

Vr 1130



Laboratorium voor Chemische Technologie

Verslag behorende
bij het processchema
van

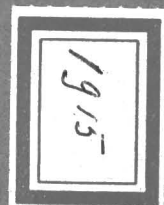
.....
A.M. SMIT
.....

onderwerp:

.....
METHYLMERCAPTAN
.....
.....

adres: **JULIANALAAN 110,**
DELFT.

datum: **JUNI 1961.**



INHOUD.

| | pagina |
|---|--------|
| HET PRODUCT | 1 |
| HET PROCES | 7 |
| SCHAAL VAN HET PROCES EN DE GROOTTE VAN DE APPARATUUR | 18 |
| LITERATUURLIJST | 32 |

HET PRODUCT

De mercaptanen (C_nH_{2n+1}SH) komen zeer verspreid in de natuur voor. Zo bijvoorbeeld komt zich methylmercaptaan in de wortel van de Raphanus sativus plant en heeft men reeds vóór, geconstateerd, dat het gas voorkomt bij allerlei rottingsprocessen van organische materialen. 1)

Een zeer belangrijke rol spelen de mercaptanen in de aardolie-industrie. Methyl- en aethylmercaptaan zijn aanwezig in z.g. "sour"-aardgas in West Texas. In 1951 werd uit deze bron bijvoorbeeld 9.000 kg methylmercaptaan verkregen. Samen met H₂S worden mercaptanen gevormd bij het thermisch kraken van zware aardoliefracties en worden voorts gewonnen in ruwe benzine. De percentages zijn laag (0.1 %), echter de absolute hoeveelheden aanzienlijke. Hoewel de mercaptanen door deze lage percentages geen invloed hebben op de kwaliteit van de benzine, ziet men zich door de wettzinwekkende stank van deze verbindingen toch gedwongen deze te verwijderen. Dit geschiedt met het "doctaf"-proces, waarbij de mercaptanen omgezet worden in disulfiden en de benzine z.g. "sweet" is geworden. Het S-gehalte wordt daarbij niet wezenlijk veranderd, maar de reuk verbeterd.

ik heb
5 verspreiden
in aardolie
fracties
1951

Het S in de mercaptanen bevindt zich in het periodiek systeem in dezelfde groep als O. De mercaptanen zijn dan ook op te vatten als analogous van de alcoholen. Men noemt ze ook wel alkaanthiolen. De -SH groep noemt men mercapto- of thiol

FYSISCHE EIGENSCHAPPEN

Aangezien de -SH groep in veel mindere mate dan de OH groep waterstofbrugvorming geeft, liggen de kookpunten van de mercaptanen veel lager dan die van de corresponderende alcoholen. De viscositeiten zijn eveneens kleiner. Voor methylmercaptaan geldt het volgende :

| Mol. gewicht | Sm. pt | K. pt (bij 760 mm Hg) | D ₄ ²⁵ |
|--------------|---------|-----------------------|------------------------------|
| 48.11 | - 123 ° | 0.0 ° | 0.85991 |

Oplosbaarheid in water is zeer gering. De oplosbaarheid in een NaOH-oplossing is zeer groot.

CHEMISCHE EIGENSCHAPPEN. 2)

In tegenstelling tot de alcoholen, bezitten de mercaptanen zwakke zuure eigenschappen. De alifatische mercaptanen vormen zeer gemakkelijk alkali-zouten, die in water zeer goed oplosbaar zijn. Deze alkali mercaptiden (do. CH_3SNa) worden in een waterige oplossing zeer gemakkelijk door lucht, waterstof peroxide enz tot disulfiden geoxydeerd. De oxydatie met lucht kan versneld worden met behulp van Cu- of Fe-katalysatoren. Gassen, welke mercaptanen bevatten, kunnen door doorleiden in een oplossing met deze katalysatoren van de mercaptanen bevrijd worden. Met de zware metalen vormen de mercaptanen zouten, die onoplosbaar zijn. Karakteristieke merzlagen verkrijgt men met Hg^{II} , dat tot het oetylmercaptaanzouten geeft met scherpe smeltpunten. De vrije mercaptanen hebben zeer sterke reagerende eigenschappen. Door bijvoorbeeld een oplossing van hydrosulfiet worden de mercaptanen tot disulfiden geoxydeerd.



Ook geme. zwavelzuur oxydeert mercaptanen tot disulfiden



Met Na_2S_2 en Na_2S stellen zich de volgende evenwichten in



TOEPASSINGEN VAN HET PRODUCT.

De technische toepassingen van de mercaptanen en vooral van de lagere homologen, worden zeer bemoeilijkt door de sterke,

CONDENSATIE VAN H_2S MET ALCOHOLEN.

Primaire en secundaire alcoholen werden met H_2S voor het eerst door Sabatier en Mailhe reeds in 1910 met ThO_2 als katalysator bij 350 - 400°C tot mercaptanen omgezet⁷⁾. De opbrengst was laag (30 - 35 %). De grondstoffen voor de bereiding van het methylmercaptaan zijn H_2S en methanol. Aangezien beide grondstoffen beschikbaar zijn in de petroleum industrie of de hiermee verbonden industrieën, spreekt het welhaast vanzelf, dat deze zich zeer geïnteresseerd heeft voor dit proces. (Overigens geldt hetzelfde voor de voorgaande methode).

H_2S is voorradig in de uitlaatgassen van talrijke raffineringprocessen en kan betrekkelijk gemakkelijk gezuiverd worden van kleine hoeveelheden bijmengsels als bijvoorbeeld CO_2 en lichte koolwaterstoffen met conventionele zuiveringsprocessen. Methanol kan verkregen worden met het methanol-synthese proces, waarbij het synthese gas (hoofdzakelijk bestaande uit waterstof en koolmonoxide, verkregen door oxidatie van aardgassen) in contact wordt gebracht met een geschikte katalysator, zodat methanol en kleine hoeveelheden andere geoxydeerde organische verbindingen ontstaan.

Vooral de laatste tijd zijn aan deze methode ter bereiding van methylmercaptaan vele variaties aangebracht in de ceatiomstandigheden en den keur van katalysatoren in gebruik. Het ThO_2 als katalysator heeft ondanks zijn hoge selectiviteit vele nadelen o.a.

- de dunne
- nijging om te pakken
- grote dichtheid
- gevoeligheid voor hitte.

Andere katalysatoren, die deze fysische eigenschappen in gunstige mate bezitten zijn o.a. geactiveerd aluminium, bauxiet en oxyden van enkele andere metalen. Ze bezitten allen echter een lage selectiviteit, zodat ze niet alleen de hoofdreactie bevorderen. Bijproducten zijn: veel dimethylsulfide

weinig dimethylether en formaldehyde

Men kan nu eerst methanol + H_2S in een primaire reactor omzetten in methylmercaptaan



De mede ontstane aanzienlijke hoeveelheden dimethylsulfide worden teruggewonnen in geleidelijk in een secundaire reactor met een andere katalysator en andere reactieomstandigheden, waarin het weer met H_2S omgezet wordt in methylmercaptaan.



REDUCTIE VAN DISULFIDEN EN POLYSULFIDEN

Polysulfiden laten zich katalytisch met zwavelbestendige katalysatoren in een relatief geringe H_2 -druk, gemakkelijk via de disulfiden tot mercaptanen reduceren.

De reactie van tri- of tetrasulfiden geeft mercaptanen met hoge opbrengsten.



HET PROCES.

6)

Methanol (vloeibaar)
H₂S (gas)
NaOH (vloeibaar)
Het proces (Fischer)

INLEIDING.

Grondstoffen zijn: methylchloride CH_3Cl .
zwavelwaterstof H_2S
natriumhydrosulfide NaHS (uit $\text{H}_2\text{S} + \text{NaOH}$)

Het proces wordt uitgewerkt in de vluchtstoffase.

De hoofreactie is:



De algemene methode met de reactie van alkylhalogeniden met alkalihydrosulfiden is reeds zeer lang bekend en heeft ook veel toepassing gevonden. Men werkt hierbij onder niet waterige omstandigheden en gewoontlijk in afwezigheid van vrij H_2S . Tevens worden als alkylerende stoffen nitruitsulfide, methylbromide en dimethylsulfide gebruikt, terwijl het methylchloride onder de getoonde reactieomstandigheden terecht wordt afgevoerd als te langzaam reagerend. De hier beschreven quwizige methode maakt echter gebruik van het veel goedkopere methylchloride als alkylreagent, waarbij commercieel interessante reactiesnelheden en opbrengsten worden verkregen. De omstandigheden reduceren bovendien het verloop van ongewenste zijreacties tot een minimum. Enige van deze zijreacties zijn:



hieruit blijkt, dat indien reacties (3) en (5) verlopen er dimethylsulfide ten koste van methylmethylsulfide gevormd wordt.

