

Vakgroep Chemische Procestechologie

**Verslag behorende
bij het fabrieksvoorontwerp
van**

J. van der Pol

W. Crul

onderwerp:

Productie van 1-buteen

uit etheen

adres: P. Heinstraat 52
2628 RL Delft

Spoorsingel 13
2613 BD Delft

opdrachtdatum: 30 mei 1990

verslagdatum: 10 sept 1991



Het Alpha-Butol proces

De produktie van 1-buteen

uit etheen

Samenvatting

In dit verslag wordt het fabrieksvoorontwerp beschreven voor de productie van 1-buteen uit etheen. Dit gebeurt volgens het Alpha-Butol proces. Dit is een homogeen gekatalyseerde reactie waarbij het produkt (1-buteen) het oplosmiddel is.

De conversie bedraagt 85 w/w% met een selectiviteit van 93 w/w%. Dit wordt mogelijk gemaakt door de specifieke Ziegler-Natta katalysator titanium butoxyde/tri-isobutylaluminium (in de verhouding 1:7.6). De fabriek heeft een capaciteit van 30.000 ton 1-buteen per jaar.

Het product 1-buteen wordt gezuiverd in een tweetraps scheidingssectie. Niet omgezet etheen wordt, vanuit de eerste kolom, teruggevoerd naar de reaktor. In de tweede kolom wordt de C_6 fraktie van 1-buteen gescheiden. De zuiverheid van 1-buteen is 99.5 w/w%. De C_6 fraktie wordt naar een incinerator gestuurd.

Investeringskosten bedragen 18.31 miljoen gulden en de R.O.I. van de fabriek is 32%. De Pay Out Time is 1.2 jaar.



Conclusies en aanbevelingen

Uit de literatuur blijkt dat het Alpha-Butol proces de enige methode is om 1-buteen te produceren met een hoge conversie en een grote selectiviteit. De hoge selectiviteit biedt verschillende voordelen:

- * 1-Buteen kan als oplosmiddel gebruikt worden waardoor een extra scheidingstrap voor het oplosmiddel overbodig wordt.
- * Superfraktionering van de C_4 fraktie is niet nodig omdat er nauwelijks isomeren gevormd worden van 1-buteen.

Een nadeel van het proces is dat er een grote reaktiewarmte (3.47 MW) vrijkomt bij een lage temperatuur (50°). Een effectieve warmteafvoer kan bereikt worden door koelvloeistoffen als bv. ammonia te gebruiken. Echter, vanwege de eenvoudige technologie en de daaraan verbonden lage investeringskosten is voor een watergekoelde warmtewisselaar gekozen. Een nadeel is dat een groot oppervlak (500 m^2) nodig is om de reaktiewarmte af te voeren.

De reactie vindt plaats in een loopreaktor. Bij het dimensioneren is deze beschouwd als een bellenkolom. De positieve invloed van de recycle stroom op de menging en dus de stofoverdracht in de reaktor wordt hierdoor verwaarloosd. Wanneer een beter model voor de stofoverdracht in dit specifiek systeem voorhanden is, kan de reaktor verder geoptimaliseerd worden.

Er moet, bij uitwerking van dit voorontwerp, aandacht besteed worden aan de stabiliteit van het debiet van de recyclestroom omdat cavitatie bij de recyclepomp snel kan optreden en de temperatuurregeling van de reaktor beïnvloedt.

De zuiverheid van de voeding is op 100 % gesteld. In de praktijk zal etheen minder zuiver zijn en om ophoping van inertien te voorkomen is een spui aangebracht in de recyclestroom naar de reaktor. De C_6 fraktie van de produktstroom is in de praktijk een mengsel. Dit mengsel bestaat voor 58 w/w% uit 2-ethyl-1-buteen. De andere hoofdcomponent is 3-methyl-1-penteen (23 w/w%). In dit voorontwerp is de C_6 fraktie gedefinieerd als 100 w/w% 2-ethyl-1-buteen.

De kinetiek en thermodynamica van de neutralisatie van de katalysator na de reaktor en de verbranding van de C_6 fraktie dienen nader onderzocht te worden. Hetzelfde geldt voor potentiële vergiftiging van de katalysator.

De R.O.I. ligt relatief hoog en de Pay Out Time is kort. Dit is mogelijk een indicatie van de onderschatting van de kosten. Met name de personeelskosten en de kosten van de katalysator moeten beter bestudeerd worden.



Inhoudsopgave

Samenvatting

Conclusies en aanbevelingen

1. Inleiding	1
2. Keuze van het proces	3
3. Uitgangspunten voor het ontwerp	4
3.1 Produkt specificatie	4
3.2 Procescondities	4
3.3 Fysische constanten	5
4. Beschrijving van het proces	6
5. Veiligheid	7
6. De reaktor	8
6.1 Keuze van het reaktortype	8
6.2 Beschrijving van de loopreaktor	9
Het vloeistof-gasevenwicht	10
De stofoverdracht in de reaktor	10
Snelheidsbepalend stap van de reaktor	13
De gasverdeler	15
6.3 Regeling	17
6.4 Het vloeistof recirculatiesysteem	17
6.5 Toevoer van de katalysator	18
6.6 Kinetiek van de reactie	18
6.7 Keuze procesconcentraties etheen en katalysator	21
6.8 Keuze amine	22
6.9 Reaktorvolume	22
7. Scheidingssectie	24
7.1 Algemeen	24
7.2 Dimensionering van de kolommen	25
7.3 Dimensionering warmtewisselaars	25
7.4 Dimensionering van de pompen	26
8. Massa- en warmtebalans	27

9. Stroom/Componenten staat	29
10. Overzicht specificatie apparatuur	30
10.1 Specificatiebladen pompen	30
10.2 Specificatiebladen warmtewisselaars	33
10.3 Specificatiebladen destillatietorens	38
11. Economie	40
Symbolenlijst	43
Literatuurlijst	45
Bijlagen	47
A. Afleiding van vergelijking voor selectiviteit	47
B. Fysische constanten	51
C. ChemCad listing	52

1. Inleiding

In het kader van het fabrieksvoorontwerp voor vierdejaars studenten scheikundige technologie aan de Technische Universiteit Delft, is onderzoek verricht naar de dimerisatie van etheen naar 1-buteen.

In de Verenigde Staten, Europa en Japan komt er voldoende 1-buteen uit stoomkrakers en vloeibare katalytische krakers om extra productie overbodig te maken. *wat zijn dat*

? Kommer
meer uit
een etheen
kruiser!

In landen waar deze kraakinstallaties ontbreken en waar er geen markt is voor de bijprodukten van deze kraakprocessen (zie tabel 1) moet 1-buteen geproduceerd of geïmporteerd worden. Het importeren van 1-buteen is echter zeer kostbaar. In dit fabrieksvoorontwerp wordt een alternatieve route onderzocht, die speciaal voor deze minder geïndustrialiseerde gebieden een oplossing kan bieden voor dit probleem. Het doel is om 1-buteen met een hoge selectiviteit te bereiken. *dimerisatie
C₂?*

Tabel 1. Karakteristieke samenstelling van C₄ fractie uit een stoomkraker en een katalytische kraker¹

	stoom w/w %	kat. w/w %
Isobutaan	0-2	35-45
n-Butaan	2-5	7-12
Isobuteen	18-32	10-20
1-Buteen	14-22	9-12
2-Buteen	5-15	20-29
Butadiëen	35-50	0-1

¹ Source: Clementi et al. (1979)

De belangrijkste toepassing van 1-buteen is als comonomeer met etheen bij de productie van de twee belangrijkste polyethenen: LLDPE (Linear Low Density Polyethylene) en HDPE (High Density Polyethylene). In de laatste jaren is vooral de vraag naar 1-buteen voor productie van LLDPE sterk toegenomen (zie tabel 2).

Tabel 2. Marktonwikkeling voor toepassing van 1-buteen.

	1981	1987	1990	gem. groei sinds 1981
	Mtpj	Mtpj	Mtpj	% pj
LLDPE	36	210	244	24
HDPE	27	41	48	7
Poly-1-buteen	12	13	25	8
Chemicaliën	36	36	42	2
Totaal	111	300	359	14

2. Keuze van het proces

Mogelijke grondstoffen voor de produktie van 1-buteen zijn, naast ruwe olie in kraakprocessen, etheen, propeen, 2-buteen en butaan. Mogelijke processen zijn:

1. Etheen wordt gedimeriseerd tot 1-buteen met een conversie per pass van 85 w/w% en een selektiviteit van 93 w/w% (Hennico et al., 1990).
2. Propeen levert door middel van een disproportioneerings-reaktie 2-buteen met een conversie per pass van 95 w/w% en een selektiviteit van 45 w/w%. Hieruit kan via isomerisatie 1-buteen gemaakt worden (Phillips, 1981).
3. Isomerisatie van 2-buteen levert 1-buteen met een selektiviteit van 18 w/w% (Clementi et al., 1979).
4. Katalytische dehydrogenering van butaan levert 1-buteen met een conversie per pass van 81 w/w% en een selektiviteit van 15 w/w% (UOP, 1983).

Dimerisatie van etheen levert veruit het meeste 1-buteen per pass. Dit proces biedt ook nog andere voordelen. De grote selektiviteit van de katalysator (weinig van het ontstane 1-buteen reageert door naar C_6) maakt het mogelijk om buteen als oplosmiddel te gebruiken. Dit aspect biedt, samen met de hoge conversie en selektiviteit, nog twee andere grote voordelen:

1. Een dure afdestillatie van het oplosmiddel is niet nodig.
2. Superfraktionering van het produkt is ook niet nodig.

3. Uitgangspunten voor het ontwerp

3.1 Produkt specificatie

Om 1-buteen als produkt te kunnen verkopen moet het zuiver genoeg zijn om in de produktie van LLDPE en HDPE direkt gebruikt te kunnen worden. Het geproduceerde 1-buteen moet hiervoor 99.5 w/w% zuiver zijn (i.e. "polymergrade").

3.2 Proceskondities

Op basis hiervan en het in dit ontwerp gekozen Alpha-Butol proces zijn de volgende proceskondities gekozen:

Produktiecapaciteit: 3841.77 kg 1-buteen (99.5 w/w% zuiver) per uur.

Procesdruk: 22.89 bar. *overbuis?*

Bedrijfsuren: 7800 uren. *weinig behand. uren?*

Grondstof: etheen: input: 4039.75 kg/uur

zuiverheid: 99.9%.

druk: 22.90 bar

Hulpstoffen: katalysator: titaniumbutoxyde/tri-isobutylaluminium.

input: 3841.77 g/uur

amine: cyclohexylamine

input: 207.1 g/uur

Afvalstroom naar verbranding: 197.9 kg/uur C_6 (96.3 w/w%) en
4048.9 g/uur geneutraliseerde katalysator.

Reaktorconcentraties:

[etheen] = 2.52 mol/l

[1-buteen] = 7.24 mol/l

[kat] = 0.25 mmol/l

ϕ_v = 2.29 l/s

k = 72.77 l/mol.s

3.3 Fysische constanten

Alle benodigde fysische constanten komen uit de bibliotheek van Chemcad. De eigenschappen van C₆-stroom zijn gelijk gesteld aan de eigenschappen van de omvangrijkste component in deze stroom, te weten 2-ethyl-1-buteen. De fysische constanten van C₆ zijn bepaald met de UNIFAC-methode, aangezien deze niet in de literatuur te vinden waren. Zie tabel 3 voor een overzicht van belangrijke fysische constanten.

