

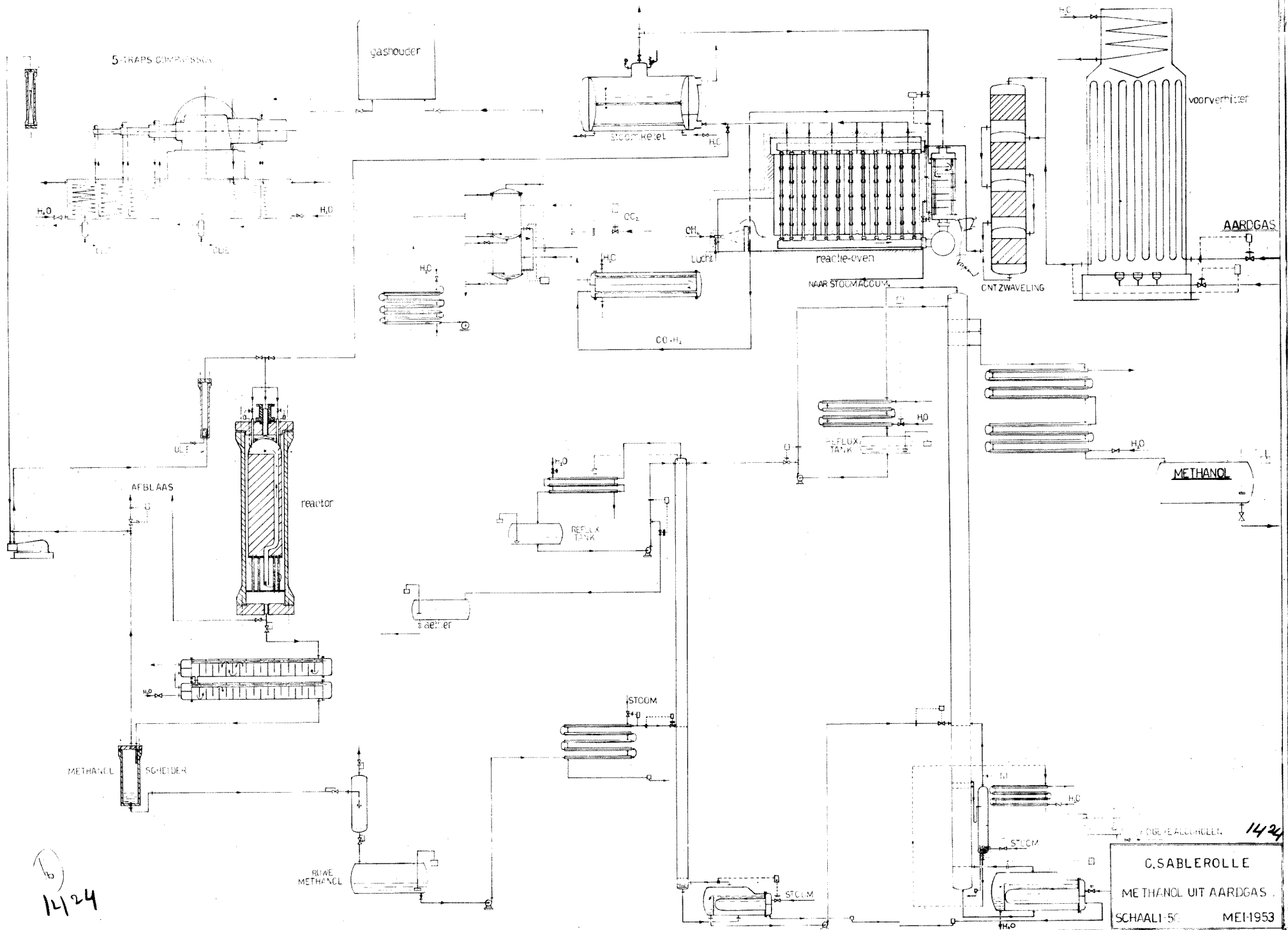
Bereiding van formaldehyde uit aardgas.

Auteurs: J. van der Giessen
C. Sablerolle.

Datum: Maart 1953.

Inhoud:	1. Inleiding.	pag. 1
	2. Korte beschrijving van het toegepaste proces.	" 2
	3. Beschrijving van de bereiding van methanol uit aardgas.	" 4
	4. Berekening.	" 8
	5. Literatuuroverzicht.	" 14.

Bijlage: Tekening.



1424

1424

C. SABLEROLLE
 METHANOL UIT AARDGAS
 SCHAAL 50 MEI-1953

1. Inleiding.

De mogelijke en/of bestaande technische bereidingsmethoden voor formaldehyde kunnen volgens onderstaande reacties uitgevoerd worden:

a. Oxydatie van methylalcohol met behulp van lucht of zuurstof:



b. Reductie van koolmonoxyde met behulp van waterstof:



Welk product in hoofdzaak gevormd wordt, hangt van de gebruikte katalysator af en de reactie-omstandigheden. (5 t/m 7).

c. Oxydatie van koolwaterstoffen met behulp van:

1^e lucht of zuurstof. (8 t/m 10)

2^e Cuprioxyde in fluid bed. (11)

d. Directe oxydatie van methaan (aardgas) met behulp van:

1^e lucht of zuurstof. (12 t/m 14)

2^e kooldioxyde. (15, 16)

De bereiding van formaldehyde vindt in ons land nog niet plaats. Gezien de grote behoefte aan dit product (o.a. in de kunststoffenindustrie) kan de technische bereiding ervan overwogen worden. Naar onze mening zal het in ons land gevonden aardgas zeer aantrekkelijk zijn.

