

Fabriekschema voor de Synthese van Methanol en Azijnzuur en de Bereiding van Methylalcohol uit deze Grondstoffen.

Historisch overzicht van het gebruik van acetaatesters als oplosmiddelen.

Vóór de eerste wereldoorlog hadden organische oplosmiddelen, met uitzondering van methyl- en aethylalcohol, weinig betekenis. Amylacetaat in de vorm van foezelolie-acetaat was toen het meest bekende ester-oplosmiddel. Het werd echter niet in grote hoeveelheden gebruikt (1).

Gedurende de oorlog nam de vraag naar vernis voor vliegtuigen snel toe en bijgevolg eveneens de behoefte aan oplosmiddelen voor cellulose-nitraat en cellulose-acetaat. De enige ester, die in deze periode ter vervanging van amylacetaat op grote schaal ontwikkeld werd, was methylacetaat.

Onmiddellijk na de oorlog bestond in de Verenigde Staten en in andere landen een overproductie van nitrocellulose, aethyl- en buthylalcohol (bij product van de aceton-gisting) en azijnzuur.

Een oplossing voor dit probleem werd gezocht in de productie van azijnzure-esters, welke als oplosmiddel konden fungeren voor nitrocellulose, in de hoop deze oplossing te gebruiken als bedekkingsmateriaal o.a. voor metaaloppervlakken.

Aan de oplossing van nitrocellulose in een acetaat-ester werden nog natuurlijke harsen, verdunningsmiddelen (koolwaterstoffen) en pigmenten toegevoegd.

Als zodanig is ze de voorloper van de moderne lakken (1).

Van zeer grote invloed is de enorm groeiende automobiellndustrie geweest, waar destijds een grote behoefte bestond aan duurzame en sneldrogende vernissen en lakken. De aanvankelijk gebruikte lakken, moesten in diverse lagen op het werkstuk gebracht worden, hetgeen voor conscientieus werk vaak maanden duurde. Oplossingen van nitrocellulose in acetaatesters tezamen met andere bestanddelen bleken uitstekend te voldoen. De lakfilm werd gevormd door verdampen van het oplosmiddel en bleek resistent te zijn tegen licht en atmosferische invloeden. De werktijd werd in aanzienlijke mate bekort. De economische voordelen voor de automobiell- en eveneens voor de meubellndustrie en uiteindelijk de lak- en verfindustrie waren enorm. Het noodzakelijke gevolg was de research naar veresteringsmethoden, welke de mogelijkheid moesten openen tot het vervaardigen van zeer grote hoeveelheden esters, continu en aan lage prijs.

Vanaf 1920 zijn dan ook een aantal patenten verschenen voor de bereiding van diverse azijnzure-esters.

Belangrijke hoeveelheden Methylacetaat en andere esters worden verwerkt in de smaak- en reukstoffenindustrie.

De huidige productie is zeer groot. In 1940 bedroeg de productie in de Verenigde Staten (2):

Aethylacetaat	30.000 t.
Butylacetaat	39.300 t.
Amylacetaat	2.640 t.

In 1945	Aethylacetaat	56.600 t.	
	Butylacetaat	45.300 t.	(3)

De Duitsers beschikten bij het einde van de oorlog over twee fabrieken voor methylacetaat met een capaciteit van resp. 960 t. en 10800 t. per jaar (4).

Bespreking van de gevokrde methode.

Het methylacetaat wordt bereid door verestering van een fractie van de productie van de azijnzuurfabriek (98-99 % zuur) met eveneens een gedeelte van de productie van de methanol synthese (95-99% alcohol).

Het zou n.l. niet economisch zijn om een azijnzuur- en vooral een methanolfabricage op te zetten, alléén voor de productie van methylacetaat, daar deze relatief klein is. Daarom werden zowel de azijnzuur- als de methanolsynthese ontworpen voor een grotere productie, dan voor de methylacetaat bereiding nodig is.

Bij de synthese van azijnzuur, werd als grondstof acethyleen genomen, omdat de bereiding hieruit technisch de meest eenvoudige en economische is.

Voor de acethyleenbereiding komen de volgende methoden in aanmerking:

- 1) De Hydrolyse van calciumcarbide.
- 2) Het Kraken van koolwaterstoffen volgens resp.
  - a) Het vlamboog- b) "regeneratieve furnace"- en
  - c) het "fluid mass"- proces en d) de partiële oxydatie.

De hydrolyse van calciumcarbide is tegenwoordig alleen dan nog economisch verantwoord, wanneer men het gevormde  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  direct watervrij kan verkrijgen, hetgeen tamelijk moeilijk te bereiken is. De methode 2a), is tijdens de oorlog in Duitsland ontwikkeld. Volgens opgaven in de Bios- en Ciosrapporten liggen de fabricagekosten voor  $\text{C}_2\text{H}_2$  iets hoger, dan bij de carbidemethode.

De processen 2 b) c) en d) liggen economisch op hetzelfde niveau en zijn goedkoper dan 1 en 2b.

De meest geschikte werkwijze leek ons de partiële oxydatie van koolwaterstoffen, daar wij dan meteen de beschikking krijgen over een restgas, dat na een eenvoudige bewerking geschikt is als synthese-gas voor de methanolbereiding.

De meest economische methanol-bereiding is die uit  $\text{CO} + \text{H}_2$ . Daar de bereiding van het vereiste  $\text{CO} + \text{H}_2$  mengsel uit het restgas van de partiële oxydatie van  $\text{CH}_4$  waarschijnlijk economischer is, dat de bereiding uit watergas, werd de acetyleen-bereiding door partiële oxydatie van  $\text{CH}_4$  verkozen boven de kalking van  $\text{CH}_4$ .

(Deze kalking heeft het voordeel dat ze een extra hoeveelheid waterstof voor de ammoniaksynthese kan leveren, waar echter tegenover staat, dat deze waterstof nog iets acethyleen bevat, dat uiteraard zeer zorgvuldig verwijderd moet worden).

Als koolwaterstofbron komen in aanmerking:

natuurlijk gas, kraakgas en gasolie. Wij verkozen de  $\text{CH}_4$ -fractie, welke vrijkomt bij de scheiding van cokesgas.

De voornaamste reden voor deze keuze is het feit, dat het in dit geval mogelijk is een methanolfabriek te koppelen aan een ammoniaksynthese, hetgeen diverse voordelen biedt. Immers men kan nu het  $\text{CO} + \text{H}_2$  mengsel uit het cokesgas, samen met bovengenoemd synthese-gas (afkomstig uit het restgas van de acethyleen-synthese) naar de  $\text{CH}_3\text{OH}$ -synthese voeren.

Het uitwassen van het CO met vloeibare stikstof uit de  $\text{H}_2$  fractie van het cokesgas komt te vervallen, m.a.w. de gasscheiding wordt vereenvoudigd, het totale koude-verbruik wordt minder, terwijl het CO uit het cokesovengas omgezet wordt in  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

Volgens E.P. 258887 is het omzetten van het CO uit de waterstoffractie in methanol zelfs bij een percentage van 2% CO nog economischer dan het verwijderen van dit CO op enige andere manier.

Na de methanolsynthese blijft een waterstof over, verontreinigd met een gering percentage CO, dat echter uitgewassen kan worden, waarna praktisch dezelfde hoeveelheid  $\text{H}_2$  overblijft voor de  $\text{NH}_3$ -bereiding, als bij toepassing van de gewone gasscheiding.

Bovendien zijn zowel de apparatuur en de werkdruk bij de methanol- en de  $\text{NH}_3$ -synthese praktisch gelijk.

Hieronder is het gehele bedrijf schematisch weergegeven. De  $\text{CH}_4$ -fractie uit het cokesgas wordt in 1 omgezet in een mengsel van  $\text{C}_2\text{H}_2$ , CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2$  (en  $\text{CH}_4$ ); het  $\text{C}_2\text{H}_2$  wordt uitgewassen in 2 met butyrolacton. Het zuivere  $\text{C}_2\text{H}_2$  wordt in 3 met behulp van  $\text{CH}_3\text{OH}$  en KOH in vinylmethylaether omgezet, dit met verdund  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in acetaldehyd.

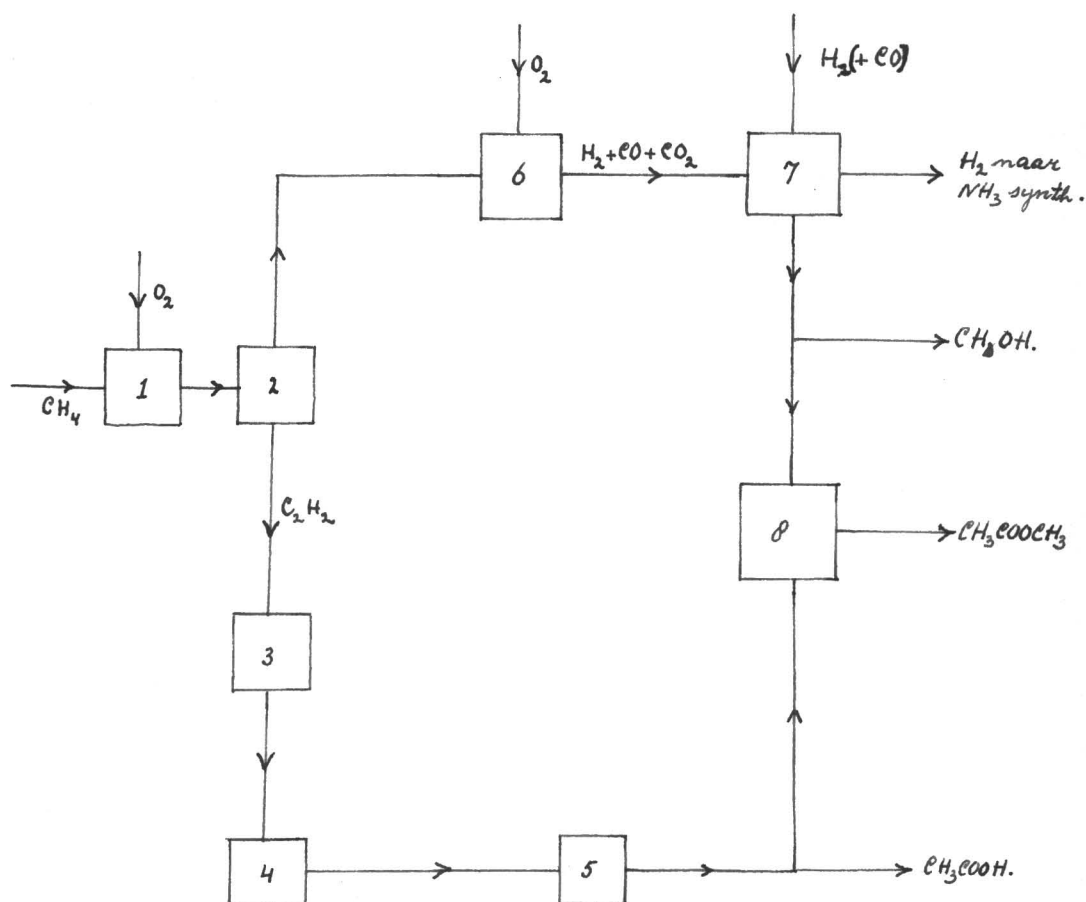
alkohol  
- acetyleen-  
- azijn?

