermat en bastion van de op steenkool gebaseerde chemische industrie, produceerde in 1954 435000 ton benzeen, doch moest daarnaast 132000 ton invoeren.

Frankrijk voerde in de vijftiger jaren 2000-6000 ton/jaar benzeen in uit de Soviet Unie; een toestand die na het ontdekken en exploiteren van grote olie-reserves in de Sahara waarschijnlijk wel zal veranderen.

Zelfs Nederland voerde in 1954 4000 ton benzeen in uit Rusland, ofschoon het de laatste jaren al in staat is ongeveer 20000 ton/jaar uit te voeren.

De productie uit steenkool is begrensd tot ongeveer 0,6 gew.%, dwz. dat bijv. de Staatsmijnen in 1960 slechts 25000 ton benzeen konden produceren uit 3.10<sup>6</sup> ton steenkool. (lit.4)

Daartegenover staat dat bv. een Midden Oosten olie naast 5-II% tolueen ongeveer 6-II% winbare benzeen bevat.

Het is geen stoute fantasie om te verwachten, dat ook in Europa het percentage

USSR  
→  
prijzen  
dunne

uit aardolie geproduceerde benzeen zal toenemen, vooral uit de platforming fracties. (thiopheenvrij; in de Ver. Staten ruim 40% van het totaal) Via het proces van de extractieve destillatie ontstaat naast benzeen ook een grote tolueen productie. In de Ver. Staten steeg de tolueenopbrengst van 250000 ton in 1950 tot 2000 000 ton in 1960. Hoewel het tolueenverbruik; voornamelijk in luchtvaartbenzine en springstoffen; ook sterk stijgt, is er toch een overproductie, waardoor de prijs lager ligt dan de benzeenprijs, nl. f295,-/ton tegenover een benzèenprijs van f450,-/ton. Het is dus niet verwonderlijk dat er een sterke tendens bestaat, om benzeen te maken uit tolueen. (zie volgende hoofdstuk)

Tenslotte geeft tabel 2 een overzicht van de chemische toepassingen van benzeen in de Ver. Staten in 1955. Van de totale productie van 1166.10<sup>3</sup> ton werd 865000 ton verbruikt voor chemische doeleinden. (lit.1 en 4)

| Tabel 2              | 1955             | 1961             |
|----------------------|------------------|------------------|
| Product              | ton/jaar benzeen | ton/jaar benzeen |
| Styreen              | 320000           | 750000           |
| Phenol               | 180000           | 330000           |
| Synth.wasmiddel      | 80000            | 110000           |
| Aniline              | 30000            | 39000            |
| Chloorbenzeen        | 145000           | 39000            |
| D.D.T.               | 27000            | 52000            |
| Moleinez.+anhydride  | 20000            | 58000            |
| Benzeen hexachloride | 16000            | 6500             |
| Export               | 6500             | 160000           |
| Diversen             | 130000           | 80000            |
|                      | 864500           | 1626.500         |

Vooral de laatste kolom werpt nogmaals een schril licht op het explosief toenemende benzeenverbruik.

### Processen

1. Het oudste proces is dus de winning van benzeen uit de z.g. steenkoolteer, dat ontstaat als bijproduct van de cokesbereiding. Per ton steenkool ontstaat (lit.3) naast 600-700Kg cokes, 125-175Kg gas, 30-45Kg teer, 10-15Kg (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> nog 10-15Kg z.g. lichte olie, welke 65% benzeen, 14% tolueen en 12% xylenen bevat. De door destillatie verkregen benzeenfractie wordt van polymeriseerbare stoffen gezuiverd door een waterstofbehandeling bij 40 atm. en 150-300° C m.b.v. een Ni-Mg-Zn-katalysator. Aldus wordt in Duitsland nog + 1/2 miljoen ton/jaar benzeen gewonnen.
2. Het vooral in de Ver. Staten overheersende proces is tegenwoordig dus de extractieve destillatie van lichte oliefracties mbv. glycol ter bereiding van benzeen en tolueen. Ofschoon de verwerking van ruwe olie nog steeds in stijgende lijn gaat, is de toename gering ivg. tot de stijgende behoefte aan benzeen. De raffinaderijautoriteiten hebben de laatste jaren vooral in de Ver. Staten steeds luider geprotesteerd tegen het onttrekken van een steeds hoger percentage benzeen aan hun steeds moeilijker te verkopen autobenzine. Zo ontstond de behoefte om tolueen tot benzeen te gaan verwerken; een proces dat bovendien aantrekkelijk werd door de dalende tolueenprijs.
3. De laatste jaren is het zoeken naar dealkylatieprocessen van tolueen dan ook fors ter hand genomen. Onderzoekingen zijn verricht naar de thermische dealkylatie, thermische dealkylatie onder waterstofdruk en katalytische dealkylatie onder waterstofdruk van tolueen, xylenen en methylnaftaleen.

Het resultaat is geweest dat de eerste methode is verworpen en dat voor tolueen een steeds groeiend aantal installaties, werkend volgens de tweede methode, de laatste jaren in de Ver. Staten geïnstalleerd werd.

De conversie van xylenen wordt nog oneconomisch geacht, doch de productie van naftaleen volgens de tweede en derde methode is in volle gang. De katalytische hydro-dealkylatie van tolueen, hoewel veel belovend, verkeerd nog in beginstadium.

Lit. 5 bevat een overzicht van de toegepaste processen, vnm1. thermische hydro-dealkylatie in de Ver. Staten. De hoeveelheden volgens het thermische proces bedragen nog slechts enkele tienduizenden tonnen per jaar, de katalytische processen verkeren nog vrijwel alle in het proeffabriek stadium.

| Proces         | Maatschappij           | Methode     | Product               |
|----------------|------------------------|-------------|-----------------------|
| THD.           | Gulf Oil Corp.         | thermisch   | naftaleen en benzeen. |
|                | Sun Oil Co.            | ,,          | ,, ,,                 |
| HDA.           | Atlantic Refining Co.  | ,,          | ,, ,,                 |
| Unidak         | Union Oil. of Calif.   | katalytisch | ,, ,,                 |
| Detol          | Houdry Process Corp.   | ,,          | ,, ,,                 |
|                | Standard Oil (Indiana) | thermisch   | ,, ,,                 |
| Hydeal         | UOP                    | katalytisch | ,, ,,                 |
| Bextol (lit.6) | Shell Oil Co.          | ,,          | benzeen in ontw.      |

Een vergelijking van de drie dealkylatie methodes geeft tabel 3 (lit.7)

| Tabel 3.                    | Thermische dealkylatie |                    | Katalytische dealkylatie |
|-----------------------------|------------------------|--------------------|--------------------------|
|                             | Zonder H <sub>2</sub>  | met H <sub>2</sub> | met H <sub>2</sub>       |
| Reactietemp.                | Ca 800° C              | Ca 800° C          | Ca 600° C.               |
| Mol.verh. H <sub>2</sub> /T | -                      | Ca 4               | Ca 2                     |
| Conversie                   | -                      | laag (20%)         | hoog (50%)               |
| Benzeenrendement            | laag                   | goed               | uitstekend.              |
| - dT/dt                     | k.T                    | kTV H <sub>2</sub> | k.t. H <sub>2</sub> .    |
| Activ.en.K cal/mol.         | 80-90                  | 56                 | 15                       |

Het is te verwachten dat de katal.dealkylering op den duur sneller zal groeien dan de thermische. Overigens is een thermisch proces in ontwikkeling, dat gebruik maakt van alle mogelijke onzuivere grondstoffen. Dit proces is flexibel, doch niet selectief. (lit.8)

#### Keuze van het proces en beschrijving.

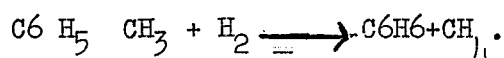
Uit het voorgaande conclusies trekkend, zal het weinig verbazing wekken dat het katalytische proces gekozen werd.