Door directe oxydatie van methaan (aardgas) is het echter niet mogelijk om met hoog rendement formaldehyde te bereiden, door de vele andere reactie-producten die hierbij gevormd worden. Het reactiemengsel bevat n.l. naast 20 % formaldehyde, ca. 35 % methanol, 5 % aceetaldehyde en wisselende hoeveelheden mierenzuur, hogere alcoholen, aldehyden en ketonen en water. Hierdoor is dus methode d. te verwerpen.

Methode c. komt daardoor zeker niet in aanmerking, terwijl bovendien de beschikbare hoeveelheid lager en de prijs zeker hoger zal liggen.

Aangezien de reactie-omstandigheden voor de bereiding van formaldehyde uit koolmonoxyde met hoog rendement ongunstig zijn, wat betreft temperatuur en druk, verdient het dus geen aanbeveling om uit koolmonoxyde en waterstof direct formaldehyde te maken. (b) De omstandigheden voor methanolbereiding uit koolmonoxyde en waterstof liggen aanmerkelijk gunstiger, terwijl bovendien dit gasmengsel gemakkelijk uit het aardgas kan worden bereid (17), bovendien is het rendement, waarmee formaldehyde uit methanol kan worden verkregen, zeer gunstig te noemen (ca. 90 %). (a).

*Kan: methanol CH₃OH
 → CH₂O
 dus ook met CO + H₂*

Conclusie:

De bereiding van formaldehyde door oxydatie van methanol, waarbij het methanol uit aardgas via koolmonoxyde en waterstof kan worden verkregen, lijkt voor ons land aantrekkelijk.

2. Korte beschrijving van het toegepaste proces.

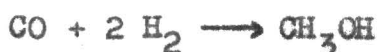
Het uit de gasvelden aangevoerde aardgas (circa 90 % methaan) wordt in een voorverhitter op een temperatuur van ca. 750° F gebracht en vervolgens van eventueel aanwezig zwavel ontdaan. Gemengd met stoom leidt men het gezuiverde gas in een „reformer furnace” waarbij het bij een temperatuur van 1000-1100° F met behulp van Ni-katalysator wordt omgezet in koolmonoxyde en waterstof.

Reactie-vergelijking:



Hot is deze correctie? of ommev. H₂

Het gasmengsel wordt, na afkoeling, gecorrigeerd op juiste samenstelling met behulp van CO₂-gas. Dit gasmengsel wordt vervolgens gecomprimeerd tot ca. 4400 psig en gezuiverd van oliedeeltjes. Hierna wordt het gezuiverde gasmengsel in een reactor bij 600° F omgezet in methanol met behulp van een katalysator (metaaloxiden of Cu-metaal).



aan CH₄?

De vrijkomende reactiewaarde is voldoende om de reactie op gang te houden. Het uit de reactor komende mengsel wordt na afkoeling gescheiden en het condensaat door destillatie gezuiverd tot een 99 %ig product. De bij de scheiding verkregen restgasen worden teruggevoerd naar de reactor. De gezuiverde methanol wordt, na verdamping, gemengd met lucht en stoom en vervolgens in een reactor omgezet in formaldehyde bij een temperatuur van 1050° F en atmosferische druk met behulp van een Ag-katalysator.



/ge-

Het verkregen reactiemengsel wordt onmiddellijk gekoeld tot 290° F en daarna gedeeltelijk gecondenseerd tot 100° F. De niet gecondenseerde gassen worden in een absorptiekolom geleid. Uit het gecondenseerde en/absorbeerde product wordt het als nevenproduct gevormde mierenzuur (0.05-0.08 %) verwijderd en vervolgens met water op de juiste handelsconcentratie gebracht (37 %).

Gezien de behoefte voor ons land aan 37 %-ige formaldehyde-oplossing, ^{die} op dit moment ca. 5000 ton per jaar bedraagt, terwijl