2a

Werkzaam  
na elkaar te  
gebruiken?

Kosten?

Het acetaldehyd wordt tenslotte in 5 geoxydeerd tot azijnzuur. Het restgas uit de acethyleenwassing 2, bestaat uit  $H_2+CO$ ,  $CO_2$  en iets  $CH_4$  en  $C_2H_2$ . Het wordt partiëel verbrand in de brander 6, waarna een mengsel van  $H_2$ ,  $CO$  en een weinig  $CO_2$  overblijft. Dit wordt naar de methanolreactor 7 gevoerd en omgezet in methanol. De resterende waterstof wordt naar de  $NH_3$ -synthese gevoerd.



De producties van azijnzuur en methanol worden voor een gedeelte verwerkt tot methylacetaat (6).

Met deze korte uiteenzetting kan hier volstaan worden, daar een en ander meer gedetailleerd besproken zal worden in de afzonderlijke verslagen.

#### Literatuur:

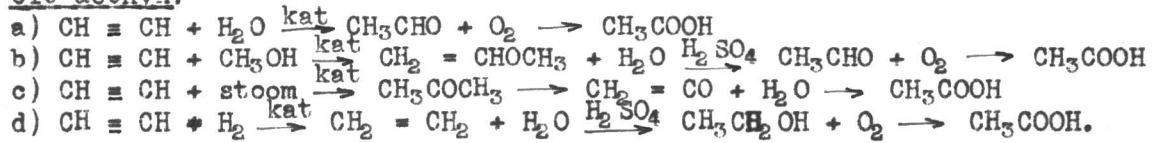
- 1) D.B. Keyes, Ind. Eng. Chem. 24, 1096 (1932).
- 2) C.C. Furnas, Rogers Man. Ind. Chem. II, 1166. New York (1945).
- 3) E.E. Reed, Ind. Eng. Chem. 40, 1596 (1948).
- 4) Bios Fin. Rep. 1053, 251 (1947).  
Bios Fin. Rep. 1652, 4 (1947).

Fabrieksschema voor de bereiding van azijnzuur als onderdeel van de bereiding van methylacetaat.

Literatuuroverzicht.

Schematisch kunnen de volgende bereidingsmethoden voor azijnzuur aangegeven worden:

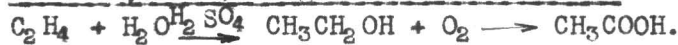
I. Uit aethyn:



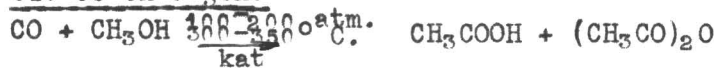
II. Uit propaan:



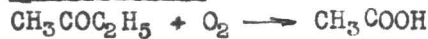
III. Uit C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, ontstaan bij kraakprocessen (b.v. van aandoliën, aethoxy-aethaan, enz.) of gewonnen uit K.O.G.:



IV. Uit CO en CH<sub>3</sub>OH:



V. Uit butanon:



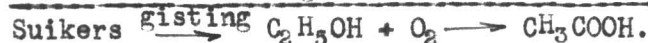
VI. Uit koolwaterstoffen:



VII. Uit hout:



VIII. Uit suikers verkregen uit zetmeel of cellulose:



De meest gebruikelijke methode om azijnzuur op grote schaal te bereiden is sinds jaren die volgens I a 1-11). De bereiding van acetaldehyd geschiedt door uit te gaan van aethyn en dit te hydrateren d.m.v. HgSO<sub>4</sub> als katalysator, gesuspenseerd in verdund zwavelzuur. Deze methode van acetaldehyd bereiding werd in de vorige Wereldoorlog als eerste stap voor de azijnzuurbereiding zeer belangrijk, dank zij het werk van Behrens 11), waardoor een economische bereiding van azijnzuur uit acetaldehyd mogelijk werd. Een groot nadeel echter was, dat grote hoeveelheden katalysator gebruikt moesten worden, wat in oorlogstijd moeilijkheden op kan leveren. Als tweede nadeel moet genoemd worden het feit, dat het eindproduct nog wat Hg bevat, waardoor het uit het acetaldehyde bereide azijnzuur ongeschikt is voor de consumptie, terwijl ook in de filmindustrie (cellulose-acetaat) last hiervan wordt onderzonden 4).

+ *Van Luffant*

Vlak voor de tweede Wereldoorlog werd door Ruppe 12-19) een nieuwe methode aangegeven om acetaldehyde uit aethyn te bereiden via vinylmethylaether. Aethyn werd geblazen in een reactor, waarin zich een alcoholische KOH oplossing bevond. Het hierbij ontstane vinylmethylaether werd verzeent d.m.v. verdund H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, waardoor acetaldehyde ontstond. Bij deze bereiding maakte men dus gebruik van een goedkope katalysator (KOH), terwijl het gevormde acetaldehyde niet die onaangename eigenschappen had als bij het bovengenoemde kwikproces. Verder kon de verbruikte hoeveelheid methylalcohol gemakkelijk geregenereerd worden. Uit de rapporten na de oorlog verschenen bleek, dat de technische uitvoering nog in het pilot-plant stadium verkeerde. De voorlopige kostprijsberekening gaf aan dat dit nieuwe proces ongeveer even duur was als het oudere kwikproces. De kosten van het gebruik van duur Hg woog vrijwel op tegen het gebruik van drukapparaten bij het vinylmethylaether proces. Het lijkt waarschijnlijk, dat de prijs van het acetaldehyd verkregen d.m.v. het laatst genoemde proces na enige jaren industriële ontwikkeling zal dalen.

Bij methode Ic geeft de eerste trap een nieuwe economische bereiding aan van aceton uitgevoerd door Shawinigan Chem. Ltd.<sup>19</sup>) (aethyn+stoom over Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - ZnO kat.). Door kraken van het gevormde aceton kan keteen verkregen worden, dat door opname van H<sub>2</sub>O in azijnzuur overgaat. Toch zal men uit keteen eerder azijnzuuranhydride maken. Indien er een overmaat hiervan aanwezig is zal men dan pas het keteen verwerken op azijnzuur. De partiële hydrogenering van aethyn tot aetheen (Id) wordt technisch toegepast. Uit het aetheen kan aethyl-alcohol bereid worden. Door oxydatie van de alcohol kan azijnzuur verkregen worden. De laatste trap is economisch nog niet uitvoerbaar. Overigens zou aan Methode I d nog een principiële bezwaar kleven, n.l. dat eerst een reductieproces plaats vindt, terwijl het gevormde reactieproduct na hydratatie geoxydeerd wordt.

Methode (II) geeft een bereiding van aceton uit nropeen (afkomstig uit kraakprocessen in de aardolie-industrie). Waarschijnlijk is deze acetonebereiding economischer dan die genoemd in (I c), aangezien de kostprijs van aethyn aanzienlijk hoog is.

Methode III geeft een bereiding van azijnzuur aan uitgaande van aetheen ontstaan bij kraakprocessen (b.v. van aardoliën, aethoxyaethaan, enz.) of gewonnen uit K.O.G., dus vrijwel analoog aan Methode (I d). Hierbij dient nog opgemerkt te worden, dat aetheen een belangrijke grondstof is voor vele andere processen, zodat in de chemische industrie zelfs uit alcohol aetheen bereid wordt.

Methode IV is een methode, die uitgevonden is door H. Dreyfus<sup>19-20</sup>). Een gasvormig mengsel van CO en CH<sub>3</sub>O<sup>II</sup>, dat ook org. stikstofverbindingen als katalysator bevat b.v. chinoline, wordt bij 300-350° C. en een druk van 100-200 atm. over een vaste kat. op Cu- en P-basis geleid. Hierbij ontstaan azijnzuur en azijnzuuranhydride. Van dit proces werd geen technische uitvoering gegeven en biedt misschien in de toekomst voordelen.

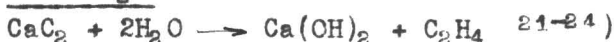
Methode V kan buiten beschouwing gelaten worden, daar het butanon niet economisch verantwoord is als uitgangsstof voor de azijnzuur bereiding. Uit koolwaterstoffen is door oxydatie ook azijnzuur te bereiden (Methode VI), waarbij echter ook vele andere stoffen ontstaan.

De beide laatste methoden kunnen buiten beschouwing gelaten worden, aangezien de azijnzuur bereiding volledig synthetisch diende te geschieden. Uit het voorgaande blijkt, dat de meest gebruikelijke manier van azijnzuurbereiding die is, uitgaande van aethyn volgens Methode I a.

Aangezien dit proces verschillende reeds bovengenoemde bezwaren heeft, werd in dit fabrieksschema methode I b gevolgd, ook omdat laatstgenoemd proces waarschijnlijk voor verbetering vatbaar is.

Als uitgangsstof voor de bereiding van vinylmethylaether is dus aethyn nodig. Dit kan volgens de literatuur op de volgende manieren worden verkregen:

I. Uit CaC<sub>2</sub>:



II. Uit CH<sub>4</sub>:

- a) vlamboogproces. 24-27) 28)
- b) "regenerative furnace". 27)
- c) partiële verbranding. 28-33)

III. Uit koolwaterstoffen b.v. stookolie, gasolie, natuurlijk gas, enz.

- d) "fluid mass" proces. 33)

De meest bekende bereidingswijze van aethyn is die volgens Methode I uit calciumcarbide. CaC<sub>2</sub> wordt bereid uit CaO en cokes, waarbij zeer veel energie nodig is. (vormingstemperatuur c.a. 2000° C.). Deze energie wordt elektrisch verkregen en is dus de bereiding duur. Verder moet het CaO uit CaCO<sub>3</sub> bereid worden, hetgeen ook energiekosten met zich meebrengt. Als bijproduct bij de aethynbereiding wordt Ca(OH)<sub>2</sub> gevormd, dat een in de techniek veel gebruikte stof is. Het is echter technisch moeilijk om Ca(OH)<sub>2</sub> te verkrijgen, dat droog is en geen CaC<sub>2</sub> meer bevat. In de literatuur zijn vele patenten bekend, waarin generatoren beschreven

*allem in het.*

Reden!  
te veel patenten!

staan, die doelmatig zouden werken. Of de kwestie werkelijk goed opgelost is staat nog te bezien.

