

Vakgroep Chemische Technologie

Verslag behorende
bij het fabrieksvoorontwerp
van

Harry Travlos & Jan van Dam

onderwerp:

De hydrogenatie van benzeen tot cyclohexaan
in een gepakt-bed reactor

adres: Davidsstraat 67^b
3023 KC Rotterdam

Naaldwijkseweg 48
2691 RJ 's Gravenzande

opdrachtdatum: feb. 1987

verslagdatum: aug. 1987

DE HYDROGENATIE VAN BENZEEN TOT CYCLOHEXAAN

IN EEN GEPAKT-BED REACTOR

Jan van Dam
Naaldwijkseweg 48
2691 RJ 'S gravenzande

Harry Travlos
Davidsstraat 67B
3023 KC Rotterdam

SAMENVATTING

Dit fabrieksvoorontwerp betreft de produktie van 10^5 ton per jaar cyclohexaan uit benzeen en waterstof. De hydrogenering vindt plaats over vaste katalysatorbedden ($\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$) bij een gemiddelde temperatuur van ca. 290°C en een druk van ca. 19 atm.

De reactiewarmte wordt gebruikt voor de opwekking van middendruk-stoom. In een eindreactor wordt het laatste benzeen omgezet (ca. 5 mol%) bij ca. 200°C en 19 atm. Er wordt gewerkt met een overall waterstof/benzeen verhouding van 15 / 1. Na de hydrogenatie vind er een gas/vloeistof-scheiding plaats bij 18 atmosfeer en 30°C , waarna het eindprodukt naar een stabilizer geleid wordt. De stabilizer is doorgerekend met PROCESS en is gedimensioneerd volgens de methode van Zuiderweg.

Het zo geproduceerde cyclohexaan is 99.99 massa% zuiver en bevat ca. 0.5 ppm benzeen.

Uit de kosten berekening blijkt een Pay Out Time (POT) van ca. 2 jaar, een Return Of Investment (ROI) van 18.5%, en een Internal Rate of Return (IRR) van 45%. De totale investeringskosten, geschat met de methode van Wilson, bedragen 65.4 Mgulden, en de winst in het eerste jaar is 10.1 Mgulden.

INHOUDSOPGAVE

	page
SAMENVATTING	2
CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	4
1 INLEIDING	5
2 UITGANGSPUNTEN VAN HET ONTWERP	6
3 BESCHRIJVING VAN HET PROCES	7
4 PROCESCONDITIES	9
4.1 Thermodynamica	9
4.2 Keuze reactiefase	11
4.3 Keuze reactoren en reactie omstandigheden	12
4.4 Katalysatoren en kinetiek	14
4.5 Veiligheid	15
5 REACTOR BEREKENINGEN	16
5.1 Hoeveelheid katalysator	16
5.2 Drukval over de reactoren	16
5.3 Temperatuursstijging en evenwichtsconversie	17
6 DE WARMTEWISSELAARS	20
7 DE GAS/VLOEISTOF-SCHIEDER	27
8 DE STABILIZER	33
9 DE POMP EN COMPRESSOR	35
10 MASSA- EN ENTHALPIEBALANS	36
11 KOSTENBESCHOUWING	37
11.1 Investeringskosten	37
11.2 Loonkosten	38
11.3 Onderhoudskosten	38
11.4 Kosten van grond- en hulpstoffen	38
11.5 Opbrengsten van het proces	39
11.6 Afschrijvingen	39
11.7 Balans	40
11.8 Pay Out Time	41
11.9 Return On Investment	41
11.10 Internal Rate of Return	41
SYMBOLENLIJST	42
LITERATUURLIJST	44
GRAFIEK 1 De evenwichtsconstante als functie van de temperatuur	46
BIJLAGEN: 1 Fysische en thermodynamische constanten	47
2 Chemiekaarten	50
3 Flowschema's van bestaande hydrogenatie processen	54
4 Het mechanisme van de katalytische hydrogenering van benzeen	61
5 Computerprogramma voor de berekening van de temperatuursstijging over de reactoren	62
6 PROCESS uitvoer stabilizer	64
7 Massa- en enthalpiebalans	73
8 Apparatenlijsten	83

CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

Het blijkt technisch goed mogelijk te zijn om op tamelijk eenvoudige wijze cyclohexaan te produceren via hydrogenatie van benzeen in de gasfase, over een gepakt bed.

In de literatuur ontbreekt het aan voldoende gegevens over de kinetiek van de benzeen hydrogenering, waardoor het niet mogelijk was om nauwkeurige reactorberekeningen uit te voeren en zo tot een temperatuur profiel te komen over de reactor-bedden.

Uit het fabrieksvoorontwerp blijkt dat het door ons ontworpen proces economisch rendabel is met een netto winst van 9.55 Mgulden in het eerste jaar.

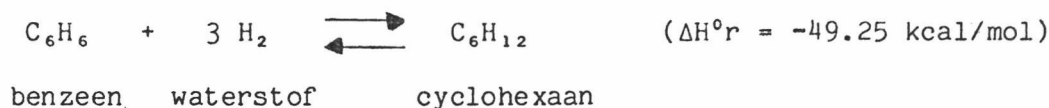
Het verdient aanbeveling om meer te weten te komen over de kinetiek van de benzeen hydrogenering. Met goede kinetiek gegevens kunnen dan temperatuurprofielen over de reactorbedden berekend worden, wat misschien tot een andere reactorkeuze zou kunnen leiden. (bv een reactor welke intern gekoeld wordt door middel van buizen waar de koelvloeistof doorheen gaat, dit zou goedkoper kunnen zijn dan de door ons gekozen opstelling)

Van belang ten aanzien van dit alles is hoe snel de temperatuur in een katalysatorbed stijgt, stijgt de temperatuur te snel dan zullen er, bij gebruik van een reactor koelproblemen ontstaan.

1 INLEIDING

De opdracht van dit fabrieksvoorontwerp was het ontwerpen van een proces voor de produktie van cyclohexaan via de hydrogenatie van benzeen, over een vaste katalysator.

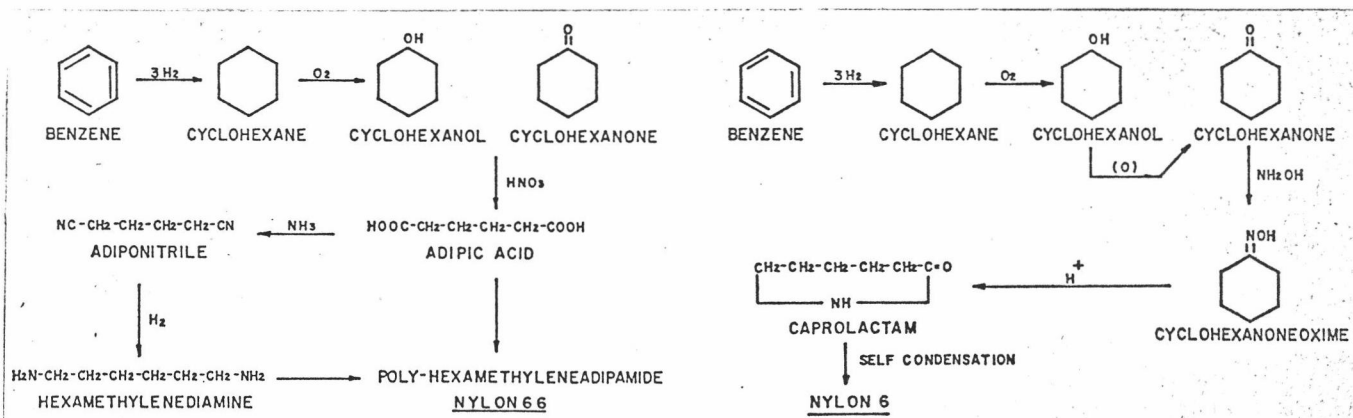
Cyclohexaan wordt op twee manieren geproduceerd, door hydrogenatie van benzeen (97 % van de totale produktie)



en door fractionele destillatie uit cyclohexaan bevattende koolwaterstofstromen.

Meer dan 95 % van het geproduceerde cyclohexaan dient als grondstof voor de bereiding van de monomeren van nylon-6 en nylon-6,6, zie figuur 1 (lit.1).

FIGUUR 1: Syntheseroute van nylon-6 en nylon-6,6 uitgaande van benzeen



Verder wordt cyclohexaan nog gebruikt als apolair oplosmiddel voor onder andere cellulose, ethers, vetten en rubbers.

De wereldproduktie van cyclohexaan is, door stijging van het gebruik van nylon, gestegen van 2.3 Mton in 1967 tot ca 4.2 Mton nu. De verwachting is dat ook de komende jaren de cyclohexaan produktie enkele procenten per jaar zal stijgen (lit.2, 3, 4).

2 UITGANGSPUNTEN VAN HET ONTWERP

Als uitgangspunt van het ontwerp werd gekozen voor een fabriek met een produktie van ca 10^5 ton cyclohexaan per jaar, bij een werkperiode van 340 dagen per jaar.

De benzeen voedingsstroom, bijvoorbeeld afkomstig uit een hydrodealkylatie proces, komt het proces binnen met een temperatuur van $25\text{ }^\circ\text{C}$, een druk van 1 atm en is samengesteld uit 99.3 mol% benzeen, 0.06 mol% cyclohexaan en 0.01 mol% normaal-hexaan. De waterstof voedingsstroom, bijvoorbeeld afkomstig uit een stoom-reformer, komt het proces binnen met een temperatuur van $25\text{ }^\circ\text{C}$, een druk van 20 atm en is samengesteld uit 96 mol% waterstof, 3 mol% methaan en 1 mol% ethaan. Beide stromen zijn zwavel vrij.

*in de
0,63%*

*is het wel te
gebruiken?*

In het door ons gekozen proces wordt de reactie warmte afgevoerd door indirecte koeling, waarbij MD-stoom wordt geproduceerd. We nemen hierbij aan dat het water vloeibaar op 10 atm en kooktemperatuur het proces binnenkomt en stoom van 10 atm en $220\text{ }^\circ\text{C}$ het proces verlaat. Bij het gebruik van stoom voor de opwarming van de processtromen wordt aangenomen dat het stoom geheel gecondenseerd wordt, maar niet wordt onderkoeld.

De belangrijkste eisen waaraan cyclohexaan, dat gebruikt wordt voor de nylon synthese, moet voldoen zijn: zuiverheid groter dan 99.9 massa% en maximaal 5 ppm benzeen.

De in het fabrieksvoorontwerp gebruikte fysische en thermodynamische gegevens van grondstoffen, produkten en hulpstoffen zijn vermeld in bijlage 1.

Bij berekeningen is aangenomen dat alle gassen zich gedragen als ideale mengsels van ideale gassen en is de drukafhankelijkheid van C_p , ΔH_v en ΔG_f buiten beschouwing gelaten.

In bijlage 2 zijn de chemiekaarten van de in het proces voorkomende stoffen opgenomen (lit.5). Hierop staan de belangrijkste gegevens over explosiegevaaren, brandbaarheid en giftigheid van de stoffen vermeld.

3 BESCHRIJVING VAN HET PROCES

De hydrogenatie van benzeen tot cyclohexaan wordt uitgevoerd in de gasfase, met platina op alumina als katalysator, in vier gepakt bed reactoren in serie (R5, R7, R9, R12).

De waterstof voedingsstroom wordt samengevoegd met de waterstof recyclestream. Deze stroom wordt verwarmd tot 188 °C met de produktstroom uit de vierde reactor (H3), op reactie-temperatuur (250 °C) gebracht met HD-stoom (H4) en vervolgens naar de eerste reactor geleid.

De benzeen voedingsstroom (1, 1 atm, 25 °C) wordt eerst op reactiedruk (P1) en -temperatuur (H2: g, 20 atm, 250 °C) gebracht en vervolgens gelijk verdeeld over de eerste drie reactoren. De overall waterstof/benzeen verhouding bedraagt 15/1.

In de eerste drie reactoren wordt de toegevoerde hoeveelheid benzeen voor ca 94 % omgezet. Hierdoor treedt in elke reactor een temperatuursstijging van ca 84 °C op. Na de eerste en de tweede reactor wordt het reactiemengsel gekoeld tot 250 °C (H6, H8) en na de derde tot 200 °C (H10). De koeling gebeurt door warmte uitwisseling met water. Het water wordt hierbij omgezet in MD-stoom.

De laatste reactor dient voor de volledige omzetting van benzeen. De ingangstemperatuur bedraagt 200 °C en de uitgangstemperatuur 208 °C. De hoeveelheid benzeen in de uitgaande stroom bedraagt dan nog ca 0.5 ppm. De drukval over de gehele reactiesectie (= reactoren + koelers) bedraagt 2 atm.

De produktstroom uit de vierde reactor wordt tot 30 °C gekoeld, door achtereenvolgens warmte uit te wisselen met de waterstofstroom naar de eerste reactor (H3) en koelwater (H13). Hierna wordt de stroom, waaruit het cyclohexaan gedeeltelijk gecondenseerd is, naar een gas/vloeistof-scheider (V14) geleid.

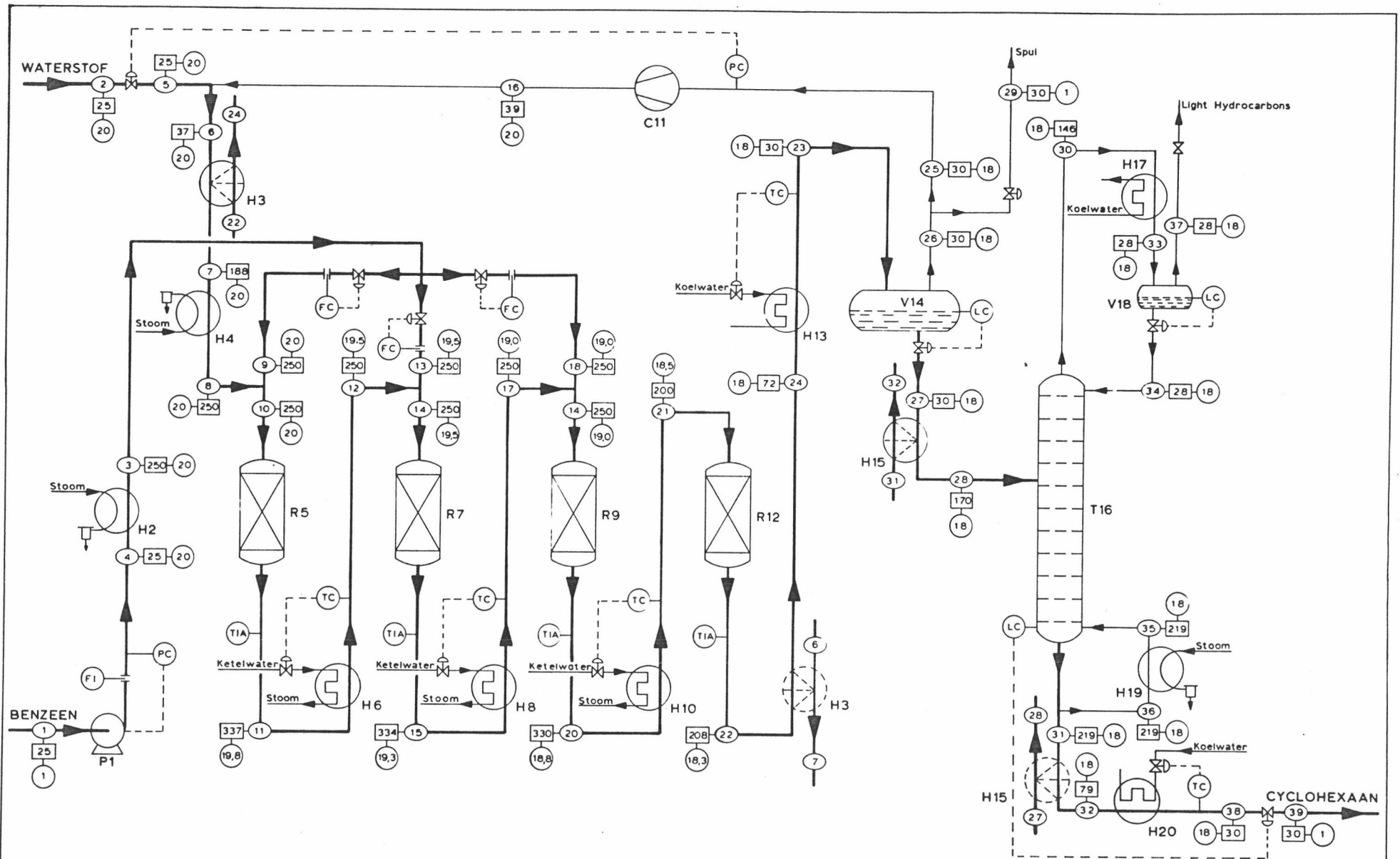
Van het gas uit de gas/vloeistof-scheider wordt 2 % gespuid om de opbouw van methaan en ethaan, aanwezig in de waterstof voeding, in het proces te voorkomen. De rest van het gas wordt na compressie tot 20 atm (C11) gerecirculeerd.

De vloeistof uit de gas/vloeistof-scheider wordt opgewarmd met de bodemstroom van de stabilizer tot 170 °C (H15) en naar de stabilizer (T16) geleid. In deze kolom worden de lichte componenten (waterstof, methaan, ethaan) die nog in het cyclohexaan zijn opgelost verwijderd.

Het topprodukt, dat bestaat uit de lichte componenten plus een kleine hoeveelheid cyclohexaan, wordt gespuid.

Het bodemprodukt is cyclohexaan met een zuiverheid van 99.99 massa%. Deze stroom verlaat na koelen en druk afdrukken het proces met een temperatuur van 30 °C en een druk van 1 atm.

Het proces kan worden opgestart door gedurende enige tijd waterstof door het systeem te leiden. Hiermee wordt het proces op druk gebracht en de katalysatorbedden op reactie-temperatuur. Vervolgens kan de toevoer van benzeen worden gestart.



P 1 VOEDINGPOMP
 H 2 BENZEEN VERDAMPERS
 H 3 VOORVERWARMER
 H 4 VERWARMER
 R 5 HYDROGENERINGSREAKTOR

H 6 KOELER/STOOMOPWEKKER
 R 7 HYDROGENERINGSREAKTOR
 H 8 KOELER/STOOMOPWEKKER
 R 9 HYDROGENERINGSREAKTOR
 H 10 KOELER/STOOMOPWEKKER

C 11 "RECYCLE-GAS"COMPRESSOR
 R 12 EIND REAKTOR
 H 13 KOELER
 V 14 GAS/VLOEISTOF-SCHIEDER
 H 15 VERWARMER

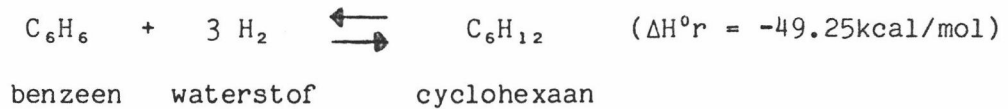
T 16 STABILIZER
 H 17 CONDENSOR
 V 18 GAS/VLOEISTOF-SCHIEDER
 H 19 REBOILER
 H 20 PRODUKTSTROOM KOELER

PROCESSHEMA VAN DE HYDROGENATIE VAN BENZEEN NAAR CYCLOHEXAAN
 J.A.van Dam
 H.Traflios
 Fabrieksvoorontwerp No: 2664
 Juni 1987

○ Stroomnr. □ Temp. in °C ● Abs. druk in atm.

4 PROCESCONDITIES

4.1 Thermodynamica



De hydrogenatie van benzeen tot cyclohexaan is een exotherme reactie. De evenwichtsconstante wordt gegeven door de formule (lit.6):

$$K_p = \exp \frac{-\Delta G_f}{R \cdot T}$$

waarin:

- K_p = evenwichtsconstante
- ΔG_f = vrije reactie enthalpie (J/mol)
- R = gasconstante = 8.3143 (J/mol/K)
- T = temperatuur (K)

In bijlage 1 is ΔG_f gegeven als functie van de temperatuur. Hiermee is K_p als functie van de temperatuur berekend. De resultaten zijn uitgezet in grafiek 1.

125?

Het evenwicht kan ook beschreven worden met de formule:

$$K_p = \frac{P_c}{P_b \cdot P_h^3} = \frac{K_c}{K_b \cdot K_h^3 \cdot P^3} = \frac{K_c}{K_b \cdot K_h^3 \cdot P^3} = \frac{K_c}{K_b \cdot K_h^3 \cdot P^3}$$

V = C · P

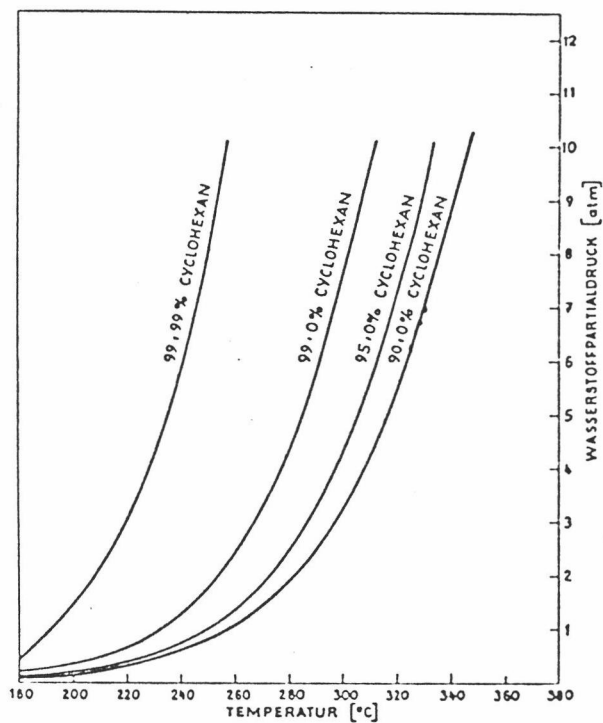
waarin:

- K_p = evenwichtsconstante
- P_c = partiële druk van cyclohexaan
- P_b = partiële druk van benzeen
- P_h = partiële druk van waterstof

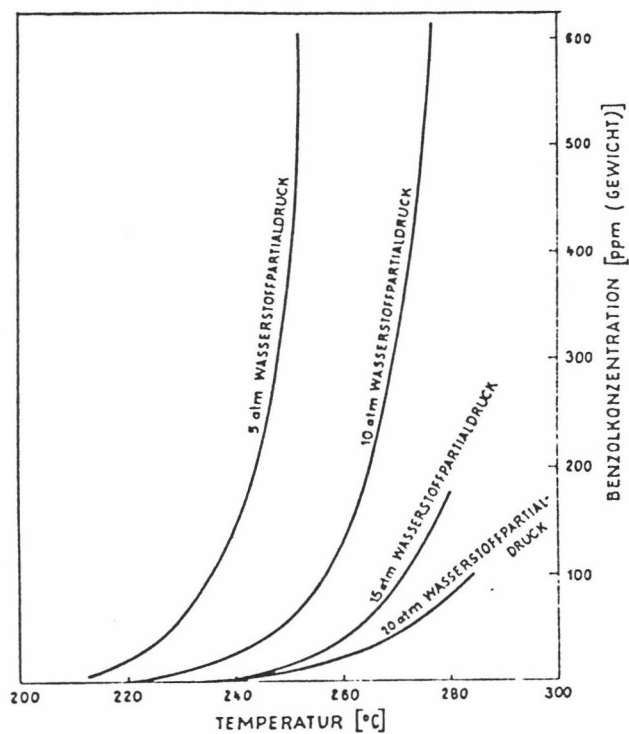
Uit bovenstaande formules kan worden afgeleid dat het evenwicht naar rechts verschuift bij lagere temperatuur, hogere druk en hogere waterstof/benzeen verhoudingen, zie figuur 2 en 3 (lit.7). De aanwezigheid van inert heeft een negatieve invloed op het evenwicht.

?
kan niet
zijn

in water, met
1 - 3/7 n_{tot}
0.4 3/4 n_{tot}
AB 1/2 n_{tot} → 17/4 n_{tot}
0.25 3/4



Figuur 2: Invloed van de waterstofpartiaaldruk op de omzetting van cyclohexaan



Figuur 3: Hoeveelheid benzeen dat in het evenwicht aanwezig is als functie van de waterstofpartiaaldruk

4.2 Keuze reactiefase

De hydrogenatie van benzeen tot cyclohexaan kan zowel in de vloeibare- als in de gasfase worden uitgevoerd. Wij hebben gekozen voor hydrogenatie in de gasfase. Enkele belangrijke voordelen van de gasfase hydrogenatie ten opzichte van vloeistoffase hydrogenatie zijn:

- Gasfase hydrogenering is veiliger, omdat de verblijftijd in de reactor veel korter is dan bij vloeistoffase hydrogenering. Hierdoor is het opgeslagen volume en de chemische energie in de reactor veel kleiner (lit.8). *Waarom? koolstof?*

- Bij vloeistoffase hydrogenering bestaat de kans dat er, door plaatselijk onvolledige menging, hot spots optreden in de reactor. Hot spots kunnen aanleiding geven tot ongewenste bijreacties zoals de isomerisatie van cyclohexaan tot methylcyclopentaan en kraken van cyclohexaan. De kans op hot spots bij gasfase hydrogenering is heel klein (lit.9) *min. kans op hot spots!*

- Gasfase hydrogenering wordt bij hogere temperaturen uitgevoerd dan vloeistoffase hydrogenering. Hierdoor is het mogelijk om de reactiewarmte af te voeren via stoomproductie.

Een nadeel van de gasfase hydrogenering ten opzichte van de vloeistoffase hydrogenering is: Gasfase hydrogenering wordt bij hogere temperaturen en lagere drukken uitgevoerd dan vloeistoffase hydrogenering, hierdoor is een grotere waterstof/benzeen verhouding nodig om volledige omzetting van benzeen te verkrijgen. Dit resulteert in grotere stromen door de reactoren en een grotere waterstof recyclestream. *kan dit proces voor andere maten?*

4.3 Keuze reactoren en reactie omstandigheden

Daar de kook- en smelttemperaturen van benzeen en cyclohexaan dicht bij elkaar liggen is de scheiding van deze stoffen moeilijk (vorming azeotroop, zie bijlage 1). De hydrogenering moet daarom zo volledig mogelijk worden uitgevoerd. De huidige processen produceren cyclohexaan waarin nog maximaal 5 ppm benzeen aanwezig is (lit.2).

De hydrogenatie van benzeen tot cyclohexaan is sterk exotherm ($\Delta H^{\circ}_r = -49.25$ kcal/mol). Bij toenemende temperatuur verschuift het thermodynamische evenwicht in de richting van benzeen (zie H4.1), het reactiemengsel moet dus gekoeld worden om volledige omzetting van benzeen te verkrijgen.

Ook om de vorming van ongewenste bijproducten te voorkomen mag de temperatuur niet te hoog oplopen. Bij temperaturen boven de 420 °C gaan de volgende reacties een rol spelen (lit.10):

- isomerisatie van cyclohexaan tot methylcyclopentaan
- kraken van cyclohexaan en benzeen.

Behalve door koeling wordt een volledige omzetting van benzeen ook verkregen door te werken bij verhoogde druk en waterstof/benzeen verhouding. Hogere drukken geven echter wel aanleiding tot hogere compressiekosten en duurdere apparatuur, terwijl hogere waterstof/benzeen verhoudingen leiden tot grotere stromen door het proces. Een voordeel van hogere waterstof/benzeen verhoudingen is dat de koolstof afzetting op de katalysator afneemt.

