

2145

Laboratorium voor Chemische Technologie

*o-xyleen*

Verslag behorende  
bij het processchema  
van

**F.M. JANSSEN**

onderwerp:

**FTAALZUUR - ANHYDRIDE  
REACTORONTWERP**

adres:

**Coornhertstraat 207d  
Vlaardingen**

datum:

**maart '66**

2145

PROCESSCHEMA FTAALZUURANHYDRIDEFABRIEK.

ONTWERP FLUID-BED REACTOR

F.M.Janssen  
Coornhertstraat 207<sup>D</sup> -  
Vlaardingen

## INHOUD

	blz
1. Samenvatting	1
2. Inleiding	2
3. Theoretische voorbeschouwing	3
3.1. Het reactiemechanisme	3
3.2. Thermodynamica	3
3.3. Reactiekinetiek	3
3.4. De katalysator	4
3.4.1. Berekening van de maximale deeltjesgrootte	5
3.5. De warmteoverdracht tussen het katalysator- bed en een koelspiraal	8
4. Reactorontwerp	12
4.1. Beschrijving van de reactorsectie	12
4.2. De massabalans	12
4.3. De warmtebalans	12
4.4. Dimensionering van de warmteuitwisselende apparatuur	16
4.5. Bepaling van de reactordimensies	17
4.5.1. Druk	17
4.5.2. De hoeveelheid katalysator	18
4.5.3. De hoogte van het bed	18
4.5.4. De Transport Disengaging Height	19
4.5.5. Dimensionering stofafvangers (cyclonen)	20
4.5.6. Dimensionering van de koelspiralen	21
5. De keuze van het warmte-opnemend medium	22
5.1. De temperatuurbegrenzing	22
5.2. (on)brandbaarheid	23
5.3. Vergelijking zout-water.	24
5.4. Enige aspecten bij de toepassing van gesmolten zout als koelmiddel	24.
6. Literatuur	26

### Grafieken:

1. De conversie als functie van de contacttijd bij  $490^{\circ}\text{C}$ .
2. Deeltjesgrootteverdeling.
3. Bedhoogte als functie van  $v - v_{mf}$
4.  $\alpha$  bed-koelspiraal als functie van  $v - v_{mf}$  en  $L$ .

1. SAMENVATTING.

Op basis van op laboratoriumschaal verkregen optimale conversie van o-xyleen tot ftaalzuur-anhydride met lucht in een gefluïdiseerd bed is getracht te komen tot een ontwerp van een reactor waarin 20.000 ton FZA/jaar wordt geproduceerd.

Daar (nog) geen gegevens beschikbaar zijn over de reactiekinetica, de structuur van de katalysator ( $V_2O_5$ ) en de stofoverdrachtscoëfficiënten in het gefluïdiseerde bed is de onzekerheid in het ontwerp vrij groot.

Speciale aandacht is geschonken aan de afvoer van de reactiewarmte (10.240 kW); als warmte-opnemend medium is water van 250°C onder verzadigingsdampspanning gekozen.

*Er is een  
minimale  
ontwikkeling  
van het  
proces*



*Recycle?  
in het proces, wordt gebruikt  
in de techniek met  
massa processen?*

2. INLEIDING.

Voor gegevens omtrent prijs- en productieverloop wordt verwezen naar het verslag van Kerkhoff en Ruemkens en het verslag van de werkgroep Gijfer. (1).

Bij gebruik van o-xyleen als grondstof voor de FZA- bereiding worden zowel vast-bed als fluïd-bed reactoren toegepast. Aan de beschouwing over de voor- en nadelen van een fluïd-bed ten opzichte van een vast bed (1,p.39) dient te worden toegevoegd dat bij een fluid-bed nevenreacties beter worden onderdrukt dan in een vast bed. Zo constateerden Bhattacharyya c.s. in een fluïd-bed geen maleïnezuur-anhydride productie in tegenstelling tot in een vast bed. (2)

Ter vergelijking volgen hier enige rendementen (in mol%) van bestaande processen.

grondstof	vast bed	fluid-bed
naftaleen	79,5	76,0
o-xyleen	68,3	80,4

*Kerkhoff & Ruemkens  
die L.F.F.  
← (uit proces).*

*in het proces, in de L.F.F.*

Hier en daar zijn berekende grootheden vergeleken met die van een bestaande fluid-bed reactor, nl. de FZA-reactor op basis van naftaleen van de Synres te Hoek van Holland. De gegevens daarover zijn vermeld in een verslag van een excursie naar deze fabriek.

De volgende afkortingen worden gebruikt:

- X o-xyleen
- T o-toluïdine
- M maleïnezuuranhydride
- F ftaalzuuranhydride
- G CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O

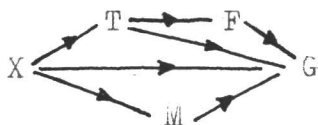
*alg. met water  
meestal met in de  
speciale font.*

*zijn met water  
lijkt op FZA te  
bestaan*

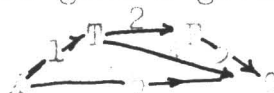
### 3. THEORETISCHE VOORBESCHOUWING.

#### 3.1. Het reactiemechanisme.

Vergelijking van een drietal onderzoeken naar de gasfase-oxidatie van X met lucht tot F in een gefluïdiseerd bed maakt het waarschijnlijk dat het volgende reactiemechanisme voldoet



Als reactorcondities zijn gekozen de condities waarbij Bhattacharyya en Krishnamurthy een maximale opbrengst aan F kregen. Daarbij werd geen M gevormd, zodat het schema is vereenvoudigd tot: (3)



De oxidaties vinden plaats tussen X, T en F in de gasfase en aan het katalysatoroppervlak geadsorbeerde zuurstof.

#### 3.2. Thermodynamica.

Voor de berekening van de thermodynamische gegevens wordt weer verwezen naar het verslag van Kerkhoff en Ruemkens.

De reactiewarmtes die van belang zijn bedragen bij 490°C:

	X → T	X → F	T → F	F → G	X → G
ΔH in kJ/mol	320	1160	840	3230	4380

#### 3.3. Reactiekinetiek.

Er zijn nog geen gegevens gepubliceerd over de frequentiefactoren en activeringsenergieën voor de reacties, zodat alleen gewerkt kan worden met de gegevens van Bhattacharyya en Krishnamurthy (3). De conversie als functie van de reciproke van de Space Velocity (= contacttijd) is voor 490°C uitgezet in grafiek 1.

Aan de hand van deze grafiek is aangenomen dat bij korte contacttijden de reactie X → T snelheidsbepalend is. De T-concentratie is nl. gering en praktisch constant. T wordt vrijwel geheel omgezet in F. Bij langere contacttijden vindt meer oxidatie plaats tot CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O.

Volgens Mars kan de oxidatiesnelheid van aromaten met

*juist* →  $V_2O_5$  als katalysator worden voorgesteld door: (4)

$$-\frac{dc_{Ar}}{dt} = \frac{1}{\frac{1}{k_1 \cdot p_{Ar}} + \frac{\alpha}{k_2 \cdot p_{O_2}}}$$

waarin:  $k_2$  adsorptiesnelheidsconstante

$k_1$  reactiesnelheidsconstante

$p$  partiaaldruk

$\alpha$  aantal moleculen  $O_2$  dat 1 molecuul aromaats nodig heeft voor de gewenste oxidatie. (hier 1).

Aangetoond is dat  $V_2O_5$  zonder vrije zuurstof  $X$  kan omzetten in  $F$ , waarbij het zelf in een lager oxide overgaat. (5) Dit wijst erop dat zuurstof door de oppervlaktelaag van de katalysator diffundeert.

De katalyse wordt voorgesteld door het Eley-Rideal-mechanisme.

### 3.4. De katalysator.

De gebruikte katalysator is beschreven als "fused  $V_2O_5$ ". Daar geen co-katalysator of drager is genoemd wordt aangenomen dat deze kat. dezelfde is als die waarmee in een fluid-bed naftaleen bij  $565^\circ C$  wordt omgezet in 87 mol%  $F$  en 10 mol%  $M$ . (6). Deze kat. wordt daar beschreven als weinig poreuze bolletjes.

Aan de katalysator worden hoge eisen gesteld ten aanzien van de selectiviteit. De reacties 1 en 2 moeten selectief verlopen t.o.v. de reacties 5 resp. 4. Dit hangt samen met de contacttijd, de luchtvermaat en de temperatuur. Voor de volgreactie  $X \rightarrow T \rightarrow F$  geldt dat als  $X$  in  $T$  is omgezet er nog actieve plaatsen nodig zijn om  $T$  in  $F$  om te zetten. Voor deze volgreactie moet de benuttingsgraad van de kat. groot zijn ( $\eta \approx 1$ ). Daar de benuttingsgraad voorbij een bepaalde deeltjesgrootte snel afneemt zijn de katalysatordeeltjes aan een maximale grootte gebonden. Daar de deeltjesgrootte de superficiële gassnelheid bepaalt (en daarmee de productiecapaciteit van de reactor) is getracht de maximaal toelaatbare deeltjesgrootte te bepalen.

Opmerkingen:

1. Het vervangen van lucht door zuurstof had geen verhoogde opbrengst tot gevolg(3). Dit betekent waarschijnlijk dat de gekozen luchtvermaat (95 mol/mol X) voldoende is om het tijdelijk zuurstoftekort van de kat. snel genoeg aan te vullen.
2. Geen relatie is gevonden tussen katalysatoroppervlak en conversie.(7). Waarschijnlijk is de deeltjesgrootte gevarieerd in een gebied waar de benuttingsgraad 1 bleef.