Methode II gaat uit van methaan, dat bij hoge temperatuur gekraakt wordt. De hoge temperatuur kan verkregen worden: a) d.m.v. een vlamboog, waar het gas doorheen geleid wordt, b) door de ruimte, waardoor  $CH_4$  gaat, van te voren te verhitten of c) door een gedeelte van het  $CH_4$  te verbranden teneinde de gewenste temperatuur te verkrijgen. De eerste manier kost veel elektrische energie en slijtage van de apparaten. Bij het tweede principe volgens de "regenerative furnace" wordt de kraakruimte voorverwarmd door verbranding van gasvormige of vloeibare brandstoffen, waarna de kalking van  $CH_4$  plaats vindt, wat warmte kost, en dus afkoeling der reactieruimte optreedt. Dit proces werkt ~~dis-~~continue. Het derde principe heeft als nadeel, dat een gedeelte van de grondstof als brandstof verbruikt wordt en aangezien het verwarmen en kraken in dezelfde ruimte plaats vindt, is het verkregen aethyn ook vrij verdund. Voordelen zijn echter, dat de verbrandings-apparatuur vrij eenvoudig is en dat verder in het verbrandingsgas  $CO$  en  $H_2$  zich in de juiste verhouding bevinden (1 : 2) om methanol te fabriceren en nog wel in een behoorlijk grote hoeveelheid zonder veel hinderlijke bijproducten.

Methode III is aangegeven door Mc Afee. Het principe van dit proces lijkt op dat van het "fluid catalitic" kraakproces. In een regenerator wordt de "fluid mass" (b.v. kwartzand) tot  $1200^\circ$  verhit. Deze fluid mass komt continue via standpijpen in de reactor, waar zich gasvormige koolwaterstoffen bevinden, en draagt zijn warmte over aan het te kraken gas. Via standpijpen komt de weer op te warmen fluid mass in de regenerator, enz. Ogenscheinlijk heeft dit proces vele voordelen. In de eerste plaats wordt er continue gewerkt, ten tweede kan voor het opwarmen van het zand goedkope brandstoffen gebruikt worden, dus zonder verlies aan b.v. waardevol  $CH_4$  en ten derde wordt de concentratie van het  $C_2H_2$  niet verlaagd door ontstand verbrandingsgassen. Een groot teh'nisch nadeel is echter het bewegende kwartzand, dat een temperatuur heeft van  $1200^\circ C$ . De standpijpen zullen inwendig bekleed moeten worden met vuurvast materiaal. Aangezien de gassnelheid en dus ook de snelheid van het kwartzand ongeveer 3 M sec. is, zal de slijtage enorm zijn. Hoewel dit laatst genoemde proces zeer elegant lijkt, werd toch besloten om Methode II c te volgen, ook omdat dit proces  $CO$  en  $H_2$  levert, nodig voor de methanol synthese. Als grondstof voor dit proces is dus  $CH_4$  nodig. Er werd besloten de  $CH_4$ -fractie, verkregen bij de scheiding van K.O.G., te gebruiken. Volgens de literatuur <sup>28)</sup> kan het  $CH_4$  zeer zuiver verkregen worden (99 %) door goede rectificatie van de methaanfractie der gasscheiding. Voor de verdere gedachtengang aangaande de keuze van het gebruik van  $CH_4$  worde verwezen naar de gezamenlijke inleiding van het fabrieksschema.

Beschrijving van het fabrieksschema.

I. Bereiding en zuivering van aethyn.

Het schema voor de bereiding van aethyn werd bewerkt met behulp van de literatuurgegevens uit 28-33). Aethyn wordt verkregen door partiële verbranding van methaan. Door deze verbranding, waarbij een temperatuur van c.a.  $1600^\circ$  verkregen wordt, wordt het resterende methaan gekraakt. Deze kalking berast op het vormen van  $CH$ -radicalen, die een zeer korte levensduur hebben en die de neiging hebben uiteen te vallen in  $H_2$  en koolstof. Koelt men het reactiemengsel snel af, dan zal het resultaat zijn, dat de  $CH$ -radicalen een verbinding aangaan tot  $C_2H_2$ . Bij de constructie van de branders moet men dus bedenken, dat het te kraken methaan verwarmd wordt tot de kalkingstemperatuur en hierna het gasmengsel snel afgekoeld wordt, zodanig, dat de gevormde  $CH$ -radicalen niet uiteenvallen in waterstof en koolstof, maar  $C_2H_2$  leveren, dat bij lagere temperatuur metastabiël is. De ontledingssnelheid van het aethyn is dan te klein geworden. Het afschrikken van het gasmengsel kan gemakkelijk geschieden door in de vlam water te sproeien. De reactie-tijd wordt ongeveer 0,01 sec.

Heer

Uit een gashouder wordt zuiver  $\text{CH}_4$  (99%) op  $400^\circ$  verhit door het gas door een voorverwarmer te leiden. Eveneens wordt zuivere zuurstof door een voorverwarmer op dezelfde temperatuur gebracht. Beide voorverwarmers bestaan uit buizen, die verhit worden d.m.v. rook gas. Hoe hoger de temperatuur van de voorverwarmde gassen is, hoe groter de opbrengst aan  $\text{C}_2\text{H}_2$  is. Er behoeft dan minder  $\text{CH}_4$  verbrand te worden om de vereiste krakingstemperatuur te bereiken.

*Allen buisverwarmers  
niet voldoende.*

Boven in de branders bevindt zich een kleine mengkamer, waardoor een homogeen gasmengsel wordt verkregen. Hierna stroomt het gasmengsel door een serie fijne buisjes, waarna het in vlamzone komt. De gassnelheid in deze buisjes is groter dan de snelheid waarmee de verbranding zich voortplant. Een inslaan van de vlam is dus theoretisch niet mogelijk. In de praktijk kan het inslaan van de vlam wel eens voorkomen, bijvoorbeeld indien het gasmengsel niet geheel homogeen is of indien het methaan niet zuiver is (b.v. indien het aethen of andere koolwaterstoffen bevat). Ook schijnen ijzerstofdeeltjes katalytisch versnellend te werken op de ontleding van het gasmengsel in de reactiekamer. De vuurvaste steen, waaruit de reactiekamer opgebouwd is, moet dus van ijzervrij materiaal vervaardigd zijn. Verder kan de vlam ook inslaan, indien  $\text{CH}_4$  en  $\text{O}_2$  te hoog voorverwarmd worden. Het inslaan van de vlam heeft kwade gevolgen. De temperatuur van de mengkamer wordt dan te hoog, hetgeen schadelijk is voor het vuurvaste materiaal van de kamer en waardoor het metalen omhulsel hiervan de kans loopt te gaan smelten. De temperatuur van de mengkamer wordt constant gecontroleerd d.m.v. thermokoppels. Treedt er verbranding op in de mengkamer, dan worden de beide gasstromen stopgezet en wordt in de verbrandingsruimte  $\text{N}_2$  geleid. Al deze handelingen worden automatisch geregeld door reguleurs, die in verbinding staan met de thermokoppels.

In de vlamzone wordt water gesproeid door 2 stellen cirkelvormig opgestelde sproeiers. Het gasmengsel wordt hierdoor afgeschrikt tot op  $70$  à  $80^\circ$  C. Ondanks de snelle afkoeling ontstaat er toch nog wat koolstof, dat zich gedeeltelijk afzet onder aan de branderpijpjes en gedeeltelijk meegenomen wordt in fijn verdeelde vorm door het gas op zijn verdere weg. De hoeveelheid koolstof, die ontstaat, is afhankelijk van de verhouding van de hoeveelheden  $\text{CH}_4$  en  $\text{O}_2$ . Is er te veel  $\text{O}_2$  aanwezig, dan bevat het gasmengsel uit de brander komende heel weinig koolstof. De weerstand van de cokesfilter (zie later) wordt dan kleiner. Echter daalt bij te groot  $\text{O}_2$ -gehalte ook het  $\text{C}_2\text{H}_2$ -gehalte, terwijl de temperaturen in de vlamzone zeer hoog worden, waardoor het gas na besproeiing met water ook een hoge temperatuur heeft. Bij gebruik van te weinig  $\text{O}_2$  is de temperatuur van de vlamzone te laag. Ook nu zal de hoeveelheid  $\text{C}_2\text{H}_2$  gering zijn en ontstaat er veel roet. Ook is van belang de manier van watersproeien. Indien het water in de reactiezone gespoten wordt, zal de opbrengst aan  $\text{C}_2\text{H}_2$  ook geringer worden. Te weinig  $\text{H}_2\text{O}$  geeft aanleiding tot sterke roetvorming. De onderkant van de brander wordt om de 3 à 8 uur schoongemaakt d.m.v. een watergekoelde schraper. Het water, waarmee het gasmengsel afgeschrokken is, wordt verzameld in een ruimte aan de onderkant van de brander. Het verlaat de brander via een waterslot.

Het gasmengsel uit de brander wordt nog gereinigd van het fijne stofkool door een cokesfilter. Het gas wordt onderin een kamer geleid, waarin zich fijne generator cokes van afmetingen van 2-8 mm diameter bevindt en verlaat deze kamer aan de bovenzijde, waarna het in een gashouder gepompt wordt. In de cokesfilter bevindt zich aan de onderkant een rooster, dat om de 5 minuten electrisch geschud wordt. De door het rooster vallende cokes komt in een soort kleine kolom, waar continue gasmengsel rondgepompt wordt. De koolstof wordt van de cokes afgeblazen en afgescheiden in een cycloon. De cokes uit de kleine kolom valt in een hopper, die periodiek van de kolom afgesloten wordt en de cokes wordt d.m.v. een waterlift naar de bovenkant van het apparaat gebracht. Hier wordt de cokes van het water afgefiltreerd in een scheef staande kamer. Het water wordt verwijderd naar het riool, terwijl de cokes naar de filter teruggebracht wordt. Deze methode van koolstof verwijdering d.m.v. vochtig cokes berust op het feit, dat de fijn verdeelde koolstof water

afstotend is en hierdoor gemakkelijk van het oppervlak van de cokes los laat.

