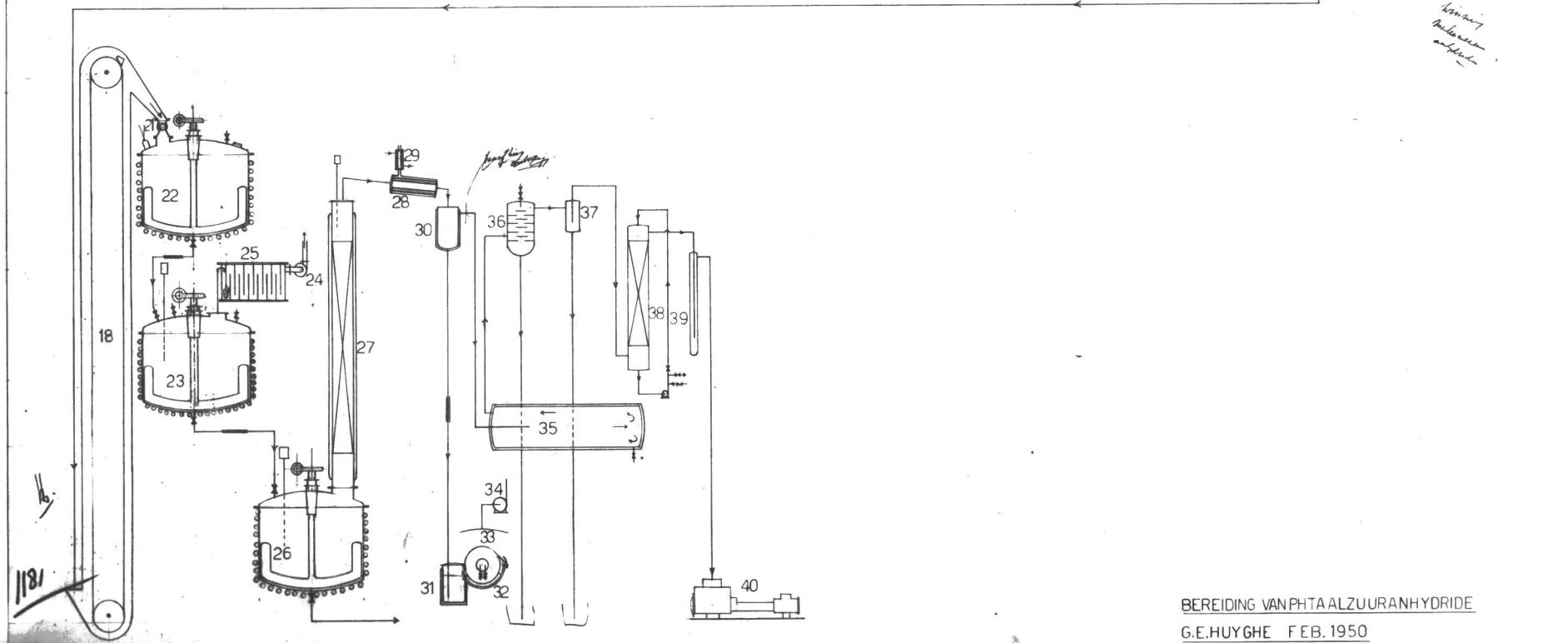
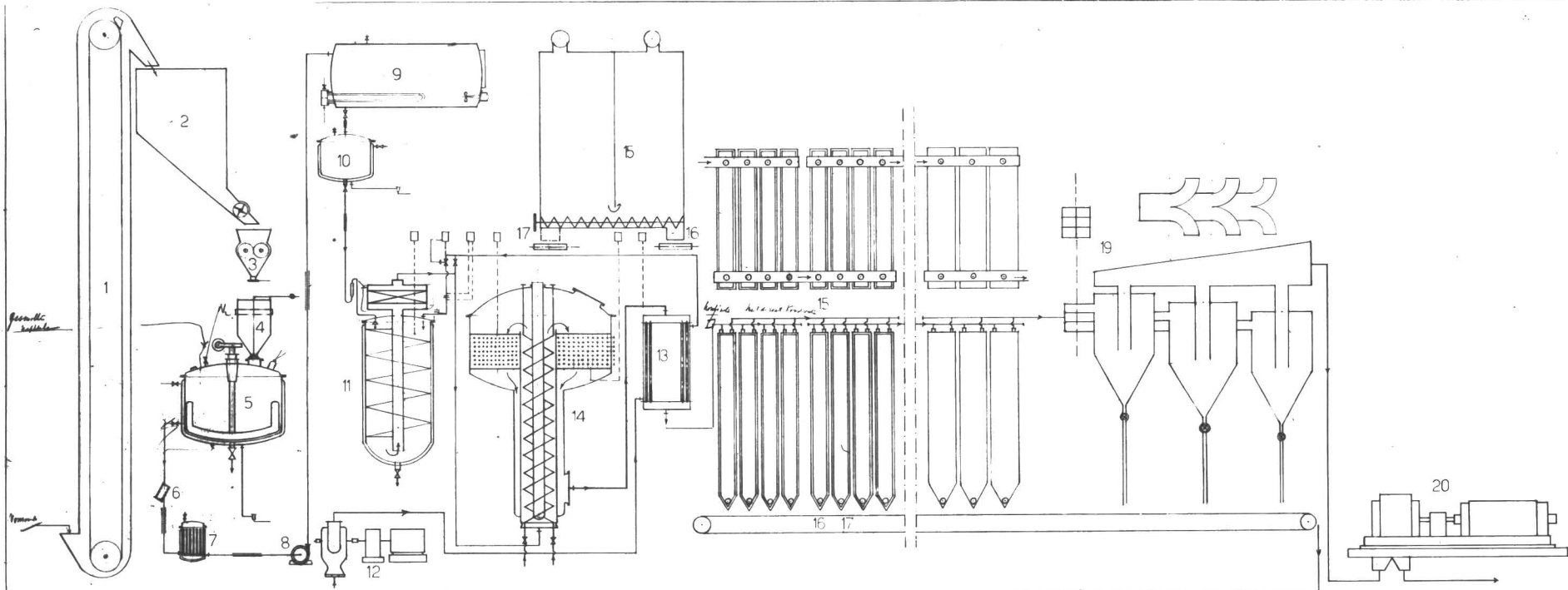


SCHEMA VOOR DE TECHNISCHE BEREIDING VAN PHTAALZUURANHYDRIDE.Samenvatting.

Beschreven wordt een fabriek, gelegen bij de Staatsmijn Maurits, die 5000 ton P.A. per jaar produceert. Grondstof voor dit proces is naftaleen, dat in de dampphase bij 360°C en atmosferische druk met een grote overmaat lucht geoxydeerd wordt tot P.A. Als katalysator fungeert hierbij V_2O_5 . 100 % zuiver P.A. wordt verkregen met een rendement van 84%. Het beschreven proces werkt met een vast katalysatorbed. Een nieuw type reactor wordt hierbij toegepast.

Het rapport, dat bovenstaande toelicht, is als volgt ingedeeld:

- I a. Historisch overzicht van de bereidingsmethoden van P.A.
 - b. " " " de productie en toepassingen van P.A.
- II . Economie, verbruiksaspecten en productiemogelijkheden van P.A., in het bijzonder voor Nederland.
- III. Keuze van het proces voor de P.A. productie in Nederland.
- IV . Bereiding van P.A. uit naftaleen volgens het "fixed-bed" proces.
- V . Toelichting bij het schema.
- VI . Berekening van de warmteuitwisselaar.



BEREIDING VAN PHTAALZUURANHYDRIDE
 G.E. HUYGHE FEB. 1950

I. Historisch overzicht van de

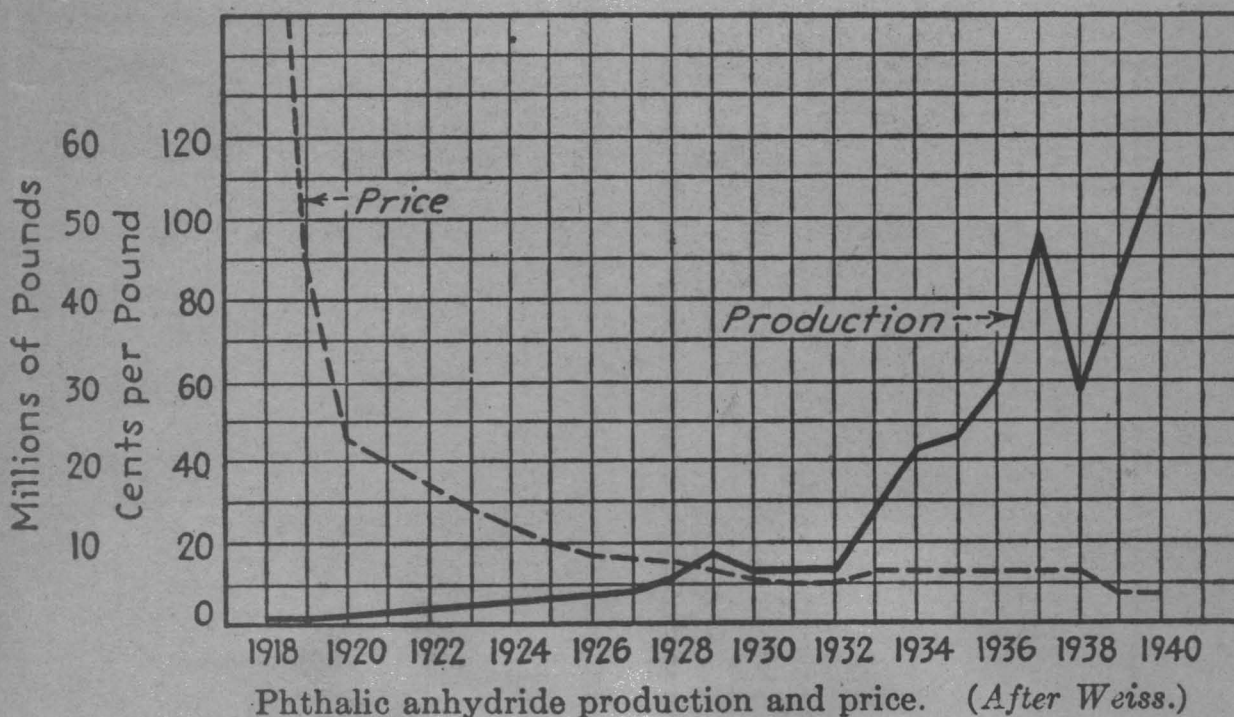
a. bereidingsmethoden van P.A. en

b. productie en toepassingen van P.A.¹⁾²⁾³⁾.

