

DE FABRICAGE VAN METHYLMETHACRYLAAT
000-----000

deel II:

omzetting acetoncyaanhydrine in methylnmethacrylaat

Inhoud

I. Inleiding en keuze van het fabricageproces	blz.2
II. Gang van zaken en materiaalbalans	blz.6
III. Apparatuur	blz.14
IV. Berekening van een rectificeerkolom	blz.17
V. Appendix: gegevens over uitgangs- en eindprod.	blz.26
VI. Literatuuropgave	blz.27

I. INLEIDING EN KEUZE VAN HET FABRICAGEPROCES
oo

De methylester van methacrylzuur is een heldere, kleurloze vloeistof, die reageert met vele reagentia en vlot polymeriseert analoog aan vinylverbindingen.

Daar methylmethacrylaat (M.M.) spoedig na de eerste bereiding commercieel belang kreeg, zijn de meeste in de literatuur beschreven methoden van industriële betekenis.

Een overzicht van de literatuur inzake de fabricagemethodes wordt gegeven door Blout, Hohenstein en Mark. (1)

1. Het eerste patent dat een methode voor technische bereiding behandelt is dat van I.C.I. in 1933.(2). Methyl- α -hydroxyisobutyraat werd gedehydrateerd met POCl_3 , of ook wel met P_2O_5 (3)
2. K-acetaat is gebruikt als dehydratatiemiddel voor het β -isomeer.(4)
3. Methyl- α -hydroxyisobutyraat is met behulp van chloorsulfonzuur in het zuur-sulfaat overgevoerd; dat door verhitten splitst in zwavelzuur en M.M. (5)
4. M.M. kan geproduceerd worden door methyl- α -acetoxyisobutyraat (en andere analoge esters van de isoboterzure ester) te verhitten tot temperaturen liefst boven het kookpunt. (6) Hierbij wordt azijnzuur afgesplitst. Dit geschiedt door passage door op $\pm 500^\circ\text{C}$ verhitte buizen, gevuld met kwarts of silicagel als katalysator.
5. Een gelijksoortige reactie treedt op wanneer men dampen van methyl- α -hydroxyisobutyraat en azijnzuuranhydride over een kat. van puinsteen, verzadigd met fosforzuur, ~~te leiden~~, bij een temp. van 600°C (7)
5. M.M. kan verkregen worden uit acetonyaanhydride in een enkele ^{vat} ~~enkele~~ ^{step} ~~step~~. (8,9,10). Zwavelzuur wordt aan het acetonyaanhydride toegevoegd ter verzeping. Vervolgens wordt veresterd met methylalcohol en ten-

slotte gedehydrateerd door bijv. gefractioneerd destilleren met een dehydratatiemiddel als Na_2SO_4 .

Een verbeterde methode dehydrateert eerst door verhitten van het acetoncyaanhydrine met rokend zwavelzuur; vervolgens komt de verzeeping en tenslotte de verestering. Al deze bewerkingen kunnen in hetzelfde reactievat worden uitgevoerd.

De opbrengst is te verhogen met behulp van mercuri-ion als katalysator.(12). Dit verhoogt de productiekosten echter aanzienlijk.

6. In een meertraps-proces wordt acetoncyaanhydrine tot α -hydroxy-isoboterzuur gehydrolyseerd door middel van HCl. Het zuur in de vorm van het Na-zout wordt dan overgevoerd in de methylester met dimethylsulfaat in aceton en de ester gedehydrateerd door P_2O_5 .(13)

7. Ook uit isoboterzuur kan M.M. verkregen worden. (14) Het zuur wordt gechlloreerd en levert een mengsel van α - chloorboterzuur, zuurchloride en anhydride en β -chloorboterzuur op. 't Mengsel wordt veresterd met methanol en de gemengde esters gevoerd over silicagel om HCl te verwijderen. Dit geeft als product M.M.

8. Een bereiding van M.M. door dehalogenering van α - en β - chloorisobutyraaten is beschreven door Barret.(15).

9. Izard (16) condenseerde methyl-chloroformaat met propyleen, dit geeft methyl- β -chloroisobutyraat, dat dehydrohalogeneert en MM. geeft.

10. Een verwante condensatie van propyleen en fosgeen geeft β - chloroisobutyrylchloride dat M.M. vormt na esterificatie en verwijdering van HCl. (17)

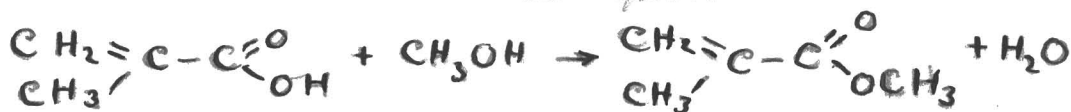
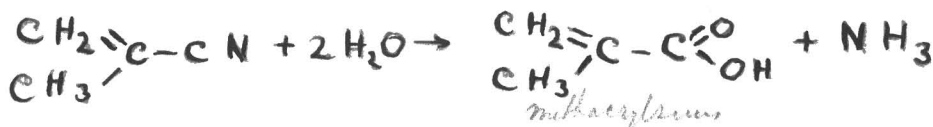
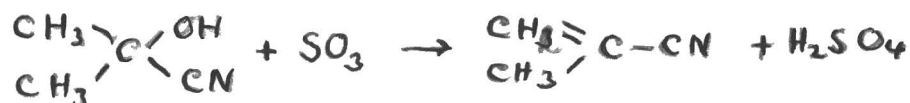
11. Woodhouse (18) beschrijft tenslotte een dehydrogenering van isobutyraldehyde door reactie in gasfase bij $200-500^\circ\text{C}$ over een metaalkatalysator. Dit levert methacrylaldehyde op, dat geoxydeerd en veresterd kan worden.

Wij kozen voor onze fabriek de onder no 5 genoemde bereidingsmethode, die dus in èèn reactievat uit acetoncyaanhydrine kan geschieden.

Hiervoor kunnen wij de volgende redenen opgeven:

1. De methode geeft met betrekkelijk eenvoudige apparatuur en goed toegankelijke grondstoffen een behoorlijk rendement. (75 à 80 %)
2. De methode is nog steeds de meest algemeen gebruikelijke.
3. Over deze methode staan de meeste gegevens ter beschikking.

REACTIESCHEMA



Het acetoncyaanhydrine is betrekkelijk eenvoudig te bereiden door directe koppeling van HCN aan aceton in alkalisch milieu.

Dit deel van de fabriek wordt behandeld door de heer Vink.

Voor de omzetting van het A.C.H. in M.M. werd de modificatie gekozen die werkt in de volgorde: dehydratering - verzeeping -
- verestering.

De keuze der details wordt toegelicht in de opmerkingen bij het hoofdstuk II (Gang van zaken bij het fabricageproces.)

Een technisch probleem van enige betekenis bij de bereiding van de acrylesters is het voorkomen van polymerisatie gedurende de gewoonlijk laatste stap van het gefractioneerd destillieren. Het is gebruikelijk om hydrochinon of een dergelijke organische inhibitor te gebruiken, vaak samengaand met metallisch koper.

Om het monomeer van kleine hoeveelheden niet-vluchtige inhibitor te scheiden kan gebruik gemaakt worden van een flash-destillatie, beschreven door Marks (19); deze methode kan ook worden toegepast voor de verwijdering van kleine hoeveelheden andere niet-vluchtige bestanddelen.

M.M. wordt commercieel verkocht met een kleine hoeveelheid inhibitor, (gewoonlijk 0,005 - 0,01 % hydrochinon of pyrogallol) om polymerisatie gedurende verzending en opslag te voorkomen. Deze inhibitor moet gewoonlijk verwijderd worden alvorens het M.M. gebruikt kan worden voor polymerisatie- of andere reacties. We kunnen de inhibitor verwijderen door wassen met verdunde alkali of door destillatie (liefst met koperpakking in de kolom om polymerisatie van de hete damp en vloeistof te voorkomen). Wanneer de inhibitor verwijderd is moet het materiaal onmiddellijk gebruikt worden of anders bij lage temp. bewaard worden om polymerisatie te voorkomen, die in geval van grote hoeveelheden met explosief geweld kan plaats vinden.

