

2139

## Laboratorium voor Chemische Technologie

Verslag behorende  
bij het processchema  
van

J.D. Bik en R. Lubbinge.

onderwerp:

Bereiding van Pyromellietzuur-

dianhydride uit Dureen.

adres: Spoorsingel 23, Delft.  
Oude Delft 171, Delft.

datum: 29 oktober

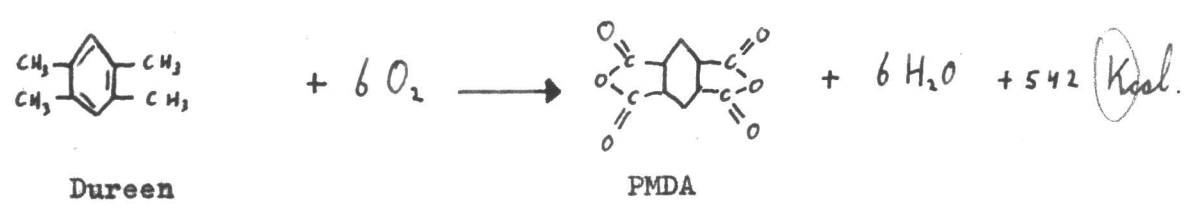
2139

## I N H O U D

	blz.
1. Samenvatting	1.
2. Inleiding	2.
3. Beschrijving van het proces	3.
4. Massa- en warmtebalans	5.
5. Berekening apparatuur	10.
5.1. Luchtcompressor	10.
5.2. Smeltvaten	11.
5.3. Fluid-bed reaktor	12.
5.4. Cycloon in reaktor	15.
5.5. Venturimenger	16.
5.6. Bezinktank	17.
5.7. Koeler voor PMDA-opl.	17.
5.8. Oslokristallisator	18.
5.9. Centrifuges	18.
5.10. PMDA sublimator	19.
5.11. Desublimator	20.
5.12. Opvangvat	21.
6. Apparatenlijst.	22.
7. Literatuur	23.
8. Blokschema massa- en warmtebalans	24.

1. SAMENVATTING.

Pyromellietzuurdianhydride, in het vervolg kortheidshalve PMDA genoemd, kan worden verkregen door katalytische luchttoxydatie van Dureen, volgens:



Wanneer als katalysator  $\text{V}_2\text{O}_5$  op silicadrager wordt gebruikt kan volgens 1) een rendement van 40 % worden bereikt, terwijl al het Dureen wordt omgezet.

In dit ontwerp wordt uitgegaan van Dureen, dat gesmolten aan een fluid-bed reaktor wordt toegevoerd, waar het met lucht wordt geoxydeerd bij  $400^\circ\text{C}$  op een katalysator met een deeltjesgrootte van  $\pm 1 \text{ mm.}$  ( zie berekeningen)

Het PMDA wordt met heet water uit de gasstroom gewassen en de verkregen waterige oplossing wordt van organisch materiaal ontdaan. Het zuur wordt na kristallisatie als zuur via hoog vacuumsублиmatie gezuiverd en omgezet in het anhydride.

2. I N L E I D I N G.

Het PMDA is een grondstof voor polymeren met aantrekkelijke eigenschappen, zoals bestendigheid tegen hoge temperaturen, chemische aantasting en röntgenstralen.

Een voorbeeld van een dergelijk polymeer is het polyimide, dat bereid wordt uit 4,4-diaminofenoleter en PMDA 2) 3) en dat een grote trekvastheid heeft bij hoge temperaturen. ( 300 - 500 °C) Verdere toepassingen zijn als harder voor epoxyharsen en in de kleurstoffenindustrie.

*met chemie.  
man kent kasubhishit  
fabriek*

Technische\_bereidingsmogelijkheden.

De technische bereidingsmogelijkheden zijn oxydatie van Dureen in de gasfase als bovenvermeld en in de vloeistoffase met salpeterzuur, 4) permanganaat of chroomzuur 5).

Voor gasfaseoxydatie kan worden gebruik gemaakt van vast- of van fluid-bed reaktoren 6). Voor het hierna volgende voorontwerp is uitgegaan van het proces met fluid-bed reaktor. (verplicht door opdracht) De capaciteit van de fabriek werd vastgesteld op 5000 ton PMDA per jaar.

*kaner maken naar voor  
fabriek kent gekarakteriseerd.*

De grootste moeilijkheid bij het maken van bovengenoemd voorontwerp werd ondervonden bij het zuiveren van hetbij de reaktie ontstane gasmengsel, vanwege de onbekendheid van de bij de reaktie behorende kinetiek.

||

### 3. BESCHRIJVING VAN HET PROCES.

( Zie bijlage 1, proces flowscheme)

*Dureen smelt*

Het Dureen wordt vanuit de silo naar de geroerde smeltvaten ge-<sup>hu</sup>transporteerd, waar het met behulp van de in de reaktor verkregen stoom wordt gesmolten. Wanneer een smeltvat vol is schakelt de niveauregelaar het andere smeltvat in, door de afsluiter onder het andere vat te sluiten en de stoomtoevoer en toevoer van Dureen te openen. De afsluiter onder het eigen smeltvat is van te voren geopend. Om leegtrekken van een smeltvat door de pomp te voorkomen, waardoor lucht in de leidingen zou komen sluit een andere niveauregelaar bij te laag niveau de afvoerklep en schakelt de vaten om. Het gesmolten Dureen wordt met een temperatuur van 105 °C verpompt door een doceerpomp en vloeibaar in de reaktor gespoten. X  
Onderin de reaktor, die werkt bij een temperatuur van 400 °C, wordt lucht toegevoerd, die met behulp van een schroefcompressor tot + 2 bar is samengeperst. De lucht wordt hierbij op een temperatuur van + 165 °C gebracht.

Door de sterk exotherme reactie is het nodig de reaktor te koelen. Dit gebeurt met water van 200 °C, waarbij stoom ontstaat met een druk van 15 baro. Het stoom-watermengsel wordt in een stoomreservoir gescheiden en de stoom wordt gedeeltelijk toegevoerd aan de turbine, die de compressor aandrijft. Een ander gedeelte wordt als warmtebron voor het smelten en sublimeren gebruikt en de rest komt beschikbaar als bij-  
produkt.

In de reaktor ontstaat een gasmengsel ( zie materiaalbalans), dat voornamelijk bestaat uit lucht, stoom, koolzuur en PMDA bij een temperatuur van 400 °C. Bovendien ontstaan er een groot aantal bijprodukten. Deze bijprodukten worden voor de verdere gang van het proces beschouwd als een olieachtige substantie, waarvan op het ogenblik geen gegevens beschikbaar zijn.

Het gasmengsel wordt gekoeld door waterinjectie in een venturimenger tot 75 °C. Er wordt zoveel water toegevoerd, dat een 20 % oplossing van PMDA ontstaat. De vloeistoffase wordt via een cycloon afgescheiden, terwijl de gassen naar een schoorsteen worden geleid.

De vloeistof wordt in een bezinktank gelaten, waarvan er drie parallel staan, zodanig dat er een verblijftijd van een uur wordt verkregen. De zware bestanddelen bezinken, de lichtere drijven en de waterfase wordt afgetapt en via een koeler toegevoerd aan een oslokristallisator. Het zuur kristalliseert uit bij een bepaalde zuurgraad, die door de pH-regelaar wordt gehandhaafd.

De kristalbrij wordt nu gecentrifugeerd met behulp van een trommelcentrifuge en toegevoerd aan de sublimator.

*met vloeistof  
in plaats van  
PMDA*

De moederloog wordt gerecirculeerd, terwijl een gedeelte wordt gespuid, om de opbouw van verontreinigingen tegen te gaan.

Het vrije pyromellietzuur wordt nu onder vacuum, dat met behulp van een schottenpomp op 2 mm Hg wordt gehouden, gedroogd en gesublimeerd, bij een temperatuur van  $\pm 180^{\circ}\text{C}$ .

Het zuur ontleedt hierbij in het anhydride, dat condenseert in de desublimator, en in water, dat in de gasfase blijft. Door schrapers in de desublimator ( zie bijlage 2 ) wordt het PMDA naar een opvangvat getransporteerd, van waaruit het in zakken wordt verpakt, nadat het vacuum is afgelaten.

4. M A S S A - E N W A R M T E B A L A N S .

Massabalans: zie blokschema op bladzijde

Aannames: Per jaar een produktie van 5000 ton PMDA.

Een jaar telt 330 werkdagen.

$$M_{\text{Dureen}} = 134$$

$$M_{\text{PMDA}} = 218$$

40% van het Dureen wordt omgezet in PMDA

30 % van het Dureen wordt volledig omgezet in  $\text{CO}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$

30 % van het Dureen wordt omgezet in bijprodukten, die vanwege de onbekendheid hierna onder de letter B zullen worden samengevat.

Hoeveelheid Dureen:

$$\text{Uit de silo komt: } \frac{5000}{330} \times \frac{1000}{24 \times 0,4} \times \frac{134}{218} = 970 \text{ kg Dureen per uur.}$$

Per smeltvat dus bijvoorbeeld  $\frac{970}{2}$  kg per half uur.

Naar de reactor dus 970 kg/uur Dureen.

Hoeveelheid lucht:

De luchtvermaat werd aangenomen op 250% van de theoretische benodigde hoeveelheid om het Dureen volledig om te zetten.

$$\text{Dureen: } \frac{970}{134} = 7,23 \text{ kmol/uur} \cdot$$

$$\text{Verbruik } \text{O}_2 \text{ ( theoretisch ) : } 6 \times 7,23 = 43,38 \text{ kmol/uur} \cdot$$

$$\text{In werkelijkheid toegevoegd: } 2,5 \times 43,38 = 108,5 \text{ kmol/uur} \cdot$$

$$\text{Hoeveelheid lucht: } 5 \times 108,5 = 542,5 \text{ kmol/uur} = 542,5 \times 28,8 \text{ kg/uur}$$

$$= \underline{\underline{15640 \text{ kg/uur} \cdot}}$$

$$\text{Totaal naar reaktor } 15640 + 970 = 16610 \text{ kg / uur} \cdot$$

$$\text{Volumepercentage Dureen in lucht: } \frac{7,23}{542} \times 100 \% = 1,33 \%$$

$$\text{Geschatte minimum-explosiegrens: } \pm 1,4 \%$$

Gassamenstelling na de reactor.

Deze wordt bepaald door de volgende reacties:



Dureen



Aangenomen is, dat voor de reactie waarbij de bijprodukten B ontstaan per molecuul Dureen evenveel zuurstof wordt opgenomen als bij de reactie waarbij PMDA ontstaat. Ook de vrijkomende reactie warmte is ongeveer gelijk genomen.



Hoeveelheden:

PMDA:  $0,4 \times 7,23 = 2,89 \text{ kmol} = 630 \text{ kg.}$

B :  $0,3 \times 7,23 = 2,17 \text{ kmol} = 475 \text{ kg.}$

$\text{CO}_2$  :  $0,3 \times 7,23 \times 10 = 21,70 \text{ kmol} = 955 \text{ kg.}$

$\text{N}_2$  :  $4 \times 108,5 = 434,0 \text{ kmol} = 12170 \text{ kg.}$

$\text{O}_2$  :  $108,5 - (2,89 \times 6 + 2,17 \times 13,5 + 2,17 \times 6) = 48,9 \text{ kmol} = 1560 \text{ kg.}$

$\text{H}_2\text{O}$  :  $6 \times 2,89 + 0,7 \times 21,7 + 6 \times 2,17 = 45,5 \text{ kmol} = 820 \text{ kg.}$

Totaal 16610 kg.

Aan deze hoeveelheid gas wordt water van  $28^\circ\text{C}$  toegevoerd, zodanig dat er een 20 % oplossing van PMDA ontstaat.

De hoeveelheid water bedraagt 4869 kg. ( voor berekening zie warmtebalans.) Aangenomen wordt, dat er geen B via de schoorsteen wordt afgevoerd.

Naar de schoorsteen:  $16610 - \overset{\text{PMDA}}{630} - \overset{\text{B}}{475} + ( \overset{\text{H}_2\text{O}}{4869} - \overset{\text{ont}}{2720} + \overset{\text{reactie}}{820} ) = 18474 \text{ kg}$

*reactieproduct*
*ont*
*Verdapt*
*reactie*

$$\begin{array}{r} 1869 \\ 820 \\ \hline 5609 \\ 2720 \\ \hline 2889 \end{array}$$







Hiervoor is  $\frac{5000}{610} = \pm 9$  kg water.

Totale hoeveelheid toe te voeren water:  $2140 + 9 + 2720 = 4869$  kg/uur  
 Waterdamp in gas:  $2140 + 9 + 820 = 2969$  kg/uur

Af te voeren warmte in koeler:

$3400 \times 0,9 \times (75 - 30) = 137500$  kcal/uur (  $c_p = 0,9$  kcal/kg °C )

Hoeveelheid koelwater hiervoor ( van 20 °C naar 25 °C ):

$\frac{137500}{5} = 27600$  kg/ uur.

5. BEREKENING APPARATUUR.1) De Luchtcompressor

Hoeveelheid lucht: 15640 kg/uur

 $P_{\text{lucht}}$ : 1 bara $T_{\text{lucht}}$ : 20 °C $\Delta p$  : 2,5 bar  $\longrightarrow$  compressieverhouding = 2,5.

Stel adiabatische compressie en een rendement van 100 % (voorlopig):

 $PV^{\kappa} = \text{const.}$  (Poisson) en  $PV = RT$  $\kappa_{\text{lucht}} = 1,4$ 

$$\frac{P^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}}{T} = \text{const.}, \text{ dus } T_{\text{uit}} = T_{\text{in}} \times \frac{P_{\text{uit}}^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}}{P_{\text{in}}^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}} = 293 \times 2,5^{0,286} = 380 \text{ °K} = 107 \text{ °C.}$$

Het rendement van de compressor is 0,6 8)

$$\text{Vermogen } P_{\text{eff.}} = \frac{\phi_m c_p \Delta T}{\eta_{\text{tot.}}}$$

$$\phi_m = 15640 \text{ kg/uur} = 4,35 \text{ kg/sec.}$$

$$c_p = 1000 \text{ kJ/kg °C}$$

$$\Delta T = 87 \text{ °C}$$

$$P_{\text{isentr.}} = \phi_m c_p \Delta T = 4,35 \times 1000 \times 87 = 378 \text{ kW.}$$

$$\eta_{\text{hydr.}} = 0,8 \quad \eta_{\text{mech.}} = 0,9 \quad \eta_{\text{vol.}} = 0,8 \quad \longrightarrow \eta_{\text{tot.}} = 0,6$$

$$P_{\text{as}} = \frac{378}{0,6} = 630 \text{ kW.}$$

Extra toegevoerd  $630 - 378 = 252 \text{ kW}$ , wat omgezet wordt in warmte.  
Extra temperatuursteging:  $252 = \phi_m c_p \Delta T$ 

$$\Delta T = \frac{252 \times 10^3}{4,35 \times 10^3} = 58 \text{ °C}$$

$$\text{Eindtemperatuur: } 107 + 58 = 165 \text{ °C}$$

( Te installeren turbine moet ongeveer 700 kW kunnen leveren)

2) De smeltvaten.

Dureen  $d_4^{20} = 0,8$  kg/liter

De belasting is  $970 \text{ kg Dureen/uur} = \frac{970}{0,8} \text{ l} = 1300 \text{ liter/uur} = 1,3 \text{ m}^3/\text{uur}$ .

We nemen twee vaten van elk  $2 \text{ m}^3$ , dus per uur omschakelen.