Het gas in de tweede gashouder heeft de volgende samenstelling:

$C_2H_2$	8 - 9 %
$CO_2$	3 - 4 %
$CO$	24 - 26 %
$H_2$	54 - 56 %
$CH_4$	4 - 6 %
$O_2$	0,0-0,4%

Aangezien voor de vinylmethylaether vrij zuiver aethyn gebruikt moet worden, moet het gas een zuiveringsproces ondergaan. Gebruikelijk was het om de gassen onder druk en absorptietorens te leiden, waardoor  $CO_2$  en  $C_2H_2$  in het water opgelost werden. Door expansie van de vloeistof in expansietorens en vacuum zuigen werd het  $C_2H_2$  nog verontreinigd met  $CO_2$  teruggewonnen. Hierna werd  $CO_2$  op een van de gebruikelijke manieren van het  $C_2H_2$  verwijderd (b.v. NaOH loog wasser of een wasser, die gebruik maakt van het Na-zout van amino-azijnzuur). De bovengenoemde methode schijnt niet erg te voldoen en heeft men voor dit proces een semi-technische proef-installatie gebouwd, waarmee het aethyn selectief van de andere bestanddelen van het gas afgescheiden wordt. Als absorptievloeistoffen worden nu gebruikt butyrolacton of dimethylformamide<sup>28</sup>).

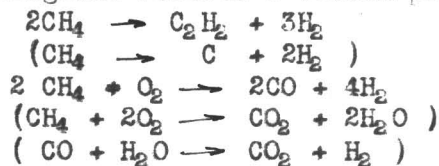
Butyrolacton is niet zo selectief als dimethylformamide, maar het heeft als voordelen een lagere dampdruk dan de laatstgenoemde vloeistof en het is niet zo giftig. Het hoofdprobleem is om het aethyn vrij volledig te scheiden van het  $CO_2$ . Dit geschiedt op de volgende manier.

Het gas uit de gashouder wordt tegelijk met teruggevoerd gas door een compressor gecomprimeerd tot 10 atm en onder in een absorptig kolom geleid, waar het in tegenstroom met ontgast butyrolacton in aanraking komt. Het gas verlaat deze kolom aan de bovenzijde en wordt afgenomen door de methanolfabriek. Het butyrolacton wordt via een expansiekraan boven in een tweede kolom gebracht, terwijl de druk hierin 1 atm. bedraagt. Onder in deze kolom wordt zuiver  $C_2H_2$  geblazen, waardoor de  $CO_2$  uit de oplossing verwijderd wordt. Het gas boven uit deze tweede kolom, dat volgens de gegevens voor 40% uit  $C_2H_2$  bestaat, wordt teruggevoerd naar de zuigzijde van de compressor. Het butyrolacton uit deze tweede kolom bevat nu uitsluitend  $C_2H_2$  en wordt dan van een pomp in een kolom geleid na eerst nog een warmteuitwisselaar en een stoomverwarmer gepasseerd te hebben, zodat de temperatuur van de vloeistof in deze kolom 70 à 80° C. bedraagt. De druk in deze kolom bedraagt 1 atm. Het butyrolacton verliest hier een gedeelte van het  $C_2H_2$ . De vloeistof wordt verder nog ontgast in twee achter elkaar geplaatste torens, waarin een vacuum wordt gehouden van 0,5 atm. resp. 0,1 atm. De ontstane gassen worden gecomprimeerd tot 1 atm. en bestaan voor 99 % uit  $C_2H_2$ . Het butyrolacton uit de laatste kolom wordt via de warmteuitwisselaar boven in de eerste absorptiekolom gepompt. Een gedeelte van het  $C_2H_2$  wordt naar een gashouder gepompt, terwijl een ander gedeelte gebruikt wordt om het  $CO_2$  uit de absorptievloeistof van de tweede grote kolom te verwijderen.

#### Technische gegevens.

Uitgegaan werd van 8000  $NM^3 CH_4$  per uur. Totaal werden er 10 branders genomen, die ieder per uur 800  $NM^3 CH_4$  te verwerken krijgen.

De volgende reactie's vinden plaats:



De tussen haakjes geplaatste vergelijkingen geven de nevenreactie's aan, die in meer of mindere mate plaats vinden. Theoretisch kan men berekenen wat de samenstelling van het begingasmengsel moet zijn. Daar er echter door het gebruik van hoge temperaturen veel uitstraling plaats vindt en nevenreactie's optreden zal de berekende hoeveelheden niet overeenstemmen met de praktische.



Men neemt meestal voor een hoeveelheid van 800 NM<sup>3</sup>CH<sub>4</sub> per uur per brander 450 NM<sup>3</sup>O<sub>2</sub>/uur.

De totale benodigde hoeveelheid zuivere O<sub>2</sub> is dus 4500 NM<sup>3</sup>/uur. De hoeveelheid droog gas na de verbranding en kalking is ook niet te berekenen en wordt opgegeven als 1525 NM<sup>3</sup>. Het gas bevat 8-9% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Per brander ontstaat dus 130 NM<sup>3</sup>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> uit 800 NM<sup>3</sup>CH<sub>4</sub>. Het rendement is dus:  $\frac{260}{800} \times 100\% = 32,5\%$ .

Totaal ontstaat er 1300 NM<sup>3</sup>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in 15250NM<sup>3</sup> droog gas.

Voor het afschrikken is per brander nodig:

bovenste sproeiers: 1 M<sup>3</sup>/h

onderste " : 5 M<sup>3</sup>/h.

Totaal is dus nodig 60 M<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O/uur.

De bovenste sproeiers zijn fijnsproeiers, de onderste grof.

De gasvoorverwarmers hebben de volgende gegevens:

O<sub>2</sub> : lengte van de buizen is 4 M.

diameter " " " " 13 mm.

Aantal: 150

Materiaal: Sicromal 8 ( 1.5% Si, 6.0% Cr, 0.8% Al).

CH<sub>4</sub> : lengte van de buizen is 6 M.

diameter " " " " 13 mm.

Aantal: 250.

Materiaal: Sicromal 8.

Bij iedere brander behoort één stel gasvoorverwarmers.

Hoogte brander : 2,86 M.

Diameter brander: 0,70 M.

De cokesfilter heeft als gegevens:

Totaal nodig 10 filters.

Cokes diameter : 2-8 mm.

Hoogte cokes bed: 5 Meter

diameter filter : 3 Meter

hoogte filter : 9 Meter

Materiaal : staal.

Compressor: Goede koeling noodzakelijk. Drukleidingen zijn opgevuld met dunne buisjes.

Butyrolactonwasser:

2 stel apparaten.

Voeding per wasser: 7625 NM<sup>3</sup> gas, druk 10 ato.

Grootte van de twee eerste torens:

hoogte : 10 Meter

diameter : 1,75 Meter.

Grootte van de drie laatste torens:

hoogte: 6 Meter

diameter: 1 Meter.

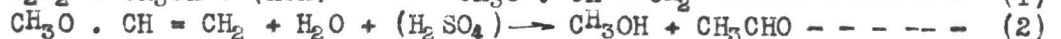
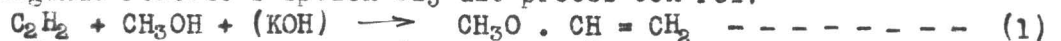
Vulling der torens: Raschig ringen.

Rendement is 94%, dus totaal ontstaat er  $\frac{94}{100} \times 1300 = 1220$  NM<sup>3</sup>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/uur.

II. Bereiding van acetaldehyde uit aethyn.

Het schema van de bereiding van acetaldehyde uit aethyn via het vinylmethylaether werd bewerkt met behulp van de gegevens uit 13-19).

De volgende reactie's spelen bij dit proces een rol:



De eerste reactie wordt uitgevoerd in een toren, die geheel gevuld is met vloeistof. Deze vloeistof bestaat uit een 20% KOH oplossing in

*9/1/30*

CH<sub>3</sub>OH. De temperatuur van de bodemvloeistof wordt op 160° C. gehouden en de druk op 16 atm. (Andere gegevens spreken over 22 atm.) Onderin deze toren wordt continue een 2% KOH oplossing in CH<sub>3</sub>OH gepompt, terwijl hier ook het aethyn gemengd met N<sub>2</sub> naar binnen gepompt wordt door de compressor. De compressor moet van speciale constructie zijn, aangezien het gevaarlijk is het aethyn te comprimeren. Goede koeling van zuigers en gecomprimeerd gas is dus noodzakelijk. Leidingen, waarin druk heerst worden opgevuld met dunne buisjes, zodat goede warmte-afvoer mogelijk is. Ook bevindt zich in het laatst genoemde gas CH<sub>3</sub>OH in dampvorm, terwijl de temperatuur van het totale mengsel 120° C. bedraagt. De methanol wordt hiertoe tezamen met C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> gas door een pijpenverwamer d.m.v. stoom verdampt. Via een vloeistofslot komt het gasmengsel onder in de kolom. Het methanol dient om de reactie van C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> met vast KOH, wat zich vaak afzet aan de binnenkant van de inleidbuis van de reactor, te matigen, aangezien de warmteontwikkeling, veroorzaakt door de reactie, tot gevolg kan hebben, dat de buis daar terplaatse smelt. N<sub>2</sub> dient als verdunningsmiddel voor het aethyn en als gas, dat het ontstane vinylmethylaether uit de vloeistof verdrift. Boven op de reactor is een dephlegmator geplaatst, waardoor de door het gas meegevoerde CH<sub>3</sub>OH van methylvinylaether gescheiden wordt. De methanol stroomt terug in de reactor en het uit de reactor komende gas wordt in een door water gekoelde condensor afgekoeld. Het condensaat wordt opgevangen in een condensaatvanger en continue naar de eerste ontgassingstoren geleid om bevrijd te worden van aethyn. Het resterende gas wordt verenigd met het gas komende uit de eerste ontgassingstoren. Continue wordt uit de vinylmethylaether kolom bodemproduct afgetapt. Dit bodemproduct bevat polymerisatieproducten en CH<sub>3</sub>OH. De methanol wordt hiervan afgescheiden en weer gebruikt in het proces.