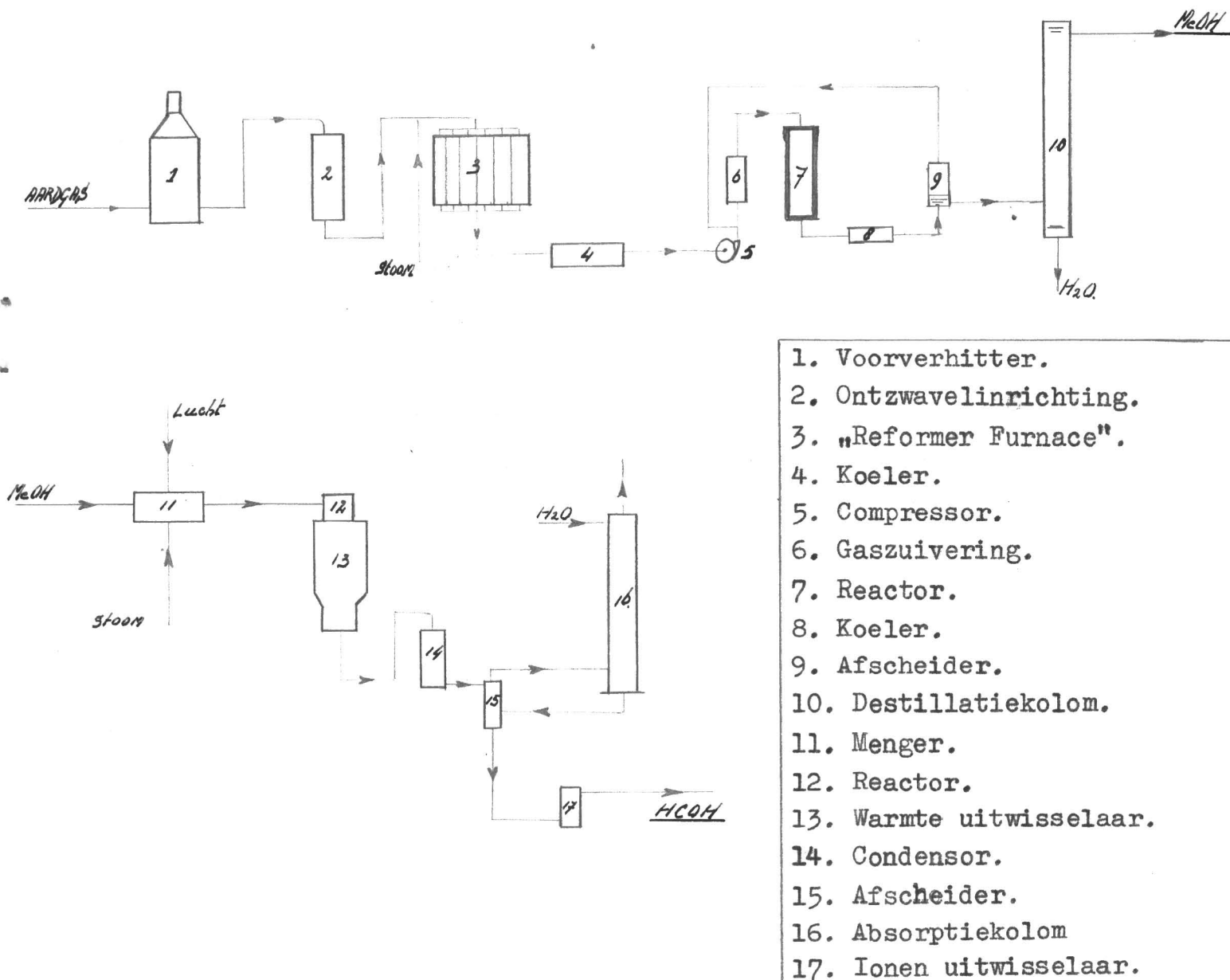
de behoefte aan methanol op ca. 1300 ton per jaar gesteld kan worden moet dus, om aan beide eisen te voldoen, deze fabriek gebaseerd worden op een capaciteit van 4 mill. m^3 aardgas per jaar (of 11.000 m^3 per dag).

De opbrengsten van het veld te Tubbergen worden geschat op 30.000 m^3 , dat te Wanneperveen op circa 140.000 m^3 per dag, gedurende ten minste 10 jaren.

4 Mill. m^3 aardgas per jaar levert 4000 ton methanol per jaar na suppletie met kooldioxyde. Hiervan is 2200 ton per jaar nodig om 5000 ton 37 %-ige formaldehyde-oplossing te bereiden. Overproductie aan zuiver methanol bedraagt dus 1800 ton per jaar.

Daar de prijs van ingevoerd formaldehyde ongeveer f 350.- per ton en voor methanol ongeveer f 600,- per ton bedraagt, wordt op het ogenblik door ons land een bedrag van 2.5 mill. gulden aan deze beide stoffen ingevoerd.

Flowsheet van het gehele fabricageschema.

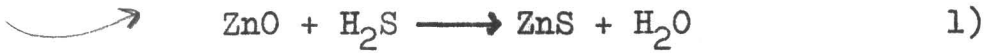


1. Voorverhitter.
2. Ontzwavelinrichting.
3. „Reformer Furnace“.
4. Koeler.
5. Compressor.
6. Gaszuivering.
7. Reactor.
8. Koeler.
9. Afscheider.
10. Destillatiekolom.
11. Menger.
12. Reactor.
13. Warmte uitwisselaar.
14. Condensor.
15. Afscheider.
16. Absorptiekolom
17. Ionen uitwisselaar.

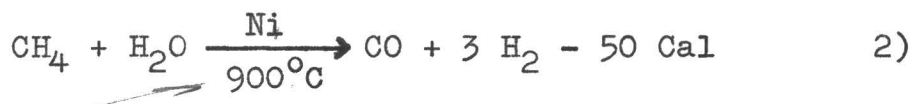
3. Beschrijving van de bereiding van methanol uit aardgas.

Het ruwe aardgas wordt m.b.v. een druk- en volumerege-
laar bij een temperatuur van 80° F onder een druk van 28
p.s.i.g. naar de voorverhitter geleid, waarin het wordt
voorverwarmd tot 750° F. Deze voorverhitter is een cylin-
drisch uitgevoerde buisoven, die met aardgas als brandstof
op temperatuur wordt gehouden. Het synthesegas stroomt door
de pijpen (inwendige diameter 5") met een snelheid van ca.
11 ft/sec. In verband met de voorgenomen productie bedraagt
de stofaanvoer 0.17 lb/sec., d.i. 1.6 ft³/sec. onder de ge-
geven omstandigheden, 80° F, 28 p.s.i.g. Het voorverwarmde
ruwe synthesegas wordt daarna ter zuivering van H₂S, naar
een zuiveringsapparatuur geleid, waarin de volgende reactie
plaats vindt

750° F in
reelste temp?