Wanneer  $L/D = 2$ , dan is in dit geval  $\frac{D^2}{4} \times 2D = 2 \longrightarrow \begin{matrix} D = 1,1 \text{ m} \\ L = 2,2 \text{ m} \end{matrix}$

Benodigde warmte:

Het Dureen wordt opgewarmd tot het smeltpunt, dat bij  $80^\circ\text{C}$  ligt, vervolgens gesmolten en daarna verder opgewarmd tot  $105^\circ\text{C}$ .

$c_p$  vast Dureen =  $0,3 \text{ kcal/kg } ^\circ\text{C}$ .

Smeltwarmte  $5,022 \text{ kcal/kmol} = 37,5 \text{ kcal/kg}$ .

$c_p$  vloeibaar Dureen =  $0,3 \text{ kcal/kg } ^\circ\text{C}$  ( geschat )

Benodigde warmte per uur:  $970 \times ( 60 \times 0,3 + 37,5 + 25 \times 0,3 ) = 61000 \text{ kcal}$

$\longrightarrow 61000 \times 1,163 = 71 \text{ kW}$ .

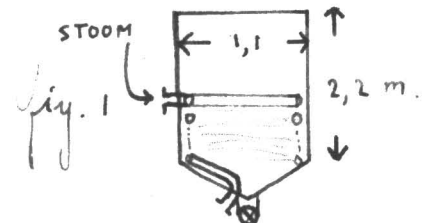
Voor de verwarming wordt stoom van  $150^\circ\text{C}$  en  $5 \text{ bara}$  gebruikt. De verwarming van het Dureen vindt plaats via een verwarmingsspiraal, die in de smeltvaten is aangebracht. ( zie fig. 1 )

$$v = U \times A \times T_{\text{gem.}}$$

$$U = \pm 350 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T = \pm 75 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$A = \frac{71000}{350 \times 75} = 4,2 \text{ m}^2$$

Berekening verwarmingsspiraal

Voor 1" pijp:  $0,0785 \text{ m}^2$  per meter lengte, dus  $\frac{4,2}{0,0785} = 54$  meter pijp

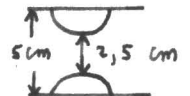
Lengte per gang van de spiraal bij een  $D = 0,9 \text{ m}$ :  $\times 0,9 = 2,8$  meter, dus zijn ongeveer 20 gangen nodig, die we over 1 meter lengte nemen ( zie fig. 1 )

De afstand tussen de hartlijnen is dan  $\frac{1000}{20} = 5 \text{ cm}$ . ( zie fig. 2 )

Hoeveelheid stoom

Condensatiewarmte van stoom van  $150^\circ\text{C}$  en  $5 \text{ bar}$  is  $540 \text{ kcal/kg}$ .

Hoeveelheid stoom:  $\frac{61000}{540} = 113 \text{ kg/uur}$ .



3) De fluid-bed reaktor. 9)

*Eerst deeltjes grootte  
Alleen is het  
Laminaar opmeten  
van klets*

Reaktortemperatuur is 400 °C.  
Contacttijd 0,6 sec. ( aanname)  
 $L/D = 2$ .

( Om de optimale  $L/D$  verhouding te berekenen is een nauwkeurige kennis van de kinetiek vereist, waarmee men de rendementsverandering in verband met de backmixing kan na gaan.. Van de kinetiek van het hier behandelde proces is echter niets bekend. Daar uit het voorbeeld van de F.Z.A. reaktor blijkt, dat  $L/D = 1,8$  ongeveer het best is, werd besloten, mede als gevolg van een gunstige opstelling van de koelpijpen in het bed, om een  $L/D = 2$  te nemen.

Massastroom  $\phi_m$  :    lucht = 4,34 kg/sec .  
                              Dureen = 0,27 kg/sec.  
 $\phi_m$                     = 4,61 kg/sec

$\rho_{\text{lucht } 400^\circ\text{C}} = 0,515 \text{ kg/m}^3$   
 $\eta_{\text{lucht } 400^\circ\text{C}} = 32,2 \times 10^{-6} \text{ Nsec/m}^2$

$\epsilon_{\text{fluid bed}} = 0,7$   
 $\rho_{\text{katalysator}} = 2,2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$

Volumestroom =  $8,43 \text{ m}^3 / \text{sec.}$

Het verband tussen de fluidisatiesnelheid( en dus de reaktordiameter) en de deeltjesgrootte wordt berekend met de trial and error methode als aangegeven in 9); na een aantal malen vindt men:

benuttingsgraad  $\eta = 0,73$  en hieruit de ware contacttijd:

$t = \frac{0,6}{0,73} = 0,8 \text{ sec.}$

$0,8 = \frac{1/4 \pi x L x D^2 x \epsilon}{\phi_v} = \frac{1/2 \pi D^3 \cdot 0,7}{8,43}$

→  $D = 1,83 \text{ m}$   
 $L = 3,66 \text{ m}$

In verband met de ruimte, die de koelpijpen e.d. innemen is een D van 2 m aangenomen en een L van 4 meter.

$V_f = \text{fluidisatiesnelheid} = \frac{\phi_v}{\frac{\pi D^2}{4}} = \frac{8,43}{\frac{\pi \times 1,83^2}{4}} = 3,21 \text{ m/sec.}$

De deeltjesdiameter volgt nu uit de formule:

$$\frac{150(1-\varepsilon) \cdot \eta \cdot V_f}{\varepsilon^3 \cdot dp^2} + \frac{1,75 \rho_f \cdot V_f^2}{\varepsilon^3 \cdot dp} = (\rho_s - \rho_f) g.$$

$$\frac{150 \cdot 0,3 \cdot 32,2 \cdot 10^{-6} \cdot 3,21}{0,7^3 \cdot dp^2} + \frac{1,75 \cdot 0,515 \cdot 3,21^2}{0,7^3 \cdot dp} = 2,2 \cdot 10^3 \cdot 9,8$$

We vinden nu een  $dp = 1,1$  mm, hetgeen klopt met de grafiek 4 uit 9), voor een katalysator met poriën van 100 Å.

#### Minimum fluidisatiesnelheid.

De minimum fluidisatiesnelheid wordt berekend met de formule:

$$\frac{150(1-\varepsilon)\eta \cdot V_f}{\varepsilon^3 \cdot D_p^2} + \frac{1,75 \cdot \rho_f \cdot V_f^2}{\varepsilon^3 \cdot D_p} = (\rho_s - \rho_f) g.$$

Op het punt van expansie is  $\varepsilon = 0,5$

Vullen we de respectievelijke waarden in, dan vinden we voor

$$V_f \text{ min.} = 0,98 \text{ m/ sec.}$$

-----

#### Maximum deeltjesgrootte in gas naar cycloon.

De diameter van het bovengedeelte van de reaktor bedraagt 3 meter,

$$V = V_f \frac{2^2}{3^2} = 3,21 \times 0,66^2 = 1,4 \text{ m/sec.}$$

De snelheid in het bovengedeelte van de reaktor ligt dus nu vast, waarmee we de grootte van de deeltjes die nog juist door de gasstroom worden meegenomen, kunnen berekenen.

$$1,4 = \frac{(\rho_s - \rho_f) \cdot g \cdot D^2}{18 \eta} \quad \text{voor } Re < 10$$

$$1,4 = \frac{2200 \times 9,8}{18 \times 32,2 \times 10^{-6}} \times D^2 \quad \longrightarrow \quad D = 200 \text{ } \mu$$

Voor deeltjes van 200  $\mu$  is Re:  $Re = \frac{\rho v d}{\eta} = \frac{0,515 \times 1,4 \times 2 \times 10^{-4}}{32,2 \times 10^{-6}}$

= 4,3, dus is bovenstaande formule toepasbaar. De cycloon moet dus de deeltjes met een diameter van  $< 200 \mu$  afvangen.

Drukval in de reaktor.

Voor de drukval geldt:

$$\frac{\Delta P}{L} = (1 - \epsilon)(\rho_s - \rho_f) g.$$

$$= 0,3 \cdot 22000 = 0,065 \text{ bar /m.}$$

$$L = 4 \quad \longrightarrow \quad \Delta P = 4 \cdot 0,065 = 0,26 \text{ bar}$$

$$\text{zeefplaat} = \underline{0,20 \text{ bar}}$$

$$\underline{\text{Totaal}} = \underline{0,46 \text{ bar}}$$

Hoeveelheid katalysator:

Deze hoeveelheid is te berekenen met de formule:

$$\int \epsilon \frac{1}{4} \pi D^2 L = 2,2 \cdot 10^3 \cdot 0,3 \cdot \frac{1}{4} \pi \cdot 2^2 \cdot 3,6 = \underline{7,5 \cdot 10^3 \text{ kg.}}$$

Het koelsysteem.

Besloten werd te koelen met water van 200 °C en dus een druk van + 15 baro.

De warmteoverdrachtscoëfficiënt  $d_{\text{kat.}} \longrightarrow \text{pijp} = 550 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$  volgens 9).

Dit is de bepalende stap voor de warmteoverdracht, aangezien de pijp de warmte bijzonder goed geleidt en er een ook een zeer goede warmteoverdracht is aan de binnenkant vande pijp, waar we snelstromend water hebben. *hve snel.*

Om deze redenen mogen we stellen:  $U = 550 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

$$\phi_w = UA\Delta T \quad \Delta T = 400 - 200 = 200 \text{ } ^\circ\text{C.}$$

$$\phi_w = 4,6 \times 10^6 \text{ kcal/uur} = 4,6 \times 1,163 \times 10^3 \text{ kW} =$$

$$5,35 \times 10^3 \text{ kW.}$$

$$A = \frac{5,35 \times 10^6}{550 \times 200} \text{ m}^2 = 49 \text{ m}^2.$$

Voor pijpen van 2",  $A = 0,157 \text{ m}^2/\text{m}$ , dus bij een lengte van 3,5 m per pijp:  $\frac{49}{3,5 \times 0,1570} = 86$  pijpen.

De reactordiameter wordt nu op 2 meter genomen.

Het koelwater wordt over twee pijpenbundels in de reaktor verdeeld,  
 n.l. 1 bundel van 50 pijpen }  
 1 bundel van 36 pijpen } zie bijlage 2

Er wordt 35000 kg water per uur gecirculeerd.

Het stoomreservoir heeft een cap. van 7 tom per uur, een volume van  $7 \text{ m}^3$ ,  $\phi$  1,5 m.

*70000 l water  
1000 l / uur*



4. De cycloon in reaktor.

11)

In de reaktor is een cycloon geplaatst voor het afvangen van de eventueel meegenomen katalysatordeeltjes door de gasstroom.

$$\phi_v = 8,43 \text{ m}^3/\text{sec.}$$

Stel inlaatsnelheid cycloon 20 m/sec.

Van de rechthoekige inlaat is de verhouding tussen de hoogte h en de breedte b gelijk aan 2.

$$b \times h = \frac{8,43}{20} = 0,415 \text{ m}^2$$

$$2b^2 = 0,415 \longrightarrow b = 0,45 \text{ meter. } h = 0,9 \text{ meter.}$$

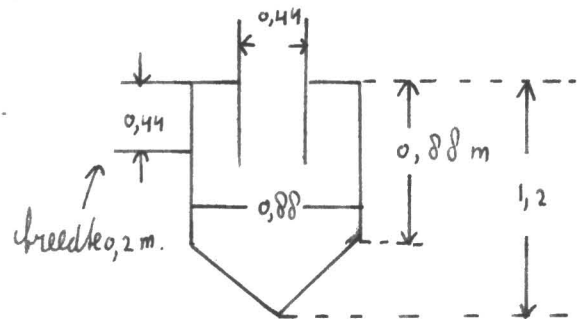
Deze afmetingen zijn veel te groot, bij de bestaande reaktorafmetingen. Daarom nemen we in dit geval 4 cyclonen parallel.

$$\begin{aligned} \text{Nu is } b \times h &= 0,1 \text{ m}^2 \\ b &= 0,22 \text{ m} \\ h &= 0,44 \text{ m} \end{aligned}$$

$$\text{Uitlaatdiameter} = d_u = 0,44 \text{ m.}$$

$$\text{Diameter cycloon: } 2 \times d_u = 0,88 \text{ m}$$

Zie ook figuur hiernaast.



Drukverlies. 12)  $\Delta P = c \cdot \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot v^2$

$$\frac{c}{\rho} = 16. \\ \Delta P = 16 \cdot \frac{1}{2} \cdot 0,515 \cdot 400 = 1600 \text{ N/m}^2 = 0,016 \text{ bar.}$$

Het scheidingscriterium voor de cycloon is  $D_{50}$ , dat wil zeggen die deeltjesdiameter, die nog voor 50% wordt afgevangen.

Voor deze cycloon geldt: 
$$D_{50} = \sqrt{\frac{9 \cdot \eta \cdot B}{2 \pi N_c V_c (\rho_s - \rho_g)}}$$

$$B = 0,22 \text{ m } (= b)$$

$$\eta = 32,2 \cdot 10^{-6} \text{ N sec/m}^2$$

$N_c$  = aantal draaiingen van het gas = 5 voor dit geval.

Na substitutie: 
$$D_{50} = 7 \cdot 10^{-6} = 7$$

Daar het grootst aangevoerde deeltje  $200 \mu$  is, wordt dus waarschijnlijk het meeste wel afgevangen. Deeltjes kleiner dan  $5 \mu$  worden door de cycloon niet meer afgescheiden.

5. De venturimenger.

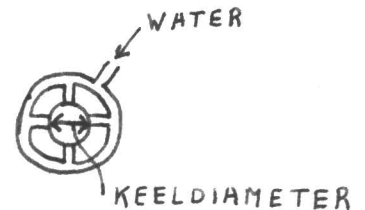
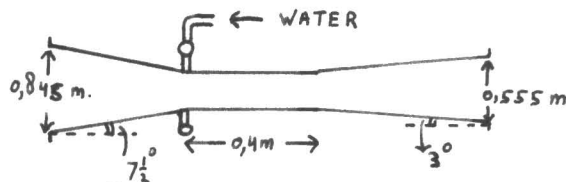
13)

*Sasschelli*

Volgens de literatuur geeft de venturimenger met cycloon een scheiding tot waterdruppeltjes van  $1\frac{1}{2}\mu$  bij een keelsnelheid van 100 m/sec. ( b.v.  $5\mu$  dan  $\eta = 99,6\%$  )

Hoek diffusor  $3^\circ$ Inlaathoek  $7\frac{1}{2}^\circ$ 

Zie ook de figuur hieronder.



$$\phi v_{in} = 8,43 \text{ m}^3/\text{sec.} \quad T_{in} = 400^\circ\text{C}$$

$$\phi v_{uit} = \frac{273 + 75}{273 + 400} \times 8,43 = 5,2 \text{ m}^3/\text{sec.} \quad (T_{uit} = 75^\circ\text{C.})$$

$$H_2O_{in} = \frac{2969}{3600} = 0,82 \text{ kg/sec} = \frac{0,82}{18} \times 22,4 \text{ m}^3/\text{sec} \text{ bij } 0^\circ\text{C.}$$

$$\text{bij } 75^\circ\text{C:} \quad \longrightarrow \quad 1,28 \text{ m}^3/\text{sec.}$$

$$\text{Totale } \phi v_{uit} = 5,2 + 1,2 = 6,4 \text{ m}^3/\text{sec.}$$

$$\text{Inlaatdiameter: } v_{in} = 15 \text{ m/sec.}$$

$$\frac{1}{4} \pi D^2 = \frac{8,43}{15} = 0,55 \text{ m}^2$$

$$D = \sqrt{0,715} = 0,845 \text{ m.}$$

$$\text{Snelheid in de keel: } 100 \text{ m/sec.} \left( \frac{D_{keel}}{D_{in}} \right)^2 = \frac{15}{100}$$

$$\longrightarrow \quad D_{keel} = 0,328 \text{ m.}$$

$$\text{Lengte menggedeelte: } 1,2 \times 0,328 = 0,4 \text{ m.} \quad 13)$$

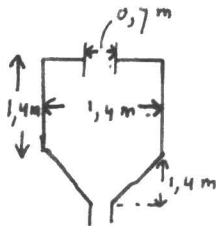
$$\text{Snelheid bij ingang cycloon: } 25 \text{ m/sec., dan is de diameter van het uiteinde van de diffusor: } \frac{1}{4} \pi d^2 = \frac{6,4}{25} = 0,256 \text{ m}^2$$

$$\longrightarrow \quad D = 0,555 \text{ m.}$$

Drukval over de venturimenger + cycloon: 0,15 bar volgens 13)  
Waterdruk 4,5 baro.

