

1401

DE BEREIDING VAN n-BUTANOL  
LANGS MICROBIOLOGISCHE WEG.

Tio Liong Hien

Maart 1953

I N H O U D .

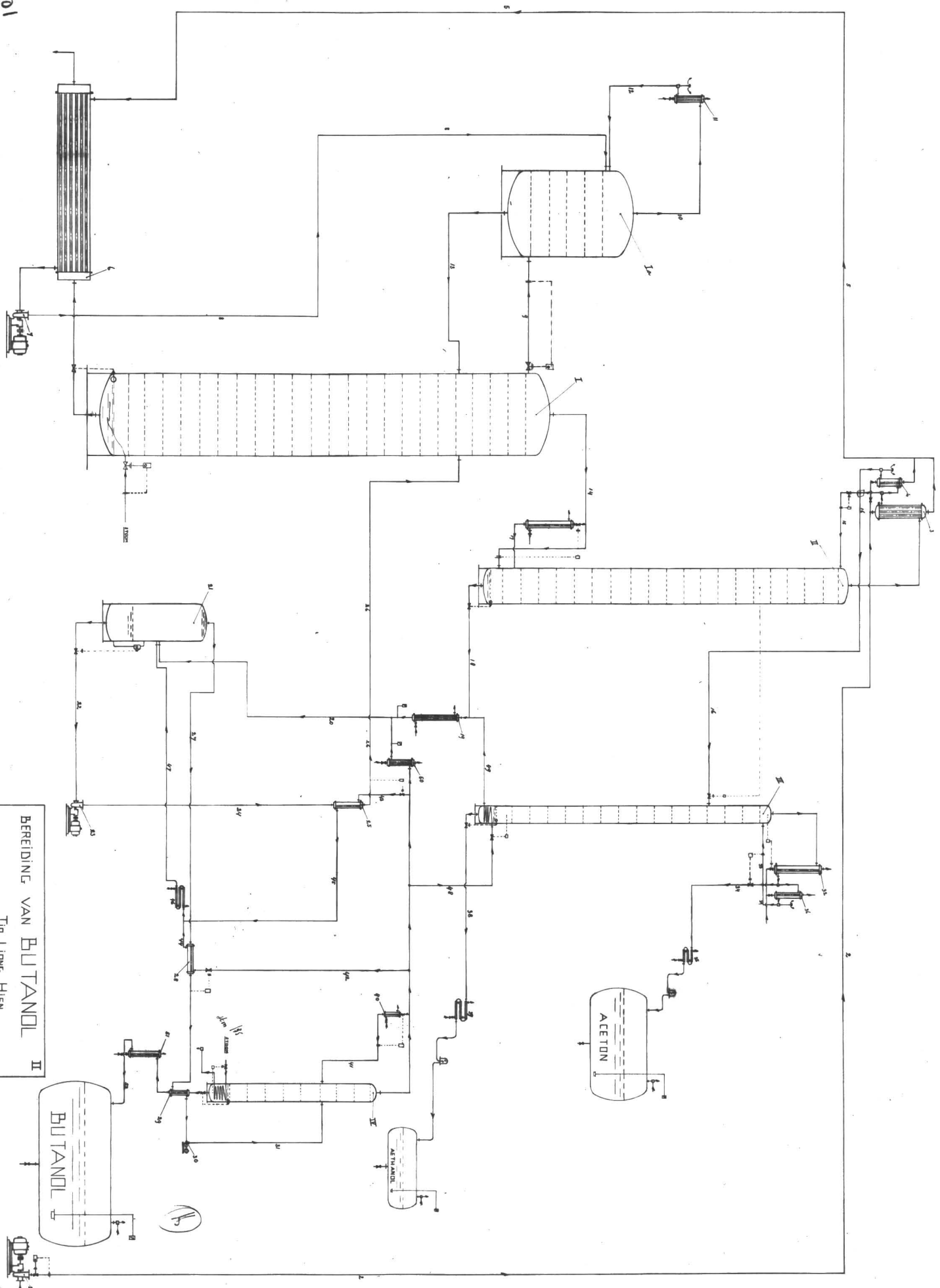
	Pag.
Voorwoord .....	1
I. De gisting :	
1. Inleiding .....	1
2. Keuze en beschrijving van het gistingsschema .....	3
II. De destillatie :	
1. Inleiding.....	5
2. Beschrijving van het destillatieschema .....	6
3. Speciale berekeningen .....	10
A. aantal schotels .....	10
B. afmetingen kolom .....	13
C. hoev.stoom .....	15
D. pompvermogen .....	15
Literatuurlijst .....	16

0000000000

1401

BEREIDING VAN BUTANOL II  
Tjo Liong Hien  
MART 1953  
SCHAAL 1:40

VERBOD



Bereiding van n-butanol langs micro-  
biologische weg.

Voorwoord.

Bij de bereiding van n-butanol langs microbiologische weg, kan men het proces in twee gedeelten onderscheiden :

- a. het microbiologische gedeelte, nl. de vergisting van de grondstof m.b.v. een bepaalde bacterie tot een verdunde waterige oplossing van hoofdzakelijk butanol, aceton en aethanol.
- b. het physische gedeelte, nl. de destillatie van deze waterige oplossing.

Na enig overleg heeft Hr. Tan Eng Kie besloten het gistingsgedeelte op zich te nemen, zodat voor de uitvoerige beschrijving daarvan naar zijn verslag wordt verwezen.

In het hieronder volgend verslag zal, om niet in herhalingen te vervallen, worden volstaan met een summiere inleiding van het gistingsproces, zodat de nadruk meer wordt gelegd op het tweede gedeelte van het proces, dus de destillatie.

0000000000

I. De gisting.

1. Inleiding.

n-Butanol werd in 1852 ontdekt door Wurtz als een regelmatig voorkomend bestanddeel van foeselolie, doch Pasteur was de eerste onderzoeker, die heeft aangetoond dat butanol een direct gistingsproduct was, waarbij naast butanol hoofdzakelijk aceton, aethanol, CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub> ontstonden.

Sindsdien hebben vele onderzoekers zich beziggehouden met de bestudering van de aceton-butanol gisting.

Eerst wist men geen raad met de butanol, maar na 1909 geraakte dit product meer en meer in het middelpunt van de belangstelling, doordat men uit butanol butadien en hieruit synthetische rubber kon maken. De eerste gistingsbutanol fabriek werd in Engeland opgericht en spoedig daarna volgden de Verenigde Staten en Canada.

In de eerste wereldoorlog had men veel aceton nodig voor de productie van springstoffen (cordiet), en daarom maakte men toen gretig gebruik van deze gistingsmogelijkheden. De butanol was toen bijproduct, maar na 1919 geraakte ze toch weer op de voorgrond.

Men had nl. gevonden, dat butylacetaat beter was dan amylacetaat en dus zeer geschikt was voor de bereiding van automobielfvernissen,



Een overzicht van de verdere toepassingen van de gistingproducten is gegeven door de Commercial Solvents Corporation (U.S.A.). Dit overzicht vindt men o.a. in Porter<sup>(2)</sup>.

Overzichten van de Amerikaanse productie worden jaarlijks gegeven door S.B.Lee en medewerkers<sup>(3,4,5,6)</sup>. Volgens hem vertoont de gistingbutanolproductie tot 1950 een stijgende lijn, maar de laatste jaren is deze lijn weer dalende.

Volgens I.Mellan<sup>(7)</sup> wordt op het ogenblik ongeveer de helft van de totale butanol-productie verkregen uit acetaldehyde of aethanol.

