

D e F a b r i c a g e v a n P o l y v i n y l a c e t a a t .

A l g e m e n e I n l e i d i n g .

a. De bereiding van het monomeer.

De eerste publicaties betreffende de bereiding van vinylacetaat zijn afkomstig van F. Klatte en dateren van 1912. Klatte bereidde vinylacetaat door acetyleen te leiden door azijnzuur bij temperaturen, variërend van 60 tot 100°C. Als katalysator werden kwikzouten gebruikt.

Sindsdien zijn vele patenten betreffende de fabricage van dit monomeer verschenen. Een principieel nieuw proces is echter nooit voorgesteld. Alleen de uitvoeringsvorm en de katalysator zijn gewijzigd.

Ook nu nog wordt het vinylacetaat bereid door directe reactie tussen acetyleen en azijnzuur. De voornaamste verschillen bestaan hierin, dat men tegenwoordig veelal in de dampfase werkt, in plaats van in de vloeibare fase en dat men in plaats van kwikzouten zink- of (en) cadmiumzouten gebruikt.

Een hinderlijke nevenreactie, die vooral in de vloeibare fase een rol speelt, is de vorming van aethylideendiacaat. Door te werken bij lage temperaturen en het gevormde vinylacetaat onmiddellijk continu uit het reactiemengsel te verwijderen, kon men deze nevenreactie zoveel mogelijk beperken. Door gebruik van actievare katalysatoren gelukte het zelfs te werken beneden 50°C.

Het proces in de dampfase is gunstiger, omdat veel minder nevenproduct gevormd wordt (vooral door kortere reactietijd, i.c. contacttijd met de katalysator), terwijl ook de opbrengsten aanmerkelijk hoger zijn. Men werkt hierbij met een grote overmaat acetyleen en bij temperaturen, variërend van 170 tot 220°C, afhankelijk van de "ouderdom" van de katalysator.

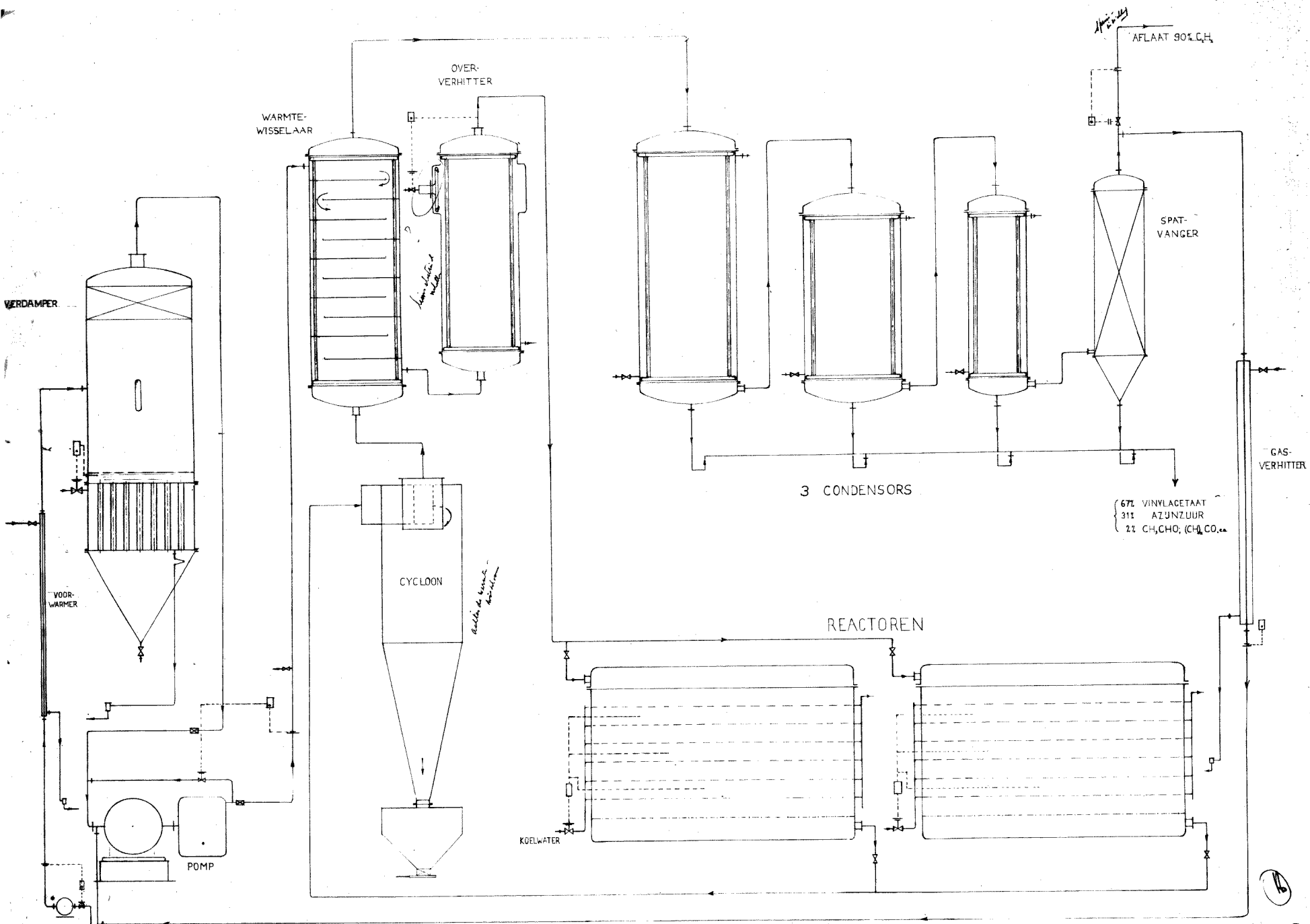
Niettegenstaande het feit, dat reeds tussen 1925 en 1930 resultaten betreffende het proces in de dampfase bekend werden, hebben vele fabrieken nog lang aan het oude proces vastgehouden.

b. De polymerisatie.

