

best fotocopie

Laboratorium voor Chemische Technologie

Verslag behorende
bij het processchema
van

J. Segers

onderwerp:

Bereiding van

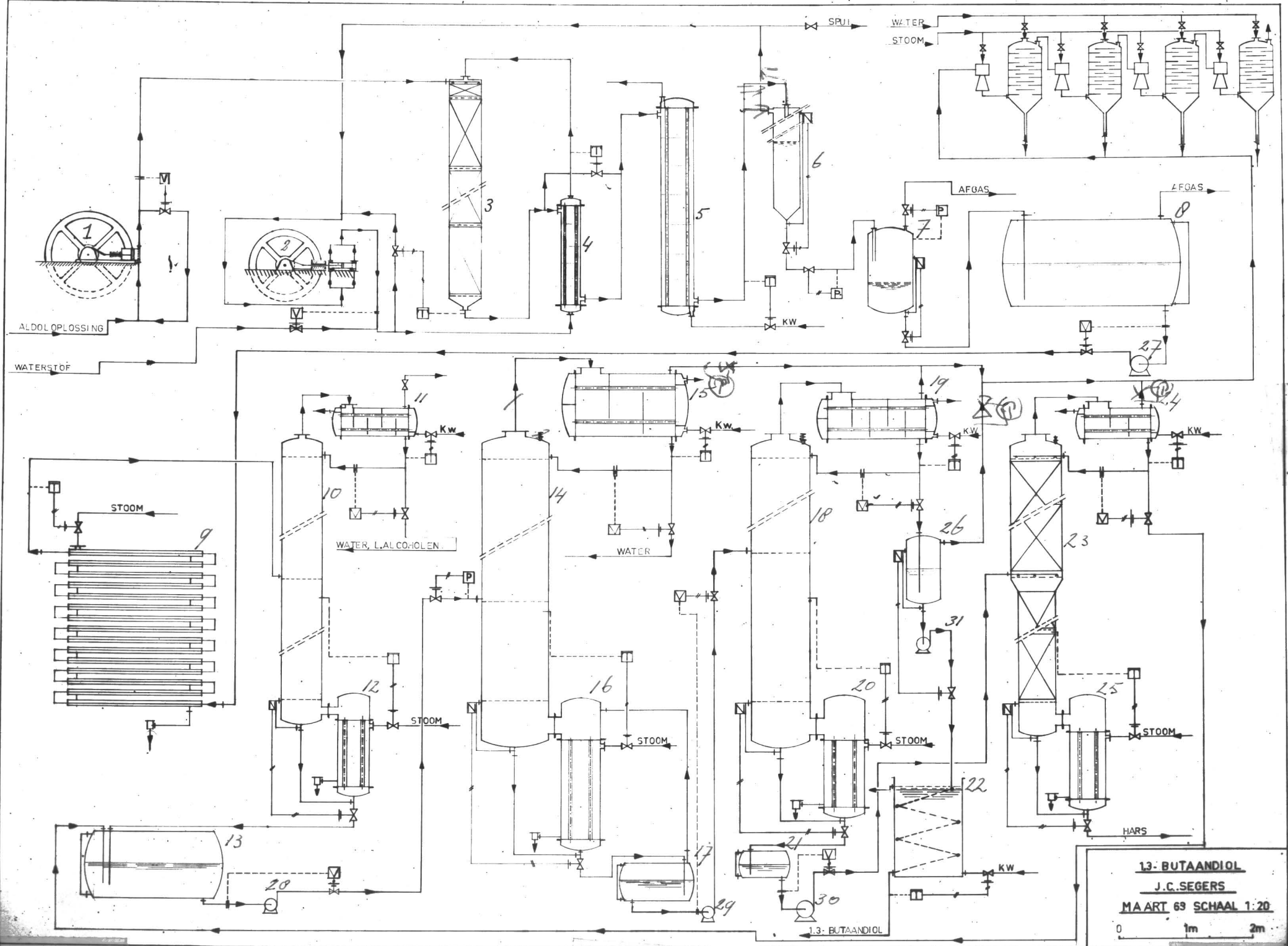
1,3-butadien

adres: V. Leeuwenhoeksingel 26
Delft.

datum:

3-4-1963

2004



87

P R O C E S S C H E M A

voor de bereiding van

1,3-B U T A A N D I O L

I N L E I D I N G

Het 1,3-butaandiol had voor en tijdens de tweede wereldoorlog grote betekenis als tussenprodukt voor de bereiding van butadiëen. Vooral in Duitsland is veel aandacht besteedt aan de ontwikkeling van het zogenaamde viertrapsproces voor de synthese van butadiëen.¹⁾

Bij dit proces wordt uitgegaan van acetyleen, dat door hydratatie in aceetaldehyde wordt omgezet. Behandeling van het aceetaldehyde met KOH levert aceetaldol. Dit wordt vervolgens door hogedrukhydrogenering omgezet in 1,3-butaandiol. Het 1,3-butaandiol wordt tenslotte gedehydrateerd tot butadiëen. Dit proces is in de tweede wereldoorlog één van de pijlers geweest van de produktie van synthetische rubber (o.a. Buna S, en Buna N) in Duitsland. In 1943 werd door Chemische Werke Hüls volgens deze werkwijze gemiddeld 6000 à 7000 ton 1,3-butaandiol per maand gemaakt.²⁾

In de U.S.A. hebben een aantal chemische industriën omstreeks 1941 onderzoeken verricht om eveneens volgens het boven beschreven proces tot vervaardiging van butadiëen op commerciële schaal te komen.

Omdat bleek, dat butadiëen goedkoper kon worden ^{gemaakt} door dehydrogenatie van butaan/buteenmengsel, werden de onderzoeken gestaakt. Ook in Duitsland is men na opheffing van het verbod om synthetische rubber te produceren niet doorgegaan met het viertrapsproces. Buna-Werke Hüls te Marl maakt nu eveneens gebruik van het Houdry-dehydrogeneringsproces om uit N-butaan butadiëen te maken.⁴⁾

Het 1,3-butaandiol heeft tegenwoordig dan ook geen betekenis meer voor de fabrikage van synthetische rubber.

Sinds enkele jaren zijn er echter andere toepassingsmogelijkheden van het diol naar voren gekomen. Celanese Corporation of America, die in de tweede wereldoorlog aan de ontwikkeling van het viertrapsproces had meegewerkt³⁾ maakte onlangs bekend dat ze een fabriek voor de produktie van 1,3-butaandiol zou starten⁵⁾. De capaciteit bedraagt ongeveer 11000 ton per jaar. De prijs van 1,3-butaandiol is in de U.S.A. op het ogenblik f 1,43 per kg.⁷⁾

T O E P A S S I N G E N

1,3-Butaandiol wordt wegens zijn geringe vluchtigheid en goede hygroskopische eigenschappen als bevochtiger aan tabak toegevoegd. De grootste hoeveelheden 1,3-butaandiol worden echter gebruikt voor de bereiding van alkydharsen, polyesteren; polyurethaanlakken en polyurethaanschuimen^{6,7)}.

1,3-Butaandiol verbetert de oplosbaarheid van alkydharsen en polyesteren in koolwaterstoffen. Ook de weerbestendigheid van de genoemde materialen wordt verhoogd door toepassing van het diol. Het adipaat van 1,3-butaandiol wordt gebruikt als weekmaker voor P.V.C., dat bestemd is voor hoge temperatuurisplatie van elektrische draden. Tenslotte vindt het diol toepassing in drukinkten, textielmeermiddelen en kleurstoffen.

Er zijn op het ogenblik maar weinig fabrieken, die 1,3-butaandiol in het groot maken. Vermoedelijk, zal gezien echter de snelle groei van het verbruik van polyesteren en polyurethaanverbindingen de vraag naar het 1,3-butaandiol toenemen.

TECHNISCHE BEREIDING VAN 1,3-BUTAANDIOL

1) Reduktie van aceetaldol volgens I.G.Farben: 1)2)8)

Bij dit proces verkrijgt men 1,3-butaandiol door katalytische hydrogenering van een aceetaldoloplossing (in water).



Als katalysator wordt meestal een mengsel van koper, chroom en nikkel op silicagel gebruikt.

De katalysator is opgesteld in vaste bedden, die in verticale hogedruk-reaktoren zijn geplaatst. Omdat de katalysator een levensduur van zes maanden heeft kan dit proces gemakkelijk kontinu worden uitgevoerd.