Aangezien van het Bextol proces (proeffabriek stadium) de meeste gegevens bekend zijn, en dit proces een selectiviteit heeft van 97%, werd dit proces als basis gekozen. (lit.6)

Volgens dit proces wordt tolueen met H<sub>2</sub> onder een druk van 50 atm. in een reactor geleid, waarin zich een gepakt bed bevindt van de bekende ontzwavelings-katalysator Co/MoO<sub>3</sub> op Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Men laat een adiobatische temperatuurstijging toe van 550-650°C, de molverhouding H<sub>2</sub>/Tolueen is 2-2-4.

De volgende reactie vindt plaats:

De volgende reactie vindt plaats:

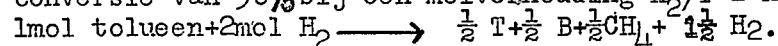


De gasvormige producten worden gerecirculeerd na zuivering,  $H_2$  (volgens plan afkomstig uit het platforming proces) wordt gesuppleerd.

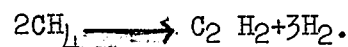
Voor de gaszuivering wordt op ingenieuze wijze gebruik gemaakt van het merkwaardige oplosbaarheids gedrag van  $H_2$  in koolwaterstoffen. Op dezelfde wijze als bij het Shell Trickle proces volgt op de reactor na koeling een hoge druk afscheider. Bij de betrekkelijk lage temp. van de afscheider (40°C) lost  $H_2$  slecht op,  $CH_4$  en andere gasvormige producten aanzienlijk beter. Er scheidt zich dus een  $H_2$ -rijk circulatiegas af; de vloeistof wordt in een volgende lage druk afscheider gescheiden van een methaanrijk gas.

Toch zouden de verontreinigingen in het recirculatiegas tot een ontoelaatbare hoogte stijgen, indien men geen "wasolie" uit de lage druk afscheider laat recirculeren tot voor de hoge druk afscheider. De uitwassende werking van de vloeistof-producten wordt aldus versterkt. Een berekening (lit.7) leert dat een verhouding wasolie/vloeibare reactie producten groter dan 2 niet meer zinvol is.

Indien de reactie stoechiometrisch zou verlopen zou na een doorgang en een conversie van 50% bij een molverhouding  $H_2/T=2$  het volgende gas ontstaan;



Nu wordt in lit.9 een proces voorgesteld, dat een revolutionaire verbetering belooft te worden van het Wulff proces ter bereiding van acetyleen. Hierbij wordt een mengsel van  $H_2$  en methaan (of een mengsel van  $C_1-C_3$ ) in een molverhouding  $H_2/C_1$  van 3/4 op 1 bij 1500° K gekraakt tot  $C_2H_2$  met conversies van 70% en grote selectiviteit. Dit proces kan nog verbeterd worden door het gebruikte waterstof met stoom te verdunnen. Als product wordt naast acetyleen een grote hoeveelheid  $H_2$  teruggevormd;



Aangezien de acetyleen consumptie ook steeds stijgt (in Europa in 1960 700 000 ton, waarvan 400 000 ton door kraken van aardgas) zal een poging gedaan worden een schema te ontwerpen, waardoor een "gemodificeerd" Bextol proces met een acetyleen-fabriek volgens bovengenoemd "Japans" proces geïntegreerd kan worden.

Als voornaamste afwijking van het Bextol proces wordt voorgesteld om  $H_2$  en tolueen slechts eenmaal door de reactor te laten gaan en het gasvormige product uit de hoge druk afscheider nu niet te recirculeren, doch direct naar de acetyleen fabriek te sturen. De waterstof productie van de acetyleen fabriek overtreft, zoals een grove benadering leert, de  $H_2$  consumptie van de benzeen fabriek.

Beoogde voordelen van deze werkwijze zijn:

1. Onafhankelijkheid van een goedkope waterstof bron, zodat integratie in een kolen-industrie (die immers ook tolueen produceert) mogelijk wordt. De kolenindustrie in Europa kan momenteel zeker stimulansen gebruiken.
2. De omslachtige gaszuivering (de zg. "Waschölanlage") kan geheel vervallen, evenals de lage druk afscheider. (zie later)
3. Het in de reactor gebruikte waterstof is toch aanzienlijk zuiverder dan bij het Bextol proces, d.w.z. de conversie is hoger.
4. De werkwijze levert een direct te gebruiken en goedkope grondstof voor een verbeterd acetyleen proces, dat daardoor goedkoper wordt.
5. Dit gas komt onder druk ter beschikking (ongeveer 60 atm.)
6. Integratie levert een eenheid, die slechts één grondstof (nl. tolueen i.p.v. tolueen + waterstof) gebruikt en twee kostendragers (nl. benzeen en acetyleen i.p.v. alleen benzeen) levert.

Gedacht wordt aan een gezamenlijke eenheid, geëxploiteerd door de EGKS (tolueen van alle Europese kolenmijnen) of integratie in een grote raffinaderij. Zie verder fabrieksschema J.W.C. Adamse (acetyleen volgens "Japans proces").

### Het "gemodificeerd" Bextol proces.

De reactiegegevens zijn ontleend aan lit. 6. Uit één ton tolueen (voortaan T) ontstaat hierbij 0,41231 ton benzeen (voortaan B) per doorgang. Bij een voeding van 5 kg T/sec. en een continue werktijd van 8250 uur per jaar is de productie 8250.3600.5.0,41231.10<sup>-3</sup> ≈ 61250 tb/j.

Als product ontstaat dan 124,2 g (62,1 mol) H<sub>2</sub>/sec en 497,6 g (31,1 mol) C<sub>1</sub> aeq/sec. (mol verhouding 2:1)

Bij een conversie van 70% in de acetyleen fabriek levert dan ≈ 350 g acetyleen/sec. + 300 g H<sub>2</sub>/sec, terwijl het verbruik van de tolueen conversie ongeveer 200 g H<sub>2</sub>/sec. is. Vooral bij verdunning van het synthesegas voor de acetyleenfabriek met stoom ontstaat dus nog een behoorlijke hoeveelheid (ongeveer 300 t/j) goedkope H<sub>2</sub>. De acetyleenproductie bedraagt ongeveer: 10000 ton C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/jaar.

Voor de stofbalans werd gebruik gemaakt van de aan lit. 6 ontleende tabel 4.

Tabel 4.

