

Toelichting op het tweede gedeelte van het
 fabricageschema voor methylaethyl keton.

Hoals reeds in het algemeen verslag*) werd vermeld, geschiedt
 de verwijdering van water uit de onzuivere butanol-2
 door ternaire azeotrope destillatie met benzene.

De ruwe butanol bevat op 1981 kg Ruiver butanol-2
 (de hoeveelheid welke per uur wordt verwerkt), 1200 kg water
 en 80 kg organische verontreinigingen als sec. butylather
 polymeren in hoger kokende alcoholen.

Aangenomen wordt, dat water, butanol-2 en benzene
 een bij 68°C kokende ternaire azeotrop vormt van de
 volgende samenstelling:

bekend? →

butanol-2	11 gew %	= ca 9 mol %
benzene	80 gew %	= ca 61 mol %
water	9 gew %	= ca 30 mol %

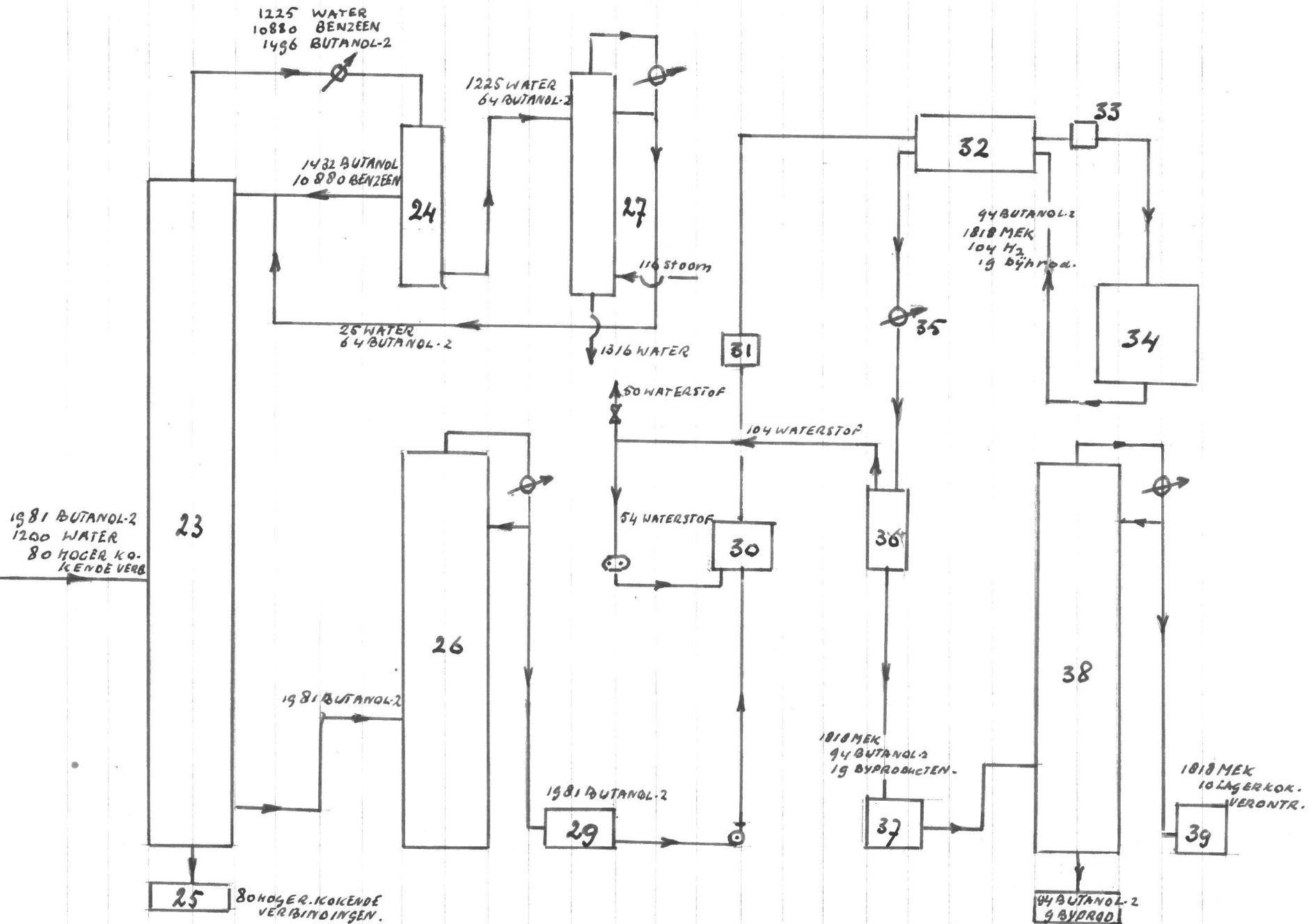
Deze cijfers worden aldus aangenomen overwegende, dat
 m. propanol, benzene en water een bij 68°5 kokende
 azeotrop vormt waarin de mol. percentages voor de
 componenten achtereenvolgens zijn 8.9, 62.8 en 28.3.