- a. In 1836 verkreeg Laurent bij de oxydatie van naftaleen met chroomzuur P.A. lange tijd bleef deze oxydatie in de vloeistofphase de enige mogelijkheid tot de bereiding van P.A. In plaats van chroomzuur werd ook salpeterzuur toegepast. Totdat in 1896 de B.A.S.F. een proces ontwikkelde, waarbij naftaleen in de vloeistofphase met behulp van H_2SO_4 geoxydeerd werd tot P.A., in tegenwoordigheid van Hg-zouten als katalysator. Door het gebruik van het goedkope oxydatiemiddel H_2SO_4 bleef dit proces de enig technische methode voor de fabricage van P.A. tot de oorlog 1914- '18. Na het wegvallen van de Duitse invoer nam Amerika de productie zelf ter hand. Aanvankelijk werd gewerkt op de patentgegevens van het B.A.S.F.-proces, waarmede echter slechte resultaten verkregen werden. Men heeft toen gezocht naar andere methoden voor de bereiding van P.A. en vond in ongeveer 1918 de oxydatie van naftaleen in de dampphase met lucht, met V_2O_5 als katalysator, volgens het "fixed bed" principe.

In de daarop volgende jaren werd dit proces technisch ontwikkeld, hetgeen geïllustreerd wordt door grafiek I, die de Amerikaanse productie en prijzen van P.A. van 1918 tot 1940 weergeeft. Duidelijk blijkt, dat de P.A. bereiding eerst sinds de

Grafiek I.



ontwikkeling van dit proces economisch rendabel is geworden. Verder ziet men in de prijscurve tot ca. 1930 de technische ontwikkeling, die het proces doormaakte, weerspiegeld.

Tot op de huidige dag is dit verreweg het belangrijkste proces voor de bereiding van P.A. De laatste jaren zijn echter een tweetal processen in opkomst, die voor de toekomst van belang kunnen zijn, t.w. de naftaleenoxydatie, met behulp van lucht en V_2O_5 als katalysator, waarbij fluïdisatie van de V_2O_5 katalysator toegepast wordt ⁴⁾ en oxydatie van o-xyleen in de dampphase met lucht en V_2O_5 als katalysator volgens het "fixed bed" principe ¹⁾⁵⁾.

*Opdrachten
Voor de bereiding
van P.A. uit naftaleen
zie hoofdstuk b.*

x) Tot ca. 1921 werd P.A. gebruikt als grondstof voor de bereiding van anthrachinon en daarvan afgeleide kleurstoffen en voor de bereiding van kleurstoffen, zoals b.v. eosine en fluorescine en rhodaminen. Ten gevolge van de ontwikkeling van het proces van de oxydatie van naftaleen in de dampphase, neemt de toepassing van het P.A. voor deze doeleinden na 1918 sterk toe (zie grafiek I). Een regelmatige stijging van de Amerikaanse P.A. productie na 1921 was tot 1930 gewaarborgd door de toepassing van phtalaatesters, vnl. dibutylphtalaat, als weekmaker. De sterke productiestijging na 1930 is te danken aan de toepassing van P.A. in alkydharsen. In de oorlog 1939- '45 duurde deze stijging onverminderd voort, ten gevolge van een tweetal oorlogstoepassingen: dibutylphtalaat in de springstofindustrie om de hygroscopische eigenschappen van springstoffen te verminderen en dimethylphtalaat als insecticide voor de troepen. Een kleine productiedaling trad in 1945 in door het wegvallen van de oorlogstoepassingen. Hierna valt echter weer een sterke stijging te constateren. In 1949 bedroeg de productie 224.500.000 lbs/jaar.

II. Economie, verbruiksaspecten en productiemogelijkheden van P.A., in het bijzonder voor Nederland. ¹⁾⁶⁾

Men mag op grond van de volgende overwegingen aannemen, dat de vooruitzichten voor het P.A. in de naaste toekomst gunstig blijven.

- 1°. P.A. blijft het goedkoopste tweebasische aromatische handels zuur.
- 2°. Het P.A. zal zich bij de kleurstof- en benzoëzuurproductie blijven handhaven.
- 3°. Indien men bedenkt, dat bij elk nieuw hars, dat op de markt gebracht wordt, phtalaatesters als weekmakers zullen worden gebruikt, dan zal het P.A. verbruik voor dit doel zeker stijgen.
- 4°. De alkydharsen openen veelbelovende perspectieven.

het is geen hars

x) Bekend is, dat naast Amerika ook Duitsland, Engeland, Frankrijk, Rusland en Italië zich met P.A. productie bezig houden. Gegevens hieromtrent werden echter niet gevonden. Daarom zijn in het volgende alleen Amerikaanse gegevens verwerkt.

In Amerika wordt een verdere verhoging van de P.A. productie echter ernstig belemmerd door een tekort aan de grondstof naftaleen. Dit tekort uitte zich in 1948 in een stijging van de naftaleenprijzen van \$ 0.04/lb tot \$ 0.06/lb en wordt louter en alleen veroorzaakt door de enorme vraag naar P.A. voor de plastic industrie. Momenteel beschikt de U.S.A. niet over reële oplossingen voor dit probleem. De importvooruitzichten zijn weinig bemoedigend, daar men ervan overtuigd is, dat andere landen eveneens zullen streven naar een verhoging van de P.A. productie. Ook het reeds vermelde o- xyleen proces, dat zijn ontwikkeling voor een groot deel aan deze situatie te danken heeft, biedt momenteel geen grote mogelijkheden. In het gunstigste geval kan dit proces 15 % van de P.A. behoefte dekken. De gecompliceerde economie van het o- xyleen, dat verkregen wordt uit petroleumfracties, die een "hydroform" bewerking ondergaan hebben, heeft echter tot gevolg, dat vele petroleummaatschappijen dit proces niet toepassen, zodat de mogelijke 15 % voorlopig een utopie is.

Een stijging van de P.A. prijs, die momenteel \$ 0.21/lb bedraagt, zou het o- xyleen proces een kans geven en daarnaast de naftaleenproductie doen stijgen, aangezien het dan lonend zou worden petroleum bij hogere temperatuur te kraken tot naftaleen en het verder economisch verantwoord zou zijn meer naftaleen uit de teer te winnen. Hierop is echter weinig kans, daar de huidige P.A. prijs reeds dikwijls de reden is, dat P.A. harsen niet gebruikt worden, ook al moet men dan vrijwel altijd overgaan tot harsen, die P.A. harsen in hun eigenschappen niet kunnen benaderen.

Men hoopt de oplossing van dit naftaleenvraagstuk nu te vinden in de toekomstige research en richt daarbij het oog op:

- 1°. Naftaleenwinning uit het recente "Catarole" krakingsproces.
- 2°. Naftaleen als bijproduct van het Fischer- Tropsch proces. Dit zou mogelijk worden, indien men er toe zou overgaan Fischer- Tropsch synthesegas te gebruiken, bereid door hoge temperatuur vergassing van kolen.
- 3°. De hydrogenering van bitumineuze kool voor de productie van benzine kan wellicht een bron voor naftaleen worden.

Bovenstaand overzicht van de situatie in Amerika illustreert duidelijk, dat de P.A. productie in Nederland van groot belang geacht moet worden. Afgezien van een tweetal patentaanvragen, resp. van Pieter Schoen en Zoon te Zaandam ⁷⁾ en de Staatsmijnen ⁸⁾ betreffende de katalysator bereiding op V₂O₅-basis voor de P.A. bereiding, vindt men geen gegevens in de Nederlandse literatuur, waaruit men zou kunnen afleiden, dat

*Wonnisatie a.k.a.
h 550°c*

de P.A. productie ter hand genomen wordt. Bekend is, dat de Staatsmijnen de productiemogelijkheid bestuderen.

Uit de zo even vermelde Amerikaanse gegevens blijkt reeds, dat het o-xyleen proces op petroleumbasis voor Nederland niet aantrekkelijk is. Daarbij komt nog, dat men in Amerika bij het starten van de productie van o-xyleen uit de naftafractie van petroleum reeds de beschikking had over de "hydroform" installatie, welke in oorlogstijd gebruikt was voor de productie van toluen voor T.N.T. De extra kosten van een dergelijke hydroforminstallatie en tenslotte de kwaliteit van de Nederlandse aardolie maken het o-xyleen proces op petroleumbasis voor Nederland onuitvoerbaar. Ook het o-xyleen uit de steenkoolteer kan niet als grondstof voor de P.A. productie gebruikt worden, zoals uit de volgende gegevens, verstrekt door het Bureau voor Chemische Producten, Javastraat 2, 's-Gravenhage, moge blijken:

<u>Tabel I.</u>	Prijs per ton		Productie in tonnen	
	1948	1949	1948	1949
Ruwe naftaleen	-	f 110.-	-	11.000
Gezuiverde naftaleen	-	f 330.-	-	5.500
Mengsel van o, m en p xyleen	f 420.-	f 530.-	800	450

De prijs ligt voor het mengsel van de xylenen reeds aanmerkelijk hoger dan de prijs voor het gezuiverde naftaleen, terwijl de productie ten opzichte van het naftaleen gering is. Bovendien bevestigen de gegevens van het xylenmengsel over 1948 en 1949 de gecompliceerde economische structuur van het o-xyleen. De productiedaling en prijsstijging in 1949 is een gevolg van de verkoop aan België van het mengsel van benzeen + toluol + xyleen als motorbrandstof.