3.4.1. Berekening van de maximale deeltjesgrootte.

Daartoe moet het een en ander bekend zijn van de microstructuur van de katalysator. Daar dit niet het geval is zullen zo redelijk mogelijke aannamen worden gedaan. De benuttingsgraad  $\eta$  is gedefiniëerd als de verhouding tussen de reactiesnelheid in de porie en de maximale reactiesnelheid. Deze verhouding is gelijk aan (8,9):

$$\eta = \frac{\tanh \varphi}{\varphi} \quad \text{en} \quad \varphi = \left( \frac{K_c \cdot S_i \cdot l}{D_{\text{eff}} \cdot F} \right)^{1/2} = \text{modulus van Thiele.}$$

waarin:	$K_c$	reactiesnelheidscoëfficiënt	m/s
	$S_i$	inwendig oppervlak van de porie	m <sup>2</sup>
	$l$	porielengte	m
	$F$	opp. dwarsdoorsnee v.d.porie	m <sup>2</sup>
	$D_{\text{eff}}$	diffusiecoëfficiënt in de porie	m <sup>2</sup> /s

Opm.  $S_i \cdot l / F = 2 \cdot l^2 / r$  (r = poriestraal)

Door deze grootheden uit te drukken in meetbare krijgt men:

$$K_{\text{exp}} = K_D \varphi \tanh \varphi = \frac{18}{D_p} V_s \rho_B D_{\text{eff}} \varphi \tanh \varphi$$

waarin	$K_{\text{exp}}$	experimenteel bepaalde reactiesnelheidsconstante (1 <sup>e</sup> orde)	s <sup>-1</sup>
	$K_D$	reciproke diffusietijd	s <sup>-1</sup>
	$V_s$	porievolumen per kg kat.	m <sup>3</sup> /kg
	$\rho_B$	dichtheid van het kat.bed (bulk density)	kg/m <sup>3</sup>

bls 137. Vlngrz.

Daar een grafiek (van Wheeler) beschikbaar is waarin  $K_{\text{exp}} \varphi \tanh \varphi$  is uitgezet tegen  $\eta$  hoeft alleen deze verhouding berekend te worden (8).

$K_{\text{exp}}$  is berekend op basis van de gegevens onder optimale condities (3).

$$\frac{\sqrt{K_c \cdot 2 \pi r l}}{D \cdot \frac{\pi r^2}{l}}$$

*Rekenen K<sub>exp</sub> met  
geheel berekenen.*

#### 4. REACTORONTWERP.

##### 4.1. Beschrijving van de reactorsectie. (zie ook figuur 1).

De reactor is een cilindrisch vat, waarin boven een geperforeerde plaat (Synres: diameter perforaties 10 mm !) poedervormige katalysator in gefluïdiseerde toestand wordt gehouden met behulp van het gasvormige reactiemengsel van lucht en o-xyleen.

De reactiewarmte (10.240 kW, berekend uit de massabalans en de warmtebalans) wordt gedeeltelijk gebruikt voor de opwarming van het binnenkomende gas van 420 tot 490°C. Het restant moet worden afgevoerd via in het bed geplaatste koelspiralen. Zie voor de keuze van het warmteoverdragend medium het hoofdstuk dat hieraan is gewijd.

Voor het geval dat dit water onder druk is bestaat de reactorsectie uit:

a: een o-xyleen voorverwarmer (VV).

b: een o-xyleen verdamper (V).

c: een ~~hoge~~ druk-(HD) en een lagedruk (LD)-stoomgenerator.

d: een stoomnet (LD en HD) met eventueel een turbine of een turbocompressor (niet aangegeven).

e: een luchtcompressor.

f: een systeem om uitgeblazen stof af te vangen (cyclonen of filters).

g: een gas-gas warmtewisselaar waar de gecomprimeerde lucht wordt verhit met het gas dat uit de reactor komt. (WW)

##### 4.2. De massabalans (zie figuur 2). De samenstellingen van de recycles (direct en indirect) en van het reactorproduct zijn overgenomen uit het verslag van Kerkhoff en Ruemkens.

##### 4.3. De warmtebalans (zie figuur 3) met temperaturen en warmtestromen.

Voor de berekening van de soortelijke warmtes van de diverse stromen wordt weer verwezen naar het verslag van Kerkhoff en Ruemkens. Voor die van water en stoom wordt verwezen naar (18b).

De berekening van de diverse stadia in de balans volgt hierna.

Voorverwarmer (VV).

De voeding (X) en de indirecte recycle (X en T) worden d.m.v. LD-stoom (135°C, 3 bara) verwarmd van 20°C tot 130°C.

Handwritten text: *Handwritten text, possibly a signature or name, written in cursive.*



De warmtestroom bedraagt:  $\dot{Q}_w = \dot{Q}_m \cdot c_p \cdot \Delta T$   
 $= 0,668 \cdot 1,48 \cdot 110 = 109 \text{ kW.}$

Voor  $c_p$  is de waarde bij  $75^\circ\text{C}$  genomen.

Daar de verdampingswarmte van water bij  $135^\circ\text{C}$   $2160 \text{ kJ/kg}$  is (20) is nodig  $109/2160 = 0,050 \text{ kg stoom/s.}$

Verdamper:

Met behulp van HD-stoom wordt de voedingsstroom verdampt. Het atmosferisch kookpunt van X is  $144^\circ\text{C}$ , van T  $198^\circ\text{C}$ . (21a). De verdampingswarmten bedragen resp.  $347$  en  $398 \text{ kJ/kg.}$

De warmtestromen (in componenten) bedragen:

X:  $\dot{Q}_w = 0,654 \cdot 1,70 \cdot 14 + 0,654 \cdot 347 + 0,654 \cdot 1,08 \cdot 70 = 291,5 \text{ kW}$   
 T:  $= 0,014 \cdot 1,70 \cdot 68 + 0,014 \cdot 398 + 0,014 \cdot 1,08 \cdot 2 = 7,1 \text{ kW.}$

afgerond totaal : 300 kW.

De condensatiewarmte van stoom van  $250^\circ\text{C}$  (40,6 bara) is  $1715 \text{ kJ/kg}$ , zodat nodig is  $0,175 \text{ kg/s.}$

De reactor.

De reactiewarmte is berekend uit de tabel op blz. 3 en de materiaalbalans (in molen/s).

	X → T	X → F	T → F	F → G	X → G
molen/s	0,236	4,443	0,236	0,006	1,090
$\Delta H$ in kJ/mol	320	1160	840	3230	4380
$\dot{Q}_w$	80	5160	200	20	4780

Totale warmteproducte  $10.240 \text{ kW.}$

Om het reactiegas op te warmen van  $420 - 490^\circ\text{C}$  is nodig

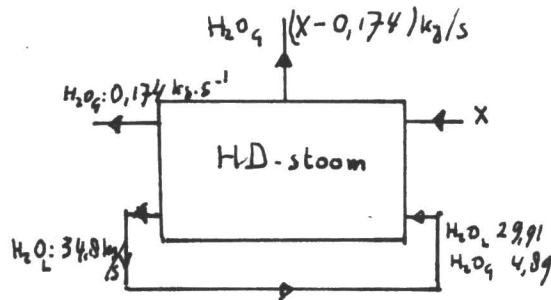
$\dot{Q}_w = \dot{Q}_m \cdot c_p \cdot \Delta T = 22,6 \cdot 1,174 \cdot 70 = 1860 \text{ kW.}$

Aan het medium in de koelspiraal moet worden overgedragen  $8380 \text{ kW}$ . We nemen aan dat de reactor zo goed geïsoleerd is dat geen warmteverlies optreedt.

Als het warmteopnemend medium water is van  $250^\circ\text{C}$  bij verzadigingsdampspanning (40,6 bara) dan kan worden geproduceerd:  $8380/1715 = 4,89 \text{ kg HD-stoom/s.}$

Opmerking: Volgens het verslag van de Synres excursie ziet men daar kans om bij een temperatuurverschil tussen bed en pijp van  $150^\circ\text{C}$  de reactortemperatuur op  $0,1^\circ\text{C}$  constant te houden.

Een deel van de stoomproductie wordt gebruikt om het koude (40°C) condenswater dat de ketel wordt binnengepompt op een temperatuur van 250°C te brengen. Volgens de massabalans over de generator moet  $\frac{x \cdot 4,725 \cdot 210}{1715} = 0,578 x$



kg HD-stoom/s condenseren om dit te bereiken. De totale stoomproductie is dan  $4,89 - 0,578 x = x = 3,10$  kg/s. Daarvan wordt 0,175 kg/s gebruikt in de verdamper zodat voor andere doeleinden 2,925 kg HD-stoom/s beschikbaar is; dit komt overeen met

Massabalans stoomgenerator.

5000 kW.

De compressor.

In de compressor wordt 21,988 kg gerecirculeerd gas (voornamelijk lucht ni. 21,811 kg/s) per seconde adiabatisch gecomprimeerd van 1 bara (druk in de desublimatietoren, temperatuur 70°C) tot 4 bara. (Zie: 4.5.1.).

Voor adiabatische compressie geldt:  $\frac{p}{\rho^k} = \text{constant}$ , waarin

$$k = \frac{c_p}{c_v} = 1,4 \text{ voor lucht (22). Daar } p_2/p_1 = 4 \text{ en } \rho_1 = 1,025 \text{ kg/m}^3 \text{ (18a).}$$

is  $\rho_2 = 2,768 \text{ kg/m}^3$ . De uitlaattemperatuur van de compressor kan dan worden berekend uit de ideale gaswet:

$$T_2 = \frac{T_1 \cdot \rho_1 \cdot p_2}{\rho_2 \cdot p_1} = \frac{343 \cdot 1,025 \cdot 4}{2,768} = 508 \text{ K} = 335 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Het benodigde effectieve compressor-vermogen is

$$P_{\text{eff}} = \dot{m} \cdot c_p \cdot \Delta T = 21,988 \cdot 1,027 \cdot 265 = 6000 \text{ kW.}$$

*Compressorvermogen*

De warmtewisselaar.

*Handwerk*

Dit is een gas-gaswarmtewisselaar, bijvoorbeeld een Ljungström-warmtewisselaar. We eisen dat met de reactoruitlaatgassen de compressoruitlaatgassen worden verwarmd van 335 - 422°C.

$$\text{Daarvoor is nodig: } \dot{Q}_w = \dot{m} \cdot c_p \cdot \Delta T = 22,6 \cdot 1,12 \cdot 87 = 2140 \text{ kW.}$$

De temperatuurdaling van de reactoruitlaatgassen is  $\Delta T = \dot{Q}_w / \dot{m} \cdot c_p = 2140 / 22,6 \cdot 1,19 = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ . Het reactorgas verlaat de WW met een temperatuur van 410°C.

$$\frac{22 \cdot 0,2}{22,6}$$

### LD-stoomgenerator.

De temperatuur van het gas dat naar de desublimatietoren gaat mag niet lager worden dan  $140^{\circ}\text{C}$  om voortijdig desublimeren van F te voorkomen. Derhalve is (althans theoretisch) nog  $22,6.1,146(410 - 140) = 7000$  kW beschikbaar voor bijv. LD-stoomopwekking ( $135^{\circ}\text{C}$ , 3 bara). Van de  $7000/2160 = 3,235$  kg/s stoom die is te genereren is weer een hoeveelheid nodig om het condenswater van  $40^{\circ}\text{C}$  op te warmen tot  $135^{\circ}\text{C}$ . De effectieve stoomproductie wordt dan 2,725 kg/s waarvan 0,050 kg/s wordt geconsumeerd door de voorverwarmer.