Het apparaat bestaat uit 4 compartimenten, gevuld met cylin-
drische pastilles van ZnO. Het synthesegas doorstroomt met
een snelheid van ca 0.2 ft/sec. deze „ZnO-massa“. Daarna
wordt het gezuiverde synthesegas met stoom vermengd. Het nu
verkregen gasmengsel (0.38 lb/sec) wordt vervolgens naar de
„reformer furnace“ gevoerd, waarin het wordt omgezet m.b.v.
Ni-katalysator in koolmonoxyde en waterstof volgens



Deze oven, verdeeld in 6 secties, bevat 120 pijpen van vuur-
vast materiaal, waarin het synthesegas stroomt. De benodigde
warmte wordt geleverd door het verbrandingsgassen, verkre-
gen door verbranding van aardgas. De warmte van de schoor-
steengassen kan nog benut worden voor stoomproductie (over dit
onderdeel zal aan het eind van dit rapport een meer uitvoeri-
ge berekening volgen).

Het uit de „reformer furnace“ komende synthesegas moet
dan weer gekoeld worden. Deze koeling vindt plaats in 3 ge-
deelten, n.l. in een oververhitter, een economizer en een
gaskoeler.

*Warmte-
afname*

In de oververhitter moet koeling plaats vinden van 1260°
F tot 940° F, waardoor een stoomproductie wordt verkregen van
ca 16 ft³/sec.

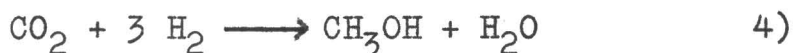
Een deel van de gevormde hoeveelheid wordt gebruikt voor
de reactie 2), n.l. 0.21 lb/sec, de rest 0.76 lb/sec kan naar
de stoomaccumulator worden gevoerd. Het uit de oververhitter
komende ~~synthesegas~~ wordt in een met water gekoelde economizer
op een temperatuur van 335° F gebracht, waarna de uiteindelijke
koeling tot 90° F plaats vindt in een gaskoeler, m.b.v. sproei-
water.

Deze koeler bestaat uit 2 compartimenten. Elk compartiment verwerkt de helft van de totale gastoevoer. De gassnelheid moet in elk compartiment 1.5 ft/sec zijn. De benodigde hoeveelheid koelwater per compartiment wordt gedoseerd d.m.v. 12 sproeiers met ieder een capaciteit van 0.12 l/sec. Gezien de oplosbaarheid van de gassen in dit koelwater, verdient het aanbeveling een koelwater-circuit aan te brengen, zodat geen opgelost gas verloren gaat.

In deze gaskoeler vindt tevens de regeling plaats van het juiste gasmengsel. Het aanwezige gasmengsel bevat n.l. 1 CO op 3 H₂, terwijl voor de gewenste reactie



maar 1 CO op 2 H₂ vereist is. Nu is CH₃OH tevens te bereiden volgens



zodat een combinatie van beide reacties de noodzakelijke verhouding 2 C op 5 H₂ (d.i. 6 C op 15 H₂) nodig maakt. Aanwezig is 1 C op 3 H₂ (d.i. 5 C op 15 H₂), waaruit volgt, dat in dit geval op 5 CO, d.i. 0.22 lb/sec, moet worden toegevoegd

$$1 \text{ CO}_2, \text{ d.i. } \frac{44}{140} \times 0.22 = 0.07 \text{ lb/sec CO}_2$$

Het aldus verkregen, gekoelde, gasmengsel bedraagt dus 0.38 + 0.07 = 0.45 lb/sec. Deze productie wordt naar de gas-houder geleid.

De vereiste hoeveelheid gas wordt daarna m.b.v. een 5 traps compressor via 0.5 - 45 - 790 - 2400 tot 4400 p.s.i.g. gecomprimeerd, met tussentraps een koeling en eventueel een olie-aflaat. Na een zuivering van eventueel aanwezig katalysator-gif, b.v. COS of Fe(CO)₅ in een met actieve kool gevulde kolom, wordt het gas m.b.v. een circulatiepomp, via een laatste olie-afscheider, naar de reactor geleid. Hierin vindt de omzetting CO(CO₂) met H₂ tot CH₃OH en H₂O plaats onder ca. 315 atm druk bij ca 300° C in tegenwoordigheid van een katalysator volgens de beide exotherme reacties 3) en 4).

Aangezien we een omzetting „per pass” hebben van 12-15 % moet een „recycle” worden toegepast. Het totale gasmengsel (recycle + vers) wordt via een hoofdleiding naar de reactor geleid. Het gasmengsel volgt de volgende weg in deze reactor: de eerste „pass” is een neergaande via een ringvormige ruimte tussen reactor-wand en katalysator-bed om vervolgens via een warmtewisselaar en een „standpijp” in het katalysator-bed een opgaande „pass” te maken. Het gas daalt nu door het katalysator-bed en de reeds genoemde warmtewisselaar en verlaat dan de reactor aan de onderkant. De eerste „pass” dient dus om de

katalysator-massa te koelen en het synthesegas voor te warmen. De eigenlijke reactie vindt plaats in de derde „pass“, waarbij de ontwikkelde reactiewarmte voldoende is om de reactie-temperatuur te kunnen handhaven. Het toegevoegde CO₂ heeft tevens een temperatuurdalende werking op de katalysator-massa, daar deze reactie minder sterk exotherm is dan reactie 3).

Temperatuur contrôle van de katalysator-massa is noodzakelijk daar bij te hoge temperatuur kans bestaat op CH₄-vorming, die nog sterker exotherm is dan beide genoemde reacties.

Temperatuur-regeling is mogelijk door via nevenleidingen koud synthesegas direct aan de katalysator-massa toe te voegen.