Voor Nederland is naftaleen dus de aangewezen grondstof voor de bereiding van P.A., vooral ook omdat Nederland een groot overschot aan naftaleen heeft.

Om de jaarproductie van P.A. voor Nederland te bepalen, vermelden wij de volgende gegevens:

In de laatste jaren reserveert Amerika ca. 40 % van zijn naftaleenproductie voor P.A.-bereiding⁹⁾.

Verder beschikten wij over gegevens van de Duitse industrie in de oorlogstijd 1939- '45^{10),11)}. Alhoewel deze cijfers natuurlijk geen zuiver beeld geven, blijkt hieruit, dat ca. 20 % van de naftaleenproductie voor P.A. productie bestemd was, terwijl men er naar streefde dit percentage op te voeren. Het is laag, doordat Duitsland in oorlogstijd ca. 20 % van de naftaleenproductie voor carbon black fabricage reserveerde, een proces, dat zeker in vreedstijd geheel weg zou vallen. Vooral met het oog op de geschetste positie van het P.A. menen wij, dat elk

land er in de toekomst naar zal streven ca. 40 % van zijn naftaleenproductie in P.A. om te zetten. Wij stellen daarom voor in Nederland te beginnen met 30 % van de naftaleenproductie tot P.A. te verwerken, d.i. (zie tabel I) $\frac{30}{100} \times 16.500 = \text{ca. } 5000$ ton naftaleen per jaar. Hieruit wordt ca. 5000 ton P.A. verkregen.

Een dergelijke naftaleenproductie kan door de Staatsmijn Maurits geleverd worden en het lijkt ons daarom gewenst de P.A. productie aan dit bedrijf te koppelen. Het behoeft geen betoog, dat deze motivering voor plaats en capaciteit van de P.A. fabriek zeer oppervlakkig is; het is ons echter niet mogelijk een nauwkeuriger analyse te geven. Het bovenstaande wil dan ook niet meer zijn dan een richtlijn.

III. Keuze van het proces voor de P.A. productie in Nederland.

Onder I werd reeds aangegeven, dat voor de productie van P.A. de volgende processen in aanmerking komen:

- 1°. Bereiding uit naftaleen door katalytische dampphase oxydatie met lucht volgens het "fixed bed" principe.
- 2°. Bereiding uit naftaleen door katalytische dampphase oxydatie met lucht volgens het "fluid bed" principe.
- 3°. Bereiding uit o-xyleen door katalytische dampphase oxydatie met lucht, volgens het "fixed bed" principe.

Onder II toonden wij reeds aan, dat de derde mogelijkheid voor Nederland vervalt.

Wanneer wij de beide andere processen vergelijken, dan blijkt het "fluid bed" proces het volgende grote voordeel ten opzichte van het "fixed bed" proces te bezitten. Een betere temperatuurcontrôle is mogelijk, men kan daardoor de reactie beter in de hand houden, hetgeen resulteert in een zo zuiver eerste product (99 % zuiver, bij "fixed bed" proces 97-98% zuiver), dat het veelal geen verdere zuivering behoeft te ondergaan. Daarnaast staan kleinere voordelen, zoals weinig arbeidskrachten vereist, weinig gebouwen nodig voor dit proces.

Het "fluid bed" proces bezit de volgende nadelen ten opzichte van het "fixed bed" proces, in volgorde van belangrjkheid:

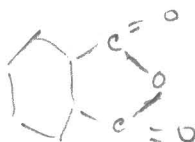
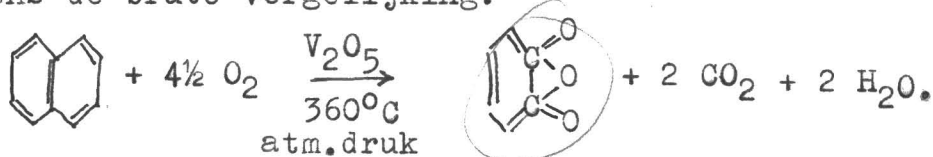
- 1°. Het "fluid bed" proces is een proces, dat zich nog in het ontwikkelingsstadium bevindt. Hierop vestigt Connover¹²⁾ speciaal de aandacht, omdat het dikwijls over het hoofd gezien wordt. Developmentkosten drukken zwaar op de kostprijs.
- 2°. Het rendement van het "fluid bed" proces (65 %) is laag ten opzichte van het "fixed bed" proces (84 %).
- 3°. De hoge eisen, waaraan een "fluid bed" katalysator moet voldoen, maken de kosten van deze katalysator hoog ten opzichte van de kosten van de "fixed bed" katalysator (12)

Genoemde voor- en nadelen komen tot uiting in de diverse posten van de kostprijsberekeningen van de beide processen, welke ons dus in staat zouden stellen de beide processen kwantitatief tegen elkaar af te wegen. Wij beschikken over een kostprijsberekening van het "fixed bed" proces ¹³), die van het "fluid bed" proces ontbreekt. Getracht werd door een vergelijken van diverse posten van de beide processen tot een globale kostprijsberekening voor het "fluid bed" proces te komen. Men is dan echter genoodzaakt diverse aannamen te maken, waardoor de waarde van een dergelijke kostprijsberekening zeer dubieus wordt, weshalve van deze berekening hier verder afgezien werd.

Wij menen echter op grond van bovengenoemde voor- en nadelen kwalitatief te kunnen voorspellen, dat het "fluid bed" proces in de toekomst, nadat het ontwikkelingsstadium met succes doorlopen is, het toon aangevende proces zal worden. Zolang dit proces, zoals op dit ogenblik te verwachten valt, nog geruime tijd in het ontwikkelingsstadium blijft, verkiezen wij nog het "fixed bed" proces; dit is wel gerechtvaardigd, wanneer men bedenkt, dat men de laatste jaren geen "fluid bed" installaties bijgebouwd heeft ¹⁴). Het "fixed bed" proces garandeert ons een vlot verloop van de productie, is momenteel zeker niet duurder en het behoeft de eerste tien jaar (voorgestelde afschrijvingstermijn van de fabriek) geen concurrentie te vrezen van het "fluid bed" proces; het kan in de komende jaren door het hoge rendement een hogere bijdrage leveren voor de P.A. markt en aanmerkelijk meer bijdragen tot de verbetering van de deviezenpositie dan het "fluid bed" proces. Een reden temeer voor deze keuze vinden wij in het feit, dat de "fixed bed" convertor, het hart van het proces, verbeterd kan worden. Deze verbetering is in het schema opgenomen en zal hierna besproken worden. Hier zij vermeld, dat zowel de economie als de fabricage ("operation") van het "fixed bed" proces door deze convertorwijziging verbeterd worden.

IV. Bereiding van P.A. uit naftaleen volgens het "fixed bed" proces ²⁾¹⁵).

De bereiding van P.A. uit naftaleen en lucht volgens het "fixed bed" proces bij een temperatuur van 360°C en atmosferische druk, bij aanwezigheid van V₂O₅ als katalysator, verloopt volgens de bruto vergelijking:



*Mit 400°C
Nenn!*

Indien men gebruik maakt van een goede V_2O_5 katalysator en overmaat lucht, verkrijgt men een vrijwel volledige omzetting bij éénmalige doorgang van het reactiemengsel door het katalysatorbed. Nevenreacties treden onder de aangegeven omstandigheden in geringe mate op, waarbij de volgende producten ontstaan: α - naftachinon (tussenproduct bij de oxydatie van naftaleen tot P.A.), maleïnezuuranhydride, CO_2 , CO en H_2O door verdere oxydatie van het P.A.

Het productieschema, dat zojuist vermelde feiten realiseert, kan men voor een nadere toelichting in de volgende stadia splitsen:

- 1°. aanvoer, smelten en eventueel raffineren van het naftaleen.
- 2°. aanvoer en verwarming van de lucht.
- 3°. bereiding van het gasmengsel naftaleen- lucht.
- 4°. de omzetting van dit gasmengsel tot P.A. in de reactor.
- 5°. condensatie van P.A. uit het gas, dat de convertor verlaat.
- 6°. zuivering van het verkregen ruwe P.A.

Ad 1°. Bij 1° kan opgemerkt worden, dat het gebruikte naftaleen gezuiverd moet zijn tot een smeltpunt van 78- 79°C. Men acht het soms wenselijk het gesmolten naftaleen nog met Noriet te raffineren. Deze behandeling heeft zin, indien men het verkregen P.A. niet behoeft te zuiveren. Indien men dit wel moet doen, zoals hier, dan zou het nut van een dergelijke behandeling tot uiting komen in een geringere vervuiling van de apparatuur, aldus wordt beweerd. De praktijk bewijst echter, dat deze bewering elke grond mist. De Noriet- naftaleen raffinage is dan ook niet toegepast. Het smelten van de naftaleen geschiedt met behulp van stoom.

Ad 2°. Het is voldoende, indien de gebruikte lucht stofvrij is. Voor de voorverwarming van de lucht wordt gebruik gemaakt van de warmte van het reactiemengsel, dat de convertor verlaat.