ook de ternaire azeotrop allyl alcohol - benzene - water
 heeft ongeveer deze samenstelling (mol. per. resp. 9.5, 62.2 en
 28.3) en kookt bij 68°3.

Ternaire azeotrope destillatie wordt uitgevoerd in kolom 23

*) ingeluid en goedgekeurd: Juni '53
 (opgesteld met J. Eijmann)

SCHETS MEK fabriek (2° golvlelle)
 (getallen stellen voor het materiaal transport in kg/hr
 voor de betreffende stoffen.)



getallen stellen voor materiaal transport in kg/hr
 voor de verschillende stoffen.

Kan dit
Monte restari

2

(zie schets). Het distillaat scheidt zich in de afseparator 24 in twee lagen, waarvan de bovenste (in hoofdzaak benzene + butanol-2) als reflux naar kolom 23 wordt teruggevoerd. De onderste laag (in hoofdzaak water + butanol-2) dient als voeding voor de stripper 27, waarin met behulp van directe strom, de butanol als binaire azeotroop met water wordt afgevoerd. Het distillaat wordt wegens als reflux naar kolom 23 teruggevoerd.

om een aanvaardbaar butanol-2 gehalte in de waterlaag, die in de afseparator wordt gevormd, te verkrijgen moeten we de verdelingscoëfficiënt van butanol-2 over water en benzene kennen bij 68° (de temperatuur van de afseparator). Deze is echter niet in de literatuur te vinden wel is gepubliceerd het oplosbaarheidsdiagram bij 25° en 35° voor het systeem butanol-1 - benzene - water.¹⁾

Voor de bruto-samenstelling: gewichtsverhouding butanol-1 : benzene : water = 11 : 80 : 9 zien we uit het diagram voor 25° , dat de waterlaag ca 3% butanol-1 bevat naast ca 0.2% benzene. Bij 35° zijn deze cijfers slechts weinig hoger. Op grond van deze gegevens achten wij het aannemelijk dat bij 68° de waterlaag in de afseparator 5% butanol-2 bevat. Op dit gehalte is $\frac{1}{2}$ die fraz. 7 $\frac{1}{2}$ de stripper berekend waaraan een distillaat van 71% butanol-2 en 29% water wordt verkregen en praktisch butanol vrij water als bodemproduct.

¹⁾ Washburn en Strandskov, J. Phys. Chem. 48 241 (1944)

Het benzenegehalte in de waterlaag en het watergehalte in de benzene laag wordt bij alle berekeningen verwaard.

Boven uit kolom 23 wordt dus behalve het water uit de ruwe butanol-2 meding, ook nog de kleine hoeveelheid water overgedistilleerd, die afhankelijk is van de water-butanol-2 overschroep uit de stripper.

Stellen we de hoeveelheid water, welke per uur wordt overgedistilleerd gelijk aan $100x$, dan geldt dus

$$100x = 1200 + \frac{29}{71} \times 5x, \text{ waaruit } x = 12,25$$

Per uur gaat dus over 1225 kg water, waarmee overeenkomt 10880 kg benzene en 1790 kg butanol-2

De voeding voor de stripper is dan 1225 kg water + 64 kg (= 5%) butanol-2. uit de afseparator wordt 10880 kg benzene en $1790 - 64 = 1726$ kg butanol-2 naar de ternaire destillatiekolom verzonden.