M.M. is zeer ontvlambaar (flashpoint 10°) en bovendien giftig, zodat een goede ventilatie bij behandeling aan de lucht noodzakelijk is.

II. GANG VAN ZAKEN EN MATERIAALBALANS

De fabriek is opgezet voor een productie van 1000 kg methylmethacrylaaat per dag, gedurende 5 werkdagen ~~van 8 uur~~ per week.

Jaarproductie dus 250 ton.

Het product is bijv. bestemd voor polymerisatie tot kunsthars.

DEEL 1.

BEREIDING VAN ACETONCYAANHYDRINE UIT ACETON en HCN

1 mol.deel aceton en 1,03 mol.deel HCN worden in het bijzijn van een oplossing van KOH als katalysator gecondenseerd. Na afloop wordt het reactiemengsel gestabiliseerd door toevoeging van een kleine overmaat zwavelzuur (om het KOH te neutraliseren). Zo wordt een opbrengst van 85 % verkregen. Door vacuum^{rectificatie}destillatie wordt het A.C.H. zuiver verkregen; d.w.z. vrij van aceton, het bevat nog kleine hoeveelheden Na_2SO_4 , die niet storen bij de verdere bewerking. Dit deel van de fabriek wordt uitvoerig beschreven door de heer Vink.

DEEL 2

BEREIDING VAN METHYLMETHACRYLAAT UIT ACETONCYAANHYDRINE

00-----

A. INLEIDING.

In verband met het feit dat verschillende bewerkingen in een zelfde reactieketel uitgevoerd worden, is het proces discontinu.

B. UITGANGSPRODUCTEN.

- a. Acetoncyaanhydrine, beschouwd als 100 % zuiver }
 (bevat kleine hoeveelheden Na_2SO_4)
- b. Methanol, , , , , , } (mag eventueel wel
 wat water, doch geen organische laagkokende verontreinigingen be-
 vatten)
- c. Oleum, 5 % vrij SO_3 bevattend.

- d. Zwavelbloem
- e. Tannine
- f. CaCl₂, watervrij.
- g. Hydrochinon.

Het acetoncyaanhydrine wordt dagelijks in de vereiste hoeveelheid gefabriceerd uit aceton en HCN.

Methanol en oleum worden opgeslagen in hoeveelheden die voldoende zijn voor een productie van 6 dagen en wekelijks aangevuld met een hoeveelheid voor 5 dagen.

Benodigd per productiegang van 1000 kg M.M. : 1100 kg acetoncyaanhydrine; 2000 kg oleum; 320 kg methanol; 5 kg zwavelbloem; 12 kg tannine; 75 kg calciumchloride en 100 g hydrochinon.

C. GANG VAN ZAKEN

In de reactor wordt 5 kg zwavelbloem en 2000 kg (1110 l) oleum gebracht.

Onder koelen op 80° wordt in de loop van 2 uur 1100 kg A.C.H. toegevoerd (1170 l).

Daarna wordt het reactiemengsel opgewarmd en gedurende 1 uur op 130-135°C gehouden, teneinde de dehydratie volledig te doen verlopen.

Het mengsel wordt op 90° afgekoeld en 12 kg tannine wordt er als inhibitor aan toegevoegd.

Thans voeren we toe een mengsel van 660 kg water, 365 kg ^{Methanol} ~~M.M.~~ en kleine hoeveelheden methylmethacrylaat en methacrylzuur, dat bij de vorige gang in de vorm van waswater is verkregen.

Na ^{reflux} reflux gedurende 3 uur wordt de rest van de benodigde hoeveelheid methanol toegevoerd in de vorm van 320 kg (400 l) vers product en een mengsel van 115 kg CH₃OH en 29 kg MM. dat bij de rectificatie

van het M.M.-product als azeetroop werd verkregen.

De verzeeping wordt gedurende de nacht voortgezet onder reflux.

De volgende dag wordt door geleidelijk tot op 130° op te warmen het product uit de ketel afgedestilleerd, via een kleine kolom met zuurvaste pakking, die als spatvanger dient.

Via een condensor komt het mengsel van methanol en M.M. in een wasketel, waarin het onmiddellijk van hydrochinon als inhibitor wordt voorzien.

Kleine hoeveelheden methacrylzuur en een groot deel van de methanol worden nu uitgewassen. De waterige fase wordt in een tank opgeslagen en de volgende dag in het proces teruggevoerd.

De esterfase bevat ± 5 % water, die er uit wordt verwijderd door drogen boven CaCl₂ in een daarvoor bestemde ketel gedurende de rest van het etmaal.

Als laatste bewerking wordt een rectificatie uitgevoerd in een kolom met kopervulling, welke laatste tevens als inhibitor dienst doet.

Toelichting bij de zuivering

Het deel van de fabriek na de reactieketel heeft geheel ten doel het product van de overmaat methanol en de nevenproducten te scheiden.

De gevormde nevenproducten α - hydroxyisoboterzuur en methacrylzuur hebben een veel hoger kookpunt dan M.M. en blijven dan ook voor het grootste gedeelte in de reactieketel achter bij de destillatie.

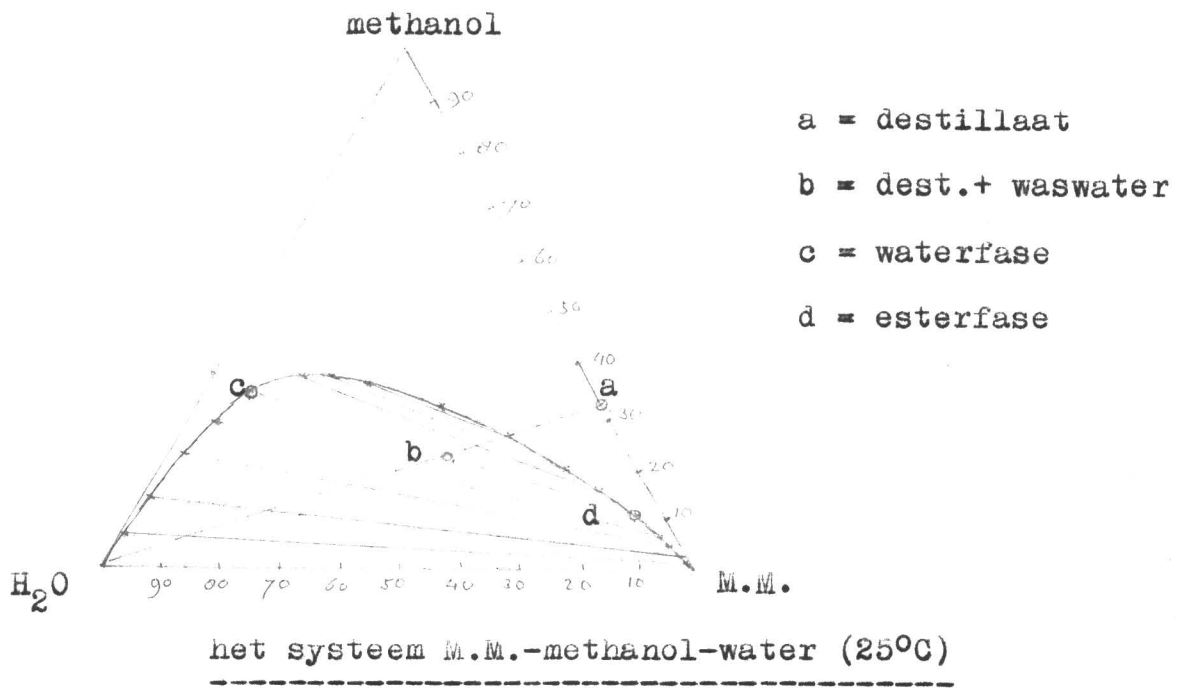
Dit effect kan desgewenst versterkt worden door een kleine reflux naar de kolom toe te passen. De rest van de zure verontreinigingen kan uitgewassen worden met water; tevens wordt hierdoor een groot deel van de overmaat methanol verwijderd. De waterige fase kan in zijn geheel weer in het proces worden teruggevoerd.

