

STYREEN-FABRICAGE.

Samenvatting:

In het onderstaande verslag wordt de bereiding van styreen uit aethylbenzeen beschreven. Bovendien is een berekening van een destillatiekolom (aethylbenzeen - styreen) volgens de grafische methode van McCabe[™]Thiele uitgevoerd.

Inleiding:

Het fabricageproces van styreen is van zeer groot belang voor de productie van verschillende synthetische rubbers. De styreen-bereiding en de daaraan verbonden bereiding van de synthetische rubber zijn door het grote tekort aan natuurrubber grotendeels ontwikkeld in de laatste wereldoorlog. In Duitsland legde de I.G.-Farben (litt. 1 t/m 5) zich op deze industrie toe, terwijl in Amerika de Dow Chemical Company (litt. 5 t/m 10) zich met dit proces bezig hield. In beide landen werd ongeveer hetzelfde proces ontwikkeld, dat dan ook het enige proces is, dat technisch toegepast wordt.

Dit proces bestaat uit drie fasen n.l. de alkylering van benzeen met aetheen in tegenwoordigheid van aluminiumchloride als katalysator, de daaropvolgende dehydrogenering van het gezuiverde aethylbenzeen tot styreen en tot slot de zuivering van het styreen.

Hieronder zal nu de dehydrogenering van het aethylbenzeen en het daarop volgende destillatieproces in het kort behandeld worden. Aan de hand van de verschillen tussen het Duitse en het Amerikaanse proces zal dan de keuze van ons fabricageproces gemotiveerd worden.

Bij deze endotherme reactie treedt een volumetoename op, zodat verminderde druk het proces zou versnellen. Om deze hoge temperatuurreactie bij een gedeeltelijk vacuum te vermijden, wordt stoom toegevoegd om de partiële druk van de stoffen te verminderen. Zonder de aanwezigheid van stoom ligt het theoretisch evenwicht bij 630° bij 25 - 30 % styreen in het vloeibare product. De stoom verschuift dit evenwicht naar een theoretische styreenconcentratie van 70 - 80 %. Ofschoon het evenwicht dus bij deze temperatuur gunstig ligt, is de reactiesnelheid te gering voor praktische toepassing. Bij hogere temperaturen, waar de reactiesnelheid voldoende zou zijn en het evenwicht zelfs nog gunstiger zal liggen, treden veel krakingsreacties op. Grote hoeveelheden benzeen en toluene worden dan gevormd in deze ongewenste nevenreacties.

Uit bovenstaande blijkt dus, dat een zeer selectieve dehydrogeneringskatalysator gewenst is. Mengsels van verschillende oxyden zoals zinkoxyde, chroomoxyde, ijzeroxide, magnesiumoxyde en aluminiumoxyde onder gunstige omstandigheden versnellen de dehydrogeneringsreactie en geven een hoge reactiesnelheid bij temperaturen, die laag genoeg zijn, dat de kalking tot een minimum beperkt wordt.

De I.G. Farben heeft veel gedaan aan de ontwikkeling van deze dehydrogeneringskatalysatoren (Litt. 2 en 5). Tenslotte bleek de beste katalysator een mengsel te zijn van 82 % zinkoxyde, 8 % aluminiumoxyde, 5 % calciumoxyde en 5 % magnesiumoxyde, waaraan dan nog 3 % kaliumchromaat en 3 % kaliumsulfaat toegevoegd wordt.

De Dow Company gebruikte de katalysator, die de Standard Oil Company gebruikt had voor de dehydrogenering van buteen (litt. 11)

*by 13.2
+ stoom
stroom
1: 2,6
styr stam*

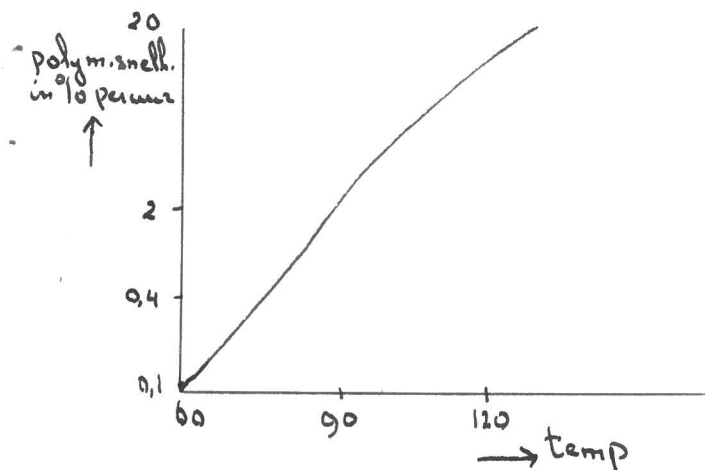
Deze katalysator bestond uit het volgende mengsel: 72,4 % magnesiumoxyde, 18,4 % ferrioxxyde, 4,6 % calciumoxyde en 4,6 % kaliumoxyde. Toevoeging van kaliumverbindingen bleek een hogere omzetting te geven, terwijl tevens de koolstofafzetting geringer bleek te worden.

Bij het Duitse proces bestaat de dehydrogeneringsreactor uit een verticale cylinder, waarin zich vele buizen gevuld met katalysator bevinden. De verhitting geschiedt dan door het strijken van verbrandingsgassen langs de katalysatorbuizen. Door deze directe en niet regelmatige verwarming bestaat er een grote kans op afzetting van kool langs de wanden van de katalysatorbuizen. De katalysator moet dus periodiek geregenereerd worden.

Bij het Amerikaanse proces worden de nevenreacties tot een minimum beperkt door vlak voordat het aethylbenzeen in contact komt met de katalysator massa zoveel oververhitte stoom toe te voegen, dat het kan voorzien in de warmte nodig voor de dehydrogenering. Door de verwarming alleen met stoom uit te voeren wordt het proces sterk vereenvoudigd. Nikkellegeringen kunnen gebruikt worden als materiaal voor de ovenpijpen. Nikkel kan echter niet gebruikt in contact met aethylbenzeen op hoge temperatuur, daar het de koolvorming bevordert. De katalysator behoeft niet meer in buizen gebracht worden, maar kan direct in de reactieruimte gebracht worden.

Bovendien verwijdert de stoom continu de koolafzetting van de katalysator, zodat geen periodieke regeneratie van de katalysator nodig is. De katalysator werkt continu gedurende een jaar of meer. De dehydrogenering is nu dus een volledig continu lopend proces met een rendement van meer dan 90 % en een omzetting van 35 - 40 % per gang langs de katalysator massa.

De derde en laatste stap van de bereiding van styreen is de zuivering van het ruwe dehydrogeneringsproduct, dat ongeveer 37 % styreen bevat. De grootste moeilijkheid is hier de scheiding van het aethylbenzeen en het styreen, die slechts 9° C in kookpunt verschillen. Bovendien mag de temperatuur van het styreen niet te hoog worden vanwege de grote neiging tot polymerisatie. Bij 30 mm Hg-druk is het kookpunt van styreen 54° C; uit onderstaande grafiek volgt, dat de polymerisatiesnelheid bij deze temperatuur gedaald is tot minder dan 0,1 % per uur.