De polymerisatie wordt, afhankelijk van het product dat men wenst te verkrijgen, zowel in bulk, in oplossing, als in emulsie uitgevoerd. De laatste methode vindt de meeste toepassing.

De processen werden oorspronkelijk uitsluitend "in batch" uitgevoerd. Tegenwoordig bestaat er echter een streven steeds meer over te gaan tot continue werkwijze. Zo zijn zelfs voor de emulsiepolymerisatie reeds continue processen ontwikkeld, hoewel totnutoe het discontinue proces nog de meeste toepassing vindt.

ladingsfase



1422

AZIJNZUUR ACETYLEEN

C. van de Flert
 Vinylacetaat
 Mei 1953

1422

Als katalysator voor de polymerisatie-reacties maakt men gebruik van peroxyden.

De eigenschappen van het polymere product zijn o.a. sterk afhankelijk van de bij de polymerisatie gebruikte soort en hoeveelheid katalysator, emulgator, "modifier" e.d. Het is dan ook niet te verwonderen, dat men in de handel een groot aantal soorten polyvinylacetaat aantreft.

Naast de polymerisatie van enkel vinylacetaat is de laatste jaren, vooral gedurende de oorlog, de co-polymerisatie van vinylacetaat en vinylchloride sterk ontwikkeld.

Belangrijke producenten van polyvinylacetaat zijn:

- I. G. Farben Industrie A. G. product: Mowilith
- Alexander Wacker Ges. ' ' : Vinnapas
- Shawinigan Resins Corp. ' ' : Gelva
- Carbide and Carbon Chem. Corp. ' ' : AYAC, AYAB, enz.
- Du Pont de Nemours and Co.
- I. C. I.

c. Toepassingen.

Het polyvinylacetaat wordt voor tal van doeleinden gebruikt. Dit geldt vooral voor de emulsies. Enkele der voornaamste toepassingen worden hier vermeld.

Het polyvinylacetaat wordt o.a. gebruikt als kleefstof, bij de fabricage van onsplinterbaar glas, voor inwendige bekleding van blikverpakkingen en in de lak- en verfindustrie.

De emulsies worden behalve als kleefstof in toenemende mate gebruikt als bindmiddel voor zeer uiteenlopende materialen. Voor deze toepassingen worden momenteel wel de grootste hoeveelheden verwerkt.

Zo worden de emulsies gebruikt om gemalen leder-vezels te binden tot een materiaal dat zeer geschikt is voor de fabricage van zoolleder en voor licht schoenwerk.

Ook hout-, stro- en papiervezels kunnen met polyvinylacetaat gebonden worden. Zo vindt het product ook steeds meer toepassing voor vloerbedekking, waar het als vervangingsmateriaal van rubber wordt gebruikt, o.a. in treinen.

Ook wordt het, gemengd met cement, veel als vloerbedekking toegepast, o.a. op schepen.

In klein e hoeveelheden toegevoegd aan de papierbrij in de hollander, geeft het aan papier een grote sterkte.

Als laatste toepassing kan nog genoemd worden de verwerking van de emulsies als appr eteermiddel in de textielindustrie.

Keuze van het proces.

Wat betreft de bereiding van het monomeer is de keuze gevallen op het proces in de dampfase; voor de bereiding van het polymeer werd de emulsie-polymerisatie gekozen.

Een argumentatie van deze keuze zal bij de behandeling van het fabricageproces nader gegeven worden.

Grootte van de productie.

Totnutoe werd in Nederland geen vinylacetaat geproduceerd. Binnenkort zal echter door de N.V. "Electro" te Amsterdam hiermee begonnen worden. In verband hiermee hebben we de grootte der productie gebaseerd op de vestiging van het bedrijf in Nederland.

De perspectieven voor export zijn moeilijk te beoordelen. Gezien echter het feit, dat in Duitsland grote hoeveelheden worden geproduceerd en een gedeelte hiervan voor export bestemd is, is het zeer de vraag of een nieuw, in Nederland te vestigen bedrijf voor de export zal kunnen concurreren met de Duitse fabrieken. Hierom is de productie gebaseerd op het verbruik in Nederland. Nauwkeurige gegevens hierover zijn helaas niet beschikbaar. Aan de hand van inlichtingen en gegevens, verkregen van het Centraal Bureau voor de Statistiek en van de Economische Voorlichtingsdienst kon echter een ruwe schatting worden gemaakt. Globaal heeft het verbruik in Nederland in de jaren 1950, 1951 en 1952 resp. 350, 450 en 650 ton bedragen.

Rekening houdende met het feit, dat de vraag stijgende is en dat deze stijging mogelijk nog geaccentueerd zal worden door productie binnenslands, hebben wij de productie voor onze fabriek gesteld op 100 ton per maand.

Voor een nauwkeurige bepaling zou een grondige marktanalyse moeten worden uitgevoerd en bovendien moeten worden nagegaan welke minimumgrootte der productie bedrijfseconomisch en technisch verantwoord is.