*Oplossing
in water
keem
afgevoerd*

het

Door deze handelwijze kan met een fractionering minder worden volstaan, terwijl bovendien de bij de rectificatie benodigde hoeveelheden stoom en koelwater worden beperkt.

De meest geschikte samenstelling der fasen en de hoeveelheid toe te voegen waswater werd bepaald met behulp van een artikel van Kooi over het systeem M.M.-methanol-water. (20)



Feitelijk zou ter volledige zuivering en verwijdering van na de droging eventueel meegevoerde kleine hoeveelheden CaCl₂ een extra destillatie nodig zijn. Deze is achterwege gelaten, daar het product vòòr toepassing toch door een destillatie van de inhibitor moet worden bevrijd.

Inhibitie

Deze wordt verkregen:

- a) In de reactor, door toevoeging van tannine.
- b) Tijdens de zuivering, door toevoeging van 0,005 % hydrochinon

en door toepassing van apparatuur van koper of messing.

c) Tijdens de opslag, door het brengen van de hydrochinonconcentratie op 0,01 % en door het product de gelegenheid te geven met luchtzuurstof in aanraking te blijven.

D. DE MATERIAALBALANS voor de bereiding van MmM. uit acetoncyaanhydrine is schematisch aangegeven op ~~de volgende~~ bladzijde¹² en berekend op een rendement van $77\frac{1}{2}$ %.

De inhibitors en de emulgator zijn niet in het schema opgenomen.

De overmaat methanol wordt geheel teruggevoerd in het proces.

Een nadeel van de gevolgde methode in grondstoffen-economisch opzicht is de vrij grote hoeveelheid zwavelzuur die met het residu verloren gaat. Een regeneratie is moeilijk uitvoerbaar, vooral in verband met het tevens aanwezige ammoniumsulfaat. Wel zou het residu bijv. door een gasfabriek gebruikt kunnen worden ter productie van ammoniumsulfaat.

Een tweede verliespost op de materiaalbalans wordt gevormd door de ruim 200 kg nevenproducten in de vorm van methacrylzuur en α -hydroxy-isoboterzuur, welke in de reactor ontstaan.

Deze zouden slechts te winnen zijn door een kostbare vacuümdistillatie, gevolgd door een fractionnering onder vacuüm. Bij een relatief kleine productie als de onze zou dit vermoedelijk niet rendabel zijn.

E. TIJDSHEMA

De productie wordt bepaald door de capaciteit van de reactieketel, die per gang gedurende een vol etmaal in bedrijf is, volgens het schema op blz. 11 . De verdere afwerking kan over de volgende twee dagen verspreid worden. Eventueel kan door invoering van een ploegen-

stelsel en de extra aanschaf van twee reactie- en twee droogketels de productie verdriedubbeld worden.

Tijdschema reactieketel

11.00	vullen met oleum
11.30	Acetoncyaanhydrine toevoeren
13.30	opwarmen en op temp. houden op 135°
14.45	afkoelen tot 80°
15.30	water-methanolmengsel toevoeren onder reflux
18.30	rest methanol toevoeren
18.45	reflux