Ad 3°. Door de verwarmde lucht over het gesmolten naftaleen te leiden, bereidt men een naftaleen- lucht mengsel, dat 36 g naftaleen/ m^3 lucht (volume berekend op kamertemperatuur en gewone druk) bevat; dit betekent, dat een vijfvoudige overmaat lucht aanwezig is. Deze grote overmaat is nodig om buiten de explosiegrenzen te blijven, verder dient het als adsorbens voor de vrijkomende reactiewarmte.

Hier zij vermeld, dat het smelten van naftaleen met behulp van stoom, het voorverwarmen van de lucht met behulp van de reactiewarmte van de convertorgassen en de bereiding van het reactiegasmengsel uit deze twee componenten, zonder verdere noemenswaardige warmtetoevoer ons de meest warmte- economische bereiding van het reactiemengsel lijkt.

gebaseerd op
Bios raffinerij?

Ad 40. Men kan bij de omzetting verschillende typen convertoren gebruiken, welke wij als ^{volgt} kort kunnen karakteriseren:

A. de Downs- convertor ²).

Het dampmengsel wordt van boven naar beneden door een groot aantal buizen, die de katalysator bevatten, geleid. Om de katalysatorbuizen bevindt zich kwik voor de afvoer van de reactiewarmte.

B. de convertor met zoutbadkoeling ¹³).

De constructie is identiek aan die van de convertor onder A. In plaats van kwik gebruikt men echter gesmolten zout als koelvloeistof.

C. de convertor met hoge druk warmwaterkoeling ¹⁶).

Hierbij is de constructie geheel anders. Men heeft hier één groot katalysatorbed, dat door de koelspiralen (die als koelvloeistof warm water onder hoge druk transporteren) doorsneden wordt. Het dampmengsel trekt van boven naar beneden door het katalysatorbed heen.

Op grond van de volgende overwegingen verkiezen wij de convertor met hoge druk warmwaterkoeling boven de Downs convertor en de convertor met zoutbadkoeling:

a. Kwik is zwaar, giftig en duur (nadeel van de Downs).

Ook bij de zoutbad convertor is het totaal gewicht van het zoutbad bij relatief kleine capaciteit van de convertor groot. Dit houdt in, dat de bodemplaat van de koelbaden in de reactor, waarin de katalysatorbuizen uitkomen, bij een betrekkelijk lage capaciteit reeds maximaal belast is. In de praktijk betekent dit, dat de onder A en B genoemde convertoren gebouwd kunnen worden tot een maximale capaciteit van slechts 90 ton P.A./ maand. De onder C genoemde convertoren hebben dit bezwaar niet. Zij worden momenteel gebouwd tot een capaciteit van 150- 200 ton. Waarschijnlijk kan deze capaciteit nog opgevoerd worden.

b. De constructiemoeilijkheden bij de onder A en B genoemde convertoren zijn groot. Vooral een goede bevestiging van de katalysatorbuizen in top- en bodemplaat maakt de convertor duur. Dit vervalt bij de convertor, beschreven onder C.

c. Men heeft 4 tot 5 weken nodig om ~~de~~ oude katalysator door ~~een~~ nieuwe te vervangen bij de onder A en B genoemde convertoren. Bij de convertor onder C neemt dit niet meer dan 4 tot 5 dagen in beslag. Dit geeft een belangrijke arbeids- en tijdsbesparing.

d. In geval van lekkage van het koelmiddel in de damp, kan men bij de convertoren onder A en B grote ongelukken krijgen. Bij de convertor onder C blijkt de waterkoeling veilig en efficiënt te werken.

*Heeft anders
Ker goed*

- e. In de convertor onder C kan het reactiemengsel op eenvoudige wijze in de reactor voorverwarmd worden, waardoor de convertor over een relatief groter effectief katalysatorbed beschikt.
- f. Bij het starten van de productie heeft men bij de convertor onder C geen extra apparatuur nodig om de reactor voor te verwarmen. Dit wordt in het volgende hoofdstuk uitvoerig toegelicht.
- g. Van groot voordeel blijkt het tenslotte te zijn, dat het koelend vermogen van de spiraalkoeling bij convertor onder C belangrijk vergroot wordt door het geribd uitvoeren van de koelsslagen.

Als technische katalysator voldoet de "Duitse" V_2O_5 katalysator het beste. Deze katalysator wordt nu ook in Amerika gebruikt ¹⁴). De levensduur is gunstig: meer dan 10 jaar. De vereiste contacttijd is vrij lang, ca. 0,5 sec. tegenover 0,1 sec. bij de Amerikaanse katalysatoren. Zij levert echter een hoger rendement P.A. dan de Amerikaanse katalysatoren en bij de stijgende naftaleenprijzen verdringt het rendement de capaciteit.

Als drager fungeert bij deze katalysator silicagel; naast V_2O_5 bevat zij K_2SO_4 , en wel in een molecuulverhouding $K_2SO_4 : V_2O_5 = 2 : 1$. De aanwezigheid van K_2SO_4 in de katalysator remt de activiteit van de katalysator af, hetgeen de langere contacttijd met zich mede brengt, maar waardoor de werkcondities iets soepeler worden, hetgeen de rendementsverhoging tot gevolg heeft (b.v. kan de temperatuur iets meer fluctueren, zonder dat men gevaar loopt, dat een gedeelte van het product verbrandt).

Bij de reactie komt 500 kcal/molecuul gevormd P.A. vrij. Zoals reeds vermeld, neemt de grote overmaat lucht veel van de vrijkomende warmte op (voor ca. 50 %, grotere overmaat lucht bij de reactie is economisch niet verantwoord). Ca. 20 % wordt door de straling weggevoerd, ca. 30 % wordt afgevoerd door het hoge druk warmwaterkoelsysteem.

Ad 5°. De condensatie van het P.A. geschiedt allerminst elegant, maar blijkt toch, alle recente patenten en ideeën ten spijt, op technische schaal moeilijk anders uitvoerbaar dan door koeling van de reactiegassen in vele grote condensatiekamers, waar het gas doorheenstrijkt. Men mag hierbij niet te snel koelen, daar anders zeer fijn stof verkregen wordt, dat met de gasstroom meegevoerd wordt.

Ad 6°. De zuivering van het P.A. geschiedt door destillatie, waaraan een warmtebehandeling van het P.A. voorafgaat. Bij de warmtebehandeling voegt men een weinig H_2SO_4 toe het verhit het gesmolten ruwe P.A. ongeveer 24 uur bij ca. $190^\circ C$. Hierbij wordt phtaalzuur in P.A. omgezet, terwijl het H_2SO_4 terzelfdertijd polymerisatie of condensatie van andere verontreinigingen met elkaar sterk schijnt te bevorderen. Daarna neutraliseert men met

Versluis
kopbouw

D) $V_2O_5 + K_2SO_4$
efficiënter

A) V_2O_5 of silicagel

CaCO_3 en destilleert onder vacuum met CaSO_4 in de vloeistof. Dit laatste is gunstig, aangezien men daardoor uiteindelijk een vast, poedervormig, gemakkelijk te verwijderen destillatieresidu verkrijgt. Zonder CaSO_4 in de destillatievoeding zou dit harsachtig zijn. Door de zeer efficiënte warmtebehandeling behoeft men niet te fractioneren. Zelfs wordt de kolom met stoom verhit. Ca. 75 % van de charge wordt overgedestilleerd in de eerste destillatie-eenheid. Het residu wordt overgebracht naar een tweede destillatie-eenheid, waar afgedestilleerd wordt, tot het droge poeder als residu overblijft. Het grootste gedeelte van het tweede destillaat wordt bij het eerste gevoegd. Het laatste gedeelte wordt er echter van gescheiden gehouden. Dit is n.l. wel geschikt voor de bereiding van kleurstoffen, maar niet voor de kunstharsenfabricage. Indien deze tweede kwaliteit onverkoopbaar is, wordt zij teruggevoerd in het proces en verwerkt op eerste kwaliteit.

Het hierboven gemotiveerde schema, dat in het volgende hoofdstuk in detail besproken wordt aan de hand van bijgaand schema, levert ons 100 % zuiver P.A. met een rendement van 84 %, berekend op naftaleen.

op 0.1%
naftaleen

V. Toelichting bij het schema ^{10,11,13,16,17,18,19,20,21}.

Bereiding van P.A.

Voor de beoogde productie van 5000 ton P.A./jaar gebruiken wij 3 convertoren, die elk $\frac{5000}{3 \times 12} = 140$ ton P.A./maand afleveren. Hiervoor is nodig $\frac{140000}{30 \times 24} = 200$ kg naftaleen/uur/ convertor (voor de productie van 1 kg P.A. is 1 kg naftaleen nodig). De naftaleentoevoer voor de 3 convertoren tot aan de naftaleen meettank wordt centraal geregeld, zodat de apparatuur voor de naftaleenverwerking 600 kg naftaleen/uur moet leveren, d.i. $0,6 \times 24 =$ ca. 14,5 ton per dag.

De uit een belendend perceel aangevoerde gezuiverde naftaleen (smeltpunt $78-79^\circ\text{C}$) wordt met een elevator 1, die 30 ton/8 uur verplaatst in een voorraadbak 2, capaciteit 30 ton (voorraad voor 2 dagen productie) gestort. Vanuit de voorraadbak brengt men het naftaleen in een crusher 3, die 30 ton/dag kan verwerken. Het gebroken naftaleen wordt gewogen in een weegbak 4, die per keer $\frac{1}{2}$ ton over een rail (in het schema niet te zien) naar één van de drie smelters 5 vervoert, die elk ca. 7 ton naftaleen met behulp van stoomverwarming kunnen smelten. De smeltketels zijn van een roerder voorzien. Hier zij vermeld, dat alle apparatuur, voorzover niet anders vermeld, in staal uitgevoerd is. Het gesmolten naftaleen wordt door één van de twee Sarcofilters 6, die parallel in de afvoerleiding aangebracht zijn, van grove verontreinigingen gezuiverd en passeert daarna één van de twee met stoom verwarmde Niagarafilters 7, met een filterbodem van papierpulp, om de fijne verontreinigin-

gen te verwijderen. Het gefiltreerde gesmolten naftaleen wordt met een met stoom verwarmde centrifugaalpomp 8 (2 stuks aanwezig) naar de top van het gebouw gebracht in één van de drie geïsoleerde voorraadtanks 9, voorzien van inwendige stoomverwarming en een circulatieroeder, elk met een capaciteit van 10 ton.