De procescondities zijn:

temperatuur	50 - 150 °C
druk	ongeveer 300 atm
verblijftijd in reaktor	$\frac{1}{2}$ à 1 uur
konversie/pass	100 %

Het rendement berekend op zuiver aceetaldol is 93%.

Zoals boven reeds is vermeld is dit proces door I.G.Farben in het groot uitgevoerd.

2) Reduktie van aceetaldol met behulp van andere katalysatoren:

Behalve de onder 1) genoemde zijn als katalysatoren voor de hydrogenering van aceetaldol onder meer voorgesteld: 9)10)11)

Fijn verdeeld nikkel op met zuur geactiveerd bentoniet,
nikkel op actieve silica,
fijn verdeeld ~~nikkel~~ nikkel gedispergeerd in geharde plantaardige olie.

De procescondities voor deze katalysatoren zijn:

temperatuur	50 - 110 °C
druk	variërend van 15 tot 110 atm,
reaktietijd	1 uur,
rendement	variërend van 70 tot 98 %

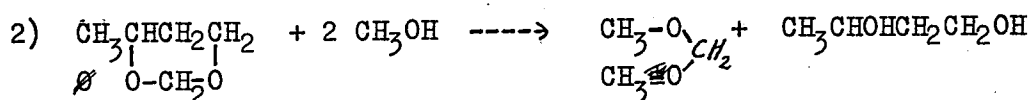
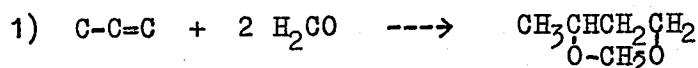
Het grote nadeel van deze katalysatoren is hun korte levensduur. Bij autoklaafproeven bleek, dat ze maar enkele malen te gebruiken waren.

Voor de in plantaardige olie gedispergeerde nikkel in continue apparatuur proeven uitgevoerd op semi-technische schaal.¹²⁾ zijn De katalysator werd hierbij met behulp van een filterpers uit het reaktie--D mengsel verwijderd, waarna de katalysator werd geregenereerd.

3) 1,3-Butaandiol uit propen en formaldehyde: 13)14)15)16)

Dit nog slechts op semi-technische schaal uitgevoerde proces verloopt via de condensatie van propen en formaldehyde tot 4-methyl-meta-dioxan, dat vervolgens tot 1,3-butaandiol gehydrolyseerd wordt.

Reaktievergelijkingen:



Als katalysator voor de condensatie van propeen en formaldehyde (opgelost in water) worden verdunde zuren gebruikt.

De overige procescondities zijn:

temperatuur	150 tot 175 °C
druk	700 tot 1000 atm
reaktietijd	1 uur

Het rendement berekend op formaldehyde bedraagt 80%.

Na neutralisatie van het zuur wordt de 4-methyl-meta-dioxan-water azeotroop door destillatie van het reaktiemengsel gescheiden.

Het 4-methyl-meta-dioxan wordt vervolgens gehydrolyseerd door de bovengenoemde azeotroop samen met een methanol/methylal mengsel door een buisreaktor te pompen. Deze reaktor is gevuld met een polystyreen-sulfonzure kationwisselaar, die als katalysator voor de hydrolyse dient.

Het gevormde 1,3-butaandiol wordt hierna door destillatie van de niet omgezette reaktanten afgescheiden, deze laatste worden weer naar de reaktor teruggevoerd.

De procescondities voor de hydrolyse zijn:

temperatuur	80 °C
druk	1 atm
konversie/pass	20%
space velocity	8,56 l voeding/ l kat. uur

Het rendement berekend op 4-methyl-meta dioxan is 92%.

Vanwege de sterke korrosieve eigenschappen van de verdunde sterke zuren moeten de reaktiesystemen van beide reaktoren met koper of zilver beschermd worden.

GRONDSTOFPOSITIE van de voorgestelde bereidingswijzen.

Om de processen 1) en 2) met het derde proces te kunnen vergelijken moet rekening worden gehouden met het feit, dat aceetaldehyde en aceetaldol niet in grote hoeveelheden op de markt beschikbaar zijn.¹⁷⁾

Aceetaldehyde kan worden verkregen uit acetyleen of uit ethanol. Deze basischemikaliën kunnen alleen in grote hoeveelheden goedkoop worden geproduceerd, dus in grote bedrijven die deze bouwstenen tot velerlei chemikaliën kunnen verwerken. Hierbij denken we vooral aan de chemische industrie gebaseerd op cokesovengasen en de petro-chemische industrie. Deze bedrijven beschikken bovendien over de waterstof, die nodig is voor de hydrogenering van het aceetaldol. Hieruit volgt dat de fabriekage van 1,3-butaandiol waarschijnlijk alleen door bovengenoemde industriën op kommerciële verantwoorde wijze kan geschieden.

Een ander aspect van de grondstof aceetaldol is, dat de technische aceetaldoloplossingen vrij onzuiver zijn. Aceetaldol, dat verkregen wordt door condensatie van aceetaldehyde met behulp van KOH¹⁸⁾ heeft de volgende samenstelling:¹⁾

aldol	72 gew. %
aceetaldehyde	5 "
crotonaldehyde	2 "
hogere kond. prod.	3 "
water	18 "

Er is dan ook een uitgebreid destillatiesysteem noodzakelijk om het na hydrogenatie verkregen ruwe 1,3-butaandiol te zuiveren.

18) - En verwijdering van het niet-omgezette aceetaldehyde door destillatie

Voor de condensatie van propaan en formaldehyde is men wat de grondstof positie betreft eveneens sterk afhankelijk. Propaan is namelijk alleen goedkoop te verkrijgen op dicht bij olieraffinaderijen gelegen plaatsen. Formaldehyde is daarentegen wel in grote hoeveelheden op de markt beschikbaar.

KEUZE VAN HET PROCES

Gekozen werd het eerste proces (met I.G. Farben-proces aangeduid) en wel om de volgende redenen:

A) De grote flexibiliteit van het proces: met nagenoeg dezelfde apparatuur kan uit aceetaldol in plaats van 1,3-butaandiol n-butanol worden gemaakt.²⁾ Dit is van belang als bijvoorbeeld de marktpositie van het diol ongunstig zou worden.

B) De hydrogenering van aceetaldol verloopt bij lagere temperatuur en veel lagere druk dan de condensatie van propaan en formaldehyde. Dit heeft tot gevolg dat de aanschaffingskosten van de hogedrukapparatuur voor het derde proces hoger zijn.

C) Het reaktiemengsel van het derde proces is veel korrosiever.

D) het overalrendement van de hydrogenering van aceetaldol berekend op zuiver aceetaldehyde bedraagt 82%.²⁾ Dat van de bereiding van 1,3-butaandiol uit propaan en formaldehyde bedraagt berekend op formaldehyde slechts 74%.

E) Het I. G. Farbenproces is gemakkelijk continu uit te voeren, de processen, die onder 2) genoemd zijn, geven bij een continue uitvoering veel moeilijkheden wegens de korte levensduur van de katalysator.

F) De filtratie van de fijnverdeelde nikkel met filterpersen is tijdrovend en kost veel manuren. Bovendien is de gebruikte nikkelkatalysator sterk pyrofoor, wat bij de filtratie veel kans op ongelukken geeft.

Het proces wordt continu uitgevoerd. Dit heeft boven batchgewijze produktie de volgende voordelen:

1) reaktiewarmte kan gemakkelijk worden afgevoerd (zie verder),

2) lagere loonkosten,

3) de zuiverheid van het eindprodukt is gemakkelijker konstant te houden.

DE/GROOTTE EN DE PLAATS VAN DE FABRIEK.

De produktie is op 8000 ton per jaar gesteld. Deze produktiekapaciteit is van dezelfde orde van grootte als die van de Celanese Corp. of America. Omdat er over het verbruik van 1,3-butaandiol geen cijfers beschikbaar zijn is bij de keuze van de jaarproduktie niet te veel van de capaciteit van bovengenoemde Amerikaanse onderneming afgeweken.

Zoals in het voorgaande reeds is betoogd moet de fabriek worden gebouwd bij een groot chemisch bedrijf, dat de grondstoffen aceetaldol en waterstof levert. Omdat in Duitsland een zeer belangrijke plastic- en verfindustrie bestaat, die de grootste afnemers van 1,3-butaandiol is het Ruhrgebied een zeer gunstige vestigingsplaats voor de fabriek.

