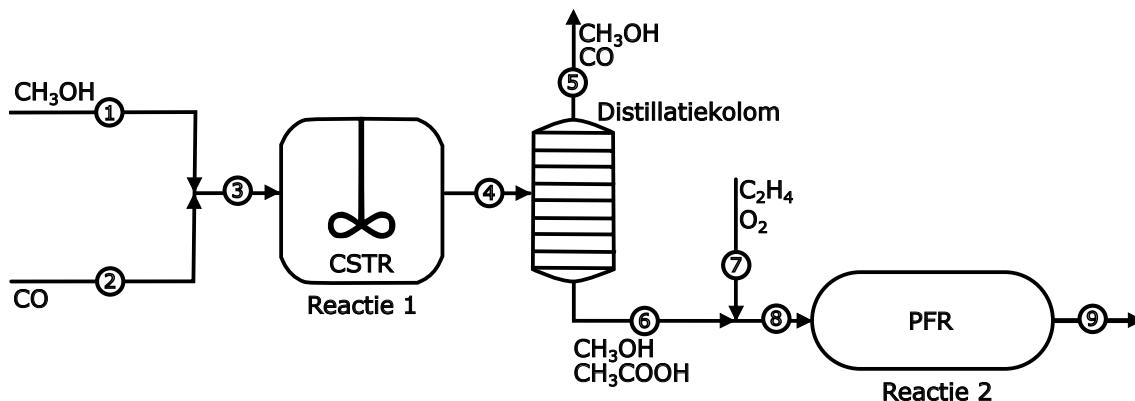
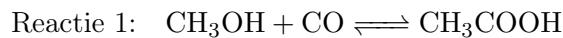


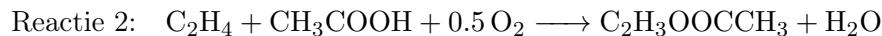
Azijnzuur en vinyl acetaat monomeer (VAM) productie



Het Monsanto-proces wordt gebruikt voor de omzetting van methanol (CH₃OH) en koolstofmonoxide (CO) naar azijnzuur (CH₃COOH). De reactie (reactie 1) vindt plaats in vloeistoffase in een CSTR. Na de reactie kan het product azijnzuur (CH₃COOH) gescheiden worden van de overblijvende reagentia in een distillatiekolom. De overblijvende reagentia kunnen verder in het proces als inert stoffen (I) worden beschouwd. De bodemstroom van de kolom bevat het product azijnzuur. Azijnzuur kan vervolgens gebruikt worden om, samen met ethyleen (C₂H₄) en zuurstofgas (O₂), vinyl acetaat monomeer (C₂H₃OOCCH₃) te produceren. De reactie (reactie 2) vindt plaats in gasfase in een PFR. Alle reactoren mogen isotherm verondersteld worden. Noteer steeds alle assumpties die gemaakt worden.



$$\text{met } R_{\text{CH}_3\text{OH}} = -k_1 \quad [\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{h}]$$



$$\text{met } R_{\text{CH}_3\text{COOH}} = -k_2 C_{\text{CH}_3\text{COOH}} \quad [\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{h}]$$

Vraag 1 Bepaal het benodigde volume voor de CSTR. Gebruik hiervoor de gegevens uit Tabel 1.

| Parameter | Symbol | Waarde |
|--|------------------------------|-----------------------------|
| Volumetrisch debiet stroom 3 | q_3 | 9 m ³ /h |
| Concentratie CH ₃ OH stroom 3 | $C_{\text{CH}_3\text{OH},3}$ | 1.5 mol/m ³ |
| Concentratie CO stroom 3 | $C_{\text{CO},3}$ | 1.0 mol/m ³ |
| Conversie CO in CSTR | X_{CO} | 0.9 |
| Kinetische constante reactie 1 | k_1 | 0.1 mol/(m ³ .h) |

Tabel 1: Gegevens met betrekking tot de CSTR.

Massabalans over CSTR:

$$\begin{aligned} F_{\text{CH}_3\text{OH},3} - F_{\text{CH}_3\text{OH},4} + R_{\text{CH}_3\text{OH}}(C_{\text{CH}_3\text{OH},4}) * V &= 0 \\ q_3 * C_{\text{CH}_3\text{OH},3} - q_3 * C_{\text{CH}_3\text{OH},4} &= k_1 * V \\ q_3 * (C_{\text{CH}_3\text{OH},3} - C_{\text{CH}_3\text{OH},4}) &= k_1 * V \\ q_3 * (C_{\text{CO},3} - C_{\text{CO},4}) &= k_1 * V \\ q_3 * (C_{\text{CO},3} - C_{\text{CO},3} * (1 - x_{\text{CO}})) &= k_1 * V \\ V &= 81 \text{ m}^3 \end{aligned}$$

Vraag 2 Veronderstel dat al het azijnzuur aanwezig in de inputstroom van de distillatiekolom (stroom 4) uiteindelijk terecht komt in de bodemstroom van de distillatiekolom (stroom 6). Verder is er geweten dat de bodemstroom uit 80 mol% azijnzuur en 20 mol% methanol bestaat. Bereken het molaire debiet van azijnzuur en het molaire debiet van methanol in de bodemstroom van de distillatiekolom (stroom 6). Bereken ook het molaire debiet van methanol en het molaire debiet van koolstofmonoxide in de topstroom van de distillatiekolom (stroom 5).