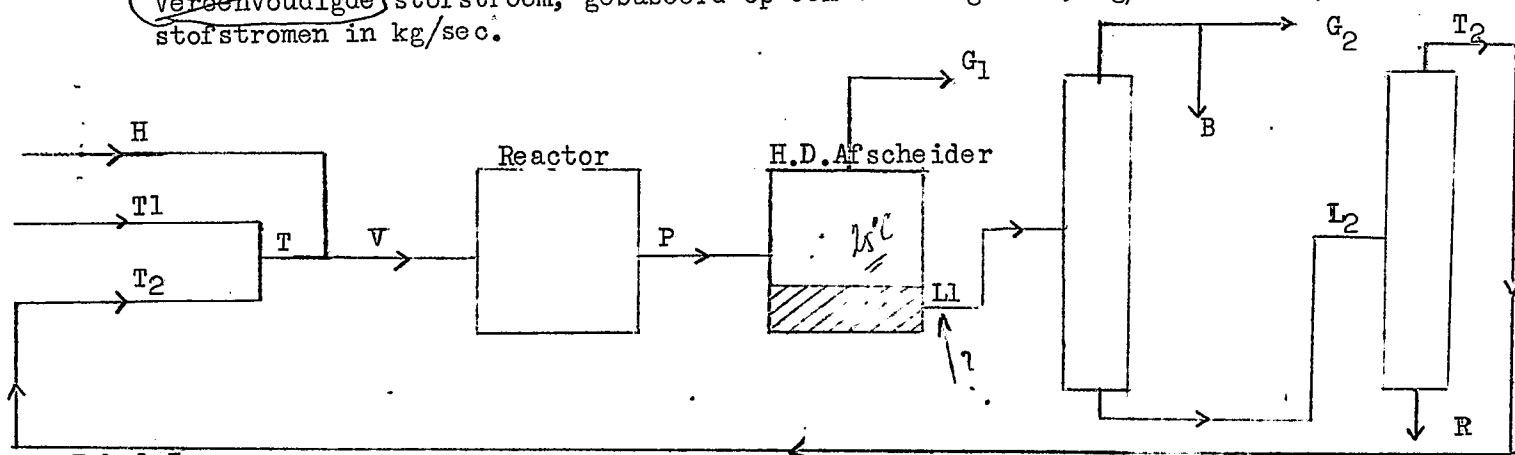
| Voeding.<br>(gew.% betrokken op T) |        | Product. |
|------------------------------------|--------|----------|
| H <sub>2</sub>                     | 2,4    | 1,0      |
| Benzeen                            | 0,35   | 41,55    |
| Hogere aromaten                    | 0,15   | 0,85     |
| Tolueen                            | 100,00 | 49,8     |
| methaan                            |        | 8,6      |
| C <sub>2</sub> +KW(2,5 C at/mol)   |        | 1,1      |
|                                    | 102,9  | 102,9    |

Opm.1) Volgens lit. 6 moet, om de C afzetting op de katalysator te onderdrukken, de partiële spanning van de waterstof steeds groter dan 20 atm zijn. Gekozen werd een partiële druk van 25 atm. De koolafzetting is dan < 0,01%, en de fabriek kan dan zonder bezwaar minstens een jaar draaien. (lezing van Dr Penning, Kon. Shell laboratorium voor het TG, 1961).

Opm.2) De genoemde zware aromaten bestaen voor ongeveer 90% uit bifenylen, de rest heeft in ieder geval een hoger kookpunt. (Fluoreen, pyreen etc.) De gehele groep wordt verder aangeduid als R en beschouwd als befenyl.

Massa balans.

Vereenvoudigde stofstroom, gebaseerd op een voeding van 5 kg/sec toluen/sec.  
stofstromen in kg/sec.



Tabel 5

| Voeding kg/sec.               | Reactieproduct                 | H.D. Afscheider              | 1 <sup>e</sup> (benzeen) kolom         | 2 <sup>e</sup> (tolueen) kolom |
|-------------------------------|--------------------------------|------------------------------|----------------------------------------|--------------------------------|
| T <sub>1</sub> (mol)          | P (mol)                        | L <sub>1</sub> (mol)         | B (mol)                                | T <sub>2</sub> (mol)           |
| 2,5213 T                      | 2,0780 B (26,61)               | 2,0780 B                     | 2,05125 B (26,27)                      | 2,4787 T (26,90)               |
| 0,0093 B                      | 2,4900 T (27,06)               | 2,4900 T                     | 0,0103 OT (0,11)                       | 0,0087 B (0,11)                |
| 0,0042 R                      | 0,0429 R (0,28)                | 0,0429 R                     | Opgelost (80°C)                        | 0,0037 R (0,025)               |
| 2,5348                        | 0,1250 H (62,50)               | 0,00085 H                    | 0,00002 H                              | 2,4911                         |
|                               | 0,46465 C <sub>1</sub> (29,05) | 0,01495 C <sub>1</sub>       | 0,00045 C <sub>1</sub>                 |                                |
|                               | 0,0550 C <sub>2</sub> (1,50)   | 0,0094 C <sub>2</sub>        | 0,00018 C <sub>2</sub>                 |                                |
|                               | 5,25555 (147,0)                | 4,63610                      | 206220                                 |                                |
| T <sub>2</sub>                | Druk 62,5 P = 0,425 P          | G <sub>1</sub>               | G <sub>2</sub> (naar acetyleen fabri.) | R                              |
| 2,4787 T                      | P <sub>H2</sub> = 117,0        | 0,12415 H (62,1)             | 0,8% B verlies (lit. 6)                | 0,0392 R (0,25)                |
| 0,0087 B                      | P <sub>H2</sub> = 25 atm.      | 0,4497 C <sub>1</sub> (28,1) | 0,01805 B (0,23)                       | 0,0010 T (0,01)                |
| 0,0037 R                      |                                | 0,0456 C <sub>2</sub> (1,2)  | 0,00083 H (0,42)                       | 0,0402                         |
| 2,4911                        |                                | 0,61945 (91,4)               | 0,01450 C <sub>1</sub> (0,91)          |                                |
|                               |                                |                              | 0,00972 C <sub>2</sub> (0,25)          |                                |
| T                             | P = 58,8 atm.                  |                              | 0,04260 (1,81)                         |                                |
| 5,0000 T (54,20)              | P <sub>B</sub> = 10,64         |                              |                                        |                                |
| 0,0180 B (0,23)               | P <sub>T</sub> = 10,80         |                              |                                        |                                |
| 0,0079 R (0,05)               | P <sub>R</sub> = 0,11          |                              |                                        |                                |
| 5,0259 (54,48)                | P <sub>H2</sub> = 25,00        |                              |                                        |                                |
|                               | P <sub>C1</sub> = 11,62        |                              |                                        |                                |
|                               | P <sub>C2</sub> = 0,60         |                              |                                        |                                |
|                               | 58,77                          |                              |                                        |                                |
| H                             |                                |                              |                                        |                                |
| 0,1950 H <sub>2</sub> (97,5)  |                                |                              |                                        |                                |
| 0,03465 C <sub>1</sub> (2,16) |                                |                              |                                        |                                |
| 0,22965 (99,66)               |                                |                              |                                        |                                |
| Voeding                       |                                |                              |                                        |                                |
| 5,25555 (154,14)              |                                |                              |                                        |                                |
|                               |                                | 5,25555                      |                                        |                                |

Opm: 1) De oplosbaarheden werden berekend mbv. de gegevens in lit. 10.

2) De H<sub>2</sub> samenstelling is afkomstig van Adamse: 97,3% H<sub>2</sub>  
2,7% C<sub>1</sub>

Er is  
omwisseling?  
vrijke ads  
in v.  
toluene

Enthalpiebalans en temperaturen.

Als enthalpiebasis wordt gekozen 25°C.  
 Warmtestromen zijn bedoeld in K cal/sec of KW.  
 Calorische gegevens zijn ontleend aan lit. 11 en 12.  
 Soortelijke warmten (lit. 11):

$$C_p(L) T = \frac{0,3762 + 0,2038}{217} t + \frac{C_p H_2 = 3,37 + 0,055}{100} t.$$

$$C_p(L) B = \frac{0,3872 + 0,2828}{300} t + \frac{C_p C_1 = 0,5204 + 0,078}{100} t.$$

Daar gewerkt wordt bij een druk (59 atm) die hoger ligt dan de kritische drukken van B en T speelt het proces zich dus af in de fluïde fase, orthodoxe verdamping treedt niet op, evenmin als er een aparte verdamper nodig is.  
 Voor B en T worden de geëxtrapoleerde S.W. van de vloeistoffase gebruikt. In langere temp. trajecten werd gewerkt met gemiddelde soort. warmten.