*Volgen Fict (1053)
Hoe schiedt van alcohol 60%?
10/3*

*zuiverheid.
aceetalalcohol?
Hoe schiedt van alcohol 60%?
(chemisch)*

BESCHRIJVING VAN HET PROCES.

De hydrogenering van het aceetalcohol wordt uitgevoerd in verticale $\frac{1}{2}$ hogedruk-reaktoren. Daartoe wordt de aceetalcoholoplossing met de op pag. 3 vermelde samenstelling in gelijkstroom met waterstof over de katalysatorbedden geleid. Om een goede verdeling van de vloeistof over de katalysatordeeltjes - koper en chroom op silicagel van 2-4 mm korrelgrootte - te waarborgen, zijn om de meter vloeistofverdeelschotels aangebracht.

De druk in de reaktor bedraagt ongeveer 300 atm. De inlaattemperatuur van de reaktor is 60 °C, de uitlaattemperatuur is 135 °C. De reactiewarmte wordt opgenomen door de vloeistof en door de cirkulerende waterstof.

De reactieprodukten passeren vervolgens een warmtewisselaar, waar de cirkulerende waterstof door de reactieprodukten wordt voorgewarmd, deze laatsten worden daarna in de produktkoeler tot 40 °C afgekoeld.

Na deze koeling volgt in de hogedrukafscheider de scheiding van het gas en de vloeibare ruwe butaandiol. De waterstof wordt via de warmtewisselaar weer de reaktor ingepompt, terwijl de vloeistof via een expansieklep naar de lagedrukafscheider stroomt. Hier worden de in de vloeistof opgeloste gassen afgelaten. De druk in deze afscheider is 2 atm.

De uitlaattemperatuur van de reaktor wordt in de hand gehouden door de cirkulatiesnelheid van de waterstof te regelen met een regelklep in de terugvoerleiding van de gasomlooppomp. De waterstofsuppletie wordt met de hand geregeld.

Omdat de verse waterstof ongeveer 2% stikstof bevat (andere onzuiverheden zijn in verband met vergiftiging ~~van~~ de katalysator niet toegestaan) en omdat het gasmengsel ~~gerecirkuleerd~~ wordt, hoopt de stikstof zich in het omloopgas op. Door een weinig spuien wordt de samenstelling van het omloopgas op 20 vol.% stikstof gehouden. Een lager waterstofgehalte handhaven heeft weinig zin, omdat zoals blijken zal de meeste waterstof reeds bij dit gehalte via de lagedrukafscheider ontsnapt. Van de andere kant is ook een hoger waterstofgehalte (om de reactiesnelheid te vergroten) uit den boze omdat dan te veel waterstof verloren gaat. Waterstofgas is namelijk zeer duur.

Het vloeibare reactiemengsel bevat naast ongeveer 70% 1,3-butaandiol, water, n-butanol - gevormd door hydrogenering van crotonaldehyde en door hydrogenolyse van het diol -, ethanol - gevormd door hydrogenering van aceetaldehyde -, en harsen.

Dit mengsel wordt door destillatie in vier in serie staande kolommen gescheiden.

In de eerste kolom worden de lichte alcoholen en een deel van het water verwijderd. De alcoholen worden elders in het bedrijf verder gebruikt. In de tweede kolom worden de rest van het water en andere lichte onzuiverheden afgescheiden van het bodemprodukt van de eerste en het gerecirkuleerde topprodukt van de vierde kolom. In de derde kolom wordt over de top 1,3 butaandiol met een zuiverheid groter dan 99% afgescheiden. Het bodemprodukt bestaat voor 90% uit 1,3-butaandiol en 10% uit onzuiverheden. Het blijkt niet mogelijk te zijn meer 1,3-butaandiol over de top te krijgen zonder de zuiverheid van het destillaat te verlagen. Het bodemprodukt wordt daarom in een vierde kolom gescheiden in een topprodukt bestaande uit 97% 1,3-butaandiol en 3% onzuiverheden, en een bodemprodukt dat grotendeels uit harsen bestaat. Het topprodukt kan als zodanig niet verkocht worden en wordt daarom gerecirkuleerd naar de tweede kolom.

FYSISCH EN CHEMISCH ASPEKTEN VAN HET PROCES

De reacties

De hydrogenering van aceetaldoel tot 1,3-butaandiol is een exotherme reactie:



Bij gebruik van de hieronder beschreven katalysator krijgt de reactie reeds bij 50 à 70 °C een merkbare snelheid. De temperatuur mag niet hoger zijn dan 140 °C, omdat dan te veel hydrogenering van 1,3-butaandiol tot n-butanol gaat optreden.

De werkdruk is 300 atm. Uit proeven is gebleken,³⁾ dat bij 700 atm de reactiesnelheid ongeveer twee maal zo groot wordt.

In de gegeven omstandigheden zijn in de reaktor gas en vloeistof naast elkaar aanwezig. De reactie verloopt aan het grensvlak van katalysator en vloeistof.

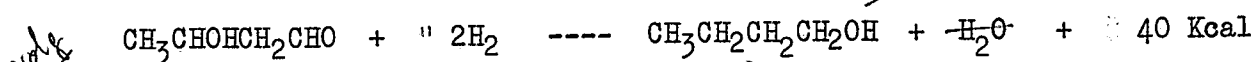
Het is duidelijk, dat de concentratie van de waterstof in de vloeistof de konversiesnelheid van de reactie sterk beïnvloed.

Omdat de oplosbaarheid van waterstof in het reaktiemengsel niet groot is¹⁹⁾ moet de partiële druk van de waterstof hoog zijn om een redelijke reactiesnelheid te krijgen.

De aldoloplossing moet een pH van ongeveer 6 hebben, bij hogere pH wordt de katalysator zeer snel inactief door de vorming van harsachtige verbindingen die zich aan de katalysatordeeltjes hechten.

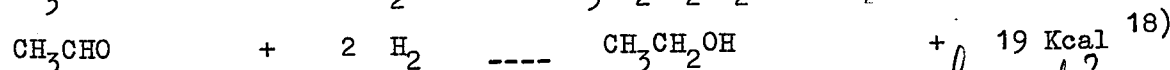
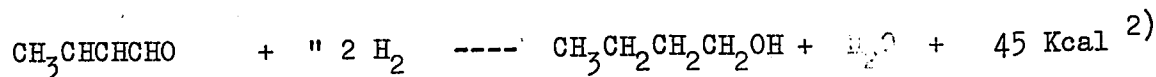
Sporen ijzer en CO zijn eveneens katalysatorgiften.

De belangrijkste nevenreactie, die optreedt is:



Bij de gegeven omstandigheden wordt ongeveer 7% van het aceetaldoel tot n-butanol gehydrogeneerd. *zie pg 7*

Door de aanwezigheid van crotonaldehyde en aceetaldehyde in de voeding van de reaktor treden verder nog de volgende reacties op:



De katalysator

Als katalysator wordt een mengsel van koper en chroom op silicagel gebruikt. Eigenschappen van de kat.

kopergehalte	17 tot 20 %
chroomgehalte	0,7 tot 1,0 %
korrelgrootte van de silicagel	2 tot 4 mm
levensduur van de kat.	6 maanden

De katalysator wordt in niet-gereduceerde vorm in de reaktor gebracht. Na sluiting van de reaktor wordt de katalysator bij ~~200 à 300~~ 200 °C en 300 atm met een waterstof-stikstofmengsel gereduceerd. Het gasmengsel wordt hierbij voorgewarmd met een gasverhitter; deze is in dit schema weggelaten. Na voltooiing van de reductie wordt de gasverhitter uit het circuit genomen.