Destillatie onder vacuum blijkt dus noodzakelijk te zijn. De scheiding van aethylbenzeen en styreen vereist volgens de litteratuur 70 schotels. Met een drukverlies van 4 mm Hg per schotel langs de kolom zou de bodemdruk van de kolom 310 mm Hg worden. De temperatuur bij deze druk zou weer veel polymerisatie veroorzaken. Zelfs bij een lage destillatietemperatuur moeten nog voorzorgen genomen worden tegen de polymerisatie, daar zeer kleine hoeveelheden van vreemde stoffen de polymerisatie sterk kunnen

versnellen. Om dergelijke mogelijkheden tegen te gaan wordt nog zwavel opgelost in het styreen om tijdens de destillatie als polymerisatie-inhibitor dienst te doen. Alleen door combinatie van vacuumoperatie, goede inhibitoren en een bepaalde bouw van de kolom kan styreen gedestilleerd worden.

De destillatie van geinhibiteerd styreen bleek vrij goed uit te voeren te zijn als er voor gezorgd wordt, dat het geconcentreerde monomeer niet boven de 90°C komt.

Daar zwavel niet in het eindproduct aanwezig mag zijn, wordt daar een andere inhibitor gebruikt. Het zwavel wordt verwijderd bij de laatste destillatie van het styreen. Als inhibitor wordt gebruikt 10 - 15 delen p-tertiair-butylcatechol op een miljoen delen styreen.

Het destillatiesysteem in beide landen werken ongeveer op dezelfde manier. Het eindproduct heeft bij beide processen dezelfde zuiverheid n.l. 99,7 %.

Bij het Duitse proces is de scheiding van het aethylbenzeen en het styreen de eerste stap in het destillatieproces. Hierbij wordt dan benzeen, toluen en een groot gedeelte van het aethylbenzeen overgedestilleerd, terwijl het styreen, dat achterblijft, nog aan een laatste destillatie wordt onderworpen. Het mengsel van benzeen, toluen en aethylbenzeen wordt dan nog verder gescheiden.

Bij het Amerikaanse proces wordt eerst het benzeen en toluen afgedestilleerd, waarna de scheiding van het aethylbenzeen en het styreen in een gesplitst torensysteem plaats vindt. Het voordeel van deze methode is, dat de concentratie van het styreen in het product van de aethylbenzeen-styreenkolom geringer is, dan bij het Duitse proces, zodat minder gauw polymerisatie optreedt.

Door de genoemde voordelen van het Amerikaanse proces - volledige continue dehydrogenering en een betere volgorde in het destillatieproces - wordt het Amerikaanse proces bij onze fabriek gevolgd.

Fabricageproces:

Deze styreenfabriek bestaat uit 4 onafhankelijke parallel lopende "trains", ieder bestaande uit een aethylbenzeen-blok, een dehydrogeneringsblok en een destillatieblok.

Hieronder zal alleen besproken worden één dehydrogeneringsblok en één destillatieblok.

A. Dehydrogeneringsblok.

Een dergelijk blok bestaat uit drie ovens, die oververhitte stoom leveren aan zes reactoren, waarbij iedere oververhitter stoom geeft aan twee reactoren.

Het aethylbenzeen, dat geproduceerd is in het aethylbenzeenblok, wordt eerst geleid in een verdamper, die verwarmd wordt door stoom van $10\frac{1}{2}$ atm.. Vlak voor de verdamper wordt het aethylbenzeen nog gemengd met 10 % van de stoom, die nodig is voor de dehydrogeneringsreactie. Van de verdamper gaat het aethylbenzeen-stoommengsel met een temperatuur van 160°C door een warmtewisselaar tussen product en voeding. Hierbij wordt de temperatuur verhoogd tot 520°C .. De oververhitte stoom van 710°C , die geproduceerd wordt in de genoemde oververhitter, wordt tezamen met het aethylbenzeen-stoommengsel van 520° beneden in de reactor ingespoten. De resulterende temperatuur van de bodem van de katalysator massa is 630°C .

Het reactieproduct, dat bestaat uit styreen, onomgezet aethylbenzeen, benzeen, toluen, waterstof en andere gassen gaan nu eerst door de genoemde warmtewisselaar, waarbij de temperatuur daalt van 565° tot 465°C . Daarna wordt warmte uitgewisseld met de stoom, die naar de oververhitter gaat. In een zgn. "quenching"toren wordt nu de temperatuur verder verlaagd tot 105°C , waarbij teer en een gedeelte van de stoom condenseren. De overgebleven stoom, aethylbenzeen- en styreendampen en andere gassen verlaten de toren aan de bovenkant en gaan dan naar de hoofd-

condensor. Hier condenseren het grootste deel van de stoom en het ruwe styreen, waarna het ruwe styreen in een afscheider gescheiden wordt van het water en vervoerd wordt naar de ruwe styreentank, vanwaar het naar het destillatieblok gepompt kan worden.

De gassen komende van de hoofdcondensor bevatten naast waterstof ook nog enig ruw styreen. Dit gasmengsel wordt nu achtereenvolgens gekoeld in een waterkoeler en in een freonkoeler, waar de laatste resten water en styreen condenseren. Dit mengsel gaat dan weer naar een afscheider, waar het styreen van het water gedecanteerd wordt en naar de reeds genoemde tank wordt vervoerd. Het waterstofgas wordt nu geleid naar de stoomoververhitters, waar het gemengd wordt met gewoon gas.

Bij de gebruikte oververhitters is een luchtvoorwarmer gebouwd tussen de verbrandingskamer en de schoorsteen. Daar ieder oververhitter twee reactoren voedt, heeft hij twee parallel lopende buizenstelsels. De oven wordt gestookt door gasbranders in de vlakke bodem van de verbrandingskamer. Een grote vaste brander is in het midden geplaatst met verschillende verplaatsbare kleinere branders er symmetrisch omheen.

De kegelvormige reactor is gemaakt van moeilijk smeltbaar materiaal. De gasvormige voeding wordt door middel van een ring met gaatjes onder de katalysatormassa geleid. De katalysator bevindt zich op een gaas van gelegeerd staal, terwijl het op zijn plaats gehouden wordt door een verzwaarde stamper. Het vullen geschiedt door de aangegeven pijp. Daar de reactie endotherm is en de reactiewarmte door oververhitte stoom wordt geleverd, moet de reactor geïsoleerd worden om warmteverliezen te voorkomen. Dit geschiedt door een laag van isolerend cement, die op zijn plaats gehouden wordt door twee lagen isolerende baksteen. Een stalen omhulsel zorgt, dat de reactiekamer gasdicht is. Goede menging van stoom en aethylbenzeen heeft plaats in de concentrische inlaatpijp.

B. Destillatieblok.

Het ruwe styreen wordt van de voorraadtank met een constante snelheid via een warmtewisselaar, waar warmte wordt opgenomen, gepompt naar de eerste kolom. In de genoemde warmtewisselaar wordt warmte uitgewisseld met het bodemproduct van deze eerste kolom, daar anders dit product te veel oververhit in de tweede kolom zou komen.

In deze kolom worden benzeen, toluen en een weinig aethylbenzeen afgedestilleerd. Deze kolom heeft 30 platen, terwijl de top werkt bij een temperatuur van 57° C en een druk van 175 mm Hg. Een refluxverhouding van 12 : 1 wordt in stand gehouden. Daar styreen nog verdund is met aethylbenzeen, is een bodemtemperatuur van 96° C toelaatbaar.