7.00	destillatie
10.00	leggen en schoonmaken
11.00	

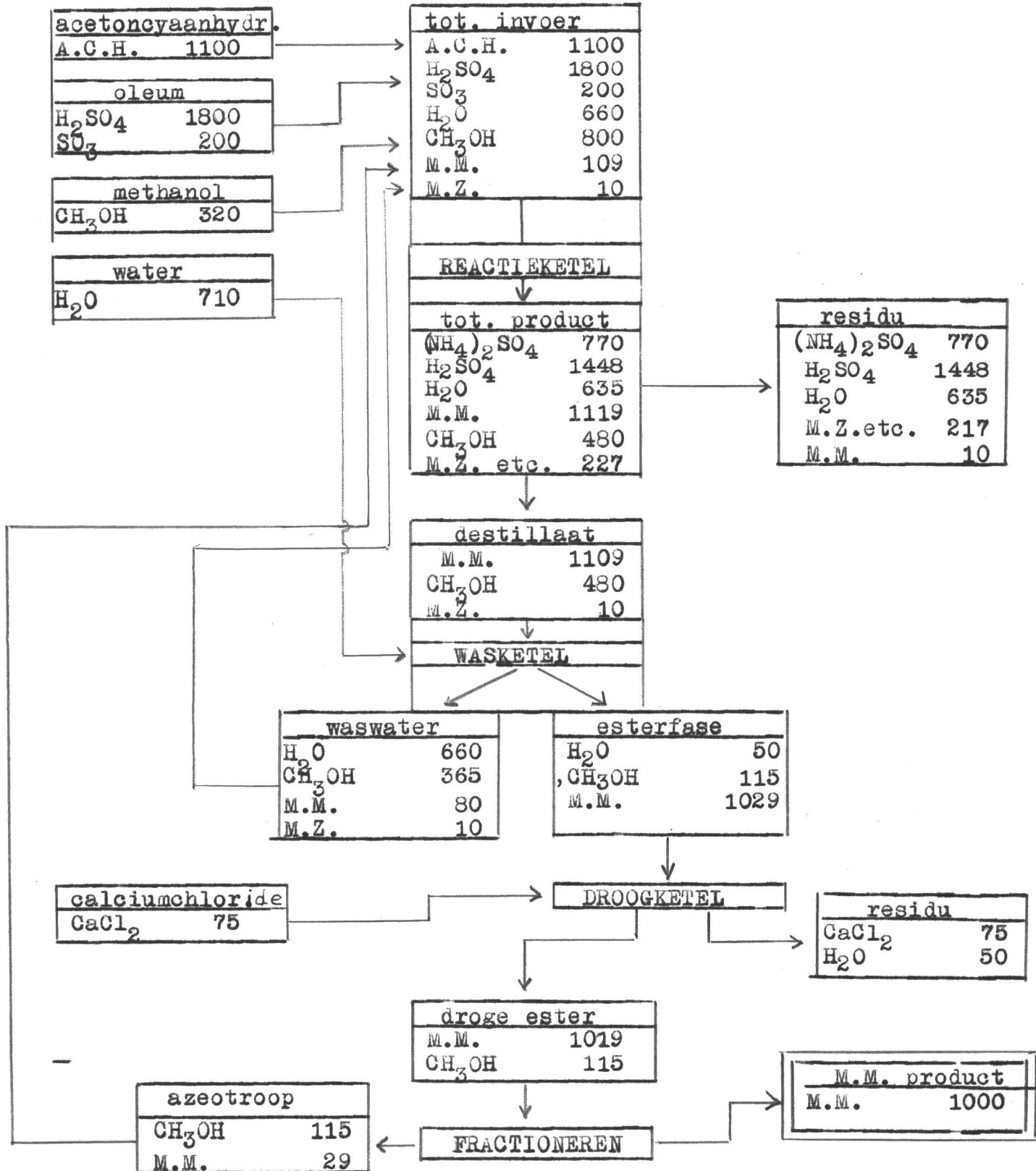
+++

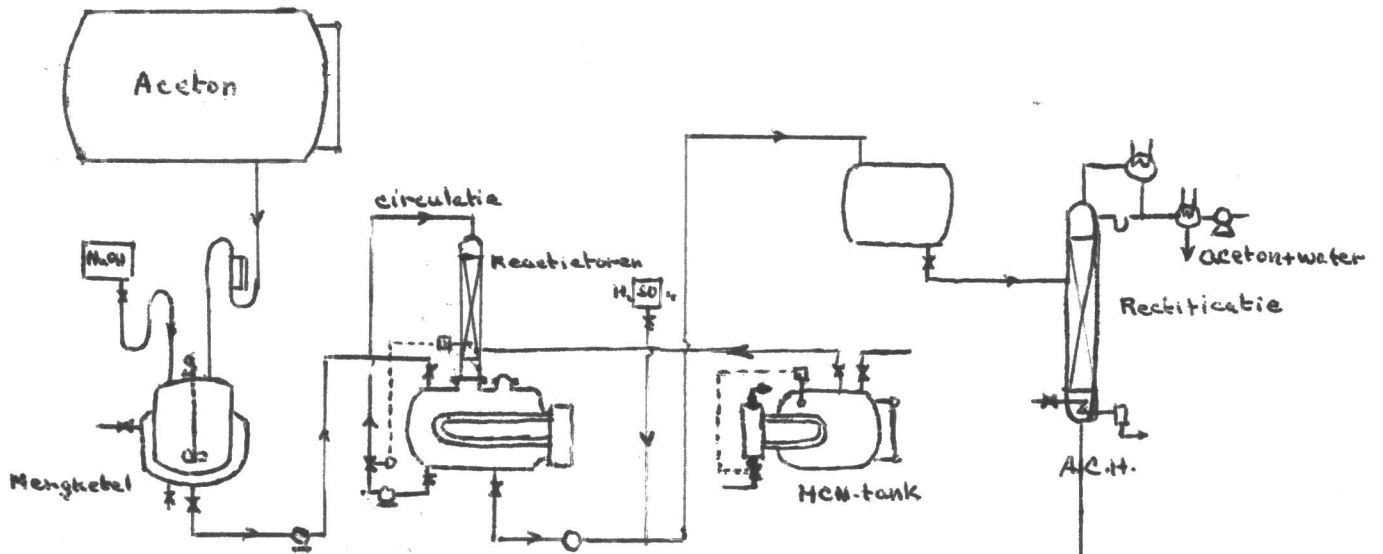
Schematische Materiaalbalans

uitgangspullen

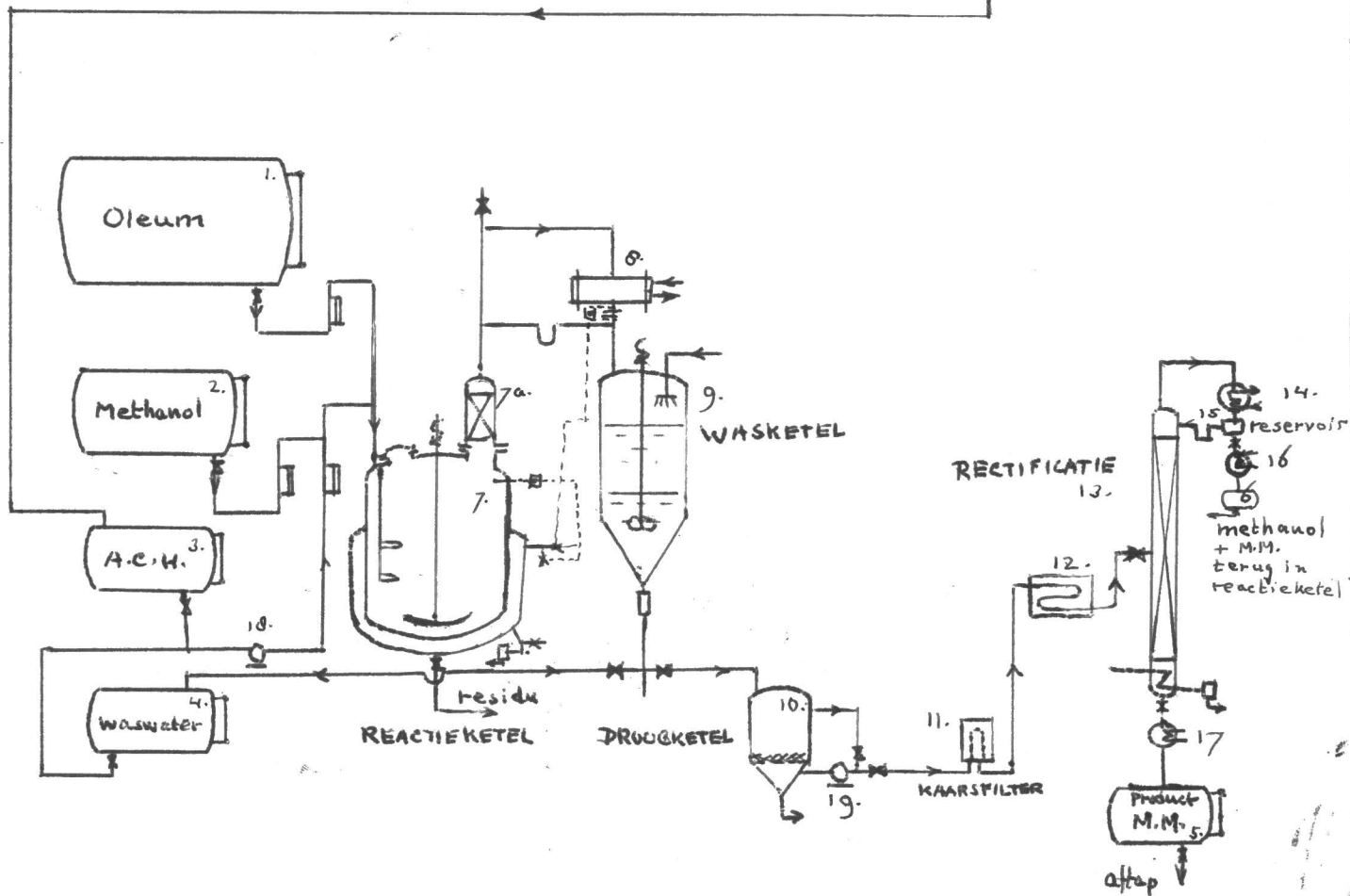
tussenpullen

eind- en nevenpullen.