Cycloondiameter: ( zie 11)  $2b^2 = 0,256\text{m}^2$   
 $b = 0,35\text{ m.}$   
 $h = 0,7\text{ m}$

Diameter cycloon:  $2 \times 0,70 = 1,40\text{ m.}$   
 Diameter uitlaat:  $0,70\text{ m.}$



6. De bezinktank ( discontinu ) .

Er zijn drie stadia: 1. vullen  
 2. bezinken  
 3. aftappen

Er zijn drie bakken nodig.

Bij een verblijftijd van 1 uur:  $\phi_v = 3400\text{ kg.opl./uur} + 475\text{ kg.B/uur.}$

dus  $\pm 4\text{ m}^3$  inhoud per tank , bv.  $1 \times 1,5 \times 2,65$  meter.

7. Koeler voor de PMDA-oplossing. 14)

Naar de koeler gaat  $3400\text{ kg. PMDA opl./ uur}$  bij  $75\text{ }^\circ\text{C.}$

Recycle:  $3400\text{ kg. PMDA opl./ uur}$  bij  $30\text{ }^\circ\text{C.}$

Resulterende temperatuur  $53\text{ }^\circ\text{C.}$

$6800\text{ kg.}$  moet worden gekoeld tot  $30\text{ }^\circ\text{C.}$

Af te voeren warmte:  $6800 \times 23 \times 1,163 \times 1 = 183\text{ kW.}$

Koelwater van  $20\text{ }^\circ\text{C}$  naar  $25\text{ }^\circ\text{C}$ , dus hoeveelheid koelwater:

$$\frac{23}{5} \times 6800 = 31400\text{ kg/uur.}$$

$$\Delta T_{\text{in}} = 28\text{ }^\circ\text{C.}$$

$$\Delta T_{\text{uit}} = 10\text{ }^\circ\text{C.}$$

$$\Delta T_{\text{log. gem.}} = 17,5\text{ }^\circ\text{C.}$$

De correctiefactor voor dwarsstroom wordt gevonden uit hiervoor gemaakte grafieken.

$$\text{factor } x = \frac{25 - 20}{53 - 20} = 0,15.$$

$$z = \frac{53 - 30}{25 - 20} = 4,6$$

De correctiefactor wordt nu 0,95, dus  $T = 16,6 \text{ }^\circ\text{C}$ , voor een warmtewisselaar met 1 "shell pass" en 2 "tube passes".

Voor water-water wisselaars is  $U = 1000 \text{ W/m}^2 \text{ }^\circ\text{C}$

$$\longrightarrow A = \frac{\dot{Q}_w}{U \Delta T} = \frac{183000}{1000 \times 16,6} = 11 \text{ m}^2$$

1" pijpen :  $0,0785 \text{ m}^2$  per meter pijp. Delengte van de pijpen nemen we  $1\frac{1}{2}$  meter, dus per pijp  $0,118 \text{ m}^2$ .

Aantal pijpen:  $\frac{11}{0,118} = 94$  pijpen.

Het koelwater gaat door de pijpen, de oplossing door de romp.

De steek  $t = 1,4 \cdot d = 1,4 \cdot 32 = 45 \text{ mm}$ .

$D_1 = 45 \times m = 45 \cdot 10,45 = 490 \text{ mm}$ .

(m uit tabel. zie ook fig. hiernaast.)

Rompdiameter:  $2 \times \frac{1}{2}$  pijp = 32 mm

$2 \times t_j = 1,5 t = 70 \text{ mm}$ .

2 passes 20 mm.

$D_1$  490 mm.



Rompdiameter: 612 mm = 0,612 m.

### 8. De oslokristallisator.

Over de kristallisatiesnelheid is weinig bekend.

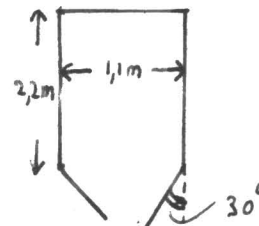
Capaciteit  $3,4 \text{ m}^3$  /uur.

Bij een verblijftijd van een half uur hebben we een volume van  $1,7 \text{ m}^3$  nodig.

We nemen  $2,5 \text{ m}^3$

$L/D = 2$  ( zie figuur hiernaast)

$0,5 \text{ m}^3$  in de conus, dus  $\frac{1}{3} \pi D^2 \cdot 2D = 2 \longrightarrow D = 1,1 \text{ m}$ .



### 9. De centrifuges.

Het PMDA kristalliseert uit als pyromellietzuur met 2 moleculen kristalwater. Dus 630 kg PMDA geeft  $\frac{218 + 4 \times 18}{218} \times 630$  kg kristallen.

$\longrightarrow 840 \text{ kg}$ .

Toegevoerd aan centrifuges: 2560 kg. water  
840 kg. kristallen

$$\rho_{\text{PMZ}} = 1600 \text{ kg/m}^3 \quad \rho_{\text{water}} = 1000 \text{ kg/m}^3$$

$$\phi_v = \left( \frac{2560 + 840}{1,6} \right) \cdot 10^{-3} = 3,1 \text{ m}^3 / \text{uur}.$$

We nemen twee filtrerende trommelcentrifuges parallel, elk met een capaciteit van  $1,55 \text{ m}^3 / \frac{1}{2}$  uur.

*Wanneer discontinu?  
met kristalwater  
discontinuu is.*

Het toerental hangt af van de diameter.

$$v = \omega r$$

$$v_{\max} = \sqrt{\frac{\bar{\sigma}}{\rho_{\text{tm}}}} \quad 12)$$

$\bar{\sigma}$  = maximaal toelaatbare trekspanning in trommelmateriaal = 1600 bar  
 $\rho_{\text{tm}}$  = dichtheid trommelmateriaal = 8000 kg/m<sup>3</sup>

$$\longrightarrow v_{\max} = 140 \text{ m/sec.}$$

Stel  $v = 100 \text{ m/sec}$  en  $r = 0,6 \text{ m}$ ,

$$\text{dan is } \omega = \frac{100}{0,6} = 166 \text{ Omw./sec.} = 10 \text{ 000 Omw./min.}$$

Dit is ongeveer de bovenste limiet. Normaal ongeveer 2500 omwentelingen per minuut.

De grootste centrifuges kunnen 400 liter per batch verwerken. 11)

De cycle tijd bedraagt 15 minuten, dus het aantal benodigde centrifuges is minimaal 2. ( D = 1,60 m.

L = 1,60 m. )

#### 10 De PMDA sublimator.

Het sublimeren geschiedt ladingsgewijs onder vacuum. Er zijn twee sublimators nodig, elk met een capaciteit van 315 kg/  $\frac{1}{2}$  uur.  
 Dus 630 kg/uur opbasis van PMDA.

##### Benodigde warmte:

Voor de sublimatietemperatuur nemen we 180 °C.

Ingebracht wordt 840 kg pyromellietzuur.2aq.

Het vacuum in de sublimator bedraagt 2 mm Hg, onderhouden door een tweetraps schottenpomp.

Tijdens het sublimeren valt het zuur uiteen in PMDA, dat vervolgens gecondenseerd wordt en in water, dat in de dampfase blijft bij 180 °C en 2 mm Hg.

De stoom voor de verwarming heeft een temperatuur van 250 °C.

Het proces valt uiteen in een opwarmingsfase en een sublimatiefase.

Opwarming:  $\phi_w = \text{Massa} \cdot c_p \cdot \Delta T$ .  $c_p$  is ongeveer 0,6  
 $= 840 \cdot 0,6 \cdot (180 - 30) \cdot 1,163 = 88 \text{ 000 Watt.}$

Verdamping:  $\phi_w = (630 \times 72 + 210 \times 600) \times 1,163 = 200 \text{ 000 Watt}$

Verdampingswarmte PMDA 72 kcal/kg ( Perry)

" water 600 " ( Perry)

$\phi_w$  Totaal: 288 000 Watt.

$U = 500 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C.}$  ( aangenomen)

Het opwarmen geschiedt met een  $\Delta T$  van gemiddeld  $\frac{250 - 30}{2} = 120 \text{ } ^\circ\text{C.}$

$T = 70^{\circ}\text{C}.$  ( voor het sublimeren.)  
 De verhouding tussen de opwarmtijd en verdampingstijd =  $1 : 2 \times 3$ ,  
 namelijk  $4 T \times 2$  zo klein en  $\phi_w \times 3$  zo klein bij opwarmen.

Dus  $1/6$  van de tijd opwarmen en  $5/6$  van de tijd wordt gebruikt voor het sublimeren.

Stel het laden kost tien minuten, dan is voor het verwarmen en sublimeren nog twintig minuten beschikbaar:

$5/6 \times 20 = 17$  minuten om te sublimeren.

Hierbij is  $\phi_w \times 200\ 000 \times \frac{30}{17}$

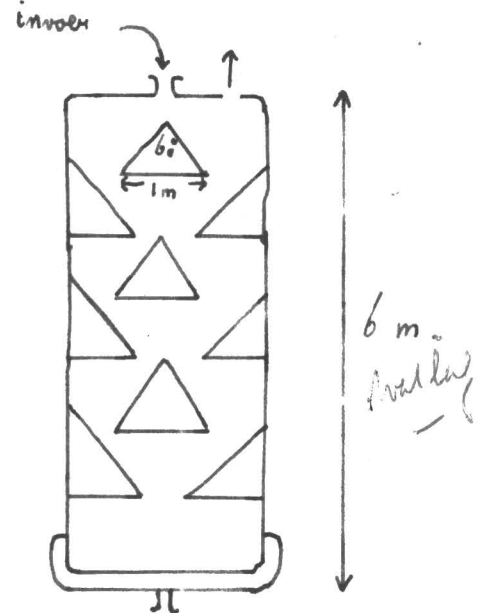
$$A = \frac{\phi_w}{U \Delta T} = \frac{30 \cdot 200\ 000}{17 \cdot 500 \cdot 70} = 9 \text{ m}^2 \text{ verwarmingsoppervlak}$$

$U = 500 \text{ W/m}^2 \text{ }^{\circ}\text{C}$  aangenomen.

Uitvoering verdamer: zie figuur

Vaste stof valt op kegel met tophoek van  $60^{\circ}$ , basis 1 meter, dus opp.  $1,36 \text{ m}^2$ .  
 6 gangen =  $8,25 \text{ m}^2$ .

De bodem wordt verwarmd met een dubbele wand. Opp.  $0,75 \text{ m}^2$ .  
 Opp. totaal  $9 \text{ m}^2$ .



## II De desublimator.

Het gasvormige PMDA wordt in de desublimator bij  $2 \text{ mm Hg}$ . tot vast PMDA gedesublimeerd. ( zie ook bijlage 2 ).

In een cilindervormige ruimte is een roterende as met schrapers aangebracht en wordt de buitenwand met behulp van een dubbele wand en water gekoeld. Het vaste PMDA wordt met behulp van de schrapers naar het opvangvat getransporteerd.

Het koelwater wordt van  $25$  tot  $45^{\circ}\text{C}$  verwarmd. Het PMDA desublimeert bij  $180^{\circ}\text{C}$ .  $\Delta T$  is gemiddeld  $145^{\circ}\text{C}$ .

Hoeveelheid warmte die afgevoerd moet worden:

$$\phi_m \times r \times 1,163 = 630 \times 72 \times 1,163 = 52,8 \text{ kW.}$$

Stel  $U = 50 \text{ W/m}^2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

$$\text{Benodigd oppervlak; } \frac{52,8}{145 \cdot 50} = 7,28 \text{ m}^2.$$

$$\rho_{\text{PMDA}} = \frac{218}{22,4 \cdot 10^3} \cdot \frac{273}{453} \cdot \frac{2}{760} = 15,4 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3.$$

$$\text{Hoeveelheid gas: } \frac{630 \cdot 10^3}{15,4 \cdot 10^{-6}} = 40,8 \cdot 10^9 \text{ cm}^3/\text{uur} = 40,8 \cdot 10^3 \text{ m}^3/\text{uur}$$

Dit levert per seconde  $11,3 \text{ m}^3$ .

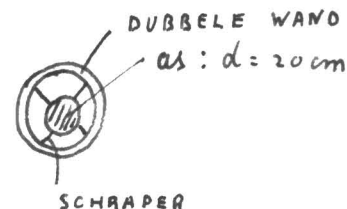
Wanneer we een gassnelheid van  $100 \text{ m/sec.}$  aannemen, is de opp. van de ruimte waar het gasdoorstroomt:  $\frac{11,3}{100} = 0,113 \text{ m}^2$ .

We nemen een asdiameter van  $20 \text{ cm.}$  aan.

Oppervlak as:  $0,01 \text{ m}^2$ .

Opp. gasruimte + opp. as =  $0,1444 \text{ m}^2$ .