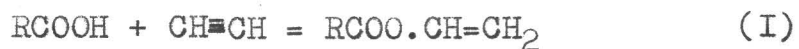
Een productie van 100 ton per maand is slechts gering. Afgezien van de vraag of het verantwoord is zulk een bedrijf, dat slechts één product maakt, apart te vestigen, zal men in eerster instantie zulk een kleine fabriek slechts vestigen als nevenbedrijf van een reeds bestaand groter bedrijf. Het ligt voor de hand dan een fabriek voor polyvinylacetaat op te zetten als onderdeel van een bedrijf, waar de grondstoffen, azijnzuur en acetyleen, reeds zuiver gefabriceerd worden. Het is dan ook niet te verwonderen, dat in Nederland de N. V. "Electro" met de productie van vinylacetaat een aanvang maakt.

Bij de verdere opzet van het schema zal dan ook worden aangenomen dat het gaat om een nevenbedrijf van een fabriek, waar azijnzuur en acetyleen zuiver geproduceerd worden.

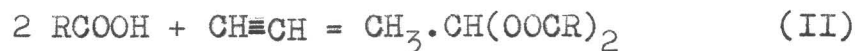
C. v a n d e F l i e r t .D e B e r e i d i n g v a n V i n y l a c e t a a t .

In 1912 heeft F. Klatte reeds gevonden dat men acetyleen niet alleen aan halogeenwaterstofzuren, maar ook aan organische zuren kan binden. (1)

Bij deze condensatie kan óf 1 molecuul acetyleen reageren met 1 molecuul carbonzuur volgens:



óf 1 molecuul acetyleen met 2 moleculen carbonzuur volgens:



In het eerste geval is gevormd de ester van de in vrije toestand niet bekende vinylalcohol, bij de tweede reactie de aethylideendiester.

Bij de bereiding volgens Klatte was de diester hoofdbestanddeel in het reactiemengsel. Daarbij werd dan acetyleen onder roeren geleid in het verhitte mengsel van azijnzuur en katalysator, mercurisulfaat.

Na de eerste ontdekking van de synthese zijn de veranderingen in de werkwijze in hoofdzaak bepaald door de vraag hoe het percentage vinylacetaat op te voeren en de vorming van de nevenproducten te doen verminderen.

Andere bereidingsmethoden van vinylesters zijn:

- a. uit aceetaldehyde en carbonzuuranhydride (2);
- b. door verhitting van aethylideendiester met zuuranhydride in tegenwoordigheid van benzeensulfonzuur (3);
- c. door pyrolyse van diesters van aethyleenglykolen met carbonzuur (4);
- d. door omestering van een vinylester met een ander carbonzuur, vooral voor de hogere esters uit het eenvoudiger te bereiden vinylacetaat (5).

Deze bereidingsmethoden hebben niet die grote technische betekenis verworven als de bereiding door aanleggen van acetyleen aan het carbonzuur.

Bereiding van vinylacetaat uit acetyleen en azijnzuur.

Acetyleen legt zich aan azijnzuur slechts aan in tegenwoordigheid van katalysatoren. Door keuze van de katalysator en de omstandigheden kan men deze condensatie zo richten, dat de reactie overwegend volgens de eerste vergelijking plaats vindt.

Na 1920 werd de verbetering vooral gezocht in actievere en selectievere katalysatoren. De voornaamste katalysatoren zijn metalen en oxyden en zouten van metalen, nl. van Hg, Zn, Cd, Mg, Cu, Ag, Ni, Fe e.a.

F. O. Cockerville stelde als katalysator voor een verbinding met 5-waardige N, P, As of Sb. (6) Ook fluorverbindingen zijn als katalysatoren naar voren gekomen. (7)

Van de genoemde katalysatoren zijn de belangrijkste in de techniek toegepaste de Hg-verbindingen en zouten van Zn en Cd. Als kwikzouten zijn vooral geschikt het sulfaat en het fosfaat. (1)

Van de Zn-en Cd-zouten zijn vooral de acetaten van belang. (8)

Deze zouten worden veelal op dragers met grote oppervlakte, vooral actieve kool, kiezelgel e.d. neergeslagen.

De opbrengsten aan vinylacetaat zijn in sterke mate afhankelijk van de aard van de katalysator. Zo vond de I.G. Farbenindustrie dat hoge omzettingen bereikt worden, wanneer de hoeveelheden van de drager, b.v. actieve kool, en van het in het zinkzout zich bevindende zink, zich tot elkaar verhouden als 100 à 200 tot 100 à 24. Boven het gebruik van katalysatoren met hoger gehalte aan zinkacetaat hebben katalysatoren met deze verhoudingen het voordeel, dat het uitsublimeren van het zinkzout en de daaraan verbonden nevenreacties en bedrijfsstoringen niet optreden. Bovendien hebben deze katalysatoren een hoge levensduur.

De activiteit en de levensduur van de katalysator worden verhoogd, wanneer men ze zo snel mogelijk na impregnering van de drager droogt. Vooral wordt veel toegepast een verhouding van 1 deel actieve kool (3 mm) op 0.7 deel kristalwaterhoudend zinkacetaat. De katalysator wordt gedroogd bij 150°C, de laatste resten vocht worden verwijderd door een stroom azijnzuuranhydride-damp door te leiden.

R. Staeger stelt ook nog basisch zinkacetaat voor als katalysator. (9) H. Berg en H. Heim vonden als katalysator een smelt van Zn-en Cd-acetaat op actieve kool. (10)

W. V. Freed begal aan Zn-chromiet en Cd-chromiet, eventueel met Hg-chromiet. (11)

De "Soc. Belge de l'Azote" stelt als katalysator voor silicaten of polysilicaten van zink of cadmium, op kiezelgel verdeeld en zonder actieve kool. (12)

Talrijke andere katalysatoren zijn in de loop der jaren voorgesteld en verschillende werkwijzen ^{zijn} in patenten vastgelegd. Een overzicht hiervan is gegeven door F. Kainer. (13)

Algemeen vinyleringsproces.