Benzeen en toluen van alle vier de destillatieblokken gaan dan naar kolom V, waar het benzeen afgedestilleerd wordt. Deze kolom bevat 40 platen en werkt bij normale druk met een refluxverhouding van 3 : 1. Het verkregen benzeen wordt nu teruggevoerd naar het alkyleringsblok.

Het bodemproduct van deze kolom, dat behalve toluen nog sporen aethylbenzeen bevat, wordt nu verder gedestilleerd in kolom VI, waar dan zuiver toluen wordt verkregen. Deze kolom heeft 35 platen en werkt ook bij atmosferische druk. Het toluen wordt in een voorraadtank opgeslagen.

Nu komt de moeilijke scheiding van het styreen en het aethylbenzeen. Een enkele kolom van 70 schotels zou een bodemdruk geven van 225 mm Hg waarbij zeer geconcentreerd styreen zou koken bij 104° C. Zoals reeds eerder gezegd is, is dit niet aan te bevelen, zelfs niet in de aanwezigheid van zwavel. Om deze moeilijkheid te overwinnen wordt de schei-

ding in twee stappen uitgevoerd n.l. een primaire aethylbenzeenkolom, die als de bovenste 38 schotels werkt en de secundaire aethylbenzeen, die als de onderste 32 schotels werkt. De top van beide kolommen wordt door middel van vacuum op 35 mm Hg gehouden, zodat de bodemtemperatuur gehouden kan worden op 90° C. Bij de opwarmers van deze kolommen moet gezorgd worden voor kleine temperatuursverschillen.

Het bovenste deel van de primaire kolom wordt beschermd tegen het optreden van polymerisatie door toevoeging van zwavel aan de aethylbenzeenreflux. Het topproduct van de eerste kolom is aethylbenzeen, dat 1 % styreen bevat. Dit wordt teruggevoerd naar de voeding van het dehydrogeneringsblok.

Het bodemproduct van deze kolom wordt door een koeler gepompt naar de top van de secundaire kolom. Het topproduct van de secundaire kolom wordt gecondenseerd en teruggevoerd naar de verwarmers van de eerste aethylbenzeenkolom. Twee primaire en twee secundaire aethylbenzeenkolommen worden in ieder destillatieblok gebruikt.

Het bodemproduct van de secundaire kolom wordt gekoeld om polymerisatie te voorkomen en dan gevoerd naar de voorraadtank van de "batch"styreenkolom. Ieder destillatieblok heeft twee batch styreendestillatiekolommen, die beide gevuld zijn met 2-in. Raschigringen. Het doel van deze kolommen is het verwijderen van teer en zwavel uit het styreen. Het voordeel van de batchoperatie is, dat het systeem een grotere flexibiliteit krijgt. Deze kolommen werken met verschillende refluxverhoudingen afhankelijk van de gewenste zuiverheid van het styreen.

De toptemperatuur van de kolom is 57° C bij 35 mm Hg-druk. Daar in het bovenste deel van de kolom weinig zwavel aanwezig is, wordt een oplossing van p-tertiair-butylcatechol in styreen in de reflux gepompt. 5 delen inhibitor per millioen zijn voldoende om overmatige polymerisatie te voorkomen. Het residu van deze kolom, bestaande uit zwavelverbindingen, zwavel, polystyreen en styreen wordt dan verbrand.

Het gezuiverde styreen wordt dan na condensatie en koeling opgeslagen in grote voorraadtanken. Hier wordt nog p-tertiair-butylcatechol toegevoegd totdat haar concentratie een minimum van 10 delen per miljoen bereikt heeft.

Materiaalbalans:

Dehydrogeneringsblok.

Invoer in kg/uur.		Afvoer in kg/uur.	
Aethylbenzeen		Reactieproduct	3060
invoer	1282	Gas	170
recycle	1870	Teer etc.	21
	<hr/>	Water	8101
	3152		
Stoom	8200		
	<hr/>		<hr/>
	11352		11352

Destillatieblok.

Invoer in kg/uur.		Afvoer in kg/uur.	
Reactieproduct	3060	Aethylbenzeen	1870
		Styreen	1126
		Tolueen	34
		Benzeen	18
		Residu	12
	<hr/>		<hr/>
	3060		3060

Berekening van de Aethylbenzeen-Styreenkolom:

Zoals uit het voorgaande blijkt, wordt deze kolom in twee delen gesplitst. Bij de berekening behoeft geen splitsing gemaakt te worden, daar het totale aantal schotels, dat nodig is voor de scheiding van het aethylbenzeen en het styreen, berekend moet worden.

De voeding bestaat uit aethylbenzeen en styreen en minder dan 1/2 % teerachtige producten. De aanwezigheid van deze teerachtige producten wordt bij onze berekening verwaarloosd. Het probleem bestaat dus nu uit de berekening van het binaire stelsel aethylbenzeen-styreen.

Voor de uitvoering van de berekening wordt de methode van McCabe en Thiele gebruikt.

Voor de berekening van een destillatie moeten de damp-vloeistof-evenwichten bij de werkdruk bekend zijn, d.w.z. bij iedere temperatuur tussen de kooktemperaturen der componenten moet bij iedere vloeistofsamenstelling (x) de bijbehorende damp samenstelling y bekend zijn.

x = vloeistofsamenstelling, uitgedrukt in aantal molen van de vluchtigste component per mol vloeistof.

y = damp samenstelling, uitgedrukt in aantal molen van de vluchtigste component per mol damp.

Dit x-y-diagram kan als volgt afgeleid worden:

Voor iedere stof kan een P-T-diagram opgesteld worden. Het verband tussen de druk en de absolute temperatuur wordt weergegeven door de vergelijking van Clapeyron:

$$dp/dT = \frac{L}{T(V' - V)} \quad \text{waarin :}$$

L = mol. latente verdampingswarmte bij T.

V' = volume 1 mol damp.

V = volume 1 mol vloeistof.

Aangezien $V' \gg V$ gaat bovenstaande vergelijking over in :

$$dp/dT = \frac{L}{T \cdot V'} = \frac{p \cdot L}{RT^2} \quad (\text{Clausius-Clapeyron})$$

Integratie geeft de vergelijking van een rechte lijn :

$$\log p = -A/T + B$$

Voor de beide componenten aethylbenzeen en styreen kan deze lijn getekend worden met behulp van de gegevens uit litteratuur 12. Zie tabel I en de grafieken I en II.

Tabel I: Dampdrukken van aethylbenzeen en styreen bij verschillende temperaturen.

Aethylbenzeen:

Druk in mm.	log p	°C.	temperatuur °K.	- 1/T . 10 ⁶
1	0,0000	-9,8	263,4	3796
5	0,6990	13,9	287,1	3483
10	0,0000	25,9	299,1	3344
20	1,3010	38,6	311,8	3207,5
40	1,6021	52,8	326,0	3068
60	1,7782	61,8	335,0	2985
100	2,0000	74,1	347,3	2879
200	2,3010	92,7	365,9	2733
400	2,6021	113,8	387,0	2584
760	2,8808	136,2	409,4	2443

Styreen:

Druk in mm	log p	temperatuur °C.	temperatuur °K.	- 1/T . 10 ⁶
1	0,0000	-7,0	266,2	3757
5	0,6990	18,0	291,2	3434
10	1,0000	30,8	304,0	3289
20	1,3010	44,6	317,8	3146,5
40	1,6021	59,8	333,0	3003,5
60	1,7782	69,5	342,7	2918
100	2,0000	82,0	355,2	2816
200	2,3010	101,3	374,5	2670
400	2,6021	122,5	395,7	2527
760	2,8808	145,2	418,4	2390

Met behulp van grafiek II wordt nu tabel II opgesteld, waaruit dan door berekening de vloeistof- en dampstellingen bij een bepaalde temperatuur - liggende tussen de kookpunten van de componenten bij 35 mm - en constante druk (35 mm) verkregen wordt (tabel III). Bij deze berekening werd echter aangenomen, dat de Wet van Raoult geldig was. Deze wet zegt n.l. dat de relatieve dampspanningsverlaging evenredig is met de relatieve hoeveelheid toegevoegde stof.