Onder in deze ontgassingstoren is een stoomspiraal aangebracht om de vloeistof te verwarmen tot 100-120° C. (bodemtemperatuur). Boven in deze kolom is een dephlegmator aangebracht, waardoor methylvinylaether tegengehouden wordt. Het resterende gas tezamen met het resterende gas van de reactor wordt weer afgekoeld in een waterkoeler. Het gevormde condensaat wordt geheel teruggevoerd naar de ontgassingstoren en het overblijvende gas via een reduceerventiel naar de zuigzijde van de 3<sup>e</sup> trap van de compressor geleid. De druk in de ontgassingstoren is 16 atm. Via een reduceerventiel komt het bodemproduct van deze ontgassingskolom in een tweede ontgassingstoren. Door een stoomspiraal onder in de kolom wordt de temperatuur op 70-75° C. gehouden (bodemtemperatuur). De druk in deze kolom is 6 atm. Boven de kolom bevindt zich weer een dephlegmator. Het hieruit ontwijkende gas wordt gekoeld door een condensor. Het condensaat wordt opgevangen in een condensaatvanger en geheel teruggevoerd naar de kolom. Het resterende gas wordt teruggevoerd via een reduceerventiel naar de zuigzijde van de eerste trap van de compressor. Het bodemproduct van de kolom komt via een driewegkraan in één van de beide ontvangers, waarin een stikstofdruk van 3 atm. heerst. Het bodemproduct bestaande voor 85% uit methylvinylaether en voor 15% uit methanol komt nu via een rotameter in een verzepingskolom. Aan de onderzijde van de kolom is een stoomspiraal, die een temperatuur in de kolom op 80-100° C. houdt. De druk in de reactor is 2,5 atm. Onder in de kolom wordt continue water geleid, terwijl door discontinue toevoeging van weinig verdund zwavelzuur de zuurhoeveelheid in de kolom zodanig wordt geregeld, dat hij 0,25% bedraagt. Een mengsel van water-, methanol- en aceetaldehydedamp ontwijkt uit deze kolom en wordt in een kolom geleid, waar resten methylvinylaether nog verzeept kunnen worden en tevens aceetaldehyde gescheiden wordt van methanol en water. De druk in deze kolom is 2,5 atm. Onder in de kolom is weer een stoomspiraal bevestigd. Verder wordt in de kolom een weinig aangezuurd water toegevoerd. Boven de kolom is een dephlegmator aangebracht, zodat water en CH<sub>3</sub>OH tegengehouden worden. Aceetaldehyde komt boven uit de kolom en wordt gecondenseerd en het condensaat opgeslagen in een tank, die gekoeld wordt met een koude pekelplossing. Het bodemproduct wordt via een koeler continue in een neutralisatie tank gebracht. In deze tank bevindt zich een roerwerk.

Ter neutralisatie van het zwavelzuur wordt loog toegevoegd. De vloeistof uit deze tank wordt continue in een rectificatiekolom gebracht, waarin een methanol-waterscheiding plaats vindt. Het bodemproduct wordt weggevoerd. Boven op de kolom is een dephlegmator aangebracht. Het hieruit komende gas wordt afgekoeld en het ontstane condensaat, dat uit methanol bestaat opgeslagen in een tank.

Door middel van een vloeistofpomp wordt de methanol geleid naar de oplostank voor KOH en naar de gasvoorverwarmer van de vinylmethylaetherkolom. Door het verlies van  $\text{CH}_3\text{OH}$  gedurende het proces is aanvulling nodig, die verkregen wordt uit de methanolfabriek.

Technische gegevens.

De voeding van  $\text{C}_2\text{H}_2$  voor vinylmethylaether bereiding bedraagt  $1220 \text{ NM}^3/\text{hr}$   
Het totale rendement ( $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO}$ ) bedraagt 96 %.  
 $1220 \text{ NM}^3 \text{ C}_2\text{H}_2 = \frac{1220}{22,414} \text{ kg mol C}_2\text{H}_2 = 54,43 \text{ kg mol C}_2\text{H}_2$ .

De opbrengst aan acetaldehyd is dus:

$$0,96 \cdot 54,43 \cdot 44 = \underline{\underline{2300 \text{ kg CH}_3\text{CHO/uur.}}$$

Het rendement van  $\text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CHOCH}_3$  bedraagt 97%.

De opbrengst aan vinylmethylaether is dus:

$$0,97 \cdot 54,43 \cdot 58 = \underline{\underline{3060 \text{ kg/uur.}}$$

a) Vinylmethylaether-kolom.

Hoogte: 15 M.

Diameter: 1,10 M.

Koelend oppervlak van de dephlegmator: 200  $\text{M}^2$ .

koelend oppervlak van de condensor : 250  $\text{M}^2$ .

$\text{C}_2\text{H}_2$  + circulerend gas: 303  $\text{M}^3/\text{uur}$  bij  $20^\circ \text{C}$ . en 16 atm.

Hoeveelheid methanol in gasmengsel: 13  $\text{M}^3/\text{uur}$  bij  $20^\circ \text{C}$ . en 16 atm. = 0,51 ton/uur.

Aftap bodemproduct: 400 kg./uur.

Druk: 16 atm.

Temp. bodem:  $160^\circ \text{C}$ .

Temp. gas uit dephlegmator:  $120^\circ \text{C}$ .

b) Eerste ontgassings kolom.

Hoogte: 10 M.

Diameter: 1,10 M.

Vulling: Raschig ringen (25 mm.).

Koelend oppervlak van de dephlegmator: 140  $\text{M}^2$ .

Koelend oppervlak van de condensor : 140  $\text{M}^2$ .

Temp. bodem:  $100-120^\circ \text{C}$ .

Druk: 16 atm.

c) Tweede ontgassingskolom.

Hoogte: 15 M.

Diameter: 1,30 M.

Vulling: Raschig ringen (25 mm.)

Koelend oppervlak van de dephlegmator: 175  $\text{M}^2$ .

Koelend oppervlak van de condensor: 140  $\text{M}^2$ .

Temp. bodem:  $75-80^\circ \text{C}$ .

Druk: 6 atm.

d) Verzeningskolom.

Hoogte: 10 M.

Diameter: 1,38 M.

Er ontstaat 2,30 ton  $\text{CH}_2\text{CHO/uur}$  en 2,07 ton  $\text{CH}_3\text{OH/uur}$ .

e) Aldehyd-Methanol scheidingskolom.

Hoogte: 15 M.

Diameter: 1,43 M.

Koelend oppervlak van de dephlegmator: 280 M<sup>2</sup>.

Koelend oppervlak van de condensor : 100 M<sup>2</sup>.

Te scheiden: 2,30 ton CH<sub>3</sub>CHO/uur van 2,07 ton CH<sub>3</sub>OH en 2,80 ton H<sub>2</sub>O.

Druk: 3 atm.

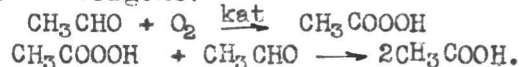
f) Rectificatiekolom voor CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O.

Zie berekening.

Scheiding van 2,07 ton CH<sub>3</sub>OH en 2,80 ton H<sub>2</sub>O per uur.

III. Bereiding van azijnzuur uit acetaldehyde.

Het schema van de bereiding van azijnzuur uit acetaldehyde werd bewerkt met behulp van de gegevens uit 34-39). In principe vindt deze bereiding plaats door het acetaldehyde te oxyderen met zuurstof door gebruikmaking van katalysatoren. De reactie vindt waarschijnlijk plaats via per azijnzuur<sup>40)</sup> volgens:



Als katalysatoren kunnen dienen mangaan, cerium, cobalt en koperacetaat. Het meest wordt mangaanacetaat gebruikt. Het acetaldehyde wordt door zuurstof geoxydeerd in een oxydatie toren. In de vloeistof is Mn acetaat gesuspendeerd. Bij de reactie ontstaat warmte, die goed afgevoerd dient te worden, aangezien de reactie dan te heftig verloopt. Naast de reactor is een koeler geplaatst. De circulatie van de vloeistof vindt plaats door het opstijgende gas in de reactor.

*Ander*

De temperatuur van de vloeistof in de reactor wordt op 50-60° C. gesteld door de vloeistof van de koeler te verwarmen met stoom of af te koelen met water. De reactietoren bestaat uit drie gedeelten. In het onderste gedeelte wordt zuivere zuurstof door middel van een verdeelplaat (porieuze steen) in de reactor geleid. Het middelste gedeelte bevat een overloop en een aansluiting naar de koeler. Dit gedeelte is nauwer dan het onderste deel van de reactor. Boven op de reactor staat een kleine scrubber gevuld met Raschig ringen. Hierin worden de door het gas mee-geleerde acetaldehyde en azijnzuur tegengehouden. Ook vindt hier een wassing plaats door azijnzuur met katalysator (zie hieronder). Door middel van de overloop van de reactor komt de vloeistof uit de reactor in de rectificatiekolom, waaruit technisch azijnzuur verkregen wordt. De invoer geschiedt midden in de kolom. Uit de dephlegmator, die boven op deze kolom geplaatst is komt een gas, dat bestaat uit azijnzuur, acetaldehyde en methylacetaat. Deze damp wordt in een kleine kolom geleid, waar azijnzuur als bodemproduct wordt afgescheiden. Dit wordt weer teruggevoerd naar het midden van de rectificatiekolom. De damp uit de kleine kolom wordt gekoeld door een Liebigkoeler. Het condensaat gaat als reflux weer naar de kolom toe, terwijl het overblijvende gas naar een tweede kleine kolom gaat, waarin de scheiding van methylacetaat en acetaldehyde plaats vindt. Het methylacetaat wordt als bodemproduct verkregen en het wordt afgevoerd naar een opslagtank. De damp uit deze kolom gaat naar een Liebigkoeler. Het condensaat wordt als reflux voor de kolom gebruikt. De resterende damp wordt in de reactor geleid. Het bodemproduct van de azijnzuur-rectificatie-kolom komt in een tank terecht. Hierin wordt de azijnzuur verhit d.m.v. een stoomcirculatie verwarming. De damp uit deze ketel gaat voor een deel naar de kolom terug en voor een ander deel via een condensor naar de opslagtank voor technisch azijnzuur. Uit de verwarmingstank wordt verder nog katalysator suspensie naar de kolom boven op de reactor gepompt. Af en toe vindt ook katalysator verwijdering plaats.