Echter deze reacties zullen geen kans krijgen, in dien reacties (2) en (5) voldoende onderdrukt worden. Men vindt dat deze reacties onderdrukt kunnen worden op een effectieve manier, door een overmaat aan H_2S in de reactiezone te handhaven. Tevens zal dan door de gedureerde atmosfeer van deze overmaat aan H_2S reactie (6) onderdrukt worden. Aan dit gebruik van een overmaat aan H_2S ter onderdrukking van ongewenste zijreacties werd reo-ger voorbijgezien waarschijnlijk door het feit, dat de hoofdre-actie (1) met methylbromide of dimethylsulfaat snel genoeg verliep. Gehiel onverwachts vond men echter, dat een te grote overmaat aan H_2S de opbrengst aan methylmethylcaptaan ongunstig beïnvloedde. Het is daarom gewenst voortdurend con- trole uit te oefenen op de hoeveelheid H_2S in het reactiemengsel. Onder niet waterige omstandigheden of met gebruikmaking van alcoholen als oplosmiddelen (lage dieletrische constante) is de reactiesnelheid veel lager dan bij gebruikmaking van water als oplosmiddel. De reactie onder niet waterige omstandigheden of met alcoholen kan enigermate versneld worden door bij hoge drukken en temperaturen te werken, maar dit verist dure hogedruk tanks en heeft veel grotere corrosie tot gevolg. Indien de reactie in de waterige vloeistoffase plaatsvindt, verkrijgt men met methylchloride commercieel bevredigende resultaten bij gunstige druck en temperatuur. De gunstige werking van water als vloeistoffase komt namelijk in 't bijzonder tot uiting bij methylchloride, aangezien het chloride 10 x beter in water oplost dan bijvoorbeeld het bromide. Het NaH_2S bevindt zich uitsluitend in het water, zodat de reactiesnelheid in het geval van het bromide bepaald wordt door de diffusie van het gas naar de vloeibare fase. Het methylchloride is altijd in voldoende mate in de waterfase aanwezig om met het NaH_2S te reageren met een snelheid, die onafhankelijk is van de diffusiesnelheid van het gas naar de waterfase en bovendien ver groot wordt door het hoog polaire karakter van het oplosmiddel. Het ontstane methylmethylcaptaan, dat onoplosbaar is in water, zal zich afscheiden in een organische laag, waar door reactie (2) voorkomen wordt,

aangezien het metis in de waterige fase opgelost blijft.

GRONDSTOFFEN.

METHYLCHLORIDE.

Mol. gewicht = 50.4g

Het is een kleurloos gas met een etherachtige, niet irriterende geur en een zachte smaak. Het gas wordt in cylinders gecondenseerd bij 20°C tot een kleurloze vloeistof onder een druk van 4.8 atm.

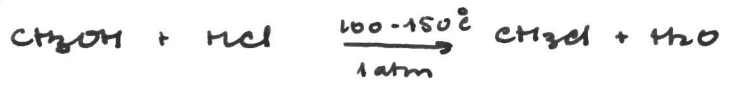
De verdampingswarmte = 98.5 kcal/kg. bij kpt: -24°C

Het gas is weinig oplosbaar in water en vindt voornamelijk toepassing als koelmiddel.

BEREIDING OP TECHNISCHE SCHAAL.

De twee belangrijkste bereidingen zijn:

① Reactie van methanol en zoutzuur in de waterige fase bij atmosferische druk en een reactietemperatuur van 100-150°C



② Chlorering van methaan.

Het methaan is meestal afkomstig van aardgas. Het Cl₂-gas wordt met behulp van elektrolytische cellen verkregen.

Cl₂ en een overmaat aan methaan worden gemengd en door een reactor geleid, die op een temperatuur van 300-350°C wordt gehandhaafd. Het gas, dat de reactor verlaat, bestaat uit een mengsel van methylchloride, methyleenchloride, chloorform en tetrachloorkoolstof, met een onaangetast methaan. De hete gassen worden gekoeld, gewassen met water en verdunde loog en gaan vervolgens door een Linde-condensatie eenheid, welke alle gassen verwijderd op enkele sporen org. chloriden na. Het gas, dat het Linde toestel verlaat, bestaat uit methaan, dat teruggevoerd wordt naar de methaan opslag. De gevormde org. chloriden, bestaande uit methylchloride, methyleenchloride, chloorform en tetra, worden van elkaar gescheiden door destillatie.

Eigenschappen van Methylenchloride

ZWAVELWATERSTOF.

Mol. gewicht: 34

Het is een kleurloos gas met een afstotende geur en is zeer veeftig. Het gas wordt bij 20°C bij een druk van 10.5 atm vloeibaar gemaakt.

Verdampingswarmte = 131.9 kcal/kg bij $T_{\text{kt}} = -59.5^{\circ}\text{C}$

De oplosbaarheid van het gas in water is klein.

BEREIDING OP TECHNISCHE SCHAAL.

① De oudste synthese



Katalysator is bauxiet of Al-hydroxosilicaat De opbrengst is 96%

De fabricage op deze wijze is slechts economisch, indien het H_2 als bijproduct van een ander proces veeftig is.

② Proces van Brackelsberg



In een vat binnen met lood bekleedde vat wordt het ijzersulfide in het zoutzuur bij elkaar gebracht.

50 kg FeS geeft ongeveer 12.500 l H_2S van 1 atm

③ Veeftig de grootste hoeveelheden H_2S worden reuze veeftig als bijproducten van andere processen. Zeer vaak gaat het bij de winning van H_2S met om een bepaald product te zuiveren, dan om de waarde van het H_2S . Dit is in het bijzonder het geval in de aardolieindustrie, alwaar het grootste gedeelte van het H_2S wordt gewonnen.

GROOTTE VAN DE PRODUCTIE EN PLAATS VAN DE FABRIEK.

Om redenen, die niet toegelicht worden is de uitwerpen eenheid gebaseerd op een productie van ongeveer 200kg methyl-mercaptaan per uur. De beide veeftigste grondstoffen zullen in het normale geval altijd betrokken worden van de aardolieindustrie.

Men zou de fabriek wettelijk als onderdeel van deze industrie kunnen ontwerpen. Het vervoer van deze grondstoffen in vloeibare toestand zal echter geen hoge kosten met zich meebrengen, zodat voor wat betreft de plaatsing andere factoren, die hier niet te voorzien zijn, ook een rol kunnen gaan spelen. Wel kan gezegd worden, dat een afwateringsmogelijkheid voor het lozen van afvalproducten (voornamelijk een oplossing van NaCl + NaSO₄) noodzakelijk is.

PROEES VARIABELEW. ⁶⁾

Teneinde de meest gunstige proeess variabelen te kiezen, werden door Norman Chen ter ch' in en Carleton B. Scott een aantal reactieproeven uitgevoerd in een roestvrije stalen bombe van 300 ml. Een overzicht hiervan geeft onderstaande tabel. De waterige NaHS-oplossing, het ethyl en H₂S werden in de gewenste hoeveelheden in de bombe gebracht. De bombe werd gesloten en op de aangegeven temp. gebracht, terwijl gedurende de reactietijd het geheel geschud werd.

| No proef | Mol. vich. der reactanten | | Max. temp. in °C | Max. druk in psi | Tijd in min | Omzetting Mol % op CH ₃ C |
|----------|---------------------------|------------------------|------------------|------------------|-------------|--------------------------------------|
| | NaHS/ethyl | ethyl/H ₂ S | | | | |
| 1 | 1.2 | 3 | 200 | 650 | 2.5 | 75 |
| 2 | 0.3 | 9 | 100 | 450 | 5 | 63 |
| 3 | 0.6 | 2 | 150 | 450 | 5 | 40 |
| 4 | 1.2 | 2 | 150 | 550 | 2 | 89 |
| 5 | 1.2 | 2 | 150 | 500 | 0.5 | 93 |
| 6 | 1.2 | 2 | 70 | 225 | 0.5 | 57 |
| 7 | 1.2 | 0.5 | 100 | 550 | 0.5 | 25 |
| 8 | 1.2 | 2.0 | 100 | 310 | 0.5 | 50 |
| 9 | 1.2 | 2.0 | 30 | 150 | 1.0 | 75 |

Proef no 3 geeft een voorbeeld van het nadelige effect, dat het gebruik van een verdunde NaHS-oplossing (i.e. 3 molaire) heeft op de omzetting. Bovendien werd de bombe zichtbaar

aangetest door corrosie, waarbij een ijzerbevattend slijk ontstaat. De andere proeven (6 molais) vertoonden geen zichtbare corrosie. Proef 7 geeft het zeer ongunstige effect aan, dat een te grote overmaat aan H_2S teweegbrecht. Proeven 6, 8 en 9 bevestigen de optimale condities van druk en temperatuur voor een commerciële uitvoering. De omzetting onder deze omstandigheden kan tot 80% of meer stijgen door de reactie 1 à 2 uur voort te zetten, waarbij constant H_2S wordt gerecirculeerd.