De volgende modellen zijn gebruikt in ChemCad:

K-waarden: Soave-Redlich-Kwong

Enthalpie: Soave-Redlich-Kwong

Dichtheid: API

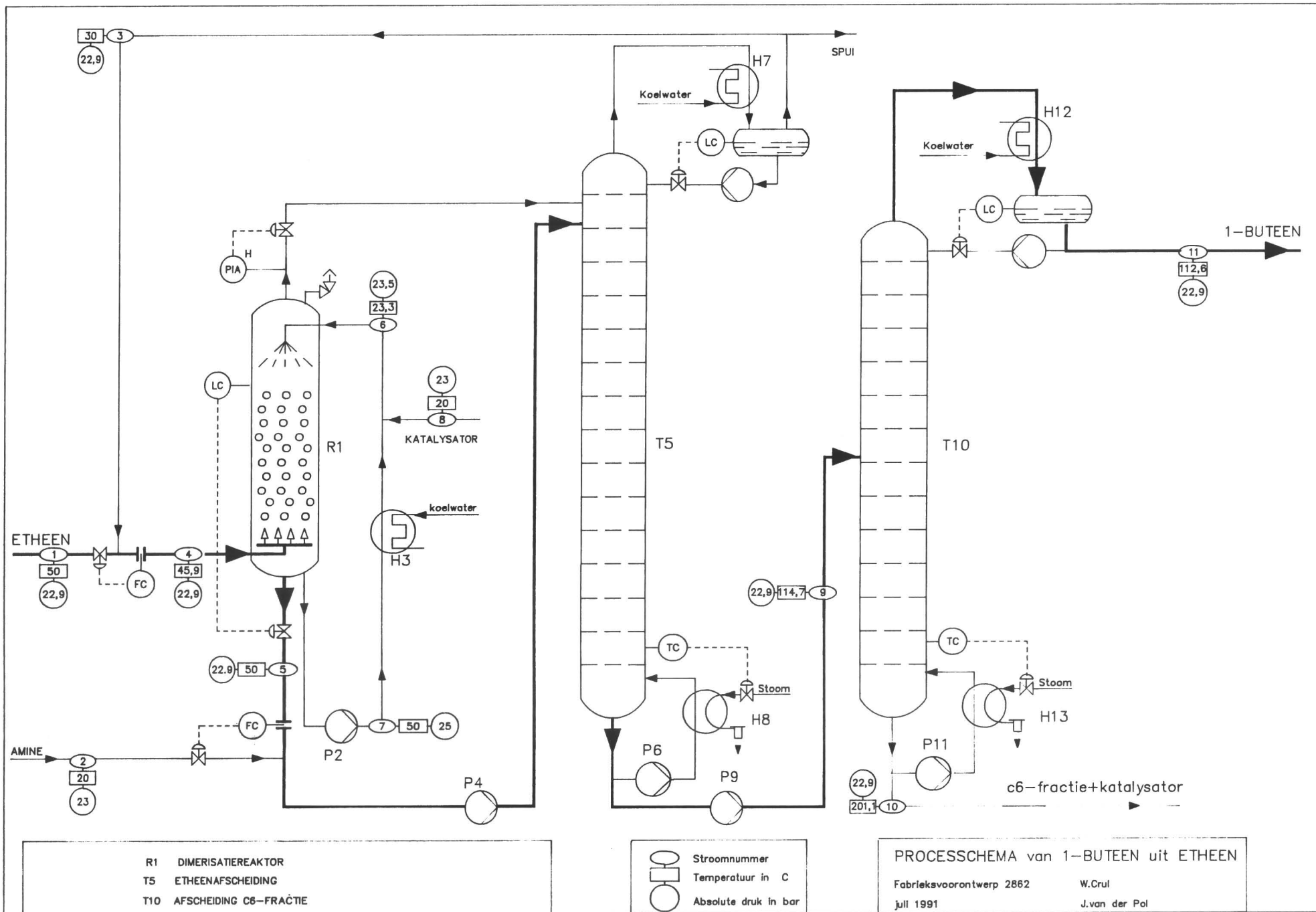
Tabel 3. Belangrijkste fysische constanten.

Component		etheen	1-buteen	C ₆	amine	kat
M _w	[g/mol]	28.05	56.11	84	99.18	1845
T _c	[K]	282.41	419.6	506.3		
P _c	[atm]	49.66	39.67	32.34		
Ac. factor	[-]	0.087	0.191	0.267		
T _{boil, 22.9 atm}	[K]	248	386	475	407	
ρ	[kg/m ³]		-----API-----		867	799

Amine : Cyclohexylamine

Katalysator: Titaniumbutoxyde/tri-isobutylaluminium (molratio 1:7.6)





4. Beschrijving van het proces

Voor de produktie van 30.000 ton "polymer-grade" 1-buteen (99.5 w/w %) per jaar, wordt het Alpha-Butol proces gebruikt. De ingaande stroom etheen (4039.75 kg/uur, 22.9 bar, 50°C.) wordt, voor het de reactor instroomt, vermengd met de recycle stroom afkomstig van de eerste scheidingskolom. Dit gasmengsel (5015.45 kg/uur) bestaande uit etheen en een spoortje buteen wordt de reactor R1 ingebracht. Het gas reageert in de vloeibare fase (1-buteen), aanwezig in de reactor. De temperatuur in de reactor is 50°C wat het kookpunt is van het reaktiemengsel bij de heersende druk. De reactie is homogeen gekatalyseerd met behulp van titaniumbutoxyde/-tri-isobutylaluminium. De katalysator wordt continu toegevoerd (3.8 kg/uur) via de koelcyclus en verlaat de reactor met de produktstroom. Ter neutralisatie van de katalysator wordt na de reactor meteen cyclohexylamine toegevoegd. Bij de reactie komt, bij 50°C, een hoeveelheid warmte vrij van 3.47 MW, die afgevoerd wordt door middel van een grote externe warmtewisselaar gekoeld met water.

De vloeibare uitgaande produktstroom (met een etheen/buteen verhouding van ongeveer 1/3) komt de eerste scheidingskolom (T5) binnen. De topstroom (974.7 kg/uur, 30°C) wordt teruggevoerd naar de reactor. Het bodemprodukt (4039.7 kg/uur, 114.7°C) bevat 1-buteen, een C₆-fractie en de geneutraliseerde katalysator. Om de vereiste zuiverheid (99.5 w/w %) te krijgen wordt een tweede scheidingskolom (T10) gebruikt. Het bodemprodukt (197.9 kg/hr, 201°C) bestaande uit de C₆ fractie en de katalysator wordt naar een verbrandingsinstallatie gevoerd. Het uiteindelijke produkt is de topstroom (3841.77 kg/uur, 112.6°C) met een molfractie 1-buteen van 0.998 wat voldoet aan de zuiverheidseisen.



5. Veiligheid

De drie risicovolle stoffen die in dit ontwerp voorkomen zijn ethyleen, 1-buteen, en een C₆-fractie. De eerste twee zijn gasvormig bij atmosferische druk en vormen met lucht explosieve mengsels (explosiegrenzen etheen/lucht : 2.7% - 34% en 1-buteen/lucht: 1.6% - 10%). Bij het opstarten mag er dus geen lucht in de pijpleidingen zitten (doorvoeren van stikstof) en het pijpsysteem moet beveiligd zijn tegen lekken, bijvoorbeeld door een dubbele pijpwand. Bovengenoemde stoffen reageren zeer heftig met oxidatiemiddelen of halogeenzuren maar beiden komen niet in dit proces voor.

Aangezien de elektrische geleidbaarheid van de stoffen klein is, is er kans op opwekking van statische electriciteit. Dit kan worden voorkomen door aarding van de apparatuur.

De zelfontbrandingstemperaturen (etheen:425 °C, 1-buteen:384 °C) liggen veel hoger dan de maximale bedrijfstemperatuur (=200 °C) dus de kans op zelfontbranding is gering. Beide stoffen zijn behalve explosief ook zeer brandbaar, dus er moet met vonkvrije apparatuur gewerkt worden.

Het verdient aanbeveling om een fakkel te plaatsen, om bij verstoppingen e.d. de brandbare gassen op een veilige manier af te voeren. Deze kan in verbinding staan met de veiligheidsklep op de reaktor (zie processchema).



6. De reaktor

In dit hoofdstuk zal uitgebreid worden ingegaan op de sectie waar de reactie plaatsvindt. Achtereenvolgens komen hierbij aan de orde:

1. keuze van het reaktortype
2. beschrijving van de loop reaktor
3. regeling
4. het vloeistofrecirculatie systeem
5. toevoer van de katalysator
6. kinetiek van de reactie
7. keuze procesconcentraties etheen en katalysator
8. keuze amine
9. reaktorvolume

6.1 Keuze van het reaktortype

Bij de dimerisatie van etheen tot 1-buteen met het Alpha-Butol proces wordt de keuze van het reaktortype bepaald door twee factoren:

- 1) de katalysator
- 2) de reaktiewarmte

De Ziegler-Natta type katalysator die in het Alpha-Butol proces wordt toegepast maakt een goede conversie van etheen mogelijk met een grote selectiviteit. Een nadeel is dat de temperatuur op 50 °C moet worden gehouden. Dit houdt in dat de grote hoeveelheid reaktiewarmte (3.47 MW) bij deze lage temperatuur afgevoerd moet worden.

Aangezien de selectiviteit in sterke mate afhangt van de temperatuur (Galtier et al., 1988) is het van groot belang om deze zo goed mogelijk te kunnen regelen. Hieruit volgt dat een reaktortype gekozen moet worden waarmee de reaktiewarmte afdoende verwijderd kan worden.

Er zijn twee nu mogelijkheden:

- 1) Een klein debiet door een grote reaktor met grote koelspiralen in de reaktor en een koelmantel aan de buitenkant.
- 2) Een klassieke loopreaktor waarvan de inhoud ongeveer 25 maal per uur door een externe warmtewisselaar wordt gepompt.

Optie 1 voldoet niet omdat op deze wijze niet voldoende warmte kan worden afgevoerd.

Een bijkomende zaak is dat het kleine vloeistofdebiet weinig belemmering oplevert voor de etheen gasfase die via de bodem wordt toegevoerd. Deze zal dus snel door de reaktor heenstromen wat de verblijftijd van etheen niet ten goede komt. Gevolg is dat er meer katalysator nodig zou zijn om dezelfde conversie te bereiken.

Bij een loopreaktor (optie 2) is de inhoud van de reaktor te vergelijken met de inhoud van een ideale CSTR vanwege het herhaaldelijk rondpompen van de inhoud en het injecteren via de top van de reaktor (Galtier et al., 1988). Door een grote recycle verhouding door een enorme externe warmtewisselaar is de temperatuur in de reaktor goed regelbaar. Bovendien heeft de gasvormige etheen in deze reaktor een langere verblijftijd wat de conversie ten goede komt.

Op basis van het bovenstaande is gekozen voor de klassieke loopreaktor met externe warmtewisselaar.

6.2 Beschrijving van de loopreaktor

In deze paragraaf zullen achtereenvolgens het vloeistof- gasevenwicht, de stofoverdracht, de snelheidsbepalende stap en het ontwerp van de gasverdeler in de reaktor worden beschreven. Het formaat van de reaktor komt pas aan de orde nadat de reaktiekinetiek behandeld is.

6.2.1 Het vloeistof-gasevenwicht.

De homogeen gekatalyseerde reactie vindt plaats in de vloeistoffase. Deze moet dus zo groot mogelijk gehouden worden. Daarnaast moet er voldoende gasvormig etheen daar het mengsel gaan omdat dit, samen met de recyclestroom, voor agitatie van het reaktiemengsel moet zorgen. De agitatie door gasbellen wordt vergemakkelijkt doordat de druk in de reaktor gelijk is aan de bubble-pointsdruk van het in de reaktor aanwezige etheen/1-buteen mengsel. Het bovengenoemde systeem heeft twee vrijheidsgraden. Met het vastleggen van de optimale druk en temperatuur kan de etheenconcentratie in de reaktor berekend worden.

6.2.2 De stofoverdracht in de reaktor.

De stofoverdracht in de reaktor wordt beschreven met behulp van empirische relaties voor bubble kolommen. Daarbij dient het volgende opgemerkt te worden. Het is erg moeilijk om bubble kolommen te ontwerpen omdat de interfacial area niet ontstaat op een geometrische support, zoals dat in gepakte kolommen het geval is. De hydrodynamica van de kolom, die van grote invloed is op de stofoverdracht, is dan veel gevoeliger voor het stromingsgedrag veroorzaakt door het gasdebiet. Door van een bubble kolom uit te gaan, komt de positieve invloed van het veelvuldig circuleren van de reaktorinhoud op de stofoverdracht tussen de gas- en de vloeistoffase in de reaktor niet naar voren. De stofoverdracht zal dus in de praktijk gunstiger uitvallen.



Voor het berekenen van de stofoverdracht in een bellenkolom wordt de gas holdup (ϵ_g) bepaald met de correlatie van Yoshida (Akita en Yoshida, 1973):

$$\frac{\epsilon_g}{(1-\epsilon_g)^4} = 0.14 \left(\frac{V_{SG} \mu_L}{\sigma} \right) \left(\frac{\rho_L \sigma^3}{g \mu_L^4} \right)^{\frac{7}{24}} \quad [1]$$

In deze vergelijking is V_{SG} de superficiële gassnelheid, μ_L de dynamische viscositeit van de vloeistof, σ de oppervlakte spanning, ρ_L de dichtheid van de vloeistoffase en g de gravitatieversnelling. De superficiële gassnelheid is berekend met:

$$V_{SG} = \frac{\phi_{V, gas}}{\pi r_K^2} \quad [2]$$

waarin $\phi_{V, gas}$ de doorzet van etheen is die nodig is om de beoogde conversie te bereiken en r_K de straal is van de reaktor.