De voor andere doeleinden te gebruiken hoeveelheid stoom (2,675 kg/s) komt overeen met een vermogen van 5890 kW.

*is + hoeveelheid van compressor*

### Pompvermogens.

In de warmtebalans is niet aangegeven het vermogensverbruik van de generatorvoedingpompen en de watercirculatiepompen omdat de energieconsumptie daarvan relatief klein is.

4.4. De dimensionering van de warmteuitwisselende apparatuur.

Hierbij zijn we vooral geïnteresseerd in het te installeren oppervlak waarover warmte wordt uitgewisseld.

Voor de berekening daarvan is gebruik gemaakt van de

formule:  $A = \frac{\dot{Q}_W}{U \cdot \Delta T_{lm}}$  waarin :

A: het uitwisselend oppervlak (minimaal) in  $m^2$ .

$\dot{Q}_W$  de over te dragen hoeveelheid warmte in J/s (=W).

U de totale warmteoverdrachtscoëfficiënt in  $W/m^2 \cdot ^\circ C$ .

(voorzover niet bekend zijn hiervoor redelijke gemiddelden genomen uit de globale waarden van (19a).)

$\Delta T_{lm}$  het logaritmisch gemiddelde van de temperatuurverschillen aan beide zijden; deze is gelijk aan

$$\Delta T_{lm} = \frac{\Delta T_1 - \Delta T_2}{\ln(\Delta T_1 / \Delta T_2)}$$

De waarden ervan zijn met behulp van een nomogram bepaald.

De uitkomsten zijn in de volgende tabel verzameld:

code of, apparaat:	$\dot{Q}_W$ kW	$\Delta T_1$ $^\circ C$	$\Delta T_2$ $^\circ C$	$\Delta T_{lm}$ $^\circ C$	U $W/m^2 \cdot ^\circ C$	A $m^2$
VV	105	115	5	36	1500	2
V	300	120	50	80	1000	3,75
koelspiraal	8380	170	240	204	435	94,5
WW	2140	85	68	76	40	704
LD-stoom-	7000	275	5	70	100	1000

Aan de verdere constructie van deze apparaten zal geen aandacht worden besteed.

*Set van pipe in handboek* { *licht* } *pipe informatie teken*  
 { *juist* } *constructie*

#### 4.5. De bepaling van de reactordimensies.

De molenstroom die de reactor binnenkomt bedraagt 0,780 kmol/s. Het volumen van 1 kmol (ideaal) gas bij 490°C en P bara bedraagt  $22,4 \cdot \frac{763}{273} \cdot \frac{1}{P} \text{ m}^3$ . De volumenstroom die de reactor binnenkomt is dus  $0,780 \cdot 22,4 \cdot 2,79 \cdot \frac{1}{P} = \frac{48,8}{P} \text{ m}^3/\text{s}$ . Bij een superficiële gassnelheid van 0,90 m/s is de vrije reactordoorsnede  $\frac{54,2}{P} \text{ m}^2$ .

De keuze van de druk bepaalt de diameter van de reactor.

##### 4.5.1. Druk.

De ingangsdruk moet groot genoeg zijn om de drukval over de geperforeerde plaat, het bed en de stofafscheider(s) te overwinnen.

We schatten de drukval over de plaat op 0,56 bar omdat vrij kleine perforaties aanwezig moeten zijn om de gasbellen zo klein mogelijk te houden.

De drukval over het bed bedraagt:

$$\Delta p = (1-\epsilon) \Delta \rho \cdot H. \text{g. deze moet door itereren gevonden worden omdat } H \text{ een functie is van de diameter en dus van de druk. Voor } H=5,00 \text{ m wordt } \Delta p:$$
$$= 0,30 \cdot 3000 \cdot 5 \cdot 9,81 = 0,44 \text{ bar.}$$

De drukval over de stofafscheiders wordt gesteld op 0,5 bar. gezien de onvermijdelijk hoge gassnelheden.

Er moet dus in ieder geval geconprimeerd worden tot 2,5 bara; de gemiddelde druk in de reactor zou dan worden  $2,5 - 0,78 = 1,7$  bara. De vrije reactordoorsnede is dan  $31,8 \text{ m}^2$  en de diameter 6,38 m.

Ook hier is een economische optimalisering mogelijk waarin tegen elkaar worden afgewogen de vergroting van de compressiekosten tegen afnemende installatiekosten (van de reactor). Aangenomen is dat dit optimum zal liggen in de buurt van 4 bara (uitlaat compressor). De gemiddelde druk in de reactor is dan 3,22 bara, de daarbij horende vrije doorsnede  $16,8 \text{ m}^2$ . Voor de koelspiralen wordt  $0,2 \text{ m}^2$  ingeruimd zodat de totale doorsnede wordt  $17,0 \text{ m}^2$ .

De diameter van de reactor is dan 4,66 m.

4.5.2. De hoeveelheid katalysator.

Bij de proeven op laboratoriumschaal bedroeg de S.V.  $2,79 \text{ m}^3$  lucht (STP)/ $\text{m}^3$  kat.s bij een deeltjesgrootte van  $55 \mu$  (3). Gesteld wordt dat bij de hier gebruikte deeltjesgrootte ( $\bar{D}_p = 300 \mu$ ) de S.V. moet worden om hetzelfde oppervlak te krijgen:

$$\frac{55}{300} \cdot 2,79 = 0,511 \text{ m}^3 \text{ lucht (STP), } \text{m}^3 \text{ kat.s; bij } 490^\circ \text{C en } 3,22 \text{ bara is dit } 0,511 \frac{763}{273} \cdot \frac{1}{3,22} = 0,443 \text{ m}^3 \text{ lucht/m}^3 \text{ kat.s}$$

Daar de volumestroom gelijk is aan  $15,12 \text{ m}^3/\text{s}$  is nodig  $15,12 / 0,443 = 34,2 \text{ m}^3$  kat. (bulk volume).

Stel de bulk-porositeit op 0,40 dan is het gewicht van deze hoeveelheid  $(1-0,4)34,2 \cdot 3300 = 67.800 \text{ kg}$ .

(Een andere grootheid om de hoeveelheid kat. te berekenen is de Space Time Yield, deze is volgens (3): *batthacharya*  $0,130 \text{ kg FZA/m}^3 \text{ kat.s}$ . Stellen we deze onder onze condities op  $\frac{55}{300} \cdot 0,130 = 0,0238$  dan is bij een vereiste productie van 20.000 tpa ( $0,712 \text{ kg/s}$  bij 7800 bedrijfsuren) de hoeveelheid katalysator:  $0,712 / 0,0238 = 30,0 \text{ m}^3$  of 60.000 kg.

We houden de S.V. aan en gebruiken 61.600 kg katalysator ( $\text{V}_2\text{O}_5$ -korrels,  $200 \mu < D_p < 400 \mu$ ). Zie ook 4.5.3.

4.5.3. De hoogte van het bed.

Storten we  $34,2 \text{ m}^3$  kat. (porositeit  $\epsilon_0$ ) uit op een oppervlak van  $16,9 \text{ m}^2$  dan is de hoogte  $H_0 = 34,2 / 16,9 = 2,02 \text{ m}$ .

Onder minimumfluïdisatiecondities ( $\epsilon_{mf} = 0,50$ ) is de hoogte

$$H_{mf} = \frac{(1 - \epsilon_0)}{(1 - \epsilon_{mf})} \cdot H_0 = 1,20 H_0 = 2,42 \text{ m}$$

In geëxpandeerde toestand is de hoogte

$$H_e = \frac{(1 - \epsilon_0)}{(1 - \epsilon_e)} \cdot H_0 = 2,0 H_0 = 4,04 \text{ m}$$

Als we om het bed goed te laten werken vast houden aan de eis dat de verhouding  $H/D$  minimaal 1 is (en maximaal 3) dan moet meer katalysator worden toegevoegd.

$$\text{Dan moet } H_0 = \frac{1 - \epsilon_e}{1 - \epsilon_0} \cdot D = 2,33 \text{ m} \quad 39,4 \times 3300 \times (1 - 0,4)$$

Dan is nodig  $2,33 \cdot 16,9 = 39,4 \text{ m}^3$  kat. = 78.000 kg katalysator.

De hoogte in geëxpandeerde toestand is dan 4,66 m.

Opm. Ter vergelijking: voor een jaarlijkse productie van 5000 ton FZA (op basis van naftaleen) gebruikt Synres 20.000 kg katalysator.

$\phi = 4,66 \text{ m}$

$\epsilon_e = 0,17$



4.5.4. De "transport disengaging height" (TDH).

Boven in het bed moet een verwijding worden aangebracht om de gassnelheid te laten afnemen. Binnen een bepaalde hoogte moeten de (meestal in bellen) opgewervelde deeltjes hun stationnaire valsnelheid bereiken. Men stelt zich namelijk voor dat de bellen met een grote snelheid (tot 5 m/s) door het bed schieten. Als men dus direct boven het bed een cycloon plaatst is de kans groot dat deze spoedig overbelast raakt. (Naarmate meer katalysator in de cycloon verblijft en het bed "leger" wordt neemt het aggregatieve karakter ervan toe: de toestand wordt steeds erger.) Daarom plaatst men de cyclonen op een afstand, die gelijk is aan de genoemde boven het bed. Het heeft ook geen zin de cyclonen hoger te plaatsen, omdat de deeltjes die een stationnaire valsnelheid hebben die kleiner is dan de superficiële gassnelheid toch meegevoerd worden. De bepaling van de TDH gebeurt (evenals bij het analoge geval van de schotelafstand in een schotelkolom) meestal empirisch omdat de afwijking van de theoretisch berekende waarden vrij groot is.