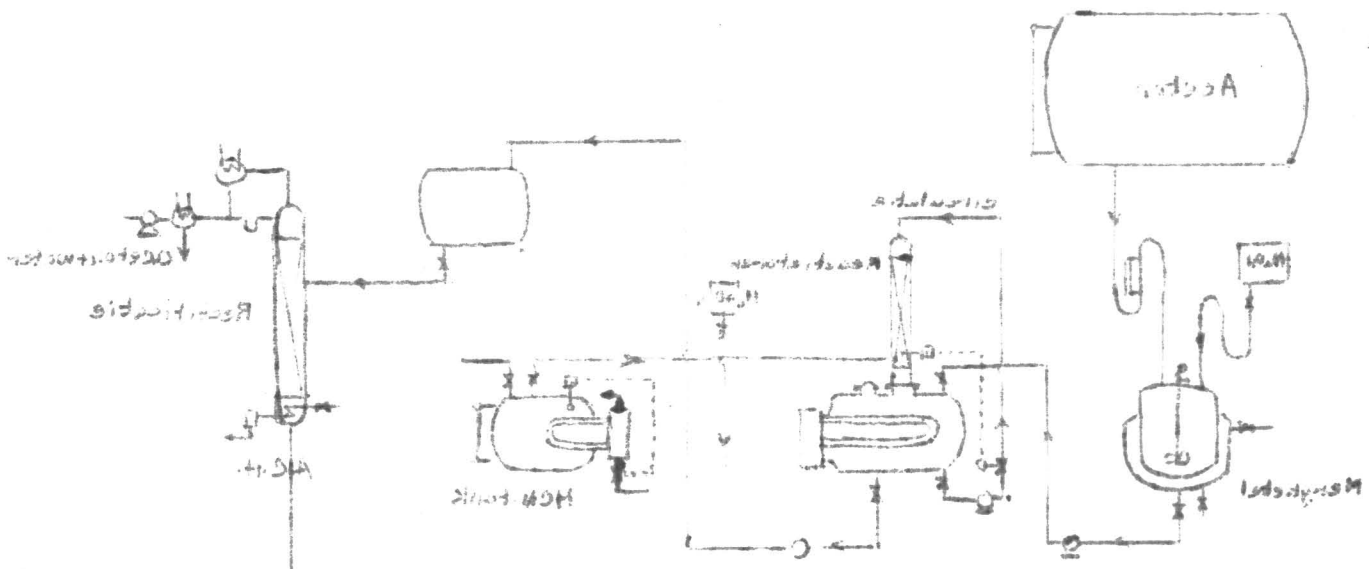




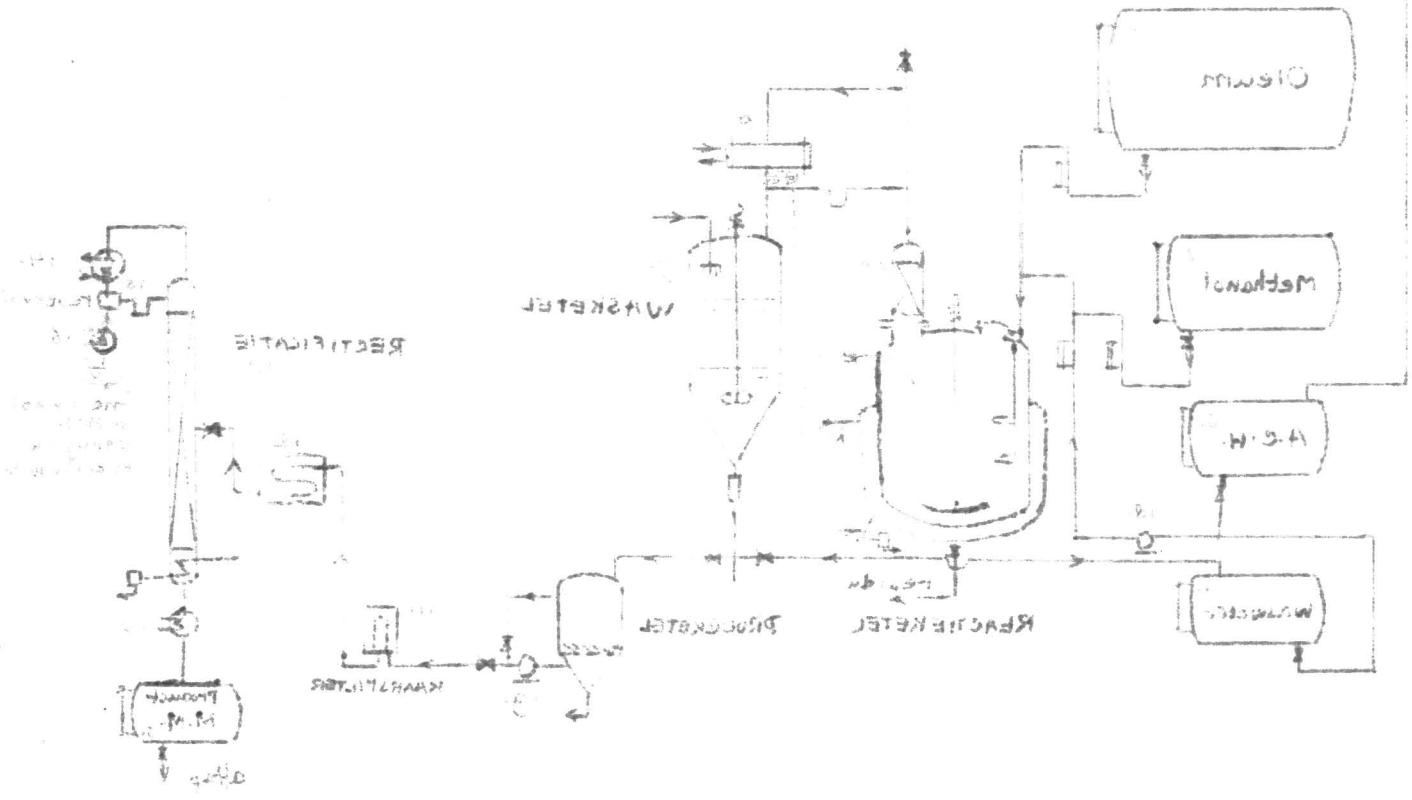
Deel I: Bereiding acetonecyanhydrine



Deel II: Bereiding Methylmethacryfaat



Teil I: Herstellung von Essigsäure



Teil II: Herstellung Methylmethacrylat

III APPARATUUR

We geven aan de hand van de "flow-sheet" op de vorige bladzij een summier overzicht van de benodigde apparatuur.

1. Oleumtank:

max. capaciteit 12.000kg oleum 5% vrij SO₂.
keuze: 7000l smeedijzeren tank, horizontaal cilindervormig.

2. Methanoltank:

max. capaciteit 2000kg methanol.
keuze: 2500l horizontale cilindervormige tank.

3. A.C.H.tank

capaciteit: 1100 kg tussenproduct: acetoncyanhydrine.
keuze: 1200l horizontale cilindervormige tank.

4. Tank voor waswater

capaciteit: 1100 kg water + methanol.
keuze: 1200 l horizontale cilindervormige tank bijv. van gegalvaniseerd ijzer.

5. Tank voor M.M.-product

max. capaciteit: \pm 1000 kg methylmethacrylaat.
keuze: 1200 l horizontale cilindervormige tank, materiaal: Cu-legering

6. Tankje voor het destillaat bij de rectificatie verkregen

capaciteit: \pm 150 kg methanol + M.M.
keuze: drum

7. Reactieketel

max. capaciteit: \pm 4000 l
eis: zuurresistent, te roeren, te verhitten en te koelen.
keuze: 6000 l Pfaudler serie E; "glass-lined".
controle: zelfschrijvende temperatuur-controleur die de koelwaterregeling bedient tijdens het toevoeren van het A.C.H. en een controleur op de hoeveelheid reflux gedurende de nacht, die de stoomtoevoer regelt.

7a. Spatvanger

functie: verwijderen van spatten zwavelzuur uit het destillerende dampmengsel. Tevens enige rectificerende werking.
keuze: kolom van $\phi \frac{1}{2}$ m, lengte 1 m met vulling uit zuurvast materiaal.

8. Condensor:

capaciteit: ± 500 kg/uur van een mengsel methanol/MM. condenseren en tot bijv. 30°C afkoelen.
keuze: 1-2-condensor met pijpen uit een of andere Cu-legering.

9. Wasketel

capaciteit: water + esterfase ± 2200 l
keuze: langwerpige cilindrische ketel met conisch ondereinde. Een sproeiër voor de toevoer van het waswater.
Roerder. In de afvoerleiding en in de ketel zelf vensters.
materiaal: Cu-legering.

10. Droogketel

functie: het drogen van ± 1200 kg esterfase gedurende ± 12 uur.
keuze: cilindrische ketel met conisch ondereinde en zeefplaat, waarop het CaCl_2 komt te liggen.
circulatiepompe voert de vloeistof van onder naar boven door het rooster.
Materiaal: Cu-legering.

11. Kaarsfilter:

functie: het verwijderen van eventueel meegevoerd CaCl_2 .
keuze: carborundum filter.

12. verwarmer

functie: het opwarmen van 200kg esterfase/uur op kooktemperatuur.
keuze: twee $\frac{1}{2}$ " pijpjes van 3x50 cm in een bak waarin stoom toegelaten kan worden.

13. Rectificeerkolom

zie de berekening in hoofdstuk IV.

14 Condensor

functie: condenseren van ¹¹⁶~~4xx~~ kg/uur van een mengsel van methanol en M.M.
keuze: horizontale condensor met waterkoeling.

15. Reservoir

Functie: reservoir voor de reflux op de kolom en tevens bak waarin de inhibitor (opl. van hydrochinon in methanol) kan worden toegedruppeld.

16. Condensaatkoeler

functie: afkoeling van het destillaat (29 kg/uur)
keuze: dubbelpijps watergekoelde koeler.

17. Condensaatkoeler

functie: afkoeling van 200 kg product/uur
keuze: dubbelpijps watergekoelde warmtewisselaar.

18. Pomp

max. capaciteit: 400 l /uur.
keuze: tandradpomp

19. Pomp

capaciteit: 200 l/uur
keuze: tandradpompje.

IV. BEREKENING VAN DE RECTIFICEERKOLOM

PROBLEEM:

Het berekenen van de afmetingen van een kolom voor de rectificatie van methylnmethacrylaat met 10 gew.% methanol tot een product dat niet meer dan 0,01 % methanol bevat.

Bijzonderheid: De kolom moet kopervulling bevatten, in verband met de noodzakelijke inhibitie van het M.M.