BESCHRIJVING VAN HET PROCES.

Het proces kan ladingsgewijs of continu uitgevoerd worden. De ontwerp tekening geeft een beeld van de apparatuur bij een in hoofdzaak ladingsgewijze uitvoering. De uitzondering is de aan het einde van het proces uitgeoefende destillatie, die continu geschiedt. Verwijzend naar de tekening kijkt men achtereenvolgens:

Het reactievat 1; deze moet geconstrueerd zijn uit een corrosie-resistent materiaal, zoals roestvrij staal of nioel-metaal en moet een druk van minstens 10 atm kunnen ondergaan. Het vat is uitgerust met een coedat 2, voorzien van één roesvin en een aantal dwarschotten 3 langs de wand van het reactievat 1. In verband met wat nog volgt, wordt geschat dat dit voldoende coating geeft. Koelwater van 20°C kan door afsluiten 4 toegeleaten worden in koelmantel 7, zodat reactiewatertes afgevoerd kunnen worden en de temperatuur in het reactievat 1 met behulp van temp. regelaar 10 op ongeveer 50°C gehandhaafd kan worden. In het lage gedeelte van reactievat 1 is een verdieningsring 5 aangebracht voor de toevoer van methylchloride in het vat. Een gelijsoortige verdieningsring 6 is aangebracht voor de toevoer van H_2S in het recirculerende gas in het reactievat 1. De recirculatie van de gasvormige reactanten zal in de reactiezone een

andamige turbulentie geven, dat voort de menging van de reactanten met een eenvoudig roerwerk volstaan kan worden. De gewenste hoeveelheid NaOH (25 gewichts %-ige oplossing = 8.3 molair) wordt door leiding 11 geleidend \pm 10 min. aan het reactievat 1 toegevoerd, waarna vloeibaar H₂S door afsluiter 12 geleidend 30 minuten aan het reactievat 1 wordt toegevoerd om het NaOH om te zetten in NaHS. Stroomregelaar 13 regelt de juiste dosering. Een pomp is niet nodig, aangezien het H₂S bij de 20°C onder een druk van 10.5 atm opgeslagen is. De hoeveelheid NaOH moet zo groot zijn, dat er tenminste een geringe stoichiometrische overmaat aan NaHS overblijft t.o.v. de gebruikte hoeveelheid methylchloride. De steekte van de gebruikte NaOH-oplossing is tevens een belangrijke factor. Indien te verdunde NaOH-oplossingen worden gebruikt, zal de corrosie van de apparatuur extreem verhoogt worden en de opbrengst beïnvloed kleinet zijn. Om optimale opbrengsten te verkrijgen en corrosie problemen te vermijden, moet de steekte van de NaHS-oplossing ongeveer 6 molair of iets meer zijn. Men moet hierbij te wel op letten, dat NaOH-oplossingen van deze steekte door het water, dat tijdens de neutralisatie met H₂S ontstaat, zwakkere NaHS-oplossingen geven.



Er moet zoveel H₂S in het reactievat 1 toegevoerd worden, dat in de grote plaats al het NaOH in NaHS omgezet wordt en bovendien een voldoende overmaat aanwezig is om een behoorlijke maat niet bouwmatic grote partiele H₂S-druk in het reactievat 1 heeft. Ongeveer de helft van de totale druk van 10 atm bij de reactie-temperatuur van ongeveer 50°C is voldoende. Wanneer het NaOH geheel is omgezet in NaHS en een behoorlijke partiele H₂S-druk zich heeft gevormd in het reactievat 1, wordt afsluiter 12 gesloten en de temp. regelaar 10 op 50°C afgesteld om de temperatuur in het reactievat 1 constant te houden. Vervolgens wordt de toever van het methylchloride aan reactievat 1 begonnen. Deze is bij 20°C vloeibaar in vloeibare vorm opgeslagen en wel bij een druk van 4.75 atm. Met handcradpomp 14

by begin van
de reactie
wordt de druk
naar 20 atm
gevoerd

wordt de vloeistof met een constante stroom via de verdeelings-
ring, 5 geleurende 1 min in het reactievat 1 gepompt, zodat
het de geleukheid heeft goed in de waterige NaHS-oplossing
op te lossen. Stroomregelaraat 16 regelt de stroomsnelheid.
De hoofdreactie, die plaats vindt is



De reactie is ^{on}omkeerbaar en loopt ons af. De totale hoeveelheid
methylchloride, die toegevoerd wordt is ons danig, dat de
molaire verhouding $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{NaHS}$ iets kleiner dan 1 is
om een geringe overmaat aan NaHS te behouden. Wanneer al
het methylchloride is toegevoerd, wordt pomp 14 afgezet en
afsluiter 15 gesloten, waarna de reactie geleurende 1.5 min
wordt voortgezet bij de gewenste druk en temperatuur van
resp. 10 atm en 50°C en een continue cecirculatie van H₂S en
CH₃Cl door het reactiemengsel. Een continue cecirculatie van
deze gassen vindt plaats door middel van compressor pomp 28
en drukregelaraat 21. Tijdens het toevoeren van methylchloride
staat afsluiter 19 open. De druk stijgt tot de van te voren vast-
gestelde waarde van 10 atm. Bij het bereiken van dit drukniveau,
wordt afsluiter 22 geopend, waarbij het cecirculerend gas, hoofd-
zakelijk bestaande uit H₂S en CH₃Cl met kleine hoeveelheden
methylmercaptaan en water uit reactievat 1, door warmte-
wisselaar 20 om de gassen af te koelen en de buffertank 23
wel in reactievat 1 worden gececirculeerd. In warmte-wisselaar
20 worden de gassen met koelwater van 20°C gekoeld van
 50°C naar 30°C , wat geregeld wordt met pomp. regelaraat 30.
De hierbij condenserende vloeistoffen, methylmercaptaan en
water, worden via afsluiter 27, welke geregeld wordt met
niveau-regelaraat 29, tijdelijk in tank 26 opgeslagen. Het gas-
cecirculatiesysteem tussen afsluiter 19 en 22 wordt gehand-
haefd op dezelfde druk als het reactievat 1, teneinde de
condensatie van methylmercaptaan in warmte-wisselaar 20
bij 10 atm te doen plaats vinden bij een temperatuur hoger
dan zijn kookpunt bij atmosferische druk van 6°C
Het gas-cecirculatiesysteem tussen afsluiter 22 en

compressor 24 wordt, in verband met de leiding tussen de buffer-tank 23 en de destillatieeenheid, op een druk van 2 atm. gehouden. Compressor 24 werkt in twee stappen en zorgt voor een constante gasstroom. Het methylmecoctaam, dat zich met een kleine hoeveelheid water op de bodem van vat 20 heeft verzameld, wordt na de reactie tezamen met het uiteindelijke product in reactievat 1 in verdampingstank 31 samengebracht om daarna continu gezuiverd te worden door destillatie. Het is gewenst de reactie te stoppen zo gauw als de maximale opbrengst is bereikt. Ten eerste om economische redenen met betrekking tot de tijd, ten tweede omdat de zijreacties voort blijven gaan en de opbrengst op den duur zoude verlagen. In de hier toegepaste reactietemperatuur van 50°C en druk van 10 atm, zal de reactie na ongeveer 1.5 ^{max. bereik 1.5-2.0} uur volledig zijn. Indien men gebruik maakt van hogere temperaturen en/of drukken, zal de reactietijd bekort worden, maar dan zullen er tevens corrosieproblemen ontstaan. De partiële druk van het H_2S gedurende de reactie moet liggen tussen ongeveer 0.1 en 0.6 van de totale druk. Deze partiële H_2S -druk zou echter nog gunstig zijn hebben, indien niet voortdurend geaëroleerd wordt. Het H_2S is zo weinig oplosbaar in water, dat om een optimale opgeloste concentratie van H_2S te behouden continue heroplossing vereist is. De waterige fase is anders voortdurend verzadigd aan ethyl en H_2S bij de reactietemperatuur. Aan het einde van de reactie bestaat het mengsel in het reactievat 1 uit een organische laag, dat hoofdzakelijk methylmecoctaam is en een waterige fase, dat veel in kleine hoeveelheden Na-mecoctide base en de overmaat aan NaHS bevat. Om uit deze waterige fase nog methylmecoctaam te verkrijgen, wordt door leiding 32 gedurende ± 5 minuten verdund zwavelzuur aan het reactievat 1 toegevoerd. De hoeveelheid moet voldoende zijn om al de zwavel bevattende zouten te neutraliseren, waarbij methylmecoctaam, H_2S en Na_2SO_4 ontstaat. Na de neutralisatie wordt de reactor gekoeld tot 30°C en de coördet gestopt.