De reaktor^{1) 2)}

De waterstof en de aldoloplossing worden in gelijkstroom boven in de reaktor geleid. Bij tegenstroom zou er namelijk "flooding" optreden. De temperatuur van de aldoloplossing is 20 °C, die van het gas 70 °C. De aldoloplossing wordt met sproeiërs in de warme gasstroom gespoten, terwijl verdeelstortels voor een goede verdeling van de vloeistof over de katalysatormassa zorgdragen wordt de aldoloplossing door het warme gas op 60 °C gebracht. De reaktiewarmte wordt door de vloeistof en door de cirkulerende waterstof opgenomen. De temperatuur van de uitgaande gas en vloeistofstroom is 135 °C. Verdere gegevens:

ingaaende aldolstroom.....	1450 kg/uur	(samenst. zie pag. 3)
ingaaende gasstroom	3346 kg/uur	
samenst. v. deze gasstr.....	20 vol.% N ₂ 80 vol.% H ₂	
space velocity	0,55 kg aldolopl./l.kat uur	
volume katalysator	2640 liter	
rendement ber.op aldol	93%	
konversie	100 %	
suppletie gas	45 kg/uur	
samenst. suppletiegas	2 vol.% N ₂ , 98 vol.% H ₂	
spuigasstroom	4,5 kg/uur	

De afscheiders

Bij de berekening van de afscheiders zijn gegevens nodig over de oplosbaarheid van waterstof en stikstof in het vloeibare reaktiemengsel. Omdat hierover echter geen exacte cijfers beschikbaar zijn, is voor de Bunsencoëfficiënt α het volgende aangenomen:

	$\alpha \times 10^3$		
stikstof	80	cm ³ /g vlst. atm	} temperatuur 40 °C
waterstof.....	40	cm ³ /g vlst. atm	

Het volume van de gassen is hierbij opgegeven bij 0 °C en 76 cm Hg. De waarden van α zijn gebaseerd op oplosbaarheidgegevens van waterstof en stikstof in water en alkoholen.

De gasstroom, die met de vloeistof de hogedrukafscheider binnenkomt keert in dit apparaat één keer om, de vloeistofdruppels schieten door hun traagheid dóór en worden van de gasstroom afgescheiden. De opwaartse gassnelheid in de hogedrukafscheider is ongeveer 10 cm/sec.

Verder is de verblijftijd van de vloeistof in de afscheiders op 5 minuten gesteld. De vloeistofniveaus worden door een vloeistofniveauregelaars konstant gehouden; de druk in de tweede afscheider wordt op 2 atm gehouden om een eenvoudige afvoer van de gas- en vloeistof stroom te verkrijgen.

De destillatiekolommen

De voeding van het destillatiesysteem, dat uit vier in serie geschakelde kolommen bestaat, heeft de volgende samenstelling:

1,3 butaandiol	67,5 gew.%
ethanol	5,3 "
butanol	5,1 "
water	19 "
andere onzuiverheden	
(meest harsen)	3,1 "

De eisen, die aan het zuivere 1,3-butaandiol worden gesteld zijn:
zuiverheid groter dan 99 %
hoogstens 0,5 % water.

cf pag 8 en 9
tot 7% op pag 6
lit?
7

Hieruit volgt dus, dat de ethanol en butanol, het water en de onzuiverheden bijna geheel verwijderd moeten worden.

Kolom I

In deze kolom worden de ethanol, de butanol en een deel van het water afgescheiden van het ruwe 1,3-butaandiol. De vloeibare voeding wordt eerst in een voorwarmer van 40°C tot 102 °C opgewarmd met behulp van kondenserende stoom van 130 °C. De kolom heeft in totaal 30 klokjesschotels ²⁾, de refluxverhouding bedraagt 1,1. De samenstelling van het ketelproduct is als volgt:

1,3-butaandiol		79,1 gew. %
water		17,3 gew. %
onzuiverheden		3,6 gew. %

verdere kondities van de kolom zijn:

toptemperatuur		90 °C
keteltemperatuur		120 "
voedingtemperatuur		102 "
druk in kondensor		800 mm Hg
inlaat voeding		op schotel 15.

Kolom II

In deze kolom worden dus de rest van het water en een kleine hoeveelheid van lichte onzuiverheden van het 1,3-butaandiol gescheiden. De voeding van deze kolom wordt gevormd door het bodemproduct van de eerste kolom en de recyclestroom van de vierde kolom. De samenstelling van deze voedingsstroom is:

1,3-butaandiol		83,7 gew %
water		13,0 "
onzuiverheden		3,4 "

Bij de berekening van de kolom is de aanwezigheid van de onzuiverheden verwaarloosd. Er is aangenomen, dat het destillaat 0,2 gew. % 1,3-butaandiol bevat; het bodemproduct bevat 0,5 gew. % water.

Het aantal theoretische schotels is bepaald door konstruktie volgens de methode van McCabe Thiele. Het y-x diagram is berekend uit de relatieve vluchtigheid α . Hierbij werden de damp en de vloeistof ideaal en de relatieve vluchtigheid konstant verondersteld. Bij deze aannames geldt:

$$y = \frac{\alpha x}{1 + (\alpha - 1)x}$$

Bij de hieronder vermelde kolomkondities is de relatieve vluchtigheid gelijk aan 30. De gekozen refluxverhouding bedraagt 1,0, de η is 0,85.

Verdere kolomkondities:

toptemperatuur		43 °C
voedingtemperatuur		114 "
bodemtemperatuur		127 "
druk in de kondensor		65 mm Hg
druk in de reboiler		105 "

*4P volgens Penn
2 mm / schotel*

Uit het y-x diagram volgt, dat er 4 theoretische schotels zijn. Door de zeer hoge relatieve vluchtigheid en de hoge viscositeit van het 1,3-butaandiol is het schotelrendement zeer laag; voor de hier gebruikte klokjesschotels ²⁾ bedraagt dit rendement volgens een literatuuropgave niet meer dan 20 % ²⁾. Het aantal praktische schotels is dus 20. De voeding wordt op de 6^e schotel ingevoerd.

$$20 \times 4 = 80 \text{ cm d.} = \sim 7 \text{ cm l.}$$

$$\frac{65}{155} = 0,42$$

Kolom III

Hier wordt het 1,3-butaandiol als destillaat afgescheiden. Het destillaat bevat per 992 kg 1,3-butaandiol 6 kg water en 3 kg onzuiverheden.

De berekening van het aantal schotels is op dezelfde wijze geschiedt als bij kolom II. Het mengsel ~~is~~ werd bij de berekening beschouwd als een binair systeem, bestaande uit 1,3-butaandiol en een hoogkokende component, die de onzuiverheden vertegenwoordigt. Uitgaande van gegevens in de literatuur ²⁾ over dit systeem werd de relatieve vluchtigheid op 5 gesteld. De gekozen refluxverhouding bedraagt 0,5.

Het aantal theoretische schotels is zoals uit de konstuktie blijkt vier. ^{Es 25%}
Voor het aantal praktische klokjesschotels is 16 genomen. De voeding wordt op de 6^e schotel ingevoerd.

Kondities:

toptemperatuur	119 °C
voedingtemperatuur	127 "
bodemtemperatuur	 142 "
druk in de kondensor	45 mm Hg
druk in de reboiler	 100 "

Het topprodukt wordt na koeling van 119 °C tot 40 °C in een spiraalkoeler, naar de produkttopslag gepompt.

Kolom IV

In deze kolom worden de zware componenten uit het bodemprodukt van de derde kolom verwijderd. Door de vrij hoge temperatuur, die in de onderste & sektie van kolom IV heerst treedt er enige ontleding van de zware condensatieprodukten op. Hierbij wordt ²⁾enig 1,3-butaandiol gevormd. Het topprodukt van kolom IV, dat naar kolom II gerecirkuleerd wordt, bevat per 400 kg 1,3-butaandiol 12 kg onzuiverheden (waarvan 1,5 kg zware). Voor de berekening van de kolom is alleen rekening gehouden met de aanwezigheid van 1,3-butaandiol en de zware componenten, de relatieve vluchtigheid is 5.

De refluxverhouding bedraagt 0,7. ~~Uit~~ Uit de McCabe Thiele konstruktie volgt dat er ⁶6 theoretische schotels zijn.

De kolomkondities zijn:

toptemperatuur	95 °C
voedingtemperatuur	 142 "
bodemtemperatuur	160 "
druk in de kondensor	17 mmHg
druk in de reboiler	95 mm Hg.

Omdat de dampstroom vrij gering is wordt de kolom gepakt ~~x~~ uitgevoerd. Het vakuum in de drie laatste kolommen wordt gehandhaafd met 4 in serie geschakelde stoomstraalpompen.

Konstruktiematerialen

De apparatuur van het hydrogenatiesysteem ¹is uit staal gekonstrueerd. Ze moet van binnen echter met koper bekleed worden, omdat het ijzer bij zeer lichte korrosie de katalysator reeds zou vergiftigen. De pijpleidingen en vaten na de hogedrukafscheider zijn van aluminium gemaakt (ELEKtrische isolatie van staal is nodig)

De destillatiekolommen zijn eveneens uit gewoon staal gemaakt. In verband met korrosie door de aanwezigheid van sporen crotonzuur moeten de reboilers van de kolommen IV, II, III uit 16% Cr-staal gemaakt worden. Omdat het rivierwater in Duitsland meestal niet van de beste kwaliteit is kunnen de buizen van de kondensoren ^{het} beste uit "Navy alloy" worden gemaakt.