De stripper levert per uur 25 kg water + 64 kg butanol-2 als destillaat, en $1200 + 116 = 1316$ kg water als bodemproduct (Op pag. 10 wordt berekend dat 116 kg stoom van 110°C per uur in de stripper wordt gevraagd)

De droge butanol-2 damp verlaat als rijstroom de ternaire destillatie + oven en wordt in kolom 26 gescheiden van hoger kokende producten. Deze gaan terug naar de bodem van kolom 23 waar ze als residu worden afgevoerd

In het algemeen verslag werd besloten de katalytische

dehydrogenering van butanol-2 te doen plaats vinden door de dampen met lucht gemengd bij 500°C over een NiO catalysator te leiden. Achteraf zekern het ons echter beter de dehydrogenering uit te voeren als volgt: de butanol damp wordt met een gelijk volume watersof over Rinkoxyde of puur steen geleid bij 350°C .²⁾

Het voordeel van dit proces, zoals het in BIOS Final Report No 131 wordt beschreven is, dat een zeer hoge conversie n.l. 98% kan worden bereikt. Na verontreiniging van het geproduceerde methyl acetyl keton wordt slechts met ongezet butanol-2 geroemd.

Het proces met lucht in plaats van watersof geeft slechts conversies tot 29%³⁾.

Bovendien gaat het gebruik van watersof koolafpressing op de katalysator tegen. Ook met betrekking tot het constructie materiaal is de veel lagere reactie temperatuur gunstig.

Bij de omzetting van lucht-butanol damp mengsels wordt de voor de reactie benodigde warmte bereikt door gelijkijdige verbranding van gevormde watersof, waardoor zoveel warmte ontstaat dat de reactor moet worden afgekoeld. Een aanzienlijke hoeveelheid warmte gaat dus verloren.

Hoewel nu bij gebruik van watersof in plaats van lucht, warmte van buiten af moet worden toegevoerd, wat natuurlijk overeen met verliezen gepaard gaat,

2) BIOS Final Rep. No 131

3) Chem. Eng. (1950) 57 Dec 280

April 7

lijkt ons deze werkwijze toch meer economisch en menen wij in deze van het reeds eerder ingeleverde algemeen verslag te mogen afwijken.

De ruivere butanol .2 wordt dus uit de opslagtank 29 verspompt naar de verdampers 30, waarin waterstof door de vloeistof wordt geleid, zo dat het ontwikkend gas uit gelijke volumina waterstof en butanol damp bestaat.

Via een druppelvanger 31, passeert het gasmengsel (54 kg waterstof + 1981 kg butanol .2), de warmte wisselaar 32, waar het door de reactiegassen wordt verwarmd. Een verdere warmtesuppletie geschiedt door een electrisch verwarmingselement 33.

Het gas komt dan boven in de reactor 34, bestaande uit verticale buizen, welke gevuld zijn met ruikoxide op stukjes puinsteen van 2-4 mm. Het V_2O_5 gehalte bedraagt 7-8% van het totale katalysatorgewicht.

De buizen worden op de reactie temperatuur (350°C) verwarmt door een doortroom, circulerende bodrecht op de pijpenbundel

Een conversie van 95% wordt aangenomen. Verder wordt verondersteld, dat 99% van de omzette butanol .2 is gelykmatig afgeneemd tot methyl aethyl keton.

Het reactiegas bestaat dan uit 1818 kg methyl aethyl keton $54 + 50 = 104$ kg waterstof, 94 kg butanol .2 en 19 kg bijproducten.

Het gas doorloopt dan de condensor 35, waarna in de

ganscheider 36 fractisch ruivere waterstof rich van de vloeisof afscheidat. Hiervan blijft 54 kg waterstof in circulatie, de geproduceerde 50 kg wordt mit het circuit afgewerd.