Vb: berekening gemm. SW tijdens reactie:

$C_p$  500° C voorreactie:

|   |          |       |        |
|---|----------|-------|--------|
| T | 5,0259.  | 0,846 | = 4,25 |
| H | 0,1950.  | 3,65  | = 0,71 |
| C | 0,03465. | 0,914 | = 0,03 |
| 1 |          |       |        |
|   |          |       | 4,99   |

$C_p$  630° na reactie:

|                |          |        |         |
|----------------|----------|--------|---------|
| T              | 2,49.    | 0,9387 | = 2336  |
| B              | 2,078.   | 0,9528 | = 1,980 |
| H              | 0,1250.  | 3,304  | = 0,413 |
| C <sub>1</sub> | 0,51965. | 0,9826 | = 0,511 |
|                |          |        | 5,24    |

Gemiddeld SW tijdens reactie: 5,12 K cal/°C. gehele mengsel/sec.

Voor de reactiewarmte berekening werd gebruik gemaakt van de  $\Delta H_f$ 's bij 575° C:  
 T : 6,273 K cal/mol. Na omrekening van  $C_2$  in  $C_1$  aeq. (vermenigvuldigen met 2,5)  
 B : 5,407 „ „ wordt de bruto reactie (per sec):  
 C<sub>1</sub>: -20,909 „ „ 27,17 mol T → 26,38 mol B + 30,64 mol C<sub>1</sub>  
 $(\Delta H)_r = 26,38 \cdot 5,407 - 30,64 \cdot 20,909 - 27,17 \cdot 6,273 = 667$  K cal.

De opgenomen warmten in de reboilers E8 en E10 werden verkregen door balansen op te stellen over de gehele kolumnen.

In tabel 6 zijn alle warmtestromen opgenomen.

Het fornuis levert  $\frac{1580}{8857} \cdot 100\% \approx 18\%$  van de nodige toe te voeren warmte. *aan de verdrijv. reactor*

Alhoewel deze warmte ook geleverd zou kunnen worden door P, zodat het fornuis <sup>dan</sup> alleen als startfornuis dienst zou hoeven te doen, wordt hij gehandhaafd om het proces bestuurbaar te houden. Het uit de hand lopen van de temperatuur elders kan hier gecorrigeerd worden door een regelbare oliebrander.

Tabel 6

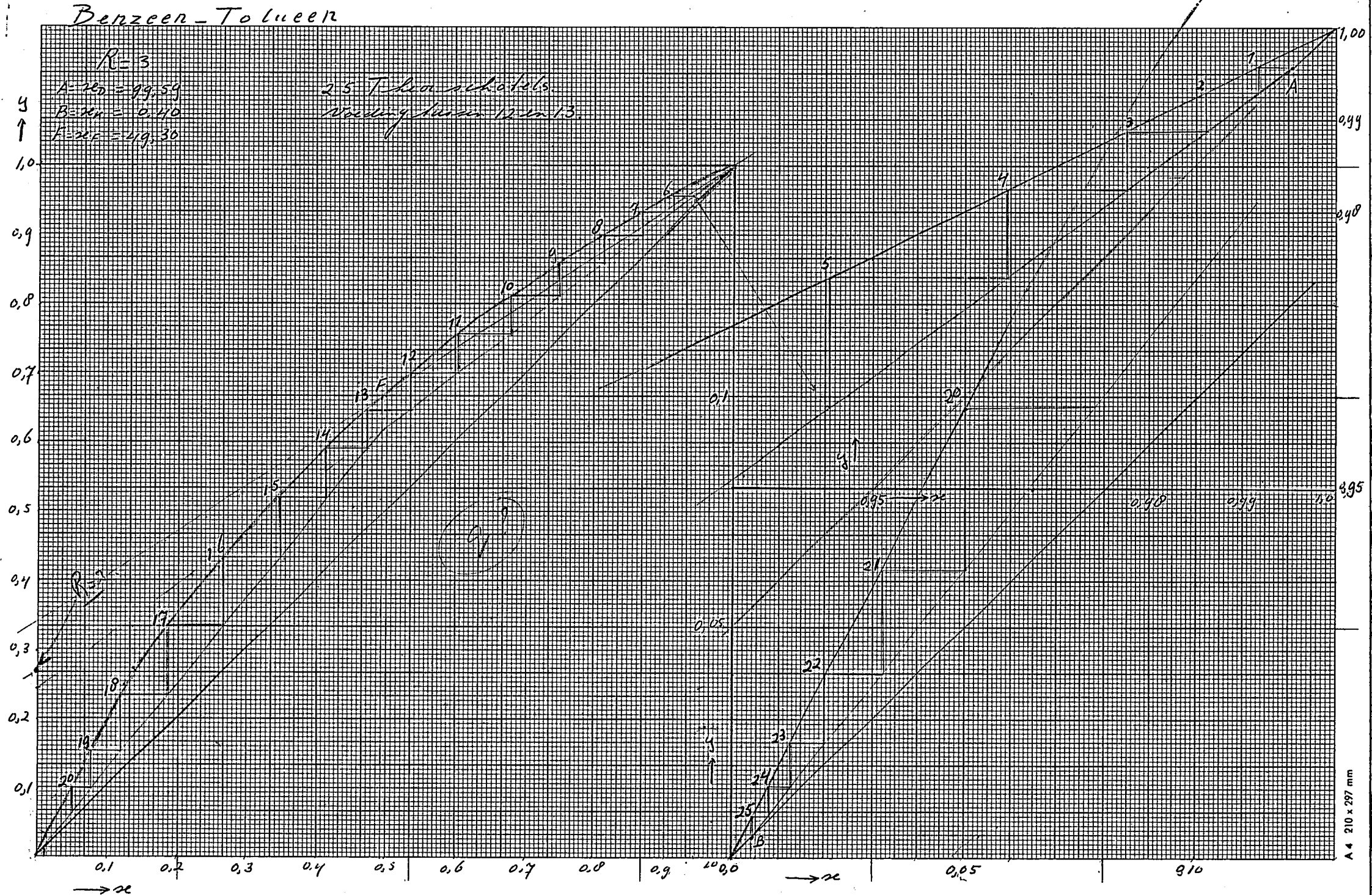
| Apparaat of massa                                                                                         | koeling of opwarming                                             | van                                                               | door                         | t begin                        | t eind                                | K cal/s                             | KW                                |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------|
| Voeding                                                                                                   | enthalpie inhoud<br>" "<br>" "                                   | H<br>T <sub>1</sub><br>T <sub>2</sub>                             | Compr:                       | 91° C<br>25°<br>110°           | V 55,8°                               | 21,6<br>89,7                        | 90,5<br>376                       |
| E <sub>1</sub> (voorw.)                                                                                   | Opwarmen<br>Enthalpie inhoud<br>Afkoelen                         | V<br>V<br>P                                                       | P<br><br>V                   | 55,8°<br><br>630°              | 450°<br>450°<br>249°                  | +2110<br>2199,7<br>-2110            | +8857<br>9233<br>-8857            |
| E <sub>2</sub><br>fornuis                                                                                 | Opwarmen<br>Enthalpie inhoud                                     | V<br>V                                                            | olie -<br>vlam               | 450°                           | 500°<br>500°                          | +377<br>2576,7                      | +1580<br>10713                    |
| E <sub>3</sub><br>Reactor<br>Na E <sub>1</sub>                                                            | Opwarmen<br>Enthalpie inhoud<br>Afkoelen<br>Enthalpie inhoud     | V<br>V<br>P<br>P                                                  | react.<br><br>V              | 500°<br><br>630°               | 630°<br>630°<br>249°<br>249°          | +667<br>3243,7<br>-2110<br>1133,7   | +2594<br>13307<br>-8857<br>4450   |
| E <sub>4</sub><br>Koeler                                                                                  | Afkoelen<br>Enthalpie inhoud                                     | P<br>P                                                            | water                        | 249°                           | 25°<br>25°                            | -1133,7<br>0                        | -4450<br>0                        |
| H.D. Afscheider                                                                                           |                                                                  |                                                                   |                              |                                |                                       |                                     |                                   |
| E <sub>5</sub> voorwarmer<br>E <sub>6</sub> condensor<br>E <sub>7</sub> koeler<br>E <sub>8</sub> reboiler | Opwarmen<br>Afkoelen<br>Afkoelen<br>Opwarmen<br>Enthalpie inhoud | L <sub>1</sub><br>B(R=3)<br>B<br>L <sub>2</sub><br>L <sub>2</sub> | Stoom<br>Water<br>"<br>Stoom | 25°<br>80,1°<br>80,1°<br>80,1° | 92,4°<br>80,1°<br>25°<br>110°<br>110° | 133,1<br>842<br>49,6<br>849,5<br>91 | 557<br>3536<br>208<br>3569<br>382 |
| E <sub>9</sub> condensor<br>E <sub>10</sub> reboiler                                                      | Afkoelen<br>Opwarmen<br>Enthalpie inhoud<br>" "                  | T <sub>2</sub> (R=3)<br>R<br><br>R<br>T <sub>2</sub>              | Water<br>Down-<br>therm A    | 110°<br>110°                   | 110°<br>255°<br>255°<br>110°          | 930<br>932,4<br>3,7<br>89,7         | 3900<br>3909,4<br>15,4<br>376     |