De omstandigheden der vinylering moeten steeds zo gekozen worden, dat de aanlegging van acetyleen aan het azijnzuur volgens de eerste vergelijking plaats vindt en dus de vorming van aethylideendiacetaat sterk onderdrukt of geheel vermeden wordt.

Verder moet de mogelijkheid van polymerisatie in dit stadium van de synthese worden uitgesloten.

Om deze redenen is het te begrijpen dat vele processen zijn ontwikkeld die met gebruik van tevoren genoemde katalysatoren de bereiding der vinylester op technische schaal mogelijk maken.

Kennelijk katalysator.

octroon

He wordt dit nu bereikt?

Ber. vinylacet ont vorming
 1) Lage temp.
 2) katalysator - act. Katalysator (Zn + Cd zouten)
 3) dampfase
 4) Korte levensduur
 5) grote molecuulgewicht reactie
 6)

a. Vinylering in de gasfase.

De synthese vindt dus plaats door acetyleen en azijnzuurdamp te leiden over een katalysator.

Om een hoge omzetting te verkrijgen leidt men het reactiemengsel in betrekkelijk langzame stroom over de katalysator. Dit heeft echter het nadeel dat naast de vinylester als ongewenst nevenproduct de ester van het aethylideenglykol ontstaat en verder dat binnen vrij korte tijd een verharsing en verroeting van de katalysator optreedt.

Daarom heeft men gepoogd het dampmengsel van overmaat acetyleen en azijnzuur met relatief grotere snelheid door het verhitte contactmateriaal te leiden. (14)

De geringe omzetting van slechts 10 à 15 % is in dit geval een nadeel van het proces.

Later is ook naar voren gekomen dat het rendement aan vinylesteren in sterke mate afhankelijk is van de samenstelling van het zinkacetaat-actieve kool-mengsel en vooral dan als de snelheid van overleiden van het dampmengsel betrekkelijk gering is (I. G. Farben).

Er moet nog wel op gelet worden dat in de actieve kool zich zo weinig mogelijk koper bevindt. Zelfs kleine hoeveelheden koper hebben nl. tot gevolg de vorming van cupreen, een sponsachtig polymeer product van acetyleen.

De reactie vindt plaats bij temperaturen van 170 tot 220°C; de temperatuur wordt langzaam opgevoerd, door middel van minder intensieve koeling, daar de activiteit van de katalysator met de tijd langzaam terugloopt en deze geringere activiteit gecompenseerd wordt door hogere reactietemperatuur.

Voert men het gasfaseproces met grotere hoeveelheden uit, dan is het moeilijk de bij de reactie optredende warmtehoeveelheden goed af te voeren; het is niet zonder meer mogelijk de contactruimte naar behoefte te vergroten, omdat bij grotere afstanden van de wand oververhitting binnen in de contactruimte optreedt, die tot nevenreacties en sterke vermindering van de activiteit van de katalysator kan voeren.

M. Mugden en Th. Rost (15) voeren daarom de reactie uit in een indifferent medium, een koolwaterstof, b.v. paraffine, met een daarin gesuspendeerde fijn verdeelde katalysator, een metaalzout in actieve kool geïmpregneerd.

Een betere afvoer van de reactiewarmte (28.3 cal per mol) wordt volgens H. Berg en L. Beer (16) verkregen, wanneer men de reactie in een contactoven uitvoert, waarin dicht bij elkaar afwisselend contact- en koelzones zich bevinden. Monsanto heeft in Amerika een dergelijke oven gepatenteerd. (17)

Als koelmiddelen worden gebruikt: isophoron, isophoron bevattende vloeistofmengsels, dowtherm e.a. (18)

Men kan zo komen tot rendementen van meer dan 90% bij gebruik van een mengsel van acetyleen en azijnzuur in verhoudingen 1:1 tot 10:1.

→ een omzetting van Keton.

Handwritten note: Jodion

Handwritten note: Cu-impregn

Handwritten note: Isophoron

Ook de bij de Fischer Tropsch synthese gebruikelijke contactoven is zeer geschikt om de reactiewarmte bij de vinylacetaatsynthese goed af te voeren. De koeling vindt hierin plaats door water onder druk door de koelbuizen te leiden.

Reeds in 1937 was bekend dat de omzetting in de reactor voor praktisch 100% mogelijk is. (I. G. Farben). In de praktijk blijkt echter een aanmerkelijk lagere omzetting gunstiger.

Enerzijds is de reden hiervan een betere temperatuurcontrôle van de sterk exotherme reactie en dientengevolge het voorkomen van nevenproducten.

Anderzijds is de hoeveelheid nevenproducten groter naarmate de contacttijd groter is. Het is dus gewenst het reactiemengsel zo snel mogelijk uit de reactor te voeren.

Bovendien is de levensduur van de katalysator hoger naarmate de contacttijd, en dus ook de omzetting, kleiner is. Voor een hoge levensduur van de katalysator wordt er natuurlijk ook voor gezorgd dat acetyleen en azijnzuur van hoge zuiverheid zijn.

Een en ander moet dus leiden tot het zoeken van een compromis, waarbij de omzetting niet te laag wordt en toch de vorming van nevenproducten zoveel mogelijk vermeden wordt.

De I. G. Farbenindustrie heeft dit compromis gesteld op een omzetting van 60%; de Dr Wacker Gesellschaft heeft zelfs slechts een omzetting van 30%. De levensduur van de katalysator bij de I.G. (Höchst) is dan ook 800 uur, bij Wacker (Burghausen) 2000-3000 uur. (19) Het katalysatorverbruik is in deze beide industrieën resp. 0.6 en 0.5 kg per 100 kg gezuiverd vinylacetaat.