Per seconde wordt 0.45 lb vers gas aangevoerd. Hierin is aanwezig 0.22 lb CO en 0.07 lb CO₂, zodat hieruit kan ontstaan via CO → CH₃OH (rendement 95 %), 0.24 lb CH₃OH en via CO₂ → CH₃OH (rendement 80 %), 0.04 lb CH₃OH per seconde. Totaal 0.28 lb/sec. Per „pass“ ontstaat echter

$$\frac{15}{100} \times 0.28 \text{ lb} = 0.042 \text{ lb CH}_3\text{OH}$$

Moet voldaan worden aan de productie-eis van 0.28 lb/sec, dan moet het katalysator-bed dus per seconde $\frac{0.28}{0.042} \times 0.45 \text{ lb} = 3.0 \text{ lb}$ kunnen verwerken. Het aantal omlopen per uur wordt bij dit proces op 8 gesteld.

Volgens gegevens van L'Audibert is de CuO-katalysator gunstiger dan de bekende ZnO.CrO-katalysator, echter wel gevoeliger voor verontreinigingen, ^{vooral} als b.v. H₂S, dus goede gaszuivering is noodzakelijk.

Het gedeeltelijk omgevormde synthesegas gaat naar een met water gekoelde condensor, waarin temperatuurdaling van 300° F tot 97° F moet worden verkregen. Het gekoelde gasmengsel wordt in de methanolscheider ontdaan van gevormd vloeibaar methanol, waarna het recycle-gas, behoudens een constante afblaas van 15 %, kan worden teruggevoerd naar de circulatie-pomp.

Uit de methanolscheider wordt een mengsel verkregen dat 0.28 lb CH₃OH en 0.09 lb H₂O naast een weinig verontreinigingen en opgelost gas bevat. Deze vloeistof wordt in een expansiekamer van het opgeloste gas bevrijd, waarna het overgebleven mengsel, via een warmtewisselaar, wordt gepompt naar de eerste destillatiekolom. In deze kolom wordt het mengsel gezuiverd van de verontreinigingen, b.v. dimethyl ether etc. De warmteinhoud van deze kolom wordt in stand gehouden m.b.v. een gesloten warmtewisselaar, gevoed met stoom. Het „top“product wordt na condensatie gedeeltelijk teruggevoerd om een totale reflux-verhouding van 20 : 1 te kunnen handhaven.

Het bodemproduct wordt naar de destillatiekolom No 2 gepompt, welke eveneens m.b.v. een gesloten warmtewisselaar

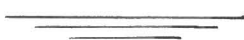
4599° F
Fleming?
gemengd?

wordt verwarmd.

Het „top“product van deze kolom wordt, na condensatie, deels teruggevoerd naar kolom No 2, ter verkrijging van de reflux verhouding 1.8 : 1, deels naar kolom No 1, om daar een opeenhoping van zeer vluchtige stof te vermijden.

De geproduceerde methanol wordt boven in de kolom No 2 vloeibaar afgevoerd, waarna het, na koeling, kan worden opgeslagen in tanks.

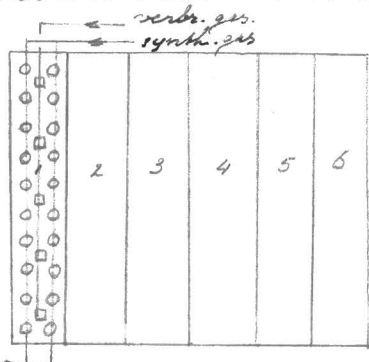
Het gevormde water wordt als bodemproduct afgevoerd, terwijl de geringe hoeveelheid hogere alcoholen eveneens in deze kolom kan worden afgevoerd.



4. Berekening van de "refractor furnace"

Deze reactie oven, waarin zich de vorming van het benodigde gasmengsel moet afspeelen volgens de verg.

$$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2 - 50 \text{ Cal.}$$
 heeft de volgende graadende; het gehele ovencomplex bestaat uit 6 compartimenten met elk twee rijen van 10 pijpen, d.i. 20 pijpen per compartiment. Deze pijpen zijn gemaakt van keramisch materiaal met inderling ^{verbonden met} of verbindingen. Inwendige diameter op $\frac{3}{4}$ " gehouden; zit in verband met het hieruit volgende Reynoldas getal. Door deze pijpen stroomt het synthese gas (CH_4 en H_2O), terwijl de temperatuur van het compartiment m. b. v. verbrandingsgassen, verdragen voor verbranding van aardgas met lucht in een afwilt oven blok, in stand wordt gehouden. Per 4 pijpen is één toelieferleiding voor dit verbrandingsgas aangebracht, zodat we in bovenaanzicht het volgende beeld hebben.



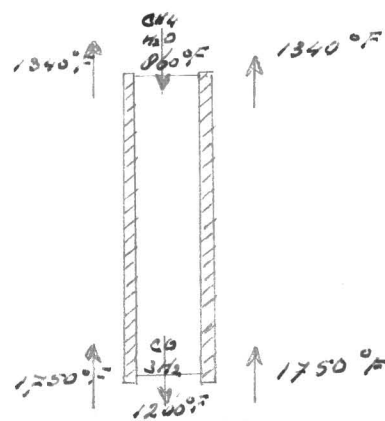
We stellen de volgende eisen:

1. de temperatuur van het inkomende synthese gas ($\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) = 860°F
2. de temperatuur van het uitkomende synthese gas ($\text{CO} + \text{H}_2$) = 1260°F
3. de temperatuur van het inkomende verbrandingsgas ($\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{N}_2$) = 1750°F
4. de temperatuur van het uitkomende verbrandingsgas = 1340°F

Gevraagd: Het effectieve pijpoppervlak, dus de afmetingen van de oven.