Door de industrie zijn verschillende processen ontworpen voor de hydrogenatie van benzeen. De processen verschillen vooral in de manier van temperatuurscontrole en warmte afvoer. Hiervoor worden bijvoorbeeld multi-bed reactoren, meerdere reactoren of reactoren met koelbuizen gebruikt. De koeling kan direct gebeuren door het terugvoeren van een deel van het geproduceerde cyclohexaan en/of toevoer van koude benzeen voeding tussen de bedden of reactoren. De koeling kan ook indirect gebeuren door warmte uitwisseling tussen de bedden of reactoren in een warmte wisselaar. De reactie omstandigheden waartussen de gasfase hydrogenatie meestal wordt uitgevoerd zijn: druk 20 - 30 atm, temperatuur 200 - 400 °C en waterstof/benzeen verhouding 10/1 - 20/1. In bijlage 3 zijn de flowschema's en enige gegevens van enkele bestaande processen vermeld.

Wij hebben gekozen voor vier reactoren in serie. Het waterstof wordt in de eerste reactor ingevoerd en het benzeen wordt gelijk verdeeld over de eerste drie reactoren. De ingangstemperatuur van de eerste drie reactoren is 250 °C en van de vierde reactor 200 °C. De druk is 20 atm en de overall waterstof/benzeen verhouding is 15/1. Na de eerste drie reactoren wordt het reactiemengsel gekoeld in een warmtewisselaar, waarbij MD-stoom wordt geproduceerd.

Onder deze omstandigheden wordt de toegevoerde hoeveelheid benzeen in de eerste drie reactoren voor ca 94 % omgezet. Hierbij vindt er per reactor een temperatuursstijging plaats van ca 84 °C.

beperkt - met

In de vierde reactor wordt het benzeen volledig omgezet bij gemiddeld 204 °C. In de uitgangsstroom is nu nog ca 0.5 ppm benzeen aanwezig.

De belangrijkste pluspunten van de gekozen opzet zijn:

- Er vindt volledige omzetting van het benzeen plaats bij deze reactie omstandigheden.
- Bij de hoge temperaturen van de eerste drie reactoren is de reactiesnelheid groot.
- De temperatuur van de eerste drie reactoren is hoog genoeg om MD-stoom op te wekken.
- Door het benzeen over de eerste drie reactoren te verdelen, kan de eindtemperatuur van de reactoren nooit te hoog oplopen, daar deze direct afhankelijk is van de toegevoerde hoeveelheid benzeen. Bij volledige omzetting van de toegevoerde hoeveelheid benzeen zal de uitgangstemperatuur van de reactoren ca 350 °C bedragen.

4.4 Katalysatoren en kinetiek

De hydrogenatie van benzeen tot cyclohexaan wordt altijd katalytisch uitgevoerd. De meest gebruikte katalysatoren zijn platina, nikkel en palladium. In het algemeen is de katalysator gebonden aan een drager bijvoorbeeld alumina of silica, nikkel wordt echter ook toegepast als Raney-nikkel. De gebruikte katalysatoren zijn allemaal zwavel gevoelig (lit.2).

Als katalysator voor ons proces, hebben wij platina op alumina gekozen. Alhoewel platina het duurste metaal is wordt deze katalysator toch het meest toegepast voor de hydrogenatie van benzeen, omdat platina de hoogste activiteit heeft en het minst zwavel gevoelig is. Veel gebruikt wordt een katalysator met 0.3 gew% platina, waarin de platinakristalietjes ca 10 Å groot zijn. De levensduur van zo'n katalysator is 4 - 6 jaar (lit.11).

Over de kinetiek van de gasfase hydrogenatie van benzeen tot cyclohexaan onder industriële omstandigheden is weinig bekend. Er zijn enige publikaties over de kinetiek van de gasfase hydrogenatie (lit.12,13,14), maar deze zijn gebaseerd op laboratorium experimenten bij lage druk en temperatuur. Deze gegevens zijn moeilijk extrapoleerbaar naar hoge temperatuur en druk, omdat dit gepaard gaat met verandering van de orde van de reactie. Bij lage druk en temperatuur is de reactie nulde orde in benzeen en eerste orde in waterstof. Bij hogere temperatuur en druk loopt de orde van de reactie voor waterstof op van 1 naar 3 en de orde van benzeen van 0 naar 0.5, zie bijlage 4.

In de industrie wordt vaak gewerkt met een bij reactie omstandigheden gemeten LHSV (= liquid hourly space velocity) van de katalysator. Dit getal geeft de hoeveelheid benzeen die per eenheid van tijd en per eenheid katalysator kan worden omgezet. Hiermee kan de benodigde hoeveelheid katalysator berekend worden.

Via de DSM hebben wij de LHSV, van de door ons gekozen katalysator, verkregen bij een gemiddelde bed temperatuur van 300 °C. Hiermee hebben wij de benodigde hoeveelheid katalysator berekend, zie H5.1.

*Is er dan
aanwicht?
Anderzooft de T.bercker
de mint in.*

4.5 Veiligheid

Het grootste veiligheidsrisico wordt in dit proces gevormd door de explosiviteit en grote brandbaarheid van de in het proces aanwezige componenten. De waarden voor de brandbaarheid en explosiegrenzen staan vermeld op de chemiekaarten in bijlage 2.

In het proces zelf wordt er niet met zuurstof gewerkt; de risico's ontstaan dan ook pas bij blootstelling aan de lucht via lekkages. Dit zal dus met de nodige veiligheidsmaatregelen voorkomen moeten worden.

Doordat de benzeenvoeding verdeeld wordt over de drie reactoren is het uit de hand lopen van een reactortemperatuur alleen mogelijk indien er een koeler uitvalt of de benzeen verdeling niet goed is. Hiertoe wordt na elke reactor de temperatuur gemeten, bij te hoge temperaturen kunnen dan maatregelen genomen worden.

Het benzeen is de meest giftige stof van de aanwezige stoffen. Het cyclohexaan veroorzaakt in tegenstelling tot het benzeen ook bij langere inademing geen beschadiging van het bloed, en is waarschijnlijk ook niet kankerverwekkend. Bij hoge concentraties werkt het cyclohexaan narcotiserend (lit.2).

De toxologische gegevens van de stoffen die in het proces voorkomen staan vermeld in de chemiekaarten.

Goals!

5 REACTORBEREKENINGEN

5.1 Hoeveelheid katalysator

In de eerste drie reactoren wordt 41 mol benzeen per seconde, voor 97 % omgezet, over een platina op alumina katalysator, bij een gemiddelde reactie-temperatuur van 290 °C en een gemiddelde druk van 19 atm. Onder deze omstandigheden is de LHSV gelijk aan 1.28 (1 vloeibaar benzeen/ 1 katalysator/ uur).

Met: $\rho_{l, \text{benzeen}} = 876.5$ (kg/m³)
 $\rho_{\text{kat}} \approx \rho_{\text{alumina}} = 3700$ (kg/m³) *het met om berek dens. $\pm \frac{1}{3}$, dus*

volgt, dat het benodigde katalysator volume gelijk is aan 3.5 m³ per reactor. Voor de eindconversie wordt een vierde even grote reactor toegepast. De totale hoeveelheid katalysator bedraagt dan 14 m³. *70 m³!*
 Stel de diameter van een bed is 1.5 m, dan wordt de hoogte 2 m.

5.2 Drukval over de reactoren

De drukval over een gepakte reactor kan worden bepaald met de relatie van Ergun (lit.15):

$$\Delta p = 1.7 \cdot \frac{(1 - \epsilon)}{\epsilon^3} \cdot (\rho_g \cdot U_g^2) \cdot \frac{H}{dr}$$

waarin:

ϵ = porositeit van het bed = 0.40 (m³/m³)
 ρ_g = soortelijke massa van het gas = 4.5 (kg/m³)
 U_g = de superficiele gasnelheid = 1.01 (m/s)
 H = de bedhoogte = 2 (m)
 dr = deeltjes diameter katalysator = 7 (mm)

Re_d > 100?

Voor ρ en U_g zijn de gemiddelde waarden over de vier reactoren genomen. Uit bovenstaande gegevens volgt, dat de drukval ca 0.2 atm per reactor bedraagt.

Stufe ξ, T

$$\rightarrow T = T_e + \dots$$

$\xi = x + \dots$
berechnen $wicht^0 = k$
 $c_p^0 b_i T$

$$\therefore \text{wärmeh. potenz} = \sum c_p^0 (T - T_i) \nu_m = Q$$

$$\therefore \text{conversion} = \frac{Q}{\Delta H^0_{\text{R}^0}} = x$$

$$|\xi - x| > 10^{-3} ?$$

$$\text{bestim } T_e = \frac{-\Delta G}{R \ln K}$$

$$T_e - T > 10^{-3}$$

5.3 Temperatuursstijging en evenwichtsconversie

De temperatuursstijging over de reactoren is te berekenen met de formule (lit.16):

$$\frac{d\xi}{dT} = \frac{\sum \phi_{m,i} \cdot C_{p,i}}{\phi_{m_0} \cdot -\Delta H_r}$$

waarin:

ξ	= conversie benzeen	
$\phi_{m,i}$	= molenstroom component i	(mol/s)
$\phi_{m_0,b}$	= ingaande molenstroom benzeen	(mol/s)
$C_{p,i}$	= soortelijke warmte component i	(J/mol K)
ΔH_r	= reactiewarmte	(J/mol)
T	= temperatuur	(K)

De $C_{p,i}$'s zijn een functie van de temperatuur en kunnen gegeven worden door de formule:

$$C_{p,i} = a + b \cdot T + c \cdot T^2$$

De waarden voor a, b en c voor de verschillende componenten zijn gegeven in bijlage 1.

De reactiewarmte is ook afhankelijk van de temperatuur. De gemiddelde waarde over de reactoren bedraagt 51.97 kcal/mol, zie bijlage 1.

De $\phi_{m,i}$'s zijn een functie van ξ en kunnen als volgt geschreven worden:

molenstroom benzeen	= $\phi_{m,b} = (1 - \xi) \cdot \phi_{m_0,b}$
molenstroom cyclohexaan	= $\phi_{m,c} = \xi \cdot \phi_{m_0,b} + \phi_{m_0,c}$
molenstroom waterstof	= $\phi_{m,h} = \phi_{m_0,h} - 3 \cdot \xi \cdot \phi_{m_0,b}$
molenstroom methaan	= $\phi_{m,m} = \phi_{m_0,m}$
molenstroom ethaan	= $\phi_{m,e} = \phi_{m_0,e}$
molenstroom n-hexaan	= $\phi_{m,n} = \phi_{m_0,n}$

De temperatuursstijging als functie van de conversie kan eenvoudig worden berekend met de methode van Runge - Kutta met behulp van een computer (lit.17). De invoergegevens zijn de ingaande molenstromen en de begin temperatuur van de reactor. Het gebruikte computer programma is opgenomen in bijlage 5.

Bij een bepaalde ξ en T kan bepaald worden of het evenwicht bereikt is met de formule:

$$K_p = \exp \left[\frac{-\Delta G_f}{R \cdot T} \right] = \frac{P_c}{P_b \cdot P_h^3}$$

*Waarom
zo wjz wilke
De reactiewarmte
niet?*

Bij een bepaalde T kan ΔG_f bepaald worden uit bijlage 1 en kan K_p berekend worden. K_p kan ook afgelezen worden uit grafiek 1. Met de bijbehorende ξ is de samenstelling van het reactiemengsel bekend en kunnen P_b , P_h en P_c berekend worden met:

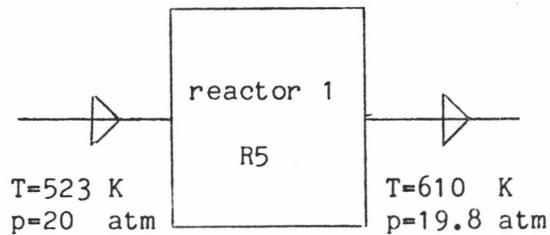
$$P_i = \frac{\phi_{m,i}}{\phi_{m,tot}} \cdot P_{tot}$$

De resultaten van bovenstaande rekenmethode staan in figuur 4.

Figuur 4: Resultaten van de berekening van de temperatuursstijging en evenwichtsconversie in de reactoren.

ingaaende molenstromen
(mol/s)

waterstof = 615
benzeen = 13.66
cyclohexaan = 13.49
methaan = 151.87
ethaan = 27.50
n-hexaan = 0.001

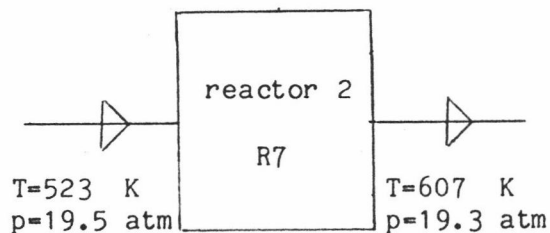


uitgaende molenstromen
(mol/s)

waterstof = 575.64
benzeen = 0.55
cyclohexaan = 26.61
methaan = 151.87
ethaan = 27.50
n-hexaan = 0.001

evenwichtsconversie = 96 %

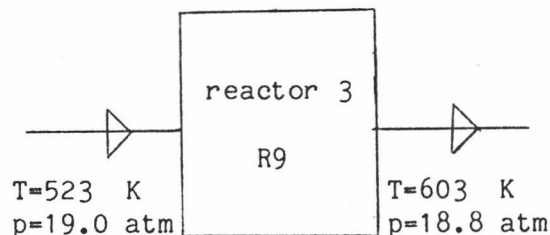
waterstof = 575.64
benzeen = 14.21
cyclohexaan = 26.62
methaan = 151.87
ethaan = 27.50
n-hexaan = 0.003



waterstof = 535.56
benzeen = 0.85
cyclohexaan = 39.98
methaan = 151.87
ethaan = 27.50
n-hexaan = 0.003

evenwichtsconversie = 94 %

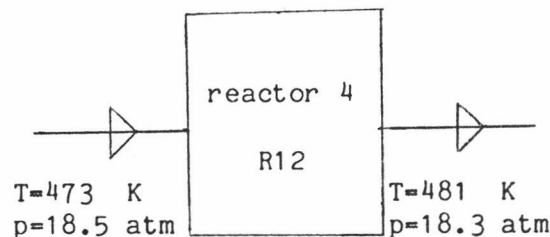
waterstof = 535.56
benzeen = 14.52
cyclohexaan = 39.99
methaan = 151.87
ethaan = 27.50
n-hexaan = 0.004



waterstof = 495.49
benzeen = 1.16
cyclohexaan = 53.34
methaan = 151.87
ethaan = 27.50
n-hexaan = 0.004

evenwichtsconversie = 92 %

waterstof = 495.49
benzeen = 1.16
cyclohexaan = 53.34
methaan = 151.87
ethaan = 27.50
n-hexaan = 0.004



waterstof = 492
benzeen = $2 \cdot 10^{-5}$
cyclohexaan = 54.50
methaan = 151.87
ethaan = 27.50
n-hexaan = 0.004

evenwichtsconversie = 99.998 %

6 DE WARMTEWISSELAARS

Alle gebruikte warmtewisselaars hebben een pijpdiameter van 25 2.5 mm, en steek 32 mm in driehoek.

Voor de berekeningen van de warmtewisselaars is gebruik gemaakt van het diktaat apparaten voor warmteoverdracht (lit.18).

Het benodigde warmtewisselend oppervlak van de warmtewisselaars is berekend met:

$$A = \frac{Q}{U_{tot} \cdot \Delta T_{ln} \cdot F}$$

waarin:

- A = warmtewisselend oppervlak (m²)
- Q = uit te wisselen warmtestroom (kJ/s)
- U_{tot} = totale warmte-uitwisselingscoëfficiënt (W/m²K)
- ΔT_{ln} = het logaritmische temperatuurverschil (K)
- F = correctiefactor

De overgedragen warmtestroom Q werd berekend met:

$$Q = \phi_m \cdot C_p \cdot \Delta T + \Delta H_v \cdot \phi_m + \sum \phi_{m,i} \int C_{p,i} dT$$

waarom hier niet Cp

waarin:

- C_p = de gemiddelde soortelijke warmte van de vloeistoffase (KJ/mol K)
- C_{p,i} = soortelijke warmte van de afzonderlijke componenten in de gasfase als functie van de temperatuur (kJ/mol K)
- φ_m = totale molenstroom (mol/s)
- φ_{m,i} = molenstroom van de afzonderlijke componenten in de gasfase (mol/s)
- ΔH_v = verdampingswarmte van de vloeistoffase (kJ/mol)

hoe om de 2 fase (vloeistof)?

De totale warmteoverdrachtscoëfficiënten zijn geschat met behulp van tabellen uit het diktaat apparaten voor warmteoverdracht.

Voor de stoomvormers (de reactorcoolers) en de benzeenverdamer werd een model opgezet. Voor de stoomvormers werd tevens de totale warmteoverdrachtscoëfficiënt van het verdampingsgedeelte meer nauwkeurig bepaald met een berekeningsmethode volgens Monstinki (lit.18).

Daar waar koelwater gebruikt werd, werd voor de ingaande stroom een temperatuur van 20 °C aangehouden. De uitgaande temperatuur van het koelwater is maximaal 40 °C in verband met milieu-eisen en ketelsteenvorming.

De benzeenverdamer (H2)

De benzeenstroom wordt bij een druk van 20 atm opgewarmd van 25 °C tot 220 °C, verdampt bij 220 °C, en oververhit van 220 °C tot 250 °C. Als verwarmend medium wordt HD-stoom gebruikt. De gebruikte fysische gegevens staan in bijlage 1.

Benodigde hoeveelheid warmte:

verwarmen: $Q = 1305$ (kJ/s)
 verdampen: $Q = 963$ (kJ/s)
 overhitten: $Q = 171$ (kJ/s)

$$\sum Q = 2439 \text{ (kJ/s)}$$

De hiervoor benodigde hoeveelheid stoom werd berekend met:

$$\phi_{m,st} = Q / (C_p \cdot \Delta T + \Delta H_v)$$

waarin:

$\phi_{m,st}$ = benodigde hoeveelheid stoom (mol/s)
 C_p = gemiddelde warmtecapaciteit van de oververhitte stoom (J/mol K)
 ΔT = temperatuursdaling van de oververhitte stoom naar condensatietemperatuur (K)
 ΔH_v = condensatiewarmte van HD-stoom (kJ/mol)

Dit levert:

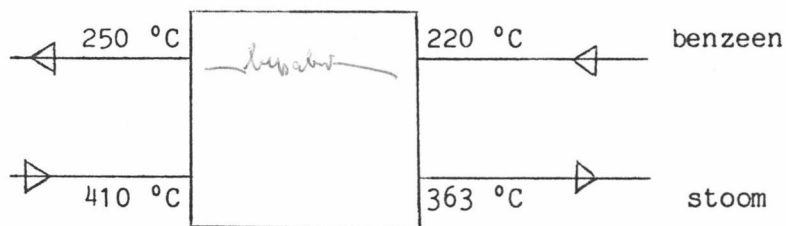
$$\phi_{m,st} = 60.2 \text{ mol/s (= 1.08 kg/s)}$$

Om tot een redelijke schatting van het benodigde warmtewisselend oppervlak te komen werd er uitgegaan van een model. Hiertoe werd de benzeenverdamer gesplitst in een aantal afzonderlijke gedeeltes waarvan steeds het benodigde warmtewisselend oppervlak werd berekend.

In het eerste gedeelte wordt het benzeen oververhit van 220 °C naar 250 °C:

$$Q = 171 \text{ kJ/s}$$

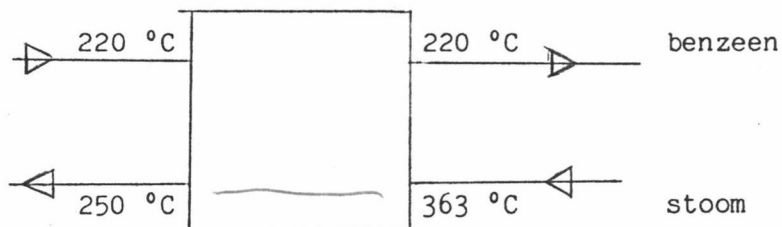
hieruit volgt een temperatuursdaling van 47 °C van het oververhitte stoom:



$$\begin{aligned} \Delta T_{ln} &= 151 \text{ °C} \\ U &= 125 \text{ W/m}^2\text{K} \\ F &\approx 1 \\ A &= 9 \text{ m}^2 \end{aligned}$$

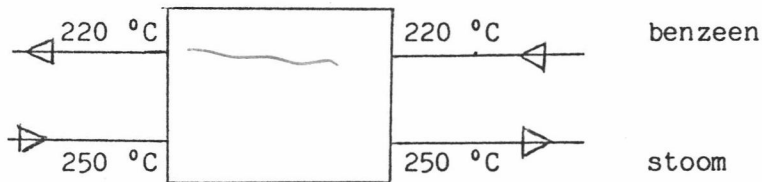
gas?

In het tweede gedeelte van de warmtewisselaar wordt het oververhitte stoom verder afgekoeld tot condensatietemperatuur terwijl het benzeen nu verdampt:



$$\begin{aligned} Q &= 410 \text{ kJ/s} \\ \Delta T_{ln} &= 72 \text{ °C} \\ U &= 300 \text{ W/m}^2\text{K} \\ A &= 19 \text{ m}^2 \end{aligned}$$

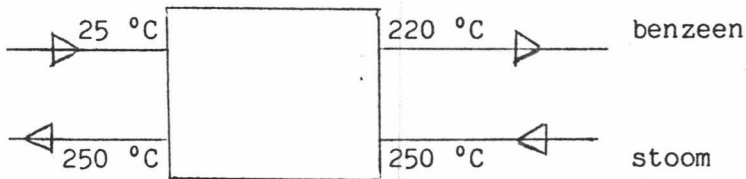
In het derde gedeelte van de warmtewisselaar condenseert ^{de} het stoom terwijl het benzeen verdampt:



$$\begin{aligned} Q &= 553 \text{ kJ/s} \\ \Delta T &= 30 \text{ °C} \\ U &= 900 \text{ W/m}^2\text{K} \\ A &= 22 \text{ m}^2 \end{aligned}$$

Waarom heb ik het over de k/opwarming?

In het vierde gedeelte van de warmtewisselaar vind de verwarming plaats van het benzeen van 25 °C naar 220 °C, terwijl het stoom verder condenseert:



$$\begin{aligned} Q &= 1305 \text{ kJ/s} \\ \Delta T_{\ln} &= 97 \text{ °C} \\ U &= 1100 \text{ W/m}^2\text{K} \\ A &= 12 \text{ m}^2 \end{aligned}$$

Het totale geschatte warmtewisselend oppervlak is nu:

$$\sum A = 61 \text{ m}^2$$

De stoomvormers (H6, H8, H10)

In de reactor koelers wordt MD-stoom opgewekt, waarbij het water op kooktemperatuur de warmtewisselaar binnen komt, verdampt wordt bij 180 °C, en oververhit wordt tot 220 °C.

Totale uitgewisselde warmtestroom in warmtewisselaar H6 :

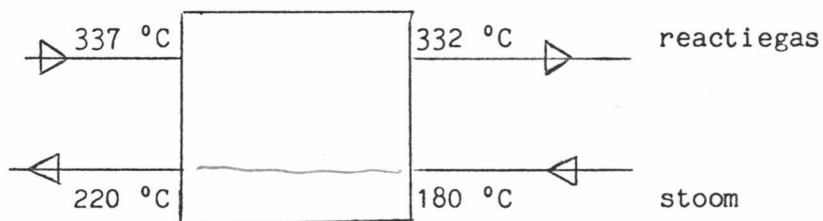
$$Q = 2836 \text{ kJ/s}$$

Hierbij wordt 75.0 mol/s stoom geproduceert (=1.35 kg/s).

Ook nu wordt er een model gebruikt om tot een redelijke schatting van het warmtewisselend oppervlak te komen, waarbij de warmtewisselaar opgesplitst wordt in twee delen:

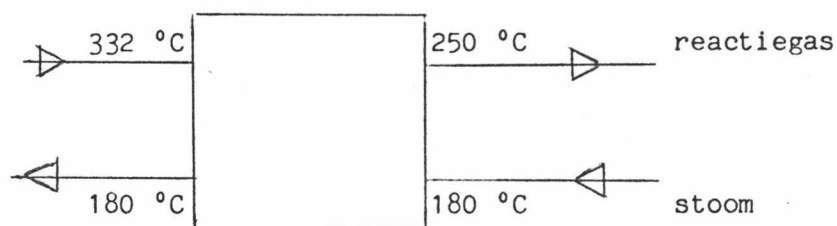
In het eerste gedeelte wordt het water verdampt bij 180 °C, en in het tweede gedeelte van de warmtewisselaar wordt het stoom oververhit tot 220 °C.

overhitten:



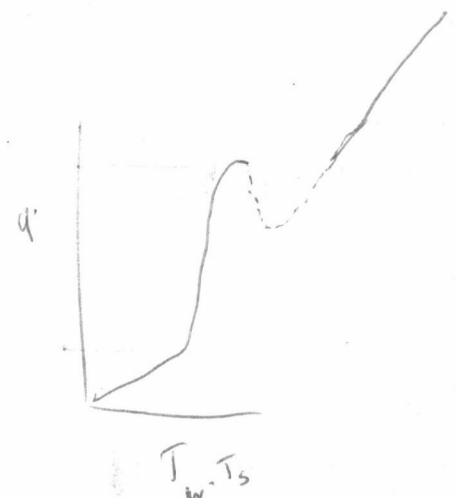
$$\begin{aligned} Q &= 129 \text{ kJ/s} \\ \Delta T_{\ln} &= 134 \text{ °C} \\ U &= 100 \text{ W/m}^2\text{K} \\ F &\approx 1 \\ A &= 9 \text{ m}^2 \end{aligned}$$

verdampen:



$$\begin{aligned} Q &= 2707 \text{ kJ/s} \\ \Delta T_{\ln} &= 105 \text{ °C} \end{aligned}$$

Welk regime?



Om tot een wat nauwkeuriger benadering van U_{tot} te komen werd een berekeningsmethode volgens lit.18 gevolgd.

Als eerste wordt de maximale warmteflux bij het koken van de vloeistof berekend (verg. van Kutateladze):

$$Q_{max} = 0.054 \cdot (\rho'')^{0.5} \cdot \Delta H_V \cdot [\sigma \cdot (\rho' - \rho'') \cdot g]^{0.4}$$

waarin:

- ρ' = soortelijke massa water (kg/m^3)
- ρ'' = soortelijke massa stoom bij 10 atm en 220 °C (kg/m^3)
- ΔH_V = verdampingswarmte water bij 10 atm (kJ/kg)
- σ = oppervlaktespanning water (N/m)
- g = zwaartekrachtsversnelling (m/s^2)

Hieruit volgt:

$$Q_{max} = 1015 \cdot 10^3 \text{ W/m}^2$$

berekening α_u (verg. van Monstinski):

$$\alpha_u = 3.755 \cdot 10^{-5} \cdot (P_{kr})^{0.69} \cdot (Q_{max})^{0.7} \cdot \left[1.8 \left(\frac{P}{P_{kr}} \right)^{0.17} + 4 \left(\frac{P}{P_{kr}} \right)^{1.2} + 10 \left(\frac{P}{P_{kr}} \right)^{10} \right]$$

waarin:

- α_u = uitwendige warmte-overdrachtscoëfficiënt
- P_{kr} = kritische druk water (Pa)
- P = stoomdruk (Pa)

hieruit volgt voor α_u :

$$\alpha_u = 86.6 \cdot 10^3 \text{ W/m}^2\text{k}$$

berekening totale warmteoverdrachtscoëfficiënt:

$$U_{tot} = \left[\frac{du}{di \cdot \alpha_i} + \frac{1}{\alpha_u} + R_i + R_u \right]^{-1}$$

waarin:

- α_i = inwendige warmte-overdrachtscoëfficiënt ($\text{W/m}^2\text{K}$)
- du = uitwendige diameter buis (m)
- di = inwendige diameter buis (m)
- R_u = uitwendige vuilweerstand ($\text{m}^2\text{K/W}$)
- R_i = inwendige vuilweerstand ($\text{m}^2\text{K/W}$)

Handwritten notes:
 hefflus is $250 \times 10^3 = 25 \text{ kW}$ (p. 12.6)
 dus $2 \text{ g} = 2 \frac{1}{2} \% \text{ van } Q_{max}$
 lever een bon knik
 opgekleed

Handwritten note:
 knik

bepalend →
schattingen α_i, R_i, R_u : (lit.18)

$$\begin{aligned}\alpha_i &= 300 \text{ W/m}^2\text{K} \\ R_i &= 0.0001 \text{ m}^2\text{K/W} \\ R_u &= 0.000176 \text{ m}^2\text{K/W}\end{aligned}$$

Dit levert:

$$U_{\text{tot}} = 250 \text{ W/m}^2\text{K}$$

en:

$$A(\text{verdamping}) = 103 \text{ m}^2$$

Dus:

$$A(\text{tot}) = 112 \text{ m}^2$$

De andere reactorcoolers (R_8, R_{10}) werden ook op deze manier berekend.

de resultaten van deze coolers en van de andere warmtewisselaars welke gebruikt worden in het proces zijn vermeld in de apparatenlijsten.