Als grondstof voor de vergisting gebruikte men meestal mais, maar omstreeks 1930 ging men steeds meer over tot het gebruik van melasse, daar deze grondstof :

- a. gemakkelijker te verkrijgen is
- b. gemakkelijker te hanteren is
- c. relatief goedkoper is

Ook allerlei andere zetmeel- of suikerhoudende grondstoffen zijn te gebruiken, zoals bijv. rijst, jawari, bajra, tapioca, suikerstroop, houtsuiker, xylose (uit lege maiskolven), sulfietloog, aardnotenschillen, paardenkastanjes, enz., enz.

Voor industrieel gebruik kunnen ze echter nog niet concurreren met mais en melasse.

Als entmateriaal werd oorspronkelijk het door Weizmann geïsoleerde Clostridium acetobutylicum gebruikt. Deze bacterie vergistte aanvankelijk geen melasse, maar later heeft men nieuwe stammen kunnen isoleren die het wel doen.

Tegenwoordig beschikt men over een groot aantal bacteriesoorten, die melasse kunnen vergisten. Een tabel hiervan vindt men in een recent artikel van S.C. Beesch<sup>(8)</sup>.

De keuze van de bacterie wordt bepaald door de keuze van de grondstof en door de gewenste verhouding van butanol : aceton : aethanol. Normaal is deze verhouding 6 : 3 : 1, maar door het gebruik van bepaalde bacterien kan men deze verhouding wijzigen ten gunste van een der oplosmiddelen.

Een getallenvoorbeeld van een aceton-butanol vergisting met melasse als grondstof is het volgende<sup>(8)</sup>:

Starting material: 100 lb. blackstrap molasses, containing :	
total solids	81,5 lb
sucrose & invert sugar	57,0
protein	3,1
ash	6,2
Fermentation data : culture of saccharolytic bacteria used with 1.0 % NH <sub>3</sub> added in form of NH <sub>4</sub> OH.	
Yields : butyl alcohol	11.5 lb
acetone	4,9
ethyl alcohol	0,5
carbon dioxide	32,1
hydrogen	0,8
dry feed containing (6 lb protein, 6 lb ash).....	28,6

## 2. Keuze en beschrijving van het gistingsschema.

Veronderstellende dat onze butanol-fabriek in Indonesia wordt opgericht, is melasse onze goedkoopste grondstof. Immers Indonesia bezit vele suikerfabrieken en produceert derhalve ook veel melasse als afvalproduct. Een bijkomstig voordeel bij het gebruik van melasse als grondstof is, dat er iets meer butanol wordt gevormd dan bij mais.

Als bacterie hebben we Clostridium saccharo-aceto-perbutylicum gekozen, daar hiermede ook weer iets meer butanol wordt geproduceerd.<sup>(8)</sup> Op deze manier kunnen we een verhouding butanol : aceton : aethanol van 70 : 25 : 5 verwachten.

De technische uitvoering van het proces schijnt de laatste decennia niet veel veranderd te zijn. De door Killeffer (1927)<sup>(9)</sup> en Gabriel<sup>(10)</sup> (1948) beschreven Amerikaanse bedrijven wijken bijvoorbeeld niet veel af van de schema's vermeld in litt. 2 en 8.

We nemen aan dat onze fabriek jaarlijks 4400 ton butanol produceert, d.i.  $12\frac{1}{4}$  ton per dag of 510 kg per uur.

Om dit te kunnen verwezenlijken moeten we uitgaan van 95 ton melasse per dag, hierbij aannemende dat het suikergehalte van onze melasse 60 % is.

De melasse wordt overgepompt naar 3 sterilisatieketels, elk van 42,5 m<sup>3</sup> inhoud, waarin door toevoeging van water en door injecteren van stoom de massa wordt verdund tot een suikergehalte van 6 % en tegelijkertijd wordt gesteriliseerd. We steriliseren bij 110°C gedurende 60 minuten. Het toegevoegde water wordt van te voren opgewarmd tot 70°C door warmteuitwisseling <sup>met</sup> het hete beslag uit de sterilisatieketels, dat hierdoor wordt afgekoeld tot 35°C.

Bij gebruik van "blackstrap" melasse wordt de massa zwak aangezuurd, waardoor de bij de gisting ontstane organische zuren voor een groot deel verder worden omgezet tot butanol en aceton.

Indien invert-melasse als grondstof wordt gebruikt, voegt men kleine hoeveelheden superphosfaat of mono-ammoniumphosfaat toe (0,3 % op suikergewicht).

Het melassebeslag is gewoonlijk deficient aan organische stikstof (peptonen, aminozuren, enz.) en bepaalde zouten. Daarom worden nog gistautolysaat, kalium- en ammonium-zouten, fosphaten en nitraten toegevoegd.

Het steriliseren kan continu of discontinu worden gedaan. Een continue sterilisatie wordt door E.H. Carnarius in een Amerikaans octrooi<sup>(11)</sup> beschreven. We staan hier echter nog een beetje sceptisch tegenover, en daarom steriliseren we discontinu. Dit vereist weliswaar meer arbeiders, maar dit is geen bezwaar, daar we in Indonesia over goedkope arbeidskrachten beschikken.

Het tot 35°C gekoelde steriele beslag wordt nu overgebracht in gesloten vergistingsketels. In totaal hebben we 14 ketels, elk van 190 m<sup>3</sup> inhoud. De ketels worden van te voren met stoom gesteriliseerd en ook de andere onderdelen, zoals pijpen, afsluiters, enz., moeten zorgvuldig gesteriliseerd worden, daar een optredende infectie (melkzuurbacterien, bacteriophagen) de opbrengst aan oplosmiddelen ongunstig beïnvloedt.

In verband met het infectiegevaar wordt de vergisting eveneens discontinu gedaan. Iedere ketel kan 4 uur melasse-beslag verwerken. Bij een vergistingsduur van 48 uur zijn dus steeds 12 ketels in bedrijf. De dertiende ketel wordt dan gevuld en de veertiende geledigd en schoongemaakt. Bij een discontinu proces heeft men het grote voordeel, dat bij optredende infectie niet alle ketels aangetast behoeven te zijn. Bij een continu proces daarentegen is bij een infectie de hele charge verloren.

We enten de vergistingsketels met 4 m<sup>3</sup> entvloeistof per ketel. De kwaliteit van het entmateriaal is zeer belangrijk. De bedrijfsbacterioloog moet steeds reinculturen van de bacterie ter beschikking hebben, liefst in spore stadium. Deze sporen worden eerst overgeënt in een aardappel glucose medium en daarna onderworpen aan een zg. "heat-shock", d.w.z. de massa wordt gedurende ongeveer 90 seconden in kokend water verhit, waarna snel wordt afgekoeld tot ongeveer 30°C. Door deze behandeling worden de sterke sporen geactiveerd, terwijl de zwakke sporen gedood worden.

Na de heat-shock wordt de cultuur bij 30°C bebroed gedurende 20 tot 24 uren, waarna ze steriel wordt overgebracht in een met 600 ml melasse-medium gevulde erlenmeyer. Behalve melasse bevat dit medium ook nog (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CaCO<sub>3</sub> en superphosphaat. Nadat ze wederom gedurende 20-24 uren bij 30°C is bebroed, wordt ze steriel overgebracht in een vat met 50 l van hetzelfde medium. Tenslotte wordt deze na 20-24 uren bebroeden wederom steriel overgebracht in een stalen vat van 5000 l met 4 m<sup>3</sup> melasse medium. Dit vat wordt onder geringe overdruk van gistingsgas (CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>) wederom bebroed bij 30°C. De gasdruk dient om infectie van buitenaf te voorkomen en om de gisting anaeroob te doen verlopen. Zuurgraad, brix en temperatuur worden nauwkeurig gecontroleerd. De titreerbare hoeveelheid zuur stijgt eerst langzaam, om na ongeveer 18 uur een maximum te bereiken. Bij een normaal verlopende gisting volgt dan een snelle daling. Dit punt heet daarom de "break".