De acetyleen en azijnzuur, die niet zijn omgezet, worden na verwijdering uit het reactiemengsel weer teruggevoerd. Berekend op azijnzuur is er een totaalopbrengst van 97-99%, berekend op acetyleen van 92-95%.

Een beschrijving dezer processen vindt men in enkele B.I.O.S.- en C.I.O.S.-rapporten ~~an~~ (20) en in een publicatie van O. Horn. (21)

b. Vinylering in de vloeibare fase.

De vinylering in de gasfase wordt voornamelijk uitgevoerd voor de bereiding van de esters der lagere vetzuren. Voor de hogere esters is de vloeibare fase meer geschikt, daar ze veel hogere rendementen geeft. Ook de lagere kunnen echter in de vloeibare fase bereid worden en enkele oudere processen voeren de vinylacetaatsynthese nog op zodanige wijze uit. De katalysator wordt dan gesuspenderd in het zuur of een oplossing daarvan en acetyleen wordt in de suspensie geleid. (22)

De beste resultaten verkrijgt men bij temperaturen van 20-60°C, vooral 30-50°C, met een overmaat aan acetyleen. Men kan een omzetting verkrijgen van meer dan 90%, wanneer men acetyleen in een suspensie van sulfo-azijnzure kwik bij 25°C en geringe overdruk leidt. (23) Als katalysator worden vooral kwiksulfaat en-acetaat gebruikt. (24) Ook Cadmium- en Zinkacetaat vinden wel toepassing voor het proces in de vloeibare fase. (25).

Hoe langer hoe meer is dus de vinylacetaatsynthese in de vloeibare fase verdrongen door die in de gasfase, omdat in het eerste geval de vorming van het aethylideendiaceetaat nooit geheel is te vermijden en bovendien in de gasfase dit nevenproduct praktisch niet gevormd wordt. Verder liggen de opbrengsten van het gasfaseproces hoger dan in de vloeibare fase.

- - - - -

L i t t e r a t u u r .

1. F. Klatte, D. R. P. 271 381 (1912):
2. G. A. Perkins, Swed. P. 81 294 (1936); Br. P. 418 943 (1935);
Norw. P. 54 728 (1935).
3. H. F. Oxley, E. B. Thomas en G. B. Mills, U. S. P. 2 425 389 (1948).
4. H. Chitwood, U. S. P. 2 251 983 (1941).
5. W. O. Hermann en W. Haeckel, F. P. 868 900; Swed.P. 102 319 (1947).
6. F. O. Cockerville, U. S. P. 2 351 664 (1944).
7. Norw. P. 65 511 (1946).
8. D. R. P. 403 784 (1925).
9. R. Staeger, F. P. 900 835 (~~XXXXXXXXXXXX~~1948).
10. H. Berg en H. Heim, F. P. 881 914 (1946).
11. W. V. Freed, U. S. P. 2 411 962 (1946).
12. Soc. Belge de l'Azote, F. P. 910 575 (1947); U.S.P. 2 521 113 (1950).
13. F. Kainer, Kolloïd Zeitschrift 123, 40-51 (1951).
14. D. R. P. 485 271; F. P. 649 455 (1930).
15. M. Mugden en Th. Rost, D. R. P. 553 071 (1932).
16. H. Berg en L. Beer, Norw. P. 67 657 (1946).
17. Monsanto, U. S. P. 2 485 044 (1949); 2 547 916 (1951).
18. D. R. P. 718 743 (1942).
19. N. Platzner, Modern Plastics 3, 113, (1950).
20. B.I.O.S. Final Report Nrs. 745, 1291, 1412.
F.I.A.T. Final Report Nr. 860.
21. O. Horn, Svenska Plast Föreningen VI, 17 (1951).
22. H. Lange en O. Dorrer, D. R. P. 637 257 (1937).
23. F. P. 898 138 (1949); Belg. P. 452 149 (1947).
24. F. P. 885 982 (1945); 885 693 (1945); D. R. P. 483 780 (1930).
25. U. S. P. 2 472 084 (1949).

H e t v e r l o o p v a n h e t p r o c e s .

Uit het voorgaande is duidelijk dat de gasfase de voorkeur verdient boven de vloeibare fase.

Een productie van 100 ton vinylacetaat per maand~~x~~ komt overeen met 140 kg/hr vinylacetaat, dat is 1.62 kmol/hr.

Voor een gekozen omzetting van 60% is dan nodig:

$$1.62 \times 100 / 60 = 2.7 \text{ kmol/hr} = 160 \text{ kg/hr azijnzuur.}$$

Een zodanige overmaat acetyleen wordt genomen dat de verhouding acetyleen : azijnzuur = 6 : 1 (in kmol), dat is 86 : 14 (in vol.%).

Dan is nodig: $2.7 \times 26 \times 6 = 425 \text{ kg/hr acetyleen.}$

Een omzetting van 60% komt over-een met een verbruik van 95 kg/hr azijnzuur en 45 kg/hr acetyleen.

In het condensaat komt dan dus 65 kg/hr azijnzuur en in het recyclegas 380 kg/hr acetyleen.

De toegevoerde azijnzuur (165 kg/hr, 15°C) wordt met behulp van stoom in een dubbele pijp warmtewisselaar voorgewarmd tot 100°C en dan naar de verdamper gevoerd.

Het niveau in de verdamper wordt constant gehouden door regeling van de stoomtoevoer.

De afzettingen in de verdamper, tengevolge van kleine hoeveelheden polyvinylacetaat, die in het recyclegas gevormd worden door polymerisatie van vinylacetaat, moeten op vastgestelde tijden worden verwijderd.