(Bij het proces beschreven in BIOS Final Rep. No 131 bestaat het mit grondende gas voor meer dan 99% mit water. Het en voor ongeveer 0.5% mit ketondamp.)

Mit de opslagtank 37 voor ruur keton wordt de kolom 38 gweed, waarin het methyl aethyl keton mit de vloeisof wordt afgescheiden.

Wannemende dat de bijproducten voor 55% bestaan mit verbindingen welke lager koken dan methyl aethyl keton dat ma eenmaal distilleren een product worden verkregen dat voor ca 99.5% mit ruiver keton bestaat.

Berekening van de Stripper.

In de stripper wordt dus uit de 5% ige waterige butanol oplossing, waarin het benzengehalte wordt verwaarloosd, de butanol. 2 als binaire azeotroop met water afgedes. alleerd met behulp van directe stoom.

De samenstelling van de riviere azeotroop, welke kookt bij 88.5°C is 73 gew.% butanol. 2 en 27 gew.% water (Perry)

De berekening wordt gebaseerd op een distillaat bestaande uit 71% butanol. 2 en 29% water, terwijl het bodemvloeistof, water, minder dan 0.25% butanol. 2 moet bevatten.

Oververhitte stoom van 110° wordt inder in de kolom geleid.

Voor de bepaling van het theoretisch aantal schotels wordt gebruik gemaakt van een W. x diagram volgens Ponchon-Savarit. De ordinat geeft de enthalpie in kcal/kg, de abscis het gewichtspercentage butanol. 2.

De kolom is op pag 8 schematisch weergegeven. In deze figuur stellen y_m en x_m (y_n en x_n) in het specifieke van de kolom (oven, beneden) de voedingschotel voor de enthalpie van de damp resp. die van de vloeistof, welke de m° (n°) schotel verlaat.

F, D, B en S stellen achtereenvolgens voor de enthalpie

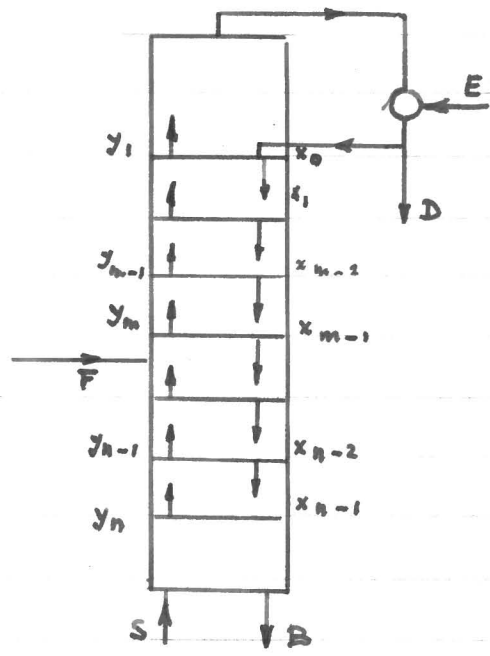


fig.1

van de voeding, van het gecondenseerde desillaat,
van het bodemproduct en van de ingevoerde stroom.

E is de aan de condensor toegevoerde energie.

De energiebalans over de gehele kolom wordt nu

$$F + S = B + D - E.$$

Wit het evenwicht op de schotels boven de voedingschotel
volgt verder

$$y_m - x_{n-1} = y_{m-1} - x_{m-2} = y_1 - x_0 = D - E$$

De ligging van de pool $(D-E)$ in het $W. x$ diagram
volgt uit de samenstelling van het desillaat en
de refluxverhouding r welke gelijk is aan de verhouding
der lijnsukken $(D-E)y_1$ en y_1, x_0 (zie fig 2)