De gemiddelde beldiameter d_B is tevens met een door Yoshida (Akita en Yoshida, 1973) geformuleerde empirische vergelijking berekend:

$$\frac{d_B}{D} = 26 \left(\frac{gD^2 \rho_L}{\sigma} \right)^{-0.5} \left(\frac{gD^3 \rho_L^2}{\mu_L^2} \right)^{-0.12} \left(\frac{V_{SG}}{\sqrt{gD}} \right)^{-0.12} \quad [3]$$

waarin D de diameter van de reaktor is. Uit de gas holdup en de gemiddelde beldiameter kan nu het interficiële oppervlak in de reaktor (A) berekend worden. Dit is gebeurd met de formule:

$$A = \frac{6 \epsilon_g}{d_B} \quad [4]$$

Bekend is dat de stofoverdracht bij een bubblekolom aan de gaszijde niet limiterend is. Het kan zijn dat de stofoverdracht aan de vloeistofzijde wel limiterend is (Trambouze et al., 1988). Mashelkar en Sharma (1970) geven als schatting voor het produkt van de stofoverdrachtscoëfficiënt aan de gaszijde (k_G) en het interficiële oppervlak A in een bellen kolom een waarde tussen de 1 en 3 s^{-1} . Om de stofoverdrachtscoëfficiënt aan de vloeistofzijde en zijn produkt met A te berekenen in een bellenkolom heeft Yoshida de volgende formules gegeven:

$$k_L \frac{\bar{d}_B}{D_L} = 0.5 \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right)^{0.5} \left(\frac{g \bar{d}_B^3 \rho_L^2}{\mu_L^2} \right)^{0.25} \left(\frac{g \bar{d}_B^2 \rho_L}{\sigma} \right)^{0.375} \quad [5]$$

$$\frac{k_L A D^2}{D_L} = 0.6 \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_L} \right)^{0.5} \left(\frac{g D^2 \rho_L}{\sigma} \right)^{0.62} \left(\frac{g D^3 \rho_L^2}{\mu_L^2} \right)^{0.31} \epsilon_G^{1.1} \quad [6]$$

De resultaten zijn te vinden in tabel 4.

Tabel 4. Resultaten van de berekeningen voor de stofoverdracht in de reaktor.

Berekend:	formule #:	resultaat	
ϵ_g	1	0.273	m^3/m^3
d_B	3	0.86	mm
A	4	1905	m^2/m^3
k_L	5	$2.47 \cdot 10^{-2}$	m/s
$k_L A$	6	0.22	s^{-1}
$k_G A$		2	s^{-1}
A	$k_L A / k_L$	891	m^2/m^3



De gebruikte formules zijn allen geldig in het geval van homogene stroming in de kolom. Er zal nog verder uitgezocht moeten worden of deze formules nog gecorrigeerd moeten worden voor ons systeem.

Kijkend naar tabel 4 valt vooral de uiteenlopende schatting voor het interficiële oppervlak A op. Hier is, naast de voornoemde, nog een andere oorzaak aan te wijzen. Deze is dat bij de berekening van de verschillende parameters de diffusiecoëfficiënt in de gas- en vloeistoffase geschat zijn omdat voor dit specifieke systeem geen gegevens te vinden zijn. Alle andere waarden van eigenschappen van het reaktiemengsel komen uit de bibliotheek van ChemCad (bijlage 2).

Het verdient dus aanbeveling om een schatting van het interficiële oppervlak zoveel mogelijk te baseren op data van het systeem in kwestie. Indien geen betere gegevens verkregen kunnen worden kunnen bovenstaande waarden, als een minimale schatting van de stofoverdracht, gebruikt worden voor de dimensionering van de reaktor. Deze waarden zijn in dit ontwerp gebruikt ter bepaling van de snelheidsbepalende stap in de reaktor.

De verhouding van de waarden voor $k_L A$ en $k_G A$ komen overigens wel overeen met de literatuur (Trambouze et al., 1988).

6.2.3 Snelheidsbepalend stap van de reaktor

De snelheidsbepalende stap van de reactie wordt bepaald door de verschillende overdrachtsprocessen in karakteristieke tijden uit te drukken en deze met elkaar te vergelijken.

In ons systeem is er sprake van een gas- en een vloeistoffase.

Voor de massaoverdracht zijn de volgende processen van belang:

1. massaoverdracht van de gasfase naar de gas/vloeistofinterface:

$$t_{\text{overdracht},g} = \frac{1}{k_g A} \quad [7]$$

2. massaoverdracht van de gas/vloeistofinterface naar de vloeistoffase:

$$t_{\text{overdracht},l} = \frac{1}{k_l A} \quad [8]$$

3. massaoverdracht in de vloeistoffase:

Deze wordt vanwege de turbulente menging van de reaktor ($Re > 300.000$) bepaald door de Kolmogorov-tijdschaal.

$$t_k = \left(\frac{\nu}{\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \quad [9]$$

waarin: ν = kinematische viscositeit [m^2/s]
 ϵ = gedissipeerd vermogen per reaktorvolume [J/m^3]

Voor ϵ wordt de volgende formule gebruikt die van toepassing is op een fermentor:

$$\epsilon = \frac{Q_{v1}}{V_1} \cdot H_R \cdot \rho_l \cdot g \quad [10]$$

waarin: Q_{v1} = recyclestroom [m^3/s]
 V_1 = volume van de vloeistoffase in de reaktor [m^3]
 H_R = vloeistofhoogte in de reaktor [m]
 ρ_l = dichtheid vloeistoffase [kg/m^3]
 g = valversnelling [m^2/s]

4. reaktiesnelheid:

$$t_{\text{chemisch}} = \frac{1}{k_E \cdot [K^*]} \quad [11]$$

In tabel 5 staan de verschillende berekende tijden weergegeven.

Voor de warmteoverdracht zijn de overdrachtsprocessen in de reaktor niet limiterend vanwege de turbulente menging ($Re > 300.000$). De totale warmteafvoer uit de reaktor is niet limiterend (Trambouze et al., 1988) maar verdient wel de nodige aandacht. Dit vanwege de grote hoeveelheid en de lage temperatuur.

Tabel 5. De karakteristieke tijden van de massaoverdrachtsprocessen

$t_{\text{overdracht,g}}$	0.5 s
$t_{\text{overdracht,l}}$	4.6 s
t_k	10^{-7} s
t_{chemisch}	55 s

6.2.4 De gasverdeler

De belangrijkste eis die aan een gasverdeler in een bellenkolom gesteld wordt is dat deze uniform opereert om over- en onderaeratie in sommige gebieden te voorkomen. Een onlangs geponeerde ontwerpmethode voor de gasverdeler in een bellenkolom is die van Ruff, Pilhofer en Mersmann (Trambouze et al., 1988). Eerst moet er een perforatiediameter gekozen worden die voldoet aan de technologische eisen zoals risico van verstopping, mechanische sterkte etc.

Op basis van deze gekozen diameter wordt er een kritische perforatiediameter d_{pc} berekend:

$$d_{pc} = 2.32 \left(\frac{\sigma}{\rho_G g} \right)^{0.5} \left(\frac{\rho_G}{\rho_L - \rho_G} \right)^{0.625} \quad [12]$$

Afhankelijk of de gekozen waarde groter of kleiner is dan deze kritische diameter wordt de gassnelheid door de perforaties berekend met één van de volgende formules:

$$d_p < d_{pc} \quad \frac{\rho_g d_p u_{Gp}^2}{\sigma} > 2 \quad [13]$$

$$d_p > d_{pc} \quad \left(\frac{u_{Gp}^2}{d_p g} \right) \left(\frac{\rho_G}{\rho_L - \rho_G} \right)^{1.25} > 0.37 \quad [14]$$

waarin u_{Gp} [m/s] de snelheid van het passerende gas in de opening is. Het gasdebiet per opening wordt nu gegeven door:

$$\phi_{g,perf} = u_{Gp} \frac{1}{4} \pi d_p^2 \quad [15]$$

Hieruit is dan het aantal benodigde perforaties te berekenen:

$$AANTAL \text{ PERFORATIES} = \frac{\phi_{g,tot}}{\phi_{g,perf}} \quad [16]$$

In deze berekening kan dus, voor een gegeven gasdebiet, de perforatiediameter of het aantal perforaties vrij gekozen worden. Als de gasverdeler ontworpen wordt volgens deze methode, is de drukval enkele tientallen millibars.

6.3 Regeling

De reaktor werkt op het kookpunt van de vloeistof en is in principe zelfregulerend. Bij toenemende temperatuur in de reaktor neemt de druk van het mengsel toe waardoor de etheentoevoer geremd wordt. Simultaan neemt de reaktiesnelheid toe wat tot gevolg heeft dat de onstane overdruk (i.e. overmaat etheen) weggewerkt wordt. Hierbij is de aanwezigheid van een gasdeken noodzakelijk.

*show
FC
serp.*

Vanwege de temperatuurgevoeligheid van de selectiviteit van de reactie is het van groot belang dat deze door een externe regeling constant gehouden wordt. Een aandachtspunt voor de regeling is de pompkarakteristiek van pomp P1. Deze dient aan te sluiten bij het te pompen debiet uit de reaktor. Een te groot verschil van deze karakteristieken kan hier snel tot cavitatie leiden.

Als extra veiligheid tegen een zeer snelle druktoename (doordat bij snelle extra warmte-ontwikkeling de koeling niet meer afdoende is en er veel oplosmiddel verdampt) wordt er een veiligheids-ventiel op de reaktor gemonteerd die op 25 bar gesteld wordt. De uitgaande stroom kan, zoals eerder gezegd, naar een fakkel doorgestuurd worden.

6.4 Het vloeistof recirculatiesysteem

Het vloeistof recirculatiesysteem is noodzakelijk om de temperatuur in de reaktor te kunnen controleren en zal dus een warmtewisselaar bevatten. Daarbij levert deze recirculatie een tegenstroom op die het voordeel biedt dat de verblijftijd van de gasvormige reaktant in vloeistoffase vergroot wordt. De manier van introductie van de vloeistof in de top van de reaktor kan ook nog voordelen bieden.

Wanneer een chemische reactie wordt uitgevoerd met een puur gasvormige reaktant, is er sprake van een ophoping van niet gereageerd gas in de gasdeken. In dit systeem vindt de gas/vloeistof uitwisseling alleen plaats door de vlakke gas/vloeistof interface in de top van de reaktor. De stofoverdracht wordt bevorderd door de gerecirculeerde vloeistof te introduceren via een ejector die boven in de reaktor is geplaatst.

Hierdoor wordt de gasfase weer de vloeistof in getrokken.



6.5 Toevoer van de katalysator

S. Pillai et. al. (1988) vermelden dat de grootste conversie en selectiviteit bereikt wordt met een Al/Ti-verhouding van 7.6:1.

Van de beide componenten worden oplossingen in heptaan gemaakt met een molariteit van respectievelijk 7.6 en 1. Deze mengsels worden met een debiet van 2 liter per uur aan de turbulente recyclestroom van de reaktor toegevoegd. Deze stroom is verwaarloosd ten opzichte van de uitgaande stroom van de reaktor.

6.6 Kinetiek van de reactie

Voor het beschrijven van de kinetiek van de dimerisatie van etheen naar 1-buteen zijn twee parameters nodig, de consumptiesnelheid van etheen en de selectiviteit van de consumptie naar 1-buteen. Met deze parameters kan dan uiteindelijk, op basis van de gewenste 1-buteenproduktie en, het in paragraaf 6.2.1 beschreven, vloeistof-gasevenwicht, een reaktorvolume geschat worden. Een voorwaarde is wel dat de reactie naar 1-buteen de snelheidsbepalende stap is (par. 6.2.3).

De consumptiesnelheid wordt bepaald met de wet van Arrhenius. Met behulp van experimentele kinetiekgegevens bij minstens twee reaktietemperaturen kan met deze wet voor elke andere temperatuur een reactiesnelheidsconstante voor de dimerisatie van etheen naar 1-buteen voorspeld worden.

De selectiviteit wordt mathematisch beschreven met een model waarin de dimerisatie van etheen bekeken wordt in het kader van etheenpolymerisatie. De kans op de vorming van 1-buteen wordt hieruit bepaald (Galthier et al., 1988).

Ter bepaling van de reactiesnelheidsconstante is de zgn. Arrhenius-plot gebruikt. Voorwaarde om deze methode te mogen gebruiken is dat de reactie elementair verloopt. De rechte lijnen in de Arrhenius-plot van Pillai et al. (1988) bewijzen dat de dimerisatie van etheen als elementair beschouwd kan worden.

Voor deze lijn geldt de Arrheniusvergelijking (vgl.17):

$$k = k_0 e^{-\frac{E_A}{RT}} \quad [17]$$

waarin: k_0 = reaktiesnelheidsconstante bij oneindig hoge temperatuur [l/mol*s],
 E_A = aktiveringsenergie [kJ/mol]
 R = ideale gasconstante [J/mol*K]

welke katalysator?

Door deze reaktiesnelheidsconstante in te vullen in de uitdrukking voor de reaktiesnelheid van deze Ziegler-Natta gekatalyseerde reactie kan de consumptiesnelheid van etheen berekend worden:

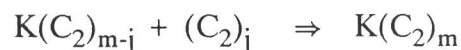
$$r_E = k.[K^*].[etheen]$$

Waarin $[K^*]$ de katalysator concentratie in de reaktor is.