Voor een reactor van 4,66 m diameter en voor  $v=0,9$  m/s is de TDH ongeveer 5 m. (10b). Opvallend is dat in dit gebied de TDH zeer weinig met de  $v$  varieert. Daarom kan men de extra kosten van het maken van een verwijding uitsparen door dit achterwege te laten.

De druk boven in de reactor bedraagt 3 bara, de volurenstroom is dan  $16,3 \text{ m}^3/\text{s}$  en de superficiële gassnelheid  $0,96 \text{ m/s}$ . Dit geeft aanleiding tot het bepalen van de minimale deeltjesgrootte.

Dat is die van het deeltje dat een stationnaire valsnelheid heeft die kleiner of gelijk is aan  $0,96 \text{ m/s}$ .

Deze volgt uit.

$$D_p = \frac{3 C_w \rho_g v^2}{4(\rho_s - \rho_g)g} = \frac{3 \cdot \left(\frac{22,6}{16,3}\right) \cdot 0,96^2}{4 \cdot 5000 \cdot 9,81} \cdot C_w = 1,08 \cdot 10^{-5} C_w$$

$$\text{en } C_w = f(\text{Re}) = f\left(\frac{\rho_g v D_p}{\eta}\right) = f(3,8 \cdot 10^4 D_p)$$

Na itereren volgt  $D_{p, \text{min}} = 83 \mu$ .

17:20  
1/2

22,6

16,3 m<sup>3</sup>/s

Kramers

Laat men door verwijderen de v dalen tot 0,68 m/s dan wordt de minimale deeltjesgrootte 80 μ die diameter van de verwijding wordt dan:

$$D = \sqrt{\frac{1 \cdot 16,3}{\pi \cdot 0,68}} = 5,53 \text{ m.}$$

Dat is een pover resultaat voor zo'n dure investering.

Daarom wordt geen verwijding toegepast, wel om een andere reden. (n.l. cycloon)

#### 4.5.5. Dimensionering stofafvangers (cyclonen).

Geëist wordt dat de cyclonen van de fractie van de deeltjes kleiner dan 83 μ 95% afvangt; uit de deeltjesgrootteverdeling (uitgezet op waarschijnlijkheidspapier (grafiek 2) blijkt dan welke deeltjesgrootte nog geheel moet worden afgevangen. Die komen in onze verdeling niet voor.

Voor het ontwerpen van cyclonen is zeer goed de theorie te gebruiken van Rietema (23).

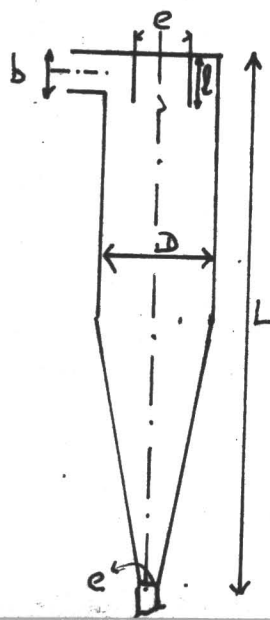
Boven een bepaalde waarde van  $Re$  geldt dat

$$Cy_{50} = \frac{D_{50}^2 \Delta P_t}{\eta} \cdot L \cdot \frac{\Delta P_t}{\rho q} = \text{constant.}$$

- waarin :  $Cy_{50}$  karakteristiekycloongetal (dimensieloos)
- $D_{50}$  diameter van de deeltjes die voor 50% worden afgescheiden in m.
- $L$  de lengte van de cycloon (cylindrische en conisch gedeelte) in m

- $\Delta P_t$  de drukval over de cycloon in  $N/m^2$
- $q$  de volumestroom per cycloon in  $m^3/s$

De benodigde dimensieloze grootheid  $Cy$  is bepaald voor een optimale hydrocycloon en is gelijk aan 3,5 voor een cycloon met de volgende verhoudingen: (zie schets)



$$\frac{L}{D} = 5, \quad \frac{b}{D} = 0,28, \quad \frac{e}{D} = 0,34 \text{ en } \frac{1}{D} = 0,4$$

Op deze wankelende basis is een berekening opgesteld. Daarbij zijn nog meer aannamen gedaan:

1: de maximaal toelaatbare ingangssnelheid is gesteld op 60 m/s.

2: voor de drukval is de formule

$$\Delta P_t = \xi \cdot \frac{1}{2} \rho v_{inl}^2 \text{ waarbij voor } \xi \text{ is genomen } 20. (24)$$

*alle om hydrocycloon met instelbare draai snelheid.*

Er zijn vier parallel geschakelde cyclonen nodig als  
 $q = 4\pi b^2 \cdot v_{inl.} = 4,1 \text{ m}^3/\text{s}$ ; daar  $v_{inl.}(\text{max}) = 60 \text{ m/s}$  volgt:  
 $b = 0,28 \text{ m}$  en  $D = 1,00 \text{ m}$ .

Dan is  $P_t = 20 \cdot 1,385 \cdot 3600 = 0,50 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$  en daar  $L = 5,00 \text{ m}$   
is  $D_{50} = \sqrt[5]{\frac{5,5 \cdot 35 \cdot 10^{-6} \cdot 1,385 \cdot 4,1}{3000 \cdot 5,00 \cdot 0,5 \cdot 10^5}} = 0,98 \mu!$

De cyclonen zullen dan zeker aan de gestelde eisen vol-  
doen.

[nemen. De cyclonen  $4 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot 1^2 = 3,15 \text{ m}^2$  van het vrije oppervlak in;  
de reactor zal aan de bovenkant dus toch verwijd moeten  
worden en wel tot 5,08 m.

4.5.6. Dimensionering van de koelspiralen.

Er is aan uitwisselend oppervlak nodig minimaal  $80,3 \text{ m}^2$   
Daarbij was nog geen rekening gehouden met de warmte-  
overdracht door straling. Daarvoor geldt voor de  
warmtestroomdichtheid de formule:

$\phi''_{st} = \sigma_i (T_1^4 - T_2^4) \left(\frac{1}{a_1} + \frac{1}{a_2} - 1\right)^{-1}$  (19, blz 168).

waarin:  $\sigma = 5,75 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{K}^4$  *Stralingsconstante*

$a_1$  = absorptiecoëfficiënt pijp 0,7

$a_2$  = absorptiecoëfficiënt bed 0,9

$T_1$  = temperatuur bed =  $763^\circ\text{K}$

$T_2$  = temperatuur pijp  $523^\circ\text{K}$  zodat:

$\phi''_{st} = 5,75 (7,63^4 - 5,23^4) \left(\frac{1}{0,7} + \frac{1}{0,9} - 1\right)^{-1} = 9,77 \text{ kW/m}^2$   *$\frac{15786}{7,5} = \pm 10000 \text{ W}$*

Het uitwisselend oppervlak wordt berekend uit:

$\phi_w = U \cdot A \cdot \Delta T_{lm} + \phi''_{st} \cdot A$  en bedraagt:

$A = \frac{\phi_w}{U \Delta T_{lm} + \phi''_{st}} = \frac{8380000}{435 \cdot 240 + 9770} = 73,3 \text{ m}^2$ .

Gebruiken we een 3"-pijp dan is  $D_{uitw} = 89 \text{ mm}$  ( $D_{inw} = 82,5 \text{ mm}$ )  
(Zie N403). Het uitwendig oppervlak is dan  $0,279 \text{ m}^2/\text{m}$ .

*minimaal heeft*

In verband met het beeld geschetst op blz. 11 en onder  
de aanname dat de rest van het pijppoppervlak nauwelijks  
effectief aan de warmteuitwisseling meedoet stellen we  
het effectieve oppervlak per m. op  $60\% = 0,1675 \text{ m}^2/\text{m}$ .

Dan is nodig  $73,3 / 0,1675 = 438 \text{ m}$  pijp.

Zie voor de realisering ervan hoofdstuk 5.

Bij een snelheid van het water van  $3 \text{ m/s}$  ( $\rho = 800 \text{ kg/m}^3$ )

is de drukval over de langste spiraal van  $136 \text{ m}$  ( $D_{inw} = 82,5 \text{ mm}$ )  
 $\Delta p = 4f \cdot \frac{\rho}{2} v^2 \frac{L}{D} = 0,02 \cdot 0,5 \cdot 800 \cdot 9 \cdot \frac{136}{0,0825} = 1,16 \cdot 10^5 \text{ N/m}^2$ .

Bij gebruik van 4 spiralen is  $\phi_v = F_{\text{tot}} \cdot v = 4 \cdot \frac{\pi}{4} (0,0825)^2 = 64 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$ , en het benodigd effectief pompvermogen is  $P_{\text{eff}} = \phi_v \cdot \Delta p = 5550 \text{ W}$ .

## 5. DE KEUZE VAN HET WARMTE-OPNEMEND MEDIUM.

Behalve met water onder druk kan de reactiewarmte ook afgevoerd worden met andere warmtedragers. Allereerst zullen de eisen waar ze aan moeten voldoen worden vastgelegd, daarna zullen de toepasbare media met elkaar worden vergeleken.

### 5.1. De temperatuurbegrenzing.

Doordat in de formule  $\phi_w = U \cdot A \cdot \Delta T_{\text{l.m.}}$  de  $\phi_w$  (8380 kW) en de  $U$  (435 W/m<sup>2</sup>°C) al zijn vastgelegd zijn alleen de  $A$  en  $\Delta T_{\text{l.m.}}$  te variëren., binnen bepaalde grenzen.

Het maximaal toelaatbare temperatuurverschil tussen de koelspiraal en het bed moet arbitrair worden vastgesteld op grond van in de praktijk verkregen gegevens. De  $\Delta T_{\text{max}}$  wordt mede bepaald door de capaciteit (massastroom) van de koelspiralen en eventueel regeltechnische eisen. Deze laatste spelen hier een minder grote rol daar de reactortemperatuur geregeld wordt door de  $K$ -toevoer.

Gesteld is dat  $\Delta T_{\text{max}} = 240^\circ\text{C}$ , zodat water onder 40,6 bara nog net toegestaan is.

Opm: Synres ziet kans bij een  $\Delta T$  van 150 °C de temperatuur binnen 1 °C constant te houden.

$\Delta T_{\text{min.}}$  wordt bepaald door het maximaal in de reactor te installeren oppervlak. Dit wordt weer bepaald door een aantal eisen; deze zijn:

1. Nergens mag de onderlinge afstand der spiraalpijpen kleiner zijn dan 0,30m anders is de kans dat "slugging" optreedt bij deze gassnelheid groot.
2. De kleinste afstand tot de wand is 40 cm.
3. De afstand tot de geperforeerde plaat mag niet kleiner zijn dan 0,50 m, omdat het gas in het begin nog moet worden opgewarmd.