In de apparatenlijsten staan tevens de geschatte totale warmteoverdrachtscoëfficiënten van deze warmtewisselaars vermeldt.

7 DE GAS/VLOEISTOF-SCHEIDER

Bij de evenwichtsberekeningen van de separator is er van ideale gassen en vloeistoffen uitgegaan. Voor de berekening van het gas/vloeistof-evenwicht wordt er uitgegaan van de verdelingscoëfficiënt K_i van de verschillende componenten:

$$K_i = \frac{Y_i}{X_i}$$

waarin:

Y_i = fractie van component i in de gasfase (mol/mol)

X_i = fractie van component i in de vloeistoffase (mol/mol)

De verdelingscoëfficiënten van de verschillende componenten bij 30 °C en 18 atm (lit.19):

$K(\text{waterstof}) = 3000$

$K(\text{methaan}) = 9.7$

$K(\text{ethaan}) = 2.1$

$K(\text{cyclohexaan}) = 0.021$

Er geldt nu voor de verschillende componenten, in de separator, na instelling van het gas/vloeistofevenwicht bij 18 atm. en 30 °C (lit.20):

$$X_i = \frac{Z_i}{L + K_i \cdot (1-L)}$$

waarin:

L = fractie vloeistof van F , in de separator (mol/mol)

Z_i = fractie van component i in de voedingsstroom F (mol/mol)

Er wordt nu iteratieproces uitgevoerd waarbij L gevarieert wordt, net zolang totdat geldt:

$$\sum X_i = 1$$

Ook de voeding F werd echter via een iteratieproces bepaald waarbij F werd berekend uitgaande van een spui van 2% en een overall waterstof/benzeen-verhouding van 15:1 (F in mol/s). Met deze berekende F werd volgens bovenstaande methode de uitgaande stromen van de separator met hun componenten berekend waaruit weer een F volgde. Dit werd zo doorgegaan totdat F constant bleef.

De uitgebreide resultaten van deze berekeningsmethode zijn gegeven in figuur 4.

De G/V-scheider werd gedimensioneerd met de methode van Evans (lit.21). Voor een goede gas/vloeistof scheiding is het nodig dat enerzijds de gasbelletjes die met de vloeistof meegesleurd worden naar de gasfase kunnen opstijgen en dat anderzijds de vloeistofdruppeltjes de kans krijgen om naar de vloeistof te zakken.

De voeding naar de G/V-scheider is:

$$\phi m(\text{tot}) = 492 \text{ mol/s (H}_2\text{)} + 152 \text{ mol/s (CH}_4\text{)} + 28 \text{ mol/s (C}_2\text{H}_6\text{)} + 55 \text{ mol/s (cyclohexaan)}$$

waarvan er vloeibaar uitgaat:

$$\phi m(1) = 43 \text{ mol/s}$$

en gasvormig:

$$\phi m(g) = 683 \text{ mol/s}$$

De (gemiddelde) molekuulmassa's zijn:

$$M(g) = 7.8 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$$

$$M(1) = 84 \cdot 10^{-3} \text{ kg/mol}$$

De volgende stromen verlaten aldus de G/V-scheider (18 atm, 30 C):

$$\phi m(1) = 4.3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s} = 0.154 \text{ cuft/s}$$

$$\phi m(g) = 0.95 \text{ m}^3/\text{s} = 34.2 \text{ cuft/s}$$

Als uitgangspunten bij de methode van Evans zijn genomen:

- gemiddelde verblijftijd van de vloeistof in de scheider = 5 min.
- L/D = 4
- minimale gashoogte = 12 inch
- minimale vloeistofhoogte = 6 inch

Met de in figuur 6 en 7 opgenomen nomogrammen wordt het vat nu gedimensioneerd:

$$\begin{aligned} L &= 12 \text{ ft } (= 3.66 \text{ m}) \\ D &= 3 \text{ ft } (= 0.92 \text{ m}) \end{aligned}$$

waarbij de vloeistof 55% van de totale ruimte inneemt.

Rest nog te controleren of de vloeistofdruppeltjes uit de gasfase zakken, aangenomen wordt dat bij een verblijftijd van 5 min. de gasbelletjes tijd genoeg hebben om uit de vloeistoffase te ontsnappen.

Om de meesleuring van de vloeistofdruppeltjes in de gasfase te controleren introduceert Evans een "performance term" Rhd, welke gedefinieerd is als de verhouding tussen de zaksnelheid en een basissnelheid:

$$Rhd = \frac{Vload}{0.178 \cdot D^2} \cdot \frac{a}{Fa \cdot L}$$

waarin:

$$\begin{aligned} a &= \text{hoogte gasruimte } (= 1.35 \text{ ft}) \\ Fa &= \text{fractie gasruimte } (= 0.45) \\ D &= \text{binnendiameter van het vat (ft)} \\ L &= \text{lengte van het vat (ft)} \end{aligned}$$

en:

$$Vload = cfs, v (\rho_g / (\rho_l - \rho_g))^{0.5} \text{ (cuft/s)}$$

waarin:

$$\begin{aligned} \rho_g &= \text{soortelijke massa gas } (= 1.4 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3) \\ \rho_l &= \text{soortelijke massa vloeistof } (= 782 \text{ kg/m}^3) \\ cfs, v &= \text{gasstroom (cuft/s)} \end{aligned}$$

Hieruit volgt:

$$Vload = 2.9 \text{ cuft/s}$$

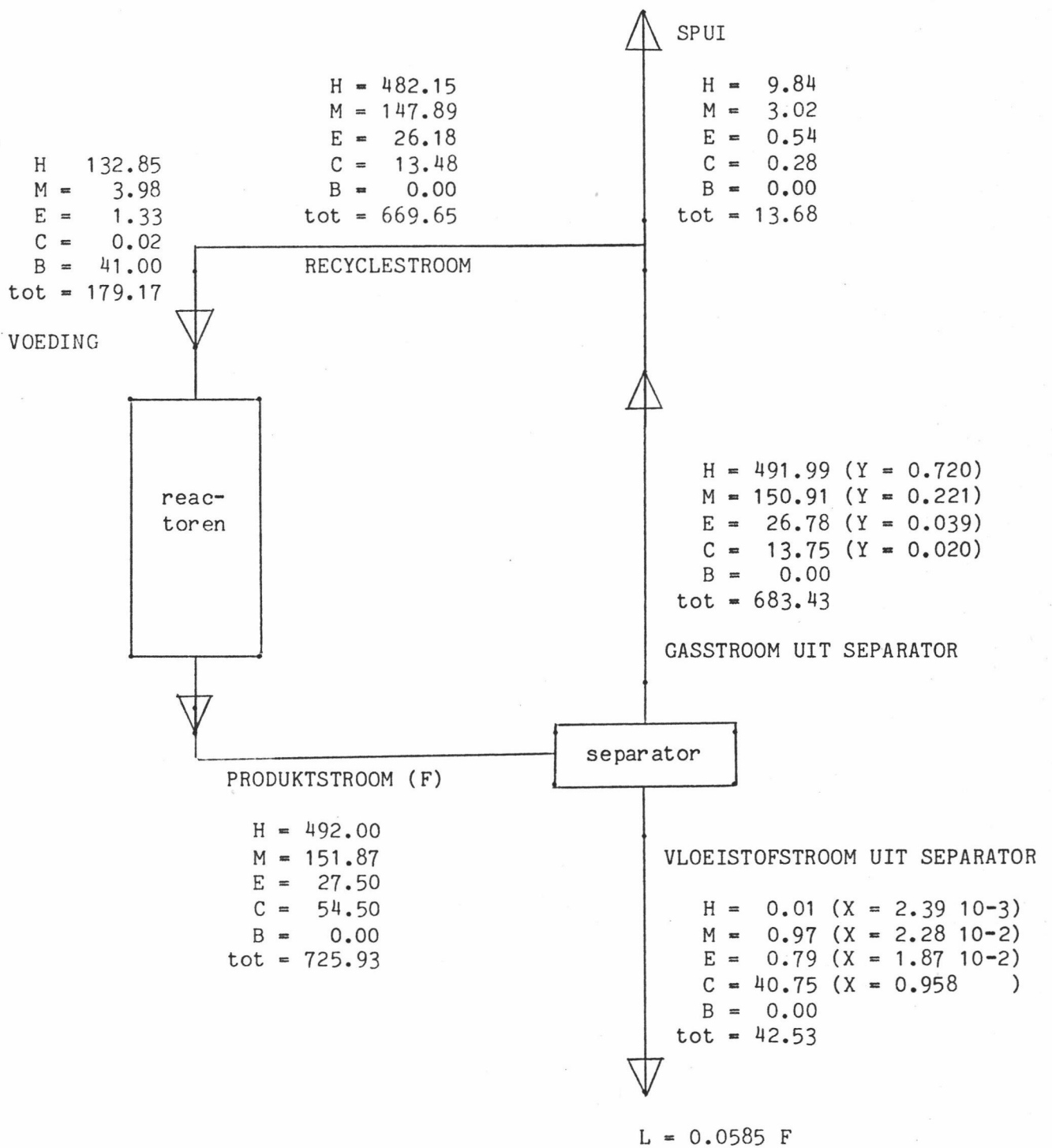
en:

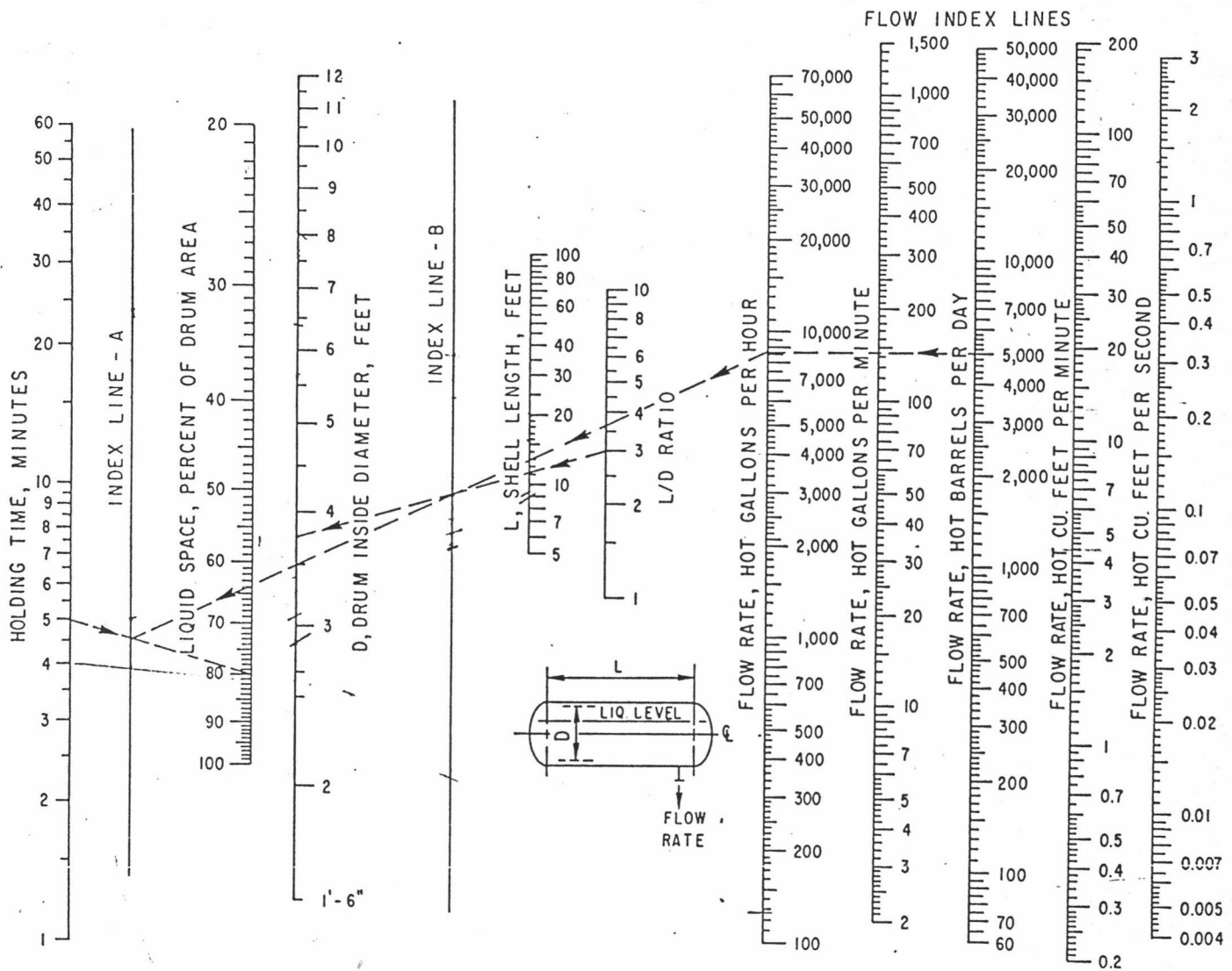
$$Rhd = 0.39$$

Uit het in figuur 8 opgenomen nomogram blijkt nu dat de gegeven afmetingen voldoen.

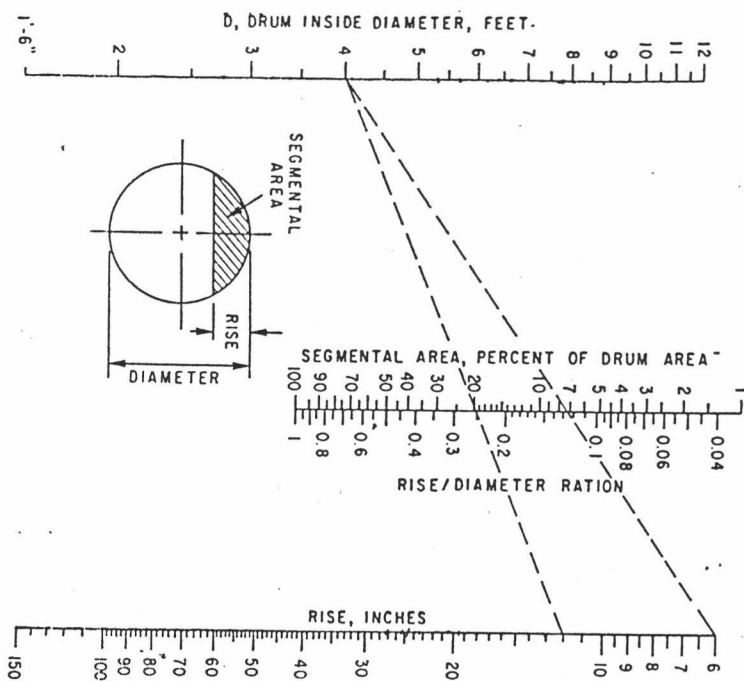
Figuur 5 : Resultaten separatorberekeningen

H = waterstofstroom (mol/s) C = cyclohexaanstroom (mol/s)
 M = methaanstroom (mol/s) B = benzeenstroom (mol/s)
 E = ethaanstroom (mol/s) tot = totale stroom (mol/s)

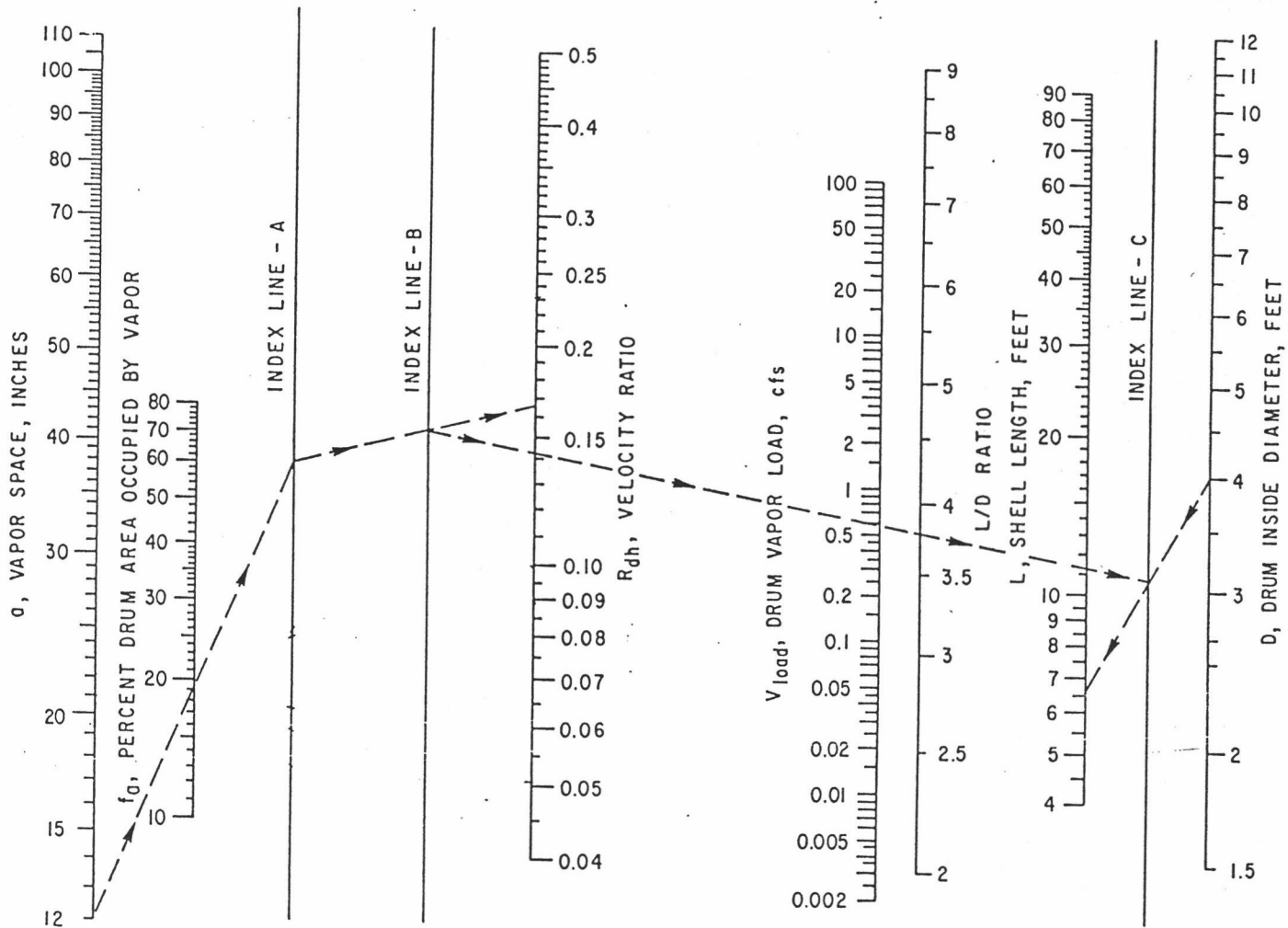




Figuur 6: nomogram om de lengte en de diameter van een G/L scheider te bepalen.



Figuur 7: nomogram om de hoogte van de gasruimte te vinden.



Figuur 8: nomogram ter controle van de dimensies i.v.m. de meeleuring van de vloeistofdruppeltjes met gasfase.

8 DE STABILIZER

In de stabilizer wordt het methaan, ethaan en het waterstof dat nog in het cyclohexaan is opgelost, verwijderd door middel van een destillatie. Daar het met de hand berekenen van de kolom teveel problemen opleverde (lit.28), werd de kolom gesimuleerd m.b.v. PROCESS.

Variabelen ter optimalisatie van de stabilizer waren:

Samenstelling van de topstroom
Temperatuur van de voedingsstroom
Invoertrap van de voedingsstroom
Aantal trappen van de kolom
Refluxstroom

Hierbij werd rekening gehouden met de volgende factoren:

- Om de energiekosten van de reboiler te drukken wordt de voedingsstroom zoveel mogelijk opgewarmd met de bodemstroom van de kolom (cyclohexaan).
- De topcondensor wordt gekoeld met gewoon koelwater, wat inhoudt dat de temperatuur van de topstroom niet verder kan dalen dan zo'n 30 °C, koelen tot lagere temperaturen is mogelijk maar brengt extra kosten met zich mee.

Dit alles resulteerde in een kolom met 25 trappen en een voeding met een temperatuur van 170 °C welke op schotel 10 wordt ingevoerd. De reflux is 3 % ten opzichte van de voedingsstroom.

Hierbij waren de volgende samenstellingen (mol%) van de bodem- en topstroom haalbaar:

Bodemstroom : 99.99 % cyclohexaan
Topstroom : 1.13 % cyclohexaan (= 0.05 % van de voedingsstroom)

De uitvoer van het PROCESS programma is opgenomen in bijlage 6

Voor de dimensionering van de stabilizer werd gebruik gemaakt van het dictaat van Zuiderweg (lit.15). De kolom is voorzien van zeefschotels met gaatjes van 5 mm in driehoeks-patroon. Het rendement van de schotels bedraagt 80 %. De belastingsfactor is 80 % van de maximale belasting. De resultaten staan in tabel 1.

Tabel 1: resultaten van de dimensionering van de stabilizer

			top sectie	bodem sectie
druk	p	(atm)	18	18
theoretisch aantal schotels	Nth		9	16
gemiddelde molenstroom gas	V	(mol/s)	3.79	22.11
gemiddelde molaire massa gas	Mv	(g/mol)	53.01	75.87
gemiddelde dichtheid gas	ρv	(kg/m ³)	26.04	34.17
gemiddelde molenstroom vloeistof	L	(mol/s)	2.00	62.84
gemiddelde molaire massa vloeistof	Ml	(g/mol)	80.14	83.38
gemiddelde dichtheid vloeistof	ρl	(kg/m ³)	741.27	771.19
schotelafstand	Hs	(m)	0.5	0.5
hoogte overlooprand	Hw	(mm)	50	50
lengte overlooprand per m ² opp	b	(m/m ²)	0.5	0.5
flowparameter	ϕ		0.15	0.66
maximale belastingsfactor	λ_{max}	(m/s)	0.077	0.058
belastingsfactor	λ	(m/s)	0.062	0.046
superficiële gassnelheid	Ug	(m/s)	0.325	0.214
superficiële vloeistofsnelheid	Ul	(m/s)	0.010	0.030
diameter kolom	D	(m)	0.20	0.55
schotel rendement	E _o		0.8	0.8
lengte kolom	L	(m)	5.0	10.0

Handwritten note: $N_{th} = 288$ $\frac{20 \times 4 \times 10^3}{100}$

9 DE POMP EN COMPRESSOR

Het vermogen voor de pomp(P1) en de compressor(C11) is berekend met de formule (lit.22):

$$P = \frac{\phi v \cdot (p_2 - p_1)}{\eta_p \cdot \eta \cdot 1000}$$

waarin:

P	= motorvermogen	(kW)
ϕv	= debiet	(m ³ /s)
η_p	= pomprendement	
η	= motorrendement	
$(p_2 - p_1)$	= drukverschil over pomp/compressor	(Pa)

Op basis van gegevens uit het polytechnisch zakboekje (lit.23) zijn de volgende rendementen gekozen: $\eta_p = 0.6$ en $\eta = 0.9$.

Het vermogen dat de pomp aan de vloeistof afstaat is dermate klein dat de invloed op de temperatuur van de vloeistof te verwaarlozen is. De temperatuursstijging bij de compressie van het gas is te berekenen met de formule (lit.24):

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}}$$

waarin:

T1, p1	= ingangstemperatuur en -druk
T2, p2	= uitgangstemperatuur en -druk
k	= polytropische exponent (≈ 1.4)

De resultaten van de berekeningen staan vermeld in de apparatenlijsten, bijlage 8

10 MASSA- EN ENTHALPIEBALANS

De massabalans is van voor naar achter per stap uitgerekend. Voor de enthalpiebalans is voor het nulpunt gekozen; de enthalpie van alle stoffen, bij 25 °C en 1 atm, in de gasvorm. Voor de berekening van de enthalpie-inhoud zijn de volgende formules gebruikt:

$$\text{voor gassen} \quad : Q = \phi_{m,g} \cdot C_{p,g} dT$$

$$\text{voor vloeistoffen} : Q = \phi_{m,l} \cdot (\Delta H_v + C_{p,l} \cdot (T - 25))$$

waarin:

Q	= enthalpie-inhoud	(kJ/mol)
$\phi_{m,g}$	= molenstroom van het gas	(mol/s)
$\phi_{m,l}$	= molenstroom van de vloeistof	(mol/s)
$C_{p,g}$	= soortelijke warmte van het gas als functie van de temperatuur	(J/mol/K)
$C_{p,l}$	= gemiddelde soortelijke warmte van de vloeistof	(J/mol/K)
ΔH_v	= condensatie warmte	(J/mol)
T	= temperatuur	(K)

In bijlage 1 zijn de gebruikte waarden van ΔH_v , $C_{p,g}$ en $C_{p,l}$ vermeld. De resultaten van de berekeningen staan vermeld in bijlage 7.

11 KOSTENBESCHOUWING

De kostenbeschouwing is gedaan aan de hand van het collegedictaat Chemische Fabriek deel 2 (lit.25). Met de modellen voor de investeringskosten, loonkosten, afschrijvingen enz. die in dit dictaat staan, is een schatting gemaakt van de produktiekosten en de rentabiliteit van het proces.

11.1 Investeringskosten

De investeringskosten zijn geschat met de methode van Wilson:

$$I_b = f \cdot N \cdot (AUC) \cdot F_p \cdot F_t \cdot F_m$$

waarin:

I_b = investering in de proceseenheden

64 % = 64 % van de totale investeringen

f = factor afhankelijk van het soort proces en de hoogte van AUC

N = aantal apparaten uitgezonderd pompen

AUC = Average Unit Cost, de gemiddelde investeringskosten per apparaat

F_p = drukcorrectiefactor

F_t = temperatuurcorrectiefactor

F_m = materiaalcorrectiefactor

Het aantal apparaten beraagt 19 en de gemiddelde doorzet is 159 kton/jaar. Met behulp van figuur 9 - 12 volgt hieruit: $f = 1.8$; $F_p = 1.05$; $F_t = 1.07$; $F_m = 1.5$ en $AUC = 68000$ pond.