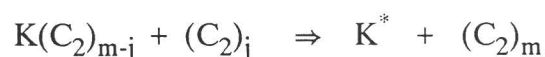
In het model voor de selektiviteit wordt, vanwege de selektieve katalysator, de dimerisatie beschouwd worden als een gedegenererd polymerisatieproces. De mathematische basis is dezelfde als voor de beschrijving van de kinetiek van polymerisatie met dit verschil dat alleen etheen en de eerste oligomeren die gevormd worden optreden als reaktant.

Deze gemengde homo- en copolymerisatie omvat twee typen reaktiefasen:

propagatie reakties, die o.a. de initiatie stap (als $m=j$) omvat, verlopen volgens onderstaande reactie, voor alle waarden van ($j \geq 1$) en ($m \geq j$):



terminatie reakties, die leiden tot oligomeervorming en vrijmaking van de katalysator K^* , verlopen volgens onderstaande reactie, voor alle waarden van $j \geq 1$ en hier is $m > (j+1)$:



Deze beschrijving is gebaseerd op minimale aannamen over het reactiemechanisme, want:

- 1) noch de aard, noch het mechanisme van polymerisatie van de katalysator K^* hoeven nader beschreven te worden ;
- 2) de isomeren worden impliciet gegroepeerd per klasse met hetzelfde moleculaire gewicht $(C_2)_j$ (beginnend bij $j \geq 2$), zgn. "lumping";
- 3) alleen het zwaarder worden van de groeiende ketens wordt bekeken, begeleidende isomerisatie processen worden opzettelijk genegeerd.

In bijlage 1 wordt de afleiding van de volgende kinetiek- en selectiviteitsvergelijkingen gegeven.

De vorming van het produkt C_{2m} is gegeven door:

$$F_{2m} = Q \cdot \sum_{j=1}^{j=m-1} Db_{2j} \cdot [K(C_2)_{m-j}] - Q \cdot Da_{2m} \cdot \sum_{j=0}^{j=\infty} [K(C_2)_j] - Q \cdot Db_{2m} \cdot \sum_{j=1}^{j=\infty} [K(C_2)_j] \quad [18]$$

waarbij voor de vorming van 1-buteen geldt dat $m=2$ en $j=1$.

De consumptie van etheen is:

$$F_{2e} - F_e = F_{Ke} \cdot (Da_2 + Db_2 \cdot \Sigma p) \quad [19]$$

$$= F_{Ke} \cdot \frac{V}{Q} \cdot [C_2] \cdot (a_2 + b_2 \cdot \Sigma p) \quad [20]$$



De sommatie van de vergelijkingen 19 en 20, leidt tot een relatie voor de totale produktvorming:

$$W = F_{ke} \cdot (Db_2 + Db_4) \cdot \frac{(p_2 + 2 \cdot p_4)}{(1 - p_2 - p_4)} + Db_2 \cdot (p_2 + p_4) - 2 \cdot Da_4 \quad [21]$$

De selektiviteit voor de produktie van 1-buteen wordt uiteindelijk gegeven door:

$$S_{w_4} = \frac{2 \cdot F_4}{W} \quad [22]$$

6.7 Keuze procesconcentraties etheen en katalysator

Als uitgangspunt voor de berekening van de procesconcentraties etheen en katalysator is de procesdruk gekozen die als optimale procesdruk is vermeld door Hennico et al. (1990). Deze moet tussen de 22 en 27 bar liggen en is vastgelegd op 23 bar (Commereuc et al., 1984). Door berekeningen met ChemCad is de uiteindelijke waarde 22.9 bar geworden. De samenstelling van de gas- en de vloeistoffase en de dichtheden van deze fasen zijn berekend met ChemCad. Dit leverde een etheenconcentratie van 2.52 mol/l op in de vloeistoffase.

Volgens de heren Hennico, Forestiere en Glaize (1990) is een optimale 1-buteen productie mogelijk bij een katalysatorverbruik van één kg. per ton geproduceerd 1-buteen. Dit komt neer op een katalysator procesconcentratie van $0.25 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Met deze concentratie is de selektiviteit van de katalysator berekend (zie bijlage A, formule 25 t/m 29). De gevonden waarde komt exact overeen met de literatuurwaarde (93 w/w%, Gauthier et al., 1988). Met het vastleggen van deze twee procesvariabelen is alles bekend dat nodig is om het benodigde reaktorvolume te berekenen.

6.8 Keuze amine

De opbrengst aan 1-buteen wordt geoptimaliseerd door direct na de reaktor de katalysator te desaktiveren. Er moet in dit geval evenveel amine toegevoerd worden als er katalysatormolekulen in de uitgaande stroom van de reaktor zijn. De gedesactiveerde katalysator kan nu gewoon in de destillatie-sectie afgescheiden worden. De meest geschikte amine is cyclohexylamine, wanneer gekeken wordt naar bruikbaarheid, toxiciteit en kostprijs.

6.9 Reaktorvolume

Met reaktiesnelheidsconstante en de selektiviteit wordt het reaktorvolume berekend. Voor een loopreaktor geldt dat als massabalans de CSTR-balans gebruikt mag worden (Gauthier et al., 1988).

De massabalans ziet er als volgt uit:

$$\phi_{\text{molE},0} \cdot \xi_E = r_E \cdot V_T, \quad [23]$$

waarin	$-r_E$	= $k \cdot [E] \cdot [K^*]$,	
	$\phi_{\text{molE},0}$	= ingaande molenstroom etheen	[mol/s],
	ξ_E	= conversie etheen per pass	[-],
	r_E	= conversiesnelheid etheen volgens wet van Arrhenius	[mol/l.s],
	V_T	= reaktortankvolume	[l],
	k	= reaktiesnelheidsconstante conversie etheen	[l/mol.s],
	$[E]$	= procesconcentratie etheen	[mol/l],
	$[K^*]$	= procesconcentratie katalysator	[mol/l].

De reaktiesnelheidsconstante k volgt door extrapolatie van de gegevens in de Arrhenius-plot in het artikel van Pillai et al. (1988) en levert een waarde van 72.77 l/mol.s.

Formule 22 leverde een selektiviteit naar 1-buteen van 93 w/w% bij een conversie van 85 w/w%. Hieruit volgt een reaktorvolume van ± 850 liter. ?

Dit is echter alleen het volume van de vloeibare fase. Om voldoende ruimte te hebben voor de benodigde gasdeken wordt een totaal reaktorvolume gekozen van 1000 l. De L/D-verhouding van deze reaktoren moet groter zijn dan één en wordt meestal rond de zes gekozen. Dit komt neer op een reaktor diameter van 60 cm en een hoogte van 3.60 m.

7. Scheidingssectie

In dit hoofdstuk zullen achtereenvolgens de algemene opzet van de scheidingssectie en de dimensionering van de kolommen besproken worden.

7.1. Algemeen

De scheidingssectie bestaat uit twee trappen. In de eerste scheidingskolom wordt het uit de reaktor afkomstige 1-buteen/C6 mengsel gescheiden van het etheen dat er in opgelost is. Het topproduct is geen zuiver etheen maar bestaat voor een gedeelte uit 1-buteen (15.5 mol%). Dit is gedaan om twee redenen:

1. Om er zeker van te zijn dat alle etheen wordt teruggewonnen.
2. Om de condensatie temperatuur van de topstroom te verhogen zodat koelwater gebruikt kan worden.

Aangezien grote zuiverheid (99.5 w/w%) is vereist voor het 1-buteen is nog een andere destillatiekolom noodzakelijk. Het topproduct is nu vrijwel zuiver 1-buteen (99.5 w/w%) en kan gebruikt worden voor polymerisatie. Het bodemproduct bestaat uit het C6-mengsel, de katalysator en het amine. De katalysator en de later toegevoegde amine zijn relatief zware producten en zij maken in beide destillatiekolommen deel uit van het bodemproduct. Ze zijn echter in zulke kleine hoeveelheden aanwezig (ca. 0.25 mmol/l) dat deze stoffen niet worden meegenomen in de berekeningen.

De condensoren van beide kolommen zijn horizontale buizencondensoren met een warmte-onttrekkend vermogen van respectievelijk 217 kW en 575 kW. Het koelmedium is water. De verdampers zijn beiden verticale thermosyphon-verdampers met gedwongen stroming. Het vermogen is respectievelijk 487 kW en 584 kW en het verwarmend medium is stoom van 180 en 250 °C.

7.2. Dimensionering van de kolommen

Bij het dimensioneren van kolommen is de procedure van Zuiderweg (1987) gevolgd. Het schoteltype werd bepaald en de keuze viel op zeefschotels omdat deze goedkoper zijn en evengoed functioneren als klepschotels. Voor de afmetingen van de gaatjes in de schotels en de onderlinge afstand (steek) werden de aanwijzingen uit de leidraad gevolgd. (Montfoort et al., 1989). Met deze schotels is de bovenstaande procedure uitgevoerd voor drie schotels per kolom, te weten met de grootste, de gemiddelde en de kleinste vloeistof/damp verhouding. De kolom is gedimensioneerd met parameters (kolomdiameter, overlooprandlengte, schotelaafstand) die bij alle drie de schotels geen overschrijding van de belastinggrenzen veroorzaakten. Uitgaande van grafieken in Perry en Green (1985) en Zuiderweg (1987) is het rendement van de kolommen op 80 % gesteld. De resultaten van de dimensionering zijn te vinden in de torenspecificatiebladen (hoofdstuk 10).

7.3. Dimensionering warmtewisselaars

Voor het koken van het bodemproduct van het destillatieproces werden verticale thermosyphonreboilers gebruikt. Het verwarmend medium is oververhitte stoom. (warmtewisselaar H8: 10 bar, 220° C H13: 40 bar, 410° C). Bij de dimensionering wordt echter uitgegaan van de verzadigde stoomtemperatuur omdat vanuit de meeste warmte vrijkomt bij condensatie (H8: 95% en H13: 80%). De dimensionering van de warmtewisselaars is gebeurd aan de hand van de methode van v.d. Berg (1988).

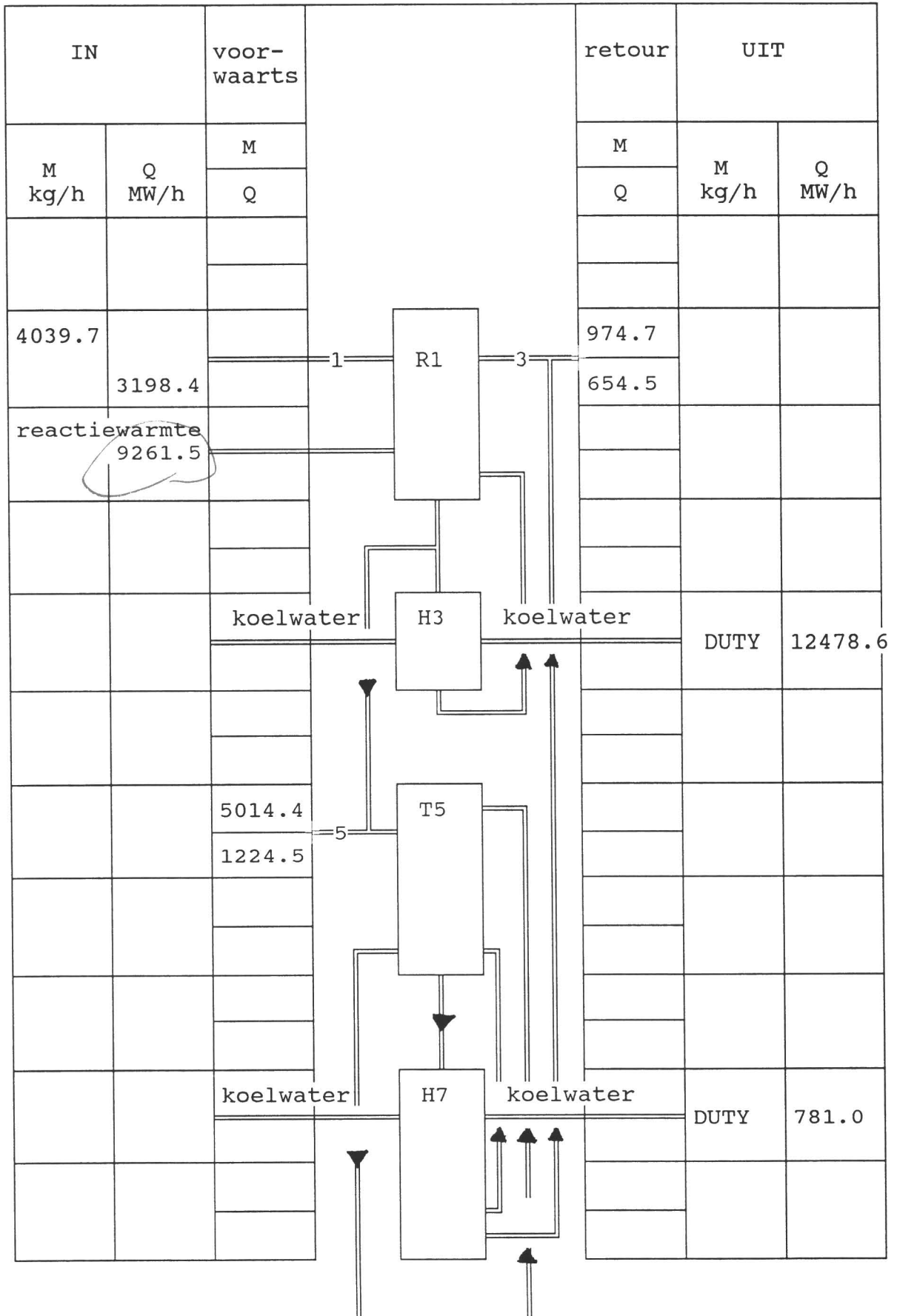
Bij het ontwerp van de thermosyphon reboilers moet er gekeken worden naar het drukverschil over de reboiler. Gedwongen stroming is noodzakelijk als de drukval over de buizen opgeteld met de drukval veroorzaakt door de vloeistofhoogte in de verticale reboiler (berekend met de gemiddelde dichtheid van Kern) groter is dan de drukval door de vloeistofkolom naar de reboiler (met de dichtheid van de pure vloeistof). In beide reboilers is de dampdichtheid zo groot dat gedwongen stroming noodzakelijk is. De resultaten van de dimensionering zijn te vinden in de warmtewisselaarspecificatiebladen (hoofdstuk 10).