MASSABALANS

DE STROMEN ZIJN GEGEVEN IN KG/UUR

	H ₂	N ₂	aldol	aceet- aldehyde	croton- aldehyde	H ₂ O	onzuiver- heden	1,3butaan diol	etha- nol	buta- nol
voeding reaktor	768	2578	1044	72	29	261	44	-	-	-
reactieprodukten	736	2578	--	--	--	276	45	993	76	93
omloopgas na H.D. afscheider	734	2571,5	--	--	--	--	--	---	--	--
spuigas	11	3,5	--	--	--	--	--	--	--	--
suppletiegas	35	10	--	--	--	--	--	--	--	--
voeding L.D. afscheider	2	6,5	--	--	--	276	45	993	76	93
afgas L.D. afscheider	2	6,5	--	--	--	--	--	--	--	--
voeding kolom I	--	--	--	--	--	276	45	993	76	93
Destillaat kolom I	--	--	--	--	--	60	--	--	76	93
ketel kolom I	--	--	--	--	--	216	45	993	--	--
recyclestroam naar kolom II	--	--	--	--	--	--	42	400	--	--
voeding kolom II	--	--	--	--	--	216	57	1393	--	--
destillaat kolom II	--	--	--	--	--	209	12	0,45	--	--
voeding kolom III	--	--	--	--	--	7	45	1392,5	--	--
destillaat kolom III	--	--	--	--	--	6	3	992	--	--
voeding kolom IV	--	--	--	--	--	1	42	400	--	--
ketel kolom IV	--	--	--	--	--	--	22	9	--	--

WARMTEBALANS

De enthalpiestromen zijn gegeven in kcal/uur

REAKTOR

I) Mengkamer van de reaktor.

Voor de mengkamer is aangenomen, dat H aldoloplossing van 20 °C nul is
H stikstof van 60 °C en 300 atm nul is
H waterstof van 60 °C en 1 atm nul is
 c_p aldolopl. = 0,6 kcal/kg.

INKOMEND	T in °C	H	UITGAAND	T in °C	H
aldoloplossing	20	0	aldoloplossing	60	34800
stikstof	70	7680	stikstof	60	0
waterstof	70	<u>66300</u>	waterstof	60	<u>38400</u>
		73980 +			73200 +

II) Reaktiegedeelte van de reaktor

Hiervoor is aangenomen, dat H aldoloplossing van 60 °C nul is
H stikstof van 300 atm en 60 °C nul is
H waterstof van 1 atm en 60 °C nul is
 c_p butaandioloplossing = 0,7 kcal/kg.

INKOMEND	T in °C	H	UITGAAND	T in °C	H
aldoloplossing	60	0	butaandiolopl.	135	78000
stikstof	60	0	stikstof	135	56100
waterstof	60	38400	waterstof	135	235900
reaktiewarmte		<u>334000</u>			<u>370000</u>
		372400 +			

Opmerking. De enthalpiestromen van H_2 en N_2 zijn niet eenvoudig te berekenen; dit de hoge druk geeft namelijk complicaties bij de berekening, omdat de molaire enthalpie bij hoge druk behalve van de temperatuur ook sterk van de druk afhankelijk is.

Voor stikstof is gebruik gemaakt van een grafiek ^{waarin} voor de c_p van stikstof afhankelijk van temperatuur en druk ²²⁾ uitgezet.

Bij de waterstof is het enthalpieverschil tussen 1 mol waterstof bij 1 atm en 1 mol bij 300 atm (voor dezelfde temperatuur) eveneens uit een grafiek ²²⁾ gehaald.

WARMTEWISSELAAR I

Voor de warmtewisselaar is aangenomen, dat: H butaandiolopl. van 40 °C nul is,
H stikstof van 300 atm en 40 °C nul is,
H waterstof van 1 atm en 40 °C nul is.
 c_p butaandiolopl. = 0,7 kcal/kg.

INKOMEND	T in °C	H	UITGAAND	T in °C	H
butaandiolopl.	135	98000	butaandiolopl.	111	73800
waterstof	135	286600	waterstof	111	222900
stikstof	135	73500	stikstof	111	54900
waterstof	40	36000	waterstof	70	119000
stikstof	40	<u>0</u>	stikstof	70	<u>23800</u>
		494100 +			494400 +

KOELER I

onder dezelfde aannames als bij de warmtewisselaar geldt voor de koeler:

INGAAND	T in °C	H	UITGAAND	T in °C	H
butaandiolopl.	111	73000	butaandiolopl.	40	5 0
waterstof	111	222900	waterstof	40	34600
stikstof	111	54900	stikstof	40	0
			warmte opgenomen door koelwater		316000 +
		351600 +			351600

VOORWARMER

De enthalpieverhoging van de ruwe butaandiolstroom bedraagt als ze van 40 tot 102 °C wordt verwarmd ; 62. o, 7.1483. = 64300 Kcal/uur.

KOLOM I

De onderstaande warmtebalans is genomen over de destillatiekolom, en de erbij behorende kondensor en reboiler. De H van het vloeibare destillaat (90 °C) is 0 gesteld.

INKOMEND	T in °C	H	UITGAAND	T in °C	H
butaandiolopl.	102	12450	destillaat	90	0
			(H ₂ O, alc., but.)		
reboiler		140930	kondensatiew. afgevoerd in kond. bodem		128200
			butaandiol+onz.	120	18700
			water	120	6480 +
		153380 +			153380

R?

GIRKULATIEVAT

De enthalpie van de recyclestroom is nul genomen. (95 °C)

INGAAND	T in °C	H	UITGAAND	T in °C	H
butaandiol+onz.	95	0	butaandiol +onz.	114	16500
butaandiol+onz.	120	15600	butaandiol		
water	120	5400 +	water		4100 +
		21000			20600

KOLOM II

De onderstaande warmtebalans is genomen over kolom II en de bijbehorende kondensor en reboiler. De H water (L) van 43 °C is nul gesteld.

INGAAND	T in °C	H	UITGAAND	T in °C	H
butaandiol+onz.	114	61700	destillaat	43	0
water	114	15300	kondensatiew. afgevoerd in kond. bodem		240000
reboiler		235990	butaandiol +onz.	127	72400
			water	127	590 +
		312990 +			312990

KOLOM III

Deze warmtebalans is genomen over kolom III en de bijbehorende kondensor en reboiler. De H van het destillaat (L) van 119 °C is nul gesteld.

INGAAND	T in °C	H	UITGAAND	T in °C	H
voeding	127	6900	destillaat	119	0
reboiler		234000	kondensatiew.		233800
		<u> </u> +	bodemprodukt	142	<u>6130</u> +
		240900			233800
					9930

KOELER II

De enthalpiedaling van de zuivere butaandiolstroom bedraagt als ze van 119 tot 40 °C wordt afgekoeld: 47600 Kcal/uur.

KOLOM IV

Deze enthalpiebalans is genomen over kolom IV en de bijbehorende kondensor en reboiler. De H van het destillaat (L) van 95 °C is nul gesteld.

INGAAND	T in °C	H	UITGAAND	T in °C	H
VOEDING	142	12480	destillaat	95	0
reboiler		104900	kondensatiew.		104900
		<u> </u> +	bodemprodukt	160	<u>1200</u> +
		117380			106100

H₂ onder 300 atm aanwezig?

A F M E T I N G E N V A N D E A P P A R A T E N

1) Vloeistofkompressor

Merk : Hofer
Type : 3 F 1350
volumestroom vloeistof : 1350 l/uur
drukverschil : 300 atm
werkdruk : ongeveer 300 atm
aantal plunjers : 1

plunjerdoorsnede : 35 mm
slaglengte : 150 mm
toerental : 195/min.
doorsnede vliegwiel : 1250 mm
doorsnede aansluiting
perszijde : 12 mm

2) Gasomlooppomp

Merk : Hofer
Type : 3 G 15000
dubbelwerkend
volumestroom gas : 12,9 l /sec.
drukverschil : 5 à 10 atm
werkdruk : ongeveer 300 atm
aantal plunjers : 3, deze zijn
parallel geschakeld.

plunjerdoorsnede : 80 mm
slaglengte : 130 mm
toerental : 250/min.
doorsnede vliegwiel : 1000 mm
doorsnede aansluiting
perszijde : 50 mm

3) Reaktor

inw.Diameter reaktor : 500 mm
hoogte reaktor : 15000 mm
aantal verdeelschotels : 13
diameter aansluitingen voor gasen : 50 mm
diameter aansluiting voor aldolopl. : 12 mm

aanstr?