Na een gistingsduur van 20-24 uren is dit laatste entmateriaal geschikt om de grote vergistingsketel te enten.

Ook de vergistingsketels worden om bovengenoemde redenen onder geringe overdruk van steriel gistingsgas gehouden.

Na 48 uur bebroeden bij 31°C, wordt de inhoud der vergistingsketels geledigd in een bak, alwaar ter neutralisering van gevormde zuren en verzeping van gevormde esters Ca(OH)<sub>2</sub> wordt toegevoegd. Tevens wordt filteraid bijgedaan, waarna de vloeistof wordt gefiltreerd en vervolgens verzameld in opslag tanks. De zo verkregen vloeistof kan nu worden gedestilleerd (zie bij destillatie).

Uit 100 delen suiker krijgen we 30 delen oplosmiddelen in de verhouding butanol : aceton : aethanol van 70 : 25 : 5 .

Verder ontwijken uit de vergistingsketels CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>, in totaal 60 delen gistingsgas op 100 delen suiker. De verhouding H<sub>2</sub> : CO<sub>2</sub> is : 40 : 60 in volume-verhouding of 1 : 40 in gewichtsverhouding.

Besprechung altitudinale  
areotropen

We nemen aan, dat de rest van het beslag (dus 10 %) niet is gefermenteerd.

Uitgaande van 95 ton melasse (suikergehalte 60 %) per dag, krijgen we uit de sterilisatieketels dus 950 m<sup>3</sup> beslag met een suiker gehalte van 6 %. Uit de vergistingsketels verkrijgen we aan H<sub>2</sub> en CO<sub>2</sub>  $60/100 \times 6 \times 950 = 34,2$  ton, zodat 915,8 ton vloeistof kan worden afgetapt. Deze vloeistof bevat :  $30/100 \times 6 \times 950 = 17,1$  ton oplosmiddelen, bestaande uit :  $0,7 \times 17,1 = 11,97$  ton butanol  
 $0,25 \times 17,1 = 4,275$  ton aceton en  
 $0,05 \times 17,1 = 0,855$  ton aethanol.

Naast deze 17,1 ton oplosmiddelen hebben we  $915,8 - 17,1 = 898,7$  ton water. De te destilleren vloeistof is dus een zeer verdunde waterige oplossing, bevattende  $17,1/915,8 \times 100 \% = 1,87$  % oplosmiddelen. De gistingsgassen die uit de vergistingsketels ontwijken, bevatten nog kleine hoeveelheden oplosmiddelen en deze moeten derhalve worden teruggewonnen. Hiertoe worden de gassen eerst afgekoeld tot 20°C en daarna geleid door met actieve kool gevulde absorptietanks. De oplosmiddelen worden hier geabsorbeerd en kunnen later weer daaruit gehaald worden m.b.v. stoom. Op deze manier kan dagelijks nog ongeveer 340 kg oplosmiddelen worden teruggewonnen.

De nu van oplosmiddelen bevrijdde gassen (H<sub>2</sub> en CO<sub>2</sub>) worden gedeeltelijk gebruikt om de overdruk in de vergistingsketels te onderhouden. Daar deze gassen steriel moeten zijn, worden ze eerst gesteriliseerd door leiden door actieve kool (vergelijk bacterienfilter).

De overblijvende gistingsgassen kunnen o.a. worden verwerkt tot methanol, zoals door de Commercial Solvents Corporation wordt gedaan.

## II. De destillatie.

### 1. Inleiding.

Onze te destilleren vloeistof is dus een zeer verdunde waterige oplossing van butanol, aceton en aethanol, zodat we hier te doen hebben met een quaternair mengsel.

Volgens Kirschbaum<sup>(12)</sup> kunnen we uit zulke zeer verdunde oplosmiddelen het beste eerst de oplosmiddelen eraf strippen en deze daarna verder destilleren.

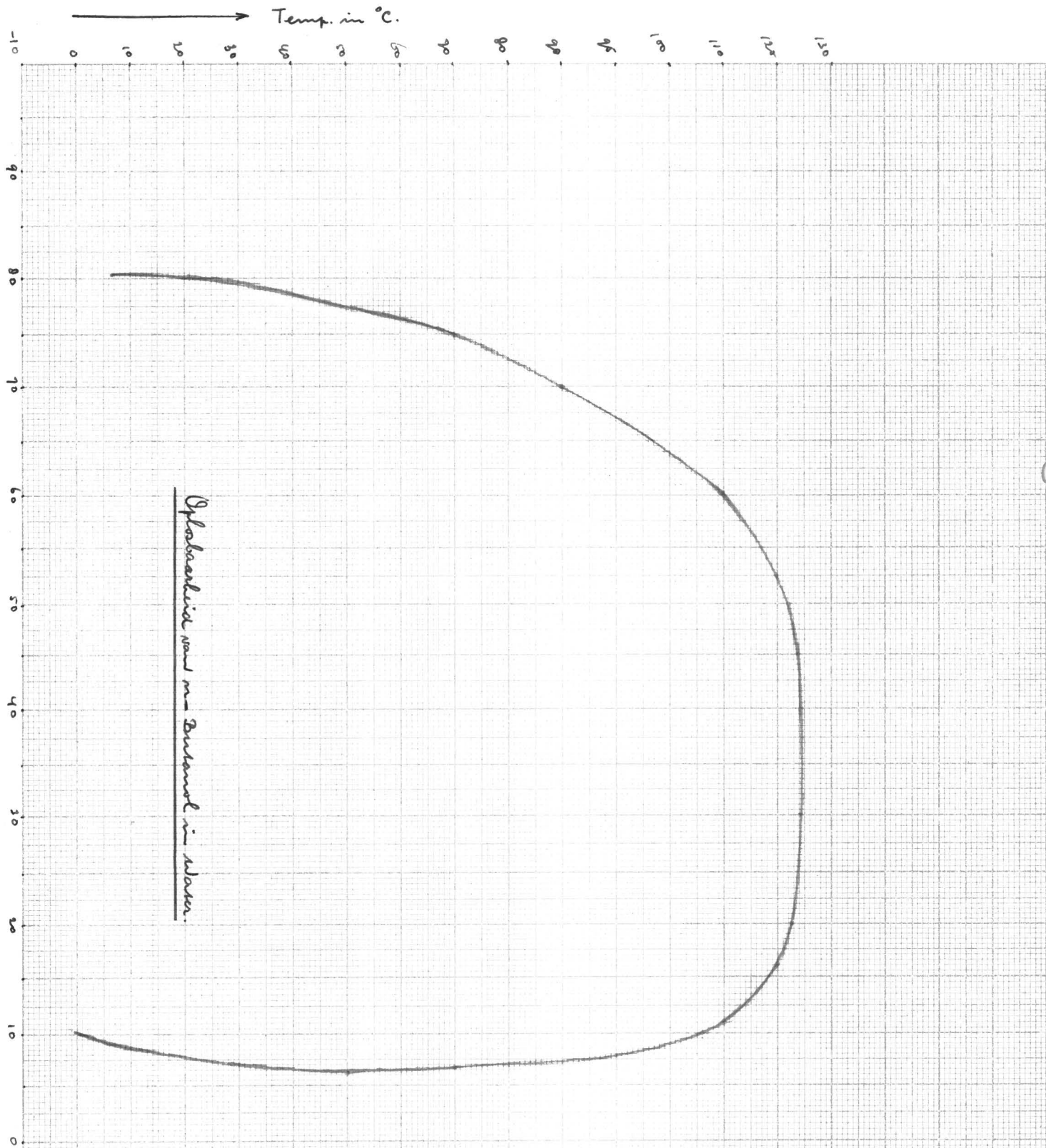
Schema's voor de destillatie van verdunde waterige oplossingen van butanol, aceton en aethanol vinden we o.a. in de litt. 12, 13, 14 en 15. Deze schema's berusten alle op het volgende principe :

Men werkt met 4 destillatiekolommen. De eerste kolom dient om de zeer verdunde oplossing te concentreren tot een ongeveer 50 % oplossing. Deze wordt daarna in een tweede kolom nogmaals gedestilleerd, waarbij aceton en aethanol samen overdestilleren. In een derde kolom kunnen deze twee vloeistoffen dan van elkaar worden gescheiden. Onderuit de tweede kolom krijgt men een mengsel van butanol en



seconds to distance.