VOORBESPREKING

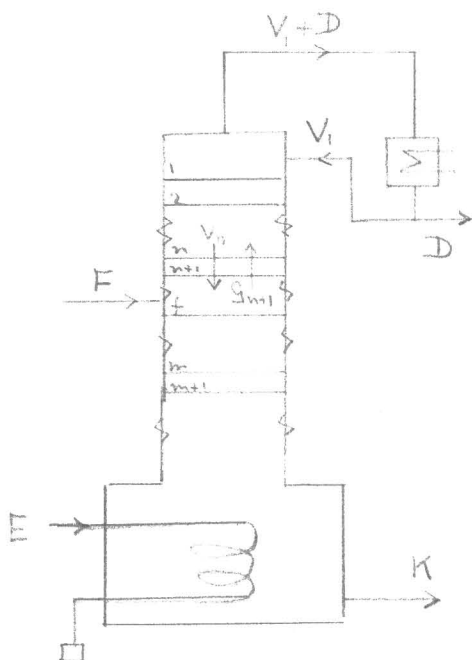
Uit de bijgevoegde T-x figuur voor het systeem M.M.-methanol zien we dat dit een azeetroop met een minimum kookpunt vertoont bij een methanolgehalte van 84,5 gew.% (92 mol%). Daar het niet van belang is of de methanolfractie een ^{meer} weinig ~~minder~~ M.M. bevat (deze fractie wordt immers in zijn geheel teruggevoerd in het proces) en voor het bereiken van de azeotropische samenstelling een theoretisch ^{Schotels} ~~platen-~~ aantal oneindig vereist zou zijn, zetten we de berekening op voor een destillaat dat 92 mol% methanol bevat.

Bij de berekening kunnen we in eerste instantie op verschillende manieren te werk gaan. We kunnen het aantal "theoretische schotels" bepalen, bijv. volgens Mac Cabe en Thiele en dit aantal ^{meer nauwkeurig met} delen door de experimenteel gevonden H.E.T.P. (^{height} ~~heat~~ equivalent of the theoretical plate) om zodoende de lengte van de kolom te vinden.

Ook kunnen we het aantal H.T.U.'s (^{height of a} ~~heat~~ transfer units) bepalen, dat in de regel bij destillaties ongeveer gelijk te stellen is aan het aantal theoretische schotels.

Wij zullen werken volgens Mac Cabe en Thiele (21), daar in een artikel van Woods (22) voor deze methode alle gegevens ter beschikking stonden voor het systeem M.M.-methanol.

DE METHODE VAN MAC CABE EN THIELE



Nomenclatuur:

K = aantal Molen gerect. product (index k)
 F = voeding (f)
 D = destillaat (d)
 V = vloeistof (v)
 G = gas (g)
 allen berekend per uur.

w = warmteinhoud vloeistof per Mol

W = idem voor het gas

E = hoeveelheid stoom per uur

Q = hoeveelheid warmte daardoor geleverd.

R = refluxverhouding = V/D

x = mol-fractie lichtkokende comp. in V

y = idem in het gas.

n = no van de schotel boven de voedings-
 schotel (1,2 enz)

f = no van de voedingschotel

m = no van de schotel beneden de voedings-
 schotel (f+1 enz.)

We doen nu de volgende aannamen:

a) Warmteverliezen naar buiten zijn te verwaarlozen.

b) De molaire latente warmten van de componenten zijn gelijk.

c) De molaire verdampingswarmte gedeeld door de absolute temperatuur is gelijk voor de optredende vloeistofmengsels (regel van Frouton voor ideale vloeistoffen)

d) De mengwarmte van de componenten is te verwaarlozen en er treden ook verder geen reacties op waarbij warmte in het spel is. (polymerisatie onderdrukken!)

e) Bij iedere schotel komen vloeistof en damp volkomen met elkaar in evenwicht en de temp. is op een bepaalde schotel als constant te beschouwen.

Door middel van materiaal- en warmtebalansen over verschillende secties en over de gehele kolom kunnen we enige belangrijke formules

afleiden.

a) Voor het verband tussen damp- en vloeistofsamenstelling tussen de schotels n en n+1 boven de voedingsschotel:

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

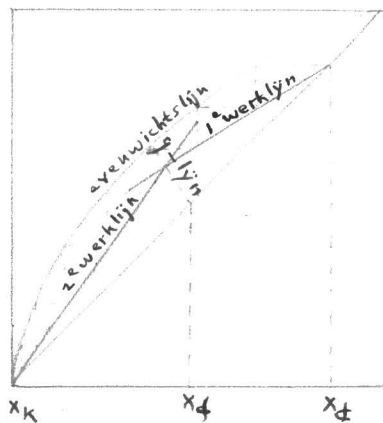
b) Idem tussen de schotels m en m+1 beneden de voedingsschotel.

$$y_{m+1} = \frac{V+q.F}{V+qF-K} x_m - \frac{K}{V+qF-K} x_k$$

waarin:

c)

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

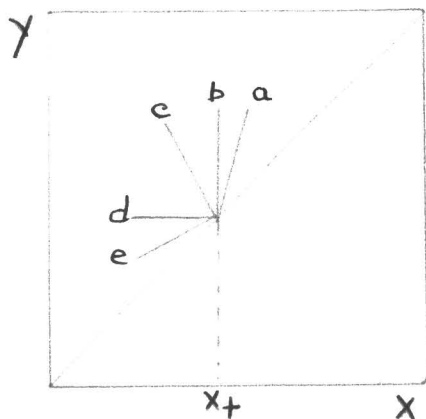


De vergelijkingen a en b geven in het coördinatenstelsel x-y rechte lijnen, de zog. werklijnen. De gebogen lijn geeft de samenstelling van de vloeistof- en gasfasen aan die met elkaar in evenwicht zijn.

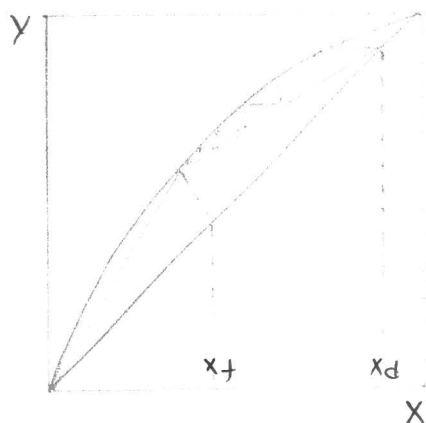
De eerste werklijn gaat door het punt op de diagonaal met samenstelling x_d , d.i. de vloeistof die op de eerste schotel komt. (op de diagonaal zijn vloeistof- en gassamenstelling gelijk) We weten nu ook $y_1 (= x_d)$ en door naar links te gaan langs een horizontale lijn vinden we x_1 van de vloeistof op plaat no 1, die met de damp in evenwicht is gekomen. Door nu zig-zag tussen werklijnen en evenwichtslijn heen en weer te gaan vinden we het theoretische-schotelaantal; ieder driehoekje stelt een schotel voor. Wanneer we de voedingsschotel passeren gaan we over op de twee-

de lijn, die door het punt x_k op de diagonaal gaat.

De meetkundige plaats van de snijpunten van de twee werklijnen blijkt eveneens een rechte te zijn, die door het punt x_f op de diagonaal gaat en waarvan de helling van q afhankelijk is.

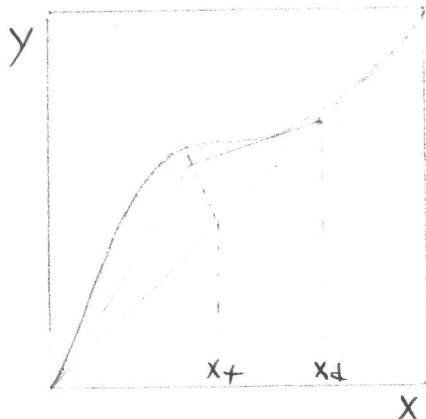


- a) koude voeding: $q = 1$
- b) kokende ,, : $q = 1$
- c) vloeist.+damp: $q < 1$
- d) damp v.kookt.: $q = 0$
- e) oververh.damp: $q < 0$



In het hiernaast geschetste geval is het benodigde aantal theor.schotels oneindig, daar we nooit voorbij het snijpunt van q met de evenwichtslijn kunnen komen. De optredende refluxverhouding noemen we R_{min} .