## Benzene-Toluene

$$R=3$$
$$A = 2\alpha_D = 99,59$$
$$B = x_k = 0,40$$
$$F = 20 F = 49,30$$

25 Theoremschätz.

Voeding tussen 12 en 13.



A4 210 x 297 mm

Berekening destillatie kolommen.1<sup>e</sup> Kolom: benzeenkolom.

Bij de berekening werd  $G_2$  verwaarloosd ( 1,8 mol tov. 53 mol ).

Eveneens werd de kleine hoeveelheid R als T beschouwd, zodat dus een normale benzeen tolueen kolom overbleef.

Aan het benzeen werd een eis van 99,6 gew% zuiverheid gesteld ( zeer zuiver ).

$$\text{dus } F \begin{cases} 2,0780 \text{ B} = 26,61 \text{ mol} = 49,3 \text{ mol\%} \\ 2,5329 \text{ T} = 27,34 \text{ ,,} = 50,7 \text{ ,,} \end{cases}$$

$$D \begin{cases} 26,50 \text{ mol B} = 99,59 \text{ mol\%} \\ 0,11 \text{ ,, T} = 0,41 \text{ ,,} \end{cases}$$

$$K \begin{cases} 27,33 \text{ mol T} = 99,60 \text{ mol\%} \\ 0,11 \text{ ,, B} = 0,40 \text{ ,,} \end{cases}$$

Het stelsel werd als ideaal beschouwd ; over het gehele gebied werd een gemiddelde relatieve vluchtigheid  $\alpha$  berekend uit (lit.13).

$$\log P_B = \frac{6,89745 - 1206,350}{T + 220,237} \quad \alpha_{\text{gemm.}} = 2,05.$$

$$\log P_T = \frac{6,95334 - 1343,943}{T + 219,377}$$

$$\text{Mbv. de vgl. } y = \frac{\alpha X}{1 + X(\alpha - 1)} \quad \text{werd tabel 7 berekend:}$$

Tabel 7.

| X=0,0   | y=0,0   | X    | y      |
|---------|---------|------|--------|
| X=0,005 | =0,0092 | 0,6  | 0,7546 |
| 0,05    | 0,09761 | 0,7  | 0,8271 |
| 0,1     | 0,1855  | 0,8  | 0,8913 |
| 0,2     | 0,3388  | 0,9  | 0,9486 |
| 0,4     | 0,5775  | 0,95 | 0,9750 |
| 0,5     | 0,6721  | 0,98 | 0,9901 |
|         |         | 1,0  | 1,0    |

$$\text{Minimum reflux: } \frac{X_{D1} - Y_F}{X_{D1} - X_T} = \frac{0,9959 - 0,670}{0,9959 - 0,493} = 0,648$$

$$\text{dus } \frac{R}{D} = \frac{1}{\frac{1}{0,648} - 1} = 1,84$$

Genomen werd een reflux verhouding van 1,5 x de minimale, dus 3.

In bijgevoegde grafiek is volgens de methode van McCabe en Thiele het aantal theoretische schotels bepaald op 25, met de voeding tussen de 12<sup>e</sup> en 13<sup>e</sup> schotel;

Voor schotelefficiency werd aangenomen 60% (lit.14).

Dus 20 schotels boven en onder de voedingsschotel.