—————→  $D = 0,43 \text{ m.}$  ( zie ook figuur)

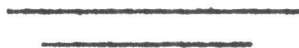


Lengte desublimator:  $\frac{7,28}{0,43} = 5,4 \text{ meter.}$

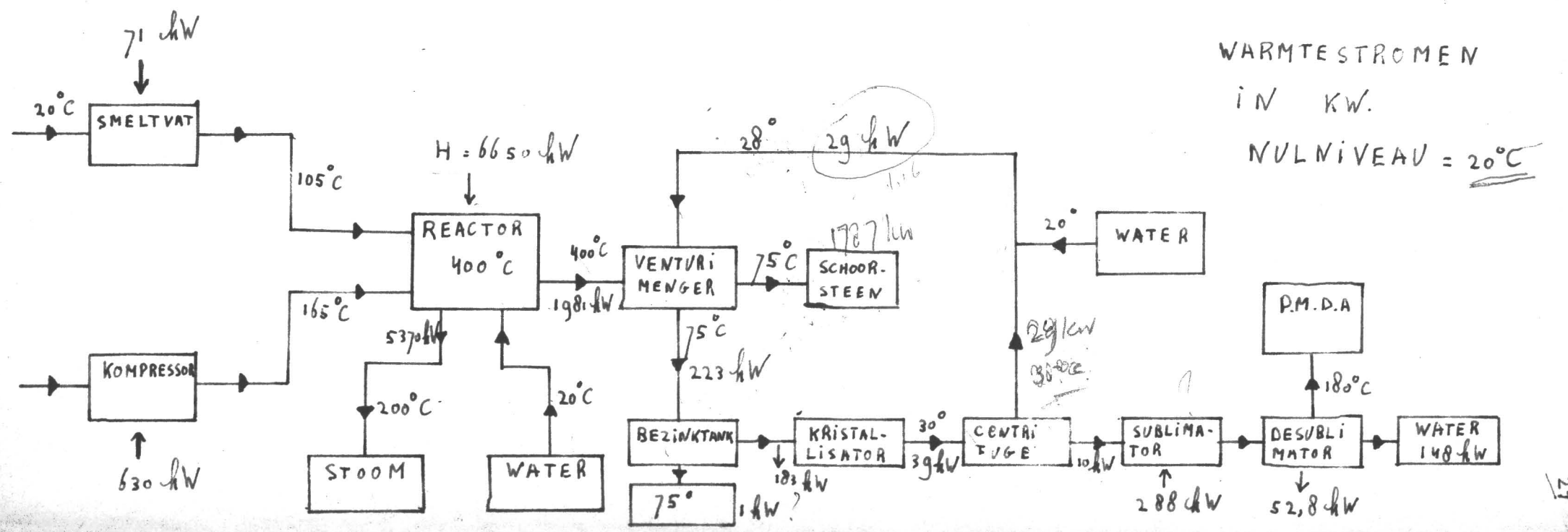
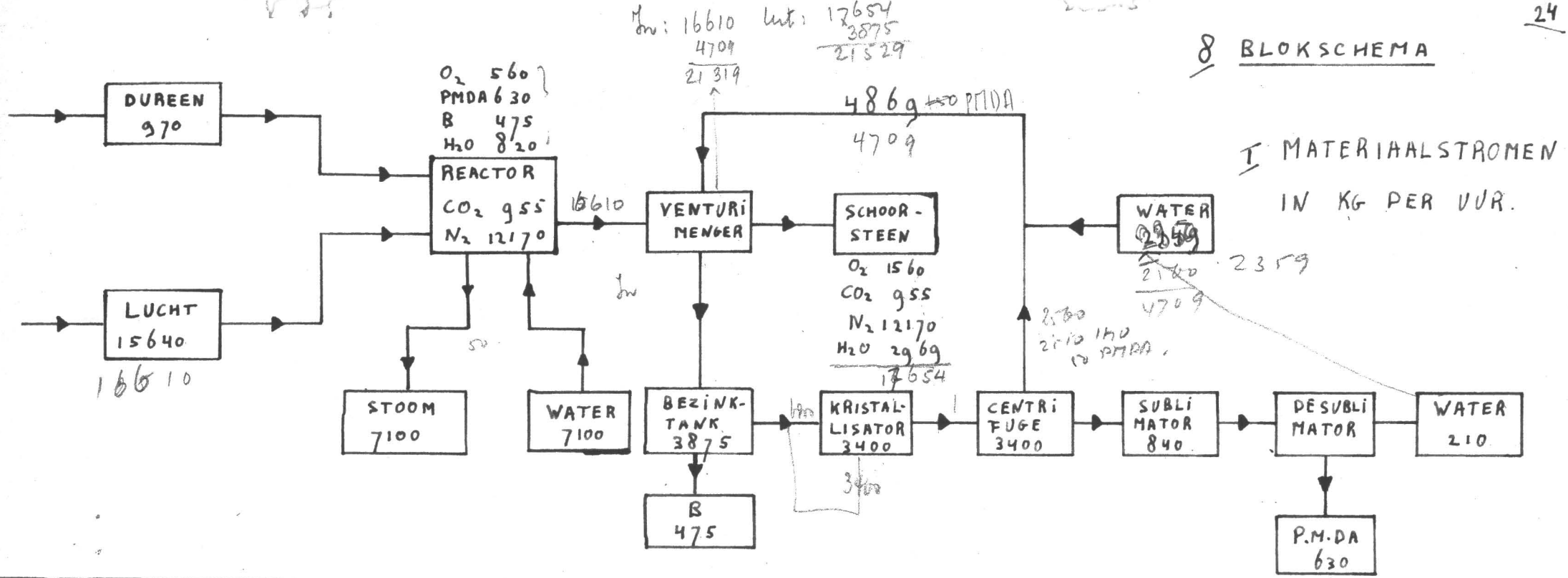
We nemen een apparaat van ongeveer  $6 \text{ meter.}$  ( omhet produkt eventueel verder af te koelen.

### 12 Het opvangvat.

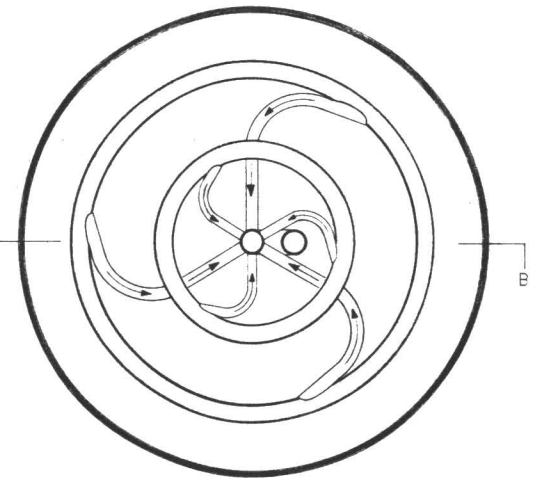
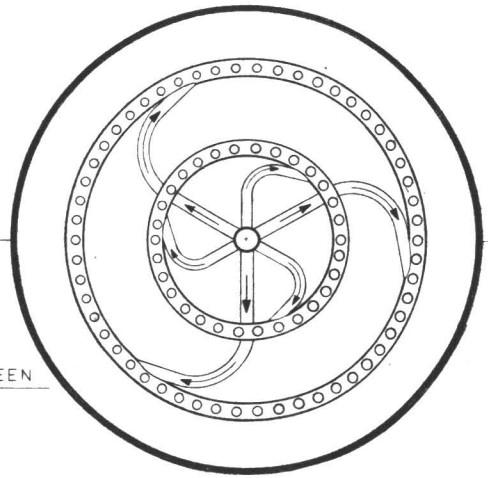
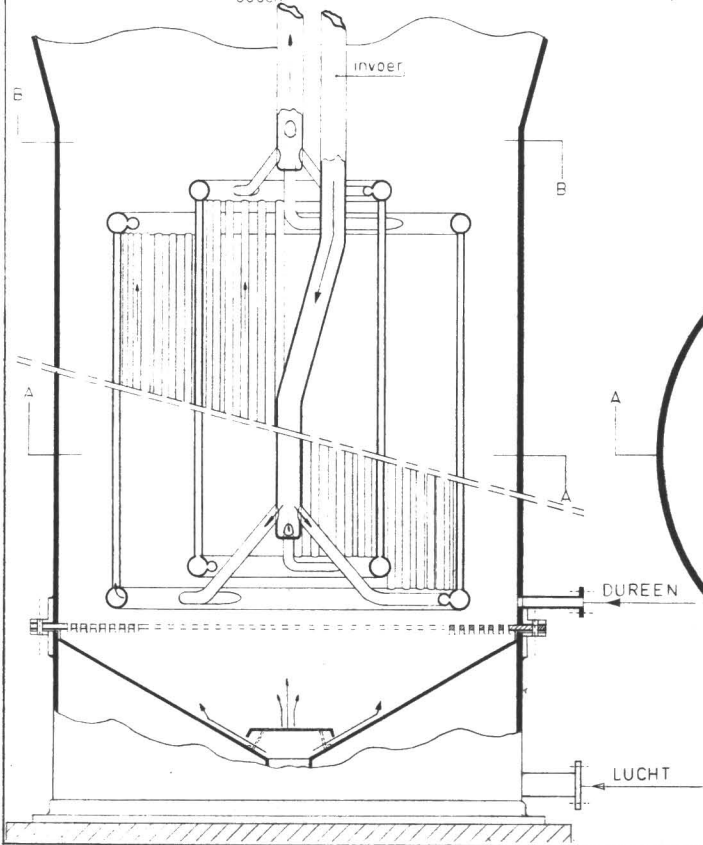
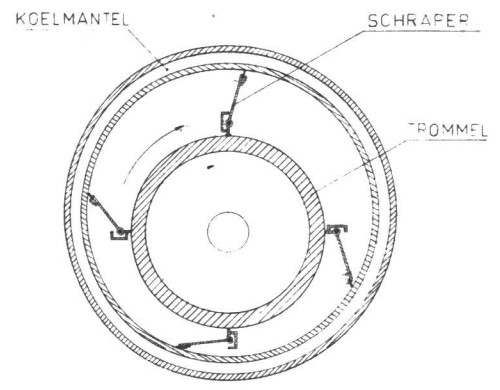
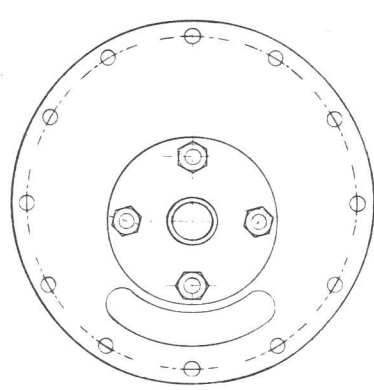
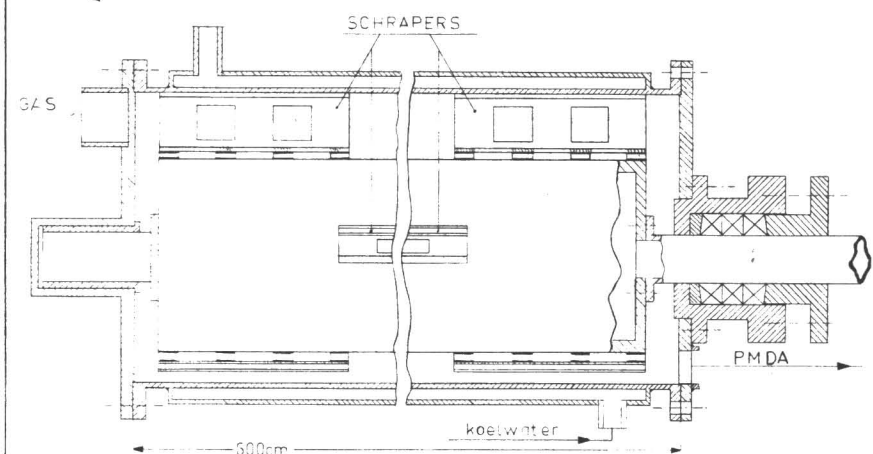
Dit moet per uur  $630 \text{ kg.}$  bevatten, dus een vat van ongeveer  $1,5 \text{ m}^3$  ( b.v.  $D = 1 \text{ m.}$  en  $L = 2 \text{ m.}$ ).



8 BLOKSCHEMA







DESUBLIMATOR en  
 KOELSYSTEEM REACTOR  
 voor PMDA  
 R. LUBBINGE  
 OCTOBER '65

## 6. A P P A R A T E N L I J S T.

### Vaten.

- 1 silo
- 2 smeltvaten, capaciteit 970 kg Dureen/ uur.
- 1 reactor , capaciteit 630 kg PMDA / uur.
- 4 cyclonen voor het afvangen van katalysator, capaciteit 4150 kg. gas/uur.
- 1 stoomreservoir van 7m<sup>3</sup>.
- 1 venturimenger, capaciteit 16 610 kg gas per uur  
4869 kg water per uur
- 1 cycloon, capaciteit 20 000 kg gas + water per uur.
- 3 bezinkbakken van 4 kubieke meter elk.
- 1 oslokristallisator, capaciteit 2,5 m<sup>3</sup> per uur.
- 2 trommelcentrifuges, capaciteit van 1,5 m<sup>3</sup> per uur ( elk)
- 2 sublimators 300 kW, capaciteit 630 kg PMDA/uur.
- ~~1-desublimator, -capaciteit-630-kg-PMDA-per-uur~~

### Pompen.

- 1 Dureen doseerpomp; verwarmd. Capaciteit 1300l/uur bij 105 °C en p=1,5 bar.
- 2 pompen voor het circuleren van het koelwater voor de reactor.  
p ± 0, 20 m<sup>3</sup> per uur elk, p = 15 baro, T = 200 °C.
- 1 Scrubberwaterpomp, capaciteit 4869 kg/uur p= 4,5 bar.
- 1 circulatiepomp voor de oslokristallisator, capaciteit 6800 kg/uur  
p ongeveer 0 en T = 53 °C.
  
- 1 tweetraps schottencompressor.
- 1 luchtcompressor, capaciteit 15640 kg/uur p= 1,5 bar 630kW.
- 1 stoomturbine: 700 kW.

### Warmtewisselaars.

- 1 PMDA-oplossing koeler, 183 kW
- 1 PMDA desublimator, 52,8 kW
- 1 condensor voor de stoomturbine.

7. L I T E R A T U U R.

- 1) R.J. Miller; U.S.Pat. 2,576,625, 27 nov. 1951.  
idem ; U.S.Pat. 2,625,555, 13 jan. 1953.
- 2) M. Doucek, *Plastica* 7 1964 11 pag. 580.
- 3) N.N., *Chemical Age*, 1 mei 1965, pag. 687.
- 4) Dupont, *Chem. Eng. Sec.*, 5 okt. 1964, pag. 54
- 5) N.N., U.S. Patent 2,509.855, 30 mei 1950
- 6) zie 1)
- 7) Perry Chemical Engineers Handbook, 4 th ed. Mc.Graw Hill, New York '64.
- 8) College-diktaat, Prof. ir. F.C.A.A. van Berkel, I, pag. 43.
- 9) Ontwerp van een Phtaalzuuranhydride Reactor, T.H. Delft '63, pag. 43.
- 10) C.C. Handleiding Fysische transportverschijnselen, Prof.ir. H Kramers, Delft 1961, pag. 73.
- 11) idem 7), pag. 20 - 69.
- 12) idem 8, II pag. 109.
- 13) v. Sauchelli, *Chemistry and Technology of Fertilizers*, Reinhold New York 1960, pag. 675.
- 14) D.Q. Kern, *Process Heat Transfer*, Mc. Graw Hill 1950.



1) Temperatuur van de pijpen:  
200°C.

Condenseren hier geen producten op?

2) Duren invoer.

Plaats.

Temperatuur: condensatie.

3) Fluid bed: T bij filter, daar  
lucht 165°C is.