Figuur 9 waarmee de AUC wordt bepaald, is afkomstig uit 1971. Uit gegevens van het gebruikte dictaat, blijken de kosten in de periode tussen 1971 en nu met een factor 2.9 te zijn toegenomen. De AUC zal nu dus 197000 pond bedragen.

Invullen van deze gegevens in bovenstaande vergelijking levert $I_b = 11.4$ Mpond. De investeringen in de proceseenheden begraagt 64 % van de totale investeringen, dus $I_{tot} = 17.7$ Mpond.

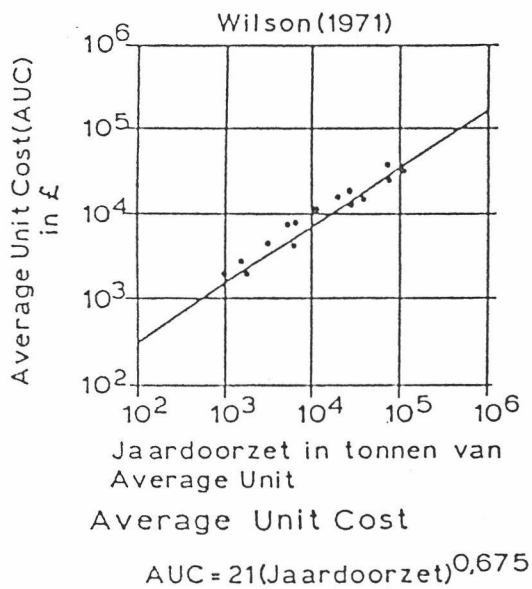
Indien het bovenstaande bedrag omgerekend moet worden naar guldens of dollars, moet naast de wisselkoers ook rekening gehouden worden met de lokatiefactor. Vermenigvuldigen met de wisselkoers en deze factor, levert dezelfde koopkracht in twee verschillende landen. Koersveranderingen hebben een grote invloed op de lokatiefactor. wij hebben aangenomen dat bij het omrekenen van dollars naar guldens de lokatiefactor 1 is en de wisselkoers 2.06. Bij het omrekenen van ponden naar guldens wordt aangenomen dat de lokatiefactor 1.1 is en de wisselkoers 3.36.

Hieruit volgt:

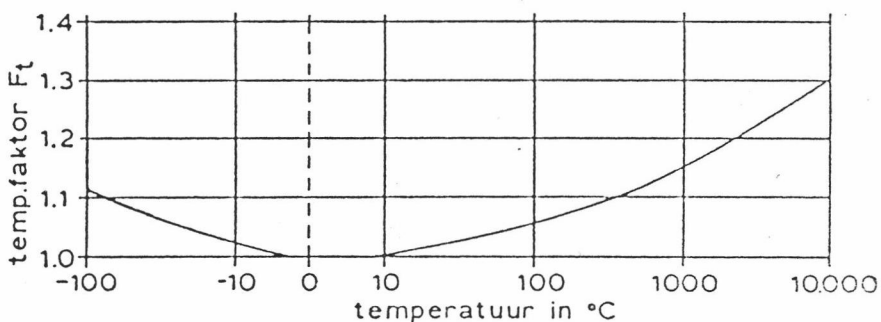
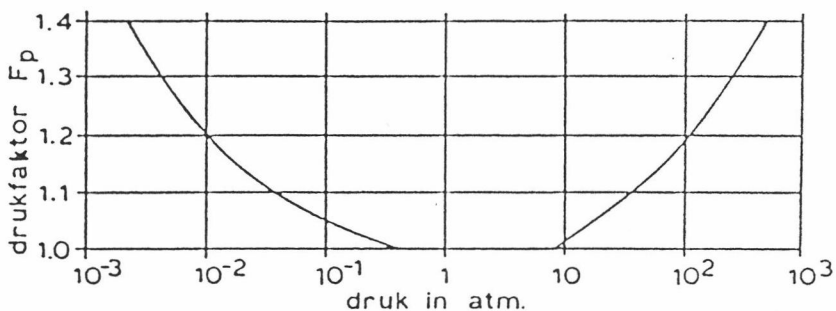
$$I_{tot} = 17.7 \text{ Mpond}$$

$$I_{tot} = 65.4 \text{ Mgulden}$$

$$I_{tot} = 31.8 \text{ Mdollar}$$

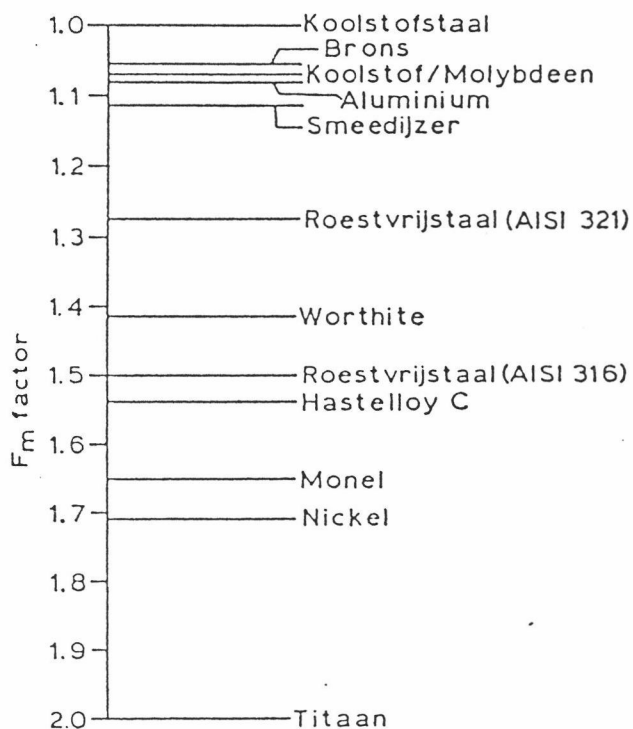


Figuur 9



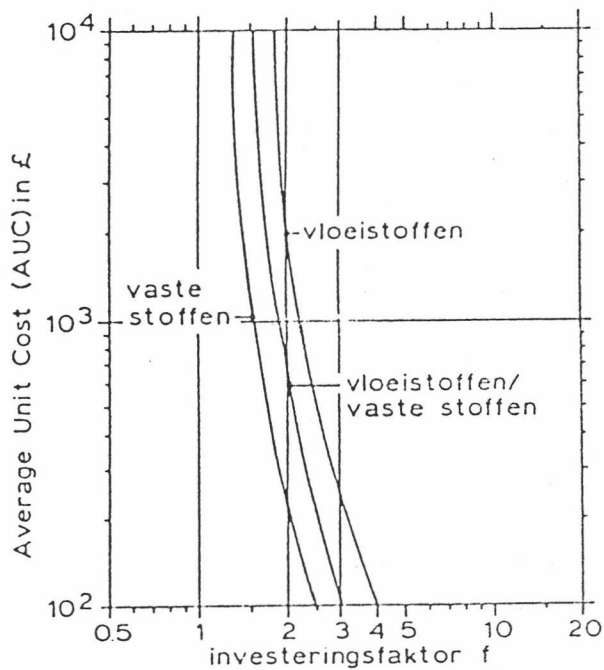
Methode van Wilson: temperatuur- en drukfactoren

figuur 10



Konstruktie-materiaalfactor voor de methode van Wilson

Figuur 11



Methode van Wilson: Investeringsfactor (Lang-factor)

Figuur 12

11.2 Loonkosten

Voor het schatten van de loonkosten is gebruik gemaakt van de Wessel relatie. Deze relatie legt een verband tussen het aantal mensen en de capaciteit, het aantal stappen en het al dan niet continue zijn van het proces. De relatie wordt weergegeven door de formule:

$$\frac{\text{manuren}}{\text{ton produkt}} = k \cdot \frac{\text{aantal stappen}}{(\text{capaciteit/dag})^{0.76}}$$

Met:

$$\begin{aligned} k &= 1.6 \\ \text{aantal stappen} &= 5 \\ \text{capaciteit/dag} &= 296.2 \quad (\text{ton/dag}) \end{aligned}$$

levert dit 31.4 manuren per dag. Met een achturige werkdag zijn dan 4 werknemers nodig. Dit aantal moet voor een continu ploegendienst met 1.5 vermenigvuldigt worden. Een zekere reserve is namelijk nodig om afwezigheid door ziekte en vakantie te kunnen opvangen. Het aantal werknemers wordt dan 6.

In Nederland geldt een gemiddelde van 5.4 mensen per functieplaats. Met 350000 gulden/jaar per functieplaats op volcontinu basis, levert dit 390000 gulden/jaar aan loonkosten.

11.3 Onderhoudskosten

De onderhoudskosten worden geschat op 4% van de totale investeringen. De onderhoudskosten bedragen dus 2.6 Mgulden/jaar.

11.4 Kosten van grond- en hulpstoffen

De prijs van benzeen is afkomstig uit de ECN (lit.26), van stoom, electriciteit en koelwater uit de handleiding FVO (lit.27) en van waterstof uit het dictaat De Chemische Fabriek. Voor de prijs van cyclohexaan en de katalysator is geïnformeerd bij de DSM.

	stroom/jaar		prijs		kosten/jaar (fl)
Benzeen	9.4 10 ⁴ (ton)	665	(fl/ton)	6.3	10 ⁷
Waterstof	1.1 10 ⁴ (ton)	2220	(fl/ton)	2.4	10 ⁷
HD-stoom	6.5 10 ⁴ (ton)	30	(fl/ton)	2.0	10 ⁶
Koelwater	1.0 10 ⁶ (ton)	0.05	(fl/ton)	5.0	10 ⁴
Ketelwater	1.4 10 ⁵ (ton)	0.50	(fl/ton)	7.0	10 ⁴
Katalysator	1.3 10 ¹ (ton)	20000	(fl/ton)	2.6	10 ⁵
Elektische energie	2.8 10 ⁶ (kWh)	0.12	(fl/kWh)	3.4	10 ⁵
				totaal	8.97 10 ⁷

Wax met eenheid? waarom niet alleen DSM?

zelfde eenheid!

11.5 Opbrengsten van het proces

	stroom/jaar	prijs	<i>afgevoerd</i> kosten/jaar (fl)
Cyclohexaan	1.0 10 ⁵ (ton)	1200 (fl/ton)	1.2 10 ⁸
MD-stoom	1.4 10 ⁵ (ton)	22.70 (fl/ton)	3.2 10 ⁶
		totaal	1.23 10 ⁸

11.6 Afschrijvingen

De afschrijving vindt plaats volgens de "sum of the year digits"-methode over 10 jaar, de rest waarde is nul. Met deze methode is de afschrijving in het begin hoger dan aan het eind. Hierdoor zal de winst in het begin lager zijn. De afschrijving vindt plaats over de totale investering behalve het werkkapitaal. Het werkkapitaal bedraagt 6 % van de totale investering. De afschrijving voor elk jaar kan berekend worden met de formule:

$$rd = \frac{2 \cdot (n - d + 1) \cdot (a - s)}{n \cdot (n + 1)}$$

waarin:

- s = restwaarde = 0
- a = totaal af te schrijven bedrag = 61.5 Mgulden
- rd = afschrijving in het jaar d
- n = looptijd = 10 jaar
- d = het jaar van afschrijving

De resultaten staan in tabel 2

11.7 Balans

De bruto cash flow wordt gelijk gesteld aan het verschil tussen opbrengsten en jaarlijkse kosten. Door hiervan de afschrijving af te trekken kan de bruto winst berekend worden. De helft hiervan vloeit naar de belastingen en de andere helft is netto winst.

	Mgulden/jaar
opbrengsten	123
kosten:	
- loonkosten	0.39
- onderhoudskosten	2.6
- kosten van grond- en hulpstoffen	89.7
bruto cash flow	30.31
afschrijving(eerste jaar)	11.2
bruto winst	19.11
belasting	9.56
netto winst	9.55

alleen bedrijfswinst
Kosten model 20 loon
andere kosten = 6% winst

De resultaten van de berekening van de afschrijving en de netto winst over de eerste 10 jaar staan in onderstaande tabel

Tabel 2: Afshrijving per jaar volgens de "sum of the year digits"-methode, de restwaarde en netto winst van het proces

jaar	afschrijving (Mgulden)	restwaarde (Mgulden)	netto winst (Mgulden)
0		61.5	
1	11.2	50.3	9.55
2	10.1	40.2	10.10
3	8.9	31.3	10.70
4	7.8	23.5	11.25
5	6.7	16.8	11.80
6	5.6	11.2	12.35
7	4.5	6.7	12.90
8	3.4	3.3	13.45
9	2.2	1.1	14.05
10	1.1	0	14.60

11.8 Pay Out Time

De Pay Out Time (POT) is het minimale aantal jaren dat nodig is om de oorspronkelijke investering, behalve het werkkapitaal terug te verdienen. Met kosten voor verzekeringen, rente, enz wordt geen rekening gehouden. De POT kan dan berekend worden met de formule:

$$\sum_{1}^J E_0 = I_f$$

waarin:

$$\begin{aligned} J &= \text{POT} \\ I_f &= \text{investering zonder werkkapitaal} = 61.5 \text{ Mgulden} \\ E_H &= \text{exploitatieoverschot} \\ &= \text{opbrengsten} - \text{jaarlijkse kosten} = 30.31 \text{ Mgulden} \end{aligned}$$

De POT is dan iets meer dan 2 jaar.

11.9 Return On Investment

De Return On Investment (ROI) is de gemiddelde jaarlijkse winst gedeeld door de totale investering in procenten. De gemiddelde netto winst over de eerste 10 jaar is 12.07 Mgulden. Hieruit volgt:

$$\text{ROI} = 12.07 / 65.4 \cdot 100 \% = 18.5 \%$$

*na belasting
Klant!*

11.10 Internal Rate of Return

De internal rate of return kan berekend worden met de volgende formule:

$$- I_{\text{tot}} + \sum_{1}^{i-1} \frac{\text{BCF}}{(1+r)^i} + \frac{\text{BCF} + I_w}{(1+r)^i} = 0$$

?

waarin:

$$\begin{aligned} I_{\text{tot}} &= \text{totale investering} = 65.4 \text{ Mgulden} \\ i &= \text{looptijd} = 10 \text{ jaar} \\ I_w &= \text{werkkapitaal} = 3.9 \text{ Mgulden} \\ \text{BCF} &= \text{bruto cash flow} = 30.31 \text{ Mgulden} \\ r &= \text{return percentage} \end{aligned}$$

De berekening is iteratief opgelost en levert voor de internal rate of return:

$$\text{IRR} = 45 \%$$

SYMBOLENLIJST

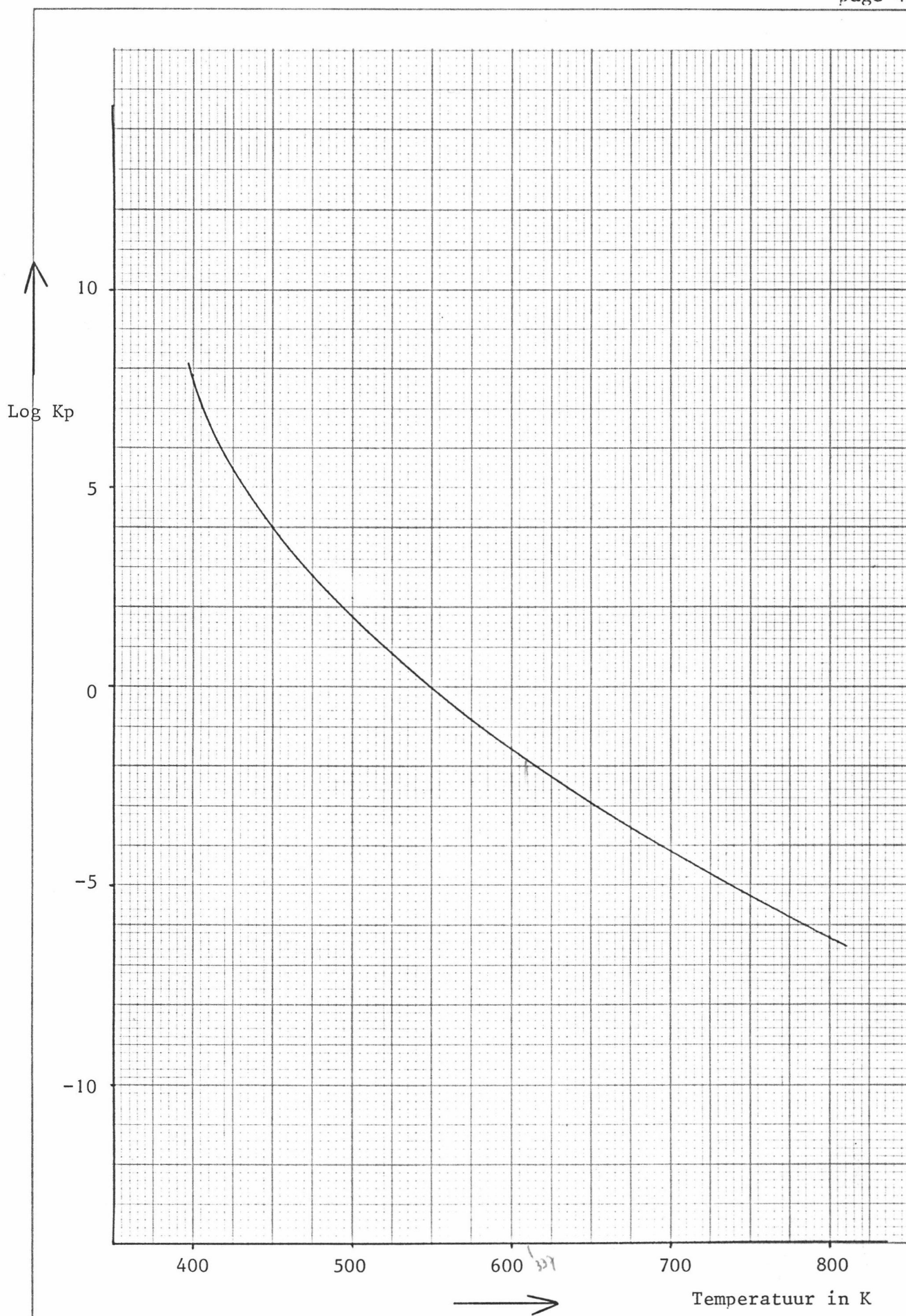
A	= warmtewisselend oppervlak	m ²
a	= hoogte gasruimte	m
AUC	= Average Unit Cost	gulden
b	= lengte overlooprand per m ² opp	m/m ²
BCF	= Bruto Cash Flow	gulden
Cp	= soortelijke warmte	J/mol K
Cp	= gemiddelde soortelijke warmte	J/mol K
cfs,v	= gasstroom	cuft/s
D	= binnendiameter vat	m
	= diameter kolom	m
d	= jaar van afschrijving	-
di	= inwendige diameter buis	m
dr	= deeltjes diameter katalysator	mm
du	= uitwendige diameter buis	m
E _o	= schotel rendement	-
F	= voedingsstroom	mol/s
F	= correctiefactor	-
Fa	= fractie gasruimte	-
Fp	= drukcorrectiefactor	-
Ft	= temperatuurcorrectiefactor	-
Fm	= materiaalcorrectiefactor	-
g	= gasfase	-
	= zwaartekrachtsversnelling	m/s ²
ΔG _f	= vrije formatie-enthalpie	J/mol
ΔG ^o _f	= standaard vrije formatie-enthalpie	J/mol
H	= bedhoogte	m
Hs	= schotelafstand	m
Hw	= hoogte overlooprand	mm
ΔH _r	= reactie-enthalpie	J/mol
ΔH ^o _r	= standaard reactie-enthalpie	J/mol
ΔH _v	= verdampings-enthalpie	J/mol
ΔH ^o _v	= standaard verdampings-enthalpie	J/mol
i	= component i	-
I	= investeringskosten	gulden
I _b	= investeringen in proceseenheden	gulden
I _f	= investering zonder werkkapitaal	gulden
I _w	= werkkapitaal	gulden
k	= factor	-
	= polytropische exponent	-
K _i	= verdelingscoefficient component i	-
K _p	= evenwichtsconstante	-
L	= loonkosten	gulden
	= vloeistofstroom	mol/s
	= lengte vat	m
	= lengte kolom	m
l	= vloeibare fase	-
M	= molmassa	kg/mol

max	= maximaal	-
N	= aantal apparaten	-
Nth	= theoretische aantal schotels	-
n	= looptijd	jaar
P	= vermogen	J/s
p	= druk	atm
Pb	= partiaaldruk benzeen	-
Pc	= partiaaldruk cyclohexaan	-
Ph	= partiaaldruk waterstof	-
Pkr	= kritische druk	atm
Q	= uitgewisselde warmte	J/s
	= enthalpie-inhoud	J/s
R	= gasconstante	J/mol k
Ri	= inwendige vuilweerstand	m ² K/W
Ru	= uitwendige vuilweerstand	m ² K/W
Rhd	= performance term	-
s	= restwaarde	gulden
T	= temperatuur	K
tot	= totaal	
ΔT	= temperatuursverschil	K
ΔTln	= logaritmisch temperatuursverschil	-
U	= warmte-uitwisselingscoefficient	W/m ² K
	= superficiele snelheid	
V	= gemiddelde molenstroom gas	mol/s
v	= gasfase	-
Vload	= gasstroom	cuft/s
Xi	= fractie component i in vloeistoffase	mol/mol
Yi	= fractie component i in gasfase	mol/mol
Zi	= fractie component i in voeding	mol/mol
αi	= inwendige warmte-overdrachtscoefficient	W/m ² K
αu	= uitwendige warmte-overdrachtscoefficient	W/m ² K
ε	= porositeit	m ³ /m ³
ne	= pomprendement	-
ηp	= motorrendement	-
λ	= belastingsfactor	m/s
ξ	= conversie benzeen	-
ρ	= dichtheid	kg/m ³
σ	= oppervlaktespanning	N/m
φ	= flowparameter	-
φm	= molenstroom	mol/s
φv	= debiet	m ³ /s

LITERATUURLIJST

- 1 Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner, Economics of making Cyclohexane, vol. 46, may 1967, pagina 169-174
- 2 Ullmanns Encyclopadie der Technischen Chemie, Verlag Chemie Weinheim, 4e Auflage 1972-1983, vol. 9, pagina 680-688
- 3 Kirk & Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, John Wiley & Sons, 3rd edition 1978-1984, vol.12, pagina 931-937
- 4 Hydrocarbon Processing and Petroleum Refiner, Cyclohexane:How, Where, who and Future, vol.44, october 1965, pagina 157-165
- 5 Chemiekaarten 1980
- 6 Denbigh K, The Principles of Chemical Equilibrium, Cambridge University Press, fourth edition 1981, pagina 133-148
- 7 Erdol und kohle-Erdgas-Petrochemie, Das BP-cyclohexanverfahren, vol.20, April 1967, pagina 272-275
- 8 Berg prof. drs. P.J. van den, Jong prof. ir. W.A., Introduction to Chemical Process Technology, Delft University Press 1980, pagina 167
- 9 United States Patent 3767719, october 23 1973
- 10 Antwoord Stamicarbon bv op door ons geschreven brief
- 11 Gesprek met prof. dr. J. Scholten, T van den Mont (DSM) en ir. M. houben (Exxon)
- 12 Aben P.C., Platteeuw J.C., Stouthamer B., The hydrogenation of benzene over platina, palladium and nickel catalysts, proceedings of the Fourth International Congress on Catalysis, Moscow 1968, vol.1, pagina 395-403
- 13 Nagata S., Hashimoto K. ea, Kinetics of the Hydrogenation Reaction of Benzene on Nickel supported on kieselguhr, kagaku Kogaku, vol.2 1964, pagina 18-21
- 14 Taylor W.F., Staffin H.k., The kinetics of the Hydrogenation of Benzene over Supported Cobalt, The Journal of Physical Chemistry, vol 71, september 1967, pagina 3314-3319
- 15 Zuiderweg prof. F.J., Collegedictaat Fysische Scheidingsmethoden, deel 2, TH Delft
- 16 Berg prof. drs. P.J. van den, Jong Prof. ir. W.A. de, dictaat Chemische Reactorkunde, TH Delft
- 17 Bleek C.M. van den, Gerritsen A.W., "BASIC" Reactor Engineering Promblems on your Pocket Computer, VSSD 1983
- 18 Jong prof. ir. E.J. de, Collegedictaat Apparaten voor de Procesindustrie, deel 3, apparaten voor warmteoverdracht, TH Delft
- 19 Zuiderweg prof. F.J., Collegedictaat Fysische Scheidingsmethoden, deel 1, TH Delft
- 20 Abbott M.M., Ness H.C. van, Theory and Promblems of Thermodynamics, Mc Graw-Hill Book Company 1972, pagina 263-271
- 21 Evans F.L., Equipment Design Handbook for Refineries and Chemical Plants, vol.2, pagina 153-165
- 22 Smith prof. J.M., Stammers E, Collegedictaat Fysische Transport Verschijnselen 1, TH Delft
- 23 Creemers drs. M.R., e.a., Polytechnisch Zakboekje, 42e druk, PBNA
- 24 Jong prof. ir. E.J. de, Collegedictaat Apparaten voor de Procesindustrie, deel 4, apparaten voor impulsoverdracht, TH Delft
- 25 Montfoort prof. ir. A.G., Collegedictaat De chemische fabriek, deel 2, Cost engineering en Economische aspecten, TH Delft

- 26 European Chemical News, vol.18, may 25 1987
- 27 Montfoort prof.ir. A.G., Meijer drs. F.A., Ham A. van den, Handleiding voor het maken van een fabrieksvoorontwerp, 1987 TU Delft
- 28 Gesprek met prof. ir. J.A. Wesselingh
- 29 Petroleum Refiner, Equilibrium Data Now Available for Cyclohexane, vol.37, feb. 1958, pagina 143-145
- 30 VDI-Warheatlas, Berechnungsblätter für den Wärmeübergang, Verein Deutscher Ingenieure 1974
- 31 Weast R.C., CRC's Handbook of Chemistry and Physics, 62nd edition, 1981-1982, Florida
- 32 Rossini F.D., e.a., Selected values of physical and thermodynamic properties of hydrocarbons and related compounds, Carnegie Press 1953
- 33 Hydrocarbon Processing, nov 1965, vol. 44, pagina 194
- 34 Hydrocarbon Processing, nov 1967, vol. 46, pagina 163
- 35 Hydrocarbon Processing, nov 1977, vol. 56, pagina 143
- 36 Hydrocarbon Processing, nov 1979, vol. 58, pagina 149
- 37 Hydrocarbon Processing, nov 1979, vol. 58, pagina 150
- 38 Hydrocarbon Processing, nov 1980, vol. 59, pagina 99
- 39 Don J.A., De selectieve hydrogenering van benzeen tot cyclohexaan over Ruthenium, TH Delft 1981



GRAFIEK 1: De evenwichtsconstante als functie van de temperatuur

BIJLAGE 1 : FYSISCHE EN THERMODYNAMISCHE CONSTANTEN

tabel 1 : gebruikte fysische en thermodynamische gegevens
van de stoffen die in het proces voorkomen (lit.30,31)

	M (g/mol)	T _m (1 atm) (°C)	T _k (1 atm) (°C)	ρ (kg/m ³)	C _{p,l} (kcal/mol K)	ΔH ⁰ _v (kcal/mol)	T _k (20 atm) (°C)
waterstof	2.02						
methaan	16.04						
ethaan	30.07						
cyclohexaan	84.16	6.5	80.7	778.5	46.2	7.895	228
n-hexaan	86.18		69	660.3	51.4	7.54	
benzeen	78.21	5.5	80.1	876.5	39.0	8.09	220