Tabel II: Dampdrukken van aethylbenzeen en styreen bij temperaturen tussen de kooktemperaturen bij 35 mm afgelezen uit grafiek II.

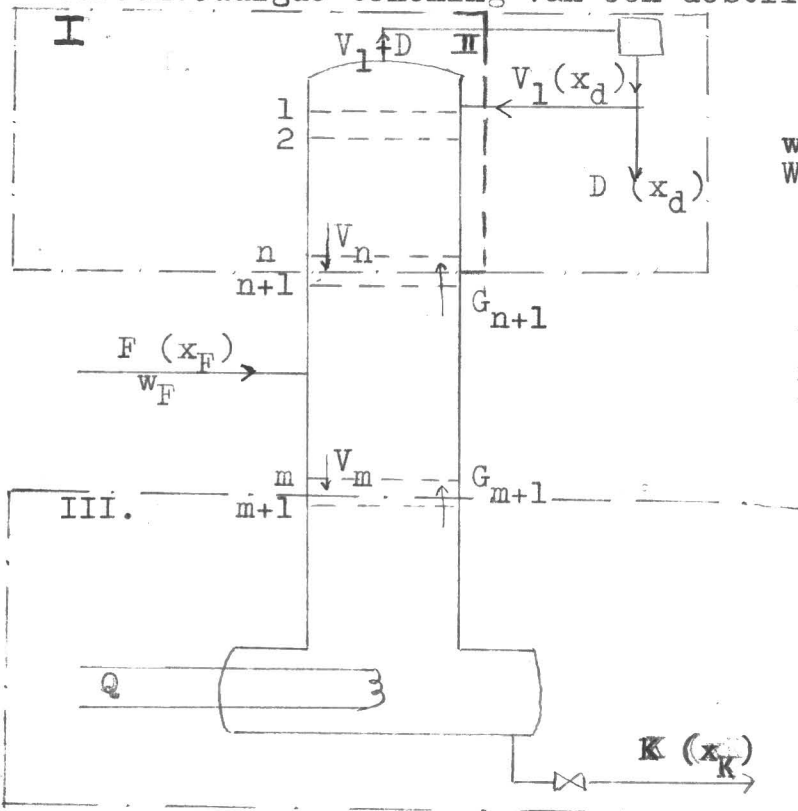
temperatuur		-10 ⁶ /T	aethylbenzeen		styreen	
°C	°K		log p _A	p _A	log p _S	p _S
49,9	323,1	3094,5	1,5441	35,00	1,4110	25,77
50,0	323,2	3093,5	1,5455	35,12	1,4130	25,88
50,1	323,3	3093	1,5470	35,24	1,4140	25,94
50,2	323,4	3092	1,5494	35,43	1,4155	26,03
50,6	323,8	3088	1,5575	36,10	1,4240	26,55
51,1	324,3	3084	1,5668	36,88	1,4325	27,07
51,6	324,8	3079	1,5775	37,80	1,4430	27,73
52,1	325,3	3074	1,5877	38,70	1,4535	28,41
52,6	325,8	3069	1,5972	39,56	1,4645	29,14
53,1	326,3	3065	1,6075	40,50	1,4725	29,68
53,6	326,8	3060	1,6185	41,55	1,4830	30,41
54,1	327,3	3056	1,6275	42,41	1,4915	31,01
54,6	327,8	3051	1,6380	43,45	1,5025	31,81
55,1	328,3	3046	1,6490	44,56	1,5125	32,55
55,6	328,8	3041	1,6600	45,71	1,5230	33,35
56,1	329,3	3037	1,6685	46,61	1,5315	34,00
56,5	329,7	3033,5	1,6760	47,42	1,5390	34,60
56,6	329,8	3032	1,6790	47,75	1,5420	34,83
56,7	329,9	3031,5	1,6810	47,98	1,5430	34,92
56,8	330,0	3031	1,6820	48,09	1,5441	35,00

Tabel III: Het verband tussen de partiële drukken van aethylbenzeen en styreen en de molaire samenstellingen van vloeistof en damp, afgeleid uit tabel II.

temp. in °C.	P_A in mm Hg.	P_S in mm Hg.	P in mm Hg.	mol.verh.vloeist. $x = \frac{P - P_S}{P_A - P_S}$	mol.verh.damp $y = \frac{P_A \cdot x}{P}$
49,9	35,00	25,77	35,00	1,0000	1,0000
50,0	35,12	25,88		0,9870	0,9902
50,1	35,24	25,94		0,9740	0,9806
50,2	35,43	26,03		0,9545	0,9660
50,6	36,10	26,55		0,8850	0,9126
51,1	36,88	27,07		0,8083	0,8518
51,6	37,80	27,73		0,7222	0,7799
52,1	38,70	28,41		0,6406	0,7083
52,6	39,56	29,14		0,5625	0,6358
53,1	40,50	29,68		0,4917	0,5690
53,6	41,55	30,41		0,4121	0,4891
54,1	42,41	31,01		0,3218	0,3900
54,6	43,45	31,81		0,2740	0,3402
55,1	44,56	32,55		0,2041	0,2598
55,6	45,71	33,35		0,1335	0,1744
56,1	46,61	34,00		0,0791	0,1056
56,5	47,42	34,60		0,0312	0,0423
56,6	47,75	34,83		0,0131	0,0179
56,7	47,98	34,92		0,0058	0,0080
56,8	48,09	35,00		0,0000	0,0000

Uit deze tabel kan nu het x-y-diagram geconstrueerd worden (graf.III)

Voor de behandeling van de methode van McCabe-Thiele zal eerst een vereenvoudigde tekening van een destillatiekolom gegeven worden:



w = warmteinhoud vloeistof
 W = warmteinhoud damp

Bij de berekening wordt aangenomen, dat de kolom adiabatisch is. Deze veronderstelling wordt bij iedere destillatie gemaakt, maar is nooit practisch uitte voeren.

Met behulp van materiaalbalansen en warmtebalansen kan een verband afgeleid worden tussen de samenstelling van de vloeistof op een willekeurige schotel en de samenstelling van de damp, die opstijgt van de daaronderliggende schotel. Dit verband kan afgeleid worden voor schotels liggende boven de voedingsschotel en voor schotels liggende onder de voedingsschotel.