Wanneer in het andere uiterste beide werklijnen samenvallen in de diagonaal, is de R oneindig geworden.



In het nevenstaande geval is de raaklijn aan de evenwichtslijn bepalend voor R_{min} . Dit geval hebben we bij het systeem M.M.-methanol!

Er treedt hier een azeotroop op.

Hoe bepalen we nu de meest economische refluxverhouding R_{opt} ?

Hiertoe moeten we stoomkosten en afschrijvingskosten op de apparatuur tegen elkaar afwegen.

De hoeveelheid stoom is te berekenen uit de vergelijking:

$$d) \quad Q = (W-w)(V + q.F - K)$$

$$E = \frac{Q}{W_e - w_e}$$

De hoeveelheid stoom die we nodig hebben om de destillatie op gang te houden verloopt lineair met R.

Nu de bouwkosten: wanneer R minimaal is, is het aantal schotels oneindig groot, dus de bouwkosten eveneens. Tussen twee schotels moeten we een zekere afstand bewaren, die in de praktijk van de orde van grootte van de damp snelheid per seconde is. Wordt R groter dan moet dus ook de diameter vergroot worden, waardoor de bouwkosten na een minimum bereikt te hebben weer langzaam gaan stijgen.

Door sommatie vinden we de minimum ~~stroom~~ kosten, corresponderend met R_{opt} , die in de praktijk varieert van 1,3 tot $5 \times R_{min}$.

Om het aantal theoretische schotels te bepalen handelen we als volgt;

1. We tekenen het y-x diagram.
2. We nemen een gunstige helling van de q lijn aan en tekenen deze.
3. We gaan na hoe de werklijn, die met R_{min} overeenkomt, loopt en berekenen uit het stuk dat deze van de y-as afsnijdt R_{min} .
4. We stellen in verband hiermee R_{opt} binnen de hiervoor aangegeven grenzen vast.
5. We tekenen de werklijnen en gaan grafisch het aantal theor.sch. na, nodig om te komen tot de gewenste x_k , alsmede het nummer van de voedingsschotel.

Nu rest ons een geschikte vulling voor de kolom te kiezen en uit de experimentele gegevens hierover diameter en lengte van het apparaat te berekenen.

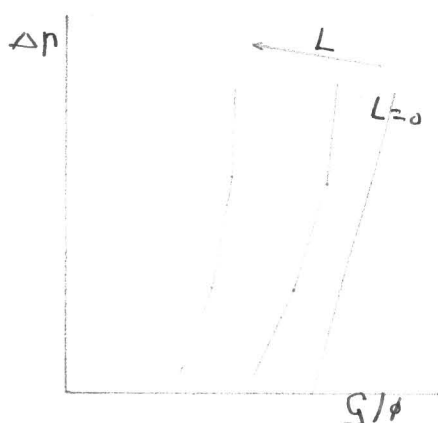
De lengte van de kolom is, wanneer we eenmaal een vulling hebben gekozen, eenvoudig te berekenen door het aantal theor.schotels te

vermenigvuldigen met de H.E.T.P. van de vulling in kwestie.

De diameter

Bij de bepaling hiervan moeten we er rekening mee houden dat een efficiënt gebruik van de kolom slechts binnen bepaalde grenzen voor wat betreft de doorstromende hoeveelheden damp en vloeistof mogelijk is.

Elgin en Weiss (23) schreven hierover een verhandeling.



Aan de hand van het nevenstaande figuurtje kunnen we enig inzicht verkrijgen inzake de in het spel zijnde factoren. Het geeft het drukverlies als functie van de gassnelheid in gewichtseenheden per eenheid van oppervlak.

Dit drukverval neemt aanvankelijk lineair toe tot bij een bepaalde snelheid (de "loading velocity") de curve plotseling steiler gaat verlopen. Gaan we nog wat hoger, dan komt er weer een knik en de curve gaat zeer steil verlopen. ("flooding velocity") Tussen deze knikken in ontwikkelt zich nl. een vloeistoflaagje over het gehele oppervlak van de vulling. Bij de "flooding velocity" vormt zich een laag vloeistof boven op de vulling. Het meest efficiënte gebruik van de kolom blijkt op te treden voor gassnelheden even beneden de flooding velocity, hoewel men bij het ontwerpen gaat tot snelheden van 75 à 50 % hiervan in verband met de mogelijkheid tot eventuele vergroting van de productie.

De "flooding velocity" is van een vrij groot aantal factoren afhankelijk.

Sherwood, Stripley en Holloway (24) schreven hier o.m. een verhandeling over en geven aan de hand van experimentele gegevens een vastgestelde correlatie op tussen de functies:

$$\frac{u^2 \cdot a'}{g \cdot F_D^3} \left(\frac{\rho_g}{\rho_l} \right) \mu^{0,2} \quad \text{en} \quad \frac{L}{G} \sqrt{\frac{\rho_g}{\rho_l}}$$

waarin

a' = totaal werkzaam oppervlak van de vulling in sq ft / qu ft

F_D = fractie "leeg volume" per vol.toren zonder vulling.

G = gassnelheid in lb/sqft/sec

L = vloeistofsnelheid als boven.

g = versnelling van de zwaartekracht in lb/sec²

u = gassnelheid berekend op lege kolom in ft/sec

ρ_g en ρ_l = gas- en vloeistofdichtheden

μ = viscositeit van de vloeistof in centipoises

Ze geven het verband tussen deze functies in een grafiek weer als een gebogen lijn.

Beschikken we over de gegevens inzake de in het spel zijnde hoeveelheden en over de constanten voor vulling en vloeistof dan kunnen we we u berekenen en daaruit de diameter.

BEREKENING

A. Het aantal theoretische schotels

Gegevens:

Te ~~rectificeren~~ rectificeren: 229 kg/uur (250 l/uur)

samenstelling: 10 gew.% (25,7 mol%) methanol
90 ,, (74,3 ,,) M.M.

hieruit is af te leiden $F = 2,78 \text{ Mol/hr}$

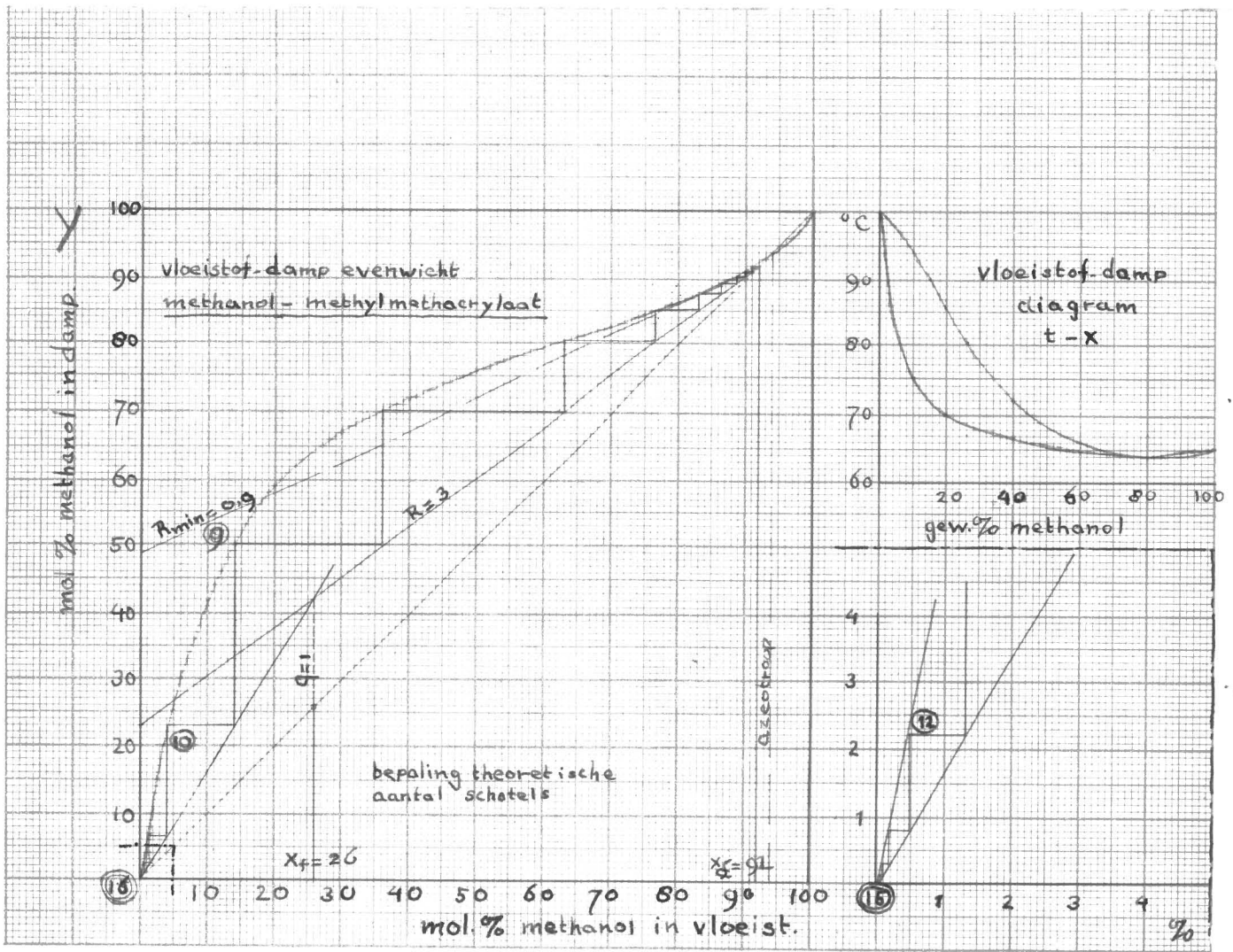
product: 200 kg/uur (212 l/ uur)