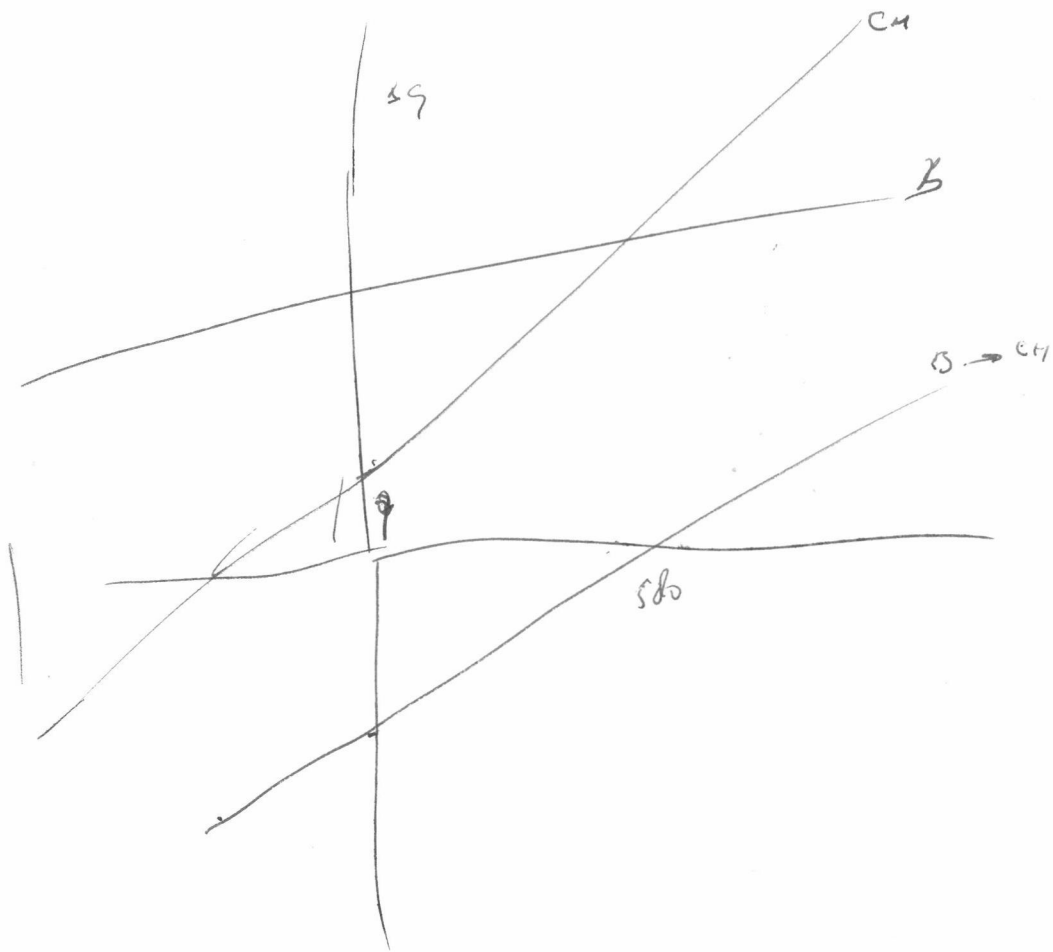
De verdampingsenthalpie van benzeen bij 20 atm is 5.7 Kcal/mol

tabel 2 : soortelijkwarmtes van de gassen (lit.32)

De C_{p,g} als functie van de temperatuur wordt gegeven door:

$$C_{p,g} = a + bT + cT^2 \text{ (cal/K mol)}$$

	a	b	c
waterstof	6.858	3.7 10 ⁻⁴	-6.45 10 ⁻⁵
methaan	4.308	0.01325	8.00 10 ⁻⁷
ethaan	0.380	0.04485	-1.65 10 ⁻⁵
cyclohexaan	-15.680	0.15455	-6.45 10 ⁻³
benzeen	-8.700	0.11100	-5.60 10 ⁻⁵
n-hexaan	-1.970	0.1376	-6.00 10 ⁻⁵



tabel 3 : vrije formatie-energie ΔG_f en formatie-enthalpie als functie van T (lit.32)

T(K)	ΔG_f (kcal/mol)		ΔH_f (kcal/mol)	
	cyclo- hexaan	benzeen	cyclo- hexaan	benzeen
298.16	7.16	30.99	-29.43	19.82
300	7.81	31.06	-29.48	19.80
400	20.66	35.01	-31.70	18.55
500	34.07	39.24	-34.08	17.54
600	47.86	43.66	-35.57	16.71
700	61.85	48.21	-36.59	16.04
800	75.96	52.84	-37.19	15.51

Handwritten signature and notes:
 ↑
 ...
 ...
 ...

tabel 4 : gegevens koelwater en stoom (lit.27,30)

	T (°C)	P (atm)	T _k (°C)	C _{p,g} (cal/mol K)	ΔH_v (Kcal/mol)	C _{p,l} (cal/mol K)
HD-stoom	410	40	250	14.43	7.38	
MD-stoom	220	10	180	9.9	8.67	
koelwater	20	3				18.04

Kritische druk = 221.2 atm

tabel 5 : Binaire Azeotropen van Cyclohexaan (lit.2)

2. Komponente	Kp [°C] Azeotrop	[Massen- %] Cyclo- hexan
Wasser	69,5	91,6
2,4-Dimethylpentan	80,2	48,6
2,2,3-Trimethylbutan	80,0	46,6
Benzol	77,6	48,8
	77,56	48,1
Äthanol	64,8	68,7
	64,9	60,0
Propanol	74,69	81,5
Isopropanol	69,4	68,0
Butanol	79,8	90,5
Allylalkohol	74,0	42,0
Aceton	53,0	32,5
2-Butanon	71,6	54,6
	71,5	56,0
Methylacetat	54,9	17,0
Äthylacetat	71,6	44,0
Vinylacetat	67,4	37,7
2-Methoxyäthanol	77,5	85,0
Dichloräthan	74,7	62,0
		[Vol.-%]
Thiophen	77,9	58,8
Isopropyl-methylsulfid	79,76	70,0
Nitromethan	69,5	73,5

WATERSTOF*

(drukhouder)



[1-18-2017] n-n-2H₂

CAS-nr: [1333-74-0]

FYSISCHE GROOTHEDEN		BELANGRIJKE GEGEVENS	
Kookpunt °C	-253	KLEURLOOS REUKLOOS SAMENGEPERST GAS	
Vlampunt °C brandbaar gas	560	Het gas is lichter dan lucht. Het gas vormt explosieve mengsels met lucht. Reageert heftig met zuurstof, fluor en chloor met kans op brand en explosie.	
Zelfontbrandingstemperatuur °C		MAC-waarde	
Relatieve Dampdichtheid (lucht=1)	0,1	n.b.	
Oplosbaarheid in water	niet		
Explosiegrenzen, volume % in lucht	4 - 76		
Minimum Ontstekingsenergie, mJ	0,019		
Relatieve Molecuulmassa	2,0		

DIRECTE GEVAREN/ VERSCHIJNSELEN	PREVENTIE	BLUSSTOFFEN/EERSTE HULP
Brand: zeer brandgevaarlijk.	geen open vuur, geen vonken en niet roken,	toevoer afsluiten, indien niet mogelijk en geen gevaar voor omgeving, laten uitbranden, anders blussen met poeder, halonen, koolzuur,
Explosie: gas met lucht explosief.	gesloten apparatuur, ventilatie, explosie veilige elektrische apparatuur en verlichting, aarden, vonk-arm gereedschap.	bij brand: drухouder koel houden door spuiten met water,
Inademen: ademnood, hoofdpijn, duizeligheid, bewusteloosheid.	ventilatie, plaatselijke afzuiging of adembescherming.	frisse lucht, rust, zo nodig beademing, en naar ziekenhuis vervoeren.

OPRUIMING	OPSLAG	GEbruIKSETIKETTERING (bags, ags, agp)
ventilatie.	koel, ventilatie, brandveilig, indien binnen een gebouw.	

OPMERKINGEN
Bij hoge concentraties in de lucht, b.v. in een slecht geventileerde ruimte, ontstaat zuurstofgebrek met kans op bewusteloosheid. Waterstof aantonen met geschikte explosiemeter (de gewone explosiemeter is daarvoor niet te gebruiken). Bij opslag ventilatie op het hoogste punt. Bij ontspannen (uitstromen) in de lucht kan zelfontbranding optreden.

METHAAN*

(drukhouder)



CAS-nr: [74-82-8]

CH₄

FYSISCHE GROOTHEDEN		BELANGRIJKE GEGEVENS	
Kookpunt °C	-162	KLEURLOOS, REUKLOOS SAMENGEPERST GAS	
Smeltpunt °C	-182	Het gas is lichter dan lucht. Bij vullen, aftappen of verwerken geen perslucht toepassen.	
Vlampunt °C	-180	MAC-waarde	
Zelfontbrandingstemperatuur °C	540	n.b.	
Relatieve Dampdichtheid (lucht=1)	0,6	Wijze van opname: De stof kan worden opgenomen in het lichaam door inademing.	
Explosiegrenzen, volume % in lucht	5 - 15		
Minimum Ontstekingsenergie, mJ	0,28		
Relatieve Molecuulmassa	16,0		

DIRECTE GEVAREN/ VERSCHIJNSELEN	PREVENTIE	BLUSSTOFFEN/EERSTE HULP
Brand: zeer brandgevaarlijk.	geen open vuur, geen vonken en niet roken,	toevoer afsluiten, indien niet mogelijk en geen gevaar voor omgeving, laten uitbranden, anders blussen met poeder, halonen, koolzuur,
Explosie: gas met lucht explosief.	gesloten apparatuur, ventilatie, explosie veilige elektrische apparatuur en verlichting, aarden, vonk-arm gereedschap.	bij brand: drухouder koel houden door spuiten met water,
Inademen: hoofdpijn, sufheid, ademnood, bewusteloosheid.	ventilatie, plaatselijke afzuiging of adembescherming.	frisse lucht, rust, zo nodig beademing, en naar ziekenhuis vervoeren.

OPRUIMING	OPSLAG	GEbruIKSETIKETTERING (bags, ags, agp)
omgeving ontruimen, deskundige waarschuwen, ventilatie, (extra persoonlijke bescherming: persluchtmasker).	koel, ventilatie, drухouder: brandveilig, indien binnen een gebouw.	

OPMERKINGEN
Bij hoge concentraties in de lucht, b.v. in een slecht geventileerde ruimte, ontstaat zuurstofgebrek met kans op bewusteloosheid. De maatregelen op deze kaart gelden ook voor aardgas (drukhouder). Na het werk afsluiter dichtdraaien; slangen en leidingen regelmatig controleren; aansluitingen afzetten. Deze maatregelen zijn van toepassing in alle gevallen waarbij gas vrij kan uitstromen en bij opslag. Drukhouder met speciale appendages toepassen.

DATA ETHAAN*HOMME

(drukhouder)



CAS-nr: [74-84-0]

18-85-001] is C₂H₆

Безопасность-Безопасность-Безопасность

FYSISCHE GROOTHEDEN		BELANGRIJKE GEGEVENS	
Kookpunt °C	-89	KLEURLOOS ONDER DRUK TOT VLOEISTOF VERDICHT GAS	
Smeltpunt °C	-183	Het gas mengt zich goed met lucht, makkelijke vorming van explosieve mengsels. Ten gevolge van het geringe geleidingsvermogen van de vloeistof kunnen electrostatische ladingen worden opgewekt bij stroming, beweging enz. Bij vullen, aftappen of verwerken geen perslucht toepassen.	
Vlampunt °C brandbaar gas	515	MAC-waarde n.b.	
Zelfontbrandingstemperatuur °C	0,5	Directe gevolgen: Door snel verdampen kan de vloeistof bevriezing veroorzaken. In ernstige gevallen kans op dodelijke afloop.	
Relatieve Dichtheid (water=1)	1,04		
Relatieve Dampdichtheid (lucht=1)	38,5		
Dampspanning in bar bij 20 °C	niet		
Oplosbaarheid in water	3,0 - 15,5		
Explosiegrenzen, volume % in lucht	0,25		
Minimum Ontstekingsenergie, mJ	30,1		
Relatieve Molecuulmassa			
DIRECTE GEVAREN/ VERSCHIJNSELEN		PREVENTIE	BLUSSTOFFEN/EERSTE HULP
Brand: zeer brandgevaarlijk.		geen open vuur, geen vonken en niet roken.	toevoer afsluiten, indien niet mogelijk en geen gevaar voor omgeving, laten uitbranden, anders blussen met poeder, halonen, koolzuur.
Explosie: gas met lucht explosief.		gesloten apparatuur, ventilatie, explosieveilige elektrische apparatuur en verlichting, aarden, vonk-arm gereedschap.	bij brand: drukkhouder koel houden door spuiten met water.
Inademen: hoofdpijn, sufheid, kortademigheid, bewusteloosheid, 1).		ventilatie, plaatselijke afzuiging of adembescherming.	frisse lucht, rust, zo nodig beademing, en arts waarschuwen.
Huid: wordt opgenomen, roodheid, pijn, blaren.		koude-isolerende handschoenen.	bij bevriezing: GEEN kleding uittrekken, huid spoelen met veel water of afdouchen, en naar arts verwijzen.
Ogen: bij bevriezing: slecht zien, roodheid, pijn.		gelaatsscherm.	eerst spoelen met veel water, dan zo nodig naar arts vervoeren.
OPRUIMING		OPSLAG	GEBRUIKSETIKETTERING (bags, ags, agp)
omgeving ontruimen, deskundige waarschuwen, ventilatie, noot met water in vloeistof spuiten, (extra persoonlijke bescherming: persluchtmasker).		koel, brandveilig, indien binnen een gebouw.	

OPMERKINGEN

1) Bij hoge concentraties in de lucht, b.v. in een slecht geventileerde ruimte, ontstaat zuurstofgebrek met kans op bewusteloosheid. Lekkende drukkhouder met lek naar boven draaien anders ontsnapt vloeibaar ethaan.

n-HEXAAN*



CAS-nr: [110-54-3]

hexaan

C₆H₁₄

FYSISCHE GROOTHEDEN		BELANGRIJKE GEGEVENS	
Kookpunt °C	69	KLEURLOZE VLOEISTOF, AAN DE GEUR TE HERKENNEN	
Smeltpunt °C	-95	De damp is zwaarder dan lucht en verspreidt zich over de grond met kans op ontsteking op afstand. De vloeistof bevat meestal isomeren en andere koolwaterstoffen. Ten gevolge van het geringe geleidingsvermogen van de vloeistof kunnen electrostatische ladingen worden opgewekt bij stroming, beweging enz. Bij vullen, aftappen of verwerken geen perslucht toepassen.	
Vlampunt °C	-26	MAC-waarde in ppm 100 1)	
Zelfontbrandingstemperatuur °C	240	MAC-waarde in mg/m ³ 360	
Relatieve Dichtheid (water=1)	0,7	Wijze van opname: De stof kan worden opgenomen in het lichaam door inademing en inslikken.	
Relatieve Dampdichtheid (lucht=1)	3,0	Directe gevolgen: De stof werkt prikkelend op de ogen. De vloeistof ontvet de huid. De stof werkt op het zenuwstelsel. Na inslikken van de vloeistof kunnen druppeltjes in de longen terecht komen (aspiratie), waardoor een longontsteking kan optreden.	
Relatieve Dichtheid bij 20 °C van verzadigd damp/lucht mengsel (lucht=1)	1,31	Gevolgen bij langdurige, herhaaldelijke blootstelling: Perifere zenuwafwijkingen kunnen optreden.	
Dampspanning in mbar bij 20 °C	160		
Oplosbaarheid in water	niet		
Explosiegrenzen, volume % in lucht	1,1 - 7,5		
Minimum Ontstekingsenergie, mJ	0,24		
Soortelijke Geleiding, pS/m	100		
Relatieve Molecuulmassa	86,2		
DIRECTE GEVAREN/ VERSCHIJNSELEN		PREVENTIE	BLUSSTOFFEN/EERSTE HULP
Brand: zeer brandgevaarlijk.		geen open vuur, geen vonken en niet roken.	poeder, A.F.F.F., schuim, halonen, koolzuur.
Explosie: damp met lucht explosief.		gesloten apparatuur, ventilatie, explosieveilige elektrische apparatuur en verlichting, aarden, vonk-arm gereedschap.	bij brand: tanks/vaten koel houden door spuiten met water.
Inademen: ademnood, misselijkheid, sufheid, slapte- righeid.		ventilatie, plaatselijke afzuiging of adembescherming.	frisse lucht, rust, halfzittende houding, zo nodig beademing, en arts waarschuwen.
Huid: roodheid.		handschoenen.	verontreinigde kleding uittrekken, huid spoelen met veel water of afdouchen.
Ogen: roodheid, pijn.		veiligheidsbril.	eerst spoelen met veel water, dan zo nodig naar arts vervoeren.
Inslikken: buikpijn, misselijkheid.			mond laten spoelen, veel water laten drinken, GEEN braken opwekken, en arts waarschuwen of naar ziekenhuis vervoeren.
OPRUIMING		OPSLAG	GEBRUIKSETIKETTERING (bags, ags, agp)
lek/vloeistof opvangen in afsluitbare vaten, morsvloeistof opvangen in zand of inert absorptiemiddel en naar veilige plaats afvoeren, (extra persoonlijke bescherming: persluchtmasker).		brandveilig.	R: 11 S: 9-16-23-29-33 Licht ontvlambaar

OPMERKINGEN

1) Het voornemen is om op advies van de Nationale MAC-Commissie, voor deze stof een MAC van 50 ppm (180 mg/m³) als TGG te hanteren. Hierbij zijn concentraties tot 200 ppm toegestaan gedurende perioden van maximaal 15 minuten van elkaar gescheiden door perioden van ten minste 120 minuten mits de TGG-waarde niet wordt overschreden. Gebruik van alcoholische dranken versterkt de schadelijke werking. Afhankelijk van de mate van blootstelling is periodiek geneeskundig onderzoek gewenst. Bij hoge concentraties in de lucht, b.v. in een slecht geventileerde ruimte, ontstaat zuurstofgebrek met kans op bewusteloosheid.

CYCLOHEXAAN*



CAS-nr: [110-82-7]
hexamethyleen

C₆H₁₂

FYSISCHE GROOTHEDEN	BELANGRIJKE GEGEVENS
Kookpunt °C 81 Smeltpunt °C 7 Vlampunt °C -18 Zelfontbrandingstemperatuur °C 260 Relatieve Dichtheid (water=1) 0,8 Relatieve Dampdichtheid (lucht=1) 2,9 Relatieve Dichtheid bij 20 °C van verzadigd damp/luchtmengsel (lucht=1) 1,2 Dampspanning in mbar bij 20 °C 104 Oplosbaarheid in water niet Explosiegrenzen, volume % in lucht 1,2 - 8,4 Minimum Ontstekingsenergie, mJ 0,22 Relatieve Molecuulmassa 84,2	KLEURLOZE VLOEISTOF, AAN DE GEUR TE HERKENNEN De damp is zwaarder dan lucht en verspreidt zich over de grond met kans op ontsteking op afstand. Ten gevolge van het geringe geleidingsvermogen van de vloeistof kunnen electrostatische ladingen worden opgewekt bij stroming, beweging enz. Bij vullen, aftappen of verwerken geen perslucht toepassen. MAC-waarde in ppm 300 MAC-waarde in mg/m ³ 1050 Wijze van opname: De stof kan worden opgenomen in het lichaam door inademing en inslikken. Directe gevolgen: De vloeistof ontvet de huid. De stof werkt op het zenuwstelsel. In ernstige gevallen kans op bewusteloosheid.

DIRECTE GEVAREN/ VERSCHIJNSELEN	PREVENTIE	BLUSSTOFFEN/EERSTE HULP
Brand: zeer brandgevaarlijk.	geen open vuur, geen vonken en niet roken,	poeder, A.F.F.F., schuim, halonen, koolzuur.
Explosie: damp met lucht explosief.	gesloten apparatuur, ventilatie, explosieveilige elektrische apparatuur en verlichting, aarden, vonk-arm gereedschap.	bij brand: tanks/vaten koel houden door spuiten met water.
Inademen: hoofdpijn, sufheid, bewusteloosheid.	ventilatie, plaatselijke afzuiging of adembescherming.	frisse lucht, rust, en arts waarschuwen.
Huid: roodheid.	handschoenen,	verontreinigde kleding uittrekken, huid wassen met water en zeep.
Ogen: roodheid.	veiligheidsbril.	eerst spoelen met veel water, dan zo nodig naar arts vervoeren.
Inslikken: keelpijn, misselijkheid, diarree.		mond laten spoelen, GEEN braken opwekken, en arts waarschuwen of naar ziekenhuis vervoeren.

OPRUIMING	OPSLAG	GEbruIKSETIKETTERING (bags, ags, agp)
lek-vloeistof opvangen in afsluitbare vaten, morsvloeistof opnemen in droog zand of inert absorptiemiddel en naar veilige plaats afvoeren, (extra persoonlijke bescherming: persluchtmasker).	brandveilig.	R: 11 S: 9-16-33 Licht ontvlambaar

OPMERKINGEN
Gebruik van alcoholische dranken versterkt de schadelijke werking.

BENZEEN*



CAS-nr: [71-43-2]
benzol

C₆H₆

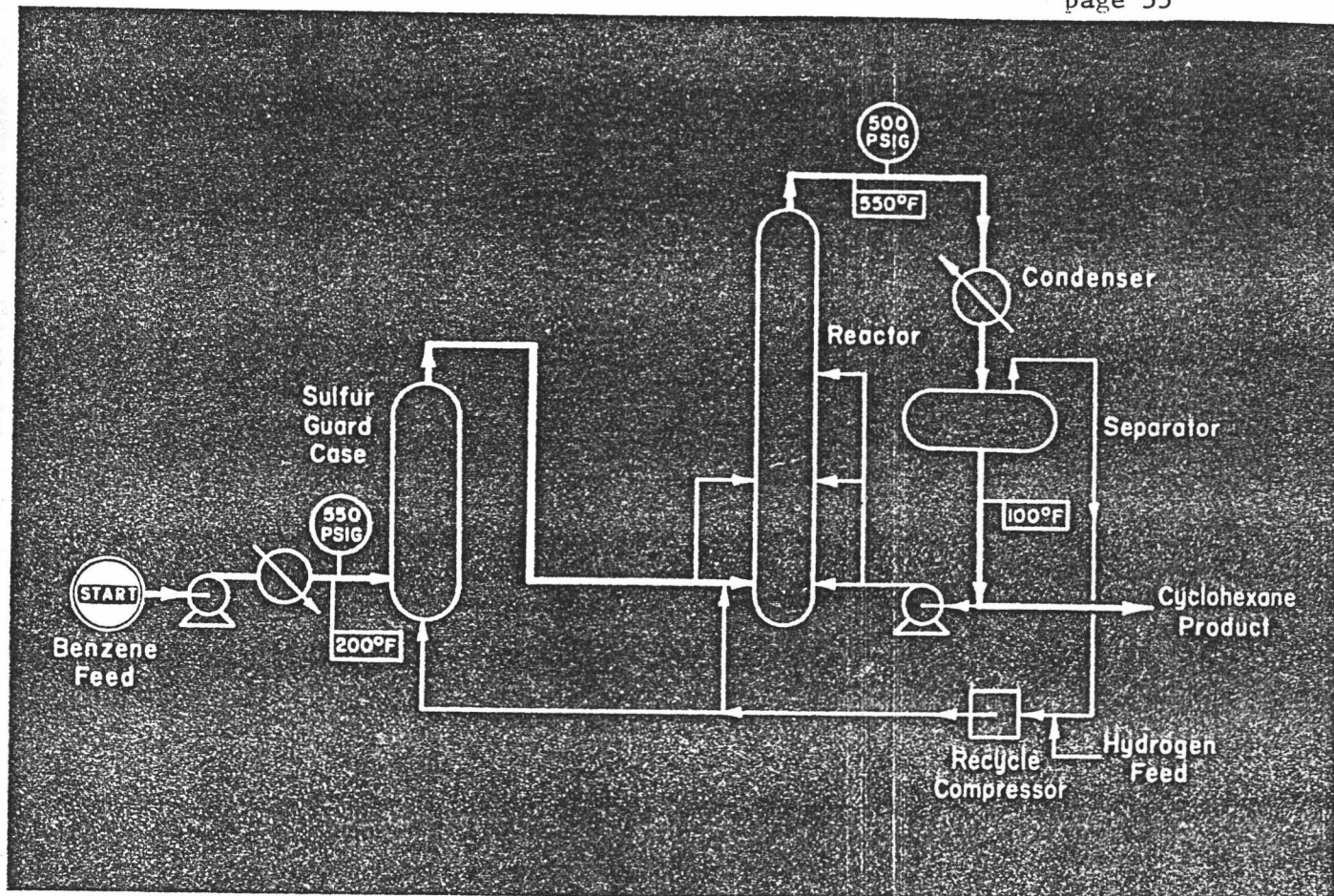
FYSISCHE GROOTHEDEN	BELANGRIJKE GEGEVENS
Kookpunt °C 80 Smeltpunt °C 5,5 Vlampunt °C -11 Zelfontbrandingstemperatuur °C 550 Relatieve Dichtheid (water=1) 0,9 Relatieve Dampdichtheid (lucht=1) 2,7 Relatieve Dichtheid bij 20 °C van verzadigd damp/luchtmengsel (lucht=1) 1,16 Dampspanning in mbar bij 20 °C 100 Oplosbaarheid in water, g/100 ml bij 20 °C 0,1 Explosiegrenzen, volume % in lucht 1,2 - 8 Minimum Ontstekingsenergie, mJ 0,2 Soortelijke Geleiding, pS/m 3,8 Relatieve Molecuulmassa 78,1	KLEURLOZE VLOEISTOF, AAN DE GEUR TE HERKENNEN De damp is zwaarder dan lucht en verspreidt zich over de grond met kans op ontsteking op afstand. Ten gevolge van het geringe geleidingsvermogen van de vloeistof kunnen electrostatische ladingen worden opgewekt bij stroming, beweging enz. Bij vullen, aftappen of verwerken geen perslucht toepassen. Reageert heftig met sterke oxidatiemiddelen onder warmteontwikkeling. MAC-waarde in ppm 10 H MAC-waarde in mg/m ³ 30 H Wijze van opname: De stof kan worden opgenomen in het lichaam door inademing, inslikken en via de huid. De stof kan worden opgenomen in het lichaam door inademing en inslikken. Directe gevolgen: De stof werkt prikkelend op de ogen en de ademhalingsorganen. De vloeistof ontvet de huid. De stof werkt op het zenuwstelsel. De stof werkt op de bloedvormende organen. In ernstige gevallen kans op bewusteloosheid en dodelijke afloop. Gevolgen bij langdurige, herhaaldelijke blootstelling: De stof kan aanleiding geven tot bloedveranderingen. Lever- en nierbeschadigingen kunnen optreden. Bij blootstelling aan hoge concentraties over geruime tijd kunnen ernstige, soms dodelijke bloedziekten en zelfs een bepaalde vorm van leukemie optreden.