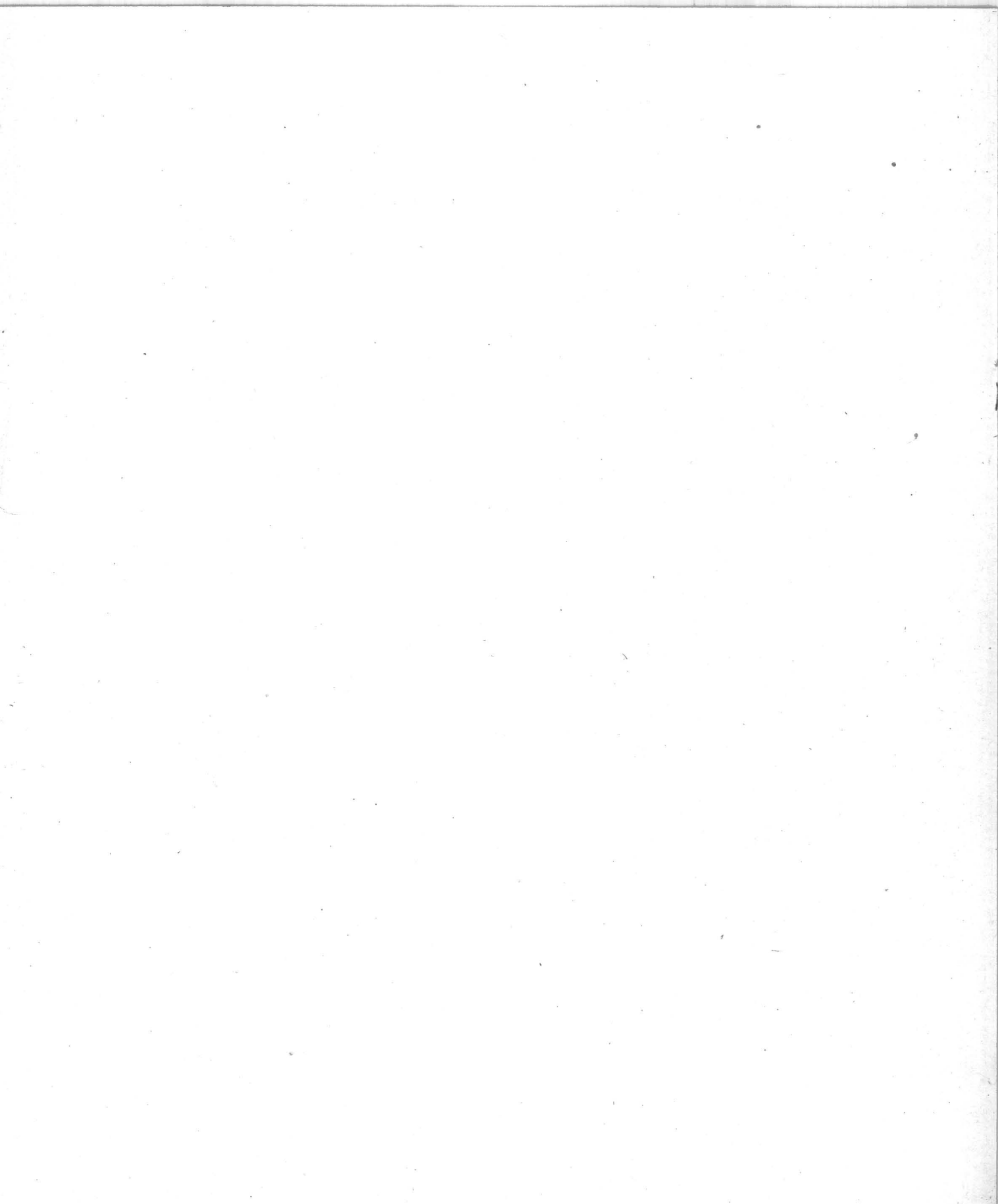
4) Cycloon afvoer in reactor?

5) Gas/water cycloon. (zelfde manier berekenen)

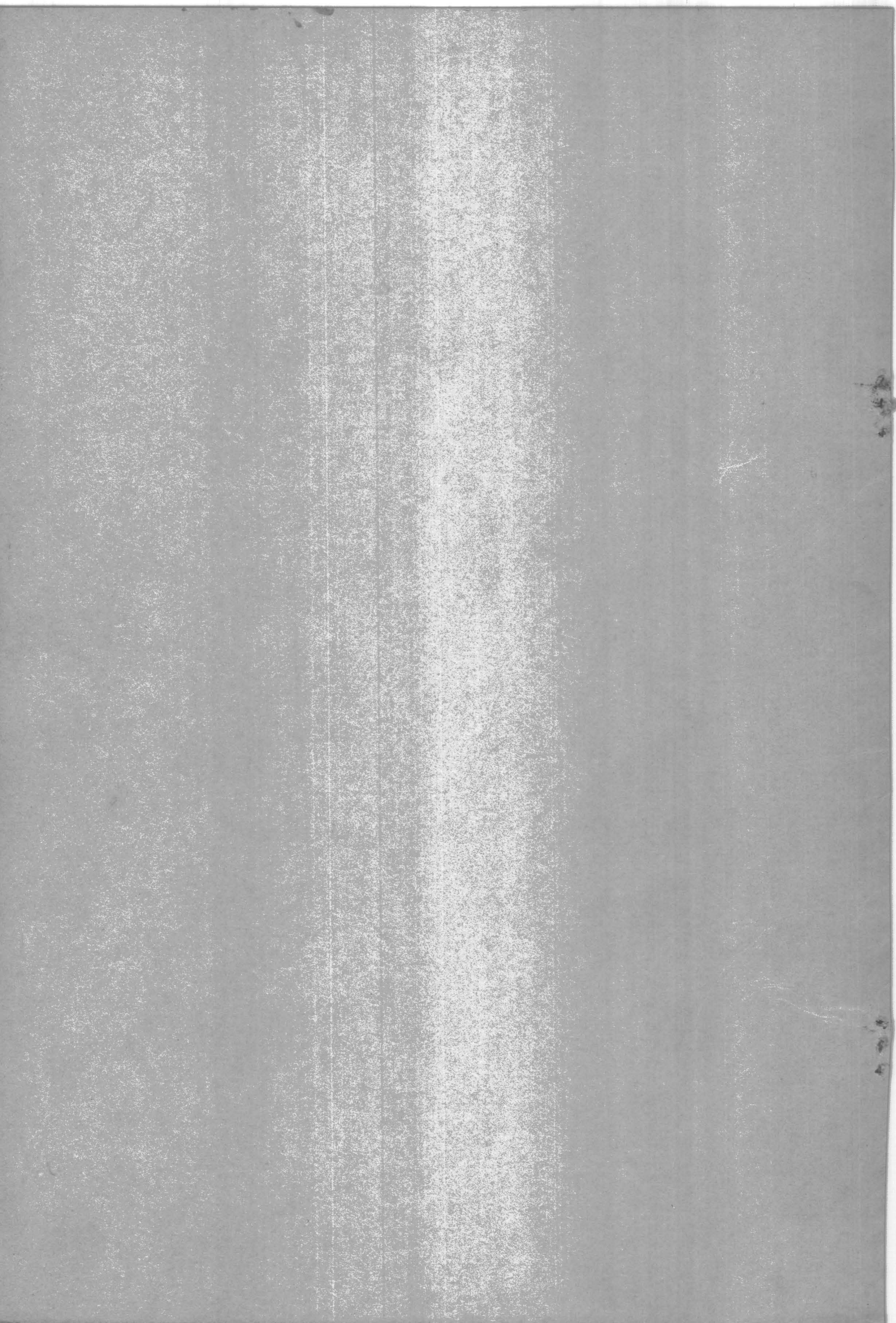
6) Oslo-kristallisator,  $\text{pH} \leq 3$ .

7) Kan afscheiding zuur met continue

8) Sublimeert PMDA?









2139  
~~2139~~

Laboratorium voor Chemische Technologie

Verslag behorende  
bij het processchema  
van

J.D. Bik en R. Lubbinge

onderwerp:

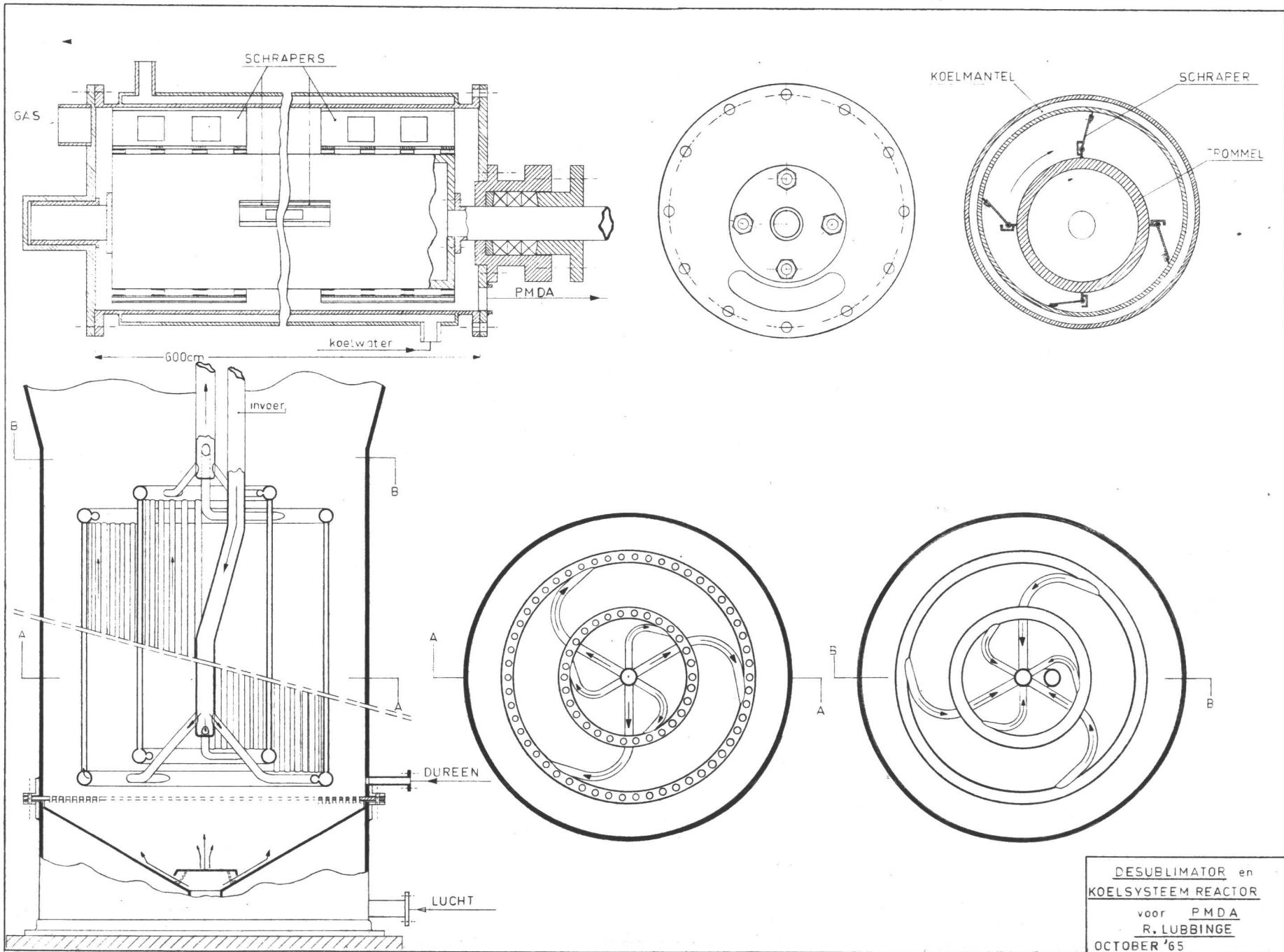
Bereiding van Pyromellietzuurdianhy-  
dride uit Dureen.

adres: Spoorringel 23, Delft.  
Oude Delft 171, Delft.

datum: 29 oktober.

1965





DESUBLIMATOR en  
 KOELSYSTEEM REACTOR  
 voor PMDA  
 R. LUBBINGE  
 OCTOBER '65



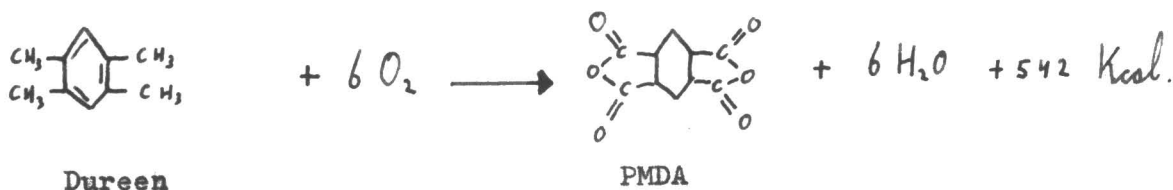
## I N H O U D

blz.

1.	Samenvatting	1.
2.	Inleiding	2.
3.	Beschrijving van het proces	3.
4.	Massa-en warmtebalans	5.
5.	Berekening apparatuur	10.
	5.1. Luchtcompressor	10.
	5.2. Smeltvaten	11.
	5.3. Fluid-bed reaktor	12.
	5.4. Cycloon in reaktor	15.
	5.5. Venturimenger	16.
	5.6. Bezinktank	17.
	5.7. Koeler voor PMDA-opl.	17.
	5.8. Oslokristallisator	18.
	5.9. Centrifuges	18.
	5.10. PMDA sublimator	19.
	5.11. Desublimator	20.
	5.12. Opvangvat	21.
6.	Apparatenlijst.	22.
7.	Literatuur	23.
8.	Blokschema massa- en warmtebalans	24.

1. SAMENVATTING.

Pyromellietzuurdianhydride, in het vervolg kortheidshalve PMDA genoemd, kan worden verkregen door katalytische luchttoxydatie van Dureen, volgens:



Wanneer als katalysator  $\text{V}_2\text{O}_5$  op silicadrager wordt gebruikt kan volgens 1) een rendement van 40 % worden bereikt, terwijl al het Dureen wordt omgezet.

In dit ontwerp wordt uitgegaan van Dureen, dat gesmolten aan een fluid-bed reaktor wordt toegevoerd, waar het met lucht wordt geoxydeerd bij  $400^\circ\text{C}$  op een katalysator met een deeltjesgrootte van  $\pm 1 \text{ mm.}$  (zie berekeningen)

Het PMDA wordt met heet water uit de gasstroom gewassen en de verkregen waterige oplossing wordt van organisch materiaal ontdaan. Het zuur wordt na kristallisatie als zuur via hoog vacuumsublimatie gezuiverd en omgezet in het anhydride.

Capaciteit:

Energieverbruik:

Grondstofverbruik.

## 2. I N L E I D I N G.

Het PMDA is een grondstof voor polymeren met aantrekkelijke eigenschappen, zoals bestendigheid tegen hoge temperaturen, chemische aantasting en röntgenstralen.

Een voorbeeld van een dergelijk polymeer is het polyimide, dat bereid wordt uit 4,4-diaminofenoleter en PMDA 2) 3) en dat een grote trekvastheid heeft bij hoge temperaturen. ( 300 - 500 °C)  
Verdere toepassingen zijn als harder voor epoxyharsen en in de kleurstoffenindustrie.

### Technische\_bereidingsmogelijkheden.

De technische bereidingsmogelijkheden zijn oxydatie van Dureen in de gasfase als bovenvermeld en in de vloeistoffase met salpeterzuur, 4) permanganaat of chroomzuur 5).

Voor gasfaseoxydatie kan worden gebruik gemaakt van vast- of van fluid-bed reaktoren 6). Voor het hierna volgende voorontwerp is uitgegaan van het proces met fluid-bed reaktor. (verplicht door opdracht)  
De capaciteit van de fabriek werd vastgesteld op 5000 ton PMDA per jaar.

De grootste moeilijkheid bij het maken van bovengenoemd voorontwerp werd ondervonden bij het zuiveren van hetbij de reactie ontstane gasmengsel, vanwege de onbekendheid van de bij de reactie behorende kinetiek.

### 3. BESCHRIJVING VAN HET PROCES.

( Zie bijlage 1, proces flowscheme )

Het Dureen wordt vanuit de silo naar de geroerde smeltvaten getransporteerd, waar het met behulp van de in de reaktor verkregen stoom wordt gesmolten. Wanneer een smeltvat vol is schakelt de niveauregelaar het andere smeltvat in, door de afsluiter onder het andere vat te sluiten en de stoomtoevoer en toevoer van Dureen te openen. De afsluiter onder het eigen smeltvat is van te voren geopend. Om leegtrekken van een smeltvat door de pomp te voorkomen, waardoor lucht in de leidingen zou komen sluit een andere niveauregelaar bij te laag niveau de afvoerklep en schakelt de vaten om. Het gesmolten Dureen wordt met een temperatuur van 105 °C verpompt door een dogerpomp en vloeibaar in de reaktor gespoten. Onderin de reaktor, die werkt bij een temperatuur van 400 °C, wordt lucht toegevoerd, die met behulp van een schroefcompressor tot + 2 bar is samengeperst. De lucht wordt hierbij op een temperatuur van + 165 °C gebracht.

Door de sterk exotherme reactie is het nodig de reaktor te koelen. Dit gebeurt met water van 200 °C, waarbij stoom ontstaat met een druk van 15 baro. Het stoom-watermengsel wordt in een stoomreservoir gescheiden en de stoom wordt gedeeltelijk toegevoerd aan de turbine, die de compressor aandrijft. Een ander gedeelte wordt als warmtebron voor het smelten en sublimeren gebruikt en de rest komt beschikbaar als bijproduct.