→



Phosphoric acid in water.

water. Dit mengsel wordt vervolgens in een scheider bij een bepaalde temperatuur in twee lagen verdeeld, nl. in een butanolrijke bovenlaag en een butanolarme onderlaag. De onderlaag wordt teruggevoerd naar de eerste kolom en de bovenlaag wordt in een vierde kolom verder gedestilleerd, waarbij een azeotropisch mengsel van water en butanol overdestilleert. Aangezien de voeding van de vierde kolom meer butanol bevat dan het azeotropisch mengsel, blijft in de vierde kolom dus butanol over, en kan dus worden gewonnen.

Voor onze fabriek passen we ook ditzelfde principe toe, waarbij we in grote lijnen het schema van Placek<sup>(15)</sup> hebben gevolgd. Placek heeft o.a. het volgende geotrooieerd :

- a. De te destilleren vloeistof wordt eerst tot kookpunt verhit door het destillaat van de eerste kolom, waarbij de dampen in tegenstroom gaan met de voeding. Hierdoor worden nog resterende oncondenseerbare gassen ( $\text{CO}_2$  en  $\text{H}_2$ ) uit de kokende massa verwijderd, voordat de voeding in de eerste kolom komt.
- b. De temperatuur van de vloeistof in de scheider moet liggen tussen 45 en 60°C. Bij dit temperatuurtraject bevat de onderlaag zo weinig mogelijk butanol en de bovenlaag dus zoveel mogelijk butanol.

Beschouwen we de oplosbaarheidscurve van n-butanol in water<sup>(7)</sup>, dan zien we onmiddellijk dat Placek gelijk heeft. (zie bijgevoegde grafiek).

Verder hebben we in onze fabriek getracht de warmte zo gunstig mogelijk te verdelen. (zie beschrijving van het destillatieschema).

## 2. Beschrijving van het destillatieschema. (zie tekening)

Volgens pagina 5 wordt dagelijks dus 915,8 ton gistingsvloeistof geproduceerd. Deze vloeistof bestaat uit : 898,7 ton water, 11,97 ton butanol, 4,275 ton aceton en 0,855 ton aethanol.

Per uur moet derhalve 39,1 ton 1,87 % oplossing worden gedestilleerd, t.w. :

38371 kg water  
510 kg butanol  
183 kg aceton en  
36 kg aethanol.

Deze hoeveelheid vloeistof wordt m.b.v. een centrifugaalpomp 1 via een automatische regelaar in leiding 2 opgepompt naar de condensoren 3 en 4, waarin ze door condenserende dampen van kolom II wordt voorgewarmd van 30° tot 39°C, om daarna via leiding 5 door warmtewisselaar 6 verder verhit te worden tot 83°C. Volgens R.C. Ernst c.s.<sup>(16)</sup> destilleert bij 83°C een mengsel over van 50 % water, 35 % butanol en 15 % aceton. Nemen we aan dat de geringe hoeveelheid aethanol het kookpunt niet noemenswaard beïnvloedt, dan wordt de voeding dus tot het kookpunt voorgewarmd. Deze warme vloeistof wordt m.b.v. pomp 7 bovenin kolom Ia gebracht, waar ze naar beneden stroomt van de ene plaat op de andere, in tegenstroom met een

Robert  
W. Caldwell  
11/10/1964  
11/10/1964



gedeelte van het destillaat van kolom I, welke via leiding 9 onderin kolom Ia wordt geleid. Dit destillaat heeft dus eveneens een temperatuur van  $83^{\circ}\text{C}$ . Op deze manier worden nog resterende oncondenseerbare gassen ( $\text{CO}_2$  en  $\text{H}_2$ ) afgestriipt. Deze gassen verlaten, verzadigd met water, butanol, aceton en aethanol-dampen, kolom Ia, en worden via leiding 10 gekoeld in koeler 11. De oncondenseerbare gassen kunnen zo verwijderd worden en het condensaat uit koeler 11 wordt via leiding 12 in kolom Ia teruggevoerd.

De voorverhitte en van oncondenseerbare gassen bevrijdde vloeistof verlaat kolom Ia van onderen en gaat dan via leiding 13 naar kolom I.

Onderin kolom I wordt stoom van  $110^{\circ}\text{C}$  geïnjecteerd, waardoor de oplosmiddelen a.h.w. aan een stoomdestillatie worden onderworpen.

Uit kolom I destilleert bij  $83^{\circ}\text{C}$  een mengsel over bestaande uit 50 % water, 35 % butanol, 13 % aceton en 2 % aethanol. Het bodemproduct is water van  $90^{\circ}\text{C}$ , welke dient voor de verwarming van warmtewisselaar 6. Het grootste deel van het destillaat van kolom I wordt via leiding 14 onderin kolom II gebracht, waaraan het zijn condensatiewarmte afstaat. Deze warmte dient voor de verwarming van kolom II. Aceton en aethanol, met nog sporen water, worden zodoende afgedestilleerd. Volgens de Int. Crit. Tables<sup>(17)</sup> heeft een mengsel van 5 delen aceton en 1 deel aethanol een kookpunt van  $57,5^{\circ}\text{C}$ .

Volgens Placek is het mogelijk om het aceton-aethanol destillaat geheel butanol-vrij te krijgen. Dit zou bereikt kunnen worden door de temperatuur op ongeveer  $\frac{3}{4}$  van de hoogte van kolom II te houden op een bepaalde temperatuur ( $58-65^{\circ}\text{C}$ , afhankelijk van de samenstelling van de oorspronkelijke voeding).

Zoals gezegd dient het destillaat van kolom II om de oorspronkelijke voeding voor te warmen in condensor 3. De aceton en aethanol worden hier gecondenseerd en het condensaat wordt via leiding 15 gedeeltelijk teruggevoerd naar kolom II, en via leiding 16 gedeeltelijk naar kolom III gevoerd. Eventueel nog ontwijkende dampen uit condensor 3 worden in condensor verder afgekoeld. Het condensaat wordt toegevoegd aan het condensaat uit condensor 3 en eventueel nog meegekomen oncondenseerbare gassen kunnen in condensor 4 worden afgestriipt.

Daar de condensatiewarmte van het destillaat van kolom I te veel is om kolom II te verwarmen, wordt een gedeelte van het destillaat apart gecondenseerd, om daarna als condensaat van  $83^{\circ}\text{C}$  via leiding 17 eveneens in kolom II te worden gevoerd.

Onderaan kolom II wordt een mengsel van butanol en water ( $83^{\circ}\text{C}$ ) afgevoerd via leiding 18, koeler 19 en leiding 20 naar de scheider 21, waar het mengsel in twee lagen uiteenvalt. We nemen aan, dat de vloeistoffen bij  $50^{\circ}\text{C}$  in de scheider wordt ingevoerd. Volgens A.E. Hill en W.M. Malisoff<sup>(18)</sup> bevat de onderlaag bij  $50^{\circ}\text{C}$  slechts 6,46 gewichtsprocenten butanol en de bovenlaag 77,58 gewichtsprocenten butanol. Bij temperaturen ~~xxxxxxx~~ hoger of lager dan  $50^{\circ}\text{C}$ , is de butanolverdeling ongunstiger. (zie ook grafiek).