DIRECTE GEVAREN/ VERSCHIJNSELEN	PREVENTIE	BLUSSTOFFEN/EERSTE HULP
Brand: zeer brandgevaarlijk.	geen open vuur, geen vonken en niet roken,	poeder, A.F.F.F., schuim, halonen, koolzuur.
Explosie: damp met lucht explosief.	gesloten apparatuur, ventilatie, explosieveilige elektrische apparatuur en verlichting, aarden, vonk-arm gereedschap.	bij brand: tanks/vaten koel houden door spuiten met water.
	STRENGE HYGIENE	
Inademen: hoofdpijn, duizeligheid, opwinding, misselijkheid, sufheid, bewusteloosheid.	ventilatie, plaatselijke afzuiging of adembescherming.	frisse lucht, rust, zo nodig beademing, en arts waarschuwen, of naar ziekenhuis vervoeren.
Huid: wordt opgenomen.	handschoenen, beschermende kleding.	verontreinigde kleding uittrekken, huid spoelen met veel water of afdouchen, en naar arts verwijzen.
Ogen: roodheid, pijn.	gelaatsscherm, of oogbescherming in combinatie met adembescherming.	eerst spoelen met veel water, dan naar arts vervoeren.
Inslikken: keelpijn, hoofdpijn, hoofdpijn, buikpijn, duizeligheid, misselijkheid, sufheid, bewusteloosheid.		mond laten spoelen, en onmiddellijk naar ziekenhuis vervoeren.

OPRUIMING	OPSLAG	GEbruIKSETIKETTERING (bags, ags, agp)
lek-vloeistof opvangen in afsluitbare vaten, morsvloeistof opnemen in zand of inert absorptiemiddel en naar veilige plaats afvoeren, (extra persoonlijke bescherming: persluchtmasker).	brandveilig, gescheiden van oxidatiemiddelen.	R: 11-23/24-39 S: 9-16-29 Licht ontvlambaar Vergiftig

OPMERKINGEN
De reukgrens ligt boven de MAC-waarde. Gebruik van alcoholische dranken versterkt de schadelijke werking. Afhankelijk van de mate van blootstelling is periodiek geneeskundig onderzoek gewenst. Het gebruik van benzene is volgens Staatsblad S2, art. 160a (1977) verboden. Het gebruik als reagens in gesloten apparatuur is onder bepaalde omstandigheden toegestaan. Pas een stevige gebruiksvpakking toe; plaats kwetsbare gebruiksvpakking in een stevige houder.

BIJLAGE 3: Flowschema's van bestaande hydrogenatie processen



Cyclohexane—HAINES & ASSOCIATES (lit.33)

Application: A process for catalytic hydrogenation of benzene to produce high-purity cyclohexane. Variations of the process may be used for converting toluene and higher aromatics to their respective cycloparaffins and for the removal of aromatics from hexane and heptane.

Charge: High-purity benzene with a relatively low sulfur content and a hydrogen-containing gas.

Product: Cyclohexane of essentially the same purity as benzene feed.

Description of Process: The first step in the process is the removal of sulfur from the raw benzene stream by a sulfide reaction with spent nickel catalyst from the main hydrogenation reactor.

After the sulfur is removed, the benzene is hydrogenated to cyclohexane in a fixed bed reactor. This reactor operates with both liquid and gas phases present. The heat of reaction is removed by heating the charge materials and by heating and vaporizing recycled cyclohexane. The overhead stream from the reactor contains cyclohexane, excess hydrogen, and a trace of benzene. Equilibrium benzene content in the product is about 0.01 percent, and equilibrium is closely approached at the space velocities employed.

The overhead stream is cooled to condense cyclohexane,

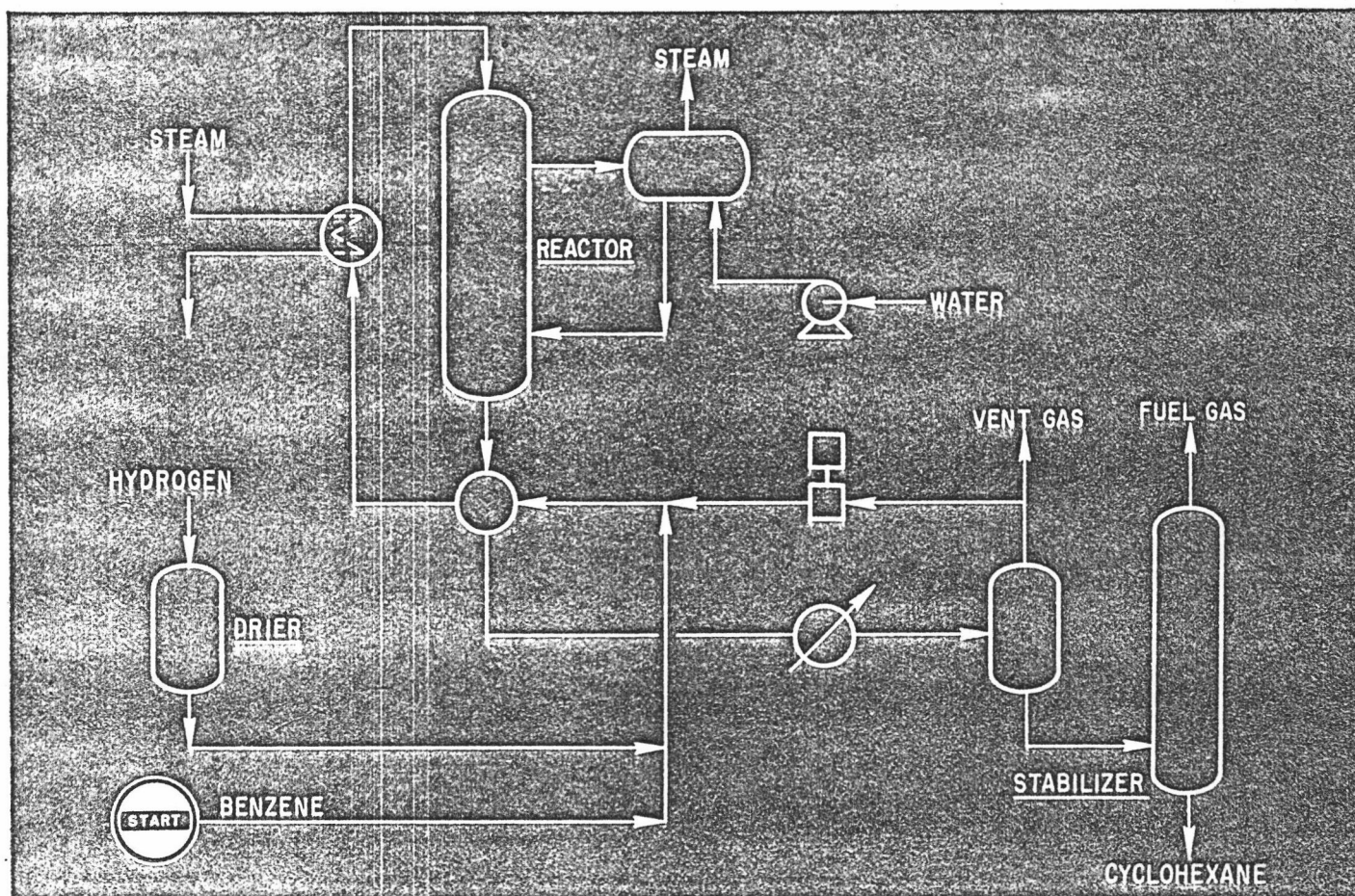
and the excess hydrogen is recycled to the reactor. Product cyclohexane is transferred to storage by the system pressure. Final product purity will depend on the purity of the charge benzene. Any saturated hydrocarbons in the feed will be essentially unaffected by this process and will appear in the product.

Operating Conditions: Desulfurization of the charge benzene is preferably carried out at 200° F and approximately 550 psig, whereas the main hydrogenation step is conducted at 550° F and 500 psig. Space velocities of 1 to 3 cubic feet per hour per cubic foot are employed in the fixed bed hydrogenator. The product cyclohexane is condensed and collected at 100° F.

Yields: Cyclohexane yield is essentially stoichiometric, based on benzene charged to the system.

Commercial Installations: Hexane hydrotreating by the Union Texas Petroleum Division, Allied Chemical Corp., Winnie, Texas.

Licensors: Haines & Associates, 5111 Woodway, Houston, Texas 77027.



Cyclohexane — ENGLEHARD INDUSTRIES HYDROCARBON RESEARCH, INC. (lit.34) SINCLAIR RESEARCH, INC.

Application: A process for the catalytic hydrogenation of benzene to produce high purity cyclohexane.

Charge: Benzene and hydrogen-rich gas.

Product: On the basis of the benzene charged, the HA-84 process can produce a cyclohexane product that is 99.999% pure. There is no isomerization to methylcyclopentane.

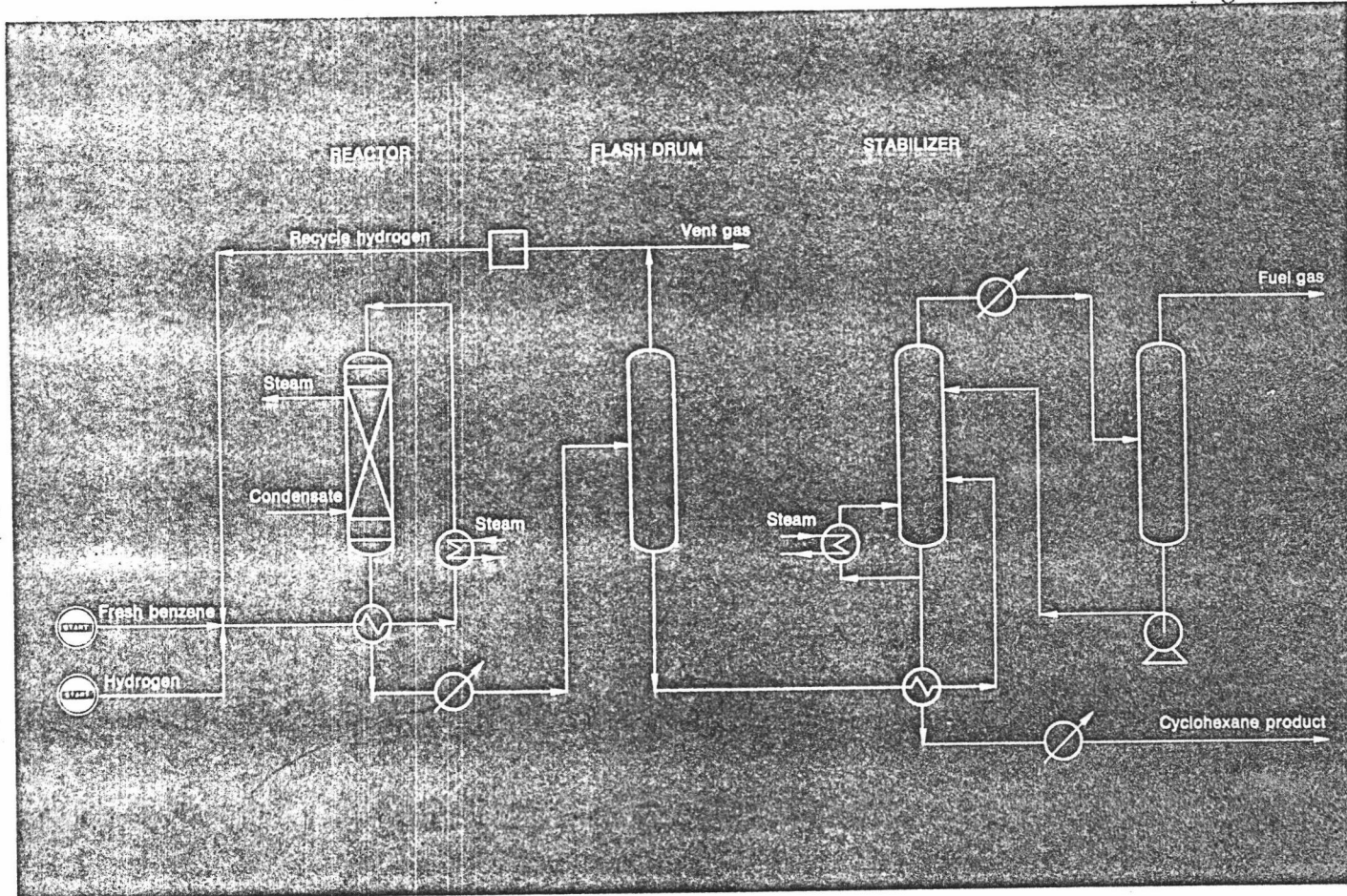
Description: Fresh feed benzene together with make-up and recycle hydrogen are preheated to reaction temperatures by exchanging first with reactor effluent and then with steam. The reactants flow through a fixed bed of precious metal catalyst which completely hydrogenates the benzene to cyclohexane. The reaction temperature is efficiently controlled by using the high heat release to generate steam. The investment and operating costs associated with a cyclohexane recycle stream are eliminated since there is no recycling of cyclohexane for heat control. The entire hydrogenation is effected in a single reactor.

The reactor effluent is exchanged, cooled and flashed at system pressure. A portion of the separator vapors is used as hydrogen recycle gas, while the excess gas is vented from the system. The separator liquid is stabilized to remove light hydrocarbons introduced with the fresh feed hydrogen stream. The stabilizer bottoms is the high purity cyclohexane product.

Yields: The HA-84 process hydrogenates benzene to produce cyclohexane in yields that are virtually 100% of theoretical on a reactor outlet basis. Theoretical cyclohexane yield is 121.7 vol. % of the benzene charged with a chemical hydrogen consumption of 4500 std. cu. ft. per barrel of benzene charged.

Commercial Installation: One commercial plant has been on stream for nearly three years at the Atlantic Richfield refinery in Watson, Calif. During this period the catalyst has shown no significant evidence of activity decline.

Reference: *Hydrocarbon Processing*, Vol. 46, No. 5, 169-174 (1967).



Cyclohexane — ARCO TECHNOLOGY INC. (lit.35)

Application: For production of high purity cyclohexane by catalytic hydrogenation of benzene.

Description: Fresh benzene is catalytically hydrogenated in the vapor phase over a special noble metal catalyst to produce essentially complete conversion per pass and theoretical cyclohexane yield. Fresh benzene is combined with makeup and recycle hydrogen and preheated before entering the reactor. This specially designed reactor assures complete benzene conversion by providing plug flow. The reactor design also eliminates the need to recycle cyclohexane for heat control by the use of steam generation to remove the exothermic heat of reaction.

The reactor effluent exchanges heat with the feed then is cooled before entering the liquid-gas separator. Most of the hydrogen gas is recycled and some is vented. The separator liquid is sent to a stabilizer where lights are taken overhead, and the bottom stream is the pure cyclohexane product.

Yields: Benzene conversion is above 99.9%, and the yield to cyclohexane is quantitative. The hydrogenation catalyst and reaction conditions are selected to inhibit isomerization of cyclohexane to form methylcyclopentane.

Basis: Cyclohexane Purity—99.94 mole %
 Cyclohexane Yield—107.6 wt% of Benzene
 Cyclohexane Recovered—106 wt% of Benzene
 Service Factor—350 days/year
 Hydrogen Consumption (90%)—3/1 mole hydrogen per mole Benzene

Operating requirement: (For 45,000 metric ton/yr. cyclohexane product)

Utilities:

Power, kW	120
Steam, kg/hr	1300
Steam (Generated), kg/hr	(7700)
Cooling Water (17° CΔT), m ³ /hr	45

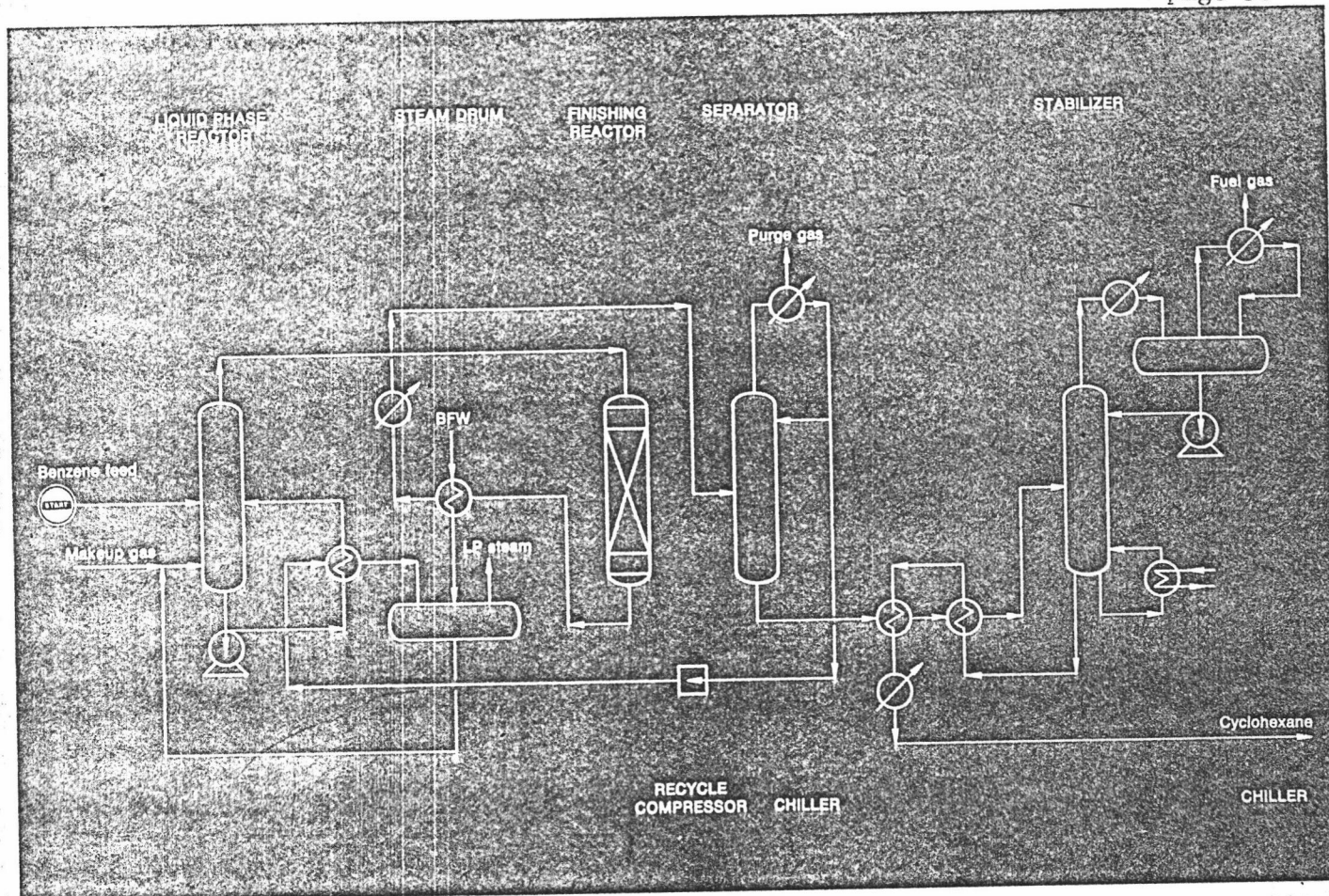
Catalyst and chemicals: (Catalyst Life) 3 years minimum

Operating labor: One man per shift

Investment: IBL, Erected Gulf Coast, 1977 1.0 MM\$
 Catalyst cost 0.056 MM\$

Commercial installations: Two plants—one in the United States, one in South America.

Licensor: ARCO Technology Inc., Subsidiary of Atlantic Richfield Co.



Cyclohexane—INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE (lit.36)

Application: Liquid-phase catalytic hydrogenation of benzene to produce high-purity cyclohexane from benzene and a hydrogen-rich gas.

Description: Hydrogenation is almost completely achieved in the liquid-phase reactor where the catalyst is kept in suspension by an external pump-around. Heat in excess is removed in an exchanger where low pressure steam is produced. A small catalytic pot acts as finishing reactor when the conversion of the main reactor drops below the required level either accidentally or when the catalyst has to be changed.

After condensation, the reactor effluent is flashed in HP separator. A stabilizer removes hydrogen and other light dissolved gases.

Depending on hydrogen-rich gas composition and price, flashed gas from the separator may be recycled to the main reactor in order to obtain a better use of the hydrogen feed.

Practically stoichiometric yields of cyclohexane from benzene are obtained.

Product: The purity of the cyclohexane product depends on the purity of the benzene feed; nevertheless, it is of the highest purity that can be obtained. When processing a 5.45° C crystallizing point benzene, a cyclohexane crys-

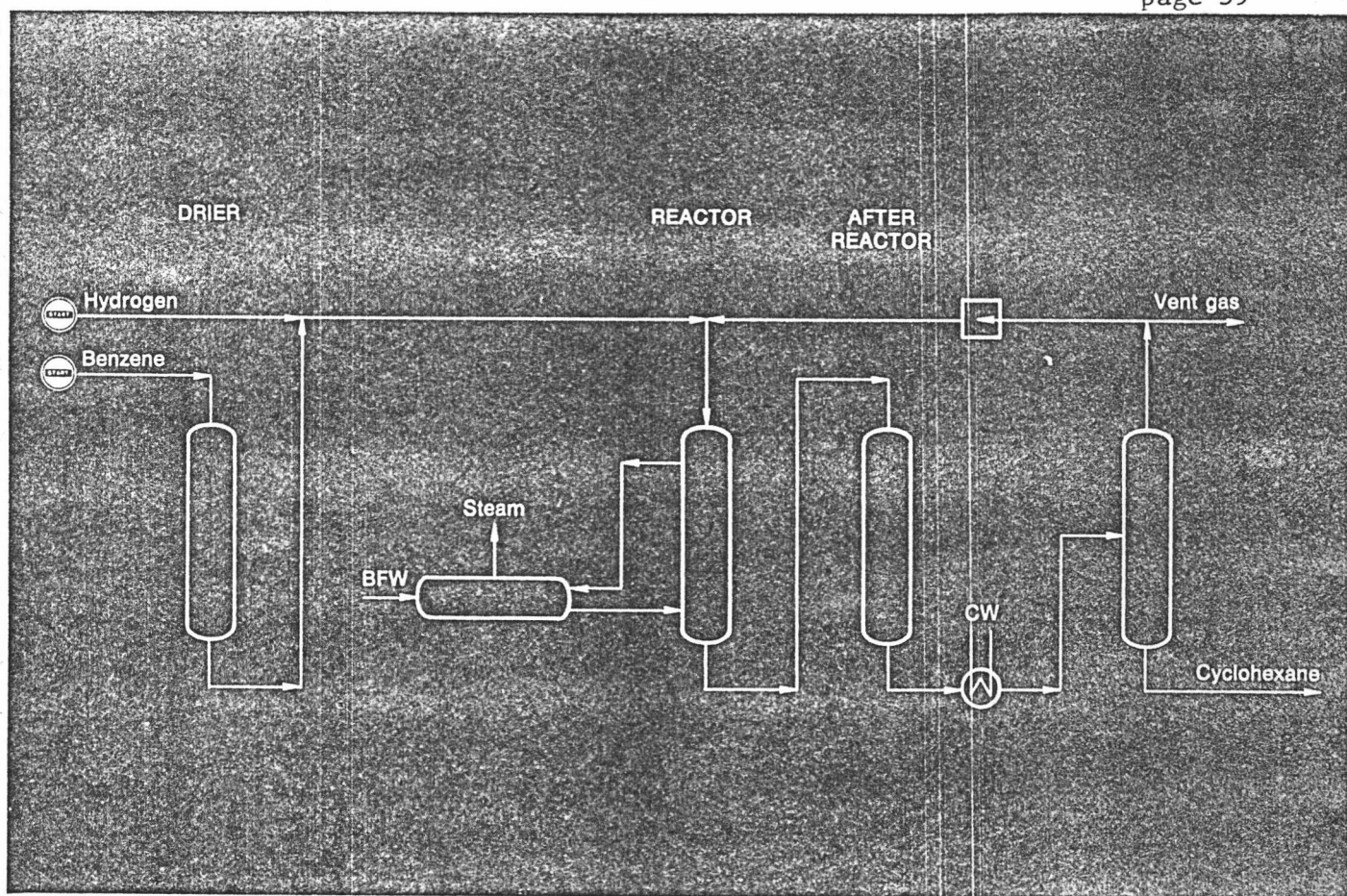
tallizing at 6.2° C (> 99.8% purity) is currently obtained without formation of impurities.

Economics: The following data apply to a 100,000 metric tons/yr. cyclohexane unit:

Investment (erected cost in battery limits, engineering fee excluded, French basis 1979	9.8 × 10 ⁶ FF
Catalysts:	
Initial load	220,000 FF
Consumption	245,000 FF/yr
Catalyst ultimate life varies with the benzene sulfur content	
Utilities (when using an hydrogen with 95% purity):	
Electricity	135 kWh/hr.
Cooling water (Δt = 10° C).....	40m ³ /hr.
MP steam consumption	1.0 t/hr.
LP steam production	11.8 t/hr.
Chilling medium	11,000 kcal/hr.

Commercial installation: 15 units are now in operation and 6 units are under construction or engineering.

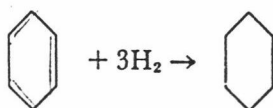
Licensors: Institut Francais du Petrole.



Cyclohexane (DSM) — STAMICARBON B.V. (lit.37)

Application: A process for the gas-phase catalytic hydrogenation of benzene to high-purity cyclohexane.

Chemical reaction:



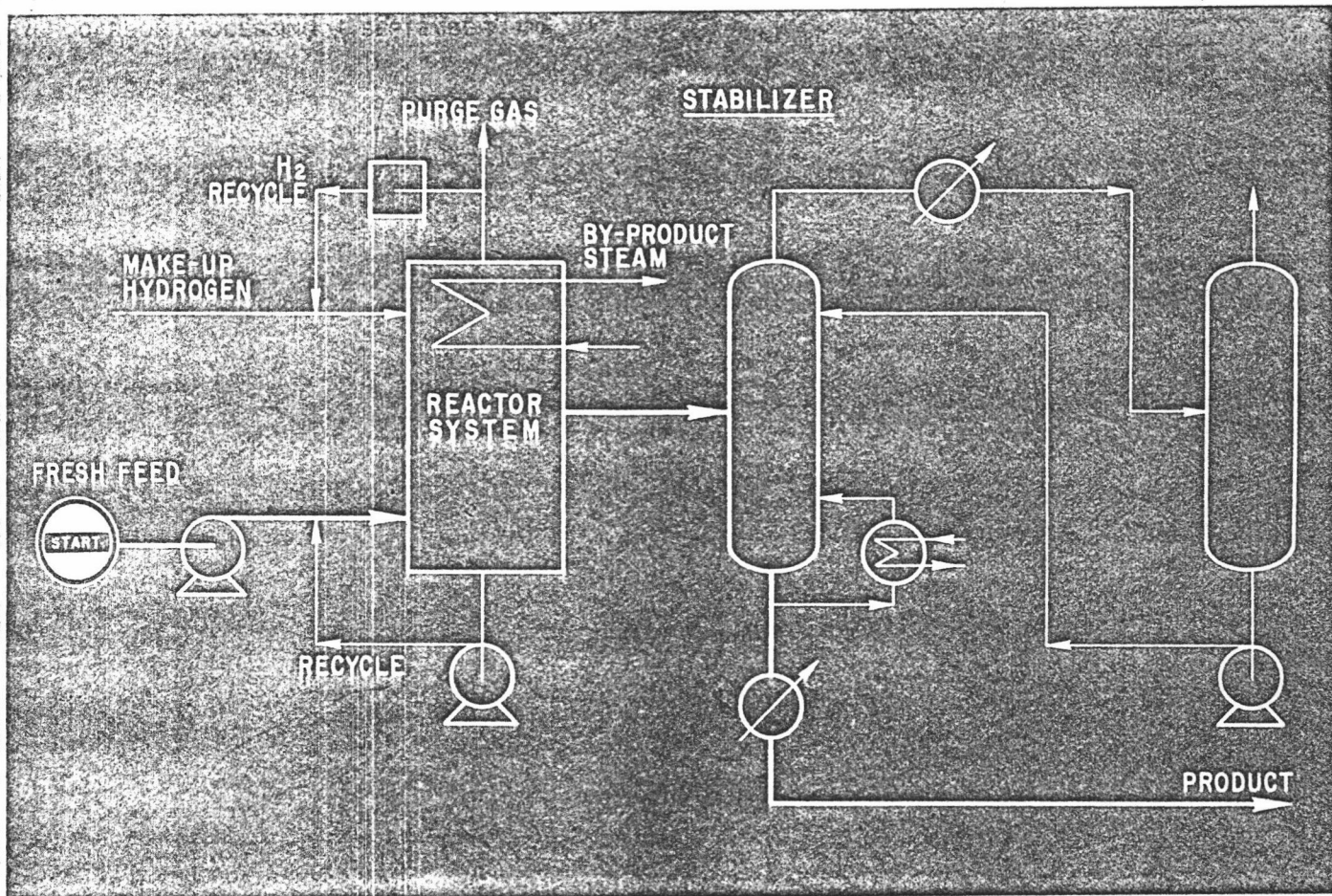
Description: At a pressure of 25 to 30 atms. g and a temperature of about 400°C, benzene is almost completely converted to cyclohexane with an overall efficiency better than 99%. The heat of reaction is used for the production of 10 atm g steam.