1 bodemaansl?

4) Warmtewisselaar

warmtestroom : 124000 W
U : $200 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$?
 Δt gem. : 67°C - *W_{wt}*
A : $9,25 \text{ m}^2$
aantal pijpen : 326

lengte pijpen : 1,5 m
diameter pijpen : 6 - 10 mm
inw.diameter warmtew. : 300 mm
aantal passes : 1
diameter aansluiting-
en (van de gasen) : 50 mm

5) Koeler I

warmtestroom : 367000 W
U : $350 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$
 Δt gem. : 33°C
A : $31,8 \text{ m}^2$
aantal pijpen : 211
verbruik koelwater : 4,40 kg/sec.
Diam. aansl. : 44 mm

lengte pijpen : 3 m
inw. diameter pijpen : 16 mm
wanddikte pijpen : 4 mm
aantal passes : 3
inw.diameter koeler : 520 mm
diameter aansluitin-
gen gasen + *vlst.* : 50 mm

6) Hogedrukafscheider

inw.diameter : 400 mm
hoogte : 3600 mm
lengte invoerpijp : 1000 mm
diameter afvoerpijp gasen : 50 mm

7) Lagedrukafscheider

Afmetingen : 700 - 1100 mm
diameter aansluitingen: 25 mm

8) Buffervat

Berekend op verblijftijd van de vloeistof van ongeveer één ~~4~~ uur .
Afmetingen: 1300- 2200 mm

9) Voorwarmer

warmtestroom : 75000W
U : 600 W/m² °C
 $\Delta t_{\text{gem.}}$: 53 °C
A : 2,36 m²
aantal pijpen : 15
lengte pijpen : 2 m

inw.^{la}diameter binnenpijp : 25 mm
inw.diameter buitenpijp : 38 mm
temperatuur v.d.verz. stoom : 130 °C
diameter aansluiting stoom : 60 mm

10) kolom I

Diameter kolom : 600 mm
aans^{la}schotels : 30
schotelafstand : 200 mm

type schotel : klokjesschotel
voeding op schotel 15
diameter aansluiting voor
dampstroom naar kondensor ; 110 mm
diameter aansluiting voor
dampstroom uit reboiler : 110 mm

11) Kondensor I

warmtestroom : 149000 W
U : 600 W/m² °C
 $\Delta t_{\text{gem.}}$: 47 °C
A : 5,29 m²
aantal pijpen : 105
pijplengten : 1m

inw. diameter pijpen : 16 mm
aantal passes : 7
diameter kondensor : 420 mm
verbruik koelwater : 0,89 kg/sec.

12) Reboiler I

warmtestroom : 164000 W
U : 900 W/m² °C
 $\Delta t_{\text{gem.}}$: 40 °C
A : 4,56 m²
aantal pijpen : 60
pijplengte : 1m

inw. diameter pijpen : 25 mm
aantal passes : 1
diameter reboiler : 460 mm
temperatuur v. d. verz.
stoom : 160 °C
diameter aansl. stoom : 60 mm

13) Recirkulatievat

Afmetingen : 1000 - 1800 mm

14) Kolom II

Diameter kolom : 1000 mm
aantal schotels : 20
schotelafstand : 300 mm

zoz.

vervolg specificatie van kolom II.

invoer voeding op de 6^e schotel.

type schotel : klokjesschotel

diameter aansluiting voor dampstroom naar kondensor : 290 mm

" " " " uit reboiler : 250 mm

15) Kondensor II

warmtestroom : 279000 W
U : $900 \frac{W}{m^2} ^\circ C$
 $\Delta t_{gem.}$ A : $12 ^\circ C$
: $25 m^2$
aantal pijpen : 220
pijplengte : 1,5 m

inw. diameter pijpen : 25 mm
aantal passes : 12
diameter kondensor : 950 mm
verbruik koelwater : 3,7 kg/sec
diameter aansl. water : 44 mm

16) Reboiler II

warmtestroom : 274000 W
U : $600 \frac{W}{m^2} ^\circ C$
 $\Delta T_{gem.}$ A : $33 ^\circ C$
: $13,8 m^2$
aantal pijpen : 118
pijplengte : 1,5 m

inw. diameter pijpen : 25 mm
aantal passes : 1
diameter reboiler : 600 mm
temp. v. d. verz. stoom : $160 ^\circ C$
diameter aansl. stoom : 70 mm

17) Buffervat na reboiler II

Afmetingen : 560 - 1000 mm

18) Kolom III

diameter kolom : 900 mm
aantal schotels : 16
schotelaafstand : 450 mm
type schotel : klokjesschotel

voeding op schotel 6
diam. voor aansl. kondensor : 290 mm
" " " reboiler : 250 mm

19) Kondensor III

warmtestroom : 272000 W
U : $400 \frac{W}{m^2} ^\circ C$
 $\Delta t_{gem.}$ A : $78 ^\circ C$
: $8,72 m^2$
aantal pijpen : 74
pijplengte : $\times 1,5 m$

inw. diameter pijpen : 25 mm
aantal passes : 10
diameter kondensor : 600 mm
verbruik koelwater : 1,625 kg/sec

20) Reboiler III

warmtestroom : 272000 W
U : $600 \frac{W}{m^2} ^\circ C$
 $\Delta t_{gem.}$ A : $48 ^\circ C$
: $9,46 m^2$
aantal pijpen : 121
pijplengte : 1 m

inw. diameter pijpen : 25 mm
aantal passes : 1
diameter reboiler : 600 mm
temp. v. d. verz. stoom : $190 ^\circ C$
diam. aansl. stoom : 55 mm

21) Buffervat na reboiler III

Afmetingen : 400 - 650 mm

22) Produktkoeler

warmtestroom : 55300 W
U : 250 W/m² °C
 $\Delta t_{\text{gem.}}$: 40 °C
A : 5,53 m²
diameter spiraalpijp : 25 - 32 mm
" spiraalwinding : 900 mm
aantal windingen : 25
afmetingen vat : 1000 - 1500 mm
verbruik koelwater : 0,440 kg/sec.

23) kolom IV

bovenste sekte :

diameter kolom : 750 mm
pakking : Raschigringen van 25 mm
aantal H.E.T.P. : 2,5
hoogte pakkinglaag : 5 m²)
snelheid damp in de top van de kolom : 65 m/sec
diameter aansluiting reboiler kondensor : 300 mm

onderste sekte :

diameter kolom : 550 mm
pakking : Raschigringen van 25 mm
aantal H.E.T.P. : 3
hoogte pakkinglaag : 6 m²)
snelheid damp onder in de kolom : 2,8 m/sec.
diameter aansluiting reboiler : 170 mm

24) Kondensor IV

warmtestroom : 122000 W
U : 400 W/m² °C
 $\Delta t_{\text{gem.}}$: 52 °C
A : 5,87 m²
aantal pijpen : 117
pijplengte : 1 m
inw. diameter pijpen : 16 mm
aantal passes : 9
diameter kondensor : 460 mm
verbruik koelwater : 0,729 kg/sec.

Opmerking: Het koelwater heeft steeds een temp. van 20 °C.