Voor sectie I kan de volgende totaal materiaalbalans opgesteld worden :

$$G_{n+1} = V_n + D \quad (\text{verg.1})$$

Voor dezelfde sectie wordt de materiaalbalans voor de vluchtigste component :

$$G_{n+1} \cdot y_{n+1} = V_n \cdot x_n + D \cdot x_d \quad (\text{verg.2})$$

Nu wordt de warmtebalans voor sectie II opgesteld :

$$V_n \cdot w_n + (V_1 + D) \cdot W_d = G_{n+1} \cdot W_{n+1} + V_1 \cdot w_1 \quad (\text{verg.3})$$

McCabe en Thiele hebben nu de volgende vereenvoudigingen aangebracht:

a. De enthalpie van vloeistoffen is klein t.o.v die van de damp, zodat de enthalpiën van de vloeistoffen gelijk aan elkaar gesteld kunnen worden :

$$w_n = w_{n-1} = \dots = w_1 = w$$

is altijd 1

b. De wet van Trouton geldig is. Deze wet zegt, dat het quotient van de molaire verdampingswarmte en de absolute kooktemperatuur een constante is. Deze constante heeft een waarde van ongeveer 22. Als deze absolute kooktemperaturen weinig verschillen (hetgeen bij aethylbenzeen en styreen inderdaad het geval is) dan geldt :

$$W_{n+1} = W_d = \dots = W$$

De vereenvoudigde warmtebalans van sectie II ziet er nu als volgt uit:

$$V_n \cdot w + (V_1 + D) \cdot W = G_{n+1} \cdot W + V_1 \cdot w$$

Na substitutie van vergelijking (1) wordt dit :

$$V_n \cdot w + (V_1 + D) \cdot W = (V_n + D) \cdot W + V_1 \cdot w$$

$$\text{of} \quad V_n = V_1 \quad (\text{verg.4})$$

Na invulling van de vergelijkingen (1) en (4) wordt vergelijking 2 als volgt :

$$y_{n+1} = \frac{V}{V+D} \cdot x_n + \frac{D}{V+D} \cdot x_d \quad (\text{verg.5})$$

terugflow

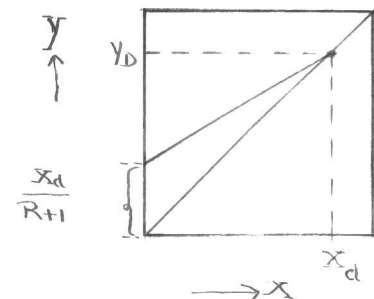
De refluxverhouding is uit de figuur af te leiden : $R = \frac{V}{D}$

Bovenstaande vergelijking gaat nu dus over in :

$$y_{n+1} = \frac{R}{R+1} \cdot x_n + \frac{1}{R+1} \cdot x_d \quad (\text{verg.6})$$

Dit is de vergelijking van een rechte lijn, die dus het verband aangeeft tussen de samenstellingen van de vloeistof op een schotel en de samenstelling van de damp komende van de daaronderliggende schotel, maar alleen voor schotels liggende boven de voedingsschotel.

De helling van deze lijn is $R/R+1$, terwijl van de y-as een stuk $x_d/R+1$ afgesneden wordt.



Voor $x_n = x_d$ wordt verg.6 :

$$y_{n+1} = x_d \quad \text{m.a.w. het punt} \begin{cases} x=x_d \\ y=y_d \end{cases}$$

ligt op de genoemde lijn, want $x_d=y_d$.

Deze werkljn is dus geheel vastgelegd door de twee genoemd punten.

Om het reeds genoemde verband te vinden voor schotels onder de voedings~~schotel~~ worden nu de materiaalbalansen voor sectie III opgesteld :

Totale materiaalbalans: $G_{m+1} + K = V_m$ (verg.7)

Mat.balans vlucht.comp.: $G_{m+1} \cdot y_{m+1} + K \cdot x_K = V_m \cdot x_m$ (verg.8)

Substitutie van vergelijking (7) in vergelijking (8) geeft nu:

$$y_{m+1} = \frac{V_m}{V_m - K} \cdot x_m - \frac{K}{V_m - K} \cdot x_K \quad (\text{verg.9})$$

De warmtebalans van sectie III ziet er als volgt uit :

$$Q + V_m \cdot w = G_{m+1} \cdot W + K \cdot w \quad (\text{verg.10})$$

Voor de gehele kolom wordt de warmtebalans :

$$Q + F \cdot w_F + V_1 \cdot w = (V_1 + D) \cdot W + K \cdot w \quad (\text{verg.11})$$

Uit de vergelijkingen (10) en (11) wordt nu $(Q - K \cdot w)$ geëlimineerd:

$$G_{m+1} \cdot W - V_m \cdot w + F \cdot w_F + V_1 \cdot w = (V_1 + D) \cdot W$$

Door substitutie van $G_{m+1} = V_m - K$ en $K = F - D$ in deze verg. ontstaat:

$$V_m \cdot (W - w) = V \cdot (W - w) + F \cdot (W - w_F) \quad (\text{verg.12})$$

Stel nu q de hoeveelheid warmte, die nodig is om één mol voeding over te voeren in verzadigde damp, gedeeld door de molaire verdampingswarmte :

$$q = \frac{W - w_F}{W - w}$$

Vergelijking (12) gaat dus nu over in :

$$V_m = V + q \cdot F$$

q bepaalt dus de warmteinhoud der voeding :

a. $q = 1$ d.w.z. $w = w_F$ (een net kokende vloeistof)

b. $q = 0$ d.w.z. $W = w_F$ (een net verzadigde damp)

c. $q > 1$ d.w.z. $w > w_F$ (een vloeistof onder kooktemperatuur)

d. $q < 1$ d.w.z. $w < w_F$ (een gedeeltelijk ^{verdampte} vloeistof)

De vergelijking van de tweede werklijn wordt nu dus :

$$y_{m+1} = \frac{V + q \cdot F}{V + q \cdot F - K} \cdot x_m - \frac{K}{V + q \cdot F - K} \cdot x_K \quad (\text{verg.13})$$

Wordt de voeding ingebracht als een net kokende vloeistof, zoals bij ons systeem het geval is, dan is $q = 1$ en wordt de vergelijking van de tweede werklijn :

$$y_{m+1} = \frac{V + F}{V + D} \cdot x_m - \frac{K}{V + D} \cdot x_K \quad (\text{verg.14})$$

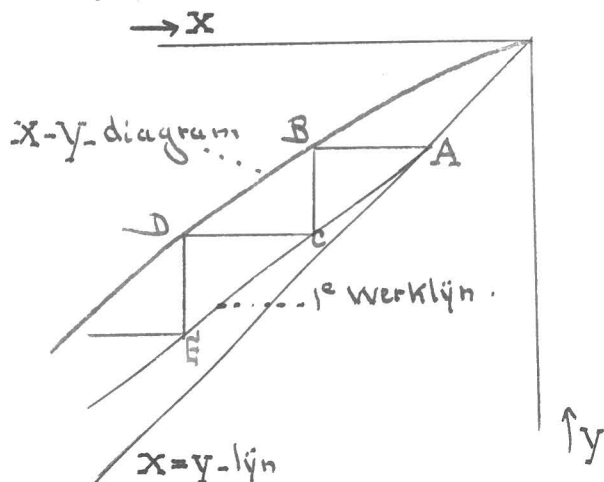
Dit is een rechte lijn met helling $\frac{V + F}{V + D}$. Op deze lijn ligt punt $x = x_K$
 $y = y_K$

Een ander punt van deze werklijn is het snijpunt van de lijn $x = x_d$ en de eerste werklijn. Dit is direct te zien door $x = x_d$ te substitueren in de beide vergelijkingen der werklijnen, waarbij dan dezelfde y -waarde gevonden wordt.