7.4. Dimensionering van de pompen

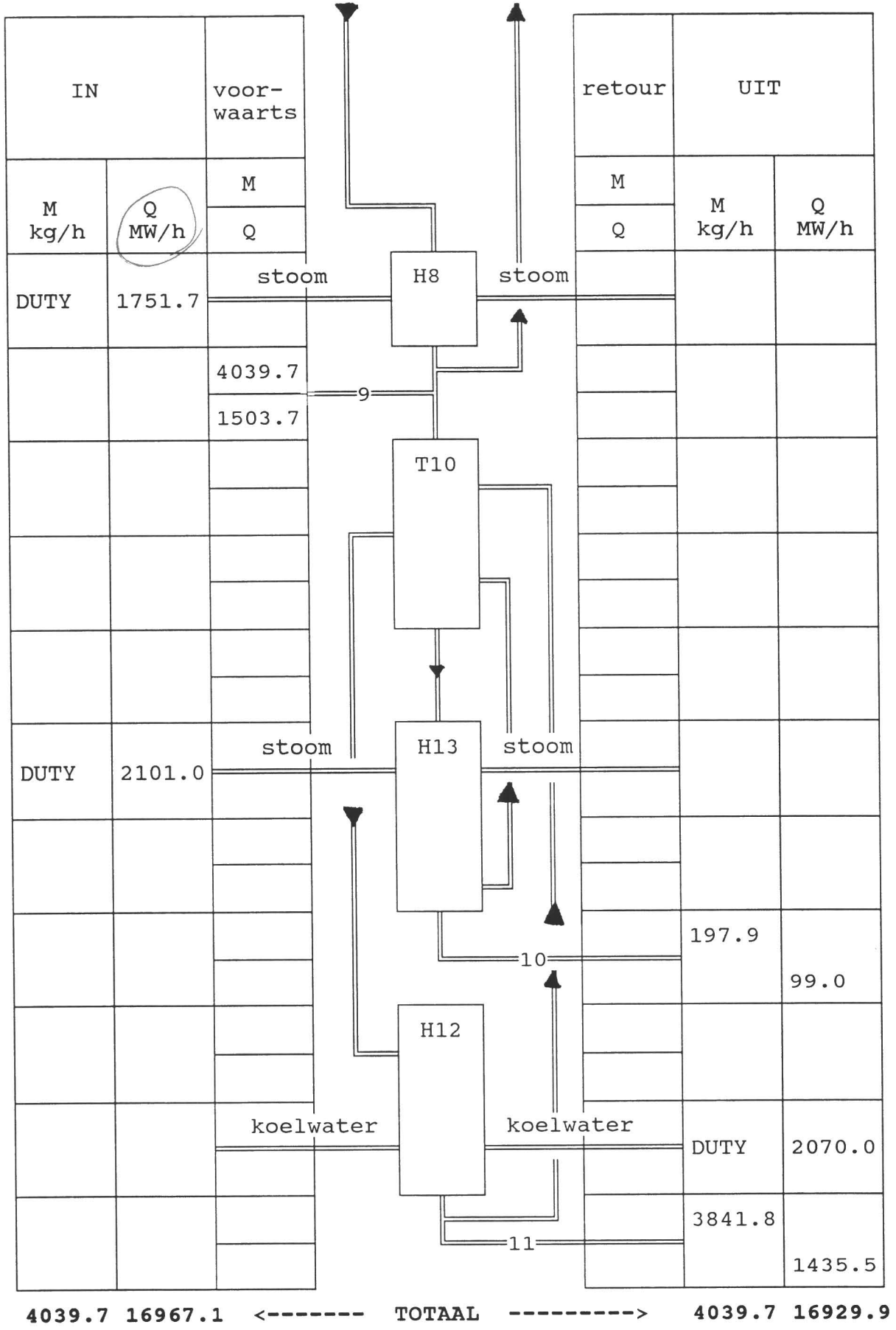
De pompen zijn gedimensioneerd volgens de methode van v.d. Berg (1987). In dit ontwerp worden de pompen van de reboilers, de pompen naar de kolommen en de recyclepomp van de reaktor gedimensioneerd. Resultaten zijn te vinden in de pompenspecificatiebladen.



8. Massa- en warmtebalans



Hoofdstuk 8. Massa- en warmtebalans



9. Stroom/Componenten staat

wat is dat om anders

apparaatstroom	1		3		5	
componenten	M kg/h	Q MW/h	M	Q	M	Q
etheen	4039.8		712.9		712.9	
buteen			261.52		4099.2	
c-6			0.3		202.3	
	5039.8	3198.4	974.7	654.5	5014.4	1224.5

apparaatstroom	9		10		11	
componenten	M	Q	M	Q	M	Q
etheen	0.003		-		0.003	
buteen	3837.7		7.4		3830.3	
c-6	202.0		190.5		11.5	
	4039.7	1503.7	197.9	99.0	3841.8	1435.5

10. Overzicht specificatie apparatuur

10.1 Specificatiebladen pompen

Apparaatnummer: P2 (pomp van koelcyclus)

soort: centrifugaal

drukval: 1.5 bar (over de buizen in de warmtewisselaar)

debiet: 0.0484 m³/s

gH_{man}: 260 m²/s²

toerental: 2000 omw/min

efficiëntie: 80 %

benodigd vermogen: 9.0 kW

Apparaatnummer: P4 (pomp van reaktor naar toren 1)

soort: centrifugaal

drukval: n.v.t.

debiet: 0.0028 m³/s

gH_{man}: 65 m²/s²

toerental: 2000 omw/min

efficiëntie: 65 %

benodigd vermogen: 0.14 kW

Apparaatnummer: P6 (reboilerpomp van toren 1)

soort: centrifugaal

drukval: 0.23 bar

debiet: 0.017 m³/s

gH_{man}: 60.52 m²/s²

toerental: 1000 omw/min

efficiëntie: 75 %

benodigd vermogen: 0.52 kW

Apparaatnummer: P9 (pomp tussen toren 1 en 2)

soort: centrifugaal

drukval: n.v.t.

debiet: $0.0025 \text{ m}^3/\text{s}$

gH_{man} : $50 \text{ m}^2/\text{s}^2$

toerental: 1000 omw/min

efficiëntie: 62 %

benodigd vermogen: 0.1 kW

Apparaatnummer: P11 (reboilerpomp van toren 2)

soort: centrifugaal

drukval: 0.4 bar

debiet: $0.026 \text{ m}^3/\text{s}$

gH_{man} : $105 \text{ m}^2/\text{s}^2$

toerental: 1300 omw/min

efficiëntie: 75 %

benodigd vermogen: 1.4 kW

10.2 Specificatiebladen warmtewisselaars

Apparaatnummer: H3

Type: externe koelcyclus van de reaktor

Uitvoering: 940 buizen, U-tubes, six pass, $d_i=0.015$, $d_u=0.02$,
 $L=9$, $D=0.94$

Positie: horizontaal

<u>Kapaciteit:</u>	3640 kW
<u>Warmtewisselend oppervlak:</u>	500 m ²
<u>Aantal passages buiszijde:</u>	6
<u>Aantal passages mantelzijde:</u>	1
<u>Overall warmteoverdrachtscapaciteit:</u>	717 W/Km ²
<u>logaritmisches temperatuur verschil:</u>	10.4 °C

	Mantelzijde	Pijpzijde
<u>Soort fluidum:</u>	reaktor mengsel	water
<u>Massastroom [kg/s]:</u>	48.7	41.4
<u>Massastroom te condenseren [kg/s]:</u>		
<u>Verdampingswarmte [KJ/kg]:</u>		
<u>Soortelijke warmte [kJ/kg °C]:</u>	3.74	4.18
<u>Temperatuur in [°C]:</u>	50	20
<u>Temperatuur uit [°C]:</u>	30	40
<u>Druk [bar]:</u>	1	1
<u>Drukval [bar]:</u>		1.4
<u>Materiaal:</u>	RVS	RVS



Apparaatnummer: H7

Type: partiële condensor

Uitvoering: 130 buizen, U-type, $d_i=0.02$, $d_u=0.025$, $L=3.9$, $D=0.54$

Positie: horizontaal

Kapaciteit: 217 kW
Warmtewisselend oppervlak: 40.5 m²
Aantal passages buiszijde: 6
Aantal passages mantelzijde: 1
Overall warmteoverdrachtscapaciteit: 858 W/Km²
logaritmisch temperatuur verschil: 7.18 °C

	Mantelzijde	Pijpzijde
<u>Soort fluidum:</u>	C ₂ /C ₄	water
<u>Massastroom [kg/s]:</u>	0.94	10.36
<u>Massastroom te condenseren [kg/s]:</u>	0.54	
<u>Verdampingswarmte [KJ/kg]:</u>	400	
<u>Soortelijke warmte [kJ/kg °C]:</u>		4.18
<u>Temperatuur in [°C]:</u>	30	20
<u>Temperatuur uit [°C]:</u>	30	25
<u>Druk [bar]:</u>	22.9	1
<u>Drukval [bar]:</u>	0.26	
<u>Materiaal:</u>	RVS	RVS



Apparaatnummer: H8

Type: thermosyphon reboiler

Uitvoering: 57 buizen, fixed, $d_i=0.02$, $d_u=0.025$, $L=1.46$, $D=0.3$

Positie: verticaal

<u>Kapaciteit:</u>	487 kW
<u>Warmtewisselend oppervlak:</u>	6.64 m ²
<u>Aantal passages pijpzijde:</u>	1
<u>Aantal passages mantelzijde:</u>	1
<u>Overall warmteoverdrachtscapaciteit:</u>	1300 W/Km ²
<u>Temperatuur verschil:</u>	65.3 °C

	Mantelzijde	Pijpzijde
<u>Soort fluidum:</u>	stoom	C ₄
<u>Massastroom [kg/s]:</u>	0.24	6.63
<u>massastroom te verdampen [kg/s]:</u>	0.24	2.21
<u>verdampingswarmte [KJ/kg K]:</u>	2023.8	220.2
<u>Temperatuur in [°C]:</u>	180	114.7
<u>Temperatuur uit [°C]:</u>	180	114.7
<u>Druk [bar]:</u>	10	22.9
<u>Drukval [bar]:</u>		0.23
<u>Materiaal:</u>	RVS	RVS



Apparaatnummer: H12

Type: totale condensor

Uitvoering: 78 buizen, fixed, $d_i=0.02$, $d_u=0.025$, $L=3$, $D=0.39$

Positie: horizontaal

<u>Kapaciteit:</u>	575 kW
<u>Warmtewisselend oppervlak:</u>	18.9 m ²
<u>Aantal passages buiszijde:</u>	4
<u>Aantal passages mantelzijde:</u>	1
<u>Overall warmteoverdrachtscapaciteit:</u>	412 W/Km ²
<u>logaritmisch temperatuur verschil:</u>	85 °C