*System  
is bekend in  
lit*

*in profiel  $R_{\text{min}} = 1,26$*

# Toluene Biphenyl.

$R=3$

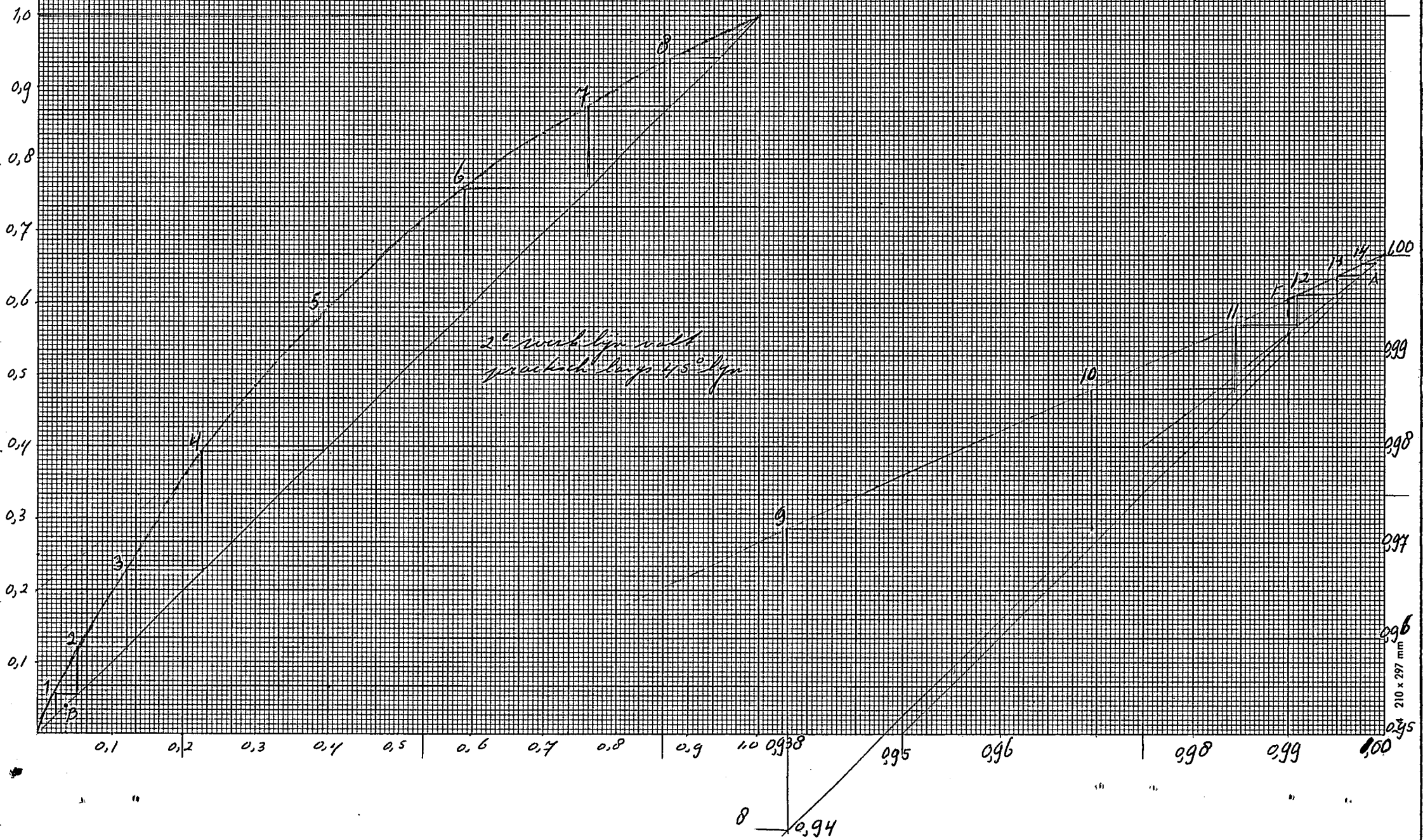
A = 25.9 = 99.9

B = 25.9 = 3.85

$\alpha = 99.0$

14. Toluene Biphenyl

working from 11 to 12.



## 2<sup>o</sup> Kolom: Tolueen zuivering.

Als eis werd gesteld, dat de tolueen (destillaat T<sub>2</sub>) samenstelling dezelfde was als van vers tolueen (T<sub>1</sub>). Dit tolueen wordt nl. onder dezelfde omstandigheden verkregen als bij de aromaatwinning uit de platforming fracties, waarbij ook benzeen van tolueen en dit van zwaardere aromaten gescheiden moet worden. Hier kan dus dezelfde eis gesteld worden en waarschijnlijk kan deze laatste destillatie zelfs gecombineerd worden met de aromaatwinning, en zou dus bij integratie van het gehele proces in een raffinaderij elders in deze raffinaderij in bestaende kolommen plaats kunnen vinden. Dit zelfde geldt natuurlijk ook voor de eerste kolom, m.a.w. voor het hele procesgedeelte na de hoge druk afscheider.

Zoals al eerder opgemerkt, werd de gehele fractie R als biphenyl opgevat, de hoeveelheid benzeen in het tolueen werd als tolueen beschouwd.

| Kg/sec.   | F     |      | Kg/s   | D     |      | Kg/s   | K    |       |
|-----------|-------|------|--------|-------|------|--------|------|-------|
|           | mol   | mol% |        | mol   | mol% |        | mol  | mol%  |
| T 2,48840 | 27,06 | 99,0 | 2,4874 | 27,01 | 99,9 | 0,001  | 0,01 | 96,15 |
| R 0,0429  | 0,28  | 1,0  | 0,0037 | 0,025 | 0,1  | 0,0392 | 0,25 | 3,85  |

$$\log P_R = 7,0220 - \frac{1723}{T} - \frac{245,700}{T^2} \longrightarrow \alpha_{\text{gemm.}} = 2,21$$

Evenals bij de eerste kolom werd volgens  $y = \frac{\alpha X}{1 + X(\alpha - 1)}$  tabel 8 berekend:

Tabel 8

| X    | Y      | X     | Y      |
|------|--------|-------|--------|
| 0,0  | 0,0    | 0,8   | 0,897  |
| 0,05 | 0,1038 | 0,9   | 0,950  |
| 0,1  | 0,1965 | 0,95  | 0,977  |
| 0,2  | 0,3546 | 0,98  | 0,9909 |
| 0,3  | 0,485  | 0,985 | 0,9936 |
| 0,4  | 0,595  | 0,99  | 0,9955 |
| 0,5  | 0,687  | 0,995 | 0,9973 |
| 0,6  | 0,766  | 1,0   | 1,0    |
| 0,7  | 0,836  |       |        |

Min. reflux verhouding:

$$X_D - Y_F = \frac{0,999 - 0,9955}{0,999 - 0,990} = 0,39$$

$$X_D - X_F$$

$$\frac{R}{D} = \frac{1}{\frac{1}{0,39} - 1} = 0,67$$

Genomen werd een reflux verhouding van ongeveer 5x de minimale, dus reflux verhouding is 3.

$$\frac{X_D}{R+1} = \frac{0,499}{4} = 0,25$$

met behulp van de methode van McCabe en Thiele werd op bijgaande grafiek het aantal theoretische schotels bepaald op 14, met de voeding tussen de 11<sup>o</sup> en 12<sup>o</sup> schotel. Weer werd de efficiency op 0,6 gesteld.

Dit gaf: 4 schotels boven en 20 onder de voeding, dwz. 25 schotels totaal.

Apparatuur.

## 1) De reactor.

De katalysator is dezelfde als bij de katalytische ontzwaveling. De specifieke doorvoersnelheid werd 2x zo groot genomen als bij genoemde reactie, aangezien de alkylering sneller verloopt dan ontzwaveling (ringopening!) en bovendien de reactortemperatuur hier 100° hoger is:  $LHSV = 10 \text{ Kg/L kat/hr.}$   
 $V = 5,0259 \text{ kg/sec} = 18130 \text{ kg/hr}$  dus  $1814 \text{ L kat.}$

Gemiddelde molenstroom:  $154,2 \text{ mol/sec.} = 154,2 \cdot 22,4 \cdot \frac{825}{298} \cdot \frac{1}{58,8} = 194,4 \text{ L/sec} = 0,194 \text{ m}^3/\text{s.}$

Volume bed: (  $1/8''$  pellets, intergranulaire porositeit 0,4 )

Fixed bed:  $2,5 \times 1813 = 4535 \text{ L} = 4,535 \text{ m}^3.$

Afmetingen: bij een hoogte van 5 m volgt een diameter van 1,1 m.

Dus reactor:  $d=1,1 \text{ m; } h=5 \text{ m.}$

Drukval, berekend volgens de formule van Ergun (lit.15):

$$-\frac{P}{L} = \frac{8V_0^2}{dp} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \left\{ 170 \frac{\eta}{V_{odp}} (1-\varepsilon) + 1,75 \right\}$$

$$dp = 1/8'' = 0,003715 \text{ m.}$$

$$\varepsilon = 0,4$$

$$\eta = \frac{5,25555}{0,194} = 27,1 \text{ kg/m}^3.$$

$$V_0 = \frac{0,194}{0,907} = 0,214 \text{ m/s.}$$

$$\eta \approx 20 \cdot 10^{-6} \text{ N sec./m}^2.$$

$$-\frac{P}{L} = \frac{27,1 \cdot 0,214^2}{0,003715} \cdot \frac{0,6}{0,4^3} \left\{ 170 \frac{2 \cdot 10^{-5}}{0,214 \cdot 0,003715} \cdot 0,6 + 1,75 \right\} =$$

$$= 3670 (3,06 + 1,75) = 17650 \frac{\text{N/m}^2}{\text{m}}$$

$$\text{Totale drukval: } -\Delta P = 1,765 \cdot 10^4 \cdot 5 = 0,8825 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2 = \frac{0,8825}{1,013} = 0,87 \text{ atm.}$$

## 2) Kolom 1

De pmvang van de kolommen werd berekend volgens de methode van Souders en Brown. (lit.16)

Als goede benadering werd aangenomen dat de schotelafstand beneden de voeding invoer gelijk was aan die er boven. Daar de dampbelasting hier meestal kleiner is, is deze benadering aan de veilige kant.