In de reaktor ontstaat een gasmengsel ( zie materiaalbalans ), dat voornamelijk bestaat uit lucht, stoom, koolzuur en PMDA bij een temperatuur van 400 °C. Bovendien ontstaan er een groot aantal bijprodukten. Deze bijprodukten worden voor de verdere gang van het proces beschouwd als een olieachtige substantie, waarvan op het ogenblik geen gegevens beschikbaar zijn.

Het gasmengsel wordt gekoeld door waterinjectie in een venturimenger tot 75 °C. Er wordt zoveel water toegevoerd, dat een 20 % oplossing van PMDA ontstaat. De vloeistoffase wordt via een cycloon afgescheiden, terwijl de gassen naar een schoorsteen worden geleid.

De vloeistof wordt in een bezinktank gelaten, waarvan er drie parallel staan, zodanig dat er een verblijftijd van een uur wordt verkregen. De zware bestanddelen bezinken, de lichtere drijven en de waterfase wordt afgetapt en via een koeler toegevoerd aan een oslokristallisator. Het zuur kristalliseert uit bij een bepaalde zuurgraad, die door de pH-regelaar wordt gehandhaafd.

De kristalbrij wordt nu gecentrifugeerd met behulp van een trommelcentrifuge en toegevoerd aan de sublimator.



De moederloog wordt gerecirculeerd, terwijl een gedeelte wordt gespuid, om de opbouw van verontreinigingen tegen te gaan.

Het vrije pyromellietzuur wordt nu onder vacuum, dat met behulp van een schottenpomp op 2 mm Hg wordt gehouden, gedroogd en gesublimeerd, bij een temperatuur van  $\pm 180^{\circ}\text{C}$ .

Het zuur ontleedt hierbij in het anhydride, dat condenseert in de desublimator, en in water, dat in de gasfase blijft. Door schrapers in de desublimator ( zie bijlage 2 ) wordt het PMDA naar een opvangvat getransporteerd, van waaruit het in zakken wordt verpakt, nadat het vacuum is afgelaten.

4. M A S S A - E N W A R M T E B A L A N S.

Massabalans: zie blokschema op bladzijde

Aannames: Per jaar een produktie van 5000 ton PMDA.

Een jaar telt 330 werkdagen.

$$M_{\text{Dureen}} = 134$$

$$M_{\text{PMDA}} = 218$$

40 % van het Dureen wordt omgezet in PMDA

30 % van het Dureen wordt volledig omgezet in  $\text{CO}_2$  en  $\text{H}_2\text{O}$

30 % van het Dureen wordt omgezet in bijprodukten, die vanwege de onbekendheid hierna onder de letter B zullen worden samengevat.

Hoeveelheid Dureen:

$$\text{Uit de silo komt: } \frac{5000}{330} \times \frac{1000}{24 \times 0,4} \times \frac{134}{218} = 970 \text{ kg Dureen per uur.}$$

Per smeltvat dus bijvoorbeeld  $\frac{970}{2}$  kg per half uur.

Naar de reactor dus 970 kg/uur Dureen.

-----

Hoeveelheid lucht:

De luchtvermaat werd aangenomen op 250 % van de theoretische benodigde hoeveelheid om het Dureen volledig om te zetten.

$$\text{Dureen: } \frac{970}{134} = 7,23 \text{ kmol/uur} \cdot$$

$$\text{Verbruik } \text{O}_2 \text{ ( theoretisch) : } 6 \times 7,23 = 43,38 \text{ kmol/uur} \cdot$$

$$\text{In werkelijkheid toegevoegd: } 2,5 \times 43,38 = 108,5 \text{ kmol/uur} \cdot$$

$$\text{Hoeveelheid lucht: } 5 \times 108,5 = 542,5 \text{ kmol/uur} = 542,5 \times 28,8 \text{ kg/uur}$$

$$= 15640 \text{ kg/uur} \cdot$$

$$\text{Totaal naar reaktor } 15640 + 970 = 16610 \text{ kg /uur} \cdot$$

$$\text{Volumepercentage Dureen in lucht: } \frac{7,23}{542} \times 100 \% = 1,33 \%$$

$$\text{Geschatte minimum-explosiegrens: } \pm 1,4 \%$$

Gassamenstelling na de reactor.

Deze wordt bepaald door de volgende reacties:



Dureen



Aangenomen is, dat voor de reactie waarbij de bijprodukten B ontstaan per molecuul Dureen evenveel zuurstof wordt opgenomen als bij de reactie waarbij PMDA ontstaat. Ook de vrijkomende reactie warmte is ongeveer gelijk genomen.



Hoeveelheden:

PMDA:  $0,4 \times 7,23 = 2,89 \text{ kmol} = 630 \text{ kg.}$

B :  $0,3 \times 7,23 = 2,17 \text{ kmol} = 475 \text{ kg.}$

$\text{CO}_2$  :  $0,3 \times 7,23 \times 10 = 21,70 \text{ kmol} = 955 \text{ kg.}$

$\text{N}_2$  :  $4 \times 108,5 = 434,0 \text{ kmol} = 12170 \text{ kg.}$

$\text{O}_2$  :  $108,5 - (2,89 \times 6 + 2,17 \times 13,5 + 2,17 \times 6)$   
 $= 48,9 \text{ kmol} = 1560 \text{ kg.}$

$\text{H}_2\text{O}$  :  $6 \times 2,89 + 0,7 \times 21,7 + 6 \times 2,17 = 45,5 \text{ kmol}$   
 $= 820 \text{ kg.}$

Totaal 16610 kg.

Aan deze hoeveelheid gas wordt water van  $28^\circ\text{C}$  toegevoerd, zodanig dat er een 20 % oplossing van PMDA ontstaat.

De hoeveelheid water bedraagt 4869 kg. ( voor berekening zie warmtebalans.) Aangenomen wordt, dat er geen B via de schoorsteen wordt afgevoerd.

Naar de schoorsteen:  $16610 - 630 - 475 + (4869 - 2720 + 820) = 18474 \text{ kg}$

De oplossing bevat: PMDA      630 kg/uur PMDA  
    50 kg/uur PMDA      ( via de recirculering)

---

680 kg/uur PMDA

Water      4 x 680 kg = 2720 kg H<sub>2</sub>O

Totaal 3400 kg/uur PMDA-oplossing + 475 kg B uit de cycloon na de venturimenger.

De hoeveelheid stoom uit de reactor = 7100 kg/uur ( zie warmtebalans)  
 Hoeveelheid circulatiewater: 35000kg/uur.

In de bezinktank wordt 475 kg B afgevoerd.  
 Naar de kristallisator gaat 3400 kg/uur oplossing.  
 Naar de centrifuge gaat 3400kg/uur kristalbrij.  
 Uit de centrifuge komt 630 kg/uur PMDA.  
 Recirculatie: 2700 kg water + 50 kg PMDA.  
 Toe te voeren water: 4869 - 2720 = 2149 kg water.  
 Naar sublimator 630 kg/uur PMDA.  
 Uiteindelijke hoeveelheid produkt 630 kg/uur PMDA.

Warmtebalans

T<sub>Dureen naar reaktor</sub> = 105 °C.

T<sub>lucht naar reaktor</sub> = 165 °C ( zie compressor-  
 berekening)

T<sub>waarbij reactie plaatsvindt</sub> = 400 °C

Reaktiewarmtes:

(1)	0,4 x 7,23 x 542 x 10 <sup>3</sup>	= 1,57 x 10 <sup>6</sup>	kcal/uur
(2)	0,3 x 7,23 x 1350 x 10 <sup>3</sup>	= 2,93 x 10 <sup>6</sup>	kcal/uur
(3)	0,3 x 7,23 x 550 x 10 <sup>3</sup>	= 1,20 x 10 <sup>6</sup>	kcal/uur

---

Totaal:      5,70 x 10<sup>6</sup> kcal/uur

Benodigde warmte:

Lucht opwarmen van 165 °C naar 400 °C :  
 $15640 \times 0,24 \times (400 - 165) = 0,880 \times 10^6$  kcal/uur

Dureen( opwarming, verdamping, verwarming tot  
 400 °C ):

$970( 0,75 \times 90 + 72 + 0,5 \times 210) = 0,22 \times 10^6$  kcal/uur

---

Totaal:      1,1 x 10<sup>6</sup> kcal/uur

Hoeveelheid af te voeren warmte:  $(5,70 - 1,1) \times 10^6 = 4,6 \times 10^6$  kcal/uur.

Dit wordt omgezet in stoom van  $200^\circ\text{C}$  en 15 baro.

Voedingswatertemperatuur:  $20^\circ\text{C}$ .

Enthalpie stoom : 667 kcal/kg

$\Delta H$  :  $667 - 20 = 647$  kcal/kg

Hoeveelheid water :  $\frac{4,6 \times 10^6}{647}$  kg/uur = 7100 kg/uur.

Hoeveelheid water voor de venturimenger:

Ingaande stroom: 16610 kg/uur lucht + oxydatieprodukten bij  $400^\circ\text{C}$   
Water van  $28^\circ\text{C}$

Aanname voor de berekening: eerst koelen tot  $100^\circ\text{C}$  en vervolgens berekenen als adiabatistische verzadiger.

Het gas kan bij benadering als lucht worden beschouwd:

$16610 - (B + H_2O + PMDA) = 16610 - 1925 = 14685$  kg gas.

Vrijkomende warmte bij afkoeling tot  $100^\circ\text{C}$ :

$14685 \times 0,24 \times 300$  kcal/uur =  $1,015 \times 10^6$  kcal/uur  
 $1925 \times 0,5 \times 300$  kcal/uur =  $0,290 \times 10^6$  kcal/uur

Totaal:  $1,305 \times 10^6$  kcal/uur

Benodigde hoeveelheid water hiervoor:

1 kg water van  $28^\circ\text{C}$  tot damp van  $100^\circ\text{C}$  : 610 kcal/kg

→  $\frac{1,305 \times 10^6}{610} = 2140$  kg/uur

Water uit reactieprodukt: 820 kg/uur

Totaal: 2960 kg/uur

Het gasmengsel van  $100^\circ\text{C}$  wordt verder afgekoeld door adiabatistische verzadiging, (zie 7) ). De temperatuur hierbij is  $75^\circ\text{C}$ .

$c_p$  water-luchtmengsel als boven:  $0,28$  kcal/kg  $^\circ\text{C}$

Vrijkomende warmte:  $(16610 + 2140) \times 0,28 \times 25 = 133000$  kcal/uur

Warmte nodig voor circulatievloeistof:  $2720 \times (75 - 28) \times 1 = 128000$  kcal/u

Nog door verdamping af te voeren warmte: 5000 kcal/uur

Hiervoor is  $\frac{5000}{610} = \pm 9$  kg water.

Totale hoeveelheid toe te voeren water:  $2140 + 9 + 2720 = 4869$  kg/uur  
 Waterdamp in gas:  $2140 + 9 + 820 = 2969$  kg/uur

Af te voeren warmte in koeler:

$3400 \times 0,9 \times (75 - 30) = 137500$  kcal/uur (  $c_p = 0,9$  kcal/kg °C )

Hoeveelheid koelwater hiervoor ( van 20 °C naar 25 °C ):

$$\frac{137500}{5} = 27600 \text{ kg/ uur.}$$

5. BEREKENING APPARATUUR.1) De Luchtcompressor

Hoeveelheid lucht: 15640 kg/uur

 $P_{\text{lucht}}: 1 \text{ bara}$  $T_{\text{lucht}}: 20 \text{ }^\circ\text{C}$  $\Delta p : 2,5 \text{ bar} \longrightarrow \text{compressieverhouding} = 2,5.$ 

Stel adiabatische compressie en een rendement van 100 % (voorlopig):

 $PV^{\kappa} = \text{const. (Poisson)}$  en  $PV = RT$  $\kappa_{\text{lucht}} = 1,4$ 

$$\frac{P^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}}{T} = \text{const.}, \text{ dus } T_{\text{uit}} = T_{\text{in}} \times \frac{P_{\text{uit}}^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}}{P_{\text{in}}^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}} = 293 \times 2,5^{0,286} = 380 \text{ }^\circ\text{K} = 107 \text{ }^\circ\text{C.}$$

Het rendement van de compressor is 0,6 8)

$$\text{Vermogen } P_{\text{eff.}} = \frac{\phi_m c_p \Delta T}{\eta_{\text{tot.}}}$$

$$\phi_m = 15640 \text{ kg/uur} = 4,35 \text{ kg/sec.}$$

$$c_p = 1000 \text{ kJ/kg }^\circ\text{C}$$

$$\Delta T = 87 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$P_{\text{isent.}} = \phi_m c_p \Delta T = 4,35 \times 1000 \times 87 = 378 \text{ kW.}$$

$$\eta_{\text{hydr.}} = 0,8 \quad \eta_{\text{mech.}} = 0,9 \quad \eta_{\text{vol.}} = 0,8 \longrightarrow \eta_{\text{tot.}} = 0,6$$

$$P_{\text{as}} = \frac{378}{0,6} = 630 \text{ kW.}$$

Extra toegevoerd  $630 - 378 = 252 \text{ kW}$ , wat omgezet wordt in warmte.Extra temperatuursteging:  $252 = \phi_m c_p \Delta T$ 

$$\Delta T = \frac{252 \times 10^3}{4,35 \times 10^3} = 58 \text{ }^\circ\text{C}$$

Eindtemperatuur:  $107 + 58 = 165 \text{ }^\circ\text{C}$ 

( Te installeren turbine moet ongeveer 700 kW kunnen leveren)

2) De smeltvaten.Dureen  $d_4^{20} = 0,8$  kg/literDe belasting is 970 kg Dureen/uur =  $\frac{970}{0,8} = 1300$  liter/uur =  $1,3$  m<sup>3</sup>/uur.We nemen twee vaten van elk 2 m<sup>3</sup>, dus per uur omschakelen.Wanneer  $L/D = 2$ , dan is in dit geval  $\frac{D^2}{4} \times 2D = 2 \longrightarrow \begin{matrix} D = 1,1 \text{ m} \\ L = 2,2 \text{ m} \end{matrix}$ Benodigde warmte:

Het Dureen wordt opgewarmd tot het smeltpunt, dat bij 80°C ligt, vervolgens gesmolten en daarna verder opgewarmd tot 105°C.

 $c_p$  vast Dureen = 0,3 kcal/kg °C.

Smeltwarmte 5,022 kcal/kmol = 37,5 kcal/kg.

 $c_p$  vloeibaar Dureen = 0,3 kcal/kg °C ( geschat )Benodigde warmte per uur:  $970 \times ( 60 \times 0,3 + 37,5 + 25 \times 0,3 ) = 61000$  kcal $\longrightarrow 61000 \times 1,163 = 71$  kW.

Voor de verwarming wordt stoom van 150°C en 5 bara gebruikt.

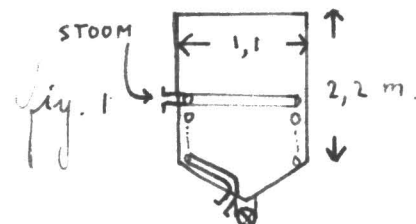
De verwarming van het Dureen vindt plaats via een verwarmingsspiraal, die in de smeltvaten is aangebracht. ( zie fig. 1 )

$$v = U \times A \times T_{\text{gem.}}$$

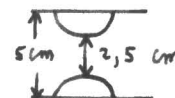
$$U = \pm 350 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T = \pm 75 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$A = \frac{71000}{350 \times 75} = 4,2 \text{ m}^2$$

Berekening verwarmingsspiraalVoor 1" pijp: 0,0785 m<sup>2</sup> per meter lengte, dus  $\frac{4,2}{0,0785} = 54$  meter pijpLengte per gang van de spiraal bij een  $D = 0,9$  m :  $\times 0,9 = 2,8$  meter, dus zijn ongeveer 20 gangen nodig, die we over 1 meter lengte nemen ( zie fig. 1 )De afstand tussen de hartlijnen is dan  $\frac{1000}{20} = 5$  cm. ( zie fig. 2 )Hoeveelheid stoom

Condensatiewarmte van stoom van 150°C en 5 baro is 540 kcal/kg.