Beneden de voedingschotel geldt

$$x_{n-2} - y_{m-1} = x_{n-1} - y_m = B - S$$

De pool $(B-S)$ ligt op het verlengde van $\overline{B, S}$ en zo, dat

$$B - S = F - (D - E), \text{ dus in het snijpunt van}$$

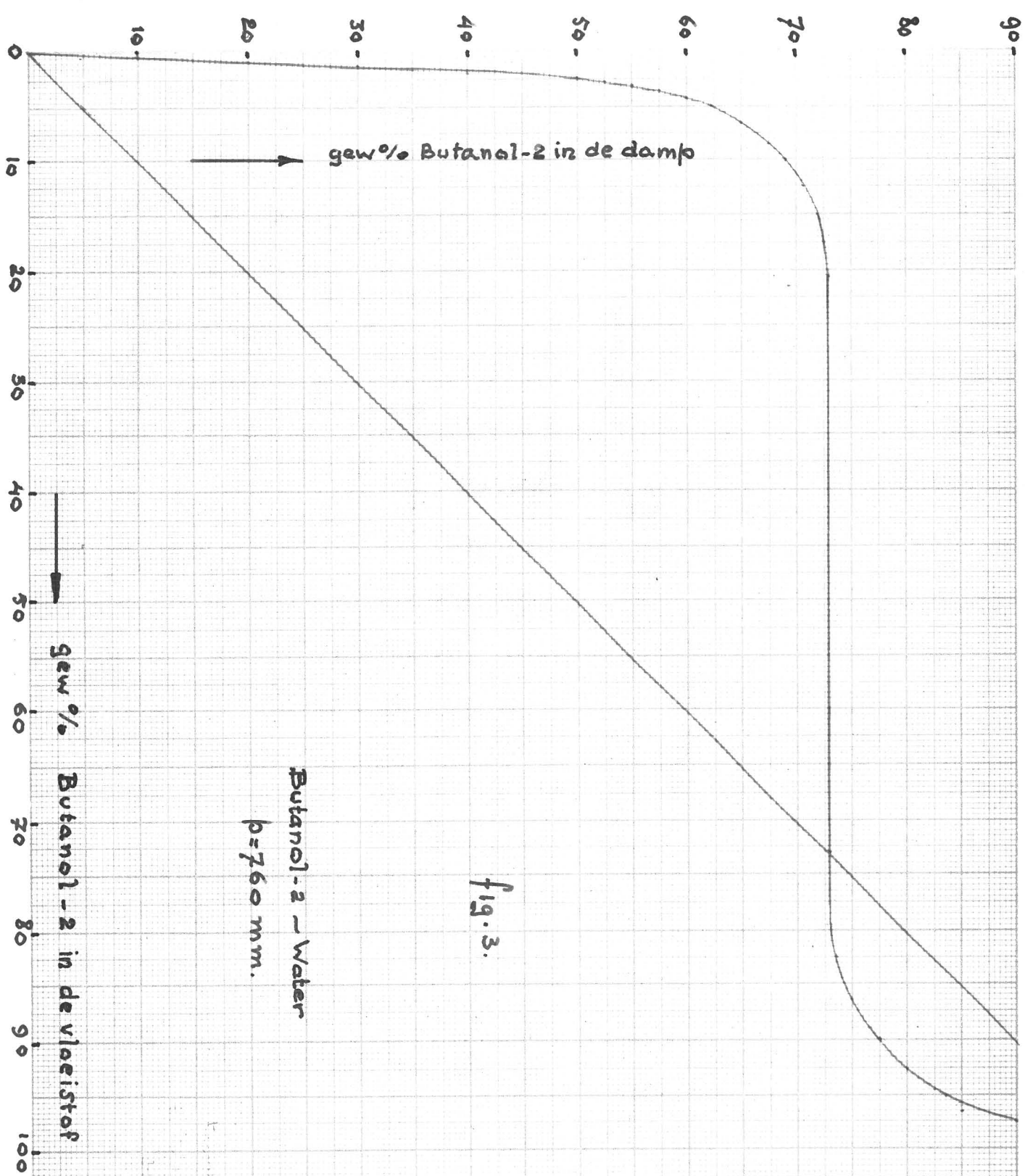
de verlengden van de lijnsukken $(D-E), F$ en $\overline{B, S}$

Wit $F + S = B + (D - E)$ volgt verder, dat het punt O , dat
zowel linker als rechterlid van deze vergelijking voorstelt,
opgelegd is in het snijpunt van $\overline{D, F}$ en $(D - E)B$

Wit $\frac{\overline{OS}}{\overline{OF}} = \frac{\text{gewicht voeding}}{\text{gewicht stroom}}$ volgt nu het aantal kg

stroom nodig per kg voeding.