*and?*

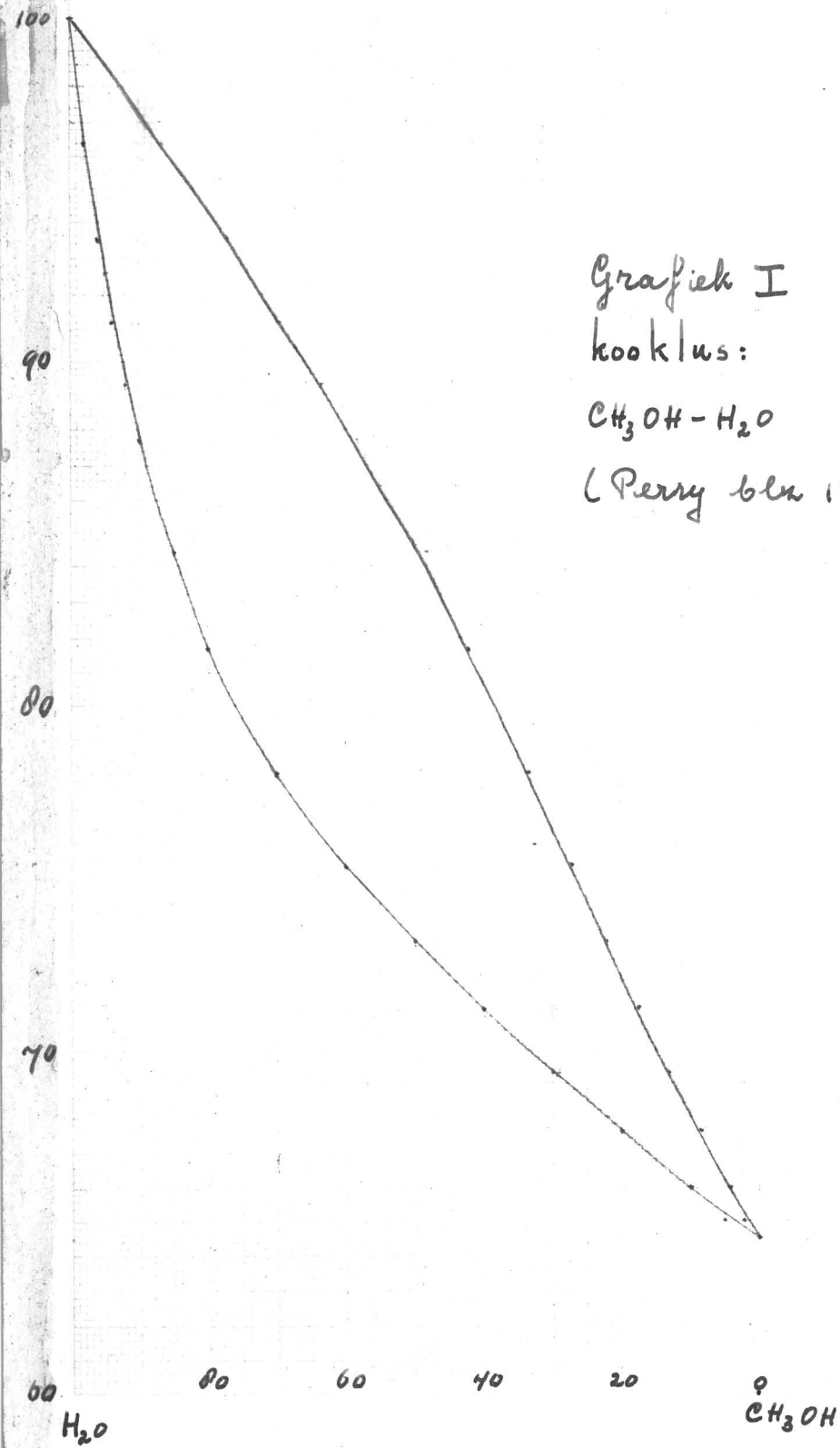
*?*

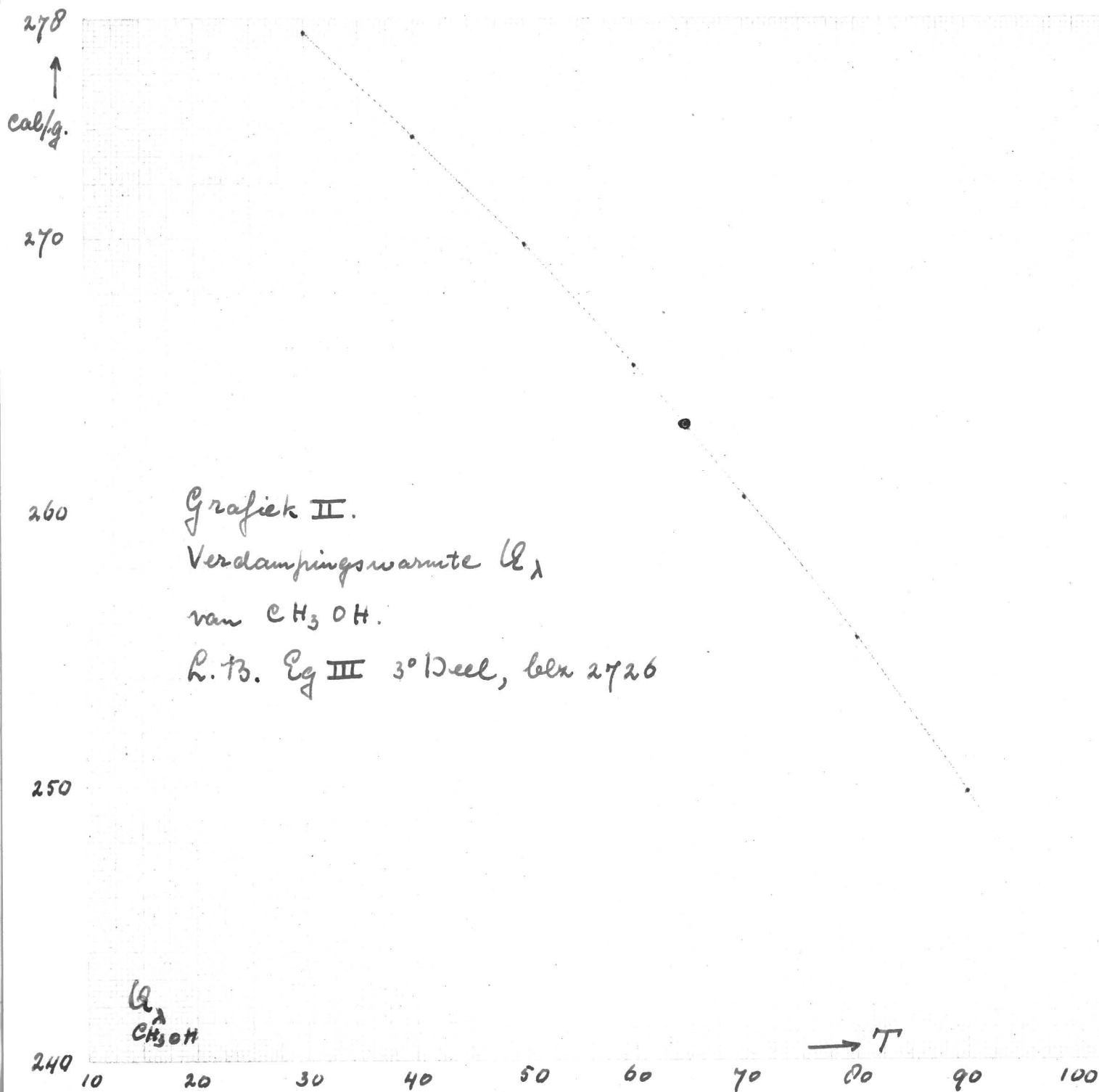
Gas, dat meegenomen wordt door de circulatie vloeistof van de reactor, wordt verzameld met het gas komende uit deze reactor en gewassen met koud azijnzuur. De vloeistof, onder in deze wasser opgevangen, wordt naar de rectificatie-kolom gebracht.

Technische gegevens.

Voeding reactor: 2300 kg CH<sub>3</sub>CHO uur.

Rendement: 96 %.





Literatuur.

- 1) Bios Final Report 713.
- 2) Fiat Final Report 855.
- 3) Bios Final Report 1050.
- 4) Bios Final Report 1049.
- 5) Cios XXVII - 83.
- 6) Cios XXII - 21.
- 7) Cios XXII - 20.
- 8) Cios XVIII - 1.
- 9) Cios XXIV - 19.
- 10) Fiat F.R. 857
- 11) D.R.P. 223.208, 229.855, 275.049.
- 12) D.R.P. 705.273.
- 13) Fiat F.R. 1080.
- 14) Bios F.R. 742.
- 15) Bios F.R. 751.
- 16) Bios F.R. 370.
- 17) Bios F.R. 1292.
- 18) Bios F.R. 1049.
- 19) Chem. Abstracts 41, 393 (1947).
- 20) B.P. 537.480.  
M.S.P. 2.201.228.
- 21) Bios F.R. 1045.
- 22) Cios XXVII - 83.
- 23) Cios XXVII - 92.
- 24) Bios F.R. 747.
- 25) Cios XXVI - 51.
- 26) Cios XXII - 1.
- 27) Fiat F.R. 1079.
- 28) Bios F.R. 1048.
- 29) Bios F.R. 1038.
- 30) Bios F.R. 877.
- 31) Fiat F.R. 988.
- 32) Fiat F.R. 1085.
- 33) U.S.P. 2.420.415.
- 34) Fiat F.R. 857.
- 35) Bios F.R. 1052.
- 36) Bios F.R. 713.
- 37) Bios F.R. 1050.
- 38) Cios XXVII - 83.
- 39) R.E. Kirk. Encyclopedia of Chem. Techn.
- 40) P. Karrer. Org. Chem.

Berekening van de rectificieerkolom CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O.