Hoeveelheid stoom:  $\frac{61000}{540} = 113$  kg/uur.



3) De fluid-bed reaktor.

9)

Reaktortemperatuur is  $400^{\circ}\text{C}$ .  
 Contacttijd  $0,6$  sec. (aanname)

$$L/D = 2.$$

(Om de optimale  $L/D$  verhouding te berekenen is een nauwkeurige kennis van de kinetiek vereist, waarmee men de rendementsverandering in verband met de backmixing kan na gaan.. Van de kinetiek van het hier behandelde proces is echter niets bekend. Daar uit het voorbeeld van de F.Z.A. reaktor blijkt, dat  $L/D = 1,8$  ongeveer het best is, werd besloten, mede als gevolg van een gunstige opstelling van de koelpijpen in het bed, om een  $L/D = 2$  te nemen.

$$\begin{aligned} \text{Massastroom } \phi_m : \quad & \text{lucht} = 4,34 \text{ kg/sec.} \\ & \text{Dureen} = \underline{0,27 \text{ kg/sec.}} \\ \phi_m & = 4,61 \text{ kg/sec} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \rho_{\text{lucht } 400^{\circ}\text{C}} & = 0,515 \text{ kg/m}^3 \\ \eta_{\text{lucht } 400^{\circ}\text{C}} & = 32,2 \times 10^{-6} \text{ Nsec/m}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \epsilon_{\text{fluid bed}} & = 0,7 \\ \rho_{\text{katalysator}} & = 2,2 \times 10^3 \text{ kg/m}^3 \end{aligned}$$

$$\text{Volumestroom} = 8,43 \text{ m}^3 / \text{sec.}$$

Het verband tussen de fluidisatiesnelheid (en dus de reaktordiameter) en de deeltjesgrootte wordt berekend met de trial and error methode als aangegeven in 9); na een aantal malen vindt men:

benuttingsgraad  $\eta = 0,73$  en hieruit de ware contacttijd:

$$t = \frac{0,6}{0,73} = 0,8 \text{ sec.}$$

$$0,8 = \frac{1/4 \pi \times 1 \times D^2 \times L \times \epsilon}{\phi_v} = \frac{1/4 \pi D^3 \cdot 0,7}{8,43}$$

$$\begin{aligned} \longrightarrow D & = 1,83 \text{ m} \\ L & = 3,66 \text{ m} \end{aligned}$$

In verband met de ruimte, die de koelpijpen e.d. innemen is een  $D$  van  $2$  m aangenomen en een  $L$  van  $4$  meter.

$$V_f = \text{fluidisatiesnelheid} = \frac{\phi_v}{\frac{\pi D^2}{4}} = \frac{8,43}{\frac{\pi \times 1,83^2}{4}} = 3,21 \text{ m/sec.}$$

De deeltjesdiameter volgt nu uit de formule:

$$\frac{150(1-\varepsilon) \cdot \eta \cdot V_f}{\varepsilon^3 \cdot dp^2} + \frac{1,75 \rho_f \cdot V_f^2}{\varepsilon^3 \cdot dp} = (\rho_s - \rho_f) g.$$

$$\frac{150 \cdot 0,3 \cdot 32,2 \cdot 10^{-6} \cdot 3,21}{0,7^3 \cdot dp^2} + \frac{1,75 \cdot 0,515 \cdot 3,21^2}{0,7^3 \cdot dp} = 2,2 \cdot 10^3 \cdot 9,8.$$

We vinden nu een  $dp = 1,1$  mm, hetgeen klopt met de grafiek 4 uit 9), voor een katalysator met poriën van 100 Å.

#### Minimum fluidisatiesnelheid.

De minimum fluidisatiesnelheid wordt berekend met de formule:

$$\frac{150(1-\varepsilon)\eta \cdot V_f}{\varepsilon^3 \cdot D_p^2} + \frac{1,75 \cdot \rho_f \cdot V_f^2}{\varepsilon^3 \cdot D_p} = (\rho_s - \rho_f) g.$$

Op het punt van expansie is  $\varepsilon = 0,5$

Vullen we de respectievelijke waarden in, dan vinden we voor

$$V_f \text{ min.} = 0,98 \text{ m/ sec.}$$

-----

#### Maximum deeltjesgrootte in gas naar cycloon.

De diameter van het bovengedeelte van de reaktor bedraagt 3 meter,  
 $V = V_f \frac{2}{3^2} = 3,21 \times 0,66^2 = 1,4$  m/sec.

De snelheid in het bovengedeelte van de reaktor ligt dus nu vast, waarmee we de grootte van de deeltjes die nog juist door de gasstroom worden meegenomen, kunnen berekenen.

$$1,4 = \frac{(\rho_s - \rho_f) \cdot g \cdot D^2}{18 \eta} \quad \text{voor } Re < 10$$

$$1,4 = \frac{2200 \times 9,8}{18 \times 32,2 \times 10^{-6}} \times D^2 \quad \longrightarrow \quad D = 200 \text{ } \_$$

Voor deeltjes van 200  $\mu$  is Re:  $Re = \frac{\rho v d}{\eta} = \frac{0,515 \times 1,4 \times 2 \times 10^{-4}}{32,2 \times 10^{-6}}$

= 4,3, dus is bovenstaande formule toepasbaar. De cycloon moet dus de deeltjes met een diameter van  $\leq 200 \mu$  afvangen.

Drukval in de reaktor.

Voor de drukval geldt:

$$\frac{\Delta P}{L} = (1 - \epsilon)(\rho_s - \rho_f) g.$$

$$= 0,3 \cdot 22000 = 0,065 \text{ bar /m.}$$

$$L = 4 \quad \longrightarrow \quad \Delta P = 4 \cdot 0,065 = 0,26 \text{ bar}$$

$$\text{zeefplaat} = \underline{0,20 \text{ bar}}$$

$$\underline{\text{Totaal}} = \underline{0,46 \text{ bar}}$$

Hoeveelheid katalysator:

Deze hoeveelheid is te berekenen met de formule:

$$\rho_s \epsilon \frac{1}{4} \pi D^2 L = 2,2 \cdot 10^3 \cdot 0,3 \cdot \frac{1}{4} \pi \cdot 2^2 \cdot 3,6 = \underline{7,5 \cdot 10^3 \text{ kg.}}$$

$\frac{1}{18} \text{ /kg}$

Het koelsysteem.

Besloten werd te koelen met water van 200 °C en dus een druk van  $\pm 15$  baro.

De warmteoverdrachtscoëfficiënt  $\alpha_{\text{kat.} \rightarrow \text{pijp}} = 550 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$  volgens 9).

Dit is de bepalende stap voor de warmteoverdracht, aangezien de pijp de warmte bijzonder goed geleidt en er een ook een zeer goede warmteoverdracht is aan de binnenkant vande pijp, waar we snelstromend water hebben.

Om deze redenen mogen we stellen:  $U = 550 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$ .

$$\phi_w = UA\Delta T \quad \Delta T = 400 - 200 = 200 \text{ } ^\circ\text{C.}$$

$$\phi_w = 4,6 \times 10^6 \text{ kcal/uur} = 4,6 \times 1,163 \times 10^3 \text{ kW} =$$

$$5,35 \times 10^3 \text{ kW.}$$

$$A = \frac{5,35 \times 10^6}{550 \times 200} \text{ m}^2 = 49 \text{ m}^2.$$

Voor pijpen van 2",  $A = 0,157 \text{ m}^2/\text{m}$ , dus bij een lengte van 3,5 m per pijp:  $\frac{49}{3,5 \times 0,1570} = 86$  pijpen.

De reactordiameter wordt nu op 2 meter genomen.  
 Het koelwater wordt over twee pijpenbundels in de reaktor verdeeld,  
 n.l. 1 bundel van 50 pijpen }  
       1 bundel van 36 pijpen } zie bijlage 2

Er wordt 35000 kg water per uur gecirculeerd.  
 Het stoomreservoir heeft een cap. van 7 ton per uur, een volume van  $7 \text{ m}^3$ ,  $\phi 1,5 \text{ m}$ .

4. De cycloon in reaktor.

11)

In de reaktor is een cycloon geplaatst voor het afvangen van de eventueel meegenomen katalysatordeeltjes door de gasstroom.

$$\phi_v = 8,43 \text{ m}^3/\text{sec.}$$

Stel inlaatsnelheid cycloon 20 m/sec.

Van de rechthoekige inlaat is de verhouding tussen de hoogte  $h$  en de breedte  $b$  gelijk aan 2.

$$b \times h = \frac{8,43}{20} = 0,415 \text{ m}^2$$

$$2b^2 = 0,415 \quad \longrightarrow \quad b = 0,45 \text{ meter.} \quad h = 0,9 \text{ meter.}$$

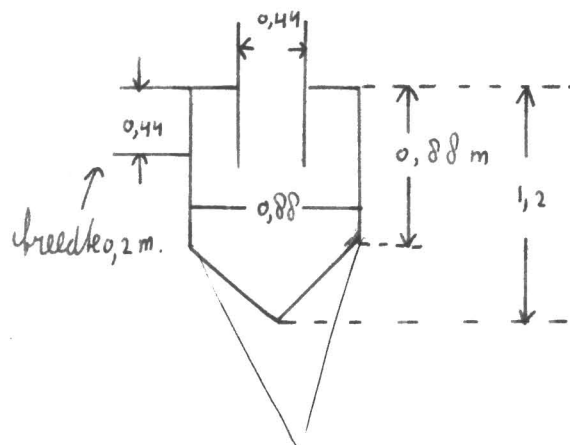
Deze afmetingen zijn veel te groot, bij de bestaande reaktorafmetingen. Daarom nemen we in dit geval 4 cyclonen parallel.

$$\begin{aligned} \text{Nu is } b \times h &= 0,1 \text{ m}^2 \\ b &= 0,22 \text{ m} \\ h &= 0,44 \text{ m} \end{aligned}$$

$$\text{Uitlaatdiameter} = d_u = 0,44 \text{ m.}$$

$$\text{Diameter cycloon: } 2 \times d_u = 0,88 \text{ m}$$

Zie ook figuur hiernaast.



Drukverlies. 12)  $\Delta P = c \cdot \frac{1}{2} \cdot \rho \cdot v^2$   
 $c = 16$   
 $\Delta P = 16 \cdot \frac{1}{2} \cdot 0,515 \cdot 400 = 1600 \text{ N/m}^2 = \underline{0,016 \text{ bar.}}$

Het scheidingscriterium voor de cycloon is  $D_{50}$ , dat wil zeggen die deeltjesdiameter, die nog voor 50% wordt afgevangen.

Voor deze cycloon geldt:  $D_{50} = \sqrt{\frac{9 \cdot \eta \cdot B}{2 \pi N_c V_c (\rho_s - \rho_g)}}$

$$B = 0,22 \text{ m (} = b \text{)}$$

$$\eta = 32,2 \cdot 10^{-6} \text{ N sec/m}^2$$

$N_c$  = aantal draaiingen van het gas = 5 voor dit geval.

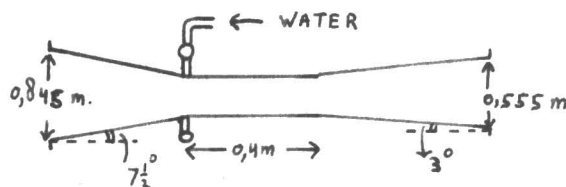
Na substitutie:  $\longrightarrow D_{50} = 7 \cdot 10^{-6} = 7$

Daar het grootst aangevoerde deeltje  $200 \mu$  is, wordt dus waarschijnlijk het meeste wel afgevangen. Deeltjes kleiner dan  $5 \mu$  worden door de cycloon niet meer afgescheiden.

## 5. De venturimenger. 13)

Volgens de literatuur geeft de venturimenger met cycloon een scheiding tot waterdruppeltjes van  $1\frac{1}{2}\mu$  bij een keelsnelheid van 100 m/sec. ( b.v.  $5\mu$  dan  $\eta = 99,6\%$  )

Hoek diffusor  $3^\circ$   
Inlaathoek  $7\frac{1}{2}^\circ$   
Zie ook de figuur hieronder.



$$\phi_{v \text{ in}} = 8,43 \text{ m}^3/\text{sec.} \quad T_{\text{in}} = 400^\circ\text{C}$$

$$\phi_{v \text{ uit}} = \frac{273 + 75}{273 + 400} \times 8,43 = 5,2 \text{ m}^3/\text{sec.} \quad (T_{\text{uit}} = 75^\circ\text{C.})$$

$$H_2O_{\text{in}} = \frac{2969}{3600} = 0,82 \text{ kg/sec} = \frac{0,82}{18} \times 22,4 \text{ m}^3/\text{sec} \text{ bij } 0^\circ\text{C.}$$

$$\text{bij } 75^\circ\text{C:} \quad \longrightarrow \quad 1,28 \text{ m}^3/\text{sec.}$$

$$\text{Totale } \phi_{v \text{ uit}} = 5,2 + 1,2 = 6,4 \text{ m}^3/\text{sec.}$$

$$\text{Inlaatdiameter: } v_{\text{in}} = 15 \text{ m/sec.}$$

$$\frac{1}{4}\pi D^2 = \frac{8,43}{15} = 0,55 \text{ m}^2$$

$$D = \sqrt{0,715} = 0,845 \text{ m.}$$

$$\text{Snelheid in de keel: } 100 \text{ m/sec.} \left( \frac{D_{\text{keel}}}{D_{\text{in}}} \right)^2 = \frac{15}{100}$$

$$\text{————— } D_{\text{keel}} = 0,328 \text{ m.}$$

$$\text{Lengte menggedeelte: } 1,2 \times 0,328 = 0,4 \text{ m.} \quad 13)$$

$$\text{Snelheid bij ingang cycloon: } 25 \text{ m/sec., dan is de diameter van het uiteinde van de diffusor: } \frac{1}{4}\pi D^2 = \frac{6,4}{25} = 0,256 \text{ m}^2$$

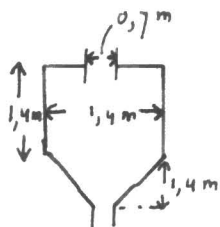
$$\text{————— } D = 0,555 \text{ m.}$$

Drukval over de venturimenger + cycloon: 0,15 bar volgens 13)  
Waterdruk 4,5 baro.

Cycloondiameter: ( zie 11)  $2b^2 = 0,256\text{m}^2$   
 $b = 0,35\text{ m.}$   
 $h = 0,7\text{ m}$

Diameter cycloon:  $2 \times 0,70 = 1,40\text{ m.}$

Diameter uitlaat:  $0,70\text{ m.}$



6. De bezinktank ( discontinu ) .

Er zijn drie stadia: 1. vullen  
 2. bezinken  
 3. aftappen

Er zijn drie bakken nodig.

Bij een verblijftijd van 1 uur:  $\phi_v = 3400\text{ kg.opl./uur} + 475\text{ kg.B/uur.}$

dus  $\pm 4\text{ m}^3$  inhoud per tank , bv.  $1 \times 1,5 \times 2,65$  meter.