→ Cijfer bij
voor
referentie
22 p. 14
opmerking
15 maart

koelen van het reactiemengsel geeft een betere scheiding van de vloeistoffasen. Het ruwe methylmercaptaan vormt een bovendozijvende organische laag, dat afgevoerd wordt via afsluiter 33 naar de voedingsstank 31. Met peilglas 8 kan gecontroleerd worden of het scheidingsvlak water-mercaptaan op het niveau van afsluiter 33 ligt. Is dit niet het geval, dan kan door aftapping van water via afsluiter 34 onderin het reactievat 1 dit scheidingsvlak hoger gebracht worden of eventueel door toevoeging van water via de zwavelzuurleiding dit scheidingsvlak hoger gebracht worden, zodat al het methylmercaptaan verwijderd kan worden. Is het methylmercaptaan verwijderd, dan wordt de overblijvende waterige fase, hoofdzakelijk NaCl en Na_2SO_4 bevattend, afgevoerd via afsluiter 34. Indien het gelooft wordt in een coalescensbuis of iets dergelijks, is het noodzakelijk het mengsel uit te koken om opgelost H_2S te verwijderen.

Worst voort het decanteren van de organische laag ongeveer 30 minuten genomen, dan is de duur van het gehele proces voor de destillatie 4 uur.

De destillatie geschiedt continue. De voeding voor de destillatiekolom 36 bevindt zich in voedingsstank 31 en is het ruwe methylmercaptaan afkomstig van reactievat 1 in vat 26. Bij een temperatuur van 30°C heeft de vloeistof een eigen dampdruk van ongeveer 2.2 atm. Via afsluiter 32 wordt de voeding continue door centrifugaalpompe 33 in destillatiekolom 30 gebracht. Stoomregelaraat 35 tezamen met afsluiter 34 dragen er zorg voor, dat de voedingsstoom constant is. De destillatiekolom werkt bij een druk van ongeveer 2.4 atm. De gezuiverde methylmercaptaan dampen wordt boven de kolom in de totale condensor 37 door middel van koelwater van 20°C gecondenseerd bij een temperatuur van 30°C . Dit wordt geregeld door de temp. regelaraat 39 met afsluiter 38, die de hoeveelheid koelwater bepalen. Kleine hoeveelheden CH_3Cl en H_2S , welke in de voeding opgelost zitten en met het methylmercaptaan meegaan, worden in de gas-vloeistof gescheiden

afgescheiden en via afsluiter 41 weer naar de buffertank 23 teruggevoerd, waarin een druk van 2 atm heerst. Drukregelaar 42 draagt hierbij zorg voor, dat de druk in de gas-vloei-
 stof scheider op 2.4 atm gehandhaafd wordt. Het vloeibare methyl mercaptaan wordt in een bepaalde terugvloei-verhou-
 ding door middel van afsluiter 43 tezamen met stroom-
 regelaar 44 eenz deels bovenin de destillatiekolom weer terug-
 gevoerd en anderszels als uiteindelijk product met
 een temperatuur van 30°C en bij een druk van ongeveer
 2 atm in een opslagtank opgeslagen. Onder in de destil-
 latiekolom 36 bevindt zich een verwarmingsoppervlak 45, welke
 door middel van stoom van 120°C het onderin de kolom verza-
 melde ketelproduct verdampt. De toegevoerde warmte stroom
 wordt geregeld met afsluiter 46 en temp. regelaar 47, die
 de hoeveelheid toegevoerde stoom bepalen. Via afsluiter 48,
 tezamen met vloeistof niveau regelaar 46, wordt het ketelpro-
 duct, bestaande uit de hoogst koksende zwavelverbindingen,
 zoals voornamelijk dimethylsulfide $(CH_3)_2S$ en vervolgens
 dimethyldisulfide CH_3SSCH_3 , in water afgevoerd. Het kan voor
 diverse doeleinden gebruikt worden, bijvoorbeeld omzetting in
 zwaveldioxide in een speciale brander.

Het rendement van het water beschreven proces bij een tempe-
 ratuur van 50°C en een druk van 10 atm is ongeveer 94%,
 betrekend op het methylchloride.

SCHAAL VAN HET PROCES EN GROOTTE VAN DE APPARATUUR.

HOEVEELHEIDEN DER REACTANTEN EN PRODUCT

In volgende van toewijzing:

$$25 \text{ gew. \% - ige NaOH - oplossing : } 3520 \text{ kg} \quad \left\{ \begin{array}{l} = 880 \text{ kg} = 22.00 \text{ kmol NaOH} \\ = 2640 \text{ " } = 147.0 \text{ " } \text{H}_2\text{O} \end{array} \right.$$

$$\text{H}_2\text{S} : 784 \text{ kg} = 23.07 \text{ kmol}$$

Molariteit van de NaOH-oplossing is = 7.2

$$\text{CH}_3\text{SH} : 1003 \text{ kg} = 19.86 \text{ kmol.}$$

$$45 \text{ H}_2\text{SO}_4 : 335 \text{ dm}^3 = 1.4 \text{ kg aq.}$$

Hieruit wordt bij een rendement van 84% een opbrengst aan zuiver methylmercaptaan $\text{CH}_3\text{SH} : 800 \text{ kg} = 16.63 \text{ kmol.}$ verkregen.

Het gehele proces duurt 4 uur, zodat de productie = 200 kg/h

REACTIEVAT 1.

We voegen alleerst toe 3520 kg 25 gew. %-ige NaOH-opl = 22.0 kmol NaOH

45% van deze oplossing. 1.24 g/cm^3 Volume = 2840 dm^3

De NaOH-opl wordt met H₂S geconcentreerd, waarbij $2 \cdot 18 = 36 \text{ g kg H}_2\text{O}$ ontstaat. Het totale volume van de oplossing in reactievat 1 is dan ongeveer 3240 dm^3 . Boven de vloeistof bevindt zich gas van 10 atm dat geëvacueerd wordt.

Oplosbaarheid van H₂S in water:

$$\frac{p_{\text{H}_2\text{S}}}{x_{\text{H}_2\text{S}}} = K = 9.84 \cdot 10^2 \text{ bij } 50^\circ\text{C} \quad (\text{Wet van Henry}) \quad p_{\text{H}_2\text{S}} \text{ in atm}$$

$$x_{\text{H}_2\text{S}} = \text{mol. fractie}$$

De relatie geldt voor H₂S in zuiver water en bij $p_{\text{H}_2\text{S}}$ niet groter dan 1 atm. We passen toe voor een 7.2 molaire NaOH-opl. en een $p_{\text{H}_2\text{S}} = 5 \text{ atm}$ (de helft van de totale druk van 10 atm).

$x_{\text{H}_2\text{S}} = 5.6 \cdot 10^{-3}$ Aanwezig aan water $147 + 22 = 169 \text{ g kmol.}$ De hoeveelheid opgelost H₂S: $5.6 \cdot 10^{-3} \cdot 169 = 0.95 \text{ kmol.}$ Fouten in de toepassing van de wet van Henry in dit geval zijn!

1 H₂S-gas is in een NaOH-opl. is minder oplosbaar dan in zuiver water

→ Kepten
Nacht-temperatuur
- geen deel
- de toewijzing

Waarom?
H₂S is zwak
geïoniseerd

Waarom?

Waarom?
H₂S is zwak
geïoniseerd

2 We passen de wet toe bij $p_{H_2S} = 5 \text{ atm}$, wat overeenkomt met de grote waarde voor x_{H_2S} geeft. Overmaakt aan $H_{2S} = 23.07 - 22.00 = 1.07 \text{ kg mol}$. De hoeveelheid opgelost H_2S , dat zich boven de vloeistof bevindt $= 1.07 - 0.95 = 0.12 \text{ kg mol } H_2S$. Deze waarde is dus te klein, maar wel kunnen we hiermee berekenen, dat het minimale volume voor het gas boven de vloeistof ongeveer $= 0.12 \times 10^3 \times 22.4 \times \frac{323}{273} \times \frac{1}{5} = 640 \text{ dm}^3$ moet zijn, aangezien we anders een te grote waarde voor de p_{H_2S} krijgen. (22.4 is het mol. volume bij 0°C en 1 atm)

Tegamen met de vloeistof is het minimale volume van reactievat 1 $= 3240 + 640 = 3880 \text{ dm}^3$.

We nemen nu een volume $= 4 \text{ m}^3$ $L = 4200 \text{ mm}$
 $D = 1100 \text{ mm}$.

HOOGTE LEIDING 33 VANAF DE BODEM VAN REACTIEVAT 1.

het volume van de waterige oplossing bij 30°C , $d_{30^\circ} = 1.27 \text{ g/cm}^3$, is ongeveer $2700 + 400 + 335$ voor het zwavelzuren $= 3435 \text{ dm}^3$.