Vroeger werd de acetyleen door de verdamper geleid, maar in de moderne apparatuur wordt het azijnzuur uit de verdamper gedestilleerd in de hoofdleiding van het recyclegas. Hierdoor wordt de hoeveelheid polyvinylacetaat, die zich in de verdamper afzet, sterk verminderd.

Het gasmengsel wordt nu door middel van een pomp door de verschillende apparaten gestuwd. De pomp zorgt tevens voor een innige menging.

De temperatuur van dit gasmengsel is nu ongeveer 75°C, door de menging van de azijnzuurdamp van 120°C en het recyclegas van 15°C.

In de nu volgende warmtewisselaar wordt het gas opgewarmd tot 120°C door de warme gassen uit de reactor, die op hun beurt worden afgekoeld van 180 tot 120°C.

In een gasverhitter wordt nu de temperatuur van de damp opgevoerd tot de gewenste reactietemperatuur: 170 tot 220°C.

Vervolgens doorlopen de dampen de Fischer Tropsch reactor (2, parallel) één in bedrijf) waarin de reactie~~gassen~~ warmte door middel van water/onder druk wordt afgevoerd.

De kataly~~ator~~ bestaat uit zinkacetaat op actieve kool.

*deze temp.
wordt op het
messe brandt*

De hete gassen gaan dan eerst door een cycloon, waarin meegevoerde koolstofdeeltjes worden afgescheiden. Via de warmtewisselaar komen de dampen dan in de drie condensors.

In de eerste condensor wordt gekoeld met rivier- of kanaalwater, in de tweede des winters eveneens, des zomers met pekkel, en in de derde weer met pekkel.

In de condensors worden vinylacetaat en azijnzuur gecondenseerd en wordt de niet gecondenseerde damp (acetyleen) afgekoeld tot resp. 25°, 10° en 2°C.

In de spatvanger, gevuld met Raschig ringen, worden nog meegevoerde nevels van vinylacetaat en azijnzuur afgescheiden.

Een aflaat van 1 à 3 m³/hr (ongeveer 0.4%) damp (90%acetyleen) zorgt er voor dat ~~mm~~ de met de gesuppleerde grondstoffen steeds in zeer kleine hoeveelheden toegevoerde inerte gassen een maximum niet overschrijden.

De damp wordt weer in een dubbele pijp warmtewisselaar opgewarmd tot 15°C.

Om de reactie te doen inzetten wordt eerst stikstof door de apparatuur geleid en wordt het katalysatorbed verwarmd tot 150°C. Daarna wordt de stroom van het voedingsgas ingeschakeld.

De meeste apparatuur is gemaakt van V4A staal, dat tegen azijnzuur bestand is.

De samenstelling van het condensaat is:

65 - 69 % vinylacetaat

29-33 % azijnzuur

1 - 2 % aethylideendiacetaat, azijnzuuranhydride, aceton e.a.

Dit condensaat gaat naar de destillatie-apparatuur.

=====

Mei 1953.

Berekening.

In het navolgende is de berekening uitgevoerd van de warmtewisselaar, waarin het naar de reactor geleverde mengsel van acetyleen- en arijneerdampen wordt opgewarmd van 75°C tot 120°C.

De hiervoor benodigde warmte wordt geleverd door het mengsel van de uit de reactor komende dampen van acetyleen, arijneer en vinylacetaat, dat wordt afgekoeld van 180°C tot 120°C.

De gemiddelde temperatuur van de opgewarmde damp is 97,5°C = 208°F.

De gemiddelde temperatuur van de afgekoelde damp is 150°C = 302°F.

De gemiddelde temperatuur van de wand der buizen in de warmtewisselaar wordt gesteld op 128°C = 262°F.

De opgewarmde damp gaat buiten de buizen om door de warmtewisselaar, de afgekoelde damp gaat door de buizen.

De hoeveelheden der dampen in het opgewarmde mengsel zijn:

425 kg/hr acetyleen } totaal 585 kg/hr
160 kg/hr arijneer

en in het afgekoelde mengsel:

380 kg/hr acetyleen } totaal 585 kg/hr
65 kg/hr arijneer
140 kg/hr vinylacetaat

In de volgende tabel zijn opgenomen de waarden van de nodige fysische constanten voor de verschillende stoffen in damptoestand bij de verschillende temperaturen inl.

- voor: de soortelijke warmte c_p (in Btu/lb. °F);
- het warmtegeleidingsvermogen λ (in Btu/hr. ft² (°F/ft));
- de viscositeit η (in lb./hr. ft);
- de dichtheid ρ (in lb./ft³).

Tevens zijn opgenomen de berekende gemiddelde waarden dieser constanten voor de verschillende dampmengsels.

Temp.	208°F		302°F		208°F		302°F		208°F	
	$c_{p,u}$	$c_{p,gen}$	$c_{p,i}$	$c_{p,gen}$	λ_u	λ_{gen}	λ_i	λ_{gen}	P_u	$P_{u,gen}$
Acetyleen	0,45	0,72	0,48		0,017	0,015	0,020		0,060	
Arizijnzuur	1,50		1,26	0,54	0,010		0,012	0,017	0,140	0,0715
Vinglautoest			0,35				0,012		0,200	

Temp.	208°F		262°F		302°F		262°F		302°F	
	η_u	$\eta_{u,gen}$	$\eta_{w,u}$	$\eta_{w,gen}$	η_i	$\eta_{i,gen}$	$\eta_{w,i}$	$\eta_{w,gen}$	P_i	$P_{i,gen}$
Acetyleen	0,029	0,0277	0,0315	0,0298	0,0327		0,0314		0,050	
Arizijnzuur	0,0242		0,0254		0,0279	0,0292	0,0254	0,0282	0,118	0,0655
Vinglautoest					0,0206		0,0200		0,168	

Gebriekt worden buizen van de volgende afmetingen:

Uitwendige diameter: 0,750"

Inwendige diameter: 0,532"

Wanddikte: 0,109"

Oppervlakte dwarsdoorsnede uitwendig: 0,0031 ft².