The benzene feed should be free of water to prevent deterioration of the noble metal catalyst; therefore the benzene is dried before use. Since only a minor quantity of by-product is formed, further purification of the product cyclohexane is not necessary. The hydrogen need not be 100% pure, but may contain inerts. Contamination of the oxygen is subject to limitation, however.

Consumptions: (per 1,000 kg of cyclohexane)

Benzene	940 kgs
Hydrogen	77 kgs
Power	20 kWh
Cooling water	50 m ³
Catalyst life	7 years plus
Credit steam	350 kgs

Commercial installations: Three commercial installations, with a total capacity of 135,000 mt/yr, are in operation now.



Arosat (lit.38)

Application: To saturate aromatics by catalytic hydrogenation. The reactor system can also be applied to the hydrogenation of unsaturates in a C₄ feedstock. The process is exemplified by high hydrogen utilization and process flexibility while requiring low capital investment and operating costs.

Charge: Typical feedstocks consist of benzene or any other distillate fraction boiling in the C₆ to 600° F boiling range.

Product: The process will produce high-quality jet fuels and low aromatic content solvents meeting the new regulations on permissible aromatic concentrations. The process can also produce high-purity cyclohexane from benzene.

Description: Fresh feed is mixed with internal recycle, make-up hydrogen and recycle hydrogen and charged to the reactor system. Reformer off-gas (approximately 75% H₂ content) or higher H₂ purity gas streams may be used for make-up gas to the unit. Essentially quantitative conversion of aromatics to naphthenes can be achieved.

A major portion of the high exothermic heat of reaction is recoverable as byproduct steam. The de-aromatized product is stabilized to remove light hydrocarbons introduced with the make-up hydrogen prior to being cooled and sent to storage. A purge from the recycle gas loop controls the build-up of light components in the system and can be sent to the plant fuel gas system.

Product properties:

Specification	Cyclohexane		Hexane		White spirits		Jet kerosine	
	Benzene feed	Cyclohexane prod.	Feed	Prod.	Feed	Prod.	Feed	Prod.
Sp. gr. @ 20°C, g/ml	—	—	0.683	0.680	0.770	0.755	0.788	0.771
Distillation, °C								
IBP	79.9	80.6	65	65	147	149	162	160
10%	—	—	67	67	153	152	171	168
50%	—	—	67	68	157	156	180	177
90%	—	—	69	70	167	166	193	190
FBP	80.4	80.9	71	74	180	180	206	205
Aromatics, vol.% ...	100	<0.005	4	<0.005	15-18	<0.5	16-18	<1.0
Freeze point, °C ...	>5.44	>6.33	—	—	—	—	—	—
Smoke point, mm. ...	—	—	—	—	—	—	25	42
Sulfur, wt. ppm. ...	1	<1	30-60	<1	1	<1	—	<1

Economics: Typical utility requirements for making cyclohexane per barrel of cyclohexane product are as follows:

	For cyclohexane production (per bbl. of cyclohexane product)
Water, cooling (25°F rise), gals ¹	92
Power, kwh ^{1,2}	2.0
Hydrogen (96 mol.%), scf	3,960
Credit:	
Steam (@ 50 psig), lbs.	(243)
Fuel gas, 10 ³ Btu LHV.	(176)

¹Includes partial air cooling

²Without makeup hydrogen compression but including air cooling and vent gas refrigeration requirements

Commercial Installations: Two units in operation.

Reference: *Oil and Gas Journal*, Vol. 71, No. 38, Sept. 17, 1973, pp. 66-68.

Licensors: C-E Lummus.

BIJLAGE 4: Het mechanisme van de katalytische hydrogenering van benzeen (lit.39)

Het idee dat de heterogeen gekatalyseerde hydrogenering van benzeen over groep VIII-metalen verloopt via een interactie van geabsorbeerde benzeen en geabsorbeerde waterstof is algemeen aanvaard, welke absorptievormen van beide reaktanten actief zijn, is echter nog een punt van discussie.

Op groep VIII-metalen bij temperaturen beneden 100 °C wordt benzeen voornamelijk π -gebonden geabsorbeerd, zoals blijkt uit IR-onderzoek, EELS-metingen en XPS-waarnemingen. De absorptie-enthalpie op nikkel bij 0 °C verandert bij toenemende bezettingsgraad van -105 tot -35 kJ/mol (vergelijk de condensatie-enthalpie :-34 kJ/mol). Omdat ongeveer een derde van de op nikkel geabsorbeerde hoeveelheid benzeen bij kamertemperatuur niet uitwisselbaar is met ^{14}C -benzeen, is er naast de relatief zwak gebonden π -vorm ook nog een absorptievorm met een hogere bindingsenergie. De waarneming, dat ook ongeveer een derde van de geabsorbeerde hoeveelheid benzeen op Ni/SiO₂ bij hydrogenering veel trager wordt omgezet, leidt tot de veronderstelling dat π -gebonden benzeen de precursor is van de bij de katalytische reactie betrokken vorm van geabsorbeerd benzeen. Een door velen aangehangen hypothese voor de aanzet van de reactie van het π -gebonden benzeen is een associatieve adsorptie van een C-atoom van de ring, waarbij de onverzadigde rest van de ring een π -interactie met het metaal behoudt. Een van de argumenten hiervoor is dat de uitwisselingsreactie van benzeen met deuterium via dissociatief geabsorbeerd benzeen verloopt, terwijl het verschil in structuurgevoeligheid van deze reacties een aanwijzing is dat ze via verschillende intermediairen verlopen. } her

Vergelijking van het temperatuur-geprogrammeerde desorptie-spectrum van waterstof en de activiteit voor benzeenhydrogenering bij een serie Pt/ γ -Al₂O₃-monster indiceert dat de zwak geabsorbeerde waterstof ($\Delta H_{\text{ads}} \approx -40$ kJ/mol) de hydrogenering verzorgt. Dit wordt bevestigd door de waarneming dat een Pt-oppervlak met alleen sterk gebonden waterstof inactief is voor de hydrogenering van benzeen bij kamertemperatuur. Bij hogere temperatuur is de bezettingsgraad met zwakgebonden waterstof erg laag en is de sterk gebonden waterstof wel actief.

Dat de interactie van geabsorbeerd benzeen met geabsorbeerde waterstof in een stap cyclohexaan zou opleveren is, in verband met een daarvoor benodigde multi-moleculaire botsing, statistisch erg onwaarschijnlijk. De op vele groep VIII-metalen gevonden kinetiek bij temperaturen lager dan 100 °C, namelijk een reaktiesnelheid van de eerste orde in waterstof en nulde orde in benzeen is ook in strijd met een dergelijk mechanisme.

Weliswaar wordt bij temperaturen boven 200 °C wel een reaktiesnelheid gemeten die derde orde is in waterstof, maar het snelheidsbepalend zijn van de desorptie van cyclohexaan bij die condities kan dit ook verklaren; de voor deze reactie geschakelde evenwichten van de oppervlakte-hydrogeneringsstappen moeten daartoe in de kinetische uitdrukking voor de reaktiesnelheid worden opgenomen. Meest waarschijnlijk is dat de reactie uit drie of zes stappen bestaat waarbij telkens additie van een waterstof molecuul respectievelijk een waterstofatoom plaatsvindt.

BIJLAGE 5: Computerprogramma voor de berekening van de
temperatuursstijging over de reactoren

```
10 INPUT "BO=";BO
20 INPUT "CO=";CO
30 INPUT "HO=";HO
40 INPUT "MO=";MO
50 INPUT "EO=";EO
60 INPUT "NO=";NO

70 GOTO 340

80 L = A+W*H

90 QB = (1-L)*BO
100 QC = CO+L*BO
110 QH = HO-3*L*BO
120 QM = MO
130 QE = EO
140 QN = NO

150 CB = -8.70+0.111*X-5.6E-5*X*X
160 CC = -15.68+0.15455*X-6.45E-5*X*X
170 CH = 6.858+3.7E-4*X-2E-7*X*X
180 CM = 4.308+0.01325*X+8E-7*X*X
190 CE = 0.38+0.04485*X-1.65E-5*X*X
200 CN = -1.97+0.1376*X-6E-58X*X

210 G = QB*CB+QC*CC+QH*CH+QM*CM+QE+CE+QN+CN
220 F = BO*51.970E3/G
230 RETURN

240 P = X
250 GOTO 80
260 Q = F
270 X = P+H*F/2:GOSUB 80
280 Q = Q+2*F
290 X = P+H*F/2:GOSUB 80
300 Q = P+H*F:GOSUB 80
310 Q = Q=F
320 X = P+H*Q/6
330 RETURN

340 INPUT "#ST=";N
350 INPUT "#ST/PR=";M
360 INPUT "KSIO=";A
370 INPUT "KSIN=";B
380 INPUT "TO=";Y
```

```
390 H = (B-A)/N
400 Z = A:X = Y:J = 0
410 FOR W=1 TO N
420 GOSUB 240
430 J = J+1:IF J<M THEN 470
440 PRINT "KSIN=";L
450 PRINT "TN=";X
460 J = 0
470 NEXT W
```

In dit programma is :

A beginwaarde ξ (=0)
B eindwaarde ξ (=1)
F $dT/d\xi$
G $\sum \phi_{m,i} C_{p,i}$
H stapgrootte
J teller
L ξ
M aantal stappen die uitgevoerd worden voordat een uitvoer gegeven wordt
N aantal stappen
W stapsteller
X temperatuur
Y begintemperatuur

BO,CO,EO, ingaande molenstroom van respectievelijk benzeen, cyclohexaan,
HO,MO,NO ethaan, waterstof, methaan en normaal-hexaan

CB,CC,CE, soortelijke warmte van respectievelijk benzeen, cyclohexaan,
CH,CM,CN ethaan, waterstof, methaan en normaal-hexaan

QB,QC,QE, molenstroom van respectievelijk benzeen, cyclohexaan, ethaan,
QH,QM,QN waterstof, methaan en normaal-hexaan

VERSION 1.02

TM
PROCESS INPUT LISTING - PAGE 1

TITLE PROB=STAB, USER=JANHARRY, DATE=MAY 87, PROJ=FVO
DIMENSION SI, PRES=ATM, TEMP=C
COMPONENT DATA
LIBID 1,METHANE/2,ETHANE/3,CH/4,HYDROGEN
THERMO DATA
METHODS SYSTEM=SRK
STREAM DATA
PROP SIRM=1, TEMP=170, PRES=18, PHASE=L ,COMP=1,3.4825/2,2.8595/*
3,146.6981/4,0.0468, RATE=153.0869
UNIT OPERATIONS
COLUMN UID=STA
PRINT TRAY=10
FEED 1,10
PRODUCT OVHD=2,6.462, BTMS=3
PARA TRAY=25, SURE=18
HEAT 1,1/2,25
PSPEC TOP=18
COND TYPE=1, PRES=18
SPEC SIRM=2, COMP=3, RATE=0.0005, REFS=1
SPEC PHASE=L, TRAY=1, RATE=0.03, REFS=1
VARI HEAT=1,2
ESTIMATE MODEL=1, RRATIO (M)=0.3

I SUMMARY FOR COLUMN UNIT 1 - STA ,

1 TOTAL NUMBER OF ITERATIONS

FAST METHOD

0

SURE METHOD

17

2 COLUMN SUMMARY

TRAY	TEMP DEG C	PRESSURE ATM	NET FLOW RATES, KG MOL/HR		FEED	PRODUCT	HEAT (COOL)ER DUTIES MM KJ /HR
			LIQUID PHASE (L)	VAPOR PHASE (V)			
1	28.5	18.00	4.6			6.5V	-0.2187
2	146.0	18.00	6.6	11.1			
3	165.9	18.00	7.4	13.0			
4	170.3	18.00	7.6	13.9			
5	171.4	18.00	7.7	14.1			
6	171.6	18.00	7.7	14.1			
7	171.7	18.00	7.7	14.2			
8	171.7	18.00	7.7	14.2			
9	171.7	18.00	7.7	14.2			
10	171.7	18.00	163.5	14.2	153.1L		
11	174.8	18.00	168.5	16.9			
12	180.7	18.00	176.8	21.9			
13	191.1	18.00	191.7	30.1			
14	203.3	18.00	212.4	45.1			
15	211.9	18.00	229.5	65.8			
16	216.2	18.00	240.3	82.8			
17	218.0	18.00	245.6	93.7			
18	218.7	18.00	247.9	99.0			
19	219.0	18.00	248.8	101.3			
20	219.1	18.00	248.9	102.1			
21	219.1	18.00	249.0	102.3			
22	219.1	18.00	249.1	102.4			
23	219.1	18.00	249.1	102.4			
24	219.1	18.00	249.1	102.4			
25	219.1	18.00		102.4		146.6L	1.9415

3 FEED AND PRODUCT STREAMS

* FEED STREAMS:

1 TO TRAY 10 IS LIQUID

MASS RATES
 KG MOL/HR
 0.15309E+03

HEAT RATES
 MM KJ /HR
 0.45257E+01

* PRODUCT STREAMS:

3 IS LIQUID STREAM FROM TRAY 25

0.14663E+03

0.62094E+01

2 IS VAPOR STREAM FROM TRAY 1

0.64617E+01

0.39078E-01

OVERALL MASS BALANCE, (FEEDS - PRODS)

0.15259E-04

OVERALL HEAT BALANCE, (HIN - HOUT)

0.19073E-05

VERSION 1.02
 SIMULATION SCIENCES, INC.
 PROJECT FVO
 PROBLEM STAB

TM
 PROCESS
 UNIT 1 - STA
 SOLUTION

page 67
 PAGE 9
 JANHARRY
 MAY 87

4 SPECIFICATION VALUES

PARAMETER TYPE	TRAY NO	COMP. NO	SPECIFICATION TYPE	SPECIFIED VALUE	CALCULATED VALUE
STRM 2	1	3	ML RATE RATIO	0.5000E-03	0.5000E-03
TRAY LIQD	1		ML RATE RATIO	0.3000E-01	0.3000E-01

*copy the 68
 checked 1:
 1.1726*

5 REFLUX RATIOS

REFLUX / FEED STREAM 1 REFLUX / VAPOR DISTILLATE	REFLUX RATIOS		
	MOLAR	WEIGHT	STD L VOL
	0.0300	0.0263	0.0287
	0.7107	2.2194	1.0630

Warms?

IIA TRAY COMPOSITIONS

TRAY COMPONENT	-----	1	-----	-----	2	-----
	X		Y	X		Y
1 METHANE	3.9593E-02		5.3897E-01	1.9246E-02		3.3150E-01
2 ETHANE	1.8271E-01		4.4254E-01	5.0068E-02		3.3459E-01
3 CH	7.7760E-01		1.1351E-02	9.3058E-01		3.2970E-01
4 HYDROGEN	9.4569E-05		7.2430E-03	1.0473E-04		4.2731E-03
KG MOL/HR	4.5926E+00		6.4617E+00	6.5758E+00		1.1054E+01

TRAY COMPONENT	-----	3	-----	-----	4	-----
	X		Y	X		Y
1 METHANE	1.6849E-02		2.7683E-01	1.6073E-02		2.6011E-01
2 ETHANE	3.4690E-02		2.4458E-01	3.1660E-02		2.2471E-01
3 CH	9.4836E-01		4.7498E-01	9.5216E-01		5.1178E-01
4 HYDROGEN	1.0389E-04		3.6426E-03	1.0156E-04		3.4301E-03
KG MOL/HR	7.4070E+00		1.3038E+01	7.6317E+00		1.3869E+01

TRAY COMPONENT	-----	5	-----	-----	6	-----
	X		Y	X		Y
1 METHANE	1.5870E-02		2.5581E-01	1.5819E-02		2.5474E-01
2 ETHANE	3.0962E-02		2.2004E-01	3.0794E-02		2.1891E-01
3 CH	9.5307E-01		5.2080E-01	9.5329E-01		5.2301E-01
4 HYDROGEN	1.0087E-04		3.3758E-03	1.0070E-04		3.3623E-03
KG MOL/HR	7.6880E+00		1.4093E+01	7.7017E+00		1.4150E+01

TRAY COMPONENT	-----	7	-----	-----	8	-----
	X		Y	X		Y
1 METHANE	1.5807E-02		2.5448E-01	1.5803E-02		2.5442E-01
2 ETHANE	3.0754E-02		2.1863E-01	3.0743E-02		2.1856E-01
3 CH	9.5334E-01		5.2355E-01	9.5335E-01		5.2368E-01
4 HYDROGEN	1.0066E-04		3.3591E-03	1.0064E-04		3.3582E-03
KG MOL/HR	7.7052E+00		1.4163E+01	7.7060E+00		1.4167E+01

TRAY COMPONENT	-----	9	-----	-----	10	-----
	X		Y	X		Y
1 METHANE	1.5803E-02		2.5440E-01	1.5802E-02		2.5440E-01
2 ETHANE	3.0741E-02		2.1855E-01	3.0740E-02		2.1854E-01
3 CH	9.5336E-01		5.2372E-01	9.5336E-01		5.2372E-01
4 HYDROGEN	1.0064E-04		3.3580E-03	1.0064E-04		3.3580E-03
KG MOL/HR	7.7062E+00		1.4168E+01	1.6355E+02		1.4168E+01

TRAY COMPONENT	11		12	
	X	Y	X	Y
1 METHANE	9.7376E-03	1.5271E-01	4.9469E-03	7.4890E-02
2 ETHANE	4.2048E-02	2.9706E-01	4.5947E-02	3.2338E-01
3 CH	9.4818E-01	5.4928E-01	9.4910E-01	6.0142E-01
4 HYDROGEN	3.0513E-05	9.7257E-04	7.8701E-06	2.3467E-04
KG MOL/HR	1.6854E+02	1.6924E+01	1.7677E+02	2.1915E+01

TRAY COMPONENT	13		14	
	X	Y	X	Y
1 METHANE	2.0283E-03	2.9011E-02	6.5046E-04	8.6227E-03
2 ETHANE	3.8534E-02	2.6945E-01	2.3892E-02	1.6381E-01
3 CH	9.5944E-01	7.0133E-01	9.7546E-01	8.2744E-01
4 HYDROGEN	1.7222E-06	4.6153E-05	3.1153E-07	7.3215E-06
KG MOL/HR	1.9174E+02	3.0145E+01	2.1239E+02	4.5110E+01

TRAY COMPONENT	15		16	
	X	Y	X	Y
1 METHANE	1.6872E-04	2.1002E-03	3.8887E-05	4.6736E-04
2 ETHANE	1.1526E-02	7.7142E-02	4.8448E-03	3.1926E-02
3 CH	9.8830E-01	9.1982E-01	9.9512E-01	9.6749E-01
4 HYDROGEN	4.7323E-08	1.0059E-06	6.5082E-09	1.3109E-07
KG MOL/HR	2.2946E+02	6.5760E+01	2.4031E+02	8.2831E+01

TRAY COMPONENT	17		18	
	X	Y	X	Y
1 METHANE	8.4289E-06	9.9750E-05	1.7779E-06	2.0912E-05
2 ETHANE	1.8996E-03	1.2427E-02	7.2240E-04	4.7119E-03
3 CH	9.9809E-01	9.8756E-01	9.9928E-01	9.9530E-01
4 HYDROGEN	8.4837E-10	1.6695E-08	1.0794E-10	2.1048E-09
KG MOL/HR	2.4563E+02	9.3684E+01	2.4792E+02	9.9008E+01

TRAY COMPONENT	19		20	
	X	Y	X	Y
1 METHANE	3.7083E-07	4.3515E-06	7.7028E-08	9.0310E-07
2 ETHANE	2.7126E-04	1.7673E-03	1.0132E-04	6.5987E-04
3 CH	9.9973E-01	9.9824E-01	9.9990E-01	9.9935E-01
4 HYDROGEN	1.3596E-11	2.6419E-10	1.7062E-12	3.3112E-11
KG MOL/HR	2.4877E+02	1.0129E+02	2.4892E+02	1.0214E+02

VERSION 1.02
 SIMULATION SCIENCES, INC.
 PROJECT FVO
 PROBLEM STAB

TM
 PROCESS
 UNIT 1 - STA
 SOLUTION

PAGE 12
 JANHARRY
 MAY 87

TRAY COMPONENT	----- 21 -----		----- 22 -----	
	X	Y	X	Y
1 METHANE	1.5989E-08	1.8740E-07	3.3151E-09	3.8849E-08
2 ETHANE	3.7745E-05	2.4577E-04	1.3979E-05	9.1016E-05
3 CH	9.9996E-01	9.9976E-01	9.9999E-01	9.9991E-01
4 HYDROGEN	2.1403E-13	4.1517E-12	2.6837E-14	5.2047E-13
KG MOL/HR	2.4901E+02	1.0230E+02	2.4905E+02	1.0239E+02

TRAY COMPONENT	----- 23 -----		----- 24 -----	
	X	Y	X	Y
1 METHANE	6.8473E-10	8.0239E-09	1.3893E-10	1.6280E-09
2 ETHANE	5.1005E-06	3.3208E-05	1.7846E-06	1.1619E-05
3 CH	9.9999E-01	9.9997E-01	1.0000E+00	9.9999E-01
4 HYDROGEN	3.3614E-15	6.5186E-14	4.1786E-16	8.1029E-15
KG MOL/HR	2.4907E+02	1.0243E+02	2.4907E+02	1.0244E+02

TRAY COMPONENT	----- 25 -----	
	X	Y
1 METHANE	2.5688E-11	3.0101E-10
2 ETHANE	5.4631E-07	3.5569E-06
3 CH	1.0000E+00	1.0000E+00
4 HYDROGEN	4.8789E-17	9.4608E-16
KG MOL/HR	1.4663E+02	1.0245E+02

VERSION 1.02
 SIMULATION SCIENCES, INC.
 PROJECT FVO
 PROBLEM STAB

TM
 PROCESS
 SOLUTION

page 71

PAGE 13
 JANHARRY
 MAY 87

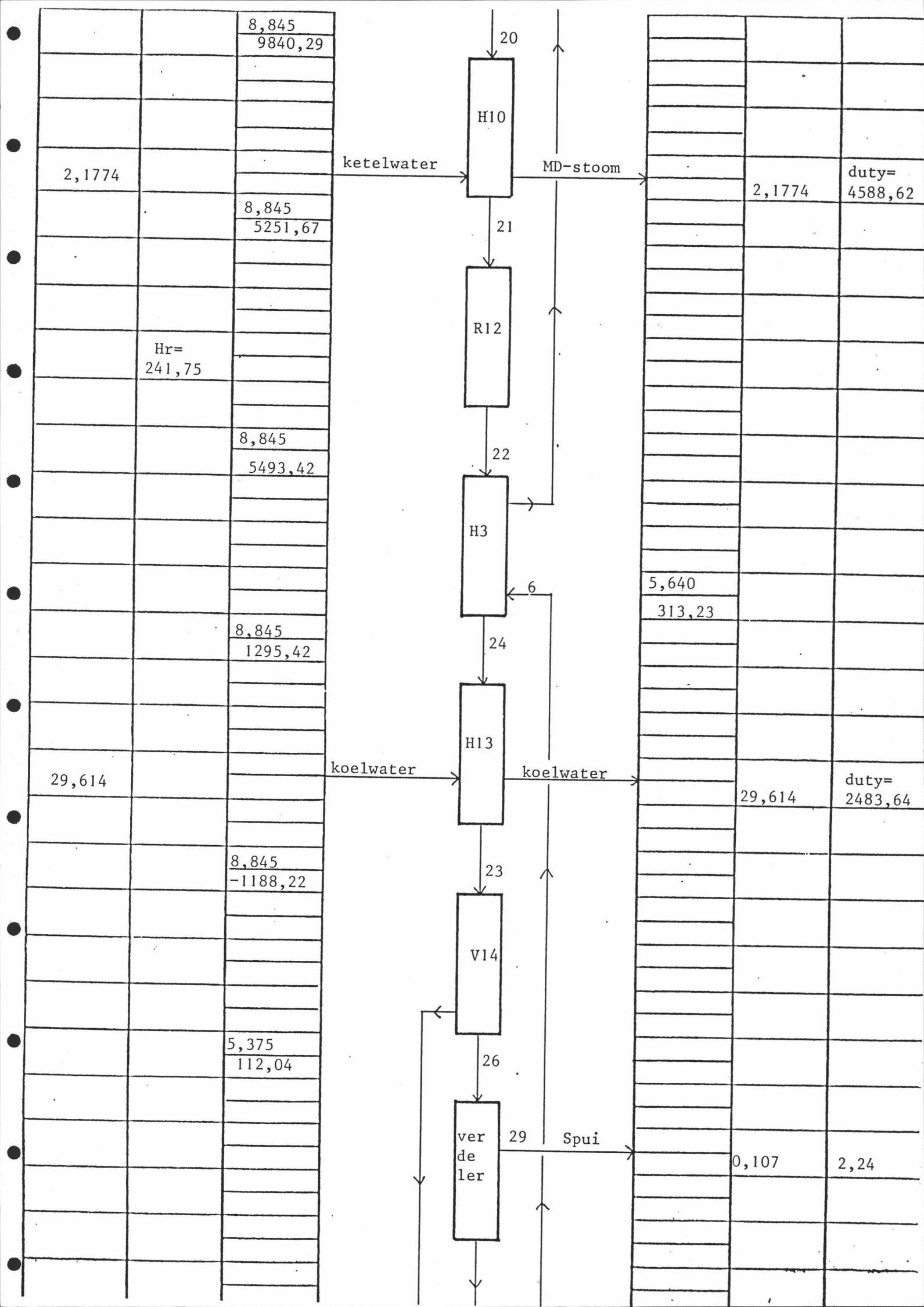
STREAM COMPONENT FLOW RATES - KG MOLS/HR