Oploring:

Per pijp hebben we het volgende beeld:



Leren het gewone te noemde schema maar aan de gade
 van ongeveer 0,39 lb/lac synthegas, a.i. 0,17 lb/lac eth
 0,20 lb/lac H₂O
 0,02 lb/lac N₂
 6 x lb/lac verbromingsgas, a.i. 0,15 lb/lac CO₂
 0,12 lb/lac H₂O
 0,23 lb/lac N₂
 if gewone wordt van synthegas, van gewone de methoxy
 eth + H₂O (10% overmaat) met een rendement van 75% overdekt
 0,22 lb/lac CO
 0,05 lb/lac H₂
 0,02 lb/lac N₂
 0,16 lb/lac H₂O
 0,04 lb/lac C₂H₆

Warmtebalans van de oven

Ingang	Output
0,17.0,08.860 = 129 BTU/lac	0,22.0,27 ⁵ .1260 = 763 BTU/lac
0,20.0,50.860 = 86	0,05.3,5.1260 = 220,1
0,02.0,26.800 = 45	0,02.0,27.1260 = 68
0,15x.0,30.1750 = 78,7x	0,06.0,52.1200 = 39,4
0,12.0,55.1750 = 116,0x	0,04.1,00.1200 = 50,8
0,73x.0,29.1750 = 350,1x	0,15x.0,27.1310 = 40,5x
219,5 + 564,8x	0,12x.0,54.1310 = 87,0x
	0,73x.0,27.1310 = 264,5x
	393,4 + 392x

De warmtebalans wordt evenwelde stookgas verlaten
 naar buiten verwardformel,
 $219,5 + 564,8x = 393,4 + 392x + 960$
 $x = 6,5$
 Stroomen 16 eth by verbranding 18,3 lb gewone
 geht, moet dus 0,35 lb/lac aaragas, a.i. by oven omvang-
 0,35 x 510 = 178,5 x 3,27 = 584,6 lb/lac aaragas worden
 16 460 4,887
 verbrand.

Beschouwen we nu een component van de
 oven, a.i. 20 ft³, van de draag de warmte
 die deze figuren door de verbrandingsgasen
 overdragen van het synthe gas

$(393,4 + 960 - 219,5) \cdot 3600 = 680340 \text{ BTU/hr}$
 120/20

Deze warmte wordt nu door (straling), geleiding en convectie overgedragen.

Bij de straling hebben we te maken met gas-straling, waarbij het verbrandingsgas CO_2 en H_2O bestraalt en enigszins met wandstraling.

Door vervoerberekeningen alleen tot een goed resultaat kunnen komen, door toepassing van de „trial and error“ methode, is deze daar ook toegepast. Voorlopige berekeningen hebben dan ook aangevoerd dat de afmetingen van één compartiment ongeveer de volgende waarden moeten hebben: hoogte 20 ft., breedte 2 ft. diepte 10 ft.

Het in dit compartiment stromende verbrandingsgas, 1.00 lb/sec, bevat 9,1 vol% CO_2 , 18,2 vol% H_2O en 72,7 vol% N_2 .

Daar het gas onder ca. 1 atm overdruk door de oven stroomt, vinden we de volgende partiële spanningen

$$p_{\text{CO}_2} = 0,18 \text{ atm}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,36 \text{ atm}$$

$$p_{\text{N}_2} = 1,45 \text{ atm.}$$

De aanwezige stralingsbronnen in deze verbrandingsgassen zijn dus het H_2O en het CO_2 , welke een goede emissie geven. Het zweeatomig gas als N_2 levert geen bijdrage. Er bestaat nu een zeker verschil in de emissie van de gassen. De emissiecoëfficiënten ϵ_{CO_2} en $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ hangen af van de resp. partiële drukken p en de „mean beam length“ L en de temperatuur.

Deze L stelt voor de straal van de gas-massa in bolvorm gedacht, die meewerkt aan de warmteafgifte aan het oppervlak. Voor de verschillende vormen van verruimte is L experimenteel bepaald t.o.v. de afmetingen van die ruimte. (Kern sid 691).

In ons geval vinden we voor $L = 1,0 \times 2 \text{ ft} = 3,6 \text{ ft}$. Grafisch is de emissiecoëfficiënt ϵ_{CO_2} uitgezet t.o.v. de temperatuur voor verschillende waarden van bovengenoemd product $P \cdot L$. Voor de emissiecoëfficiënt $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}}$ zijn soortgelijke grafieken aanwezig.

Per eenheid van oppervlak bedraagt de emissie van het gas naar dit oppervlak: $\sigma T_g^4 \cdot \epsilon_g$, waarin σ is gelijk de Stefan-Boltzmann constante ($0,173 \times 10^{-8} \text{ BTU}/\text{sq ft}$) en T_g is gelijk de gas temperatuur.

De absorptie van opervlakte straling, door het gas, bedraagt $\sigma T_s^4 \cdot \alpha_g$, waarin T_s is gelijk wandtemperatuur en α_g is gelijk de absorptie coëfficiënt. Deze waarde kan verkregen worden uit de gas emissie bij T_s °F in bij $P_c L (T_s/T_g)$. Het verkregen resultaat moet daarna vermenigvuldigd worden met $(T_g/T_s)^{0.65}$.

Zijn beide gassen, CO₂ en H₂O, tegelijk aanwezig, dan zal de totale straling iets minder zijn dan de som van ieder, aangezien elk gas enigszins ondoorlaatbaar is voor de straling van de ander. Een correctiefactor K kan worden afgelezen afhankelijk van $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2} + P_{H_2O}}$.