De onderlaag wordt via leiding 22, pomp 23 en leiding 24 opgepompt naar condensor 25, waar ze opgewarmd wordt tot  $83^{\circ}\text{C}$ , om daarna via leiding 26 te worden teruggevoerd naar kolom I.

De bovenlaag wordt via leiding 27 naar condensor 28 gevoerd, waar ze wordt opgewarmd tot  $82,7^{\circ}\text{C}$ . Vervolgens wordt ze verder verwarmd in warmtewisselaar 29 tot  $92,7^{\circ}\text{C}$ , om tenslotte m.b.v. pomp 30 te worden opgepompt naar kolom IV.

Het aceton-aethanol <sup>(CONDENSAAT)</sup> uit de condensoren 3 en 4 wordt dus in kolom III gevoerd, waar het in de componenten wordt gesplitst.

Voor de verwarming van kolom III wordt gebruik gemaakt van de condensatiewarmte van het destillaat van kolom IV.

Uit kolom III destilleert bij  $56^{\circ}\text{C}$  aceton over en het destillaat wordt gecondenseerd in condensor 32. Het condensaat wordt via leiding 33 gedeeltelijk teruggevoerd naar kolom III en via leiding 34 gedeeltelijk verder afgekoeld door koeler 35 en opgevangen in de aceton opslagtank.

Eventueel ontwijkende dampen uit condensor 32 worden in condensor 36 verder gecondenseerd. Het condensaat hiervan wordt via leiding 37 toegevoegd aan het condensaat uit condensor 32. Tevens worden nog resterende oncondenseerbare gassen in condensor 36 afgestript.

De aethanol wordt onderuit kolom III afgetapt en gaat dan via leiding 38 en koeler 39 naar de aethanol opslagtank.

In kolom IV wordt een mengsel van water en butanol gedestilleerd. Voor de verwarming wordt een stoomspiraal gebruikt, waardoorheen stoom van  $120^{\circ}\text{C}$  wordt geleid.

Zoals gezegd bevat dit mengsel 77,58 gewichtsprocenten butanol.

Bovenuit de kolom destilleert nu een azeotropisch mengsel van water en butanol over bij  $92,7^{\circ}\text{C}$ . Volgens J.S. Stockhardt en C.M. Hull <sup>(19)</sup> bestaat dit azeotropisch mengsel uit 42,5 gewichts-% water en 57,5 gewichts-% butanol. Als bodemproduct verkrijgen we dus bijna watervrij butanol. Immers alle water gaat eruit. De butanol wordt onderuit de kolom afgetapt. De temperatuur van de butanol is  $117^{\circ}\text{C}$  en daarom wordt deze hete vloeistof gebruikt om de voeding van kolom IV tot  $92,7^{\circ}\text{C}$  voor te warmen (warmtewisselaar 29). Vervolgens wordt ze in koeler 51 verder afgekoeld, om tenslotte in de butanol opslagtank te worden gevoerd.

Het destillaat van kolom IV bevat veel condensatiewarmte en daarom wordt deze warmte zoveel mogelijk weer benut. Een gedeelte van het destillaat wordt in condensor 40 gecondenseerd en keert als reflux terug in de kolom. De rest van het destillaat wordt als volgt verdeeld:

- a. een deel gaat via leiding 42 naar condensor 28 en staat daar zijn condensatiewarmte af ter verwarming van de bovenlaag van scheider 21.
- b. een deel gaat via leiding 43 naar condensor 25 om de onderlaag van de scheider voor te warmen.
- c. een deel gaat via leiding 48 naar de verwarmingsspiraal van kolom III en staat daar zijn condensatiewarmte af.
- d. het overblijvende deel wordt in koeler 50 gecondenseerd, afgekoeld tot  $50^{\circ}\text{C}$  en gaat vervolgens via leiding 20 naar scheider 21 terug.

De condensaten uit condensor 28, resp. 25 worden via de leidingen 44, resp. 45 verder afgekoeld in koeler 46 (tot 50°C) en komen ten slotte via leiding 47 weer in scheider 21.

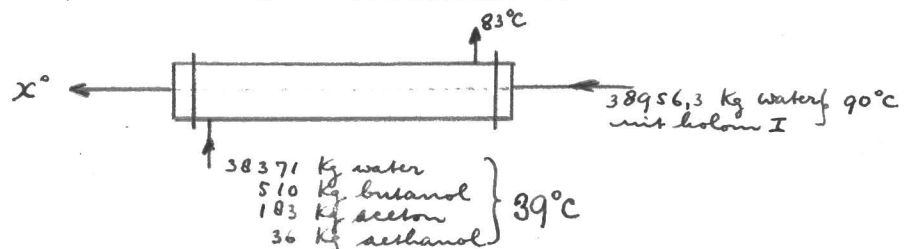
Het condensaat uit de verwarmingsspiraal van kolom III wordt via leiding 49 gevoegd bij het butanol-water mengsel in leiding 18, waarna de beide vloeistoffen eveneens naar scheider 21 worden gevoerd.

De verdeling van het destillaat van kolom IV, zoals boven is aangegeven, volgt uit een warmte-balans over de betreffende kolommen en warmtewisselaars.

Op de tekening is verder nog aangegeven op welke plaatsen automatische controleurs zijn geplaatst ter regulatie van :

- a. vloeistofniveau's
- b. vloeistofhoeveelheden
- c. temperaturen

Van alle kolommen en warmtewisselaars is de grootte globaal berekend. De hoogtender kolommen I, II en III zijn echter geschat. Het is zeker niet de bedoeling, dat ik alle berekeningen hier in dit verslag opschrijf, want dan wordt het verslag te langdradig. Ik volsta dan ook met de globale berekening van één warmtewisselaar, en ik kies hiervoor warmtewisselaar 6.



$$(38371 + 510 \times 0,687 + 183 \times 0,5 + 36 \times 0,68)(83 - 39) = 38956,3 (90 - x)$$

$$\text{of : } 90 - x = 38837 \times 44 / 38956,3 = 44$$

$$\text{dus } \underline{x = 46^\circ\text{C}}$$

Nu is  $Q = U \cdot A \cdot \Delta T$ , waarin :  $Q$  = de warmte die wordt overgedragen  
 $U$  = de overall warmte-overdrachts-coef.  
 $A$  = het verwarmingsoppervlak  
 $\Delta T$  = het logaritmisch temperatuursverschil-gemiddelde.

Geven we  $Q$  op in B.T.U., dan moet  $\Delta T$  worden opgegeven in °F en  $A$  verkrijgen we dan in Ft<sup>2</sup>.

$$Q = 38837 \times 44 \text{ Kcal.} = 38837 \times 44 \times 4 \text{ B.T.U.}$$

$$\Delta T = 7^\circ\text{C} = 9/5 \times 7 = 12,6^\circ\text{F.}$$

$$\text{Nemen we voor } U = 200, \text{ dan wordt } A = 38837 \times 44 \times 4 / \sqrt{200 \times 12,6}$$

$$\text{of } A = 2700 \text{ Ft}^2.$$

Nemen we 5/4" bij 1" buizen, dan heeft 1 foot buis een verwarmingsoppervlak van 0,362 Ft<sup>2</sup>.<sup>(20)</sup>

Bij gebruik van 450 van zulke buizen wordt de diameter der warmtewisselaar 36 inch<sup>(21)</sup>, d.i. 0,90 meter.

De lengte van de warmtewisselaar wordt dan :

$$2700/450 \times 0,362 = 16,6 \text{ Ft} = \underline{5 \text{ meter}}.$$

De globale berekening van de andere warmtewisselaars is op analoge wijze uitgevoerd.