samenstelling 99,99 mol% M.M. = 2 Mol/uur.

destillaat: 29 kg/uur (31,2 l/uur)

samenstelling: 79 gew.% (92 mol%) methanol
21 ,, (8 ,,) M.M.

$D = 0,78 \text{ Mol/uur.}$



In nevenstaande y-x-diagram is het verloop van het vloeistof-damp-evenwicht geschetst.

We bepalen R_{min} door de raaklijn uit het snijpunt van x_d met de diagonaal aan de evenwichtslijn te tekenen en $\frac{1}{R+1} x_d$ gelijk te stellen aan de lengte van het lijnstuk dat deze raaklijn van de y-as afsnijdt.

We vinden $R_{min} = 0,9$.

We nemen nu binnen de grenzen 1,3 tot $5x R_{min}$ een R_{opt} van 3 aan en tekenen de eerste werklijn.

Daar q=1 een geschikt verloop van de tweede werklijn geeft en het voorts bij een kolom met vulling gewenst is dat de dampsnelheden in de kolom niet te veel variëren, voeren we de voeding toe op kooktemperatuur. De q-lijn loopt nu verticaal.

We kunnen thans de tweede werklijn tekenen en door zig-zag te gaan tussen evenwichts- en werklijnen vinden we een aantal theoretische schotels van

16 schotels

De voedingsschotel blijkt: schotel no 9

De vulling

Daar we aan kopervulling gebonden zijn ligt een toepassing van Raschigringen van koper voor de hand.

We berekenden eerst voor een vulling van 1"x1" ringen, doch verkregen hierbij een diameter van 16,7 cm tegen een lengte van 4.80 m.

De diameter moet minstens 8x de afmeting van de ring zijn, in verband met wandeffecten.

Een berekening voor 1/3" ringen gaf betere uitkomsten. Deze vulling heeft een H.E.T.P. van $\frac{1}{2}$ ft = 15 cm.

Dus de hoogte van de vulling wordt:

hoogte 2.40 m

Afmetingen:

gegevens: $a' / g \cdot F_D^3 = 1100$ (uit Maxwell (25))

$g = 32,2 \text{ ft/sec}^2$

$G = V + D = 4 \times 29 = 116 \text{ kg/uur}$

$V = 200 \text{ kg/uur}$

μ = aangenomen als 0,2 centipoises, uitgaande van een visc. voor methanol: 0,60 bij 20°C; voor M.M. van 0,56 en van een universele temp. afhankelijkheid gegeven in een grafiek in Perry.

ρ_g gemiddeld gelijk aan 0,0013 g/l en

ρ_l gelijk aan 0,95 g/l gesteld.

We berekenen nu $\frac{L \sqrt{\rho_g}}{G \rho_l} = 0,065$

Uit het diagram van Steward c.s. vinden we de corresponderende waarde voor de functie:

$u^2 \cdot \frac{a'}{g \cdot F_D^3} \frac{\rho_g}{\rho_l} \cdot \mu^{0,2} \quad \text{nl } 0,10$

Bullen we de rest van de gegevens in dan vinden we $u = 1,5 \text{ ft/sec} = 4,5 \text{ dm/sec}$.

Het totaal volume aan doorstromende damp vinden we uit de gegevens 3,12 Mol/ uur bij 347°K als 88,8 m³/uur. = 25 l/sec

Door deze waarde te delen door de berekende snelheid verkrijgen we de vereiste doorsnede van de kolom, die een opp. moet bezitten van 5,55 dm², corresponderende met een diameter 26,5 cm.

Tenslotte berekenen we nog de toe te voeren warmte:

$Q = (W-w)(V+qF-K)$
 $= 7900 \times (2,34 + 1 \times 2,78 - 2,0) = \underline{\underline{25.000 \text{ Cal/uur}}}$

V APPENDIX

(constanten van product en uitgangproducten)

Methylmethacrylaat kookpunt: 100°C

mol.gewicht: 100

dichtheid: 0,94

refractie: 1,41

spec.warmte: 0,50 cal/g/°C

viscositeit: 0,569cpoise bij 25°C

verd.warmte: 77cal/g bij 765 mm Hg

Methanol:

mol gewicht: 32

kookpunt: 65°C

dichtheid: 0,796

spec.warmte: 0,57 cal/g/°C

verd.warmte: 263 cal/g;

Acetoncyaanhydrine:

mol.gewicht: 85

kookpunt: 120°d; 82°(23mm)

dichtheid: 0,932

~~xxx~~

Oleum met 5% vrij SO₃

dichtheid: 1,82

↓
P

Vindt

VI LITERATUUR

- 1) Blout, Hohenstein en Mark, Monomers. New York 1949.
- 2) I.C.I. Fr.p. 745.085 (1933)
- 3) (Crawford en I.C.I.) Br.p.410.208(1934)
zie ook U.S.p's 2.041.820 en 2.042.458 (1936)
- 4) Beer a. Halbig U.S.p.2.305.662(1943)
- 5) I.C.I. a. Cocker; Davies a. Hill Br.p.395.687(1933)
- 6) Ritchie, Jones, Burns a. I.C.I. Br.p.424.885(1935)
U.S.p.2.183.357 (1940)
- 7) Kirk a. McClellan U.S.p.2.356.247 (1944)
- 8) Crawford a. I.C.I. Br.p.419.457 (1934)
- 9) Crawford U.S.p.2.041.820
- 10) ,, U.S.p.2.042.458
- 11) Crawford , U.S.p.2.101.821(1937)
- 12) Worne, U.S.p.2.352.582(1944)
- 13) Waine a. Wilson, Br.p.466.504(1937)
- 14) Dupont de Nemours a. Loder, Br.p.428.233(1935)
- 15) Barret, U.S.p.2.020.685 (1935)
- 17) Reid, U.S.p.2.028,012(1936)
- 18) Woodhouse, U.S.p.2.101.820(1937)
- 19) Marks, U.S.p.2.336.493(1943)
- 20) Kooi, Rec.Trav.Chim.68, 34 (1949)
- 21) McCabe a. Thiele, Ind.Eng.Chem.31, 435 (1939)
- 22) Woods, J.S.C.I. 66,26 (1947)
- 23) Elgin a. Weiss, Ind.Eng.Chem.31,435 (1939)
- 24) Sherwood, Striple a. Holloway, Ind.Eng.Chem.30,768 (1938)
- 25) Maxwell, Databook on hydrocarbons.