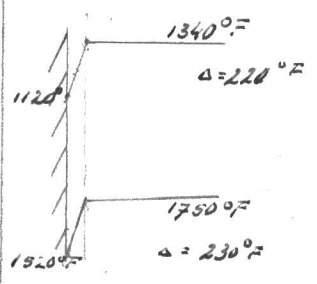
De uiteindelijke formule voor de stralings warmte wordt

$$\frac{Q_r}{A} = \epsilon'_s \left[\sigma T_g^4 (\epsilon_{g,CO_2} + \epsilon_{g,H_2O}) - \sigma T_s^4 (\alpha_{g,CO_2} + \alpha_{g,H_2O}) \right] (1 - K)$$

In deze formule is ϵ'_s opgenomen, omdat we niet te maken hebben met een volkomen zwart lichaam en omdat het gas niet onvoorsprijmend is voor de gereflecteerde straal.

$\epsilon'_s = \frac{\epsilon_s + 1}{2}$; T_g = gas temp in graden Rankine, ($t + 460$),
 T_s : wandtemp in graden Rankine,
 K = correctiefactor.

$P_{CO_2} = 0,10 \text{ atm}$ $L = 3,6 \text{ ft}$ $P_{CO_2} \cdot L = 0,36 \text{ ft atm}$ $P_{CO_2} \cdot L \cdot \frac{T_s}{T_g} = 0,58$
 $P_{H_2O} = 0,30 \text{ atm}$ $L = 3,6 \text{ ft}$ $P_{H_2O} \cdot L = 1,08 \text{ ft atm}$



we nemen nu de volgende temperatuursval aan, aan de buitenwand van de pijp.

H.v. : Gem wandtemp = 1320 °F
 Gem. gastemp. = $1320 + \frac{(1750 - 1520) - (1340 - 1120)}{2.3 \log \frac{(1750 - 1520)}{(1340 - 1120)}}$
 = 1540 °F

$\epsilon_{CO_2, 1540} = 0,15$ $\epsilon_{H_2O, 1540} = 0,32$ $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2} + P_{H_2O}} = 0,3$
 $PL = 0,65$ $PL = 1,30$
 Correctie 6,5%
 $\alpha_{CO_2, 1320} = 0,15 \cdot \left(\frac{T_s}{T_g}\right)^{0.65} = 0,16$ $\alpha_{H_2O, 1320} = 0,34$ $\epsilon'_s = \frac{0,90 + 1}{2} = 0,95$
 $PL = 0,58$ $PL = 1,30$

$\frac{Q_R}{A_{cp} \cdot F} = 0,95 \left[0,173 \cdot \frac{2000^4}{100} (0,15 + 0,32) - 0,173 \cdot \frac{1700^4}{100} (0,16 + 0,34) \right] 0,935$

$\frac{Q_R}{A_{cp} \cdot F} = h_2 (1540 - 1320) = 4060 \text{ BTU/hr}$

$h_2 = 17,7 \text{ BTU/hr} \cdot \text{ft}^2 \cdot \text{R}^{-1}$

h_2 = warmte overdrachts coëfficiënt van de buitenwand van de pijp.

gem correctie?

We kunnen de warmte overdrachtscoëfficiënt h_i binnen de pijp uitrekenen m.b.v. de formule:

$$\frac{h_i D}{K} = 0,023 \left(\frac{D G}{\mu} \right)^{0,8} \left(\frac{C_p \mu}{K} \right)^{0,333}$$

waarin $\frac{D G}{\mu}$ = getal van Reynolds.

$\frac{C_p \mu}{K}$ = getal van Prandtl.

$0,023$ = constante. Volgens Colburn in dit geval 0,023.

D = diameter in ft

K = warmte geleidingscoëfficiënt BTU/hr ft² (°F/ft)

G = massasnelheid lb/hr ft².

C_p = spec. warmte bij constante druk BTU/lb °F.

μ = absolute viscositeit lb/hr ft.

h_i = warmte overdrachtscoëf BTU/hr ft² °F.

Voor dit geval geldt:

pijpdiameter 3/4" wanddikte 5/8" keramisch materiaal
Inkomende gassen CH₄ en H₂O (stoom) verhouding 1:1 860°F

Aankomende gassen CO en H₂ verhouding 1:3 1260°F

De volgende getallen kunnen nu berekend of grafisch gevonden worden

	Gas			
	860°F	1260°F		
	CH ₄	H ₂ O	CO	H ₂
C_p	0,88	0,50	0,275	3,50
μ	0,0556	0,0632	0,0968	0,0484
K	0,0625	0,038	0,0351	0,25
K	0,05	WAND		

$$G = \frac{W}{S} = \frac{\text{hoeveelheid gas}}{\text{totale dwarsdoorsnede}} = \frac{\text{lb}}{\text{hr ft}^2}$$

$$G_{\text{per pijp}} = \frac{0,38 \times 3600}{1,20 \times \left(\frac{3}{4}\right)^2 \frac{17}{4}} = 375 \frac{\text{lb}}{\text{hr ft}^2}$$

$$Re_{860} = \frac{D G}{\mu} = \frac{3/48 \times 375}{0,0590} = 3970$$

$$Re_{1260} = \frac{D G}{\mu} = \frac{3/48 \times 375}{0,0605} = 3880$$

Hieruit volgt voor de overdrachtscoëfficiënt h_i voor de binnenwand v/d pijp

$$h_{i,860} = 0,023 \frac{K}{D} (Re)^{0,8} \left(\frac{C_p \mu}{K} \right)^{0,333}$$