25) Reboiler IV

warmtestroom : 122000 W
U : 600 W/m² °C
 $\Delta t_{\text{gem.}}$: 30 °C
A : 6,8 m²
aantal pijpen : 87
pijplengte : 1 m
aantal passes : 1
inw. diam. pijpen : 25 mm
diameter reboiler : 540 mm
Diameter stoomaansl. : 35 mm
temperatuur v. d. verz. stoom : 190 °C

Kondensor III
26) Buffervat na kolom IV

Afmetingen : ⁵400 - ⁹⁰⁰~~650~~ mm

27) Pomp na buffervat 8)

Merk : Begemann

type : centrifugaalpomp L 1,5

volumestroom verpompte vloeistof : 1482 l/uur

opvoerhoogte 15m ; diameter pompwaaier 250 mm

28) Pomp na buffervat 13)

Merk : Begemann

type : centrifugaalpomp L 0.

volumestroom verpompte vloeistof : 1666 l/uur

opvoerhoogte pomp 3 m ; diameter pompwaaier 170 mm

29) Pomp na buffervat 17)

merk : Begemann

type : centrifugaalpomp 1.0.

volumestroom verpompte vloeistof 1444 l/uur

opvoerhoogte pomp : 7,5 m

diameter pompwaaier : 170mm

30) Pomp na buffervat 21)

Merk : Begemann

type : centrifugaalpomp L. 1,5

volumestroom verpompte vloeistof : 443 l/uur

opvoerhoogte pomp : 12,5 m

diameter pompwaaier : 250 mm

31) Produktpomp

Merk : Begemann

type : centrifugaalpomp L. 1

volumestroom verpompte vloeistof : 1000 l/uur

opvoerhoogte pomp 10 m

diameter pompwaaier : 200 mm

F Y S I S C H E K O N S T A N T E N (2,22,23,24,25,26)

6Waterstof

$$C_p = 6,62 + 0,00081 \text{ cal/mol } ^\circ\text{C}$$

Stikstof

$$C_p = 6,50 + 0,00100 \text{ cal/ mol } ^\circ\text{C}$$

1,3-butaandiol

mol. gew. = 90,1 g
 vormt geen azeotroop met water,
 dichtheid $20/4^\circ = 1004,6 \text{ kg/m}^3$
 soortelijke warmte vloeistof = 0,6 cal/g
 verdampingswarmte = 155 cal/g
 viskositeit bij 35°C = 40 cp
 viskositeit bij 100°C = 5,5 cp

dampdruk	temperatuur
0,06 mm Hg	20°C
1 "	22,2 "
5 "	67,5 "
10 "	85,3 "
20 "	100,0 "
40 "	117,4 "
60 "	127,5 "
100 "	141,2 "
200 "	161,0 "
400 "	183,8 "
760 "	207,5 "

Aldoloplossing

De aldoloplossing, die wordt gehydrogeneerd (samenst, zie pag 3)
 heeft bij 20°C een dichtheid van $1,10 \text{ kg/l}^2$.

n-Butanol

mol.gew. = 74 g
 dichtheid = $0,8097 \text{ kg/ l}$ (bij 20°C)
 verdampingswarmte bij kookpunt = $141,26 \text{ cal/g}$
 vormt azeotroop met water, bij 1 atm is het kookpunt van het
 azeotropische mengsel $92,3^\circ\text{C}$.

Ethanol

mol.gew. = 76 g
 dichtheid bij 20°C = kg/l
 verdampingswarmte bij kookpunt = 204 cal/g
 vormt azeotroop met water, bij 1 atm is het kookpunt van het
 azeotropische mengsel $78,15^\circ\text{C}$.

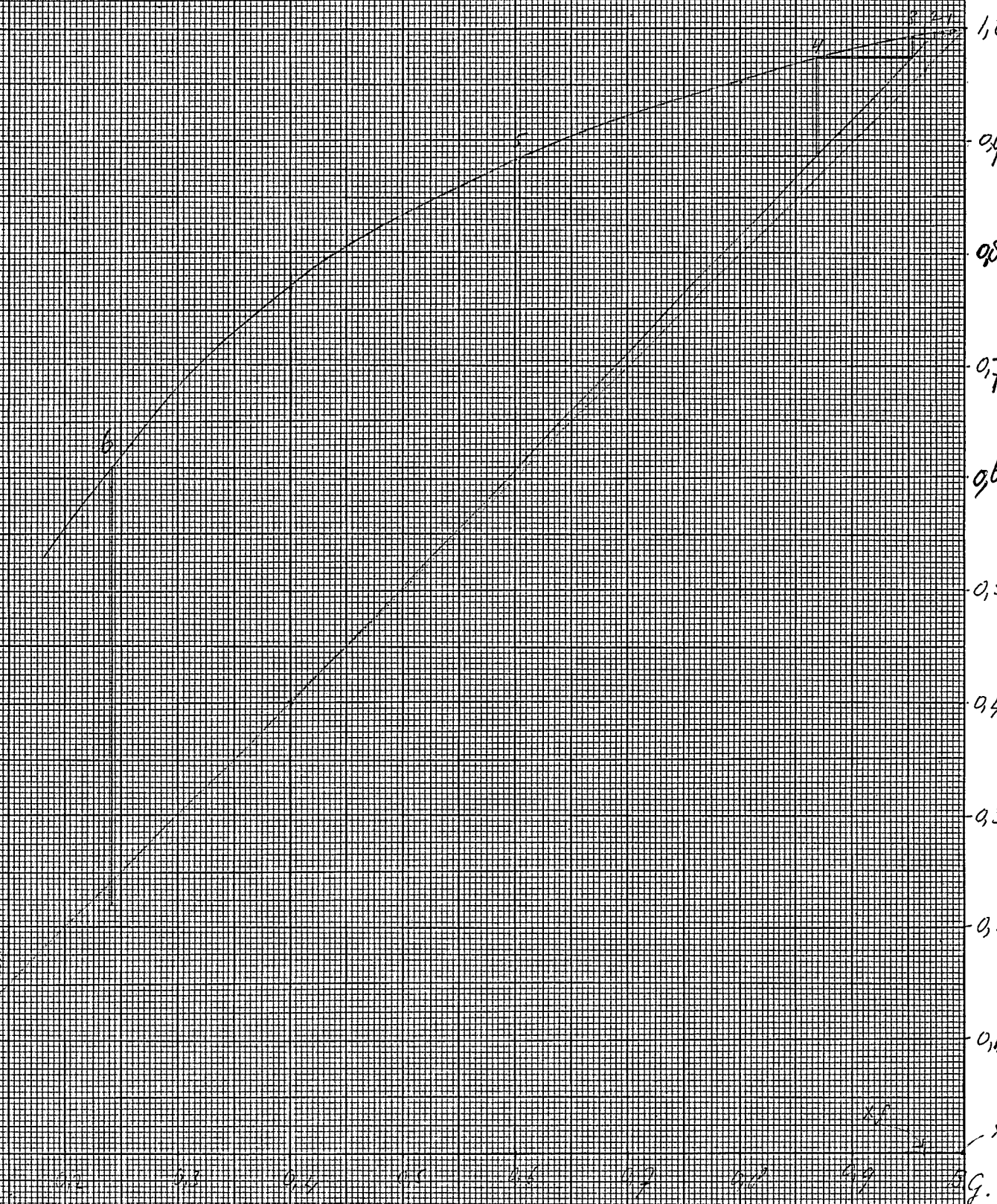
L I T E R A T U R

1. J.W. Copenhaver en M.H. Bigelow, Acetylene and carbonmonoxide chemistry, 1^e druk, Reinhold Publishing corp., 1949, New York.
2. German acetylene chemical industry, miscellaneous organic chemicals, B.I.O.S. Final Report nr. 1053.
3. Synthetic Rubber, G.S. Whitby, Chapman and Hall, London, 1954.
4. S.R. Krueger, Chem. Eng. Progr. 57 nr.4 (1961)
5. Chem. Eng. 67 nr. 76 (1960).
6. G. Schulz, Die Kunststoffe, (1959).
7. Chem. Eng. News, nr. 2///, 58, (1963).
8. Brit. Pat. nr. 328083 (1929)
9. U.S. PAT. nr. 2 419 515 (1947)
10. U.S. Pat. nr. 1 907 855 (1933)
11. C.K. Hancock, D.D. Henson, Ind. Eng. Chem. 45 629 (1953)
12. U.S. Pat. nr. 2 421 451 (1947)
13. Brit. Pat. nr. 824 551 (1959)
14. Brit. Pat. nr. 601 472 (1948)
15. U.S. Pat. nr. 2 426 017 (1947)
16. U.S. Pat. nr. 2 421 862 (1947)
17. W. Faith, Industrial Chemicals (1957).
18. F. D. Rossini, Selected values of physical and thermodynamical properties of hydrocarbons and related compounds.
19. A. Seidell, *Solubilities of inorganic and organic compounds.* (1951) 3^e druk.
20. International Critical Tables, section III, (1929)
21. G.C. Williams, E.K. Stigger, J.H. Nichols, Chem. ENG. Progr. 46 7 14 (1950)
22. J.H. Perry, Chemicals Engineers' Handbook (1950), 3^e druk.
23. T. Jordan, Vapour pressure of organic compounds, (1954)
24. Ind. eng. Chem. 39 517 (1947)
25. E. Benk, Seife-Oele-Fette-Wachse 79, 109 (1953)
26. G.O. Curme, Glycols, Reinhold, 1952, New York.