	Mantelzijde	Pijpzijde
<u>Soort fluidum:</u>	C ₄	water
<u>Massastroom [kg/s]:</u>	2.64	9.15
<u>massastroom te condenseren [kg/s]:</u>	2.64	
<u>verdampingswarmte [KJ/kg]:</u>	218	
<u>soortelijke warmte</u>		4.18
<u>Temperatuur in [°C]:</u>	112.6	20
<u>Temperatuur uit [°C]:</u>	112.6	35
<u>Druk [bar]:</u>	22.9	1
<u>Drukval [bar]:</u>		0.28
<u>Materiaal:</u>	RVS	RVS



Apparaatnummer: H13

Type: thermosyphon reboiler

Uitvoering: 73 buizen, fixed, $d_i=0.02$, $d_u=0.025$, $L=1.75$, $D=0.34$

Positie: verticaal

<u>Kapaciteit:</u>	584kW
<u>Warmtewisselend oppervlak:</u>	10.14 m ²
<u>Aantal passages pijpzijde:</u>	1
<u>Aantal passages mantelzijde:</u>	1
<u>Overall warmteoverdrachts capaciteit:</u>	1350 W/Km ²
<u>temperatuur verschil:</u>	49 °C

	Mantelzijde	Pijpzijde
<u>Soort fluidum:</u>	stoom	C ₆
<u>Massastroom [kg/s]:</u>	0.33	9.9
<u>massastroom te condenseren [kg/s]:</u>	0.33	3.3
<u>verdampingswarmte [KJ/kg K]:</u>	1754.5	177.5
<u>Temperatuur in [°C]:</u>	250	201
<u>Temperatuur uit [°C]:</u>	250	201
<u>Druk [bar]:</u>	40	22.9
<u>Drukval [bar]:</u>		0.4
<u>Materiaal:</u>	RVS	RVS



10.3 Specificatiebladen destillatietorens

Apparaatnummer: T5

functie: destillatie
type toren: schotel
type schotel: zeefplaat
aantal theoretische schotels: 17 (incl. condensor + reboiler)
efficiëntie: 0.8
werkelijk aantal schotels: 21
schotelafstand: 0.3 m
diameter toren: 0.7 m
hoogte toren: 5.7 m
materiaal schotel/toren: RVS
verwarming: reboiler

? $n_{theor} = (n_{act} + 1) \times 0.3 = 6.0$
 max 2.13 m

flow sh: 50

	voeding	top	bodem
<u>temperatuur [° C]:</u>	53	30	115
<u>druk [bar]:</u>	22.9	22.9	22.9
<u>dichtheid [kg/m³]:</u>	493	36.5	453.5
<u>massastroom [kg/s]:</u>	1.40	0.27	1.13
<u>samenstelling:</u>			
mol % / gew %			
etheen	0.252/0.142	0.845/0.731	-
buteen	0.724/0.818	0.155/0.268	0.966/0.950
c6	0.024/0.040	-	0.034/0.050

aktief schoteloppervlak: 0.35 m²
overlooprandlengte: 0.25 m/m²
act. overlooprandlengte: 87.5 mm
hoogte overlooprandlengte: 50 mm
steek (afstand gaatjes): 20 mm
diameter gaatjes: 5 mm

vloeistofhoogte in valbuizen: max. 100 mm
totale drukval: 19 x 0.0021 = 0.04 bar



Apparaatnummer: T10

functie: destillatie
type toren: schotel
type schotel: zeefplaat
aantal theoretische schotels: 14 (incl. condensor + reboiler)
efficiëntie: 0.8
werkelijk aantal schotels: 18
schotelafstand: 0.4 m
diameter toren: 0.7 m
hoogte toren: 6.4 m
materiaal schotel/toren: RVS
verwarming: reboiler

	voeding	top	bodem
<u>temperatuur [° C]:</u>	115	113	201
<u>druk [bar]:</u>	22.9	22.9	22.9
<u>dichtheid [kg/m³]:</u>	453.5	452	445
<u>massastroom [kg/s]:</u>	1.13	1.07	0.06
<u>samenstelling:</u>			
mol % / gew %			
etheen	-	-	-
buteen	0.966/0.950	0.998/0.997	0.055/0.037
c6	0.034/0.050	0.002/0.003	0.945/0.963

aktief schoteloppervlak: 0.36 m²
overlooprandlengte: 0.25 m/m²
act. overlooprandlengte: 90.0 mm
hoogte overlooprandlengte: 50 mm
steek (afstand gaatjes): 15 mm
diameter gaatjes: 5 mm

vloeistofhoogte in valbuizen: max. 100 mm
totale drukval: 16 x 0.0027 = 0.04 bar



11. Economie

De totale kosten kunnen (sterk vereenvoudigd) worden onderverdeeld in:

- * investeringskosten (Ki)
- * produktiekosten (Kp)
- * personeelskosten (Kl)

De investeringskosten:

Voor het berekenen van de investeringskosten is de methode van Miller (Montfoort, 1987) gebruikt. Deze gaat uit van de zogenaamde "battery limit costs" (= kosten van de procesinstallatie) die gegeven zijn voor een fabriek met een capaciteit van 30 Kton (Hennico et al., 1990). Deze hoeven dus niet met behulp van Lang-factoren berekend te worden. Bij een gemiddelde dollarkoers van fl. 2.23 in juni '89 komt de grootte van de "battery limit costs" op een bedrag van fl.11.172.300,-

Het proces in dit artikel is wat uitgebreider dan het proces van dit voorontwerp. In dit voorontwerp zijn een "catalyst removal section" en een buteen recycle systeem overbodig geworden. De waarde van de "battery limit costs" ligt dus iets te hoog.

Miller splitst de investeringskosten uit in vier subgroepen die qua aandeel worden afgeleid uit de "battery limit costs". De gebruikte percentages (Montfoort, 1987) met de corresponderende bedragen zijn :

	aandeel (%)	milj.gulden
battery limit costs	61.0 %	11.172
hulpdiensten (water, electriciteit etc.) (25 % van de battery limit costs)	15.3 %	2.793
opslag en verpompings (20 % van de battery limit costs)	12.2 %	2.234
overhead <i>in de structuur</i> (13 % van het "fixed capital")	11.5 %	2.106 +
	100 %	18.305

De eerste drie in de tabel vormen samen het zogenaamde "fixed capital" (= 16.199 milj.).

Waarom 4 niet?



De afschrijving van de investering kan op vele manieren gebeuren. Bij dit ontwerp is gekozen voor de "capital charge methode" omdat deze veel in de praktijk voorkomt. Jaarlijks wordt eenzelfde bedrag afgeschreven wat bestaat uit een rente-deel en een aflossings-deel. Bij een afschrijvingsduur van 10 jaar bij een rentevoet van 8% is het jaarlijks af te schrijven bedrag fl. 2.728.000,-

*onderhoud? waarom?
vergeet je ite*

De produktiekosten:

De produktiekosten worden bepaald door de energie- en chemicalieënkosten. Per ton 1-buteen is nodig:

<i>1100</i>	<i>wijft dat niet bij 2g? 10-5 kg</i>	Kg ethylene	fl.1232,- (1000 DM/ton, voor Golf 850 na 1100)
1		Kg katalysator	fl. 25,-
0.078		Kg amine	fl. 1,39
koelwater			fl. 2,85
stoom			fl. 12,82 (24,- per ton stoom)
electriciteit			fl. 0,26
			----- +
			fl.1274.32

De personeelskosten:

De personeelskosten zijn berekend met de Wessel relatie (Montfoort,1987).

$$N_f = k \cdot \text{cap.} / 24 * (N / \text{cap.})^{0.76}$$

- waarin Nf = aantal functieplaten
- cap = capaciteit in tonnen produkt/dag (92.2)
- N = aantal stappen in het proces (2)
- k = correctiefactor (1.7 bij cont.processen)

Omdat het proces ruwweg verdeeld kan worden in een reaktorsectie en een scheidingssectie is voor N de waarde 2 genomen. Het aantal functieplaatsen N_f is 0.42. Om praktische redenen wordt hiervoor 3 genomen. De kosten hiervan zijn fl. 350.000,- per functieplaats per jaar.

?

Er bestaan verschillende factoren die iets zeggen over de economische haalbaarheid van een nieuw proces. Als eerste indicatie zijn de meest gangbare, pay-out time en return-on-investment, hier berekend. Allereerst moeten hiervoor de afschrijving bepaald worden. Er is gekozen voor een gangbare afschrijvingsduur van 10 jaar en de afschrijving is berekend volgens de eerder vermelde "capital charge methode".

Pay Out Time:

De Pay Out Time is het aantal jaren dat nodig is om de investering terug te verdienen. Deze wordt berekend door het benodigde fixed capital te delen door de netto opbrengst. De Pay Out Time die hiermee berekend is, is 1.12 jaar.

Return On Investment (R.O.I.):

De R.O.I. van een plant wordt berekend door de jaarwinst te delen door de totale investeringen. De berekening gaat als volgt:

totaal benodigde kapitaal:	18.305
omzet:	53.67
produktiekosten van de omzet:	-36.97 (etheen)
	- 0.75 (kat)
	- 0.47 (energie)
loonkosten	- 1.05
	————— +
opbrengst:	14.43
afschrijving <i>+ Nenk?</i>	- 2.728
	————— +
winst (excl. belasting)	11.702
winst (incl. 50 % belasting)	5.851

$$R.O.I. = 5.851/18.305 = 32 \%$$

12. Symbolenlijst

A	interficiële oppervlak in de reaktor	$[m^2/m^3]$
a_{2j}	snelheidsconstante voor prolongatie van $(C_2)_j$ keten	$[m^3/s.mol]$
b_{2j}	snelheidsconstante voor terminatie van $(C_2)_j$ keten	$[m^3/s.mol]$
D	reaktordiameter	[m]
Da_{2j}	Damkohler getal aangaande prolongatie van een keten met $(C_2)_j$	[-]
Db_{2j}	Damkohler getal aangaande terminatie van een keten met $(C_2)_j$	[-]
D_L	diffusie coëfficiënt van etheen in de vloeistoffase van de reaktor	$[m^2/s]$
d_B	gemiddelde beldiameter in de reaktor	[m]
d_p	perforatie diameter van gasverdeelplaat	[m]
d_{pc}	kritische perforatie diameter gasverdeelplaat	[m]
F_{ke}	"consumptie" van katalysator	[mol/s]
F_{2e}	consumptie van etheen	[mol/s]
F_{2m}	produktie van $(C_2)_m$	[mol/s]
g	gedissipeerd vermogen per eenheid reaktorvolume	$[J/m^3]$
k	reactiesnelheidsconstante van omzetting naar 1-buteen	$[l/mol.s]$
$[K^*]$	katalysator concentratie in de reaktor	[mol/l]
$K(C_2)$	katalysator/ C_2 complex concentratie	[mol/l]
$K(C_2)_2$	katalysator/ C_4 complex concentratie	[mol/l]
k_g	stofoverdrachts coëfficiënt aan gaszijde van etheen	[m/s]
k_L	stofoverdrachts coëfficiënt aan vloeistofzijde van etheen	[m/s]
p_{2j}	kans op prolongatie van een keten met $(C_2)_j$	[-]
Σp	som van alle kansen op prolongatie van keten	[-]
Q	uitgaande volume stroom uit de reaktor	$[m^3/s]$
r_k	straal van de reaktor	[m]
S_E	etheen conversie in de reaktor	[-]
SW_{2m}	massa selectiviteit in $(C_2)_m$ produkt	[-]

t_{chemisch}	karakteristieke tijd voor de chemische reactie in de reaktor	[s]
t_k	karakteristieke tijd voor de massa overdracht in de vloeistof fase	[s]
$t_{\text{overdracht,L}}$	karateristieke tijd voor de massa overdracht van gas/vloeistof interface -> vloeistoffase	[s]
$t_{\text{overdracht,g}}$	karateristieke tijd voor de massa overdracht van gasfase -> gas/vloeistof interface	[s]
U_{gp}	snelheid gas door porieeen van gasverdeler	[m/s]
V_{sg}	superficiële gassnelheid in de reaktor	[m/s]
V_T	reaktor volume	[m ³]
W	totale massa stroom van gevormde oligomeren	[kg/s]
grieks		
ϵ_g	gas hold up in de reaktor	[m ³ gas/m ³ reaktor]
μ_L	dynamische viscositeit reaktor vloeistof	[Pa.s]
ν	kinematische viscositeit reaktor vloeistof	[m ² /s]
ρ_g	dichtheid gas in de reaktor	[kg/m ³]
ρ_L	dichtheid reaktor vloeistof	[kg/m ³]
σ	oppervlakte spanning reaktor vloeistof	[Pa.m]
$\phi_{\text{v,gas}}$	doorzet etheen door de reaktor	[m ³ /s]
$\phi_{\text{g,perf}}$	gasdebiet door porieen van de gasverdeler	[m ³ /s]
ϕ_v	uitstroom vloeibare reaktiemengsel	[l/s]