We stellen nu de enthalpie van water in toestand-2



beide gelijk nul bij 0°C . Daar de scripper onder ongeveer atmosferische druk werkt is de enthalpie van de zuivere componenten bij het kookpunt

$$\text{voor water: } 100 \times s.w. = 100 \times 1.0 = 100 \text{ kcal/kg.}$$

$$\text{butanol-2: } 99.5 \times s.w. = 99.5 \times 0.087 = 8.8 \text{ kcal/kg.}$$

Voor de s.w. van butanol-2 is hier aangenomen die van butanol-1 tussen 21 en 115°C (Perry).

De enthalpie van verzadigde waterdamp is $100 + 540 = 640 \frac{\text{kcal}}{\text{kg}}$.
De verdampingswarmte van butanol-2 bij het kookpunt is 134.4 kcal/kg (Perry). Dus de enthalpie van verzadigde butanol-2 damp is $8.8 + 134.4 \approx 202 \text{ kcal/kg}$.

Die van stoom van 110° bij 1 at = 645 kcal/kg (Perry).

Bij gebrek aan gegevens wordt aangenomen, dat de mengwarmte van water en butanol-2, zowel voor de verzadigde vloeistof als voor de verzadigde damp te verwaarlozen is.

De damplijn en de vloeistoflijn worden dan in het w. z. diagram door twee rechten voorgesteld.

We nemen aan dat het punt F, waarvoor het butanol-2 gehalte 5% is, gelegen is op de vloeistoflijn.

De minimale refluxverhouding wordt dan bepaald door de nodenlijn door F te trekken.

De dampoansetting als functie van de vloeistof. Samenstelling in het systeem butanol-2 - water bij 760 mm is weergegeven in fig. 3. *)

De nodenlijn door F snijdt de verticale door (D-E) in

*) Overgenomen uit E. Kirschbaum, Destillier u. Rektifizierteknik Kurventabel VIII

het punt M. De minimale refluxverhouding wordt dan $r_m = \overline{M}_y / \overline{y}_1 \overline{x}_0 = 0.32$.
 (Het destillaat wordt bij kooktemperatuur afgevoerd) welke Reflux-
 verhouding economisch beantwoord is, kunnen we hier niet beoor-
 delen. Daarom kiezen we arbitrair voor 2 de waarde 2.0. Het bodem-
 product, dat nog slechts 0.25% butanol-2 bevat, wordt bij
 kooktemperatuur afgevoerd; het punt B ligt dus op de stoffen-
 lijn. Het aantal theoretische schotels wordt, nu de ligging der pun-
 ten F, S, B en D-E in de coëxisterende Damp- en stoffenlijnen.
 Stellingen bekend zijn, op de gebruikelijke wijze bepaald, zoals
 in fig. 2 is weergegeven. Dit aantal is blijkbaar vijf. De breeding
 moet worden ingevoerd tussen de eerste en tweede schotel van
 bovenaf geteld. Wanneer we nu nog een schotel-efficiëncy ≈ 0.6
 aannemen wordt het praktisch aantal schotels in het bovenste
 gedeelte van de Stripptower, in het onderste gedeelte even.

uit fig. 2 lezen we af $\overline{OF} / \overline{OS} = 18/201$. De hoeveelheid per
 uur ingevoerde stoom is dus $18/201 \times 1289 = 116$ kg.

Het specifiek volume van stoom van 110° bij 1 at. is
 $1.673 \text{ m}^3/\text{kg}$, doordat de stroom wordt $116 \times 1.673 = 194.0 \text{ m}^3/\text{hr}$.

Voor de berekening van de kolom diameter gaan we
 eerst na hoe groot de damp snelheid in de bovenste
 sectie ongeveer moet zijn en we maken daarvoor gebruik
 van de relatie

$$\mu = k_v \sqrt{\frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_2}}$$

waarin $\mu =$ de damp snelheid in ft/sec.

k_0 = een constante, afhankelijk van plaatopstand en vloeisnelheid.