Opgemerkt zij hier, dat alle leidingen, die gesmolten naftaleen vervoeren, van een stoommantel voorzien zijn en dat men overal zorgt, dat het gesmolten naftaleen met N_2 afgedekt wordt.

Tot zover is de naftaleenbehandeling centraal voor de 3 convertoren uitgevoerd. De overige beschrijving heeft betrekking op de apparatuur, die één convertor vereist.

Zoals reeds vermeld, wordt 200 kg naftaleen /convertor/ /uur verwerkt. Vanuit de voorraadtank gaat het gesmolten naftaleen door eigen val naar het met stoom verwarmde naftaleen meetvat 10 (ca. 1,6 ton capaciteit, voldoende voor productie van 8 uur) en wordt vervolgens door eigen val via een elektrisch verwarmde rotameter met een snelheid van 200 kg/uur in de met een stoommantel verwarmde verdamper 11 gesproeid. Hierin vloeit het gesmolten naftaleen spiraalsgewijs over een "wenteltrap", aangebracht tussen binnen- en buitencylinder, naar beneden en wordt door de er in dezelfde richting overheenkomende warme lucht verdampt. De benodigde lucht wordt uit de omgeving aangezogen door een centrifugaalpomp 12, die aan de zuigzijde van een stoffilter voorzien is. In een warmte-uitwisselaar 13, waar de lucht om de buizen heenstroomt, wordt deze van $20^{\circ}C$ op $150^{\circ}C$ gebracht. Hierna treedt de warme lucht boven in de verdamper en strijkt in gelijkstroom over het naftaleen. Druk en hoeveelheid van de aangezogen lucht worden automatisch geregeld. Voor de omzetting wordt een mengsel van $36 \text{ g naftaleen/m}^3$ aangezogen lucht verlangd. Dit betekent dus, dat per uur $\frac{200000}{36} = 5550 \text{ m}^3$ lucht aangezogen moet worden.

Het gasmengsel van de juiste samenstelling verlaat de verdamper door de binnencylinder en passeert in de top van deze cylinder een korf met Raschig ringen om het mengsel van meegenomen verontreinigingen te ontdoen. Hierna treedt het onderin de reactor binnen en stijgt op door de ruimte tussen de holle as en de binnencylinder van de reactor 14, waar het voorverwarmd wordt tot de reactietemperatuur van $360^{\circ}C$ door warm water onder hoge druk, dat door twee spiralen loopt, die in deze ruimten gewonden zijn; dit water circuleert door een gesloten circuit, dat gevormd wordt door de spiralen enerzijds en een met gas gestookte verwarmingsinstallatie anderzijds, niet in het schema opgenomen. Een dergelijk circuit noemen wij in het vervolg in geval het voor verwarming dient, een verwarmingscircuit en, indien voor koelingsdoeleinden gebruikt, een koelingscircuit.

Het op reactietemperatuur gebrachte gasmengsel gaat vervolgens door het katalysatorbed van V_2O_5 met een space velocity van 0,034 kg naftaleen/uur/l katalysator; wij hebben dus $\frac{200}{0,034} = \text{ca. } 5900 \text{ l } V_2O_5$ katalysator nodig. De temperatuur in het katalysatorbed wordt tussen 360°C en 380°C gehouden. Bij veroudering van de katalysator mag de temperatuur tot 400°C opgevoerd worden. Bij de reactie komen 500 k cal/mol. naftaleen vrij. De benodigde warmteafvoercapaciteit wordt verkregen door koeling van het katalysatorbed met hoge druk warm water, dat door spiralen loopt, welke laatste als volgt in het katalysatorbed zijn aangebracht. Elke spiraal is in een horizontaal vlak gewonden; men heeft op deze wijze ca. 25 spiraalvlakken in het katalysatorbed gewonden, die elk afzonderlijk een aansluiting op het koelcircuit hebben. Verder is aansluiting van elk spiraalvlak op een verwarmingscircuit mogelijk voor het geval het katalysatorbed door speciale omstandigheden op een bepaalde plaats te sterk afkoelt. Essentiëel is, dat de slangen in het katalysatorbed geribd zijn, waardoor het koelend vermogen met ca. 45 % toeneemt.

Indien de productie gestart wordt, leidt men de lucht om de verdamper heen direct onder in de reactor. In de binnencylinder wordt ze voorgewarmd en geeft deze warmte aan het katalysatorbed af, dat tevens warmte van de spiraalvlakken aangevoerd krijgt. Op deze wijze wordt het katalysatorbed op reactietemperatuur gebracht, waarna op productieschema wordt overgeschakeld.

De reactieproducten, vnl. P.A. + overmaat lucht, verlaten de reactor aan de onderzijde en gaan vervolgens door de buizen van de warmteuitwisselaar 13, waar zij van ca. 350°C tot 200°C afgekoeld worden. Hierna gaat het gas naar de condensatieinrichting 15, die weer centraal is uitgevoerd. De gasen van de 3 reactoren gaan door 15 groepen in serie geschakelde condensatiekamers. In één groep zijn de condensatiekamers parallel geschakeld. De eerste twee groepen worden met water gekoeld, de kamers in de laatste groep zijn breder uitgevoerd. De groepen 1 en 2 bevatten 4 kamers, de groepen 3 t/m 7 en 15 bevatten 3 kamers, terwijl de groepen 8 t/m 14 2 kamers bevatten. De kamers zijn van tussenschotten voorzien. Het gecondenseerde P.A. verzamelt zich op de bodem en wordt met een schroeftransporteur naar de bodemuitlaat gebracht. De condensatiekamers hebben in een even groep hun uitlaat, uitkomende op de lopende band (van rubber) 16, bij de oneven groep op de band 17. Deze banden transporteren het ruwe P.A. naar een elevator 18, die het naar de zuiveringsinstallatie brengt. De restgassen, die met een temperatuur van 40°C - 50°C de laatste condensatiekamer verlaten, worden in een cycloonsysteem 19, dat uit 6 parallel (3 getekend) geschakelde eenheden

bestaat, van P.A. stof bevrijd en daarna door een centrifugaalpompe 20 weggezogen naar de schoorsteen.

De druk in deze geschetste opstelling neemt van + 1½ atm. bij de aangezogen lucht geleidelijk af tot + ½ atm. bij het wegzuigen van de restgassen.

Zuivering van P.A.

Deze apparatuur verwerkt discontinu de dagproductie van 14,5 ton P.A. De warmtebehandeling en destillatie van 14,5 ton P.A. vergen elk ca. 1 dag. Het is daarom wenselijk 2 destillatieëenheden afwisselend te gebruiken en 1 in reserve te houden.

Via een elevator 18 en een transportschroef 21, die 1 ton/uur verwerken kunnen, wordt een dagproductie ruwe P.A. in een met roerder voorziene smelter 22, capaciteit 15 ton, gebracht, waar het door een Samka verhitingsysteem, d.i. een verwarmingscircuit zoals beschreven op blz. 13, waarbij de verwarmingspiralen aan de ketelwand gelast zijn, opgesmolten wordt. Het smeltpunt van ruw P.A., vnl. verontreinigd met phtaalzuur, variëert van 150°-180°C. De lading wordt met N₂ afgedekt. Van hieruit stroomt de ca. 14 ton gesmolten P.A. door eigen val in de met roerder voorziene ^{warmte}behandelingsketel 23, capaciteit van 15 ton, die uitgerust is met een Samka verhitingsysteem; ca. 0,3 % 98% H₂SO₄ wordt toegevoegd, waarna in 4 uur de temperatuur op 200°C gebracht wordt. Men houdt de charge 6 uur op deze temperatuur en laat deze vervolgens in 10-14 uur tot 180°C afkoelen. Hierna neutraliseert men de charge met ca. 0,6 % CaCO₃.

Tijdens de warmtebehandeling wordt de damp in de ketel door een kleine ventilator 24 weggezogen. Tussen dampuitlaat en ventilator van de ketel passeren de dampen een kleine afscheider 25, waar meegenomen P.A. afgescheiden wordt. Tijdens de gehele behandeling zorgt men ervoor, dat boven de charge N₂ staat).

Hierna stroomt de gehele charge door eigen val in de met roerder voorziene destillatieketel 26, die met het Samka verhitingsysteem verhit wordt. Men destilleert hier 75% van de charge onder vacuum; bij de vacuumpomp bedraagt de druk ca. 30 mm Hg. De destillatietemperatuur bedraagt ca. 200°C, de destillatiekolom 27 is van een stoommantel voorzien en gevuld met Raschig ringen om meevoeren van vloeistof te voorkomen. De condensor 28 wordt gekoeld met een mengsel van water en glycol, kookpunt ca. 140°C, zodat het gecondenseerde P.A. ruim boven het smeltpunt blijft. Het verdampte glycol-water mengsel condenseert men op zijn beurt met een watercondensor 29.