Literatuurlijst

K. Akita en F. Yoshida, Ind. Chem. Proc. Des. Dev., 12 (1) 76, 1973.

W.J.B.vd Berg, College dictaat apparaten voor warmteoverdracht, TU Delft
1988

W.J.B.vd Berg, College dictaat apparaten voor vloeistof-en gastransport, TU
Delft

Chemiekaarten: Gegevens voor Veilig Werken met Chemicalieën, Veiligheidsinstituut,
Amsterdam, 1984

A.Clementi, G.Oriani, F.Ancillotti, G.Peccci, "Upgrade C₄'s with MTBE
proces", Hydrocarbon Processing, december 1979, blz. 109-113

D.Commereuc, Y.Chauvin, J.Gaillard, J.Léonard, "Dimerize ethylene to butene-1",
Hydrocarbon Processing, november 1984, blz.118-120

Europees Patent 86400948.5 (30 april 1986)

Europees Patent 84401784.8 (11 september 1984)

P.A.Galtier, A.A.Forestièrre, Y.H.Glaize, J.P.Wauquier, "Mathematical modelling of
ethylene oligomerization", Chem. Eng. Sci. vol. 43, 1988, blz. 1855-1860

G.Hakvoort, M.Peereboom, J.J.F.Scholten, J.Schram, "Reactiekintiek", 3e druk
DUM, Delft 1985

A. Hennico, J. Léonard, A. Forestiere, "Butene-1 is made from ethylene",
Hydrocarbon Processing, maart 1990, blz. 73-75

G.H.Henri-Olivé, S.Olivé, "Ethylene oligomerization with Ziegler-type catalists.
Rate constants of β -hydrogen abstraction", Polymer Letters Edition, vol. 12,
1974, blz. 39-44

- Institut Français du Pétrole, "Alphabutol process", Hydrocarbon Processing, november 1985, blz. 126
- Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd ed., J.Wiley and sons, NY (1960) blz.346-360
- G.M.Leuteritz, "Loop reactor gives fast, cool, liquid phase hydrogenation reactors", Proces Engineering, december 1973, blz. 62-63
- G.M.Leuteritz, P.Reimann, P.Vergères, "Loop reactors : Better gas/liquid contact", Hydrocarbon Processing, juni 1976, blz. 99-100
- R.A. Mashelkar en M.M. Sharma, Trans. Inst. Chem. Eng., Vol. 89 (1971), blz. 126
- A.G.Montfoort, "De chemische fabriek", intern rapport, TU Delft 1987
- A.G.Montfoort, F.A.Meijer, A.vd Ham, "Handleiding voor het maken van een fabrieksvoorontwerp", TU Delft 1989
- P.H.Perry, D.H.Green, "Perry's Chemical Engineers Handbook", 6th international student edition, McGrawhill book co., NY 1985
- Phillips Petroleum Company, "Triolefin process", Hydrocarbon Processing, november 1981, blz. 141
- S.Pillai, G.L.Tembe, M.Ravindranathan, S.Sivaram, "Dimerization of ethylene to 1-butene catalized by the titanium alkoxide-trialkylaluminium system", Ind. Eng. Chem. Res. ,vol. 27, 1988, blz. 1971-1977
- P.Trambouze, H.v Landeghem, J.P.Wauquier, "Chemical reactors, design/engineering/operation", Editions Technip, Paris 1988
- UOP Inc., "Oleflex", Hydrocarbon Processing, november 1983, blz. 144
- F.J.Zuiderweg, College dictaat fysische scheidingsmethoden deel 2: apparaten, TU Delft 1987

Bijlagen

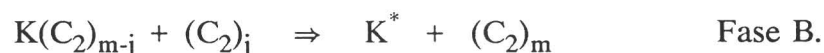
A. Afleiding van vergelijking voor selectiviteit

De gemengde homo- en copolymerisatie van etheen omvat twee typen reaktiefasen:

propagatie reacties, die o.a. de initiatie stap (als $m=j$) omvat, verlopen volgens A voor alle waarden van ($j \geq 1$) en ($m \geq j$):



terminatie reacties, die leiden tot oligomeervorming en vrijmaking van de katalysator K^* , verlopen volgens B voor alle waarden van $j > 1$ en hier is $m > (j+1)$:



Deze beschrijving is gebaseerd op minimale aannamen over het reactiemechanisme, want:

- 1) noch de aard, noch het mechanisme van polymerisatie van de katalysator K^* hoeven nader beschreven te worden ;
- 2) de isomeren worden impliciet gegroepeerd per klasse met hetzelfde moleculaire gewicht $(C_2)_j$ (beginnend bij $j = 2$), zgn. "lumping";
- 3) alleen het zwaarder worden van de groeiende ketens wordt bekeken, begeleidende isomerisatie processen worden opzettelijk genegeerd;
- 4) alle gevormde buteen is 1-buteen.

Bovendien worden alle betrokken reactiemechanismen verzameld en door middeling ondergebracht in de waarden van de reactiesnelheidsconstanten a_{2j} en b_{2j} .

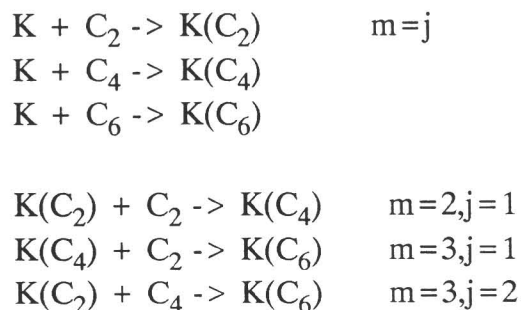
Voor de reactiesnelheden van de omzetting van de reaktant (C_{2j}) (met $j \geq 1$) is het conventioneel om gedeeltelijke eerste orde kinetiek aan te nemen:

$$r_{a2j} = a_{2j} * [(C_2)_j] * [K(C_2)_{m-j}] \quad \text{Fase A}$$

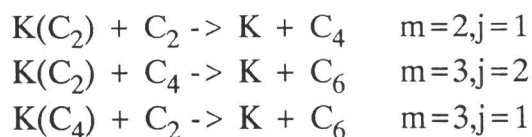
$$r_{b2j} = b_{2j} * [(C_2)_j] * [K(C_2)_{m-j}] \quad \text{Fase B}$$

waarin r_{a2j} = de reactiesnelheid van de prolongatie van de keten C_{2j} .
 r_{b2j} = de reactiesnelheid van de terminatie van de keten C_{2j} .

Voor fase A zijn bij het alfabutol-proces de volgende reacties mogelijk:



In fase B komen voor:



De massabalansen worden met behulp van Damkohler-nummers geschreven:

$$\begin{aligned} Da_{2j} &= a_{2j} * \theta * [(C_2)_j] \\ Db_{2j} &= b_{2j} * \theta * [(C_2)_j] \end{aligned}$$

waarin θ = verblijftijd [s],

De kans op prolongatie van de keten C_{2j} is als volgt bepaald:

$$P_{2j} = \frac{Da_{2j}}{(1 + \sum Da + \sum Db)} \quad [24]$$

De vorming van het produkt C_{2j} is gegeven door:

$$F_{2m} = Q \cdot \sum_{j=1}^{j=m-1} Db_{2j} \cdot [K(C_2)_{m-j}] - Q \cdot Da_{2m} \cdot \sum_{j=0}^{j=\infty} \cdot [K(C_2)_j] - Q \cdot Db_{2j} \cdot \sum_{j=1}^{j=\infty} \cdot [K(C_2)_j] \quad [25]$$

waarbij voor de vorming van 1-buteen geldt dat $m=2$ en $j=1$. Hier geldt:

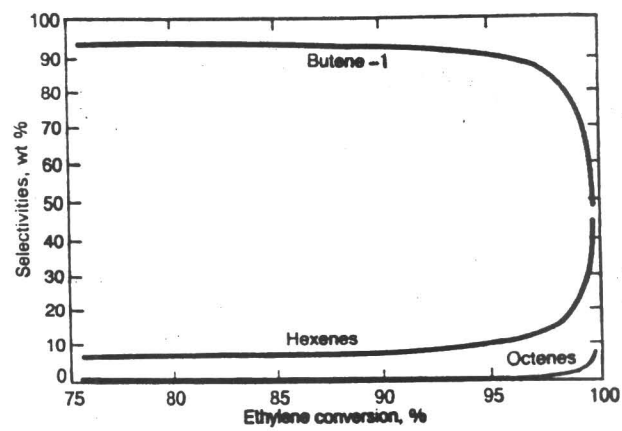
$$[K(C_2)_j] = [K(C_2)_{m-j}] = P_2 \cdot [K^*] \quad [26]$$

De consumptie van etheen is:

$$\begin{aligned} F_{2e} - F_e &= F_{Ke} \cdot (Da_2 + Db_2 \cdot \sum p) \\ &= F_{Ke} \cdot \frac{V}{Q} \cdot [C_2] \cdot (a_2 + b_2 \cdot \sum p) \end{aligned} \quad [27]$$

De sommatie van vgl. 13 leidt een vgl. voor de totale produktvorming:

$$W = F_{Ke} \cdot (Db_2 + Db_4) \cdot \frac{(p_2 + 2 \cdot p_4)}{(1 - p_2 - p_4)} + Db_2 \cdot (p_2 + p_4) - 2 \cdot Da_4 \quad [28]$$



Figuur 1. De selectiviteit naar 1-buteen uitgezet tegen de conversie van etheen.

Bij het alfabutol-proces zijn alleen a_2 , a_4 , b_2 en b_4 van belang en de waarde van hun onderlinge ratio's zijn bepaald door het fitten van experimentele selektiviteitsdata. De selektiviteit naar produkt C_{2j} is gegeven door:

$$S_{W_{2m}} = \frac{m \cdot F_{2m}}{W} \quad [29]$$

Omdat de berekening van de selektiviteit niet meer afhankelijk is van de verblijftijd is een algemene grafiek gemaakt waarin de selektiviteit is uitgezet tegen de conversie (zie fig. 1).

B. Fysische constanten.

ethene

BASIC DATA

molecular weight 28.05
 Critical T (K) 282.41
 Critical P (atm) 49.66
 Acentric factor 0.067
 SG 0.350

IDEAL HEAT CAPACITY

CpA 7.933
 CpB -0.0140
 CpC 0.116e-3
 CpD -0.162e-6
 CpE 0.953e-10
 CpF -0.207e-13

VAPOUR PRESSURE DATA

Vap A 48.173
 Vap B -2301.7
 Vap C -4.579
 Vap D 0.156e-4
 Vap E 2

LIQUID HEAT CAPACITY

CpLA 0.247e6
 CpLB -4428
 CpLC 40.936
 CpLD -0.169
 CpLE 0.268e-3

ANTOINE VAPOUR PRESSURE

Antoine A 15.833
 Antoine B 1427.2
 Antoine C -14.308
 Hvap (cal/gmol) 3237

HEAT OF VAPOURIZATION

HvA 0.196e8
 HvB 0.686
 HvC -0.726
 HvD 0.439

OPTIONAL

Tboil (K) 169.4
 Sol.Par (cal/cc) 6.08
 Vcrit (cm³/gmol) 129.07
 V const (cc/gmol) 6.88
 H Form (kcal/gmol) 12.5
 E Gibbs (kcal/gmol) 16.28
 Zra 0.281
 Mod. Acfact 0.095

LIQUID DENSITY

Lden A 2.143
 Lden B 0.281
 Lden C 282.36
 Lden D 0.286

LIQUID VISCOSITY

Vis A 168.98
 Vis B 93.94

SURFACE TENSION

Stn A 0.0529
 Stn B 1.278

MODIFIED SRK CONSTANTS

SRK m 0.520
 SRK n 0.13

HENRY'S CONSTANTS

Henry B1 -36978
 Henry B2 -89.859
 Henry B3 0.0506
 Henry B4 618.63



1-butene

BASIC DATA

molecular weight 56.107
 Critical T (K) 419.60
 Critical P (atm) 39.67
 Acentric factor 0.19
 SG 0.601

IDEAL HEAT CAPACITY

CpA 7.931
 CpB -0.0194
 CpC 0.129e-3
 CpD -0.211e-5
 CpE 0.131e-9
 CpF -0.292e-13

VAPOUR PRESSURE DATA

Vap A 67.78
 Vap B -4429.0
 Vap C -7.206
 Vap D 0.84e-5
 Vap E 2

LIQUID HEAT CAPACITY

CpLA 0.140e6
 CpLB -554.87
 CpLC 2.624
 CpLD -0.303e-2
 CpLE 0

ANTOINE VAPOUR PRESSURE

Antoine A 15.897
 Antoine B 2189.4
 Antoine C -30.516
 H_{vap} (cal/gmol) 5230

HEAT OF VAPOURIZATION

H_{vA} 0.333e8
 H_{vB} 0.393
 H_{vC} 0
 H_{vD} 0

OPTIONAL

T_{boil} (K) 266.9
 Sol.Par (cal/cc) 4.76
 V_{crit} (cm³/gmol) 239.93
 V_{const} (cc/gmol) 12.17
 H_{form} (kcal/gmol) -0.129
 E_{Gibbs} (kcal/gmol) 17.040
 Z_{ra} 0.281
 Mod. Acfact 0.095
 Dipolar Moment 0.3
 Watson factor 13.03
 API 103.80