Massabalans CH_3COOH over de distillatiekolom:

$$\begin{aligned} q_3 * C_{\text{CH}_3\text{COOH},4} - F_{\text{CH}_3\text{COOH},6} &= 0 \\ q_3 * (C_{\text{CO},3} - C_{\text{CO},4}) - F_{\text{CH}_3\text{COOH},6} &= 0 \\ q_3 * (C_{\text{CO},3} - C_{\text{CO},3} * (1 - x_{\text{CO}})) - F_{\text{CH}_3\text{COOH},6} &= 0 \\ F_{\text{CH}_3\text{COOH},6} &= 8.1 \text{ mol/h} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F_{\text{CH}_3\text{COOH},6} &= x_{\text{CH}_3\text{COOH},6} * F_{\text{tot},6} \\ F_{\text{tot},6} &= \frac{F_{\text{CH}_3\text{COOH},6}}{x_{\text{CH}_3\text{COOH},6}} \\ F_{\text{tot},6} &= 10.125 \text{ mol/h} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} F_{\text{CH}_3\text{OH},6} &= x_{\text{CH}_3\text{OH},6} * F_{\text{tot},6} \\ F_{\text{CH}_3\text{OH},6} &= 2.025 \text{ mol/h} \end{aligned}$$

Massabalans CH_3OH over de distillatiekolom:

$$\begin{aligned} q_3 * C_{\text{CH}_3\text{OH},4} - F_{\text{CH}_3\text{OH},5} - F_{\text{CH}_3\text{OH},6} &= 0 \\ q_3 * (C_{\text{CH}_3\text{OH},3} - (C_{\text{CO},3} - C_{\text{CO},4})) - F_{\text{CH}_3\text{OH},5} - F_{\text{CH}_3\text{OH},6} &= 0 \\ F_{\text{CH}_3\text{OH},5} &= q_3 * (C_{\text{CH}_3\text{OH},3} - (C_{\text{CO},3} - C_{\text{CO},4})) - F_{\text{CH}_3\text{OH},6} \\ F_{\text{CH}_3\text{OH},5} &= 3.375 \text{ mol/h} \end{aligned}$$

Massabalans CO over de distillatiekolom:

$$\begin{aligned} q_3 * C_{\text{CO},4} - F_{\text{CO},5} &= 0 \\ q_3 * C_{\text{CO},3} * (1 - x_{\text{CO}}) - F_{\text{CO},5} &= 0 \\ F_{\text{CO},5} &= 0.9 \text{ mol/h} \end{aligned}$$

Vraag 3 Zouden we het geproduceerde molaire debiet van azijnzuur kunnen verhogen door de topstroom van de distillatiekolom (stroom 5) te recyclen en bij te voegen aan de inputstroom van de CSTR, zonder het volume van de CSTR te wijzigen? **Beargumenteer.**

Nee, omwille van zero-order kinetiek. Een hoger molair debiet van de reagentia zal niet leiden tot een verhoging van de reactiensnelheid. Enkel een groter volume van de CSTR zou leiden tot een hogere productie van azijnzuur.

We kunnen dit ook aantonen aan de hand van de massabalans:

Massabalans CH₃OH over CSTR:

$$F_{\text{CH}_3\text{OH},3} + F_{\text{CH}_3\text{OH},5} - F_{\text{CH}_3\text{OH},4} + R_{\text{CH}_3\text{OH}}(C_{\text{CH}_3\text{OH},4}) * V = 0$$

$$F_{\text{CH}_3\text{OH},4} = 9.9 \text{ mol/h}$$

$$-\Delta F_{\text{CH}_3\text{OH}} = \Delta F_{\text{CH}_3\text{COOH}} = -(F_{\text{CH}_3\text{OH},4} - (F_{\text{CH}_3\text{OH},3} + F_{\text{CH}_3\text{OH},5}))$$

$$\Delta F_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 8.1 \text{ mol/h}$$

Vraag 4 De bodemstroom van de distillatiekolom (stroom 6) wordt samengevoegd met een voedingsstroom bestaande uit C₂H₄ en O₂ (stroom 7). De resulterende stroom (stroom 8) wordt gebruikt als inlaatstroom voor de PFR. **Bepaal het benodigde volume voor de PFR.** Gebruik hiervoor de bijkomende gegevens uit Tabel 2. Indien je vraag 2 niet hebt kunnen oplossen, mag je verder werken met $F_{\text{CH}_3\text{COOH},6} = 8.1 \text{ mol/h}$ en $F_{\text{I},6} = 0.9 \text{ mol/h}$.