Berekening leert dan (voor een 3"-pijp) dat maximaal zijn te installeren 7 spiralen van elk 11,5 windingen met lengtes van 136, 116, 96, 76, 56, 36 en 16 m, dus totaal 532 m.

Het maximaal te installeren oppervlak hangt allen nog af van de pijpdiameter. In onderstaande tabel zijn de gegevens verzameld voor een 3", 4" en 5" pijp.

D in inches	D uitw. m	Opp. in m <sup>2</sup> /m	60%	A <sub>max.</sub> in m <sup>2</sup>	ΔT <sub>min</sub> in °C	T <sub>medium</sub> max
3	0,090	0,283	0,170	90,5	213	277
4	0,114	0,358	0,215	114	169	321
5	0,141	0,445	0,265	141	137	353

In het zo gevonden temperatuurgebied (240 - 353°C) zijn nog vele warmtedragers mogelijk.

Zij moeten aan meer eisen voldoen waarvan in ons geval een belangrijke is:

#### 5.2. (On)branbaarheid.

Bij lekkage van de koelspiraal moet geen brand of explosie ontstaan. Daar met lucht/gewerkt wordt komen de volgende warmtedragers, die in de techniek vaak toegepast worden, niet in aanmerking:

Dowtherm E (o-dichloorbenzeen)

Dowtherm A (diphenyl/diphenyloxyde) andere handelsnamen  
Dipyl, Silotherm, Thermex.

Triarylboraat

Polyphenylen

Alkylnaftalenen. etc.

Op grond van bovenstaande gegevens en gelet op de chemische eisen (corrosie, thermische stabiliteit e.d.) en de fysische eigenschappen (warmteoverdracht, stroming werkdrukken e.d.) doch afgezien van de prijs komen de volgende dragers in aanmerking:

1. water, echter uitsluitend bij max. 250°C, anders worden de werkdrukken onpraktisch hoog.
2. gesmolten zout (Hi-Tec, HTS) een eutectisch mengsel van 40%NaNO<sub>2</sub>, 7%NaNO<sub>3</sub> en 53 %KNO<sub>3</sub>.
3. Vloeibare metalen (Bi, Pb, Na, NaK enz). Hierbij treden ernstige corrosieproblemen op, reden waarom dit niet wordt toegepast.

### 5.3. Vergelijking zout-water.

Voordeel van water t.o.v. zout.

1. Vloeistof-damp systeem, dus constante temperatuur.
2. Hi-stoom is direct beschikbaar.
3. Geen start en stop-moeilijkheden.

Nadelen van water t.o.v. zout.

1. De hoge druk vereist zwaardere apparatuur.
2. De constructie van de koelspiralen is ingewikkelder (doordat damp wordt gevormd (verwijding is nodig)).

Voordelen van zout t.o.v. water.

1. Lage druk, dus dunnere pijp is mogelijk.
2. Warmte wordt bij hogere temperatuur afgegeven.

Nadelen van zout t.o.v. water.

1. Er is extra-apparatuur nodig om met behulp van het hete zout stoom op te wekken.
2. Lekkage, zowel binnen als buiten de reactor, is rampzalig.
3. Start en stop-moeilijkheden (zie volgende punt).

### 5.4. Enige aspecten bij de toepassing van gesmolten zout als koelmiddel.

Het smeltpunt van vers Hi-Tec is  $142^{\circ}\text{C}$ , door contact met lucht en andere contaminanten ontstaat een verandering in de samenstelling, waardoor het smeltpunt oploopt. Vaste stof kan uitkristalliseren bij temperaturen tot  $240^{\circ}\text{C}$ . Een bovenste temperatuurgrens valt buiten het door ons toegepaste temperatuursgebied: de thermische afbraak van natriumnitriet ( $5\text{NaNO}_2 \rightarrow 5\text{NaNO}_3 + \text{Na}_2\text{O} + \text{N}_2$ ) speelt pas een rol bij temperaturen boven  $450^{\circ}\text{C}$ .

Op grond van bovenstaande gegevens wordt de ingangstemperatuur van het zout gesteld op  $200^{\circ}\text{C}$ , de uitgangstemperatuur op  $450^{\circ}\text{C}$ , zodat  $\Delta T_{lm} = 150^{\circ}\text{C}$ .

Daaruit volgt volgens de tabel op blz.23 dat, om het vereiste oppervlak te installeren, 5"-pijpen nodig zijn. De massastroom (door de langste pijp) volgt uit  $\dot{Q}_m = \dot{Q}_w / c_p \Delta T = \frac{136}{532} \cdot 8380000 / 1340 \cdot 250 = 6,40 \text{ kg/s}$ .

532

De totale massastroom wordt dan  $532 / 136 \cdot 6,40 = 25,0 \text{ kg/s}$ .

Verdubbeling van de massastroom betekent dat de uitgangstemperatuur  $125^{\circ}$  lager kan worden, dus  $325^{\circ}\text{C}$ .



$\Delta T_{lm}$  wordt nu  $225^{\circ}\text{C}$  en het te installeren oppervlak vergelijkbaar met dat wat bij water toegepast werd.

Conclusie. De minimale massastroom van het zout kan niet lager gekozen worden dan die van water, waarvan  $\phi_m$  (m n) bepaald wordt door de eis dat de snelheid minstens  $3 \text{ m/s}$  is.

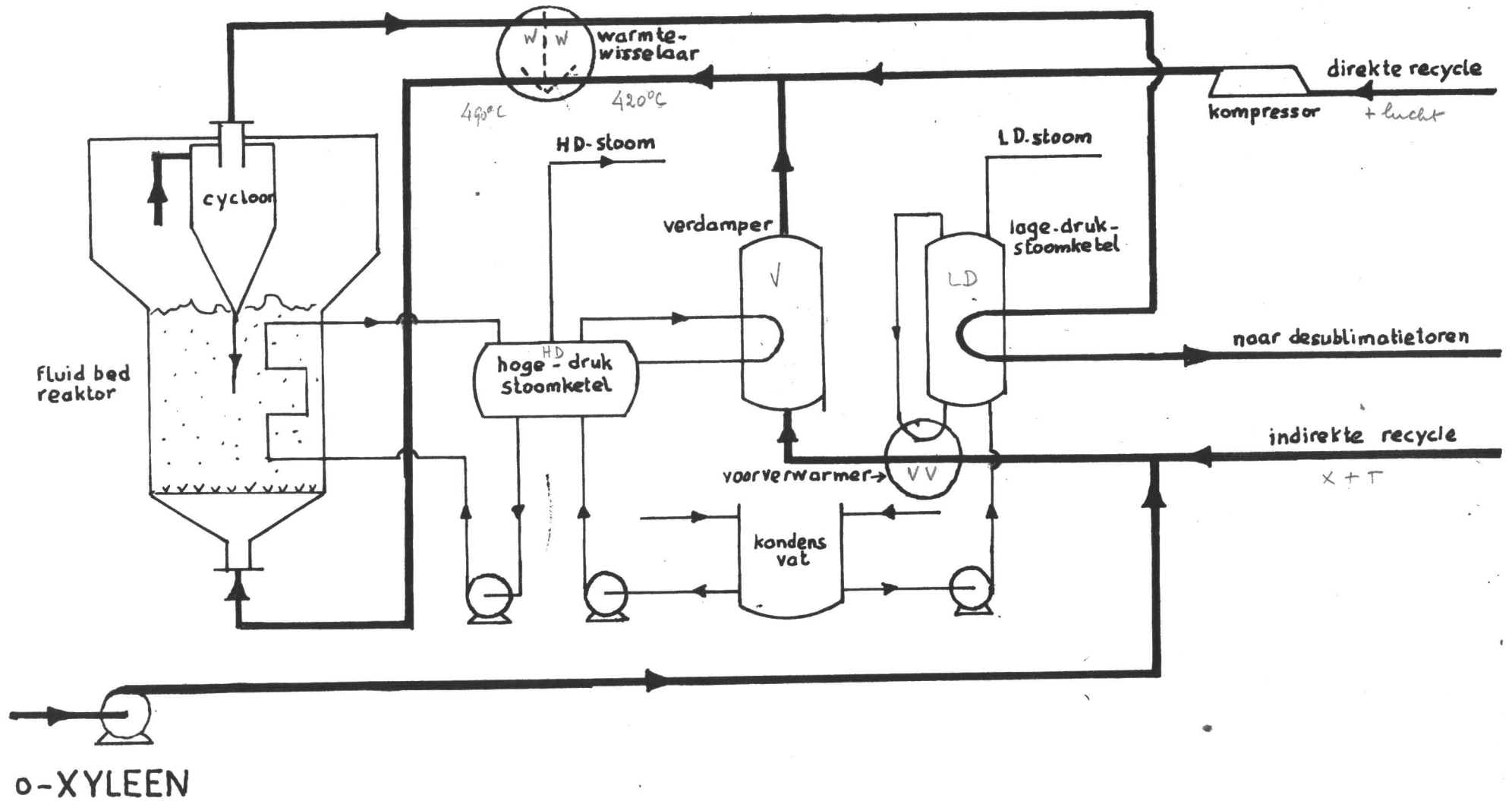
Op grond van het bovenstaande kan men de voorkeur geven aan water als koelmedium boven zout. Het grote temperatuurverschil tussen het bed en het koelmedium ( $240^{\circ}\text{C}$ ) hoeft geen groot bezwaar te zijn daar de temperatuur van het bed geregeld wordt door de  $\lambda$ -toevoer.