LIQUID DENSITY

L_{den A} 1.102
 L_{den B} 0.266
 L_{den C} 419.59
 L_{den D} 0.285

SURFACE TENSION

Stn A 0.056
 Stn B 1.234

LIQUID VISCOSITY

Vis A 256.30
 Vis B 151.86

HENRY'S CONSTANTS

Henry B1 0
 Henry B2 0
 Henry B3 0
 Henry B4 0

MODIFIED SRK CONSTANTS

SRK m 0.634
 SRK n 0.185

2-ethyl-1-butene

BASIC DATA

molecular weight 84.0
 Critical T (K) 506.30
 Critical P (atm) 32.336
 Acentric factor 0.26
 SG 0.68

IDEAL HEAT CAPACITY

CpA -1.25
 CpB 0.132
 CpC -0.783e-4
 CpD 0.189e-7
 CpE 0
 CpF 0

VAPOUR PRESSURE DATA

Vap A 0
 Vap B 0
 Vap C 0
 Vap D 0
 Vap E 0

LIQUID HEAT CAPACITY

CpLA 0
 CpLB 0
 CpLC 0
 CpLD 0
 CpLE 0

ANTOINE VAPOUR PRESSURE

Antoine A 0
 Antoine B 0
 Antoine C 0
 Hvap (cal/gmol) 6760

HEAT OF VAPOURIZATION

HvA 0
 HvB 0
 HvC 0
 HvD 0

OPTIONAL

Tboil (K) 335.15
 Sol.Par (cal/cc) 7.571
 Vcrit (cm³/gmol) 353.50
 V const (cc/gmol) 16.72
 H Form (kcal/gmol) -12.32
 E Gibbs (kcal/gmol) 18.97
 Zra 0
 Mod. Affect 0
 Dipolar Moment 0
 Watson factor 12.43
 API 76.59

LIQUID DENSITY

Lden A 0
 Lden B 0
 Lden C 0
 Lden D 0

SURFACE TENSION

Stn A 0
 Stn B 0

LIQUID VISCOSITY

Vis A 0
 Vis B 0

HENRY'S CONSTANTS

Henry B1 0
 Henry B2 0
 Henry B3 0
 Henry B4 0

MODIFIED SRK CONSTANTS

SRK m 0
 SRK n 0

C. ChemCad listing



Filename : proef.DAT

Date: 14-Nov-90 Time: 5:59 pm

FLOWSHEET SUMMARY

Equipment	Stream Numbers
1 REAC	1 -2 -3
2 TOWER	3 -4 -5
3 MIXE	4 11 -1
4 TOWER	5 -6 -7

Stream Connections

Stream	Equipment From	Equipment To	Stream	Equipment From	Equipment To
1	3	1	5	2	4
2	1		6	4	
3	1	2	7	4	
4	2	3			

Recycle Sequence

1 2 3

User Specified Sequence

1 2 3 4

Cut Streams

1

Accelerated Streams

1

Successive Substitution Method

Recycle calculations have converged

COMPONENTS

22 24 1002 62

THERMODYNAMICS

K-value model :SRK

Enthalpy model :SRK

Water miscible

Equipment name		
number	2	4
No. of stages	17	14
1st feed stage	2	7
Stg 1/Cond. P bars	22.8995	feed pres.
Cond. del P bars	.000000	.000000
Tower del P bars	.000000	.000000
Condenser type	partial	total
Condenser mode	3	6
	C	Purity
Condenser spec	30.0000	.998000
Comp position/name		2 1-Butene
Reboiler mode	5	4
	kgmol/hr	kgmol/hr
Reboiler spec.	.999993E-04	2.39998
Comp position/name	1 Ethylene	
Damping factor	1.00000	1.00000
Max. iterations	20	20
Calculated Duties		
Condenser MJ /hr	-780.969	-2070.22
Reboiler MJ /hr	1751.71	2101.00

Mixer Summary

Equipment name	
number	3
Outlet pres. bars	22.8995

Reactor Summary

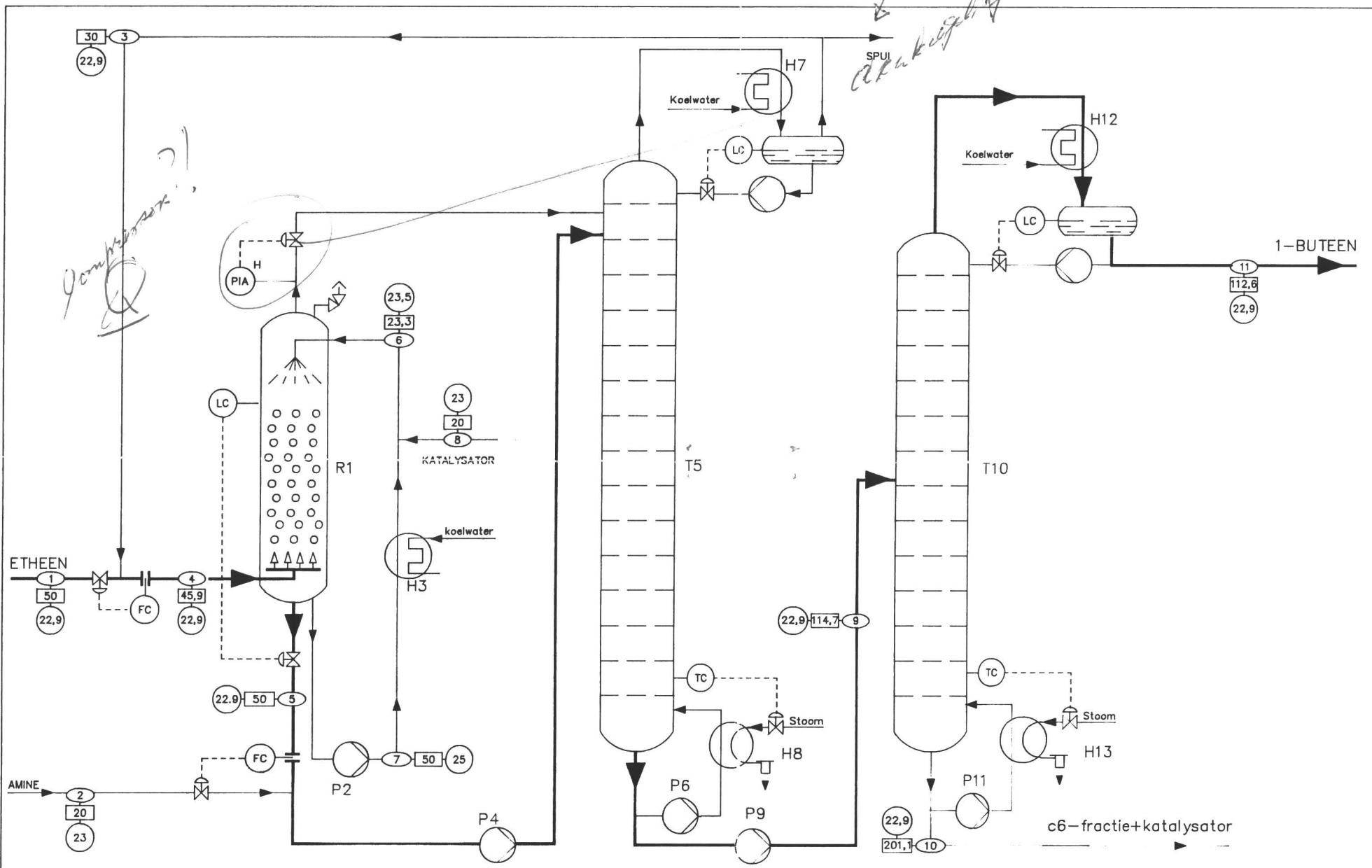
Equipment name	
number	1
Reactor mode	Spec T-out
Outlet temp. C	50.0000
Heat duty MJ /hr	-9261.51
Key comp. posn/name	1 Ethylene
fractional conv.	.850000
Std heat of reaction	
MJ /kgmol	-53.8670
Kcal/gmol	-12.8820
Outlet pres. bars	22.8995
Stoichiometric factors	
Ethylene	-1.00000
1-Butene	.475000
c6-gr	.167000E-01
Water	.000000

Stream No.	1	3	4	5
Phase	Vapor	Liquid	Vapor	Liquid
From Eq #	3	1	2	2
To Eq #	1	2	3	4
kgmol/hr	174.075	100.880	30.0756	70.8043
Temp C	45.8721	50.0000	30.0003	114.695
Pres bars	22.8995	22.8995	22.8995	22.8995
Enth MJ /hr	3852.91	1187.35	654.505	1503.72
Cp Vap J/g-C	1.86643		1.94781	
Cp Liq J/g-C		2.76016		3.74504
Mol Fraction Vapor	1.00000	.000000	1.00000	.000000
Average Mol Wt	28.8063	49.7065	32.4081	57.0543
- - Liquid only - -				
kg/hr		5014.41		4039.69
Std Liq m3/hr		9.15998		6.68551
Sp Gr		.547495		.604323
Actual m3/hr		10.0586		8.90728
kg/m3		498.480		453.492
Sf tens dyne/cm		5.76328		2.46575
Th cond W/m-K		.944555E-01		.778316E-01
Visc cp		.943250E-01		.785908E-01
- - Vapor only - -				
kg/hr	5014.45		974.692	
Std Vap m3/hr	3901.68		674.109	
Actual m3/hr	177.626		26.7324	
kg/m3	28.2303		36.4610	
Cp/Cv	1.32692		1.37520	
Compress. factor	.881057		.807642	
Th cond W/m-K	.445963E-01		.410985E-01	
Visc cp	.114923E-01		.107835E-01	



Stream No.	6	7	11
Phase	Liquid	Liquid	Vapor
From Eqp #	4	4	
To Eqp #	Product	Product	Feed
			3
kgmol/hr	68.4044	2.40000	143.999
Temp C	112.598	201.073	50.0000
Pres bars	22.8995	22.8995	22.8995
Enth MJ /hr	1435.50	99.0079	3198.40
Cp Vap J/g-C			1.86104
Cp Liq J/g-C	3.81200	4.15823	
Mol Fraction Vapor	.000000	.000000	1.00000
Average Mol Wt	56.1627	82.4669	28.0540
- - Liquid only - -			
kg/hr	3841.77	197.921	
Std Liq m3/hr	6.39276	.292753	
Sp Gr	.601034	.676155	
Actual m3/hr	8.50242	.445138	
kg/m3	451.810	444.594	
Sf tens dyne/cm	2.51511	1.73937	
Th cond W/m-K	.784484E-01	.746904E-01	
Visc cp	.780326E-01	.624371E-01	
- - Vapor only - -			
kg/hr			4039.75
Std Vap m3/hr			3227.57
Actual m3/hr			150.929
kg/m3			26.7658
Cp/Cv			1.32237
Compress. factor			.893434
Th cond W/m-K			.452736E-01
Visc cp			.116874E-01

Stream No.	1	3	4	5
Temp C	45.8721	50.0000	30.0003	114.695
Pres bars	22.8995	22.8995	22.8995	22.8995
Enth MJ /hr	3852.91	1187.35	654.505	1503.72
Vapor mass fraction	1.00000	.000000	1.00000	.000000
Total kg/hr	5014.45	5014.41	974.692	4039.69
Flowrates in kg/hr				
Ethylene	4752.65	712.899	712.894	.280512E-02
i-Butene	261.469	4099.18	261.469	3837.69
c6-gr	.328147	202.331	.328148	202.002
Water	.000000	.000000	.000000	.000000
Stream No.	6	7	11	
Temp C	112.598	201.073	50.0000	
Pres bars	22.8995	22.8995	22.8995	
Enth MJ /hr	1435.50	99.0079	3198.40	
Vapor mass fraction	.000000	.000000	1.00000	
Total kg/hr	3841.77	197.921	4039.75	
Flowrates in kg/hr				
Ethylene	.280511E-02	.140543E-08	4039.75	
i-Butene	3830.29	7.40108	.000000	
c6-gr	11.4835	190.520	.000000	
Water	.000000	.000000	.000000	



R1 DIMERISATIETREKTOER
 T5 ETHEENAFSCHEIDING
 T10 AFSCHIEDING C6-FRACTIE

○ Stroomnummer
 □ Temperatuur in C
 ⊙ Absolute druk in bar

PROCESSHEMA van 1-BUTEEN uit ETHEEN
 Fabrieksvoorontwerp 2862 W.Crul
 juli 1991 J.van der Pol