Met behulp van beide afgeleide betrekkingen en het x - y -diagram kunnen nu de damp- en vloeistofsamenstellingen van schotel tot schotel berekend worden. Hierbij wordt nu als volgt te werk gegaan :

De samenstelling van de damp komende van de eerste schotel (y_1) is dezelfde als die van het toproduct (x_d), die bekend is.

De vloeistofsamenstelling van de eerste schotel (x_1) behorende bij (y_1) kan uit het x-y-diagram afgelezen worden. Hiertoe moet de horizontale lijn AB getrokken worden. Met behulp van vergelijking (6) kan nu uit x_1



y_2 weer berekend worden. In de figuur moet daartoe de verticale lijn BC getrokken worden. Uit het diagram kan de bijbehorende vloeistofsamenstelling weer afgelezen worden door de horizontale lijn CD te trekken.

Door op deze manier verder te gaan kunnen alle vloeistof- en dampstellingen van de schotels boven de voedingsschotel in de grafiek afgelezen worden door op de geschetste wijze horizontale en verticale lijnen te trekken. Hiermede kan doorgedaan worden, totdat de voedinglijn ($x=x_F$) gesneden wordt. Daarna is de eerste werklijn niet meer geldig en moet overgegaan worden op de tweede werklijn. Hetzelfde proces als bij de

eerste werklijn kan nu weer gevolgd worden.

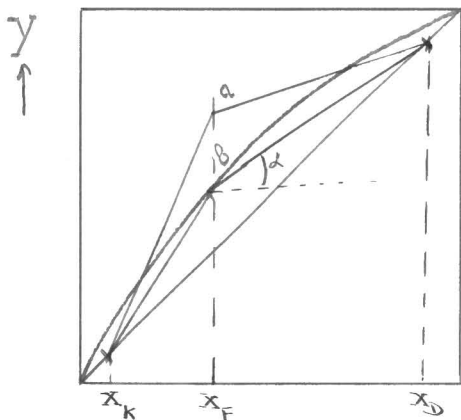
Het totale aantal theoretische schotels, dat voor de scheiding nodig is, kan dus bepaald worden door het aantal horizontale lijnen in bovengenoemde grafische methode te tellen. Het werkelijke aantal schotels wordt dan gevonden door te delen door de "plate efficiency".

De methode van McCabe en Thiele kan alleen dan toegepast worden als de molaire verdampingswarmten van aethylbenzeen en styreen weinig verschillen en bovendien geen mengwarmte optreedt tussen beide componenten in de vloeistofphase. De verdampingswarmten evenals de soortelijke warmten der beide stoffen verschillen weinig. Daar de mengwarmte niet bekend is, wordt deze verwaarloosd.

De samenstelling van de voeding, het topproduct en het bodemproduct zijn gegeven; waarbij aangenomen is, dat het topproduct nog 1 % styreen (gewichtsprocent) en het bodemproduct nog 1 % aethylbenzeen (gewichtsprocent) bevat.

Voeding	:	$x_F = 0,6193$	$y_F = 0,6880$
Topproduct	:	$x_D = 0,9945$	
Bodemproduct	:	$x_K = 0,0037$	

Om nu de werklijnen te construeren moet eerst de minimum reflux (R) bepaald worden.



Uit deze figuur is te zien, dat indien de helling van de eerste werklijn zodanig is, dat het snijpunt van die werklijn met de lijn $x=x_F$ boven de x-y-kromme ligt (a), de scheiding van de componenten niet mogelijk is. Ligt dit snijpunt op de genoemde kromme (b), dan is de scheiding uit te voeren met een oneindig aantal schotels. De bijbehorende reflux is dus de laagste reflux, waarbij de scheiding der componenten nog mogelijk is. Deze waarde van de reflux wordt de minimum reflux genoemd. Ze kan als volgt berekend worden:

Uit vergelijking (6) is af te leiden, dat de helling ($tg \alpha$) van de eerste werklijn gegeven wordt door $tg \alpha = R/R+1$.
Voor de theoretische minimum reflux is af te leiden : $tg \alpha = \frac{x_D - x_F}{x_D - x_F} = 0,8170$.

Dus : $\frac{R}{R+1} = 0,8170$

$R = 4,464$

Er wordt nu 50 % meer reflux verondersteld dan het theoretische minimum. De minimum reflux wordt nu dus :

$R = 1,5 \cdot 4,464 = 6,696$

In grafiek III kunnen de beide werklijnen nu op de reeds aangegeven wijze geconstrueerd worden? Tevens kan in deze grafiek het aantal theoretische schotels bepaald worden.

Het aantal theoretische schotels blijkt 54 te zijn. De 28^{ste} schotel van boven af is de theoretische voedingsschotel.

De waarde van de "plate efficiency" is moeilijk vast te stellen, daar deze van vele factoren afhangt, zoals de vorm van de schotels en de bouw van de kolom. Voor de "plate efficiency" wordt in dit geval 70 % genomen. Daar de verdamper als een theoretische schotel beschouwd wordt, wordt het werkelijke aantal schotels $10/7 \cdot 53 + 1 = \underline{77}$ schotels. De voedingsschotel is de 40^{ste} van boven.

dit is het aantal schotels

Nu volgt nog de berekening der kolomdiameter.

De dampnelheid in een rectificatiekolom met schotels wordt gegeven door de algemene formule :

$$u = K_v \cdot \frac{d_1 - d_2}{d_2} \quad (\text{litt. 12 bldz. 598})$$

waarin :

u = dampnelheid in ft/sec.

d_1 = dichtheid van de vloeistof bij de temp. van de kolom in lbs/ft³.

d_2 = dichtheid van de damp bij de temp. van de kolom in lbs/ft³.

K_v = constante

Bij een schotelafstand van $1\frac{1}{2}$ ft en een vloeistofslot van 1 inch is $K_v = 0,14$.

Voor de berekening van u worden de condities van de top der kolom aangenomen. De berekening van d_2 geschiedt met behulp van de ideale gaswetten. De topcondities zijn : $t = 50^\circ \text{C} = 122^\circ \text{F} = 582^\circ \text{Rankine}$.

$p = 35 \text{ mm}$

De dichtheid van aethylbenzeen bij 20° is 0,86707, terwijl de temperatuursafhankelijkheid is :

$dD/dt = 0,00089175 (1 + 0,0003948 (t - 20))$ per $^\circ \text{C}$. (litt.14)

Bij $t = 50^\circ \text{C}$ wordt $dD/dt = 0,000902$ per $^\circ \text{C}$.

De dichtheid bij 50° wordt nu $D_{50} = D_{20} + (50 - 20) \cdot dD/dt$

$= 0,8400 \text{ gram/cc} \approx 52,4 \text{ lbs/ft}^3$.

De dichtheid van het gasvormige benzeen aethylbenzeen bij 582°R en 35 mm Hg is :

$d_2 = 106,16/359 \cdot 492/582 \cdot 35/760 = 0,0115 \text{ lbs/ft}^3 = 0,000184 \text{ gr/cc}$.