Kolon IV

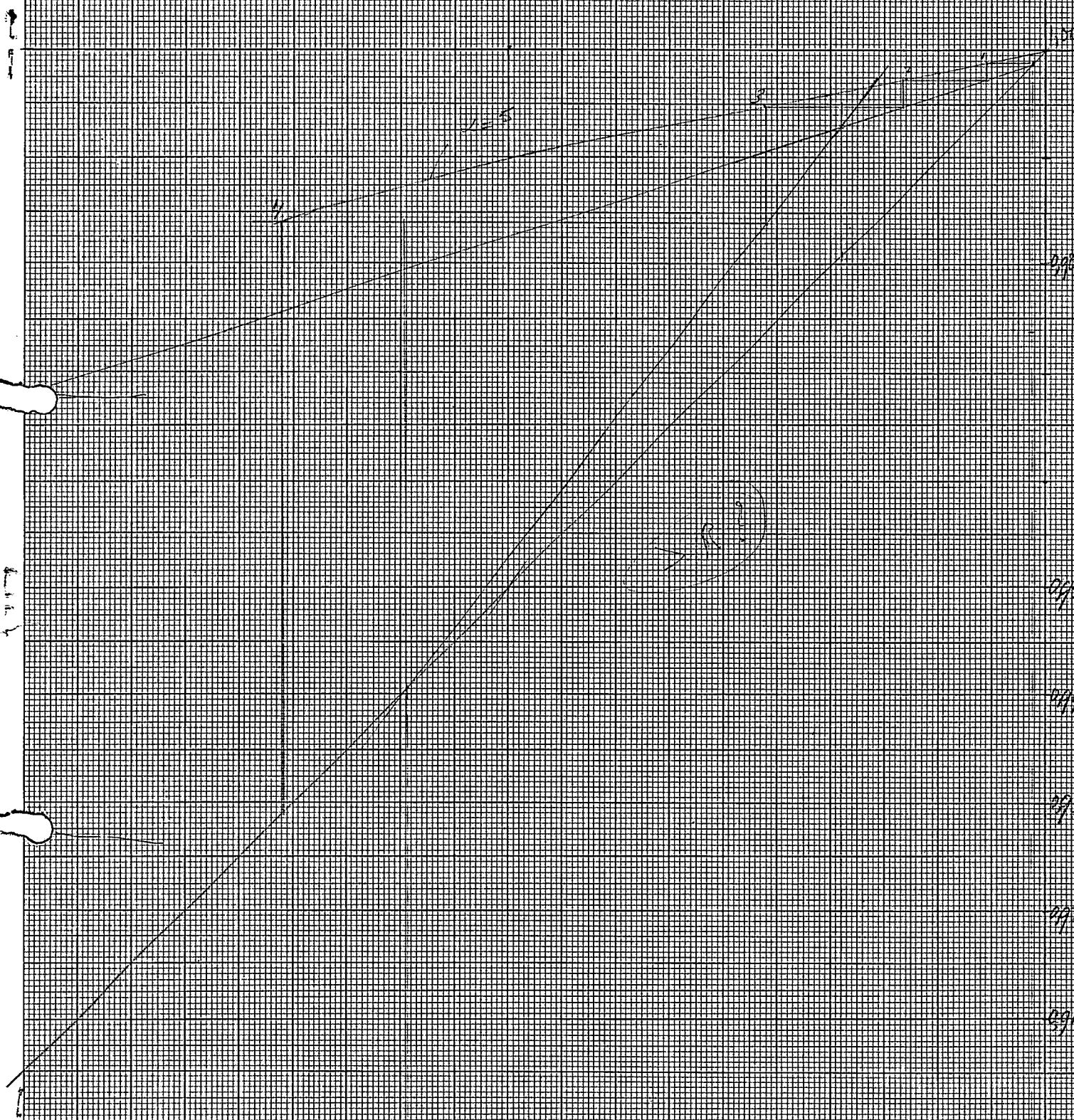
$R=0.7$

$q=1$



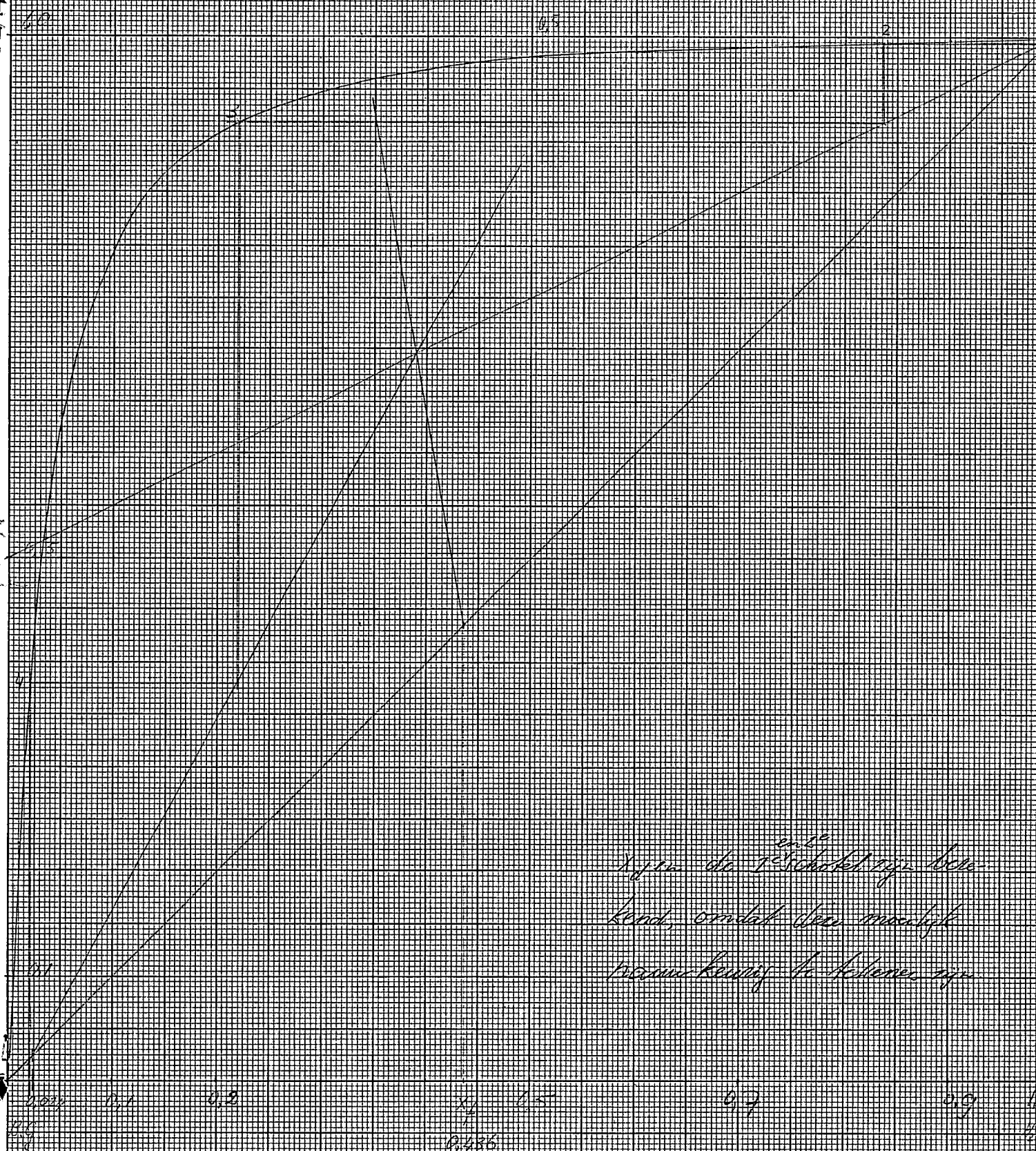
5.6 m/s

Kolom III



X_1 X_2
 $K=0.5$ $y = \frac{1}{5} X_1 + \frac{2}{5} X_2$

Kolom II



zijn de ^{enkele} schakel zijn ben
kend, omdat deze mogelijk
naam kennis te hebben zijn

$R = 10$
 $q = 0.05$
 $d = 30$

0.436

4. them. schakel
20 m. schakel
Kennis, schakel: 10 = 6