Voor de berekening van het aantal schotels werd toegepast de methode van Ponchon-Savarit behandeld in <sup>1)</sup>.  
 Hierbij worden in het enthalpie-samenstelling diagram de volgende formule's voor de gastak resp. vloeistoftak gegeven:

$$W_g = (1-x_g)[W_A + r_g(t_g-t_a)] + x_g[W_c + r_g(t_g-t_c)] \text{ ----- (1)}$$

$$W_l = (1-x_l)[W_b + r_l(t_l-t_b)] + x_l[W_d + r_l(t_l-t_d)] + q \text{ ----- (2)}$$

Hierin is:

- W<sub>A</sub> = enthalpie van zuivere methanoldamp.
- W<sub>C</sub> = " " " " waterdamp.
- r<sub>g</sub> = s.w. van zuivere methanoldamp bij const. druk.
- r<sub>g</sub> = s.w. " " " " waterdamp bij const. druk.
- t<sub>a</sub> = k.p.t. van CH<sub>3</sub>OH.
- t<sub>c</sub> = k.p.t. van H<sub>2</sub>O.
- t<sub>g</sub> = temperatuur van de verzadigde damp bij de samenstelling x<sub>g</sub>.
- (1-x<sub>g</sub>) = aantal g. mol. CH<sub>3</sub>OH op 1 g. mol. damp totaal.
- x<sub>g</sub> = " " " " H<sub>2</sub>O " " " " " " " " " "

- W<sub>b</sub> = enthalpie van zuivere methanolvloeistof (0 genomen).
- W<sub>d</sub> = " " " " H<sub>2</sub>O (0 genomen).
- r<sub>l</sub> = s.w. van zuivere CH<sub>3</sub>OH
- r<sub>l</sub> = s.w. van zuiver H<sub>2</sub>O
- t<sub>b</sub> = k.p.t. van zuiver CH<sub>3</sub>OH
- t<sub>d</sub> = " " " " H<sub>2</sub>O
- t<sub>l</sub> = temperatuur van de vloeistof
- (1-x<sub>l</sub>) = aantal g. mol. CH<sub>3</sub>OH op 1 g. mol vloeistof totaal
- x<sub>l</sub> = " " " " H<sub>2</sub>O " " " " " " " " " "
- q = mengwarmte bij het kookpunt van het mengsel.

Gegevens in te vullen in de formule's (1) en (2):

kooklus: CH<sub>3</sub>OH-H<sub>2</sub>O (2) pag. 1365) : zie grafiek I.

Temp.	Mol % CH <sub>3</sub> OH in vloeistof damp.	
100,0	0,0	0,0
96,4	2,0	13,4
93,5	4,0	23,0
91,2	6,0	30,4
89,3	8,0	36,5
87,7	10,0	41,8
84,4	15,0	51,7
81,7	20,0	57,9
78,0	30,0	66,5
75,3	40,0	72,9
73,1	50,0	77,9
71,2	60,0	82,5
69,3	70,0	87,0
67,6	80,0	91,5
66,0	90,0	95,8
65,0	95,0	97,9
64,5	100,0	100,0

In de W-x figuur werden deze L-G evenwichten ook uitgezet en wel door de G-tak recht te nemen en bij iedere x<sub>g</sub> waarde de x<sub>l</sub> waarde te bepalen. Door alle x<sub>l</sub> punten wordt dan de L-tak getekend. Het nut hiervan blijkt bij de constructie



van het aantal schotels.

CH<sub>3</sub>OH.

k.p.t. = 64,5° C = t<sub>a</sub> = t<sub>b</sub>.

Verdampingswarmte bij het k.p.t. werd gevonden door extra-polatie van de gegevens uit 3) pag. 2726 (Grafiek II) gevende 263,2 cal/g of 8422 cal/mol = W<sub>A</sub>.

c<sub>g</sub> = 0,390 cal/g = 12,48 cal/mol (4) pag. 1794)

c<sub>l</sub> = 0,69 cal/g = 22,1 cal/mol (4) pag 1786).

H<sub>2</sub>O.

k.p.t. = 100,0° C = t<sub>c</sub> = t<sub>d</sub>.

Verdampingswarmte bij 100,0° C. = 539,1 cal/g = 9704 cal/mol = W<sub>C</sub>  
(3) Eg III 3<sup>e</sup> deel pag. 2707).

c<sub>g</sub> = 0,482 cal/g = 8,68 cal/mol (4) pag. 1795)

c<sub>l</sub> = 1,00 cal/g = 18,0 cal/mol (4) pag. 1765).

Moleculaire mengwarmte q.

De mengwarmten van mengsels bestaande uit CH<sub>3</sub>OH en H<sub>2</sub>O waren slechts bekend bij 0, 19,69 en 42,37° C. (5) Deel II pag. 1565). Hieruit blijkt dat deze mengwarmten temperatuur sterk afhankelijk zijn. Bij de berekening van de rectificatiekolom moet men de mengwarmten bij de kookpunten der mengsels weten. Deze waarden zouden dus door extrapolatie gevonden kunnen worden. Voor verschillende mengsels werden de mengwarmten door extrapolatie bepaald. Het bleek echter, dat de fouten hier gemaakt zeer aanzienlijk waren en werd dan ook afgezien van het gebruik van deze grootheid.

De gevonden waarden invullende in formule (1) geeft:

$$W_g = (1-x_g) [8422 + 12,48(t_g - 64,5)] + x_g [9704 + 8,68(t_g - 100)] \quad \text{--- (1')}$$

en in formule (2):

$$W_l = (1-x_l) [0 + 22,1(t_l - 64,5)] + x_l [0 + 18(t_l - 100)] \quad \text{--- (2')}$$

In het W-x diagram werden de volgende waarden uitgezet, berekend volgend de formule's (1') en (2'):

Gastak:

1-x <sub>g</sub>	t <sub>g</sub>	x <sub>g</sub>	W <sub>g</sub>
0,05	98,6	0,95	9604
0,10	97,3	0,90	9596
0,20	94,3	0,80	9482
0,30	91,4	0,70	9367
0,40	88,0	0,60	9246
0,50	84,6	0,50	9116
0,60	80,7	0,40	8988
0,70	76,4	0,30	8849
0,80	72,1	0,20	8706
0,90	68,1	0,10	8562
0,95	66,2	0,05	8492

Vloeistoftak:

Vloeistoftak:

$1-x_1$	$t_1$	$x_1$	$W_1$
0,05	92,6	0,95	- 96,5
0,10	87,7	0,90	-147,7
0,20	81,7	0,80	-187,0
0,30	78,0	0,70	- 187,5
0,40	75,3	0,60	-170,0
0,50	73,1	0,50	-147,0
0,60	71,2	0,40	-119,2
0,70	69,3	0,30	- 94,8
0,80	67,6	0,20	- 62,1
0,90	66,0	0,10	- 30,4
0,95	65,0	0,05	- 21,0

Berekening punt F:

Als temperatuur van de voeding werd  $40^\circ$  C. aangenomen, terwijl de rectificatie kolom 2,80 ton  $H_2O$  en 2,07 ton  $CH_3OH$  per uur te verwerken krijgt.

Op 1 gew. deel  $CH_3OH$   $\frac{2,80}{2,07} = 1,352$  gew. deel  $H_2O$  of op  $\frac{1}{32}$  g.mol.  $CH_3OH$   $\frac{1,352}{18}$  g. mol.  $H_2O$ .

$$\text{Dus mol \% } H_2O = \frac{\frac{1,352}{18}}{\frac{1}{32} + \frac{1,352}{18}} = \frac{1,352 \cdot 32}{18 + 32 \cdot 1,352} = \frac{70,6}{18 + 43,264} = \frac{70,6}{61,264} \text{ mol \% } H_2O.$$

Het kookpunt van een mengsel van deze samenstelling is  $78,1^\circ$  C.  
s.w.-mengsel =  $0,294 \cdot 22,1 + 0,706 \cdot 18 = 19,2$  cal/mol.

Om 1 g. mol. mengsel van  $40^\circ$  op te warmen tot  $78,1^\circ$  C. is nodig:  
 $19,2 \cdot 38,1 = 732$  cal.

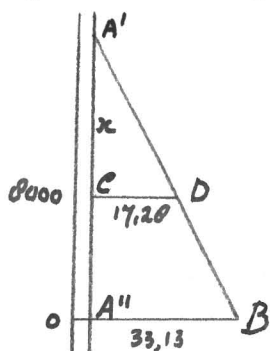
Bij de samenstelling van F ligt de vloeistoflijn van het W-x diagram 185 cal. onder het nul-niveau. Het punt F ligt dus 917 cal. onder het nul-niveau.

Verder werd aangenomen, dat boven uit de rectificatiekolom  $CH_3OH$  komt, dat 0,3 gew.% = 0,534 mol %  $H_2O$  bevat, terwijl als bodemproduct  $H_2O$  wordt verkregen, dat 1 gew. % = 0,565 mol. %  $CH_3OH$  bevat.

De constructie van de minimale reflux.

Bij minimale reflux valt de werklijn door F samen met één nodenlijn van de coëxisterende fasen van het W-x diagram. Het komt bij deze constructie er op neer om een nodenlijn te vinden, waarvan het verlengde door F gaat. Dit werd als volgt gedaan. Bij een punt op de L-tak, met dezelfde samenstelling als die van F, werd de hiermee coëxisterende dampphase bepaald. De nodenlijn werd getrokken en hierna een lijn door F evenwijdig hieraan. De laatst getrokken lijn is nog niet precies de gewenste nodenlijn, al zal dit niet veel verschillen. Door aanbrengen van kleine correctie's werd tenslotte "de nodenlijn door F" getekend.

Nu moet het snijpunt van deze nodenlijn met de lijn, evenwijdig aan de W-as (links) op een afstand van 2,7 mm. hiervan verwijderd, bepaald worden. Dit blijkt uit de volgende figuur:



Op 800 mm. verticaal van het 0-niveau verwijderd werd een horizontale lijn getrokken. De horizontale afstanden van B en D (zie nevenstaande hulpfiguur) tot de lijn evenwijdig aan de W-as op afstand van 2,7 mm. hiervan verwijderd werden bepaald.

Hieruit volgt:

$$\frac{33,13}{x + 8000} = \frac{17,28}{x} \text{ of}$$

$$x = 8721.$$

Het snijpunt A' ligt dus  
 $(872 + 800) = 1672$  mm. boven het nul-niveau.

De minimale reflux is dus

$$\frac{1672 + 1 - 843}{843} = \underline{\underline{0,983}}$$

als 8430 cal het verschil in enthalpie waarde is tussen damp en vloeistof bij de samenstelling 0,534 mol % H<sub>2</sub>O.