Uit bovenstaande gegevens kan u berekend worden :

$u = 9,45 \text{ ft/sec} = 28,8 \text{ dm/sec}$

Om nu de hoeveelheid damp, die uit de top, komt wordt eerst de materiaalbalans van de kolom opgesteld :

	invoer in kg/uur		uitvoer in kg/uur
voeding	1496,5	topproduct	7210,0
reflux	6273,0	bodemproduct	559,5
	<u>7769,5</u>		<u>7769,5</u>

De hoeveelheid damp komende uit de top is dus :

$7210 \text{ kg/uur} = 7210/0,000184 \text{ liter/uur} = 7210/0,000184 \cdot 1/3600 = 10880 \text{ l/sec}$

De kolomdiameter wordt dus (d in dm):
 $10880 = 0,25 \cdot 3,14 \cdot d^2 \cdot 28,8$
 $d = 21,95 \text{ dm.}$

Het resultaat van de berekening is dus :

1. De kolom heeft 77 werkelijke schotels bij een "plate efficiency" van 70 %.
 2. De voedingsschotel is de 40^{ste} van boven.
 3. De diameter van de kolom is 21,95 dm.
-

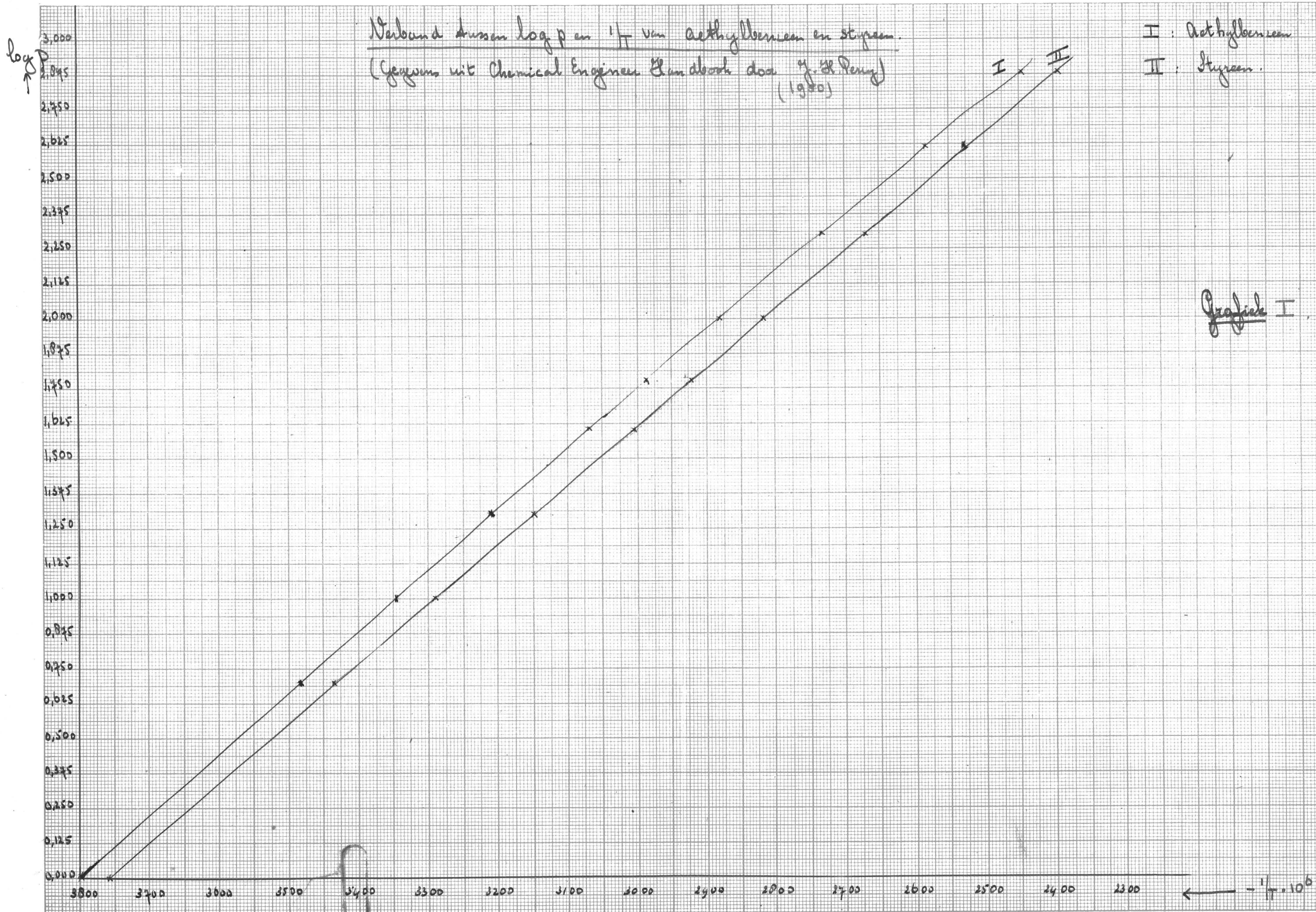
Litteratuur :

- | | |
|------------------------------|--|
| 1. E.T.Handley c.s. | Synth. Rubber Plant-Chem. Werke-Hüls
Cios XXII - 21. |
| 2. G.M.Kline c.s. | Investigation of German Plastic Plants.
Cios XXIX - 62. |
| 3. R.H.Boundy en R.L.Hasche | Manufacture of Styrene. Schkopau.
Cios XXVII - 6. |
| 4. J.G.Kern c.s. | Styrene Plant in Ludwigshafen.
Cios XXVII - 85. |
| 5. W.Hunter | Manufacture of Monomeric Styrene at
I.G.Ludwigshafen.
Bios Final Report 750. |
| 6. J.E.Mitchell Jr. | Trans.Am.Inst.Chem.Engrs. 42, 293, (1946) |
| 7. R.W.Cermak | Instrumentation 2, no 3, 7, (1946) |
| 8. W.H.Dow | Ind.Eng.Chem. 34, 1267, (1942) |
| 9. Dow Chemical Company | Chem.Met.Eng. 51, no 2, 160, (1944) |
| 10. J.F.Bohm-falk | Chem.Eng.News 28, 2504, (1950) |
| 11. K.K.Kearby | Ind.Eng.Chem. 42, 295, (1950) |
| 12. J.H.Perry | Chemical Engineer Handbook. |
| 13. W.L.McCabe en E.W.Thiele | Ind.Eng.Chem. 17, 605, (1925) |
| 14. G.Egloff | Physical Constants of Hydrocarbons III. |
-

gpe/16

Verband tussen $\log p$ en $1/T$ van acetylbensen en styreen.
 (Gegvens uit Chemical Engineers Handbook door J. H. Perry)
 (1950)

I: Acetylbensen
 II: Styreen.