Oppervlakte dwarsdoorsnede inwendig: 0,00154 ft².

Uitwendige omtrek: 0,196 ft.

Inwendige omtrek: 0,139 ft.

Uitwendig oppervlak per ft lengte: 0,1963 ft².

Inwendig oppervlak per ft lengte: 0,1393 ft².

Gemiddeld oppervlak per ft lengte: 0,1678 ft².

—

We maken gebruik van de formule: $Q = \bar{u} \cdot \bar{A} \cdot \Delta T$

$$Q = \frac{585}{0,454} \times \left\{ (120 - 75) \frac{9}{5} \right\} \times 0,72 =$$

= gem. koef. \times temp. verschil \times soort. warmte

$$= \frac{585}{0,454} \times \left\{ (180 - 120) \frac{9}{5} \right\} \times 0,54 = 75.000 \text{ Btu/hr}$$

We nemen aan voor de totale warmte doorgangscoefficient:

$$\bar{u} = 4.$$

$$\Delta T = \frac{(180 - 120) - (120 - 75)}{\ln \frac{180 - 120}{120 - 75}} = \frac{15}{2,3 \log \frac{2}{3}} = 52,2^\circ \text{C} = 94^\circ \text{F}$$

$$\bar{A} = \frac{75.000}{4 \times 94} = 200 \text{ ft}^2$$

$$\bar{A}/A_i = \frac{0,1678}{0,1393} \quad \bar{A}/A_u = \frac{0,1678}{0,1963}$$

$$A_i = 166 \text{ ft}^2 \quad (= \text{totaal inwendig oppervlak})$$

$$A_u = 234 \text{ ft}^2 \quad (= \text{totaal uitwendig oppervlak})$$

De warmteoverdracht vindt plaats door:

- a. Convectie door de gasfilm (coëfficiënt α_i)
- b. Geleiding door de buiswand (coëfficiënt λ/d)
- c. Convectie door de gasfilm (coëfficiënt α_u).

Het verband tussen deze coëfficiënten en de totale warmteoverdrachtscoëfficiënt \bar{u} wordt gegeven door:

$$\frac{1}{\bar{u} \bar{A}} = \frac{1}{\alpha_i A_i} + \frac{1}{\frac{\lambda}{d} \bar{A}} + \frac{1}{\alpha_u A_u}$$

Door de buizen gaat een hoeveelheid damp van:

$$\frac{585}{0,454} \times \frac{1}{0,0655} = \underline{19.650 \text{ ft}^3/\text{hr}}$$

Nemen we aan een snelheid van de damp in de buizen: $v = 5 \text{ m/sec} = 60.000 \text{ ft/hr}$, dan vinden we voor het door de damp doorstromende totale oppervlak:

$$\frac{19.650}{60.000} = 0,3275 \text{ ft}^2$$

Eén buis heeft een dwarsdoorsnede (inwendig) van $0,00154 \text{ ft}^2$, dus het aantal buizen is dan:

$$\frac{0,3275}{0,00154} = 213$$

$$Re = \frac{\rho v d_i}{\eta} = \frac{0,0655 \times 60.000 \times 0,0443 \text{ cgs}}{0,0292} = 6.000$$

Turbulentie is dus met deze snelheid ruimschoots gegarandeerd.

Bij gebruik van $3/4$ " buizen kan nu een warmtewisselaar worden gekozen, die een diameter heeft van $17 1/4$ " bij $15/16$ " triangular pitch. Deze heeft 239 buizen.

De werkelijke snelheid in de buizen wordt dan:

$$v_i = \frac{19.650}{239 \times \frac{1}{4} \pi \left(0,532 \times \frac{0,0254}{0,305}\right)^2} = 53.250 \text{ ft/hr}$$

De lengte der buizen is dan: $\left(= \frac{\bar{A}}{\text{aantal buizen} \times \text{gem. doorsnede}} \right)$

$$\frac{200}{239 \times 0,1678} = \underline{5,0 \text{ ft.}}$$

a. Berekening van α_i .

Voor berekening van de warmteoverdrachtscoëfficiënt bij turbulente stroming in ronde pijpen geldt:

$$Nu = 0,027 (Re)^{0,80} (\rho v)^{1/3} (\eta/\eta_w)^{0,14} \quad (Re > 2100).$$

$$\text{of: } \frac{\alpha_i D_i}{\lambda_i} = 0,027 \left(\frac{\rho_i v_i D_i}{\eta_i} \right)^{0,80} \left(\frac{\eta_i c_i}{\lambda_i} \right)^{1/3} \left(\frac{\eta_i}{\eta_w} \right)^{0,14}.$$

Daarbij dienen de stofeigenschappen genomen te worden bij de gemiddelde temperatuur van de stroming (hier 302°F) en η_w bij de gemiddelde wandtemperatuur (hier 262°F).

Verder heeft de verhouding (L/D_i) tussen lengte en inwendige diameter der buizen nog enige invloed:

- voor $L/D_i = 60$ is Nu ca. 10% groter dan volgens de formule
- " $L/D_i = 240$ " " " 2% kleiner " " " "
- " $L/D_i = 1000$ " " " 9% " " " "

$$\text{In dit geval is } \frac{L}{D_i} = \frac{5,0}{0,0443} = 113.$$

(Nu) is dan dus ca. 2% groter dan volgens de formule.