Via een klein, van een stoommantel voorzien buffervat 30 stroomt het gecondenseerde P.A. door een barometrische valbuis -opgemerkt zij hier, dat deze leiding, evenals alle

andere leidingen, die gesmolten P.A. vervoeren, van een stoommantel voorzien is- in een met stoom verwarmde ontvanger 31, van waaruit men het op de koelrol 32 laat lopen. Het hier met messen vanaf geschraapte vlokkige P.A. wordt verzendklaar gemaakt, hetgeen wij hier niet verder vermelden. De koelrol is voorzien van een ventilatiekap 33, die op een ventilator 34 is aangesloten.

De niet gecondenseerde dampen gaan door één van de twee aanwezige cilindervormige, met water gekoelde kamers 35, waarvan er één in gebruik is, terwijl de ander van afgezet P.A. gereinigd wordt. Hierna passeren de gassen een sproeicondensor 36, gevolgd door een waterafscheider 37. De sproeicondensor is, evenals de hierna beschreven apparatuur, voorzien van een V_4 a staal voering, om corrosie door P.A. bevattend water tot een minimum te beperken. Het geïnjecteerde water wordt via een barometrische valbuis en ontvanger gespuid (niet getekend). Door een wassing met 10% NaOH in een torentje 38 worden de laatste resten P.A. uit het gas verwijderd. Zij passeren hierna een NaOH- afscheider 39, waarna ze weggezogen worden door de tweetraps cylinder vacuumpomp 40 naar de schoorsteen.

De tweede destillatieëenheid, die de 25% residu van de eerste destillatie verder afdestillert tot een droog poeder resteert, is niet in tekening gebracht. Zij is schematisch gelijk aan de apparatuur van de eerste destillatieëenheid. De afmetingen van deze apparatuur zijn uiteraard kleiner, en wel gebaseerd op een voeding van 4 ton. Gedestilleerd wordt onder een vacuum van 30 mm Hg (bij de pomp), terwijl de temperatuur geleidelijk stijgt tot ca. 280°C. Zoals reeds vermeld, wordt het grootste gedeelte van dit laatste bij het eerste destillaat gevoegd. De rest wordt op de markt gebracht als tweede kwaliteit.

*Men duidt het
beschreven*

LITERATUUR:

- 1). Callahan J.R., Chem. & Met. Eng. 53, No. 8, 116-119(1946).
 - 2). Marek L.F., Hahn D.E., Catalytic oxydation of organic compounds in the vapour phase, New-York, 1932, page 404 e.v.
 - 3). Shreve R.N., The chemical process industries, New-York, 1945, page 859.
 - 4). Lee J.A., Chem. Met. Eng. 52, no. 7, 100-1 (1945).
 - 5). Levine I.E., Chem. Eng. Prog. Trans. 43, 168 (1947).
 - 6). Weiss J.M., Chem. Eng. News 27, 972 (1949).
 - 7). Ned. Patent aanvraag No. 103.213.
 - 8). Ned. Patent aanvraag No. 135.473.
 - 9). Skeen J.R., Chem. Eng. News 26, 2555 (1948).
 - 10). Fiat Final No. 729.
 - 11). Bios Final No. 935.
 - 12). Conover C., Ind. Eng. Chem. 32, 1298 (1940).
 - 13). Bios Final No. 1597.
 - 14). Oxydation review Ind. Eng. Chem. 41, 1894 (1949).
 - 15). Groggins P.H., Unit processes in organic synthesis, 3e druk 1947, New- York, 425, 438, 473, 478, 479, 485.
 - 16). Fiat Final No. 984 (Supplement no. 1).
 - 17). Bios Final No. 875.
 - 18). Bios Final No. 666.
 - 19). Fiat Final No. 649.
 - 20). Cios Item No. 22, File XXVIII- 29.
 - 21). Bios Final No. 753.
 - 22). Fiat Final No. 984.
 - 23). J.H. Perry, Chemical Engineers Handbook, 2e druk, 1941, New- York.
 - 24). Mc. Adams, W.H. Heat Transmission, 2e druk, 1942, New- York.
-

VI. Berekening van de warmteuitwisselaar in het proces 13)

Samenvatting:

Na een overzicht van de gegevens uit de literatuur, die de basis vormen voor de berekening van de uitwisselaar, worden uit deze gegevens allereerst verdere gegevens berekend, e.w. achtereenvolgens w'' , c'' , q , t_2' , w' en c' . Vervolgens worden de keuze van soort en aantal pijpen, voorgenomen plaatsing en grootte van de schotten toegelicht.

Hierna werd het mogelijk h_o , h_i , $\frac{x_w}{k_w}$ te berekenen, welke berekeningen gevolgd werden door een aanname betreffende de grootte van h_{di} .

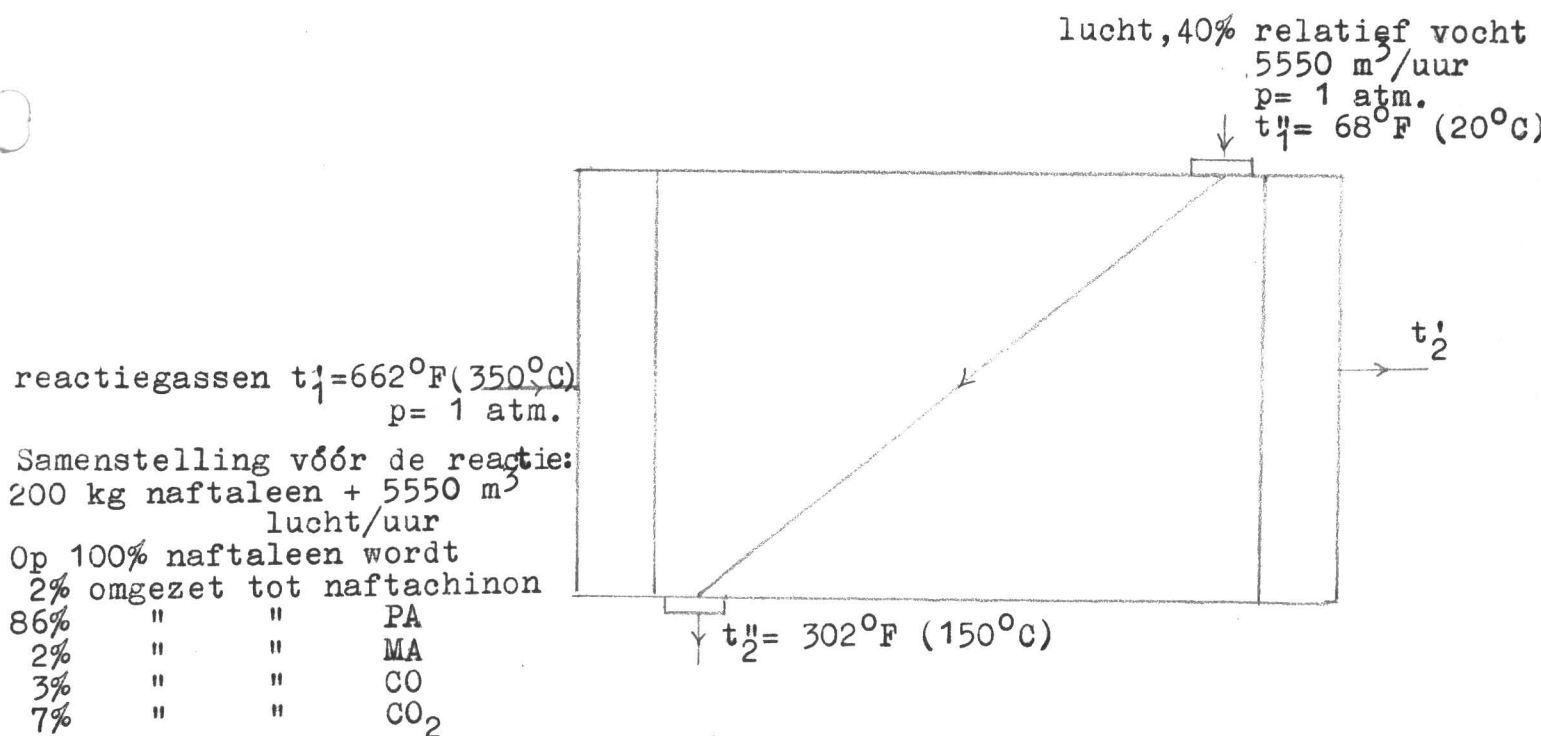
Uit deze laatste 4 grootheden vonden wij U.

Tenslotte werd de bepaling van t_m weergegeven, waarna de lengte van de pijpenbundel en de afstand van de schotten te berekenen waren.

In een résumé wordt de uitwisselaar beschreven, waartoe de berekening geleid heeft.

Figuur 1 laat de gegevens zien, waarover wij beschikken.

Figuur 1.



De lucht wordt om de pijpen heengeleid en verwarmd door de reactiegassen, die, in tegenstroom met de lucht, door de pijpen heengevoerd worden.

Berekening van:

w'' = hoeveelheid lucht, uitgedrukt in lb., die per uur door de uitwisselaar gaat.

c'' = gemiddelde soortelijke warmte van de lucht over het traject 68°F - 302°F en

q = de hoeveelheid warmte, die per uur overgedragen wordt van de reactiegassen op de lucht.

Uit de vochtigheidskaart lezen wij af, dat lucht met 40% relatief vocht 0,006 lb H_2O /lb droge lucht bevat; eveneens vinden wij op deze kaart het vochtig volume/lb droge lucht = 13,4 cuft/lb droge lucht.

$5550 \text{ m}^3 \text{ lucht/uur} = 5550 \cdot 35,32 = 196.026 \text{ cuft lucht/uur}$.
Per uur gaat dus $\frac{196.026}{13,4} = 14629 \text{ lb droge lucht door de uitwisselaar}$.