| Parameter | Symbool | Waarde |
|--|------------------------------|---------------------------------------|
| Molair debiet O ₂ stroom 7 | $F_{\text{O}_2,7}$ | 10 mol/h |
| Molair debiet C ₂ H ₄ stroom 7 | $F_{\text{C}_2\text{H}_4,7}$ | 10 mol/h |
| Conversie CH ₃ COOH in PFR | $X_{\text{CH}_3\text{COOH}}$ | 0.9 |
| Druk stroom 8 | P_8 | 1 atm |
| Temperatuur stroom 8 | T_8 | 400 K |
| Gasconstante | R | 0.0821 (m ³ .atm)/(K.kmol) |
| Kinetische constante reactie 2 | k_2 | 0.1 h ⁻¹ |

Tabel 2: Gegevens met betrekking tot de PFR.

Massabalans CH₃COOH over de PFR:

$$F_{\text{CH}_3\text{COOH}} - (F_{\text{CH}_3\text{COOH}} + dF_{\text{CH}_3\text{COOH}}) + R_{\text{CH}_3\text{COOH}} * dV = 0$$

$$dF_{\text{CH}_3\text{COOH}} = R_{\text{CH}_3\text{COOH}} * dV$$

$$-F_{\text{CH}_3\text{COOH},8} * dx_{\text{CH}_3\text{COOH}} = -k_2 * C_{\text{CH}_3\text{COOH}} * dV$$

$$-F_{\text{CH}_3\text{COOH},8} * dx_{\text{CH}_3\text{COOH}} = -k_2 * C_{\text{CH}_3\text{COOH},8} * \frac{1-x_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{1+\epsilon*x_{\text{CH}_3\text{COOH}}} * dV$$

Massabalans integreren:

$$\int_0^{x_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \frac{1+\epsilon*x_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{1-x_{\text{CH}_3\text{COOH}}} * dx_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \int_0^V \frac{k_2*C_{\text{CH}_3\text{COOH},8}}{F_{\text{CH}_3\text{COOH},8}} * dV$$

$$\int_0^{x_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \frac{1}{1-x_{\text{CH}_3\text{COOH}}} dx_{\text{CH}_3\text{COOH}} + \int_0^{x_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \frac{\epsilon*x_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{1-x_{\text{CH}_3\text{COOH}}} dx_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \int_0^V \frac{k_2*C_{\text{CH}_3\text{COOH},8}}{F_{\text{CH}_3\text{COOH},8}} dV$$

$$\int_{u_1}^{u_2} \frac{1}{u} * -du + \epsilon * \int_{u_1}^{u_2} \frac{1-u}{u} * -du = \frac{k_2*C_{\text{CH}_3\text{COOH},8}}{F_{\text{CH}_3\text{COOH},8}} \int_0^V dV \text{ met substitutie } u = 1 - x_{\text{CH}_3\text{COOH}}$$

$$-\left[\ln(u) \right]_{u_1}^{u_2} - \epsilon \left[\ln(u) - u \right]_{u_1}^{u_2} = \frac{k_2*C_{\text{CH}_3\text{COOH},8}}{F_{\text{CH}_3\text{COOH},8}} V$$

$$\left[\ln(1-x_{\text{CH}_3\text{COOH}}) \right]_{x_{\text{CH}_3\text{COOH}}}^0 + \epsilon \left[\ln(1-x_{\text{CH}_3\text{COOH}}) - (1-x_{\text{CH}_3\text{COOH}}) \right]_{x_{\text{CH}_3\text{COOH}}}^0 = \frac{k_2*C_{\text{CH}_3\text{COOH},8}}{F_{\text{CH}_3\text{COOH},8}} V$$

$$V = \frac{F_{\text{CH}_3\text{COOH},8}}{k_2*C_{\text{CH}_3\text{COOH},8}} * ((1 + \epsilon) * \ln(\frac{1}{1-x_{\text{CH}_3\text{COOH}}}) - \epsilon * x_{\text{CH}_3\text{COOH}})$$

Expansiefactor:

$$\epsilon = \frac{V_{x_{\text{CH}_3\text{COOH}}=1} - V_{x_{\text{CH}_3\text{COOH}}=0}}{V_{x_{\text{CH}_3\text{COOH}}=0}}$$

$$\epsilon = \frac{(2.025+8.1+8.1+5.95+1.9)-(2.025+8.1+10+10)}{(2.025+8.1+10+10)} = -0.134$$

Initiële concentratie:

$$C_{\text{CH}_3\text{COOH},8} = \frac{y_{\text{CH}_3\text{COOH},8}*P_8}{R*T_8} = \frac{0.269*1 \text{ atm}}{0.08205 \frac{m^3*atm}{K*kmol}*400K} = 8.2 \frac{mol}{m^3}$$

Volume uitwerken:

$$V = \frac{8.1 \frac{mol}{h}}{0.1 \frac{1}{h} * 8.2 \frac{mol}{m^3}} ((1 - 0.134) * \ln(\frac{1}{1-0.9}) + 0.134 * 0.9) = 20.89 \text{ m}^3$$