In de alcohol-industrie wordt als meest economische reflux-verhouding genomen: 1,6 maal de minimale reflux verhouding (6) pag. 76)

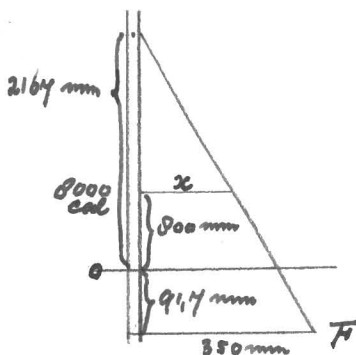
De werkelijke reflux-verhouding is dus:

$$0,983 \times 1,6 = \underline{\underline{1,57}} = \frac{AA'' - 843}{843}$$

Het punt A ligt dan 2167 mm. boven het nul-niveau. Nu moet de werkelijke werklijn door F en A getrokken worden. Weer werd gebruik gemaakt van een hulpmiddel.

Op 800 mm. boven het nul-niveau werd een lijn evenwijdig aan dit niveau getrokken.

Uit het nevenstaande figuurtje blijkt, dat:

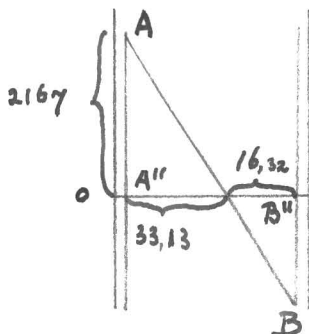


$$\frac{x}{350} = \frac{2167 - 800}{2167 + 91,7}$$

Hieruit volgt dat  $x = 212$  mm.

De werklijn door F gaat dus door het punt  $(212 + 3) = 215$  mm. van de linkse W-as verwijderd op een hoogte van 800 mm. boven het nul-niveau. De lijn werd getrokken.

Hierna volgt de berekening van de ligging van B met behulp van een hulpfiguur.



$$B''B = \frac{2167 \cdot 16,32}{33,13}$$

$$= 1068 \text{ mm. onder het nul-niveau.}$$

Vervolgens kan overgegaan worden tot het tekenen van het benodigde aantal theoretische schotels van de rectificatiekolom.

Daar de punten A en B niet op de grafiek staan, werd gebruik gemaakt van gelijkvormige vloeistoflijnen.

Het nut hiervan blijkt hieronder. De werklijn verdeelt de vloeistoflijn in tweeën. Het linkse gedeelte werd tot de helft verkleind en het rechtse gedeelte  $\frac{3}{2}$  vergroot. Op de volgende manier werd het aantal schotels bepaald. Bij het punt  $G_1$  (samenstelling van de damp komende uit de dephlegmator) wordt de hiermee coëxisterende fase  $L_1$  bepaald (vloeistof uit dephlegmator op 1ste schotel). Het gevonden punt  $L_1$  wordt  $\frac{1}{2}$  verkleind weergegeven op de linkse gelijkvormige vloeistoftak. De beide gelijkvormige punten worden met elkaar verbonden. De verkregen lijn wordt verlengd en geeft op de G-tak het snijpunt  $G_2$ . Hierna werd weer  $L_2$  bepaald, enz. Uit de figuur blijkt, dat de bij  $G_{12}$  coëxisterende fase  $L_{12}$  aan de andere zijde van de werklijn ligt. De lijn  $L_{12}-G_{12}$  wordt door de werklijn gesneden en is dus de 11de plaat van boven de theoretische voedingsplaat. Bij  $L_{12}$  werd het gelijkvormige punt opgezocht op de rechter gelijkvormige lijn en zodoende  $G_{13}$  bepaald. Vervolgens uit  $G_{13}$  weer  $L_{14}$ , enz.  $G_{16}$  geeft een coëxisterende fase  $L_{16}$ , die binnen de samenstelling ligt van het gewenste bodemproduct.  $L_{16}$  is dus het product wat verkregen kan worden,  $L_{15}$  stroomt in de kookfles. Men heeft dus theoretisch 14 schotels nodig, terwijl de voeding aan de 11de plaat wordt toegevoegd.

Door de kookspiraal moet per g. mol. voeding 10660 cal. geleverd worden (B ligt 1066 mm. onder het punt met de overeenkomstige samenstelling op de L-tak en 1 cm. komt overeen met 100 cal.).

Door de dephlegmator moet per g. mol. voeding 13240 cal. onttrokken worden (21670 - 8430).

1 g. mol. voeding bevat 0,706 g. mol. H<sub>2</sub>O en 0,294 g. mol. CH<sub>3</sub>OH. We stellen nu,

dat uit 1 g. mol. voeding  $x$  g. topproduct en  $y$  g. bodemproduct verkregen worden.  
 $x$  g topproduct bevat  $x \cdot 0,997$  g  $\text{CH}_3\text{OH}$  en  $x \cdot 0,003$  g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 $y$  g bodemproduct bevat  $y \cdot 0,01$  g  $\text{CH}_3\text{OH}$  en  $y \cdot 0,99$  g  $\text{H}_2\text{O}$ .  
 Hieruit volgt, dat:

$$\frac{0,997 x + 0,01 y}{32} = 0,294$$

$$\frac{0,003 x + 0,99 y}{18} = 0,706$$

$$\underline{x = 9,31 \text{ g}}$$

$$\underline{y = 12,81 \text{ g.}}$$

Per uur is de voeding: 2,07 ton  $\text{CH}_3\text{OH} = \frac{2070}{32}$  kg mol  $\text{CH}_3\text{OH}$

2,80 ton  $\text{H}_2\text{O} = \frac{2800}{18}$  kg mol  $\text{H}_2\text{O}$ .

Totaal dus 220,2 kg. mol.

9,31 g topproduct =  $(\frac{9,31 \cdot 0,997}{32} + \frac{9,31 \cdot 0,003}{18})$  g. mol. = 0,291 g. mol.

12,81 g. bodemproduct =  $(\frac{12,81 \cdot 0,01}{32} + \frac{12,81 \cdot 0,99}{18})$  g. mol = 0,70 g. mol.

Totaal ontstaat er dus:

220,2 . 0,291 kg. mol. topproduct en

220,2 . 0,709 kg. mol. bodemproduct.

De totale warmteafvoer door de dephlegmator is  $220,2 \cdot 0,291 \cdot 13240 = 848400$  k.cal / uur.

De totale warmteafvoer aan de kookfles is  $220,2 \cdot 0,709 \cdot 10660 = 1664000$  k.cal uur

Het sp.gew. van  $\text{CH}_3\text{OH}$ -damp is 1,52 g/L bij  $0^\circ$  en 76 cm (2) pag. 2381).

Bij  $65^\circ \text{C}$ . (PV = RT):  $\frac{273}{338} \cdot 1,52 = 1,228$  g/L = 1,228 kg/m<sup>3</sup>.

Totaal gaat er dus naar de dephlegmator:

$$2,57 \times \frac{2070}{1,228} = 4332 \text{ M}^3/\text{uur.}$$

Het sp.vol. van  $\text{H}_2\text{O}$  damp bij  $100^\circ \text{C}$ . = 1,671 M<sup>3</sup>/kg (4) pag. 1881). De damphoeveelheid uit de kookfles is  $\frac{1664000}{540} = 3081$  kg uur. Het volume hiervan is  $3081 \cdot 1,671 = 5184$  M<sup>3</sup> uur.

Volgens 2) mag de dampsnelheid  $u$  in een willekeurige doorsnede van de kolom niet groter zijn dan:

$$u = K_v \sqrt{\frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_2}}, \quad \text{waarin}$$

$K_v$  = constante

$\rho_1$  = s.g. vloeistof

$\rho_2$  = s.g. damp.

Neemt men een plaatafstand van 18 inch, terwijl het vloeistofslot 1 inch draagt, dan is volgens 2) pag. 1450:

$$K_v = 0,14.$$

Verder is voor water:

$s_1 = 59,83$  lb/cu ft (2) pag. 454)

$s_2 = 0,0373$  lb/cu ft (4) pag. 1881)

Hieruit volgt dat:

$$u = 0,14 \sqrt{\frac{59,83 - 0,04}{0,0373}} = 5,6 \text{ ft/sec.} = \underline{1,71 \text{ M/sec.}}$$

Beneden in de kolom moet het oppervlak van de doorsnede <sup>ten</sup>minstens

$$\frac{5148}{1,71 \cdot 3600} = \underline{0,836 \text{ M}^2}$$
 groot zijn.

De minimum diameter is hier dus:  $2 \sqrt{\frac{0,836}{3,14}} = \underline{1,04 \text{ M.}}$

*slot*

Voor CH<sub>3</sub>OH is:

$\rho_1 = 50 \text{ lb/cu ft}$  (2) pag. 454)

$\rho_2 = 1,228 \text{ kg/M}^3 = 0,0766 \text{ lb/cu ft.}$

Hieruit volgt, dat:

$u = 0,14 \sqrt{\frac{50}{0,0766}} = 3,6 \text{ ft/sec.} = \underline{1,10 \text{ M/sec.}}$

Boven in de kolom moet het oppervlak van de doorsnede minstens

$\frac{4332}{1,1 \cdot 3600} = \underline{1,09 \text{ M}^2}$  zijn.

De diameter boven in de kolom zou dus moeten zijn:

$2 \sqrt{\frac{1,09}{3,14}} = \underline{1,18 \text{ M.}}$

Aangezien de berekende diameters niet veel in grootte verschillen werd als diameter der gehele kolom 1,20 M genomen.

Voor de rectificatie van CH<sub>3</sub>OH - H<sub>2</sub>O werd een plate-efficiency genomen van 0,6.

Modig is dus  $\frac{14}{0,6} = \underline{\underline{23 \text{ schotels.}}}$

Als plaat afstand werd 18 inch genomen. De hoogte van de kolom wordt dus:

$24 \times 18 \times 2,54 = \underline{\underline{11 \text{ M}}}$  (zonder dephlegmator en kookfles).

De invoer van de voeding vindt plaats op de  $\frac{11}{0,6} = \underline{\underline{18^{\text{de}}}}$  schotel van boven.

Literatuur betreffende de berekening van de rectificatiekolom voor CH<sub>3</sub>OH - H<sub>2</sub>O.

- 1) G.A.M. Dienen en G. Meyer. Chem. Weekblad 44, 57(1948).
- 2) Perry, Chem. Eng. Handbook 1941 (2<sup>nd</sup> Ed, 9<sup>th</sup> Impression).
- 3) Landolt-Börnstein. Eg. III<sup>c</sup>.
- 4) Handbook of Chem. and Phys. 30<sup>th</sup> Ed. 1948.
- 5) Landolt-Börnstein II.
- 6) Kirschbaum, Dest. und Rect. Technik (1940).

11  
92