7. Koeler voor de PMDA-oplossing. 14)

Naar de koeler gaat  $3400\text{ kg. PMDA opl./ uur}$  bij  $75^\circ\text{C.}$

Recycle:  $3400\text{ kg. PMDA opl./ uur}$  bij  $30^\circ\text{C.}$

Resulterende temperatuur  $53^\circ\text{C.}$

$6800\text{ kg.}$  moet worden gekoeld tot  $30^\circ\text{C.}$

Af te voeren warmte:  $6800 \times 23 \times 1,163 \times 1 = 183\text{ kW.}$

Koelwater van  $20^\circ\text{C}$  naar  $25^\circ\text{C}$ , dus hoeveelheid koelwater:

$$\frac{23}{5} \times 6800 = 31400\text{ kg/uur.}$$

$$\Delta T_{\text{in}} = 28^\circ\text{C.}$$

$$\Delta T_{\text{uit}} = 10^\circ\text{C.}$$

$$\Delta T_{\text{log. gem.}} = 17,5^\circ\text{C.}$$

De correctiefactor voor dwarsstroom wordt gevonden uit hiervoor gemaakte grafieken.

$$\text{factor } x = \frac{25 - 20}{53 - 20} = 0,15.$$

$$z = \frac{53 - 30}{25 - 20} = 4,6$$

De correctiefactor wordt nu 0,95, dus  $T = 16,6 \text{ }^\circ\text{C}$ , voor een warmtewisselaar met 1 "shell pass" en 2 "tube passes".

Voor water-water wisselaars is  $U = 1000 \text{ W/m}^2 \text{ }^\circ\text{C}$

$$\longrightarrow A = \frac{\dot{Q}_w}{U \Delta T} = \frac{183000}{1000 \times 16,6} = 11 \text{ m}^2$$

1" pijpen :  $0,0785 \text{ m}^2$  per meter<sub>2</sub> pijp. Delengte van de pijpen nemen we  $1\frac{1}{2}$  meter, dus per pijp  $0,128 \text{ m}$ .

Aantal pijpen:  $\frac{11}{0,118} = 94$  pijpen.

Het koelwater gaat door de pijpen, de oplossing door de romp.

De steek  $t = 1,4 \cdot d = 1,4 \cdot 32 = 45 \text{ mm}$ .

$D_1 = 45 \text{ mm} = 45 \cdot 10^{-4} = 490 \text{ mm}$ .

(m uit tabel. zie ook fig. hiernaast.)

Rompdiameter:  $2 \times \frac{1}{2}$  pijp = 32 mm

$2 \times ij = 1,5 t = 70 \text{ mm}$ .

2 passes 20 mm.

$D_i$  490 mm.



Rompdiameter: 612 mm = 0,612 m.

### 8 De oslokristallisator.

Over de kristallisatiesnelheid is weinig bekend.

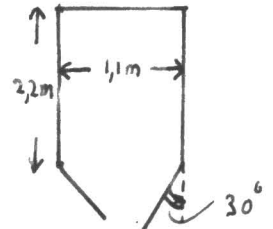
Capaciteit  $3,4 \text{ m}^3$  /uur.

Bij een verblijftijd van een half uur hebben we een volume van  $1,7 \text{ m}^3$  nodig.

We nemen  $2,5 \text{ m}^3$

$L/D = 2$  ( zie figuur hiernaast)

$0,5 \text{ m}^3$  in de conus, dus  $\frac{1}{4} \pi D^2 \cdot 2D = 2 \longrightarrow D = 1,1 \text{ m}$ .



### 9 De centrifuges.

Het PMDA kristalliseert uit als pyromellietzuur met 2 moleculen kristalwater. Dus 630 kg PMDA geeft  $\frac{218 + 4 \times 18}{218} \times 630 \text{ kg}$  kristallen.

$\longrightarrow 840 \text{ kg}$ .

Toegevoerd aan centrifuges: 2560 kg. water  
840 kg. kristallen

$$\rho_{\text{PMZ}} = 1600 \text{ kg/m}^3 \quad \rho_{\text{water}} = 1000 \text{ kg/m}^3$$

$$\phi_v = \left( \frac{2560 + 840}{1,6} \right) \cdot 10^{-3} = 3,1 \text{ m}^3 / \text{uur}.$$

We nemen twee filtrerende trommelcentrifuges parallel, elk met een capaciteit van  $1,55 \text{ m}^3 / \frac{1}{2}$  uur.

Het toerental hangt af van de diameter.

$$v = \omega r$$

$$v_{\max} = \sqrt{\frac{\bar{\sigma}}{\rho_{\text{kn}}}} \quad 12)$$

$\bar{\sigma}$  = maximaal toelaatbare trekspanning in trommelmateriaal = 1600 bar  
 $\rho_{\text{kn}}$  = dichtheid trommelmateriaal = 8000 kg/m<sup>3</sup>

$$\longrightarrow v_{\max} = 140 \text{ m/sec.}$$

Stel  $v = 100 \text{ m/sec}$  en  $r = 0,6 \text{ m}$ ,

$$\text{dan is } \omega = \frac{100}{0,6} = 166 \text{ Omw./sec.} = 10\,000 \text{ Omw./min.}$$

Dit is ongeveer de bovenste limiet. Normaal ongeveer 2500 omwentelingen per minuut.

De grootste centrifuges kunnen 400 liter per batch verwerken. 11)

De cycle tijd bedraagt 15 minuten, dus het aantal benodigde centrifuges is minimaal 2. ( D = 1,60 m.

L = 1,60 m. )

#### 10 De PMDA sublimator.

Het sublimeren geschiedt ladingsgewijs onder vacuum. Er zijn twee sublimators nodig, elk met een capaciteit van 315 kg/  $\frac{1}{2}$  uur.  
 Dus 630 kg/uur opbasis van PMDA.

##### Benodigde warmte:

Voor de sublimatietemperatuur nemen we 180 °C.

Ingebracht wordt 840 kg pyromellietzuur.2aq.

Het vacuum in de sublimator bedraagt 2 mm Hg, onderhouden door een tweetraps schottenpomp.

Tijdens het sublimeren valt het zuur uiteen in PMDA, dat vervolgens gecondenseerd wordt en in water, dat in de dampfase blijft bij 180 °C en 2 mm Hg.

De stoom voor de verwarming heeft een temperatuur van 250 °C.

Het proces valt uiteen in een opwarmingsfase en een sublimatiefase.

Opwarming:  $\phi_w = \text{Massa} \cdot c_p \cdot \Delta T$ .  $c_p$  is ongeveer 0,6  
 $= 840 \cdot 0,6 \cdot (180 - 30) \cdot 1,163 = 88\,000 \text{ Watt.}$

Verdamping:  $\phi_w = (630 \times 72 + 210 \times 600) \times 1,163 = 200\,000 \text{ Watt}$

Verdampingswarmte PMDA 72 kcal/kg ( Perry)

" water 600 " ( Perry)

$\phi_w$  Totaal: 288 000 Watt.

$U = 500 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C.}$  ( aangenomen)

Het opwarmen geschiedt met een  $\Delta T$  van gemiddeld  $\frac{250 - 30}{2} = 120 \text{ } ^\circ\text{C.}$



$T = 70^{\circ}\text{C}.$  ( voor het sublimeren.)

De verhouding tussen de opwarmtijd en verdampingstijd =  $1 : 2 \times 3$ ,  
namelijk  $\Delta T$   $2 \times$  zo klein en  $\phi_w$   $3 \times$  zo klein bij opwarmen.

Dus  $1/6$  van de tijd opwarmen en  $5/6$  van de tijd wordt gebruikt voor het sublimeren.

Stel het laden kost tien minuten, dan is voor het verwarmen en sublimeren nog twintig minuten beschikbaar:

$5/6 \times 20 = 17$  minuten om te sublimeren.

Hierbij is  $\phi_w$   $200\ 000 \times \frac{30}{17}$

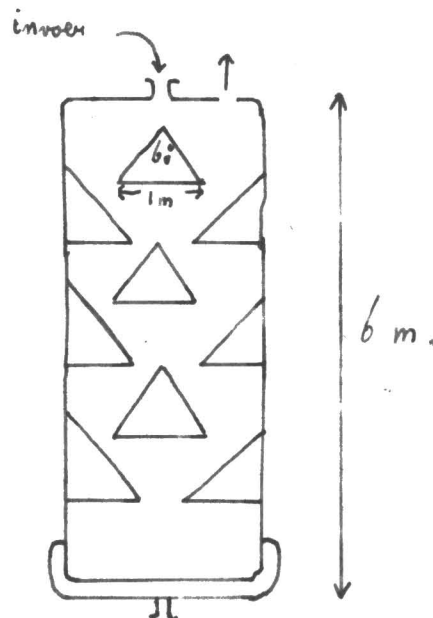
$$A = \frac{\phi_w}{U \Delta T} = \frac{30.200\ 000}{17 \cdot 500.70} = 9 \text{ m}^2 \text{ verwarmingsoppervlak}$$

$U = 500 \text{ W/m}^2 \text{ }^{\circ}\text{C}$  aangenomen.

Uitvoering verdamer: zie figuur

Vaste stof valt op kegel met tophoek van  $60^{\circ}$ , basis 1 meter, dus opp.  $1,36 \text{ m}^2$ .  
6 gangen =  $8,25 \text{ m}^2$ .

De bodem wordt verwarmd met een dubbele wand. Opp.  $0,75 \text{ m}^2$ .  
Opp. totaal  $9 \text{ m}^2$ .



## II De desublimator.

Het gasvormige PMDA wordt in de desublimator bij  $2 \text{ mm Hg}$ . tot vast PMDA gedesublimeerd. ( zie ook bijlage 2 ).

In een cilindervormige ruimte is een roterende as met schrapers aangebracht en wordt de buitenwand met behulp van een dubbele wand en water gekoeld. Het vaste PMDA wordt met behulp van de schrapers naar het opvangvat getransporteerd.

Het koelwater wordt van  $25$  tot  $45^{\circ}\text{C}$  verwarmd. Het PMDA desublimeert bij  $180^{\circ}\text{C}$ .  $\Delta T$  is gemiddeld  $145^{\circ}\text{C}$ .

Hoeveelheid warmte die afgevoerd moet worden:

$$\phi_m \times r \times 1,163 = 630 \times 72 \times 1,163 = 52,8 \text{ kW.}$$

Stel  $U = 50 \text{ W/m}^2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

$$\text{Benodigd oppervlak; } \frac{52,8}{145.50} = 7,28 \text{ m}^2.$$

$$\rho_{\text{PMDA}} = \frac{218}{22,4 \cdot 10^3} \cdot \frac{273}{453} \cdot \frac{2}{760} = 15,4 \cdot 10^{-6} \text{ g/cm}^3.$$

$$\text{Hoeveelheid gas: } \frac{630 \cdot 10^3}{15,4 \cdot 10^{-6}} = 40,8 \cdot 10^9 \text{ cm}^3/\text{uur} = 40,8 \cdot 10^3 \text{ m}^3/\text{uur}$$

Dit levert per seconde  $11,3 \text{ m}^3$ .

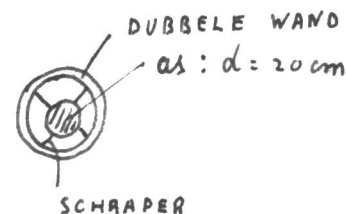
Wanneer we een gassnelheid van  $100 \text{ m/sec}$ . aannemen, is de opp. van de ruimte waar het gasdoorstroomt:  $\frac{11,3}{100} = 0,113 \text{ m}^2$ .

We nemen een asdiameter van  $20 \text{ cm}$ . aan.

Oppervlak as:  $0,01 \text{ m}^2$ .

Opp. gasruimte + opp. as =  $0,1444 \text{ m}^2$ .

—————→  $D = 0,43 \text{ m}$ . ( zie ook figuur)

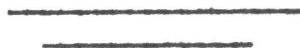


Lengte desublimator:  $\frac{7,28}{0,43} = 5,4 \text{ meter}$ .

We nemen een apparaat van ongeveer  $6 \text{ meter}$ . ( omhet produkt eventueel verder af te koelen.

### 12 Het opvangvat.

Dit moet per uur  $630 \text{ kg}$ . bevatten, dus een vat van ongeveer  $1,5 \text{ m}^3$   
( b.v.  $D = 1 \text{ m}$ . en  $L = 2 \text{ m}$ .).



## 6. A P P A R A T E N L I J S T.

### Vaten.

- 1 silo
- 2 smeltvaten, capaciteit 970 kg Dureen/ uur.
- 1 reactor , capaciteit 630 kg PMDA / uur.
- 4 cyclonen voor het afvangen van katalysator, capaciteit 4150 kg. gas/uur.
- 1 stoomreservoir van 7m<sup>3</sup>.
- 1 venturimenger, capaciteit 16 610 kg gas per uur  
4869 kg water per uur
- 1 cycloon, capaciteit 20 000 kg gas + water per uur.
- 3 bezinkbakken van 4 kubieke meter elk.
- 1 oslokristallisator, capaciteit 2,5 m<sup>3</sup> per uur.
- 2 trommelcentrifuges, capaciteit van 1,5 m<sup>3</sup> per uur ( elk)
- 2 sublimators 300 kW, capaciteit 630 kg PMDA/uur.
- ~~1 desublimator, -capaciteit-630-kg-PMDA-per-uur~~

### Pompen.

- 1 Dureen doseerpomp; verwarmd. Capaciteit 1300l/uur bij 105 °C en p=1,5 bar.
- 2 pompen voor het circuleren van het koelwater voor de reactor.  
p ± 0, 20 m<sup>3</sup> per uur elk, p = 15 baro, T = 200 °C.
- 1 Scrubberwaterpomp, capaciteit 4869 kg/uur p= 4,5 bar.
- 1 circulatiepomp voor de oslokristallisator, capaciteit 6800 kg/uur  
p ongeveer 0 en T = 53 °C.

- 1 tweetraps schottencompressor.
- 1 luchtcompressor, capaciteit 15640 kg/uur p= 1,5 bar 630kW.
- 1 stoomturbine: 700 kW.

### Wartewisselaars.

- 1 PMDA-oplossing koeler, 183 kW
- 1 PMDA desublimator, 52,8 kW
- 1 condensor voor de stoomturbine.

7. L I T E R A T U U R.

- 1) R.J. Miller; U.S.Pat. 2,576,625, 27 nov. 1951.  
idem ; U.S.Pat. 2,625,555, 13 jan. 1953.
- 2) M. Doucek, *Plastica* 7 1964 11 pag. 580.
- 3) N.N., *Chemical Age.*, 1 mei 1965, pag. 687.
- 4) Dupont, *Chem. Eng. (Sci.)*, 5 okt. 1964, pag. 54
- 5) N.N., U.S. Patent 2,509.855, 30 mei 1950
- 6) zie 1)
- 7) *Perry Chemical Engineers Handbook*, 4 th ed. Mc.Graw Hill, New York '64.
- 8) College-diktaat, Prof. ir. F.C.A.A. van Berkel, I, pag. 43.
- 9) Ontwerp van een Phtaalzuuranhydride Reactor, T.H. Delft '63, pag. 43.
- 10) C.C. Handleiding Fysische transportverschijnselen, Prof.ir. H Kramers, Delft 1961, pag. 73.
- 11) idem 7), pag. 20 - 69.
- 12) idem 8, II pag. 109.
- 13) v. Sauchelli, *Chemistry and Technology of Fertilizers*, Reinhold New York 1960, pag. 675.
- 14) D.Q. Kern, *Process Heat Transfer*, Mc. Graw Hill 1950.

### 8 BLOKSCHEMA