Een voorbeeld van een globale berekening van een der kolommen wordt niet gegeven, aangezien ik als speciale berekening juist een kolom heb gekozen, nl. kolom IV.

### 3. Speciale berekeningen.

Van de destillatie-kolom IV worden achtereenvolgens berekend :

- A. het aantal theoretische en practische schotels van de kolom.
- B. de afmetingen van de kolom.
- C. de hoeveelheid stoom, die per uur nodig is voor de destillatie.
- D. het aantal P.K., dat de pomp moet zijn om de voeding van de kolom te kunnen verzorgen.

A. Om het aantal schotels van een kolom te berekenen, kunnen we twee methoden volgen<sup>(20, 22)</sup> :

- a. de methode van Ponchon-Savarit
- b. de methode van Thiele-Mc.Cabe

De eerste methode is de exacte methode en is algemeen geldig.

Men werkt hier met W-x(y) diagrammen en men moet dus de enthalpie als functie van de samenstelling weten.

Voor een binair mengsel, bestaande uit stof A en stof B geldt voor de damp :  $(W_G)_{y_T} = y(W_G)_{A_T} + (1-y)(W_G)_{B_T} + \text{mengwarmte} \dots\dots\dots(1)$

en voor de vloeistof :

$$(W_L)_{x_T} = x(W_L)_{A_T} + (1-x)(W_L)_{B_T} + \text{mengwarmte} \dots\dots\dots(2)$$

In deze formules is :  $(W_G)_{y_T}$  = mol.enthalpie v.d.damp bij de samenstelling y en de temperatuur T.

$(W_G)_{A_T}$  = mol.enthalpie van stof A bij temp.T.  
(geldt voor de damp)

$(W_G)_{B_T}$  = mol.enthalpie van stof B bij temp.T.  
(geldt voor de damp)

$(W_L)_{x_T}$  = mol.enthalpie v.d.vloeistof bij de samenstelling x en de temp.T.

enz.

De enthalpien kunnen we als volgt berekenen :

$$dQ = dU + dA = dU + p \cdot dV$$

$$W = U + pV \longrightarrow dW = dU + p \cdot dV + V \cdot dp$$

Voor een isobaar proces is  $V \cdot dp = 0$ , zodat dan  $dQ = dW$  is.

$$\text{dus } (dQ/dT)_p = c_p = (dW/dT)_p \longrightarrow dW = c_p \cdot dT.$$

Voor stof A is :  $c_p = a + bT + cT^2$

Voor stof B is :  $c_p = d + eT + fT^2$  . Hierin zijn a, b, c, d, e, f constanten.

Zijn a, b, c, d, e, en f bekend, dan is  $dW/dT$  te integreren. Men integreert dan vanaf de temp. T tot de kooktemperatuur  $T_A$ , resp.  $T_B$ .

We krijgen dan :  $(W_G)_{AT} - (W_G)_{AT_A} = a(T - T_A) + \frac{1}{2}b(T^2 - T_A^2) + \frac{1}{3}c(T^3 - T_A^3)$

en  $(W_G)_{BT} - (W_G)_{BT_B} = d(T - T_B) + \frac{1}{2}e(T^2 - T_B^2) + \frac{1}{3}f(T^3 - T_B^3)$

Uit deze beide formules en (1) kunnen we dan  $(W_G)_{AT}$  en  $(W_G)_{BT}$  elimineren, en we vinden dan, dat

$$(W_G)_{yT} = y(W_G)_{AT_A} + (1-y)(W_G)_{BT_B} + \text{mengwarmte} + \text{een}$$

correctieterm, dat er als volgt uitziet :

$$ay(T - T_A) + d(1-y)(T - T_B) +$$

$$+ \frac{1}{2}by(T^2 - T_A^2) + \frac{1}{2}e(1-y)(T^2 - T_B^2) +$$

$$+ \frac{1}{3}cy(T^3 - T_A^3) + \frac{1}{3}f(1-y)(T^3 - T_B^3).$$

De dampsamenstelling voor ieder willekeurig mengsel is aldus te berekenen en analoge berekeningen kunnen we uitvoeren voor de vloeistof.

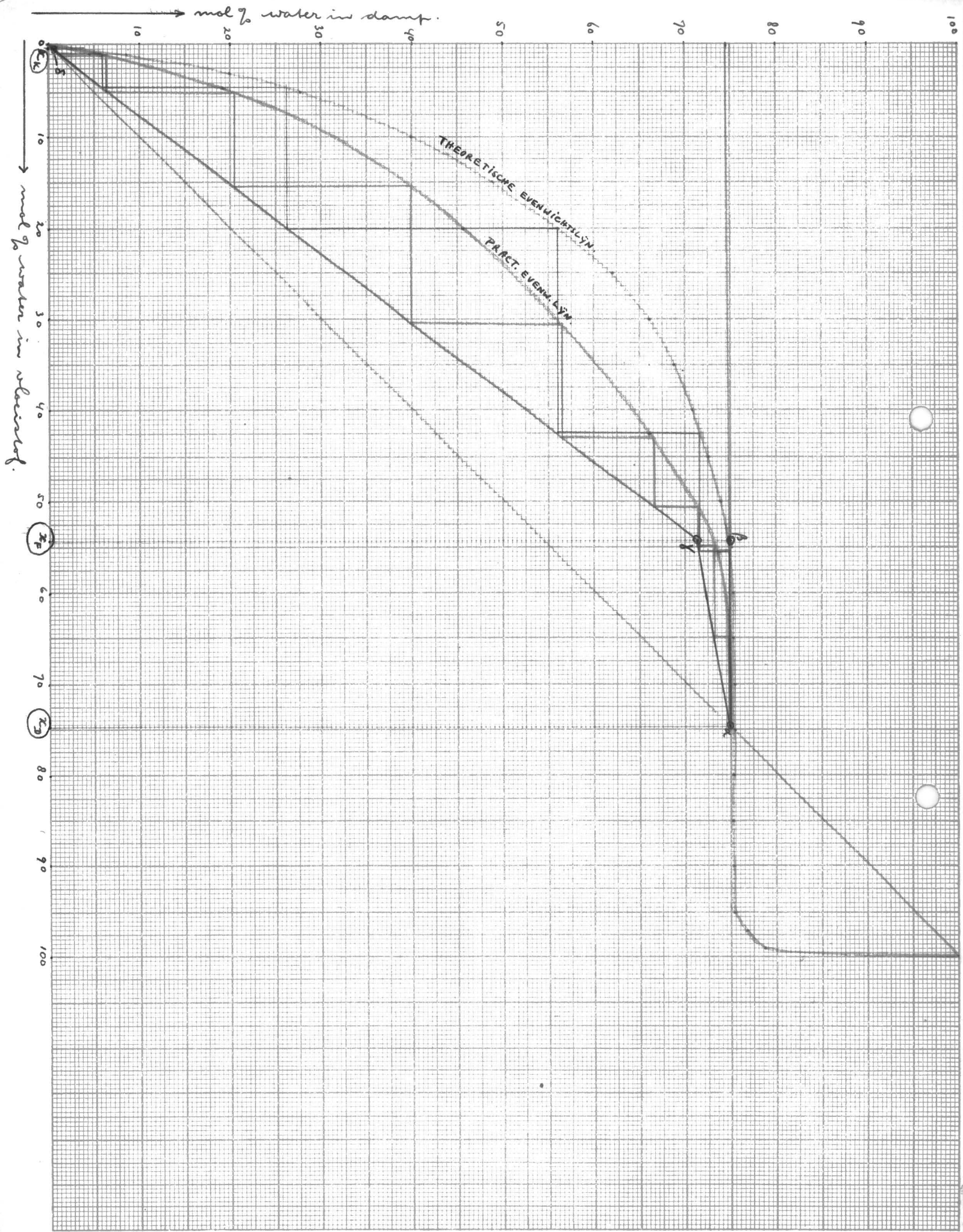
Zoals men uit de formules ziet, moet men ook de mengwarmten weten. Tot mijn spijt heb ik echter geen gegevens kunnen vinden over de mengwarmten van water en butanol. Men kan nu de mengwarmte voor de damp wel verwaarlozen, maar voor de vloeistof kan dit niet.