We plaatsen de leiding, waardoor het methylmeicapaan opgevoerd wordt, op een hoogte van 3100 mm . De inhoud onder de leiding is van 2950 dm^3 , zodat om het scheidingsofdek methylmeicapaan - waterige oplossing op het niveau van de leiding te plaatsen zeer goed berekend ongeveer 565 dm^3 van de oplossing via afsluiter 34 moet worden afgevoerd. Controle geschiedt met peilglas D.

KOELMANTEL 7.

Om de diverse reactiewatmtes, die tijdens het proces vrijkomen af te voeren, dient koelmantel 7. De hoogte $h = 2700 \text{ mm}$, zodat het berekenbare uitwisselingsopp. $= 9.34 \text{ m}^2$. Het koelwater treedt de mantel in met een temp. van 20°C en verlaat de mantel met een temp. van ongeveer 30°C . Inruim we de temp. van het reactiemengsel stellen op 50°C , dan is het temp. verschil

$$\left. \begin{array}{l} \Delta T_{in} = 30^\circ\text{C} \\ \Delta T_{uit} = 20^\circ\text{C} \end{array} \right\} \Delta T_{lm} = 25^\circ\text{C}$$

$$\Phi_w = U \cdot A \cdot \Delta T$$

Waar U is de warmte uitwisselingscoëfficiënt $U = 700 \text{ W/m}^2 \text{ }^\circ\text{C}$

$$\Phi_w = 165 \text{ kW} = 155 \cdot 10^3 \text{ kcal/h.}$$

VRÏJKOMENDE WARMTES TIJDENS HET PROCES IN REACTIEVAT 1.

Neutralisatiewaarmte



De oplossing bevat op 22 kmol NaOH, 16g kmol H_2O

De mol. verhouding $\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O} = 1/7.7$, overeenkomstig met 0.977

Enthalpieën

| stof | verwarmingswaarmte H_2O kcal/mol bij 25°C | |
|--------------------------|---|---|
| NaOH_{aq} | - 112.00 | } d.w.v. omzettingseenthalpie } $\Delta H = -13.9 \text{ kcal/mol}$ bij 25°C |
| NaHS_{aq} | - 62.26 | |
| H_2O_{l} | - 68.32 | |
| H_2S_{g} | - 4.77 | |

De reactie vindt plaats bij ongeveer 50°C

$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \Delta C_p$ ΔH is een functie van de temperatuur, echter ΔC_p is zeer klein; zodat de omzettingseenthalpie niet veel met de temperatuur verandert.

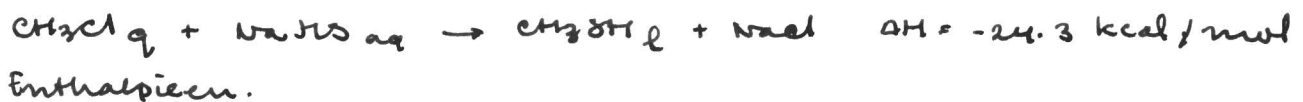
Aanwezig 22 kmol NaOH. Totaal aan vrijkomende neutralisatiewaarmte $22 \cdot 10^3 \cdot 13.9 = 304 \cdot 10^3 \text{ kcal}$. In de reactievergelijking bevindt het H_2S zich in de gasvormige toestand. Het H_2S komt het reactievat 1 echter binnen in de vloeibare fase, zodat van de neutralisatiewaarmte nog moet worden afgetrokken de waarmte, welke opgenomen wordt voor de verdamping van het H_2S . Verdampingswaarmte $\text{H}_2\text{S} = 131.9 \text{ kcal/kg}$ bij -61.4°C . We veronderstellen hier dezelfde waarde bij 50°C . Er zal aan waarmte opgenomen worden bij een totaal aan $704 \text{ kg H}_2\text{S}$

$131.9 \cdot 704 = 92.7 \cdot 10^3 \text{ kcal}$. De oplossingwaarmte, die vrijkomt bij het oplossen van de overmaat aan H_2S wordt verwaarloosd.

Eveneens moet van de neutralisatiewaarmte afgetrokken worden de waarmte, die opgenomen wordt voor de verwarming van de oplossing van 20°C naar 50°C

Aanwezig in het reactievat 3916 kg NaOH -opl van $13 \text{ mol } \%$

c_p van 18 mol %'ige NaOH -opl = $0.82 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$ bij 50°C . Opgenomen warmte voor de verwarming is $90 \times 10^3 \text{ kcal}$. De totale hoeveelheid warmte die afgevoerd moet worden is dan $105 \times 10^3 \text{ kcal}$. We voeren het H_2S gevende in half uur aan het reactievat toe. De capaciteit van de koelmantel = 155 kcal/h . In het halve uur zal door de koelmantel ongeveer $77 \times 10^3 \text{ kcal}$ afgevoerd kunnen worden. Het verschil van $28 \times 10^3 \text{ kcal}$ zal een temperatuurstijging van de oplossing boven de 50°C teweegbrengen van ongeveer 9°C . De temperatuurstijging is van gun invloed voor de reactie hierna, tijdens het toevoeren van het CH_3Cl .



| stof | vermingswarmte $\text{H}_f^\circ \text{ kcal/mol}$ bij 25°C | |
|--------------------------|---|--|
| CH_3Cl_g | -19.6 | } H.v.v. $\Delta H = -24.3 \text{ kcal/mol}$ bij 25°C |
| NaOH_{aq} | -62.26 | |
| CH_3OH_l | -8.84 | |
| NaCl_{aq} | -97.32 | |

We stellen wat de omzettingenthalpie bij 25°C gelijk aan die bij 50°C . Totaal wordt aan CH_3OH 10.63 kmol omgezet. De hoeveelheid vrijkomende warmte = $404 \times 10^3 \text{ kcal}$. Om dezelfde reden als bij het H_2S moet hiervan nog de warmte nodig voor de verdamping van het in de vaten van toegevoerde CH_3Cl afgetrokken worden. Verdampingswarmte CH_3Cl = 90.5 kcal/kg bij -24°C . Dezelfde waarde aannemend voor 50°C , zal er op een totaal van 1003 kg CH_3Cl $99 \times 10^3 \text{ kcal}$ voor de verdamping nodig zijn. Het verschil: $305 \times 10^3 \text{ kcal}$ dient afgevoerd te worden.

We stellen dat deze warmte gedurende 2 uur afgevoerd wordt. Dit betekent, dat er een warmtestroom uit het reactievat moet gaan van 153 kcal/h .

Met het afkoelen van de reactieproducten met warmtewisselaar 20 wordt ongeveer een warmtestroom van 3 kcal/h afgevoerd. Via de koelmantel moet dus een warmtestroom van ongeveer $150 \times 10^3 \text{ kcal/h}$ afgevoerd worden.

De capaciteit van de koelmantel is $155 \times 10^3 \text{ kcal}$, zodat dit inderdaad mogelijk is.

afgevoerd?

afgevoerd?

Verrekenende berekeningen van de voortkomende warmtes tijdens het proces, zijn slechts bedoeld om na te gaan of de capaciteit van de koelmantel voldoende groot is om een reactietemp. van ongeveer 50°C in het reactievat te handhaven. De hoeveelheid koelwater, welke de koelmantel doortgevoerd wordt, kan berekend worden met de temp. begelaar 10, die op 50°C gesteld wordt. De maximale hoeveelheid koelwater, die nodig is = 7750 kg/h .

HET RECIRCULEREND GAS.

Nadat tijdens het toevoegen van het C_2H_2 de druk in reactievat 1 is gestegen tot 10 atm, zal pomp 24 het gas gaan recirculeren met een gasstroom van ongeveer $1000 \text{ dm}^3/\text{min}$ bij 0°C en 1 atm. Dit is bij 50°C en 10 atm in het reactievat: $2 \text{ dm}^3/\text{sec}$. De gassen worden in warmtewisselaar 20 afgekoeld van 50°C naar 30°C , waarbij meegekomen H_2O en $\text{C}_2\text{H}_2\text{H}$ condenseren en tijdelijk opgeslagen worden in vat 26.

Condensatie H_2O

$p_{\text{H}_2\text{O}}$ boven de oplossing in reactievat 1 = 60 mm Hg

$p_{\text{H}_2\text{O}}$ in warmtewisselaar 20 = 30 mm Hg.

Verschied 30 mm Hg = $\pm 0.04 \text{ atm}$

De maximale hoeveelheid gecondenseerde H_2O = $2 \times \frac{273}{323} \times 0.04 = \frac{1}{22.4} = 3.02 \times 10^{-3} \text{ g/mol H}_2\text{O}/\text{sec}$.

Af te voeren aan condensatiewarmte (verdampingswarmte H_2O = 10.52 kcal/mol) = $3.02 \times 10.52 = 30.10 \text{ cal/sec}$.

Maximale hoeveelheid gecondenseerd H_2O gecondenseerd 2 met recirculeren = $400 \text{ g} = 0.4 \text{ dm}^3$.