$$= 0,023 \frac{0,05}{3/48} (3970)^{0,8} \left(\frac{0,69 \times 0,059}{0,05} \right)^{0,333}$$

$$h_{i,860} = \underline{13,01}$$

$$h_{i,1260} = 0,023 \frac{0,196}{3/48} (3880)^{0,8} \left(\frac{2,69 \times 0,0605}{0,196} \right)^{0,333}$$

$$h_{i,1260} = \underline{50,44}$$

Voor de warmtegeleiding door de pijpwand geldt:

$$\frac{\Delta}{K} = \frac{5/8 \times 1/2}{0,05} = \underline{0,0514}$$

De „overall coefficient“ U , $BTU/hr ft^2 OF$, is dus in dit geval opgebouwd te denken uit deze drie warmte-overdrachtscoëfficiënten, zodat we, met verwaarlozing van eventuele vuillaagjes op het pijpoppervlak, kunnen schrijven

$$\Sigma R = \frac{1}{U} = \frac{1}{h_c} + \frac{D}{K} + \frac{1}{h_r}$$

Voor de boventkant van de pijp vinden we dan:

$U_{860^{\circ}F}^{-1} = \frac{1}{13.01} + 0,0514 + \frac{1}{17.7} \therefore U_{860} = 5,4$
 voor de onderkant:

$U_{1260^{\circ}F}^{-1} = \frac{1}{50.44} + 0,0514 + \frac{1}{17.7} \therefore U_{1260} = 7,8$

De gemiddelde „overall coefficient“ voor dit geval wordt

$$U = \frac{7.8 - 5.4}{2.3 \log \frac{7.8}{5.4}} = \frac{6.5 BTU/hr ft^2 OF}{}$$

hetgeen overeenkomt met de gemiddelde waarden die in de praktijk worden gegeven voor warmte overdracht tussen gas-gas fasen, de aanwezigheid van waterstof in het gasmengsel in aanmerking genomen.

De totale hoeveelheid warmte die door de verbrandingsgassen aan het synthesegas moet worden overgedragen per compartiment bedraagt $600.340 BTU/hr$

$$Q_{tot} = A \cdot U \cdot \Delta t_m = A \cdot 6.5 \cdot \frac{(1260 - 1750) - (1340 - 860)}{2.3 \log \frac{1260 - 1750}{1340 - 860}}$$

$$600.340 = A \times 6.5 \times 505.5$$

$$A = 207 ft^2 = \text{totaal verwarmend opp. van 20 pijpen}$$

$$A_{per\ pijp} = 10.35 ft^2 = \text{hoogte} \times \text{omtrek\ pijp}$$

$$10.35 = H \times \pi \times \frac{3/4 + 10}{12} = H \cdot \frac{1}{6} \pi$$

Hieruit volgt $H = \text{hoogte van de pijpen} = \frac{6 \cdot 10.35}{\pi} ft = 19,8 ft$

- Onaerlinge pijp afstand 1 ft
- pijp diameter inwendig $3/4$ "
- wanddikte: $5/8$ "
- pijplengte: 20 ft.

hoogte type
 warmte oppervlakte

5 Literatuur:

1.	E.L.Krugers Dagneaux	Chem.Weekbl. <u>48</u> , (1952) p.589-96
2.	L.B.Pope	Chem.Eng. <u>57</u> No 1 Jan.102-5 (1950)
3.	R.H.Krieble & J.B.Holmes	F.I.A.T. Final Report No 999
4.		B.I.O.S. Final Report No 1788
5.	J.Françon	Brit.Pat. 450.449 July 6, 1936
6.	L.H.Roman	Ger.Pat. 590.443 Jan. 4, 1934
7.	P.X.Spillane	Australian Pat. 111.151 July 29 1940
8.	P.W.Sherwood	Petr.Processing <u>4</u> , 794-800 (1949)
9.	C.A.Hochwalt, C.J.Stehmann & R.W.Sudhoff	U.S.Pat. 2.434.850 Jan.20, 1948
10.	J.C.Walkers & H.L.Malakoff	Oil Gas J. <u>45</u> No 33, 59-65 (1946)
11.	M.W.Kellogg Co.	Brit.Pat. 633.334 Dec. 12, 1949
12.	R.P.Rossmann	U.S.Pat. 2.467.993 Apr.19, 1949
13.	Mèm.services chim.état (Paris)	<u>32</u> , 253-98 (1945) P.Monceaux.
14.	T.R.Olive	Chem.Eng. <u>56</u> 92.(4) - 132.(5) (1949)
15.	D.Finlayson & J.H.G.Plant	U.S.Pat. 1.986.885 Jan.8
16.	Gutthoffnungshütte Oberhausen	Ger.Pat. 580.580 July 15, 1933
17.	M.L.Kastens, J.F.Dudley, & J.Troeltzsch	Ind.Eng.Chem. <u>40</u> , 2230-40 (1948)
18.	J.H.Perry (ed.)	Chemical Engineers'Handbook tweede druk (1941)
19.	D.Q.Hern	Process Heat Transfer (1950)
20.	W.H.Mc.Adams	Heat Transmission (1942)
21.	A.P.Colburn	Trans.Am.Inst.Chem.Engrs. <u>29</u> , (1933)
22.	J.B.Maxwell	Data Book on Hydrocarbons.



Handwritten mark, possibly initials or a signature, consisting of a diagonal line and some scribbles.