Ter berekening van de optimale schotelafstand werd de kolom berekend naar afstanden van 30,45 en 75 cm.

$$\text{Dampbelasting: } 26,7 \times 22,4 \times 4 \times \frac{350}{273} = 3,06 \text{ m}^3.$$

$$\text{De maximum toelaatbare snelheid } V = C \sqrt{\frac{L}{S_g}} = C \sqrt{\frac{860}{3,46}} = C \cdot 15,8.$$

De diameter van de kolom volgt dan uit:

$$D = \sqrt{\frac{\phi \text{ vol}}{\frac{n}{L} V}}$$

Voor C neme men ( lit. 16 ) :

| Schotelafstand | C         |
|----------------|-----------|
| 0,30 m         | 0,025 m/s |
| 0,45 "         | 0,050 "   |
| 0,75 "         | 0,065 "   |

Zo werd tabel 9 berekend:

| Schotelafstand | V maximaal | Diameter | Hoogte | Volume kolom.       |
|----------------|------------|----------|--------|---------------------|
| 0,30           | 0,395      | 3,14 m   | 12 m   | 43,2 m <sup>3</sup> |
| 0,45           | 0,79       | 2,22     | 18     | 69,6                |
| 0,75           | 1,025      | 1,95     | 30     | 89,6                |

Gekozen werd de kolom met schotelafstand 0,45 m, hoogte 18 m en diameter 2,22 m.

Kolom 2

Op dezelfde wijze:

$$\text{Dampbelasting is} = 27.22,4.4 \frac{383}{273} = 3,4 \text{ m}^3/\text{sec.}$$

Tabel 10

| Schotelafstand | V maximaal | Diameter | Hoogte | Volume kolom.       |
|----------------|------------|----------|--------|---------------------|
| 0,30 m         | 0,37 m     | 3,42 m   | 7,5 m  | 68,8 m <sup>3</sup> |
| 0,45           | 0,74       | 2,43     | 11,25  | 51,8                |
| 0,75           | 0,962      | 2,11     | 18,75  | 66,2                |

Hier werd gekozen de kolom met schotelafstand 975 m, hoogte 18,75 m en diameter 211 m.

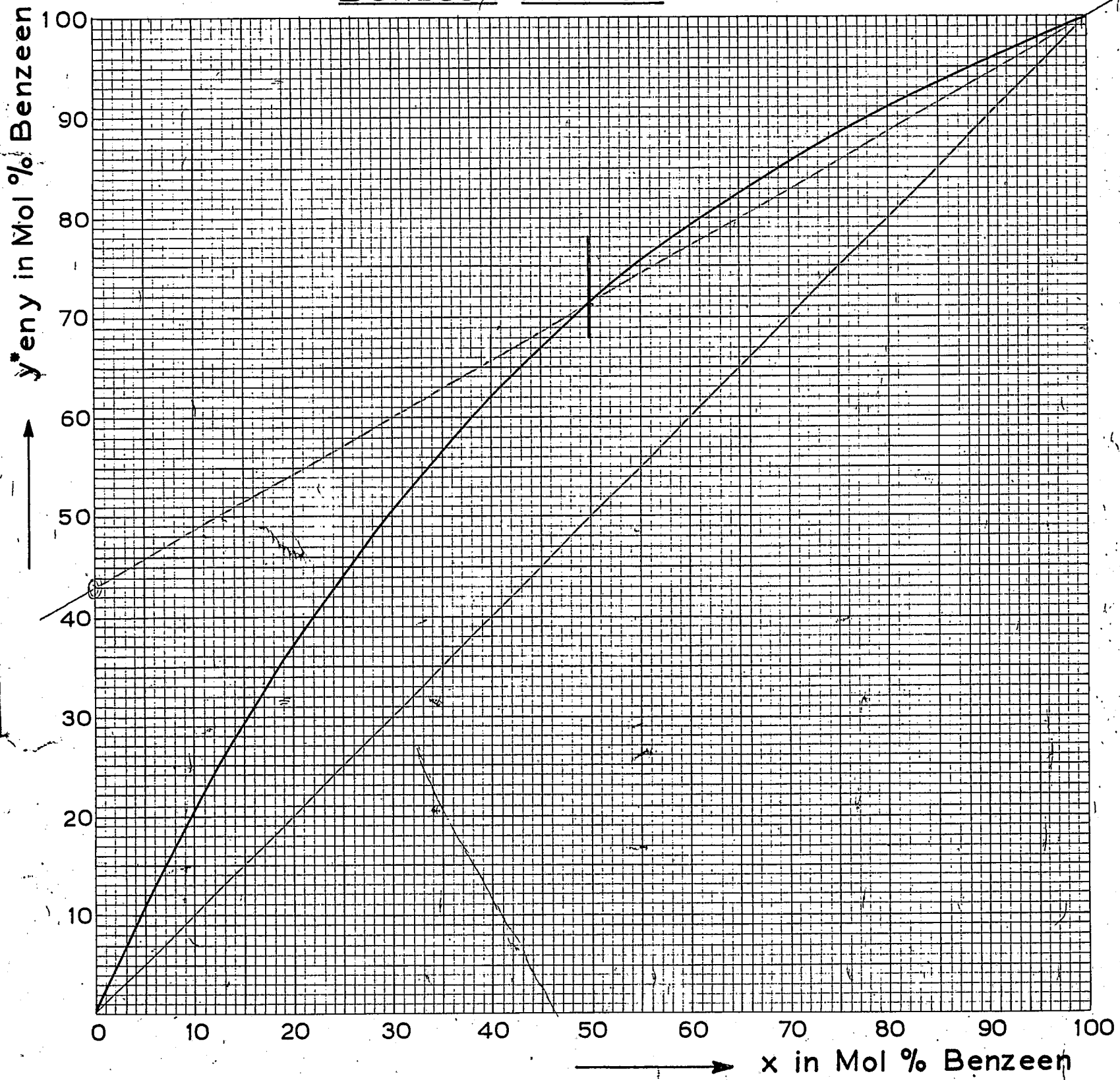
Tabel 11.