Condensatie $\text{C}_2\text{H}_2\text{H}$.

$p_{\text{C}_2\text{H}_2\text{H}}$ in reactievat 1 = 4.33 atm

$p_{\text{C}_2\text{H}_2\text{H}}$ in warmtew. 20 = 2.36 "

Verschied = 1.97 atm, maximale condensatiesnelheid is dan

$2 \times \frac{273}{323} \times 1.97 = \frac{1}{22.4} = 149 \times 10^{-3} \text{ g/mol C}_2\text{H}_2\text{H}/\text{sec}$.

Maximaal af te voeren aan condensatiewarmte voor het CH_2SH
(verd. warmte: $= 5.87 \text{ kcal/mol}$) $= 149 \cdot 5.87 = 874 \text{ cal/sec}$.

Maximale hoeveelheid CH_2SH , dat in de warmtew. 20 condenseert
geëntende 2 met recirculatie: $38800 \text{ gr } \text{CH}_2\text{SH}$.

d_{20} van methylmercaptaan: 0.83 gr/cm^3 Volume: 32.4 dm^3 .

Het recirculerend gas bestaat hoofdzakelijk uit:

| | $C_p \text{ cal/}^\circ\text{C} \cdot \text{mol}$ | | $C_p \text{ cal/}^\circ\text{C} \cdot \text{mol}$ |
|------------------------|---|--------------------------------------|---|
| CH_2Cl | 9.75 | en weinig uit CH_2SH | 12.1 |
| H_2S | 8.12 | H_2O | 9.1 |

Aanvankelijk bestaat het uit 50% H_2S en 50% CH_2Cl . Het gehalte
aan CH_2Cl vermindert met de duur van het proces en het gehalte
aan CH_2SH zal toenemen.

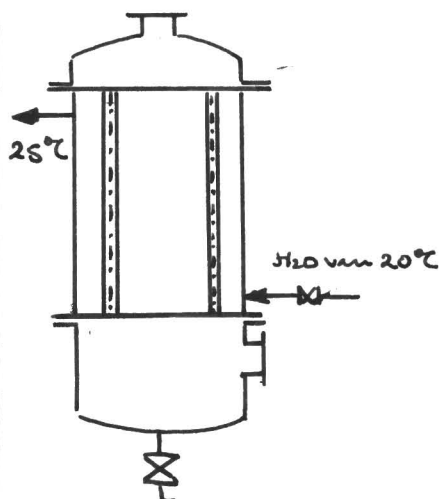
Voor C_p gemiddeld nemen we $9.25 \text{ cal/}^\circ\text{C} \cdot \text{mol}$. De warmte,
die afgevoerd moet worden om het gas af te koelen:

$$\frac{1000}{22.4} \cdot \frac{1}{60} \cdot 9.25 \cdot 20 = 137.5 \text{ cal/sec}$$

Het totale vermogen voor warmtewisselaar 20 wordt dan:

$$30.2 + 874 + 137.5 = 1042 \text{ cal/sec} = 3.6 \times 10^3 \text{ kcal/h} = 4.2 \text{ kW}$$

WARMTEWISSELAAR 20



$$Q_w = U \cdot A \cdot \Delta T_{\text{lm}} = 4.2 \text{ kW}$$

$$U = 100 \text{ W/}^\circ\text{C} \cdot \text{m}^2$$

$$\Delta T_{\text{lm}} = 16.4 \text{ }^\circ\text{C}$$

Vit wisselings oppervlak

$$A = \frac{4200}{100 \cdot 16.4} = 2.56 \text{ m}^2$$

We nemen hier voor buizen van $\phi = 25 \text{ mm}$,
welke een oppervlak hebben van $0.0785 \text{ m}^2/\text{m}$
Totaal $\frac{2.56}{0.0785} = 34 \text{ m}$ buis nodig.

Hier toe gekozen we ongeveer 30 buizen met lengte $L = 1000 \text{ mm}$
De diameter van de warmtewisselaar wordt dan $D = 300 \text{ mm}$
Het doortgevende gas volume $= 2 \text{ dm}^3/\text{sec}$. De doortocht van
de warmtew. $= 36 \times 0.05 = 1.8 \text{ dm}^2$ Cassnethheid: $\frac{2}{1.8} = 1.1 \text{ dm}^3/\text{sec}$

Benoegde hoeveelheid koelwater $\frac{3.6 \times 10^3}{5 \times 1} = 720 \text{ kg/h.}$

VERZAMELVAT 20.

Het maximale volume aan gecondenseerde vloeistoffen uit warmte-wisselaar 20 = $32.4 + 0.4 = 33 \text{ dm}^3$.

We nemen als volume van vat 20 : 34 dm^3 $L = 640 \text{ mm}$
 $D = 260 \text{ mm.}$

BUFFERTANK 23.

De druk wordt op ongeveer 2 atm gehouden.

De inhoud = 0 m^3 $L = 3500 \text{ mm}$
 $D = 1500 \text{ mm}$

De verblijftijd van het recirculerend gas in de buffertank is dan ongeveer 12 min.

VOEDINGSTANK 31.

Hierin wordt het ruwe methylmeercaan afkomstig van reactievat 1, opgeblazen, onder zijn eigen dampdruk van ongeveer 2.2 atm bij 30°C . De hoeveelheid zuiver methylmeercaan = 0.004 kg . Dit is ongeveer 20% van de voeding. Het totale volume van de voeding is ongeveer 1200 dm^3 . De grootte van de voedingstank moet dan zijn ongeveer 1.5 m^3 $L = 1500 \text{ mm}$
 $D = 900 \text{ mm}$

De voeding wordt dus nu beschouwd te zijn samengeseld uit

10.63 kmol C_2H_5SH - 91.2 mol %
 1.01 kmol $(C_2H_5)_2S$ - 9.8 mol %

Dit totaal van 10.24 kmol moet in 4 uur gedestilleerd worden zodat de voedingsstroom wordt

$$F = 1.267 \text{ mol/sec} \quad x_A = 0.912 \quad \text{of} \quad F = 62.51 \times 10^3 \text{ kg/sec} \quad 88.9 \text{ gew} \% A$$

$$x_B = 0.088 \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad 11.1 \quad \text{"} \quad B$$

De destillatie geschiedt in een schotelkolom met klokjes bij een druk van 2.4 atm, althans in de top van de kolom.

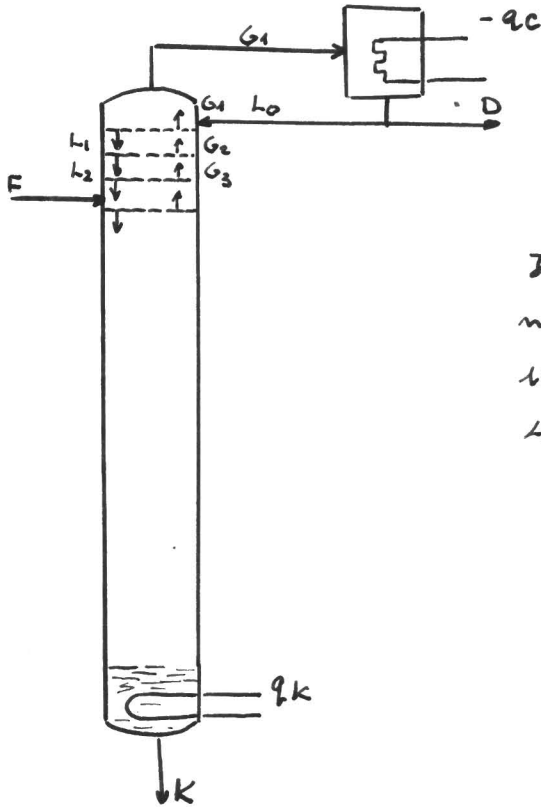
De topaamp bevindt zich op dauwtemp = $30^\circ C$ (= Kpt van A bij deze druk), en kan dus in de totale condensor 37 gecondenseert worden met koelwater van $20^\circ C$ en bij ongeveer 2 atm opgeslagen worden. De kooktemp. van het ketelproduct is ongeveer $64^\circ C$ (Kpt van B bij deze druk), zodat de verwarming met stroom zeer gemakkelijk te verwezenlijken is.

Voor de gas-vleisstof evenwichten op de schotels, maken we gebruik van de wet van Raoult.

Ewell en anderen hebben de vloeistoffen met betrekking tot hun eigenschap al of niet in staat te zijn waterstofbruggen te vormen en in welke mate, ingedeeld in 5 groepen. Op grond hiervan kan op een overzichtelijke wijze voor combinaties van vloeistoffen een redelijke uitspraak gedaan worden, of bij de gas-vleisstof evenwichten al of niet afwijkingen van de wet van Raoult zullen optreden en in welke mate. Zo bestaat groep V uit vloeistoffen, welke geen waterstofbrugvorming geven zoals koolwaterstoffen, sulfiden en mercaptanen enz. De combinatie V+V, waar het hier omgaat, zal dan geen afwijking van de wet van Raoult geven.¹⁰⁾

De berekening van het aantal theoretische schotels geschiedt met de methode van McCabe en Thiele, die in dit geval nauwkeurig genoeg is.¹¹⁾

Aan het destillaat wordt de voorwaarde gesteld, dat de zuiverheid minstens 99.5 % is. Het ketelproduct mag een gehalte van 1% aan methyl mercaptaan bevatten.