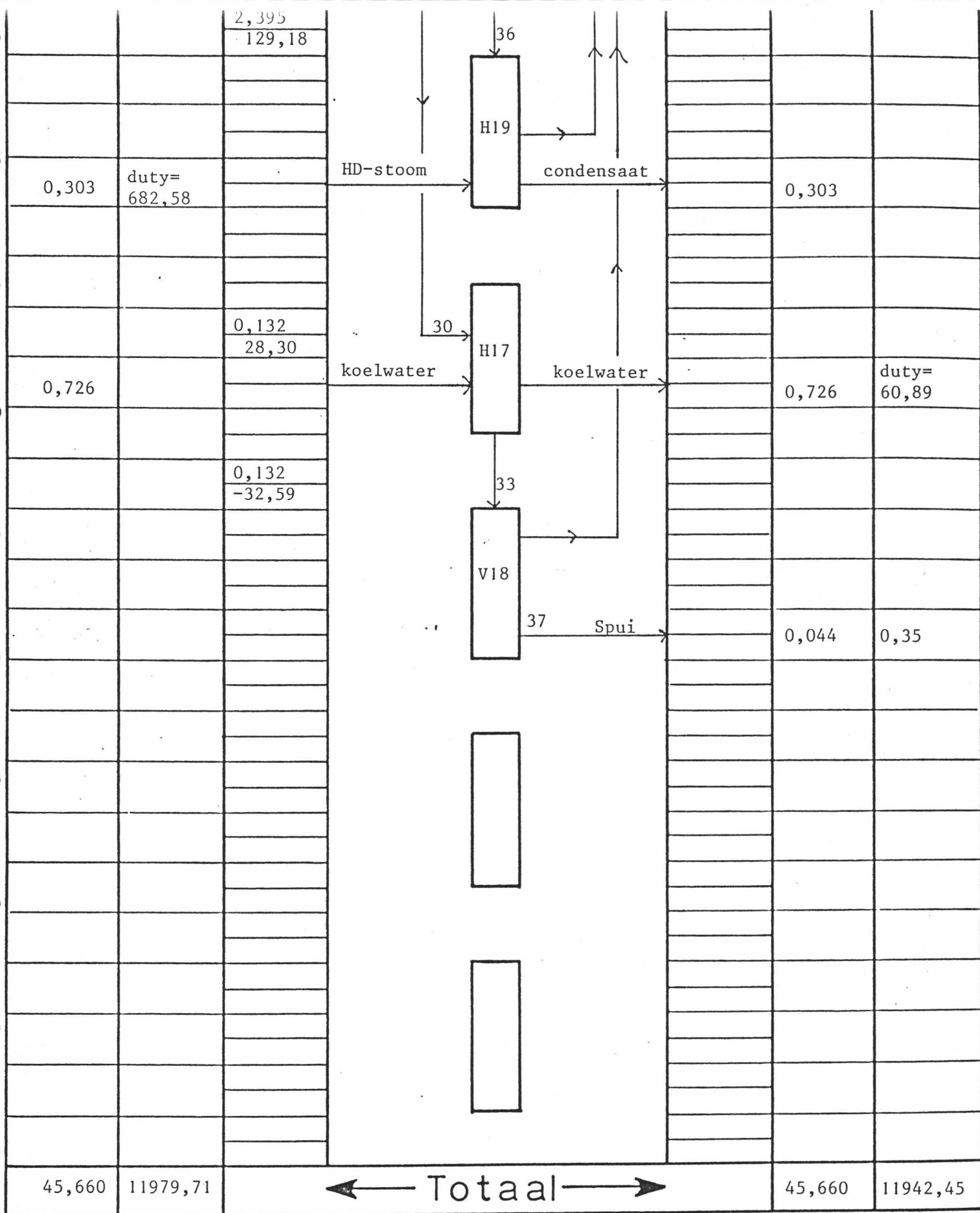
STREAM ID NAME PHASE	1 LIQUID	2 VAPOR	3 LIQUID
1 METHANE	3.4825	3.4823	0.0000
2 ETHANE	2.8595	2.8593	0.0001
3 CH	146.6981	0.0733	146.6250
4 HYDROGEN	0.0468	0.0468	0.0000
TOTALS, KG MOLS/HR	153.0869	6.4617	146.6252
TEMPERATURE, DEG C	170.0000	28.5445	219.1326
PRESSURE, ATM	18.0000	18.0000	18.0000
H, MM KJ /HR	4.5257	0.0391	6.2094
MOLECULAR WEIGHT	81.5778	22.9214	84.1629
MOLE FRACT LIQUID	1.0000	0.0000	1.0000
RECYCLE CONVERGENCE	0.0000	0.0000	0.0000

STREAM SUMMARY

STREAM ID	1	2	3
NAME			
PHASE	LIQUID	VAPOR	LIQUID
FROM UNIT/TRAY	0/ 0	1/ 1	1/ 25
TO UNIT/TRAY	1/ 10	0/ 0	0/ 0
FROM STREAM			
KG MOL/HR	153.087	6.462	146.625
TEMPERATURE, DEG C	170.000	28.544	219.133
PRESSURE, ATM	18.000	18.000	18.000
H, MM KJ /HR	4.526	0.039	6.209
M KJ /KG MOLE	29.563	6.048	42.349
KJ /KG	362.390	263.840	503.178
MOLE FRACT LIQUID	1.00000	0.00000	1.00000
M KGS/HR	12.488	0.148	12.340
MOLECULAR WEIGHT	81.578	22.921	84.163
STD LIQ M3/HR	16.222	0.438	15.784
DEG API	51.923	285.696	49.117
SP GR	0.7714	0.3392	0.7834
KGS/M3	769.8569	338.4722	781.8159
UOP K	11.079	19.132	10.983
REDUCED TEMP	0.820	1.235	0.889
REDUCED PRESS	0.445	0.388	0.448
ACENTRIC FACTOR	0.203	0.050	0.210
VAPOR			
M KGS/HR	0.000	0.148	0.000
MOLECULAR WEIGHT	0.000	22.921	0.000
STD LIQ M3/HR	0.000	0.438	0.000
STD M M3/HR	0.000	0.145	0.000
ACTUAL M M3/HR	0.000	0.008	0.000
KGS/M M3	0.000	17975.113	0.000
Z	0.00000	0.92721	0.00000
CP, KJ /KG MOL C	0.0000E+00	4.8374E+01	0.0000E+00
LIQUID			
M KGS/HR	12.488	0.000	12.340
MOLECULAR WEIGHT	81.578	0.000	84.163
STD LIQ M3/HR	16.222	0.000	15.784
ACTUAL GPM	99.4259	0.0000	114.1477
M3/HR	22.582	0.000	25.926
KGS/M3	553.025	0.000	475.988
Z	0.07302	0.00000	0.07879
CP, KJ /KG MOL C	2.2276E+02	0.0000E+00	2.7703E+02

STD LIQUID CONDITIONS ARE 15.5 DEG C AND 1.0 ATM
 STD VAPOR VOLUME IS 22.414 M3/KG MOLE





Massa in kg/s
 Warmte in kW

Fabrieksvoorontwerp

No:

Apparaatstroom	1		2		3		4		5	
↓ Componenten	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q
waterstof			0,268	0					0,268	0
methaan			0,064	0					0,064	0
ethaan			0,040	0					0,040	0
cyclohexaan	0,002	- 0,81			0,002	0,85	0,002	- 0,81		
normaal hexaan	0,0004	- 0,13			0,0004	0,17	0,0004	- 0,13		
benzeen	3,203	- 1387,79			3,203	1049,97	3,203	- 1387,79		
Totaal:	3,2054	- 1388,73	0,372	0	3,2054	1050,99	3,2504	- 1388,73	0,372	0

Apparaatstroom	6		7		8		9		10	
↓ Componenten	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q
waterstof	1,242	214,66	1,242	2941,97	1,242	4038,47			1,242	4038,47
methaan	2,437	64,15	2,437	979,38	2,437	1413,66			2,437	1413,66
ethaan	0,827	17,25	0,827	281,23	0,827	412,88			0,827	412,88
cyclohexaan	1,134	17,16	1,134	308,66	1,134	465,18	0,0007	0,28	1,135	465,46
normaal hexaan							0,0001	0,06	0,0001	0,06
benzeen							1,068	349,99	1,068	349,99
Totaal:	5,640	313,23	5,640	4511,23	5,640	6330,19	1,0688	350,33	6,708	6680,24

M in kg/s

Q in kW

Stroom/Componenten staat

Apparaatstroom	11		12		13		14		15	
↓ Componenten	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q
waterstof	1,163	5244,09	1,163	3780,01			1,163	3780,01	1,082	4836,41
methaan	2,437	2079,52	2,437	1413,66			2,437	1413,66	2,437	2057,71
ethaan	0,827	617,48	0,827	412,88			0,827	412,88	0,827	610,76
cyclohexaan	2,239	1411,84	2,239	917,70	0,0007	0,28	2,240	917,99	3,365	2096,54
normaal hexaan	0,0001	0,09	0,0001	0,06	0,0001	0,06	0,0002	0,11	0,0002	0,17
benzeen	0,043	21,18	0,043	14,00	1,068	349,99	1,110	363,99	0,067	32,68
Totaal:	6,708	9374,19	6,708	6538,30	1,0688	350,33	7,777	6888,63	7,777	9634,28

Apparaatstroom	16		17		18		19		20	
↓ Componenten	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q
waterstof	0,974	196,35	1,082	3516,82			1,082	3516,82	1,001	4418,06
methaan	2,373	72,99	2,437	1413,66			2,437	1413,66	2,437	2026,55
ethaan	0,787	19,21	0,827	412,88			0,827	412,88	0,827	601,15
cyclohexaan	1,134	20,11	3,365	1378,81	0,0007	0,28	3,365	1379,10	4,489	2750,49
normaal hexaan			0,0002	0,11	0,0001	0,06	0,0004	0,17	0,0004	0,25
benzeen			0,067	21,84	1,068	349,99	1,134	371,83	0,091	43,81
Totaal:	5,268	308,66	7,777	6744,13	1,0688	350,33	8,845	7094,46	8,845	9840,29

M in kg/s
Q in kW

Stroom/Componenten staat

Apparaatstroom	21		22		23		24		25	
↓ Componenten	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q
waterstof	1,001	2528,84	0,994	2620,32	0,994	71,55	0,994	673,03	0,974	70,11
methaan	2,437	1060,76	2,437	1112,93	2,437	26,57	2,437	258,43	2,373	25,88
ethaan	0,827	305,71	0,827	321,46	0,827	7,12	0,827	70,83	0,787	6,78
cyclohexaan	4,489	1334,42	4,587	1438,58	4,587	- 1293,33	4,587	293,11	1,134	7,04
normaal hexaan	0,0004	0,13	0,0004	0,13	0,0004	- 0,13	0,0004	0,03		
benzeen	0,091	21,81	2E-6		2E-6		2E-6			
Totaal:	8,845	5251,67	8,845	5493,42	8,845	- 1188,22	8,845	1295,42	5,268	109,80

Apparaatstroom	26		27		28		29		30	
↓ Componenten	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q
waterstof	0,994	71,54	3E-5		3E-5		0,020	1,43	3E-5	
methaan	2,421	26,41	0,016	0,17	0,016	5,47	0,048	0,53	0,016	4,72
ethaan	0,803	6,91	0,024	0,19	0,024	6,47	0,016	0,14	0,031	7,45
cyclohexaan	1,157	7,18	3,430	- 1310,07	3,430	- 202,30	0,023	0,14	0,085	16,08
normaal hexaan			0,0004	- 0,13	0,0004	- 0,001				
benzeen			2E-6		2E-6					
Totaal:	5,375	112,04	3,470	- 1309,84	3,470	- 190,31	0,107	2,24	0,132	28,30

M in kg/s
Q in kW

Stroom/Componenten staat

Apparaatstroom	31		32		33		34		35	
↓ Componenten	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q
waterstof					3E-5		2E-7			
methaan					0,016	0,12	0,0008	0,0001		
ethaan	7E-7		7E-7		0,031	0,19	0,0037	0,0007	3E-6	0,001
cyclohexaan	3,428	184,14	3,428	- 935,70	0,085	- 32,90	0,0835	- 32,91	2,395	811,66
normaal hexaan	0,0004	0,04	0,0004	0,35					0,0003	0,10
benzeen	2E-6		2E-6						1E-6	
Totaal:	3,4284	184,18	3,4284	- 935,35	0,132	- 32,59	0,088	- 32,91	2,395	811,76

Apparaatstroom	36		37		38		39			
↓ Componenten	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q
waterstof			3E-5							
methaan			0,015	0,12						
ethaan	3E-6		0,027	0,19	7E-7		7E-7			
cyclohexaan	2,395	129,18	0,002	0,04	3,428	- 1309,44	3,428	- 1309,44		
normaal hexaan	0,0003				0,0004	- 0,09	0,0004	- 0,09		
benzeen	1E-6				2E-6		2E-6			
Totaal:	2,395	129,18	0,044	0,35	3,428	- 1309,53	3,428	- 1309,53		

M in kg/s

Q in kW

Stroom/Componenten staat

Apparaat No:	H2	H3	H4	H6	H8
Benaming, type	Benzeen verdamper	Waterstof voeding voorverwarmer	Waterstof voeding verwarmer	Koeler/ Stoomopwekker	Koeler/ Stoomopwekker
Medium pijpen-/ mantelzijde	Stoom/benzeen	Waterstofgas (+CH ₄ +C ₂ H ₆ + cyclohexaan)/ reactieproduct	Stoom/water- stof	Stoom/reaktie gas	Stoom/reaktie gas
Capaciteit, uitgewisselde warmte in kW.	2440	4198	1819	2826	2890
Warmtewisselend oppevl. in m ²	61	2000	65	112	114
Aantal ^{serie/} paralel	1	1	1	1	1
Abs. of eff.* druk in bar pijpen- / mantelzijde	40/20	20/18	40/20	10/19.7	10/19.2
temp. in / uit in °C <u>pijpszijde</u> mantelzijde	<u>410/250</u> 25/250	<u>37/188</u> 208/72	<u>410/250</u> 188/250	<u>180/220</u> 337/250	<u>180/220</u> 334/250
Speciaal te ge- bruiken mat.					
U _{tot} (w/m ² K) (geschat)		80	280		

* aangeven wat bedoeld wordt

Apparaat No:	H10	H13	H15	H17	H19
Benaming, type	Koeler/ stoomopwekker	Koeler v.d. produktstroom t.b.v. gas/ vloeistof- scheider	Warmtewisse- laar t.b.v. opwarming stabilizer- voeding	Topcondensor stabilizer	Reboiler stabilizer
Medium pijpen-/ mantelzijde	Stoom/ reaktiegas	Koelwater/ produktstroom (=waterstof, CH ₄ , C ₂ H ₆ en cyclohexaan)	Cyclohexaan/ cyclohexaan	Koelwater/ CH ₄ , C ₂ H ₆ en wat cyclo- hexaan	Stoom/ cyclohexaan
Capaciteit, uitgewisselde warmte in kW.	4589	2484	1120	61	683
Warmtewisselend oppevl. in m ²	181	265	76	7	25
Aantal ^{serie/} parallel	1	1	1	1	1
Abs. of eff.* druk in bar pijpen- / mantelzijde	10/18.7	3/18	18/18	3/18	40/18
temp. in / uit in °C pijpszijde mantelzijde	<u>180/220</u> 330/200	<u>20/40</u> 72/30	<u>30/170</u> 219/79	<u>20/40</u> 146/28	<u>410/250</u> 219/219
Speciaal te ge- bruiken mat.					
Ut _{tot} (W/m ² K) (geschat)		300	300	200	900

* aangeven wat bedoeld wordt

Apparaat No:	H20				
Benaming, type	Cyclohexaan- stroomkoeler				
Medium pijpen-/ mantelzijde	Water/ cyclohexaan				
Capaciteit, uitgewisselde warmte in kW.	390				
Warmtewisselend oppevl. in m ²	16				
Aantal ^{serie/} paralel	1				
Abs. of eff.* druk in bar pijpen- / mantelzijde	10/18				
temp. in / uit in °C <u>pijpzijde</u> mantelzijde	<u>40/20</u> 79/30				
Speciaal te ge- bruiken mat.					
Utot (W/m ² K) (geschat)	850				

* aangeven wat bedoeld wordt

Apparaat No:	R5	R7	R9	R12	
Benaming, type	Hydrogene-ringsreactor	Hydrogene-ringsreactor	Hydrogene-ringsreactor	Eind-hydro-generings-reactor	
Abs.of eff.* druk in bar	19.9	19.4	18.9	18.4	
temp. in °C	250 - 337	250 - 334	250 - 330	200 - 208	
Inhoud in m ³	3.5	3.5	3.5	3.5	
Diam. in m	1.5	1.5	1.5	1.5	
l of h in m	2.0	2.0	2.0	2.0	
Vulling:* schotels-aant. vaste pakking katalysator- type - ,, - vorm	Pt/Al ₂ O ₃ 7 mm deeltjes	Pt/Al ₂ O ₃ 7 mm deeltjes	Pt/Al ₂ O ₃ 7 mm deeltjes	Pt/Al ₂ O ₃ 7 mm deeltjes	
Speciaal te ge- bruiken mat.					
aantal serie/parallel	1	1	1	1	

* aangeven wat bedoeld wordt

Apparaat No:	V14	T16			
Benaming, type	Gas/vloeistof-scheider	Stabilizer			
Abs.of eff.* druk in bar	18	18			
temp. in °C	30	29 - 219			
Inhoud in m ³	2.43	top 0.16 bodem 2.38			
Diam. in m	0.92	0.20 0.55			
l of h in m	3.66	5.0 10.0			
Vulling:* schotels-aant. vaste pakking katalysator- type - ,, - vorm		25 zeefschotels			
Speciaal te ge- bruiken mat.					
aantal serie/parallel	1	1			

* aangeven wat bedoeld wordt

Apparaat No:	P1	C11			
Benaming, type	Pomp	Compressor			
te verpompen medium	Benzeen	Recycle- gasstroom			
Capaciteit in t/d of kg/s*	3.21	5.27			
Dichtheid in kg/m ³	877	5.83			
Zuig-/persdruk in bar(abs.of eff.*)	1/20	18/20			
temp. in °C in / uit	25/25	30/39			
Vermogen in kW theor./ prakt.	6.95/12.87	181/334			
Speciaal te ge- bruiken mat.					
aantal serie/parallel	1	1			

* aangeven wat bedoeld wordt

FVO 2664

Algemeen Commentaar -

Rapport

Goed geschreven. Gewildelyk en overzichtelyk.

Flowsheet

Opstelling reactoren met tussenkoeling met
 benzeen verdeling over de eerste 3 reactoren is en van
 de bekende schema's. Ik zou toch de kanten in de
 reactoren 2 en 3 hand hebben ingepoten en misschien ook nog
 wel in reactor 1.

De 3 FC-pegeling op de benzeen verdeling kan zo niet
 werken.

De TC op de voedingspomp T1 hoest er niet.

By de stabilisator valt het grote temperatuursverschil op
 tussen top (146°C) en reflux arm (23°C). Hooreelbare
 light's is erg klein. ~~Maar dat is niet de reden waarom~~
~~de reactie niet gaat~~ Had een normale flash
 na V14 op lagere ^{druk} temperatuur ~~(200°C)~~ misschien al
 voldoende geweest en acceptabel v.w.b. CH-verlies?
~~De reactie gaat niet goed~~

De temperatuur van de eerste reactoren lykt erg hoog
 t.o.v. evenwichts metelling. De overmaat H₂ helpt
 natuurlijk. Hoewel, logk beneden 1 is halen we
 toch 94% conversie.

De LHSV is vande 18 km! Klopt deze met onze
 procescondities? Temperatuur, H₂/B₂ verhouding, denk?

Te druk over de reactorsectie erg laag (2 atm!). Te laag!

FV0 2664

blz 6 Benzene-samenstelling klopt niet ($\neq 100\%$)
Stoomvermeer, reactie ook oververhitten!
niet eenvoudig!

blz 13

Opgezien opzet:
Reactoren met trunkoeling + finishing reactor.

De argumentatie is summier en weinig kwantitatief.

Wadeel:

De gekozen opzet heeft een maximaal aantal apparaten.
Stoomverocht opgewekt maar ook verbruikt!
De reactiemogelijkheid in de eerste 3 reactoren is hoog
goed maar dat gaat ten koste van een 4^e reactor.

Vraag:

Kan men optimaliseren naar reactorvolumes en aantal
additionele apparaten.

blz 16

Pkatalysator is niet 3700 kg/m^3 . Hier is de
bulk density alleen belangrijk ($500 - 750 \text{ kg/m}^3$).

blz 25

$$M_{tot} = \left[\frac{d\mu}{d\alpha_i} + \frac{1}{\alpha_i} + R_i + R_u \right]^{-1}$$

vergeten.

blz 20, 21 → 26

Model Berekening stoomvermeer en benzeneverdamper.

Opplitsing in afzonderlijke gedeeltes.

Vraag: Kan dat kleiner fonte te maken?

blz 28

Vreding uitgerekend met een spui van 2%.

Hoe is de spui bepaald? waarom 2%?

Blz 29

Performance term Rab van G/L Scheider.
Is deze doorzichtig?

Blz 33

Stabilizer.

Het verwijderen van oplosst H_2 , C_2H_6 en CH_4 (total loss)
d.m.v. drank-destillatie is een dure
oplossing, die met een vloeibaar topproduct
(bv LPG) wel lozend kan zijn. Een simpele
flash was gereserveerd???

Ik mis de drank als variabele bij de optimalisatie.
Deze is eigenlijk vastgelegd door de stoffen temperatuur
(gebruik van koelwater).

Waarom is de reflux niet gebruikt in % van de voeding
op het topproduct.

~~Het verwijderen van CH_4 op de top is gereserveerd. Het is
erg belangrijk, dat het erop is. Het is belangrijk.~~

Blz 34

Stabilizer heeft 25 theoretische schotels.

Met een aangegane rendement van 80% wordt
dat 30 schotels en niet 25 probeer staat
in de apparatuur op de 88. De lengtes beven
en bereiden moeten dan worden aangepast.

Blz 35

formule voor berekening pompvermogen gelat
alleen voor vloeistoffen en niet voor
compressors. Dat staat ook ook in de
lit. ref. (benzinete wet grond)

Is ^{is} de compressor verkeerd berekend.

Blz 37 Omrekening van £ 1971 naar kostenindex 1987

De kostenindex tussen 1971 en nu voor Engeland is meer dan 2.9 gestegen.

Waarom de omrekening naar dollars er bij gehaald is is mij onduidelijk.

De Encost indices geven van 1971 naar nu voor Engeland een kostenstijging aan van indistinct 5

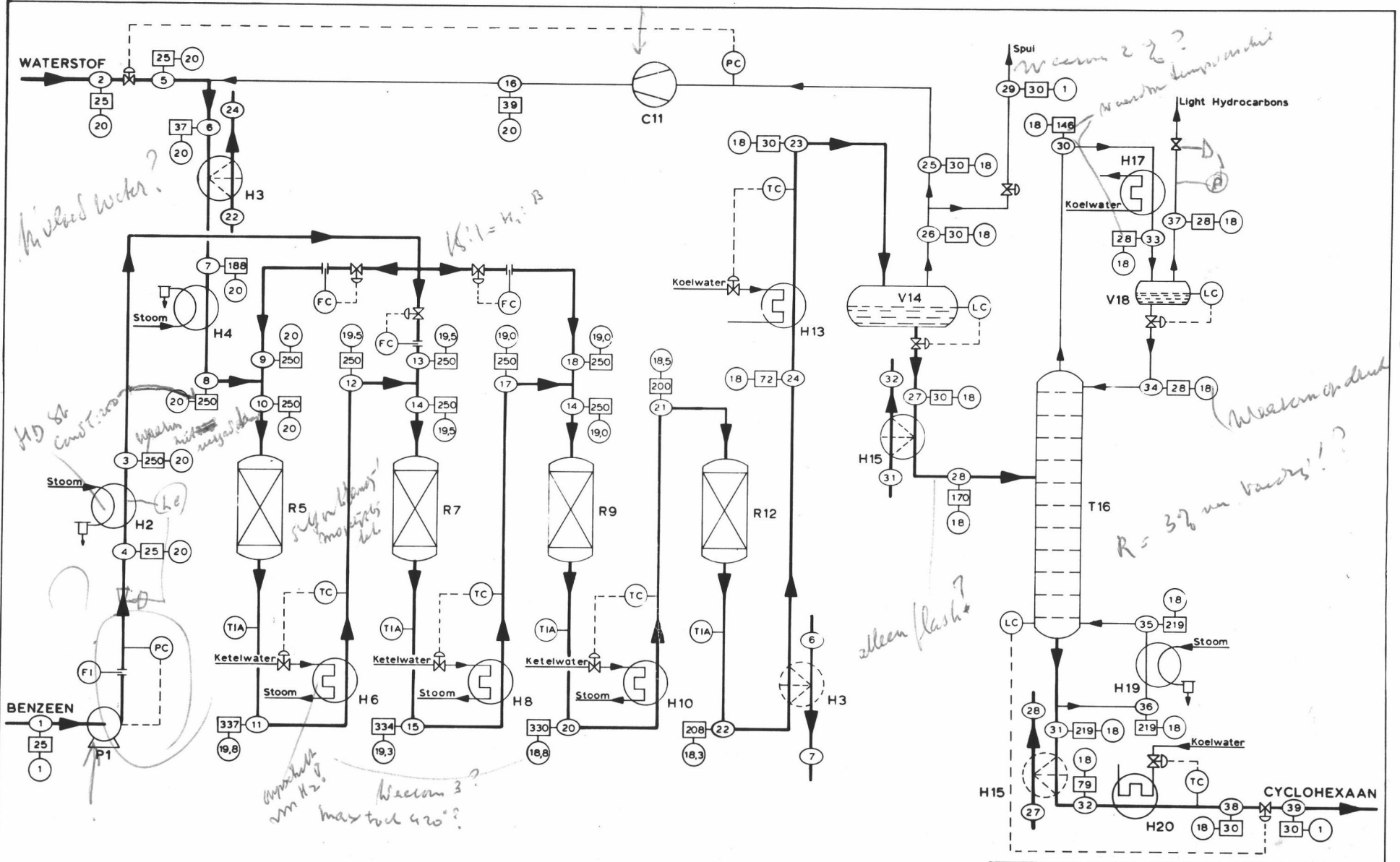
Blz 38 Kosten tabel onderaan weer overzichtelijk door verschillende eenheden onder elkaar te zetten!!

Benzen ~~er~~ prijs erg laag genomen.

In ons college dictaat staat nu 900 gld/ton.*
Waarom niet de prijs van DSM genomen zoals voor het cyclohexaan! Bij 900 gld/ton voor het benzen blijft er ~~na~~ niets meer over!

Blz 39 bovenaan rechts: kosten/jaar met zijn opbrengst/jaar.

* ECN	Augustus 1987	↘	mei 87
Benzen	contract prijs	fl 974/ton	94,-
	spotprijs	fl 640/ton	150,-



P 1 VOEDINGPOMP
 H 2 BENZEEN VERDAMPERS
 H 3 VOORVERWARMER
 H 4 VERWARMER
 R 5 HYDROGENEERINGSREAKTOR

H 6 KOELER/STOOMOPWEKKER
 R 7 HYDROGENEERINGSREAKTOR
 H 8 KOELER/STOOMOPWEKKER
 R 9 HYDROGENEERINGSREAKTOR
 H 10 KOELER/STOOMOPWEKKER

C11 "RECYCLE-GAS"COMPRESSOR
 R12 EIND REAKTOR
 H13 KOELER
 V14 GAS/VLOEISTOF-SCHIEDER
 H15 VERWARMER

T16 STABILIZER
 H17 CONDENSOR
 V18 GAS/VLOEISTOF-SCHIEDER
 H19 REBOILER
 H20 PRODUKTSTROOM KOELER

PROCESSCHEMA VAN DE HYDROGENATIE VAN BENZEEN NAAR CYCLOHEXAAN
 J.A. van Dam
 H. Traffos
 Fabrieksvoorontwerp No: 2664
 Juni 1987
 ○ Stroomnr. □ Temp. in °C ● Abs. druk in atm.