We krijgen dus:

$$1,02 \times \alpha_i \times \frac{0,0443}{0,017} = 0,027 \left(\frac{0,0655 \times 53.250 \times 0,0443}{0,0292} \right)^{0,80} \left(\frac{0,0292 \times 0,54}{0,017} \right)^{1/3} \left(\frac{0,0292}{0,0282} \right)^{0,14}$$

$$\alpha_i = 0,0105 \times (5300)^{0,80} \times (0,93)^{1/3} \times (1,036)^{0,14} \\ = 0,0105 \times 954 \times 0,976 \times 1,005$$

$$\underline{\underline{\alpha_i = 9,85 \text{ Btu/ft}^2 \text{ hr. } ^\circ\text{F}}}$$

b. Berekening van λ/d .

$$\lambda_{\text{staal}} = 26 \text{ Btu/ft. hr. } ^\circ\text{F}$$

$$d = 0,109 \text{ " } = 0,00905 \text{ ft.}$$

$$\underline{\underline{\frac{\lambda}{d} = \frac{26}{0,00905} = 2873 \text{ Btu/ft}^2 \text{ hr. } ^\circ\text{F}}}}$$

c. Berekening van α_u

Voor stroming loodrecht op pijpbundels in standaard-warmtewisselaars met schotten geldt:

$$Nu = 0,18 (Re)^{0,60} (Pr)^{1/3} (\eta/\eta_w)^{0,14}$$

$$\frac{\alpha_u D_u}{\lambda_u} = 0,18 \left(\frac{\rho_u v_o D_u}{\eta_u} \right)^{0,60} \left(\frac{\eta_u c_u}{\lambda_u} \right)^{1/3} \left(\frac{\eta}{\eta_w} \right)^{0,14}$$

Hierin is v_o de op de lege doorsnede betrokken gemiddelde snelheid.

Om de buisen stroomt en hoeveelheid damp:

$$\frac{585}{0,454} \times \frac{1}{0,0715} = 18.000 \text{ ft}^3/\text{hr}$$

De doorsnede van de warmtewisselaar is:

$$17\frac{1}{4}'' = 1,44 \text{ ft}$$

$$\text{Dus is } v_o = \frac{18.000}{\frac{1}{4} \pi (1,44)^2} = 11050 \text{ ft/hr}$$

Het Reynoldsgetal, betrokken op de lege doorsnede is dan:

$$Re = \frac{0,0715 \times 11050 \times 1,44}{0,0277} = 4100, \text{ turbulent.}$$

$$\alpha_u \frac{0,75 \times 0,0254}{0,015 \times 0,305} = 0,18 \left(\frac{0,0715 \times 11050 \times 0,0254}{0,0277} \right)^{0,60} \left(\frac{0,0277 \times 0,72}{0,015} \right)^{1/3} \left(\frac{0,0277}{0,0298} \right)^{0,14}$$

$$\alpha_u = 0,043 \times (1780)^{0,60} (1,33)^{1/3} (0,93)^{0,14}$$
$$= 0,043 \times 89,2 \times 1,11 \times 0,99$$

$$\underline{\alpha_u = 4,2 \text{ Btu/ft}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{F}}$$

$$\frac{1}{\bar{u}A} = \frac{1}{\alpha_i A_i} + \frac{1}{\frac{\lambda}{d} A} + \frac{1}{\alpha_u A_u} \quad \frac{1}{\bar{u} \times 200} = \frac{1}{9,85 \times 166} + \frac{1}{2873 \times 200} + \frac{1}{4,2 \times 234}$$

$$\frac{1}{200 \bar{u}} = 0,00060 + 1,75 \times 10^{-6} + 0,00102 = 0,00162$$

$$200 \bar{u} = 617$$

$$\underline{\bar{u} = 3,1 \text{ Btu/ft}^2 \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{F}}$$

Daar $\bar{u} = 4$ is aangenomen, wordt de werkelijke lengte der buis:

$$5,0 \times \frac{4}{3,1} = \underline{6,45 \text{ ft.}}$$

De totale oppervlakken worden dan:

$$\bar{A} = \frac{6,45}{5} \times 200 = 258 \text{ ft}^2$$

$$A_i = \frac{6,45}{5} \times 166 = 214 \text{ ft}^2$$

$$A_u = \frac{6,45}{5} \times 234 = 302 \text{ ft}^2$$

$$Q = \alpha \times A \times \Delta T$$

$$75.000 = 9,85 \times 214 \times \Delta T_i$$

$$75.000 = 4,20 \times 302 \times \Delta T_u$$

$$\text{Dus is: } \Delta T_i = 35^\circ \text{F} = 19,5^\circ \text{C}$$

$$\Delta T_u = 59^\circ \text{F} = 33^\circ \text{C}$$

Aangenomen was een wandtemperatuur van 128°C

$$\text{Totale: } \Delta T_{u \text{ aangenomen}} = 128 - 97,5 = 30,5^\circ \text{C}$$

$$\Delta T_{i \text{ aangenomen}} = 150 - 128 = 22^\circ \text{C.}$$

Er is dus een fout gemaakt in de aanname van de wandtemperatuur van $29,5^\circ \text{C}$. Dit is voor de berekening stellig te verwaarlozen. De wandtemperatuur is dus 130°C .

Nog meer berekeningen

Voor de berekening geraadpleegde literatuur:

J. H. Perry, Chemical Engineers' Handbook.

D. Q. Kern, Process heat transfer.

H. Kramers, Colledgeboek.

15