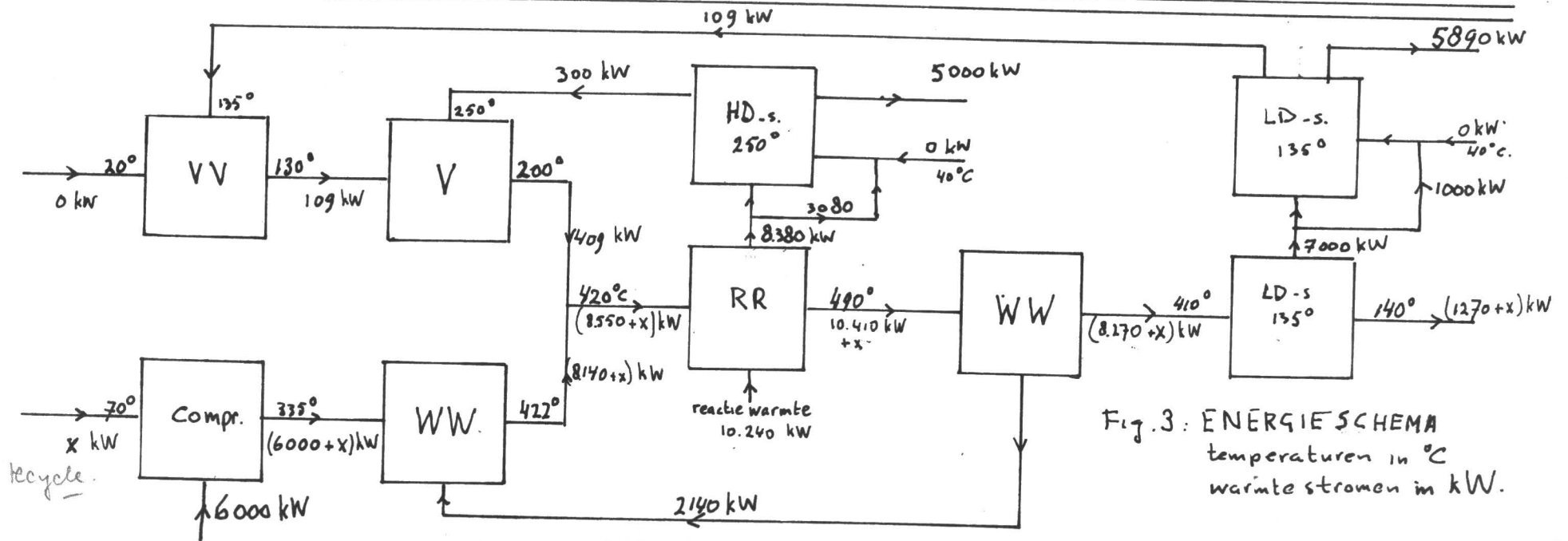
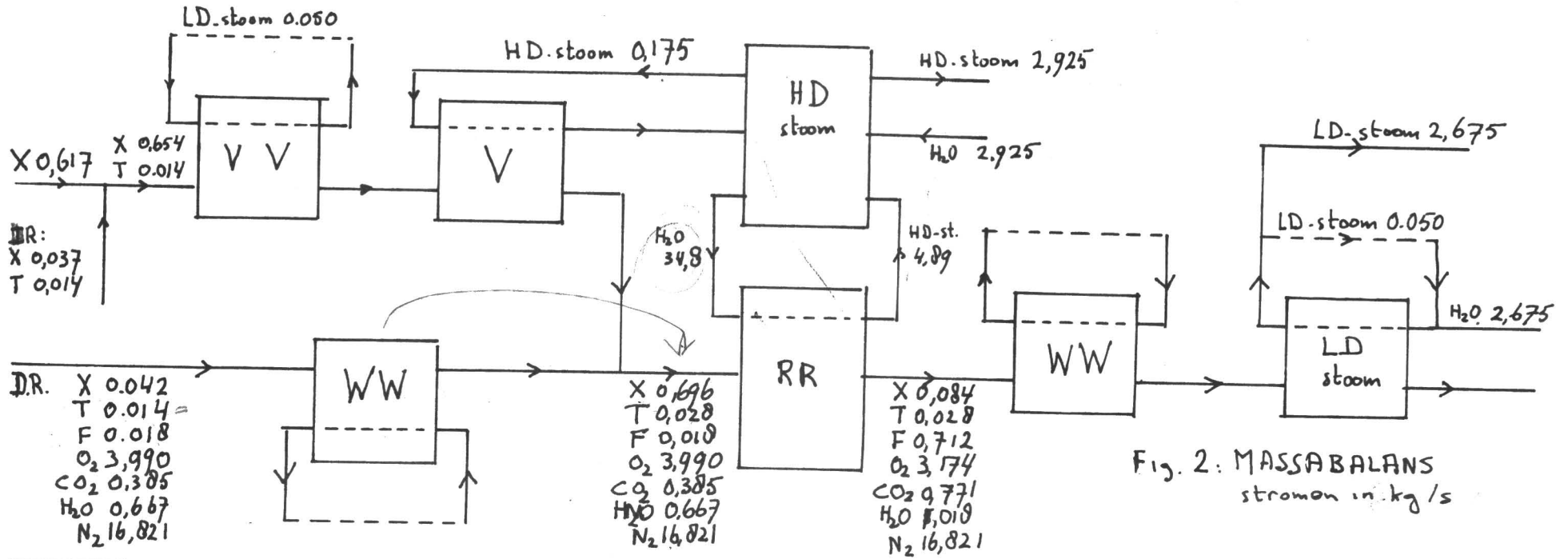
LITERATUUR

- (1) Werkgroep H.Cijfer      Ontwerp van een Ftaalzuuranhydride-  
reactor. Delft, 1963.      p.3
- (2) S.K.Bhattacharyya      J.Indian Chem.Soc.38(1961)471  
N.D.Ganguly
- (3) S.K.Bhattacharyya      J.Appl.Chem.13(1965)547.  
R.Krishnamurthy
- (4) P.Mars      De kinetika van oxidatiereacties  
op vanadiumhoudende katalysatoren.  
Diss. Delft. 1958.
- (5) J.A.Allen      Chem.and Ind.30(1963)1225
- (6) P.H.Emmett, J.K.Dixon      Catalysis VII, p.196-207.  
J.E.Longfield
- (7) S.K.Bhattacharyya      Ind.Eng.Chem. 50(1958)1719  
I.B.Gulati
- (8) J.C.Vlugter      collegedictaat m32 (1961/62)  
Delft.      p.124
- (9) P.J.v.d.Berg      collegedictaat m32 (1964) 130 e.v.
- (10a) F.A.Zenz, D.F.Othmer      Fluidization and fluid-particle  
systems. Reinhold, New York 1960, 129.
- (10b)      385.
- (11) N.P.A. de Wit      De directe synthese van methyl-  
chloorsilanen in een gefuïdiseerd  
bed; Diss. Delft 1959. 47.
- (12) H.B.Dorgelo      Elementaire deeltjes, atomen en  
moleculen. DUN, Delft 1959 (7<sup>e</sup> druk)  
17
- (13) C.van Heerden, A.P.      Chem.Eng.Scienc1(1952)51.  
Nobel, D.S.van  
Krevelen
- (14) E.Wicke, F.Fetting      Chem.Eng.Techn.26(1954)301.
- (15) F.Schyttil      Wirbelschichttechnik. Springer V.  
1961;      p 48.
- (16) M.Leva      Fluidization. MacGrawHill, New  
York, 1959. p.21.
- (16a)      p.98.
- (17) C.D.Hodgman      Handbook of Chemistry and Physics  
Cleveland 1964, 43<sup>e</sup> druk.
- (18a) P.L.Geiringer      Handbook of heat transfer media  
Reinhold, New York 1962 p29.
- (18b)      p.105

- (19) H.Kramers                   Fysische transportverschijnselen.  
Dun Delft 1961 p.68.
- (19a)   p.124
- (20)   World Power 24(1935)172.
- (21a) J.H.Perry                   Chemical engineers handbook  
MacGrawHill,1950(3<sup>e</sup>druk) 216
- (22) P.M.Lombaers c.s.Chemische Werktuigen T ,Delft 1965  
p41.
- (22a)   p76.
- (23) K.Rietema                   De Ingenieur 71(1959)Ch 59.
- (24) C.J.Stairmand               Engineering 168(1949)409.

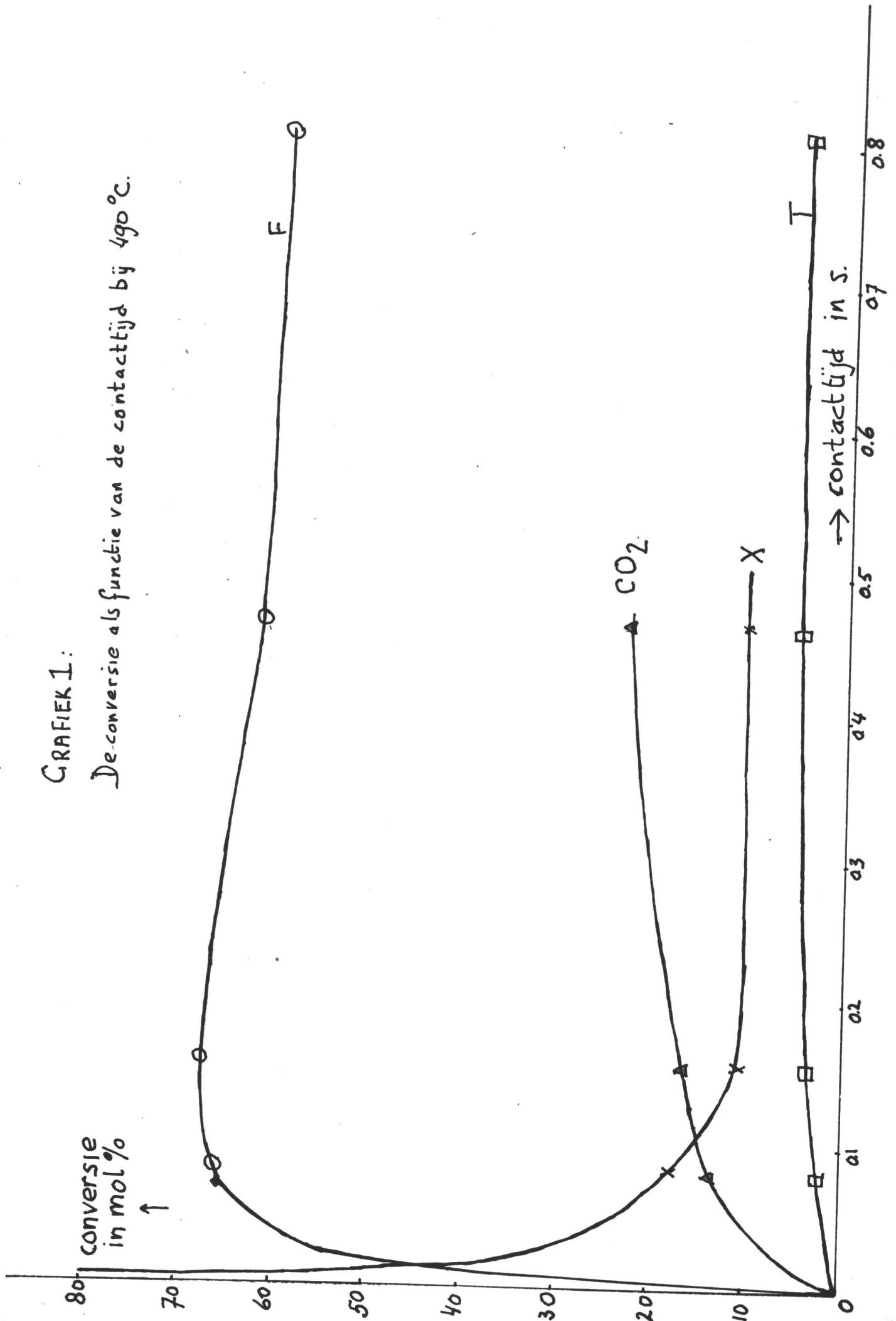
Fig.1 : FLOW - SCHEMA FTAALZUUR ANHYDRIDE-FABRIEK  
 reaktor-sectie