In 4 uur wordt in destillaat D een zuiver methylmethylacetaat afgevoerd $q_{Dk} = 16.63 \text{ kmol}$. Totaal aan destillaat in 4 uur $\frac{100}{99.5} \times 16.63 = 16.71 \text{ kmol}$.

$F = 1.267 \text{ mol/sec}$ (x_F)_A = 0.912 of $F = 62.51 \times 10^3 \text{ kg/sec} = 98.9\% \text{ gew \% A}$
 (x_F)_B = 0.088 11.1 " B

$D = 1.164 \text{ mol/sec}$ (x_D)_A = 0.995 of $D = 56 \times 10^3 \text{ kg/sec} = 99.4\% \text{ gew \% A}$
 (x_D)_B = 0.005 0.6 " B

$F = D + K$

$F(x_F)_{A,B} = D(x_D)_{A,B} + K(x_K)_{A,B}$ } hieruit volgt

$K = 0.103 \text{ mol/sec}$ (x_K)_A = 0.01 of $K = 6 \times 10^3 \text{ kg/sec} = 0.7\% \text{ gew \% A}$
 (x_K)_B = 0.99 99.3 " B

Voor het construeren van het x-y diagram, maken we gebruik van de relatie $y = \frac{\alpha x}{1-x+\alpha x}$, waarbij α = de relatieve vluchtigheid

constant moet zijn.

In de top van de kolom geldt bij 30°C

$P_A = 2.36 \text{ atm}$
 $P_B = 0.03 \text{ atm}$ } $\alpha_{AB} = 2.65$

Op de bodem van de kolom geldt bij 64°C

$P_A = 6 \text{ atm}$
 $P_B = 2.36 \text{ atm}$ } $\alpha_{AB} = 2.55$

De relatieve vluchtigheid is ons niet helemaal constant over de kolom. De waarde verandert in totaal met 4%. De afwijking is ons danig klein, dat we de verandering van α_{AB} in dit traject lineair stellen met de verandering in x , zodat voor $\Delta x = 0.1$ - $\Delta \alpha_{AB} = 0.01$ wordt.

Voor het x - y diagram kijken we dan de volgende waarden:

| | | | | | | | | | |
|---------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| x_A | 0.0 | 0.1 | 0.2 | 0.4 | 0.5 | 0.6 | 0.8 | 0.9 | 1.0 |
| α_{AB} | 2.55 | 2.56 | 2.57 | 2.59 | 2.60 | 2.61 | 2.63 | 2.64 | 2.65 |
| y_A | 0.0 | 0.227 | 0.395 | 0.633 | 0.723 | 0.797 | 0.914 | 0.960 | 1.0 |

Voorts werken we met een terugvloei-verbodiging $R=2$, welke de helling van de 1^{ste} werklijn ($y_{n+1} = \frac{R}{R+1} x_n + \frac{1}{R+1} x_d$) bepaalt.
Helling 1^{ste} werklijn: $2/3$.

Om de helling van de 2^{de} werklijn te construeren, bepalen we eerst de q -lijn.

$$q = \frac{H'' - H'F}{H'' - H'}$$

$$q = \frac{\text{warmte nodig om de vloeistof op } 47^\circ \text{ te brengen} + \text{verd. warmte bij } 47^\circ}{\text{verd. warmte bij } 47^\circ / \text{mol}}$$

$$c_p \text{ van A} = 21.2 \text{ cal/}^\circ\text{C mol} \quad x_A = 0.91$$

$$c_p \text{ " B} = 20.2 \quad " \quad x_B = 0.09$$

$$c_{p \text{ gemiddeld}} = 0.91 \times 21.2 + 0.09 \times 20.2 = 20.25 \text{ cal/}^\circ\text{C mol}$$

$$\text{verd. w. A} = 5.87 \text{ kcal/mol bij } 6^\circ\text{C}$$

$$\text{" B} = 6.7 \text{ " " " } 25^\circ\text{C}$$

$$\frac{\partial \Delta H}{\partial T} = \Delta c_p \rightarrow \text{verd. w. } \Delta H = \Delta c_p \Delta T \quad \Delta c_p = c_{p \text{ damp}} - c_{p \text{ vloeistof}}$$

$$\Delta H_T = H_{T_0} + (c_{p \text{ damp}} - c_{p \text{ vloeistof}}) (T - T_0) \quad (12)$$

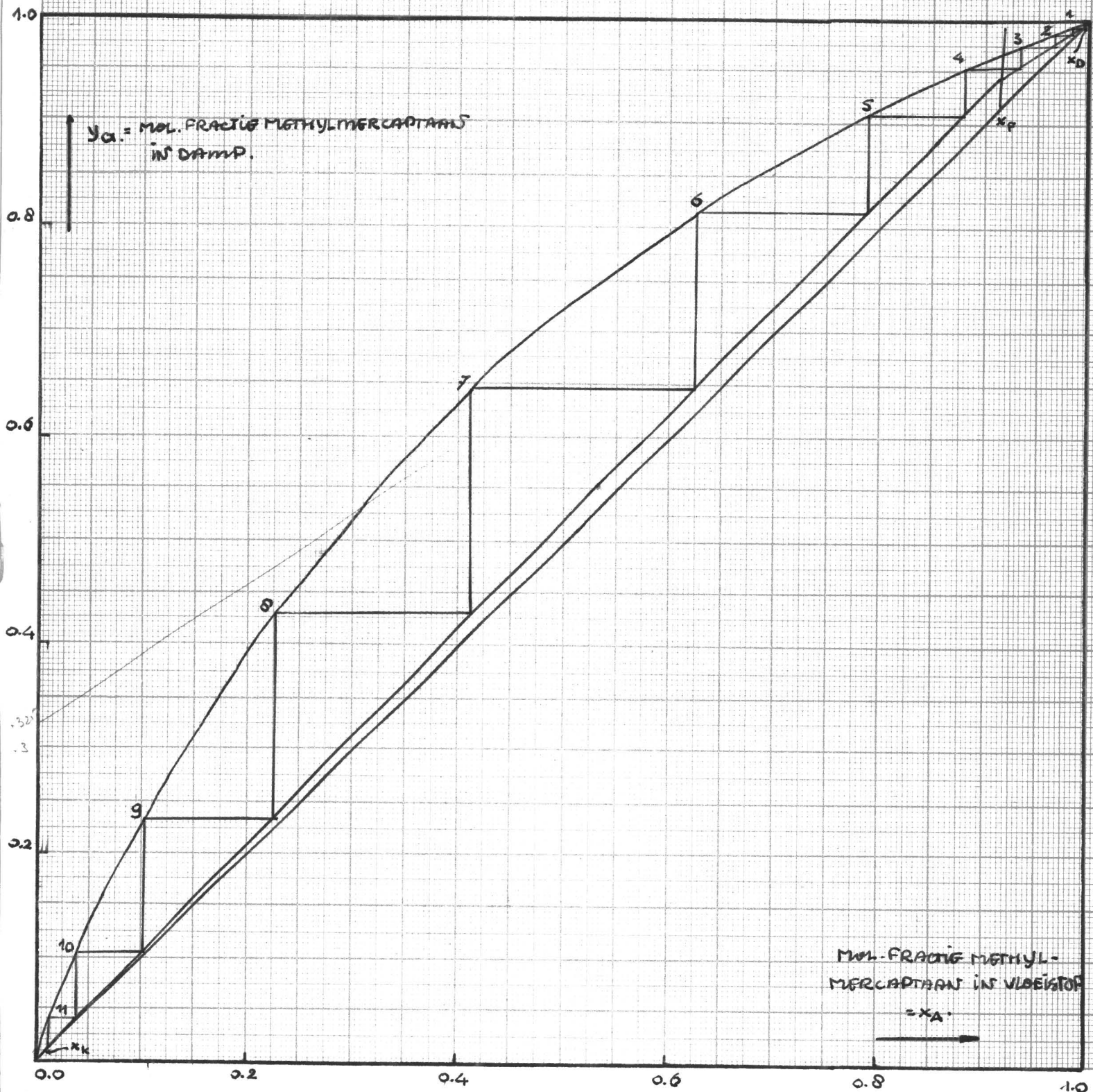
$$\text{verd. w. van A bij } 47^\circ = 5.87 + (12.1 - 21.2)(47 - 6) = 5.5 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{" " B " " " } = 6.7 + (\text{verwaarloosbaar}) = 6.7 \text{ kcal/mol}$$

$$(H'' - H')_{47^\circ} \text{ gemiddeld} = 0.91 \times 5.5 + 0.09 \times 6.7 = 5.6 \text{ kcal/mol}$$

$$q = \frac{5.6 + (20.25 \times 17) \cdot 10^3}{5.6} = \frac{5.9}{5.6} = 1.05$$

X, y - DIAGRAM VAN HET SYSTEEM METHYLMERCAPTAAN - DIMETHYLSULFIDE
 Bij 2.4 atm



De q-lijn ($y = \frac{q}{Q-1} x - \frac{1}{Q-1} x_F$) is de meetkundige plaats van het snijpunt van de beide rechte lijnen.