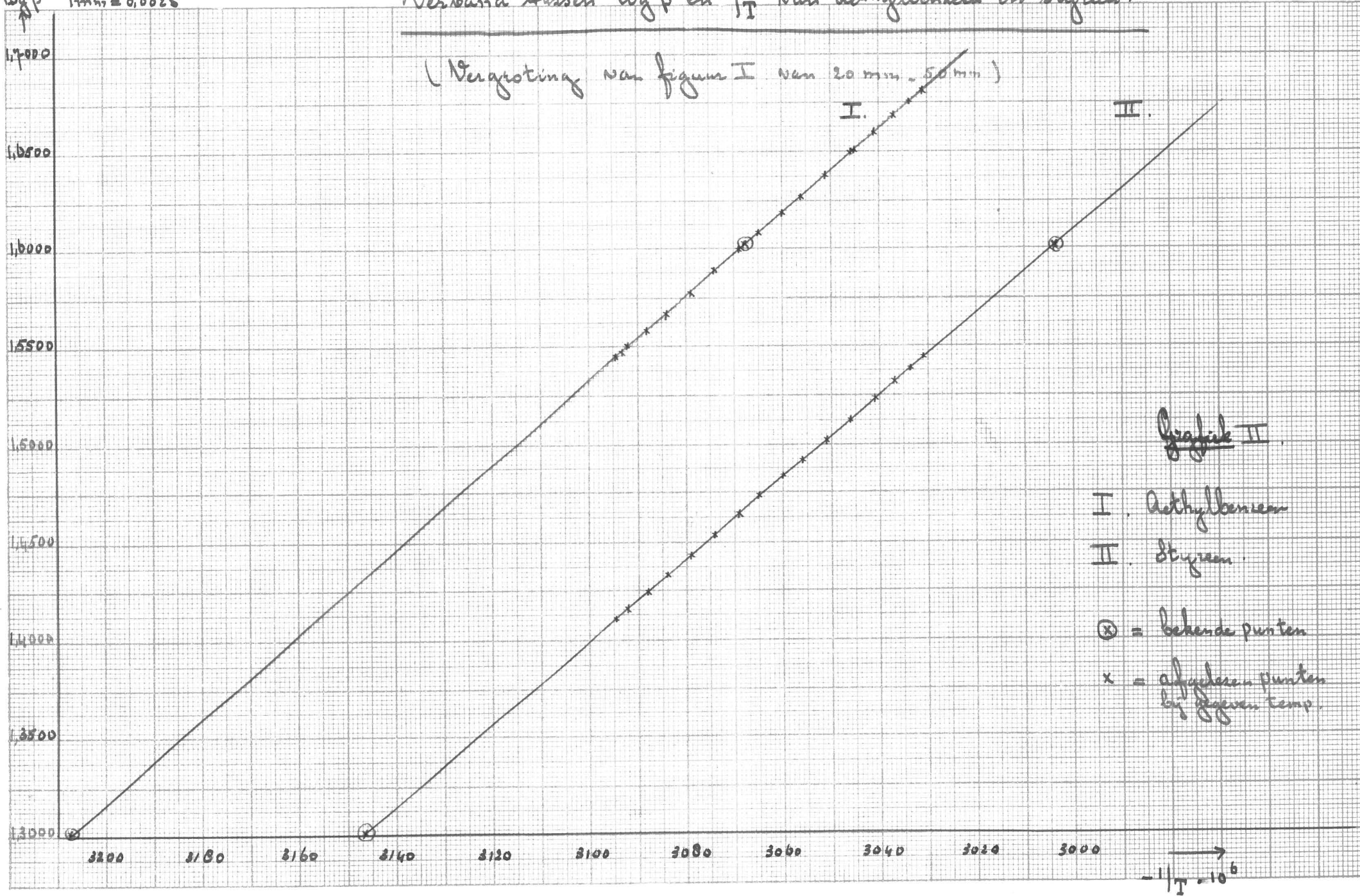


grafiek I

log p schaal
 $1 \text{ mm} = 0,0025$

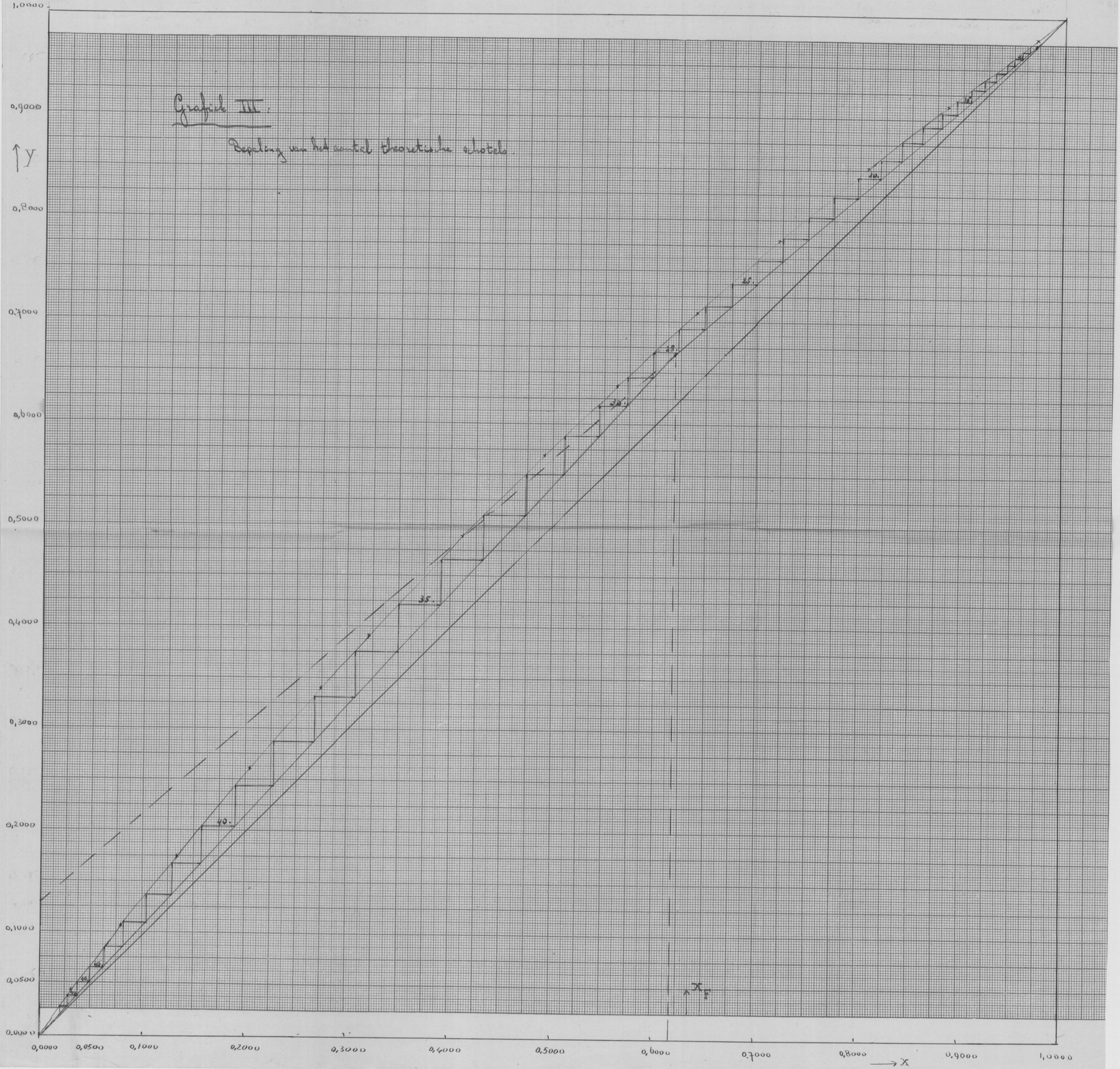
Verband tussen $\log p$ en $-1/T$ van aethylbenzen en styreen.

(Vergroting van figuur I van 20 mm - 50 mm)



Grafiek III.

Bepaling van het aantal theoretische schotels.



1,0000
0,9000
0,8000
0,7000
0,6000
0,5000
0,4000
0,3000
0,2000
0,1000
0,0500
0,0000

0,0000 0,0500 0,1000 0,2000 0,3000 0,4000 0,5000 0,6000 0,7000 0,8000 0,9000 1,0000

y

X