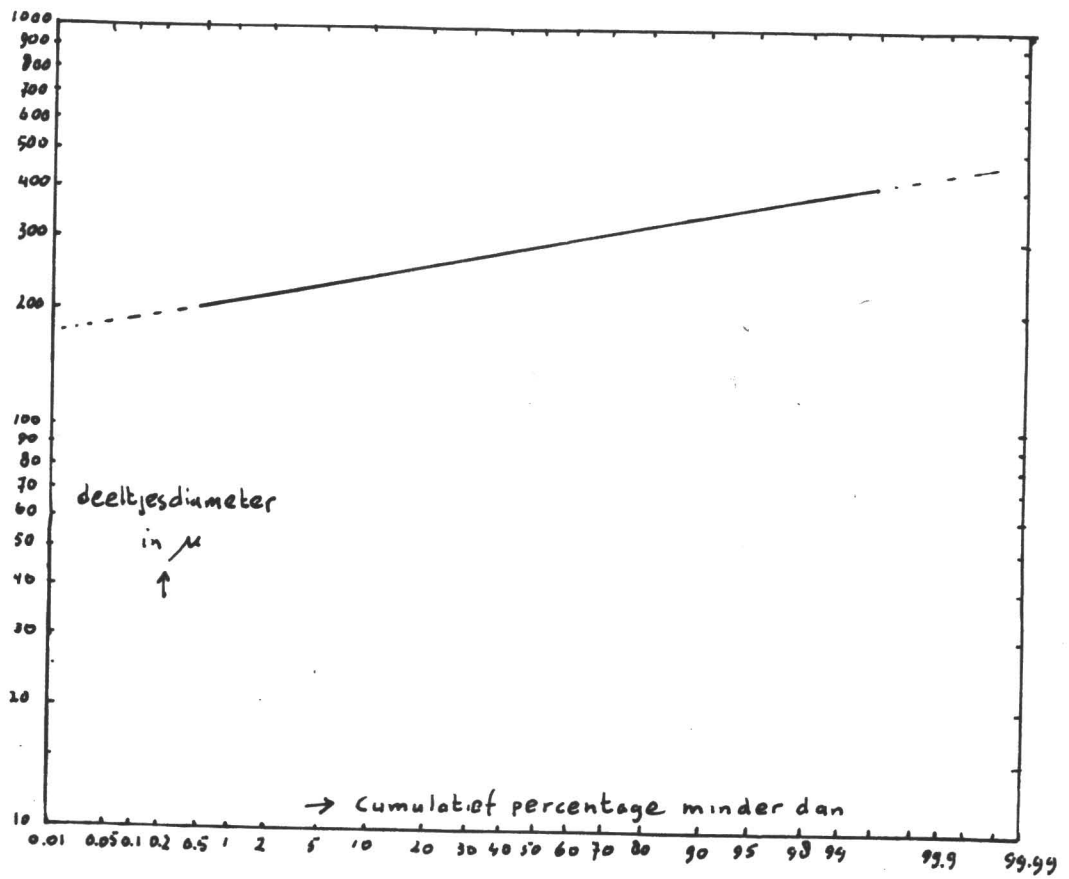


# GRAFIEK 1:

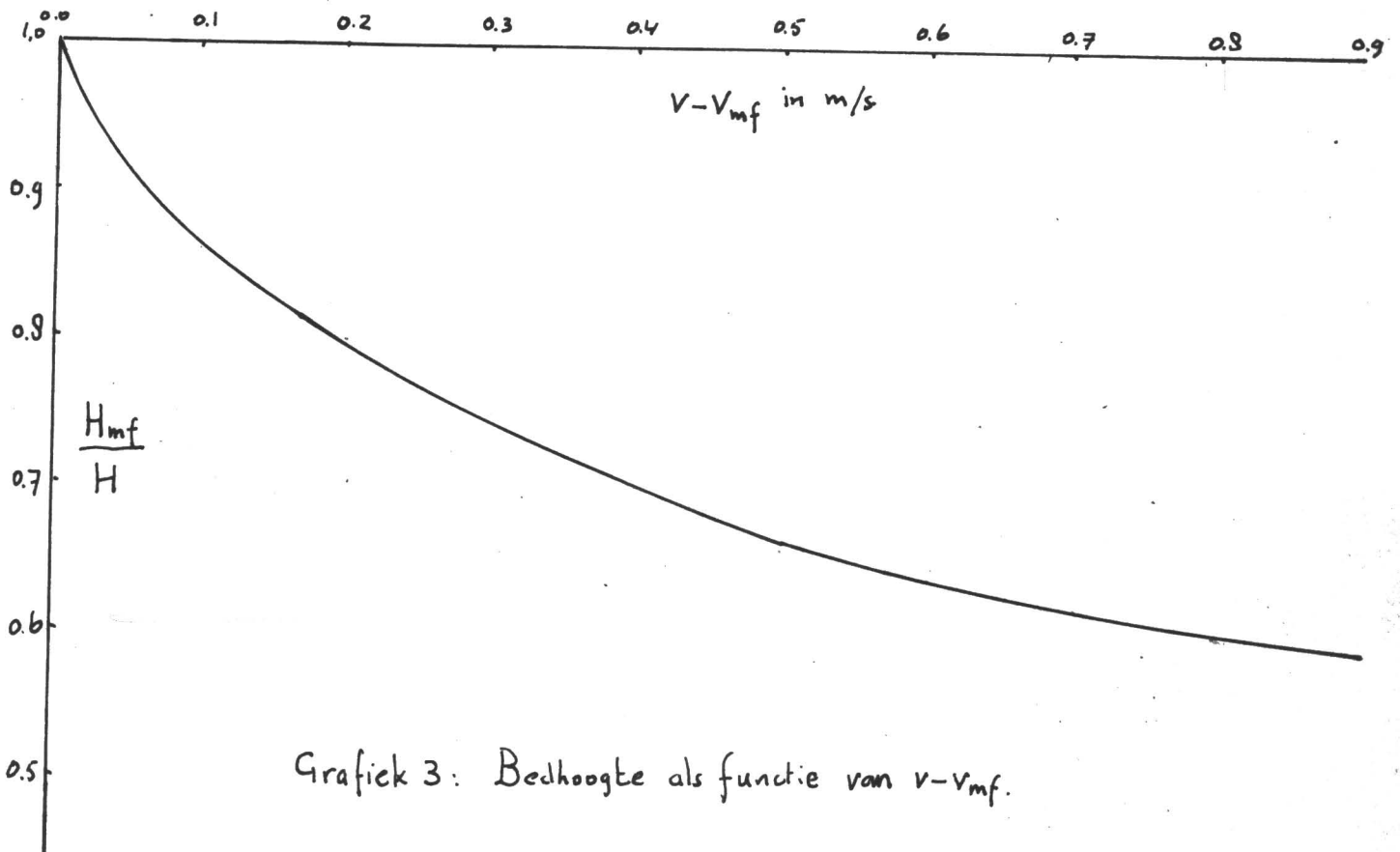
De conversie als functie van de contacttijd bij 490°C.