Derhalve ben ik maar overgegaan op de methode Thiele-Mc.Cabe.

Deze methode is een benaderingsmethode, maar in de praktijk kan ze toch wel bevredigend worden gebruikt.

Men werkt hier niet met W-x(y) diagrammen, maar met x-y diagrammen. Daarin tekent men de evenwichtslijn voor het betreffende stelsel. Daarna tekent men de twee werklijnen en vervolgens kan men dan op de bekende manier m.b.v. zig-zag lijnen het aantal theoretische schotels vinden. Door verder dit aantal te delen door een factor (de schotel-efficiency  $\epsilon$ ), vindt men het praktische aantal schotels.





De evenwichtslijn voor het stelsel water-butanol, heb ik verkregen m.b.v de gegevens van J.S.Stockhardt en C.M.Hull<sup>(19)</sup>, zoals ze zijn uitgewerkt door E.Kirschbaum<sup>(12)</sup>.

Zie nu verder bijgevoegde grafiek.

De voeding van kolom IV is afkomstig van scheider 21 (bovenlaag) en bestaat dus uit 77,58 gewichts-% of  $\frac{77,58/74 \times 100}{77,58/74 + 22,42/26} = 45,65$  mol-% butanol en 22,42 gewichts-% of 54,35 mol-% water.

Volgens Stockhardt en Hull destilleert bij 92,7°C een mengsel van butanol en water, dat een azeotropische samenstelling heeft van 57,5 gewichts-% of  $\frac{57,5/74 \times 100}{57,5/74 + 42,5/26} = 24,76$  mol-% butanol en 42,5 gewichts-% of 75,24 mol-% water.

Ik neem aan, dat het destillaat van kolom IV bijna de samenstelling heeft van het azeotropische mengsel, nl. 25,2 mol-% butanol en 74,8 mol-% water.

Als bodemproduct verkrijgen we dan  $75,24 - 74,8 = 0,44$  mol-% water en 99,56 mol-% butanol.

We hebben dus :  $x_F = 54,35$        $x_D = 74,8$       en       $x_K = 0,44$

Met behulp van deze gegevens kunnen we nu de minimumterugvloei-verhouding  $R_{min}$  berekenen. (zie grafiek)

Trekken we de lijn  $x = x_F$ , dan snijdt deze de evenwichtslijn in het punt  $\beta$ , waarmede  $y_F$  bekend is. Deze is 74,6.

Nu gaan we de lijn  $x = x_D$  tekenen. Deze snijdt de 45° lijn in het punt  $\alpha$ .

Verbinden we vervolgens de punten  $\alpha$  en  $\beta$ , dan geeft de helling van de lijn de term  $\frac{R}{R+1}$  aan bij de minimum terugvloei-verhouding.

Immers de eerste werklijn wordt gegeven door de formule :

$$y_{n+1} = \frac{R}{R+1} \cdot x_n + \frac{1}{R+1} \cdot x_d$$

$$\text{We hebben dus : } \frac{R_{min}}{R_{min} + 1} = \frac{74,8 - 74,6}{74,8 - 54,35} = \frac{0,2}{20,45} = \underline{0,01}.$$

$$\text{of } R_{min} = 0,01/0,99 = \underline{0,01}.$$

Gewoonlijk is de  $R_{optim}$ . 1,3 à 5 maal zo groot als  $R_{min}$ , maar aangezien  $R_{min}$  hier wel erg klein is, neem ik voor  $R$  een waarde aan dat groter is dan  $5 R_{min}$ , nl.  $20 R_{min}$ , dus  $\underline{R = 0,2}$ .

De helling van de eerste werklijn wordt dan :

$$\frac{R}{R+1} = \frac{0,2}{1,2} = 0,175, \text{ hetwelk correspondeert met een hoek van } \underline{9^\circ 56'}.$$

De eerste werklijn is nu te tekenen (vanaf  $\alpha$  naar links).

We bepalen nu het snijpunt  $\gamma$  met de lijn  $x = x_F$ .

De tweede werklijn vinden we door het punt  $\gamma$  te verbinden met het snijpunt  $\delta$  van de lijn  $x = x_K$  en de 45° lijn.

Het aantal theoretische schotels vinden we nu door op de bekende manier zig-zag lijnen tussen de evenwichtslijn en de beide werklijnen te trekken. Aldus vinden we, dat :

a. het aantal theoretische schotels 5 is.

b. de voeding moet worden ingevoerd op de tweede schotel, althans theoretisch.

Om het aantal praktische schotels te vinden, moeten we een factor  $\epsilon$  invoeren, de zg. "schotel-efficiency".

Immers, men bereikt nooit het ideale evenwicht tussen vloeistof en damp bij een theoretische schotel. Het aantal praktische schotels zal derhalve groter zijn dan het aantal theoretische schotels.

Volgens Murphy is :

$$\epsilon = \frac{Y_n - Y_{n+1}}{Y_n^* - Y_{n+1}}$$

waarin :  $Y_n$  = de samenstelling van de damp, die van de  $n^{\text{de}}$  schotel opstijgt.

$Y_{n+1}$  = de samenstelling van de damp, die de  $n^{\text{de}}$  schotel binnen komt.

$Y_n^*$  = de ideale  $Y_n$ .

Nu is niet voor elke schotel gelijk, maar aangezien ik voor het systeem water-butanol geen gegevens daarover kan vinden, neem ik maar aan dat  $\epsilon$  constant is, nl.  $\epsilon = 0,65$ .

Het aantal praktische schotels wordt dan :  $5/0,65 = \underline{8}$ .

Men kan dit aantal ook grafisch vinden, door de praktische evenwichtslijn te tekenen. Deze ligt namelijk op het  $0,65^{\text{de}}$  deel van de afstand tussen de werklijnen en de theoretische evenwichtslijn. Door nu de zig-zag lijnen tussen de werklijnen en de praktische evenwichtslijn te tekenen, vinden we het aantal praktische schotels. Zoals uit de grafiek blijkt is dit aantal inderdaad 8. De voeding moet praktisch worden ingevoerd op de  $3^{\text{de}}$  schotel van boven.

#### B. De afmetingen van de kolom.

De voeding van de kolom bevat 54,35 mol-% water, het destillaat 74,8 mol-% water en het residu 0,44 mol-% water. (zie pag. 12). Per uur wordt aan butanol verkregen 510 kg of  $510/74 = 6,9$  kmol, en er komt aan water mee  $0,44/99,56 \times 6,9 \times 18 = 0,55$  kg.

Het totale bodemproduct is dus  $6,9/99,56 = 6,93$  kmol.

Nu is :  $0,5435 F = 0,748 D + 0,0044 K$

en tevens  $F = D + K$

Hieruit vinden we dan gemakkelijk de F en de K.

F (de voeding) blijkt te zijn 26,49 kmol/uur, en deze voeding bestaat uit  $0,5435 \times 26,49 \times 18 = 259,2$  Kg water en

$0,4565 \times 26,49 \times 74 = 902,6$  Kg **butanol**.



Voor het destillaat D vinden we dan :

$$D = F - K = 26,49 - 6,93 = 19,56 \text{ Kmol.}$$

Het destillaat bestaat uit :  $0,748 \times 19,56 \times 18 = 263,4 \text{ Kg water en}$   
 $0,252 \times 19,56 \times 74 = 364,8 \text{ Kg butanol.}$

De reflux R is :  $0,2 \times 19,56 = 3,912 \text{ Kmol en bestaat uit :}$   
 $0,2 \times 263,4 = 52,68 \text{ Kg water en } 0,2 \times 364,8 = 72,96 \text{ Kg butanol .}$

We nemen aan dat de voeding bij kooktemperatuur wordt ingevoerd, zodat de diameter van de kolom boven en onder de voedingsschotel gelijk is.