Deze bevat $0,006 \cdot 14.629 = 88 \text{ lb waterdamp}$.

Dus $w'' = 14.629 + 88 = 14.717 \text{ lb/uur}$.

$14.629 \text{ lb droge lucht} = \frac{14.629}{29} = 505 \text{ lb mol. droge lucht}$.

$88 \text{ lb H}_2\text{O} = \frac{88}{18} = 4,9 \text{ lb mol. H}_2\text{O}$.

Deze componenten worden verwarmd van 68°F tot 302°F . In de gemiddelde warmtecapaciteitkaart in Perry, pag. 727, lezen wij af:

	$t_2'' - 32 = 270$	$t_1'' - 32 = 36$
$C_{p,m}$ lucht/mol.	7,0 (B.T.U./mol. $^{\circ}\text{F}$)	6,9
$C_{p,m}$ H_2O /mol.	8,4	8,4

Warmtecapaciteit H_2O van 68° - 302°F =

$$4,9 (8,4 \cdot 270 - 8,4 \cdot 36) = 9631 \text{ B.T.U./hr.}$$

Warmtecapaciteit lucht van 68° - 302°F =

$$505 (7,0 \cdot 270 - 6,9 \cdot 36) = 829210 \text{ B.T.U./hr.}$$

$$q = \text{totaal} = 838.841 \text{ B.T.U./hr.}$$

$$c'' = \frac{q}{w'' (t_2'' - t_1'')} = \frac{838.841}{14717 (302 - 68)} = 0,244 \text{ B.T.U./lb, } ^{\circ}\text{F}$$

Berekening van t_2' .

Hiertoe wordt allereerst de samenstelling van het reactiemengsel, uitgedrukt in lb.mol., die per uur door de uitwisselaar gaan. Met behulp van deze samenstelling en Perry, pag. 727, kan nu de warmtecapaciteit van de reactiegassen bij het binnenkomen der uitwisselaar vastgesteld worden. Trekt men van deze warmtecapaciteit de zo even berekende hoeveelheid aan de lucht afgestane warmte af, dan verkrijgt men de warmtecapaciteit van de reactiegassen bij het verlaten van de uitwisselaar, waaruit met behulp van Perry, blz. 727, t_2' berekend kan worden.


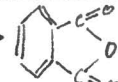

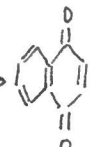

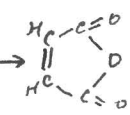


De af te koelen reactiegassen zijn ontstaan uit bovengenoemde w" en 200 kg naftaleen, waarbij de 200 kg naftaleen zijn omgezet volgens de in Figuur 1 vermelde specificatie: Voor de reactie bestaat het mengsel dus uit:

$$\frac{21}{100} \cdot 505 = 106,05 \text{ lb mol. O}_2, \frac{79}{100} \cdot 505 = 398,95 \text{ lb mol. N}_2, \\ 4,9 \text{ lb mol. H}_2\text{O} \text{ en} \\ 200 \cdot 2,205 = 441 \text{ lb naftaleen} = \frac{441}{128} = 3,445 \text{ lb mol. naftaleen.}$$

$$\begin{array}{r} \frac{86}{100} \cdot 3,445 \text{ lb mol. naftaleen} = 2,963 \text{ lb mol. worden omgezet} \\ \frac{2}{100} \cdot 3,445 \text{ " " " " " " = 0,069 lb mol. worden omgezet} \\ \frac{2}{100} \cdot 3,445 \text{ " " " " " " = 0,069 lb mol. worden omgezet} \\ \frac{3}{100} \cdot 3,445 \text{ " " " " " " = 0,103 lb mol. worden omgezet} \\ \frac{7}{100} \cdot 3,445 \text{ " " " " " " = 0,241 lb mol. worden omgezet} \end{array}$$

tot PA.
tot maleïnezuur anhydride.
tot naftachinon.
tot CO.
tot CO₂.

Hieruit maken wij de volgende materiaalbalans op (zie pag. 20):

Verbruikt in lb mol.		Gevormd in lb mol.								
naftaleen	O ₂			CO ₂	H ₂ O	CO	P.A.	M.A.	nafta- chinon	N ₂
2,963	4½∞13,334	 + 4½O ₂ →  + 2CO ₂ + 2H ₂ O	2,963	2∞5,926	2∞5,926		1∞2,963			
0,069	1½∞0,104	 + 1½O ₂ →  + H ₂ O	0,069		1∞0,069				1∞0,069	
0,069	9∞0,621	 + 9O ₂ →  + 6CO ₂ + 3H ₂ O	0,069	6∞0,414	3∞0,207			1∞0,069		
0,103	7∞0,721	 + 7O ₂ → 10 CO + 4H ₂ O	0,103		4∞0,412	10∞1,030				
0,241	12∞2,892	 + 12O ₂ → 10CO ₂ + 4H ₂ O	0,241	10∞2,410	4∞0,964					
-3,445	-17,67			+8,75	+7,58	+1,03	+2,96	+0,07	+0,07	0
+3,445	+106,05	← Samenst. v/h reactiemengsel vóór de reactie →			+4,9					398,95
0	88,38	← Samenst. v/h reactiemengsel na de reactie 8,75 →			12,48	1,03	2,96	0,07	0,07	398,95

De warmtecapaciteit van deze reactiegassen bij 662°F, berekend met behulp van Perry, pag. 727, op dezelfde wijze als hierboven werd aangegeven, bedraagt:

$$(389,95 \times 7,1 + 88,38 \times 7,1 + 1,03 \times 7,1 + 8,75 \times 9,9 + 12,48 \times 8,6 + 3,1 \times 10) 630 = 2.325.603 \text{ B.T.U./hr.}$$

Voor de soortelijke warmte van P.A., M.A. en naftachinon werd geen waarde gevonden. Wij kozen hiervoor de waarde 10, met welke aanname wij hoogstens een fout van 0,5% in de warmtecapaciteit bij 662°F krijgen.

838.841 B.T.U. wordt afgestaan aan de lucht, zodat de warmtecapaciteit van de reactiegassen bij het verlaten van de uitwisselaar $2.325.603 - 838.841 = 1.486.762 \text{ B.T.U./hr}$ bedraagt.

Met behulp van Perry blz. 727, waarbij nu t_2' de onbekende is, vinden wij:

$$(398,95 \times 7,0 + 88,38 \times 7,0 + 1,03 \times 7,0 + 8,75 \times 9,6 + 12,48 \times 8,4 + 3,1 \times 10) x = 1.486.762.$$

$$x = 409$$

$$t_2' = 409 + 32 = 441^\circ\text{F} (= 227^\circ\text{C}).$$

In de formule werden de $C_{p,m}$'s, afgelezen bij 200°C, gebruikt, waaruit wij de temperatuur van 227°C berekenden. De berekening moet nu dus herhaald worden, waarbij $C_{p,m}$ 227°C genomen wordt. Het verschil tussen $C_{p,m}^{200^\circ\text{C}}$ en $C_{p,m}^{227^\circ\text{C}}$ is echter zo gering, dat wij dit achterwege kunnen laten.

Berekening van w' en c' :

w' = de hoeveelheid reactiegassen, uitgedrukt in lb., die per uur door de uitwisselaar gaat,

c' = de gemiddelde soortelijke warmte van deze reactiegassen over het traject 662-441°F.

$$w' = 988,95 \times 28,02 + 88,38 \times 32,00 + 1,03 \times 28,01 + 8,75 \times 44,00 + 12,48 \times 18,02 + 2,96 \times 148,11 + 0,07 \times 98,06 + 0,07 \times 158,15 = 15.102 \text{ lb/hr.}$$

$$c' = \frac{q}{w'(t_1' - t_2')} = \frac{838.841}{221 \times 15.102} = 0,251 \text{ B.T.U./lb,}^\circ\text{F.}$$

Bij de constructie van deze warmteuitwisselaar is een eerste vereiste, dat het drukverval van de uitwisselaar gering is, wil men het genoemde drukverval van ca. + 1½ ata. bij het begin van het proces (de centrifugaalpomp 12) tot + ½ ata. bij het einde van het proces (afzuigcentrifugaalpomp 20) realiseren. Dit betekent, dat bij de te construeren uitwisselaar de verhouding $\frac{\text{langte}}{\text{diameter}}$ ca. 1½-2 moet zijn. Een ruwe berekening leerde, dat een uitwisselaar met een diameter van 3 ft en een lengte van ca. 5 ft te verwezenlijken was. De diameter van de buitencylinder werd daarom 3 ft genomen. Gebruik werd gemaakt van 1" O.D. "mildsteel" pijpen met een steek van 1.575". De dikte van de buizen werd 0.065" gekozen (zie ook Perry, tabel 16, pag. 898), dus I.D. = 0.870".

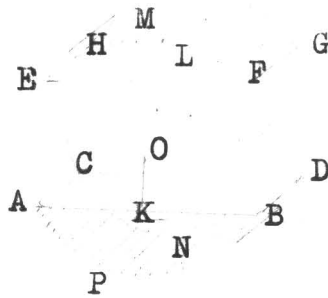
herkend
van $t_2' = 68^\circ\text{F}$

t_2' eerst

De pijpkeuze werd bepaald door de aard van de gassen; een grote diameter en grote dikte van de buizen is noodzakelijk om de aanslag in de buis periodiek gemakkelijk te kunnen verwijderen. De keuze van de steek werd groot genomen, om het aanbrengen van schotten om de pijpenbundel mogelijk te maken. Het maximum aantal pijpen in Chinese ruit formatie, dat volgens bovenstaande gegevens in een buitencylinder van 3 ft diameter aangebracht kan worden, werd uit een tekening (schaal 1:2), niet bij dit rapport ingesloten, afgelezen. Dit aantal bedroeg 433 en werd bij de berekening aangehouden.