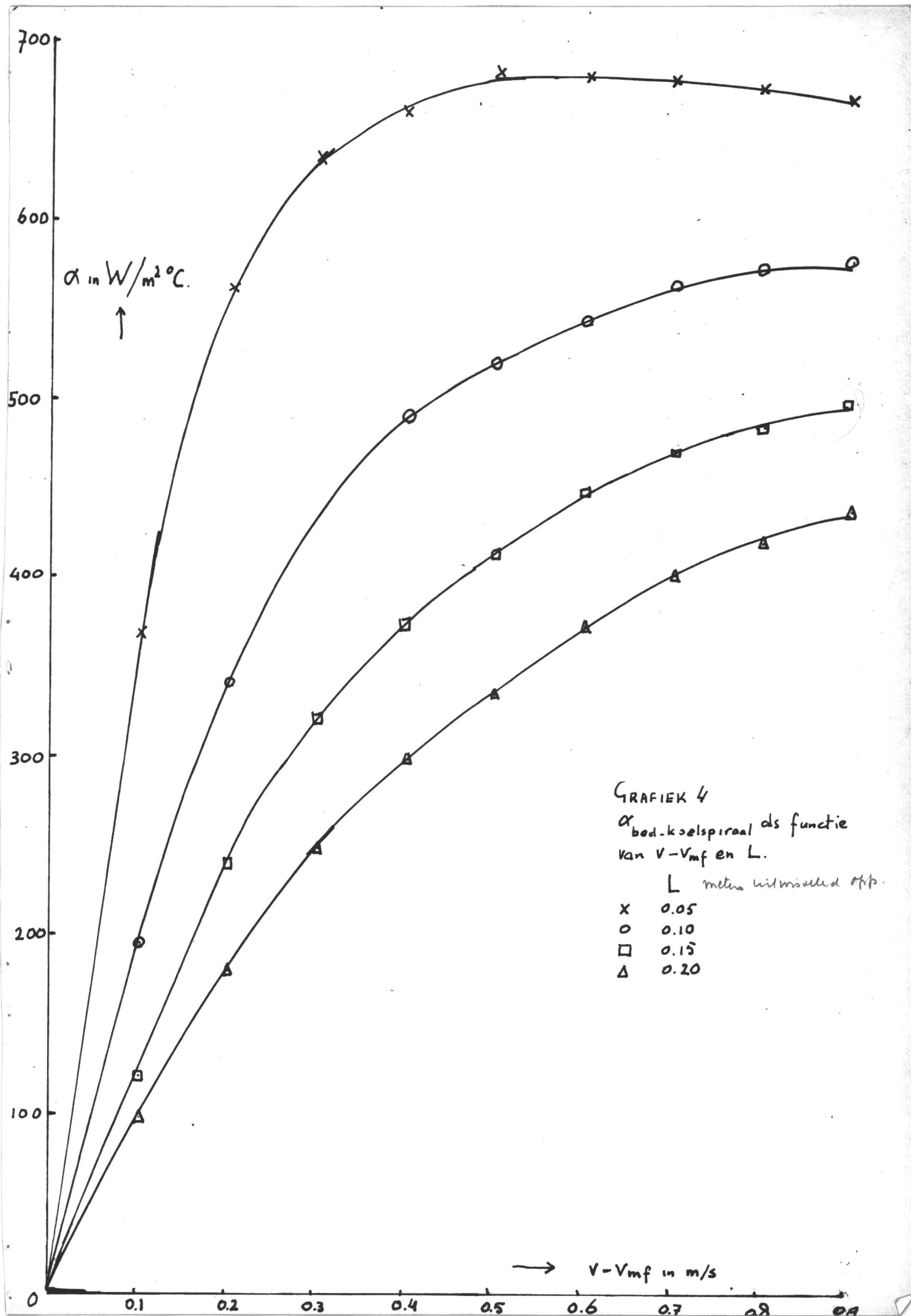


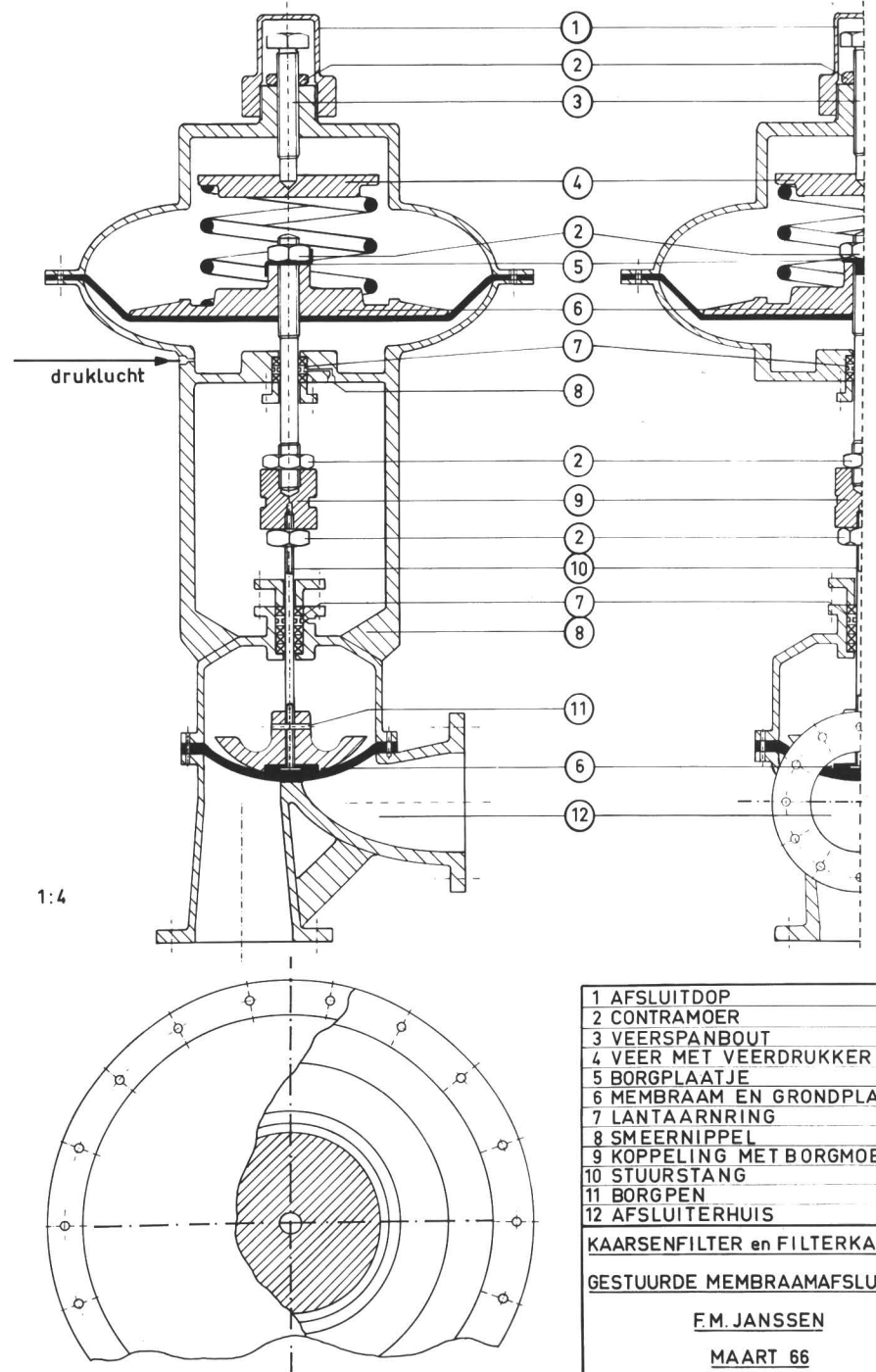
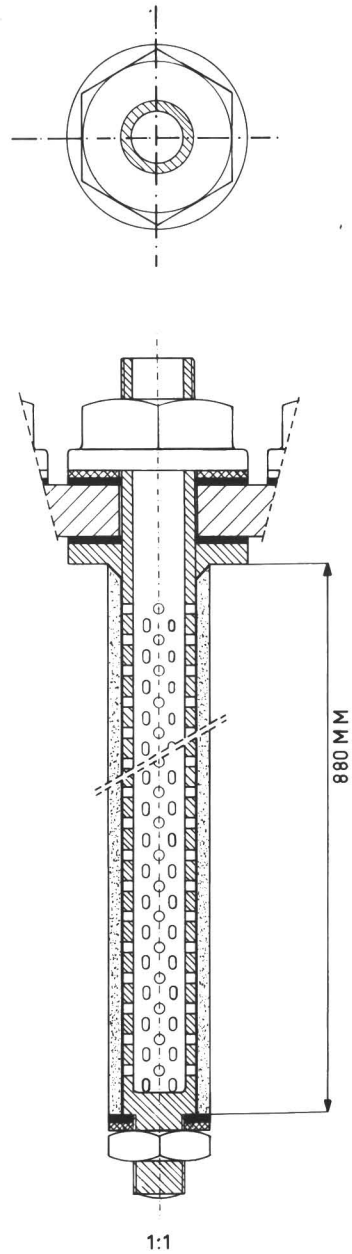
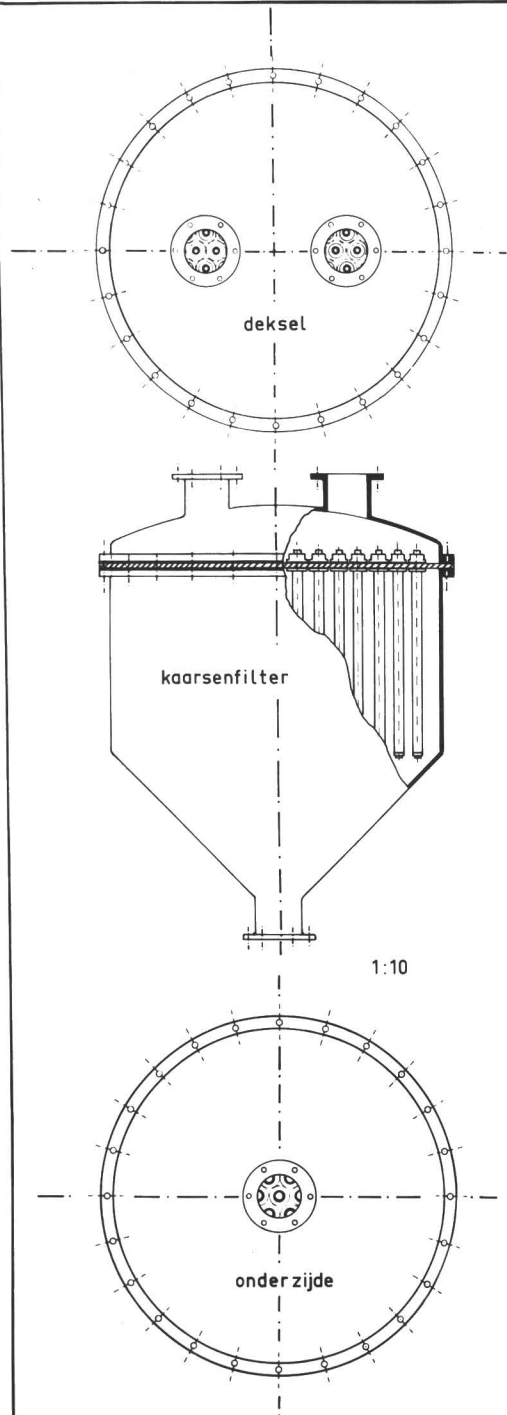


GRAFIEK 2: Deeltjesgrootte verdeling.



Grafiek 3: Bedhoogte als functie van  $v - v_{mf}$ .





- 1 AFSLUITDOP
- 2 CONTRAMOER
- 3 VEERSPANBOUT
- 4 VEER MET VEERDRUKKER
- 5 BORGPLAATJE
- 6 MEMBRAAM EN GRONDPLAAT
- 7 LANTAARNRING
- 8 SMEERNIPPEL
- 9 KOPPELING MET BORGMOER
- 10 STUURSTANG
- 11 BORGPEN
- 12 AFSLUITERHUIS

KAARSENFILTER en FILTERKAARS  
 GESTUURDE MEMBRAAMAFSLUITER

F.M. JANSSEN  
 MAART 66