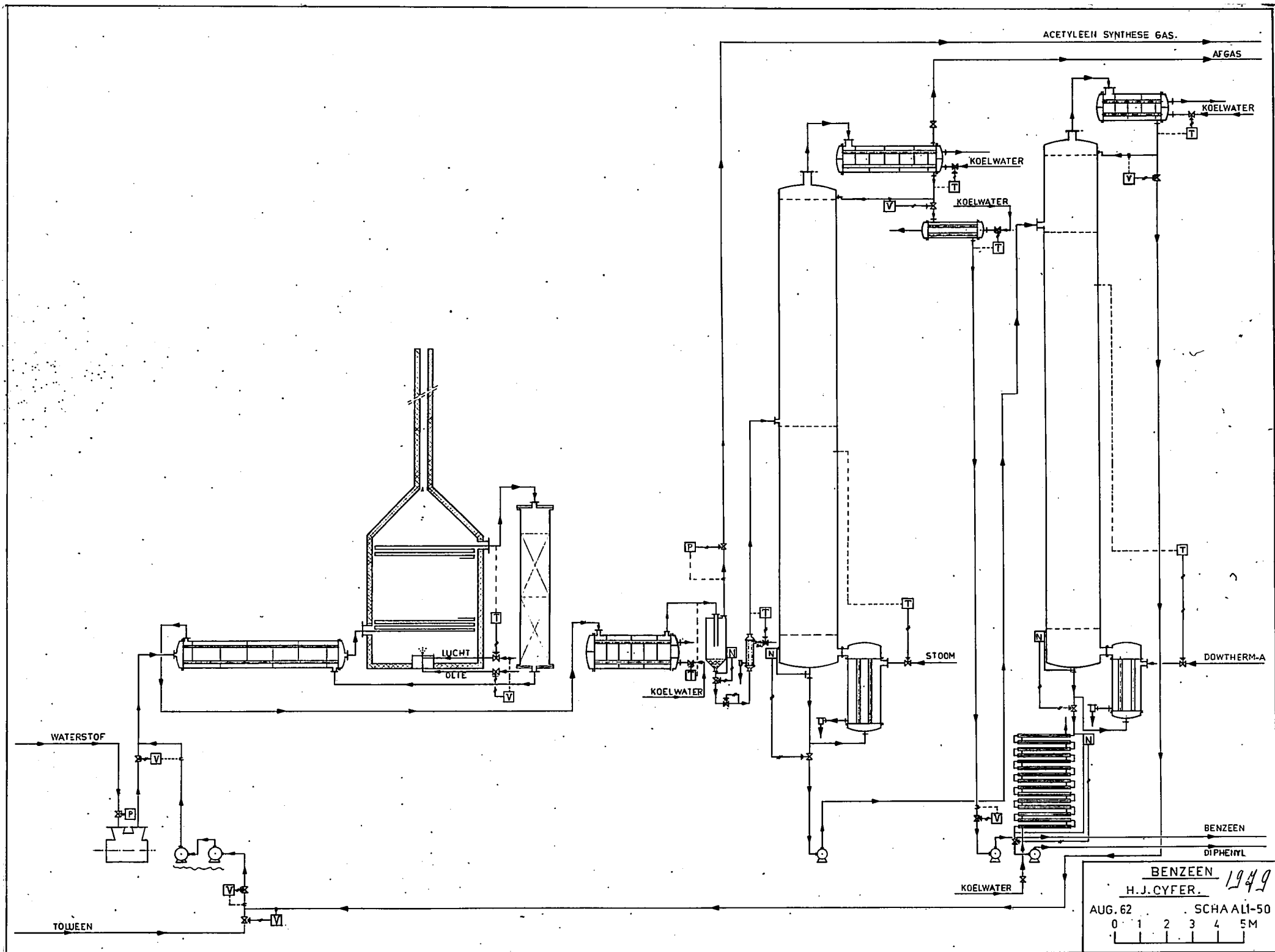
| Apparaat                                          | Afmetingen                                         | Ø gebruikte buis                                                 | Aantal rechte stukken | Lengte per buis | Oppervlak.          |
|---------------------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------|---------------------|
| WW E 1                                            | Ø 1m, L 6m                                         | 25 mm                                                            | 416                   | 6m              | 180 m <sup>2</sup>  |
| Fornuis E <sub>2</sub><br>(lit.2)                 | 4,5x2,4x5,1m                                       | 50 mm                                                            | 108                   | 4,5m            | 154 m <sup>2</sup>  |
| E <sub>3</sub> reactor                            | Ø= 1,1m, h 6m                                      |                                                                  |                       |                 |                     |
| E <sub>4</sub> koeler                             | Ø= 1,3m L 3m                                       | 25 mm                                                            | 169                   | 3 m             | 148,3m <sup>2</sup> |
| HD afscheider                                     | Ø= 0,8m h 1,6m                                     |                                                                  |                       |                 |                     |
| E <sub>5</sub> voorwarmer<br>1 <sup>e</sup> kolom | Ø= 0,25m h=1m                                      | 25 mm                                                            | 105                   | 1 m             | 8,2 m <sup>2</sup>  |
| 1 <sup>e</sup> Kolom                              | Ø= 2,25m h=18m                                     |                                                                  |                       |                 |                     |
| E <sub>6</sub> Condensor                          | Ø= 1m L 3,6 m                                      | 25 mm                                                            | 434                   | 3,6 m           | 120,3m <sup>2</sup> |
| E <sub>7</sub> Koeler                             | Ø= 0,6m L=2m                                       | 25 mm                                                            | 128                   | 2 m             | 20,4m <sup>2</sup>  |
| E <sub>8</sub> Reboiler                           | Ø= 1,3m h=2,5m                                     | 25 mm                                                            | 757                   | 2,5 m           | 149 m <sup>2</sup>  |
| E <sub>9</sub> Condensor                          | Ø= 1m L=2,25m                                      | „                                                                | 480                   | 2,25 m          | 167 m <sup>2</sup>  |
| 2 <sup>e</sup> Kolom                              | Ø= 2,1m h=18,75m                                   |                                                                  |                       |                 |                     |
| E <sub>10</sub> Reboiler                          | Ø=1,1m h=2m                                        | „                                                                | 564                   | 2 m             | 93 m <sup>2</sup>   |
| E <sub>11</sub> Buiskoefer                        | Ø <sub>i</sub> =6mm, L=30m<br>Ø <sub>u</sub> =12mm |                                                                  | 15                    | 2 m             | 0,54 m <sup>2</sup> |
| H <sub>2</sub> Compressor<br>lit.14               | 1,58x1,69x1,42m                                    | Clark multistage standard compressor no 2 met drie 45cm waaiers. |                       |                 |                     |
| T Voedingspomp<br>2 tandradpomp in serie          | Ø=0,25m                                            | Viking heavy duty pump LL 124                                    |                       |                 |                     |
| Voedingspomp 2 <sup>e</sup> kolom                 | Ø=0,2m                                             | Viking general purpose mounted pump E K K.                       |                       |                 |                     |
| Benzeenafvoerpomp                                 | idem                                               |                                                                  |                       |                 |                     |
| R „                                               | Ø=0,2m                                             | Viking heavy duty abrasive liquid pump K 64124.                  |                       |                 |                     |

Literatuur:

1. J.C. van Oss Warenkennis en Technologie 3 203-221  
6<sup>e</sup> druk, Amsterdam 1957.
2. R.E.Kirk en D.F.Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology 2, 423 e.v., 7, 25  
New York 1948
3. Shell International Petroleum Co: The Petroleum Handbook, p. 24 e.v.  
4<sup>th</sup> Ed, London 1959.
4. Staatsmijnen: jaarverslag 1960.
5. Ind. & Eng. Chem. 54 no 2 29-34 (1962)
6. G.J.F. Stijntjes, H. Voetter, E.F. Roelofsen en J.J. Verstappen:  
Erdöl und Kohle-Erdgas-Petrochemie 14 IOII-IOI8 (1961)
7. J.C. Vlugter: Collegedictaat Hydrogeneren 1961-'62.
8. H.J. Fowle en P.M. Pitts: Chem. Eng. Progr. 58 no 4 (1962)
9. Kunugi, Tamaura en Naito: ibid 57 no 11, p. 43-49 (1961)
10. International Critical Tables 3 261-262.
11. F.D. Rossini e.a.: Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds A.P.I. projec. 44, Pittsburgh 1953.
12. J. Timmermans : The physico-chemical constants of binary systems in concentrated solutions I p. 128-129, New York 1959.
13. T. Earl Jordan : Vapor Pressures of Organic Compounds, New York 1954.
14. J.H. Perryea. : Chemical Engineers' Handbook, p. 303 e.v. 3<sup>th</sup> Ed, New York 1950.
15. H. Kramers : Collegedictaat Physische Transportverschijnselen 1958.
16. E.F. Boon : Collegedictaat Chemische werktuigen 1956.

McCabe-Thiele - Diagram.  
Benzene-Toluene





BENZEEN 1949  
H.J. CYFER.  
AUG. 62 . . . SCHAAL-50  
0 1 2 3 4 5 M