Eveneens ~~verden~~ met behulp van deze tekening de afstand en de grootte van de schotten bepaald.

Bijgaande "perspectivische" Figuur 2 laat twee schotten zien, AKBFME en GLHDNC, loodrecht op de pijpenbundel aangebracht (zoals de tekening laat zien, werd gebruik gemaakt van het type "segment" schotten), op een afstand BD van elkaar. Wil men 3 schotten aanbrengen in de uitwisselaar, dan moet de afstand $BD = ca. \frac{5}{4} = 1,25$ ft worden. Om een goede



Figuur 2.

stroming om de pijpen te verkrijgen, werd het vrije doorstroomoppervlak van de lucht ^{evenwijdig} aan de pijpen (ingesloten door AKBP) gelijk genomen aan het minimale vrije doorstroomoppervlak van de lucht loodrecht op de pijpen (ingesloten door ABCD). Door "try and error" berekening werd gevonden, dat de grootte van de schotten, uitgedrukt in de afstand OK, het beste 0,512 ft genomen kon worden. Wij hebben dan even boven de lijn AB 21 pijpen (in de tekening vastgesteld) met 1,045 ft vrije doorlaat (genomen over de lijn AB). In het segment AKBP bevinden zich 120 pijpen. De vrije doorlaat om de pijpen in het segment bedraagt $0_{\text{min}} = 1,316$ sqft. Hieruit volgt dat, indien mogelijk, de schotten op een afstand $\frac{1,316}{1,045} = 1,259$ ft van elkaar geplaatst moeten worden. (De weergave van deze berekening wordt terwille van de overzichtelijkheid achterwege gelaten.) Wij kunnen nu overgaan tot de berekening van de grootte, die U bepalen (zie onder).

Berekening van warmteoverdrachtscoëfficiënt lucht- pijpwand h_0 volgens de formule:

$$h_0 = 0,031 \times c_p \times T^{0,3} G_{\text{max}}^{2/3} (D_0')^{1/3} \quad (\text{Perry pag. 928})$$

$$c_p = c'' = 0,244 \text{ B.T.U./lb}^{\circ}\text{F}$$

$$T = 460 + \frac{t_1 + t_2}{2} = 460 + \frac{68 + 302}{2} = 645^{\circ}\text{F abs.}$$

$$D_0' = 1''$$

Bespreken

$$G_{\max.} = \frac{w''}{O''_{\min.}} = \frac{14.717}{1.316} = 11.190 \text{ lbs/hr sqft.}$$

$$h_o = 0,031 \times 0,244 \times 645^{0,3} \times 11190^{2/3} / 1^{1/3} = 26,34 \text{ B.T.U./hr sqft } ^{\circ}\text{F}_{\text{diff.}}$$

Om deze waarde voor lekken langs de schotten te corrigeren, wordt zij vermenigvuldigd met 0,6, zodat wij werken met een $h_o = 0,6 \times 26,34 = 15,80 \text{ B.T.U./hr sqft } ^{\circ}\text{F}_{\text{diff.}}$

Voor de berekening van U (zie onder) hebben wij nodig $h_o \frac{D_o}{D_i} = 15,80 \times \frac{1}{0,870} = 18,16 \text{ B.T.U./hr sqft } ^{\circ}\text{F}_{\text{diff.}}$

Berekening van warmteoverdrachtscoëfficiënt reactiemengsel-pijpwand volgens de formule:

$$h_i = 0,0144 \frac{c_p G^{0,8}}{D^{0,2}} \times \frac{1}{F_s} \quad (\text{Mc. Adams})_{\text{pag. 174}}.$$

$F_s =$ veiligheidsfactor = 1,2.

$c_p = c' = 0,251 \text{ B.T.U./lb, } ^{\circ}\text{F.}$

$$D = \frac{0,870}{12} = 0,0725 \text{ ft.}$$

$$G = \frac{w''}{n \times o''} = \frac{15.102}{433 \times 0,00413} = 8445 \text{ lbs/sqft., hr.}$$

$n =$ aantal pijpen = 433.

$o'' =$ oppervlak van de inwendige dwarsdoorsnede van één pijp = 0,00413 sqft (zie Perry Tabel 16, pag. 818).

$$h_i = 0,0144 \frac{0,251 \times 8445^{0,8}}{0,0725^{0,2}} \times \frac{1}{1,2} = 7,05 \text{ B.T.U./hr sqft, } ^{\circ}\text{F}_{\text{diff.}}$$

Zowel de voor h_o als h_i gebruikte formule is een vereenvoudigde formule, waardoor grotere fouten zowel in de berekening van de h_o als de h_i gemaakt kunnen worden dan met de te onzer beschikking staande nauwkeuriger formule's. Deze bevatten echter grootheden, die wij noch kunnen berekenen, noch weten, zodat wij aangenomen grootheden in de exacte formule's zouden moeten gebruiken, waardoor de fout in de berekening van h_o en h_i minstens zo groot wordt, als nu, bij het gebruik van de benaderingsformule, het geval is. Beide formules vereisen turbulente stroming. Hieraan is voldaan; $Re_i = \text{ca. } 9000$, $Re_o = \text{ca. } 30000$. Kortheidshalve wordt de verder niets ter zake doende berekening hiervan niet in extenso weergegeven.

Berekening van de waarde: $\frac{x_w}{D_w}$.

$$x_w = \text{dikte van de pijp in ft} = \frac{k_w}{D_i} \frac{0,065}{12} = 0,0054 \text{ ft.}$$

$k_w =$ thermische geleidbaarheid van het materiaal van de pijp = 26 B.T.U./hr, sqft, $^{\circ}\text{F}_{\text{diff}}$ per ft. (Perry, pag. 949, Tabel I).

$$D_i = 0,87''.$$

$$D_w = \text{gemiddelde diameter van de pijp, berekend uit } D_i \text{ en } D_o \text{ in inches} = \frac{1 + 0,87}{2} = 0,94''.$$

$$\frac{x_w}{D_w} = \frac{0,0054}{26 \frac{0,94}{0,87}} = 0,0002.$$

Tenslotte moeten wij voor de berekening van U de aanslagfactor h_{di} kennen. Deze is niet bekend; op grond van de beschrijvingen, die wij van de aanslag vonden (teerachtig en hard) hebben wij een $h_{di} = 100$ B.T.U./hr, sqft, $^{\circ}\text{F}_{\text{diff}}$. aangenomen. Vullen wij de zojuist berekende waarden in de bekende formule voor de totale warmteoverdrachtscoëfficiënt U (berekend op D_i) in, dan vinden wij:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_i} + \frac{1}{h_{di}} + \frac{x_w}{k_w \frac{D_w}{D_i}} + \frac{1}{h_o \frac{D_o}{D_i}} = \frac{1}{7,05} + \frac{1}{100} + 0,0002 + \frac{1}{18,16}.$$

$$U = 5,05.$$

Berekening van het gemiddelde temperatuurverschil tussen de warmteuitwisselende componenten, dat gebruikt mag worden in onze verdere berekening.

Allereerst wordt hiertoe het gemiddelde logaritmische temperatuurverschil Δt_1 berekend:

$$\Delta t_1 = \frac{(t_1 - t_2') - (t_2 - t_1')}{\ln \frac{t_1 - t_2'}{t_2 - t_1'}} = \frac{(662 - 302) - (441 - 68)}{\ln \frac{662 - 302}{441 - 68}} = 366^{\circ}\text{F}.$$

Deze waarde corrigeren wij voor ons geval volgens Mc. Adams, pag. 147 met behulp van de daar gegeven grafiek H.

$$\text{Wij hebben } X = \frac{t_2' - t_1'}{t_1 - t_1'} = \frac{302 - 68}{662 - 68} = \frac{234}{592} = 0,395.$$

$$Z = \frac{t_1 - t_2'}{t_2' - t_1'} = 0,95.$$

Bij de waarde $X = 0,395$ en $Z = 0,95$ lezen wij in grafiek H af $Y = 0,95 = \frac{\Delta t_m}{\Delta t_1}$.

$$\Delta t_m = 0,95 \times 366^{\circ}\text{F} = 348^{\circ}\text{F}.$$

Wij berekenen nu het pijpenoppervlak A in sqft van de uitwisselaar.

$$q = UA \Delta t_m.$$

$$838841 = 5,05 A \times 348.$$

$$A = 477,3 \text{ sqft.}$$

De totaal omtrek van de pijpen bedraagt:

$$433 \times \overset{1}{1} \times 0,0725 = 98,57 \text{ ft.}$$

De hieruit berekende lengte van de uitwisselaar bedraagt:

$$L = \frac{477,3}{98,57} = 4,84 \text{ ft.}$$

Dit betekent, dat de schotten op $\frac{4,84}{4} = 1,21$ ft afstand van elkaar komen te staan, hetgeen redelijk overeenstemt met de schottenafstand, die wij wensten, t.w. 1,259 ft.

Resumerend zien wij, dat de berekening tot de volgende aanvaardbare uitwisselaar heeft geleid:

De reactiegassen worden door een bundel van 433 mild steel pijpen, 1" O.D., 0,870" I.D. en 4,84 ft lengte gevoerd. Deze bundel wordt omsloten door een buitencylinder van 3 ft diameter. Om de pijpen wordt lucht in tegenstroom met de reactiegassen opgewarmd, waarbij gebruik gemaakt wordt van segment schotten

om tot een efficiënte uitwisselaar te komen. De schotten zijn op 1,21 ft afstand van elkaar aangebracht. Hun afmeting wordt gekarakteriseerd door een afstand OK (zie tekening op pag. 22), die 0,512 ft bedraagt.