De gemiddelde temperatuur van de kolom is :  $\frac{1}{2} (92,7 + 117) = 105^\circ \text{C.}$

Verder nemen we aan dat de gemiddelde druk 1,05 atm. is.

Het dampvolume wordt dan :  $V = D(R+1) \times T/273 \times 1/P \times 22,4 .$

$$\text{dus : } V = 19,56 \times 1,2 \times \frac{378}{273} \times \frac{1}{1,05} \times 22,4 = 699,3 \text{ m}^3/\text{uur}$$

$$\text{of } 0,194 \text{ m}^3/\text{sec.}$$

De dampnelheid is volgens Perry :  $U = K_V \sqrt{\frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_2}}$

waarin : U = de dampnelheid (gebaseerd op het totale kolom-opp.) in ft/sec.

$K_V$  = een constante, afh. van vloeistofslot en plaatafstand.

$\rho_1$  = dichtheid v.d. vloeistof die naar beneden gaat, onder de gegeven omstandigheden, in lb/cu ft.

$\rho_2$  = dichtheid v.d. damp onder de gegeven omstandigheden.

Bij een vloeistofslot van 2" (= 0,0254 m) en een plaatafstand van 18" (= 0,4575 m) is deze  $K_V = 0,12 .$

$$\rho_1 = \text{s.g.} \times 62,43 \longrightarrow \rho_1 = \frac{628,2}{263,4 + 364,8/0,8} \times 62,43 .$$

$$\text{of } \rho_1 = 54,3141 \text{ lb/cu ft.}$$

$$\rho_2 = \frac{\text{gem.mol.gew.}}{359} \times \frac{P}{1} \times \frac{492}{\text{abs.T in } ^\circ\text{F}} , \text{ dus}$$

$$\rho_2 = \frac{628,2/19,2}{359} \times \frac{1,05}{1} \times \frac{492}{681} = 0,0691 \text{ lb/cu ft.}$$

$$\text{Dus : } U = 0,12 \times \sqrt{\frac{54,3141 - 0,0691}{0,0691}} = 3,36 \text{ ft/sec. Of}$$

$$1,025 \text{ m/sec.}$$

$$\text{De diameter van de kolom wordt dus : } d = \sqrt{\frac{4 \times 0,194}{\pi \times 1,025}} = 0,49 \text{ m .}$$

Daar de kolom 8 schotels heeft en de schotelafstand 0,4575 m is, wordt de hoogte dus  $8 \times 0,4575 = 3,66 \text{ m.}$  Met voetstuk en zo wordt de totale hoogte van de kolom dan ongeveer 4 meter.

C. De benodigde hoeveelheid stoom.

De hoeveelheid stoom, die nodig is voor de destillatie in kolom IV kunnen we berekenen m.b.v. een materiaal- en warmte-balans.  
Op pag. 13 & 14 hebben we reeds een materiaalbalans gemaakt, zodat we hier kunnen volstaan met de warmte-balans.  
Als basistemperatuur neem ik  $0^{\circ}\text{C}$ .

Warmte-uitvoer :

Bodemproduct	→	$(510 \times 0,687 + 0,55 \times 1) \times 117 =$	41065 Kcal.
Destillaat	→	$(364,8 \times 0,687 + 263,4 \times 1) \times 92,7 +$ $+ 364,8 \times 145 + 263,4 \times 540 =$	241080 Kcal.
Condensatiwarmte van de reflux :		$72,96 \times 145 + 52,68 \times 540 =$	<u>39020 Kcal.</u>
		Totaal	<u>321165 Kcal.</u>

Warmte-invoer :

Voeding	→	$(902,6 \times 0,687 + 259,2 \times 1) \times 92,7 =$	81500 Kcal.
---------	---	---	-------------

Er moet dus nog toegevoerd worden :  $321165 - 81500 = \underline{239665 \text{ Kcal/uur.}}$

Warmteverliezen zijn hier niet bij inbegrepen.

Deze zijn echter relatief klein, dus te verwaarlozen.

De benodigde warmte wordt toegevoerd m.b.v. stoom van  $120^{\circ}\text{C}$  en voor het gemak nemen we aan, dat de warmte-overdracht der roodkoperen verwarmingsspiraal, 100 % is.

Volgens H.M. Spiers<sup>(23)</sup> is de condensatiwarmte van stoom van  $120^{\circ}\text{C}$  525,9 Kcal/Kg.

We hebben dus nodig :  $\frac{239665}{525,9} = \underline{456 \text{ Kg stoom van } 120^{\circ}\text{C/uur.}}$

D. Het vermogen v.d. voedingspomp.

We hebben berekend, dat de voeding wordt ingevoerd op de 3<sup>de</sup> plaat van boven.

De opvoerhoogte is dan :  $4 - 3 \times 0,4575 = 2,63$  meter.

De hoeveelheid vloeistof, die moet worden opgepompt is :

$259,2 + 902,6 = \underline{1161,8 \text{ Kg}}$  of  $259,2 \times 902,6 / 0,8 = \underline{1387,45 \text{ m}^3/\text{uur.}}$

De pomp moet derhalve een vermogen hebben van tenminste :

$$\frac{G \times H}{75 \times 3600} = \frac{1161,8 \times 2,63}{75 \times 3600} = \underline{0,0113 \text{ P.K.}}$$

0000000000

*Fig. 16*

Literatuurlijst.

1. S.C.Prescott & C.G.Dunn : Industrial Microbiology , 1949.
2. J.R.Porter : Bacterial chemistry and physiology , 1947.
3. S.B.Lee : Ind.Eng.Chem. 41 , 1868 (1949).
4. S.B.Lee : Ind.Eng.Chem. 42 , 1672 (1950).
5. S.B.Lee : Ind.Eng.Chem. 43 , 1948 (1951).
6. D.Perlman,W.E.Brown & S.B.Lee : Ind.Eng.Chem. 44 , 1996 (1952).
7. I.Mellan : Industrial Solvents , 1950.
8. C.S.Beesch : Ind.Eng.Chem. 44, 1677 (1952).
9. D.H.Killeffer :Ind.Eng.Chem. 19 , 46 (1927).
10. C.L.Gabriel : Ind.Eng.Chem. 20 , 1063 (1928).
11. E.H.Carnarius : U.S.P. 2.423.580 (1947).
12. E.Kirschbaum : Destillier-und Rektifiziertechneik,2<sup>e</sup> Aufl. 1950.
13. H.N.Darlington & H.Holdsworth : U.S.P. 2.454.734 ( 23 Nov.1948).
14. Chemical Engineering Catalog,1951-1952 , pag. 84.
15. A.Placek : U.S.P. 2.400.370 (1946).
16. R.C.Ernst,E.F.Litkenhous & J.W.Spanyer : J.Phys.Chem.36,842(1932).
17. Int.Crit.Tables 3 , 313 (1929).
18. A.E.Hill & W.M.Malisoff : J.Am.Chem.Soc. 48 , 918 (1926).
19. J.S.Stockhardt & C.M.Hull : Ind.Eng.Chem. 23 , 1438 (1931).
20. J.H.Perry : Chem.Eng.Handbook , 1950.
21. Downing Iron Works : Plate fabrication and heat exchangers,U.S.A.
22. G.A.M.Diepen & G.Meyer : Chem.Weekbl. 44 , 57 (1948).
23. H.M.Spiers : Technical data on fuel , 1947.