De helling van de q-lijn = 21.

Passen we met voorgaande gegevens de methode van McCabe en Thiele toe, dan blijkt, dat het aantal theoretische schotels, nodig om de gewenste scheiding tot stand te brengen, 11 bedraagt. De ceboiler is hierbij inbegrepen. Het juiste aantal praktische schotels is zeer moeilijk te bepalen. Vele factoren hebben een invloed op het schotelcendement. Bestudering van deze factoren in vergelijking met andere destillaties (zie Perry Chemical Engineers' Handbook pag 612 ev) hebben tot de conclusie geleid, dat een schotelcendement van 60% voor dit systeem zeker mogelijk is. Het aantal praktische schotels bedraagt dan maximaal

$\frac{100}{60} \times 10 = 17$ (zonder ceboiler) We nemen in de kolom een schotelafstand van 0.30 m. De totale lengte van de kolom wordt dan maximaal 6 m. De voedingsstroom F moet liefst tussen de 5^{de} en 6^{de} schotel van de kolom ingevoerd worden.

De toelaatbare dampsnelheid, getekend in de lege toren, is volgens Souders en Brown:

$$v_d = C \sqrt{\frac{p_L - p_v}{p_v}}$$

Bij schotelafstand = 0.30 m, is $C = 0.025 \text{ m/sec}$.¹³⁾

Bij de omstandigheden, die in de top van de kolom heersen, 30°C en 2.4 atm is $p_L = 0.054 \text{ g/cm}^3$

$$p_v = 0.004 \text{ "}$$

$$v_d = 0.364 \text{ m/sec.}$$

De molenstroom damp: $G = h + D = 3D = 3.492 \text{ mol/sec} = 168 \text{ g/sec}$.

De volumestroom damp $V_d = \frac{168}{0.004 \times 10^3} = 42.3 \text{ dm}^3/\text{sec}$.

De diameter van de lege toren volgt dan uit:

$$\pi/4 D^2 \times v_d = V_d \rightarrow D = 384 \text{ mm}$$

Deze waarde geldt voor het bovenste gedeelte van de kolom. De damp boven de ceboiler bestaat hoofdzakelijk uit dimethylsulfide, dat bij de heersende omstandigheden, 64°C en ongeveer 2.4 atm, eveneens een $p_v = 0.004 \text{ g/cm}^3$ heeft, zodat de

diameter over de gehele kolom gelijk kan blijven. Als maten voor de kolom nemen we $L = 6.000 \text{ mm}$

$$D = 400 \text{ mm}$$

Warmtebalans over de totale condenser

$$\left. \begin{aligned} -q_c &= G_1 (H'' - H') \\ G_1 &= h_0 + D = 3D \end{aligned} \right\} -q_c = 3D (H'' - H')$$

De condensatie vindt plaats bij 30°C

verd. warmte van methylnicotinaam bij 30°C :

$$\Delta H_{30} = \Delta H_{60} + (c_{p,\text{damp}} - c_{p,\text{v. stof}})(30 - 0) = 5.64 \text{ kcal/mol.}$$

$$-q_c = 7 \times 10^3 \text{ kcal/h} = 8.14 \text{ kW}$$

Warmte balans over de gehele kolom

$$F h_f + q_s = D h_D + K h_k + (-q_c)$$

$$q_s = D h_D + K h_k + (-q_c) - F h_f$$

$$F h_f = 1.267 \times 20.25 \times 30 = 769.8 \text{ cal/sec}$$

$$D h_D = 1.164 \times 21.27 \times 30 = 739 \text{ "}$$

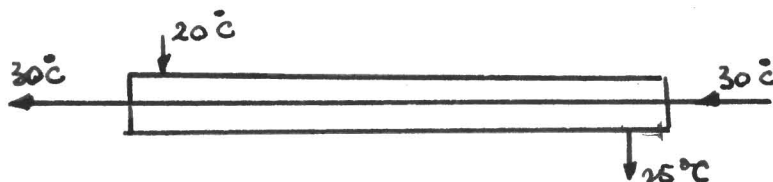
$$K h_k = 0.103 \times 20.23 \times 64 = 132 \text{ "}$$

$$-q_c = 18700 \text{ "}$$

hierbij is het 0-niveau genomen bij 0°C

$$q_s = 7.2 \times 10^3 \text{ kcal/h} = 8.34 \text{ kW.}$$

WARMTEWISSELAAR 37.



$$q_w = U \cdot A \cdot \Delta T = 7 \cdot 10^3 \text{ kcal/h} = 8.20 \text{ kW}$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta T_{\text{in}} &= 10^\circ\text{C} \\ \Delta T_{\text{uit}} &= 5^\circ\text{C} \end{aligned} \right\} \Delta T_{\text{lm}} = 7.2^\circ\text{C}$$

$$A = \frac{8200}{500 \times 7.2} = 2.26 \text{ m}^2$$

$$U = 500 \text{ W/}^\circ\text{C m}^2$$

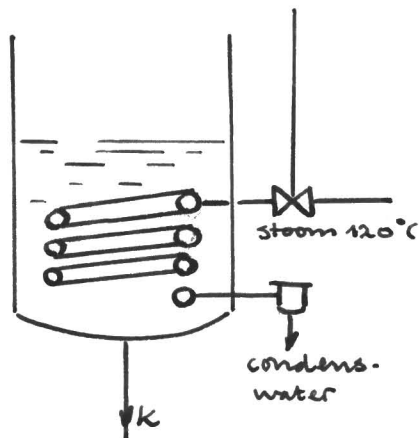
We nemen buizen van $\phi = 25 \text{ mm} \rightarrow$ oppervlakte $= 0.0785 \text{ m}^2/\text{m}$

$$\text{Benodigde lengte } L = \frac{2.26}{0.0785} = 28 \text{ m.}$$

We leggen de leiding daartoe in een heen en weer gaande vorm zodat we $2,8 \times 1$ m verkrijgen.

De benodigde hoeveelheid koelwater = $\frac{7000}{7.2 \times 1} = 970$ kg/h.

VERWARMINGSSPIRAAL VAN DE REBOILER 45.



$$Q_w = U \cdot A \cdot \Delta T = 7.2 \times 10^3 \text{ kcal/h} = 8.5 \text{ kW}$$

$$\Delta T = 56$$

$$U = 1000$$

$$A = \frac{9500}{56000} = 0.20 \text{ m}^2$$

We gebruiken een buis van $\phi = 25$ mm

$$\text{oppervlakte} = 0.0785 \text{ m}^2/\text{m}$$

$$L = \frac{0.20}{0.0785} = 2.6 \text{ m}$$

diameter van de spiraal = 350 mm

$$\text{aantal windingen } n = \frac{2.6}{\pi \times 0.30} = 3.$$

afstand windingen = 50 mm

hoogte van de spiraal = 180 mm

De temperatuurcijfers 47 voor de toeval van stroom wordt erquis boven de reboiler in de kolom aangesloten, en wel in dat gedeelte van de kolom, dat het meest geschikt voor de temperatuur is. Waar dit gedeelte zich bevindt kan niet van de vrfen gezegd worden, maar moet geprobeerd worden.

VLOEISTOF-GAS AFSCHEIDER 40

De maten zijn $h = 300$ mm .

$D = 200$ mm .

DE FYSISCHIE CONSTANTEN ZIJN AFKOMSTIG VAN :

INTERNATIONAL CRITICAL TABLES OF NUMERICAL DATA, PHYSICS, CHEMISTRY
AND TECHNOLOGY,

SAAMENGEBRACHT DOOR, CLARENCE J. WEST.

MCGRAW-HILL BOOK COMPANY, NEW YORK, LONDON, 1933.

SELECTED VALUES OF CHEMICAL THERMODYNAMIC PROPERTIES

DOOR: FREDERICK D. ROSSINI, DONALD D. WAGMAN ea

UNITED STATES GOVERNMENT PRINTING OFFICE, WASHINGTON, D.C. 1952

JOHN H. DERRY, CHEMICAL ENGINEERS' HANDBOOK

3de druk MCGRAW-HILL BOOK COMPANY, NEW YORK TORONTO, LONDON 1950