ρ_1 = Dichtheid van de vloeislf.

ρ_2 = dichtheid van de damp.

We nemen nu aan een plaatopstand van 1 ft en een vloeisnelheid, waarvan $k_0 = 0.08$ (Perry)

De gemiddelde vloeislf samenstelling tussen de platen waar de vloeislf intreedt en de eerste theoretische schotel is (zie fig. 2) ca 90% butanol en 9% water.

Nemen we voor de dichtheid van water en butanol resp. 1.0 en 0.8 g/cm³ dan wordt, afziende van volumenccontractie

$$\rho_1 = \frac{9 \times 0.8 + 91 \times 1.0}{100} = 0.98 \text{ g/cm}^3.$$

De gemiddelde damp samenstelling is ca 65% butanol en 35% water, zodat het gemiddelde mol. gewicht

$$M = \frac{100}{65/74 + 35/18} = 85.5.$$

Beschouwen we de damp als ideaal gas, dan wordt als we de temperatuur gelijk stellen aan die van de kokende droctrop ($88^\circ\text{C} = 361.6 \text{ K}$)

$$\rho_2 = \frac{35.5}{22400} \times \frac{273.1}{361.6} = 0.0012 \text{ g/cm}^3.$$

$$\text{Dus } u = 0.08 / \frac{0.982 - 0.0012}{0.0012} = 2.29 \text{ ft/sec} = 6.98 \text{ dm/sec}$$

De hoeveelheid damp, welke per uur wordt overgevoerd.
 leid is $3 \times (64 + 25) = 267 \text{ kg}$.

$$\text{De doorket wordt dus } \frac{267}{3600 \times 0.0012} = 61.8 \text{ dm}^3/\text{sec}$$

Daar $u = 6.98 \text{ dm/sec}$, vinden we voor de kolom.
 diameter $\phi = \sqrt{\frac{61.8}{6.98} \times \frac{4}{\pi}} = 3.36 \text{ dm}$

Voor de stripsectie berekenen we op dezelfde wijze de
 diameter.

ρ_1 stellen we gelijk 1.0 g/cm^3 . Het specifieke volume van
 verzadigde stoom van 100° is $1.727 \text{ m}^3/\text{kg}$ (Perry), dus

$$\rho_2 = 1/1.727 \text{ kg/m}^3 = 5.8 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3.$$

Dan wordt de damp snelheid

$$u = 0.08 \sqrt{\frac{1.0 - 0.00058}{0.00058}} = 3.33 \text{ ft/sec} = 10.1 \text{ dm/sec}$$

De hoeveelheid stoom welke onderin de stripper binnen-
 treedt is $\frac{194000}{3600} = 53.9 \text{ dm}^3/\text{sec}$

De diameter wordt dus

$$\phi = \sqrt{\frac{53.9 \times 4}{10.1 \pi}} = 2.61 \text{ dm}.$$

Daar de stripsectie het grootste deel van de kolom
 inneemt, zullen we ook voor het bovenste gedeelte de
 diameter 2.61 dm aanhouden, in plaats van de
 hiervoor berekende diameter 3.36 dm . De damp snelheid
 zal hier dan groter worden. We vinden boven $u = 6.98 \text{ dm/sec}$

De gemiddelde damp snelheid voor de diameter 2.61 dm volgt nu uit $\sqrt{\frac{61.8}{n} \times \frac{4}{\pi}} = 2.61$, waaruit $n = 10.5$ dm/sec.

We nemen aan dat deze snelheid, welke ongeveer even groot is als die berekend voor de binnentredende strom klein genoeg is om storingen door moleculen van vloeistof door de oprijgende damp te voorkomen.

De hoogte h van de stripper volgt uit het aantal schotels ($= 9$) en de schotelafstand ($= 1.7$):

$$h = 9 \times 1.7 = 15.3 \text{ dm.}$$

Zie het tekeningetje hieronder.

