

B 12

Laboratorium voor Chemische Technologie

Verslag behorende
bij het processchema
van

A.P. van VUGT

onderwerp:

ZWAVEL UIT RAFFINADERIJGAS

adres:

Kleiweg 29 Rijswijk ZH

datum:

mei 1962



I N H O U D

I	Voorkomen van zwavel in aardolie	2
II	Zwavel	4
III	Methoden voor ontzwaveling van aardolie en aardolieproducten	7
IV	Keuze van het proces	10
V	Plaats en grootte van het bedrijf	12
VI	Fysische en chemische aspecten van het proces	
	A. Concentreren van H_2S uit raffinaderijgas	
	B. Omzetting H_2S tot zwavel	13
VII	Stof- en warmtestromen	19
VIII	Dimensionering van apparatuur; materiaalkeuze	23
	Litteratuur lijst	27
	Met 1 uitslaand schema	

I. Voorkomen van zwavel in aardolie.

Het voorkomen van zwavel in aardolie (naast andere storende elementen als stikstof, zuurstof en metalen) brengt vele problemen met zich mee. Voor de toenemende grootte van deze problemen bij een zich steeds uitbreidende olieindustrie kunnen de volgende oorzaken genoemd worden. (litt. 1)

1. Een toeneming van het gemiddelde zwavelgehalte van ruwe olie. De in de begintijd van de olieindustrie verwerkte crude (b.v. Pennsylvania) bevatte slechts enkele tienden gewichtspercenten zwavel; van de thans verwerkte soorten kan dit gehalte tot acht percent bedragen.
2. Hogere kwaliteitseisen betreffende verbrandingseigenschappen b.v. in verband met het ontstaan van gom en corrosief zwaveldioxyde in motoren.
3. Het (ook relatief) nog steeds toenemend belang van katalytische processen in de aardolieindustrie. Zwavel is giftig voor vele katalysatoren b.v. platina.
4. Toenemend octaangetal van benzine. Door de aanwezigheid van zwavelverbindingen wordt de loodgevoeligheid van benzine verminderd; toevoeging van TEL heeft dan niet veel invloed meer.
5. Strengere eisen aan de samenstelling van rook- en uitlaatgassen i.v.m. luchtverontreiniging (H_2S , SO_2 , SO_3).
6. De corroderende werking van zwavelverbindingen op metalen in de loop van het productieproces van een raffinaderij.

Een belangrijke stimulans voor het onderzoek betreffende het voorkomen van zwavel in aardolie werd gegeven door het American Petroleum Institute, dat in 1948 zijn Research Project 48 lanceerde. (litt. 2)

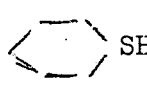
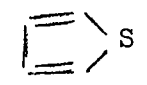
Wat betreft de wijze van voorkomen valt hierbij het volgende op te merken. Kwalitatief kan men onderscheiden naar het voorkomen als vrije zwavel, opgelost als zwavelwaterstof (gemakkelijk verwijderbaar), dan wel organisch gebonden. Deze laatste groep kan men weer onderscheiden naar mercaptanen (type RSH), disulfiden (type RSR) en cyclisch en aromatisch gebonden zwavel.

Voor kwantitatieve bepalingen werden door dit project niet-destructieve

separatie- en concentratiemethoden ontwikkeld, o.a. isotherme destillatie en adsorptie aan silicagel of alumina. Hieruit bleek dat hoogzwavelige crude (b.v. 8 %) tot 50 % zwavelverbindingen bevatte. De lichte fracties (tot 200°) bevatten vooral alifatische en aromatische mercaptanen, sulfiden en disulfiden. Van de bindingswijze van zwavel in de hogerkokende fracties is nog weinig bekend, wel dat de zwavel hier vrijwel steeds cyclisch en aromatisch gebonden is.

In de lagere fracties heeft men ook iedere denkbare zwavelverbinding (mits voldoende stabiel) aangetoond!

Ter illustratie volgt hier nog de invloed van enige typische zwavelverbindingen op de eigenschappen van lichte aardolieproducten (litt. 3)

mercaptanen RSH	kwalijske geur; ongunstige invloed op octaangetal, corrosiviteit en <u>stabiliteit</u> .
sulfiden RSR	ongunstige invloed op octaangetal
disulfiden RSSR	ongunstige invloed op octaangetal en <u>stabiliteit</u> .
polysulfiden $\text{R(S}_n\text{)R}$	(bijproduct "sweetening" met overmaat zwavel); ongunstige invloed op octaangetal, corrosiviteit en <u>stabiliteit</u> .
thiofenolen  SH	oxydatieversnellers: ongunstige invloed op stabiliteit.
thiofenen  S	ongunstige invloed op octaangetal.

II. Zwavel.

Het element zwavel (atoomnummer 16, atoomgewicht 32,066) vertoont in alle agregatietoestanden merkwaardige fysische eigenschappen. (litt. 4).

1. Vaste stof.

Geel; kleurintensiteit neemt af met dalende temperatuur.

Groot aantal kristallijne en amorse modificaties, waarvan de meeste instabiel; onderscheid door oplosbaarheid o.a. in CS_2 .

Voornaamste kristallijne modificaties: rhombisch (S_α), stabiel tot 95° ; monoklien, stabiel van 95° tot smeltpunt. (S_β)

Verder onderscheidt men S_μ , S_π en S_λ . In de vaste vorm overheerst meestal het aandeel van S_λ , de onderlinge verhouding is afhankelijk van de "temperatuur-geschiedenis". Overigens is S_λ de enige stabiele, vaste, allotrope vorm (S_α en S_β bestaan geheel uit S_λ)

S_α (geheel S_λ) smelt bij 119° , in de smelt stelt zich een evenwicht in met ongeveer 2,8 % S_π , hierdoor verlaagt het smeltpunt tot 114° .

S_β vertoont een dergelijk verschijnsel, zodat men zeer verschillende smeltpunten kan vinden.

2. Vloeistof.

Snelle afkoeling van de smelt geeft S_μ , S_π en S_λ in een bepaalde verhouding, welke afhankelijk is van de temperatuur vòòr het snel afkoelen. Het evenwicht in de vloeistof is zodanig, dat nabij het smeltpunt overwegend S_λ aanwezig is (97%). Deze hoeveelheid neemt af met toenemende temperatuur.

Een gevolg hiervan is het merkwaardig verloop van de viscositeit van de vloeistof. Nabij het smeltpunt is de vloeistof lichtgeel, transparant en beweeglijk; viscositeit daalt bij stijgende temperatuur.

Boven 160° stijgt de viscositeit bij stijgende temperatuur tot een zeer hoge waarde (maximum bij 188°). Daarna neemt de viscositeit weer af tot het kookpunt (445°)

3. Damp.

Zwavedamp is een mengsel van de moleculen S_2 , S_6 en S_8 . De evenwichts-samenstelling is een functie van de temperatuur. Zie fig. 1

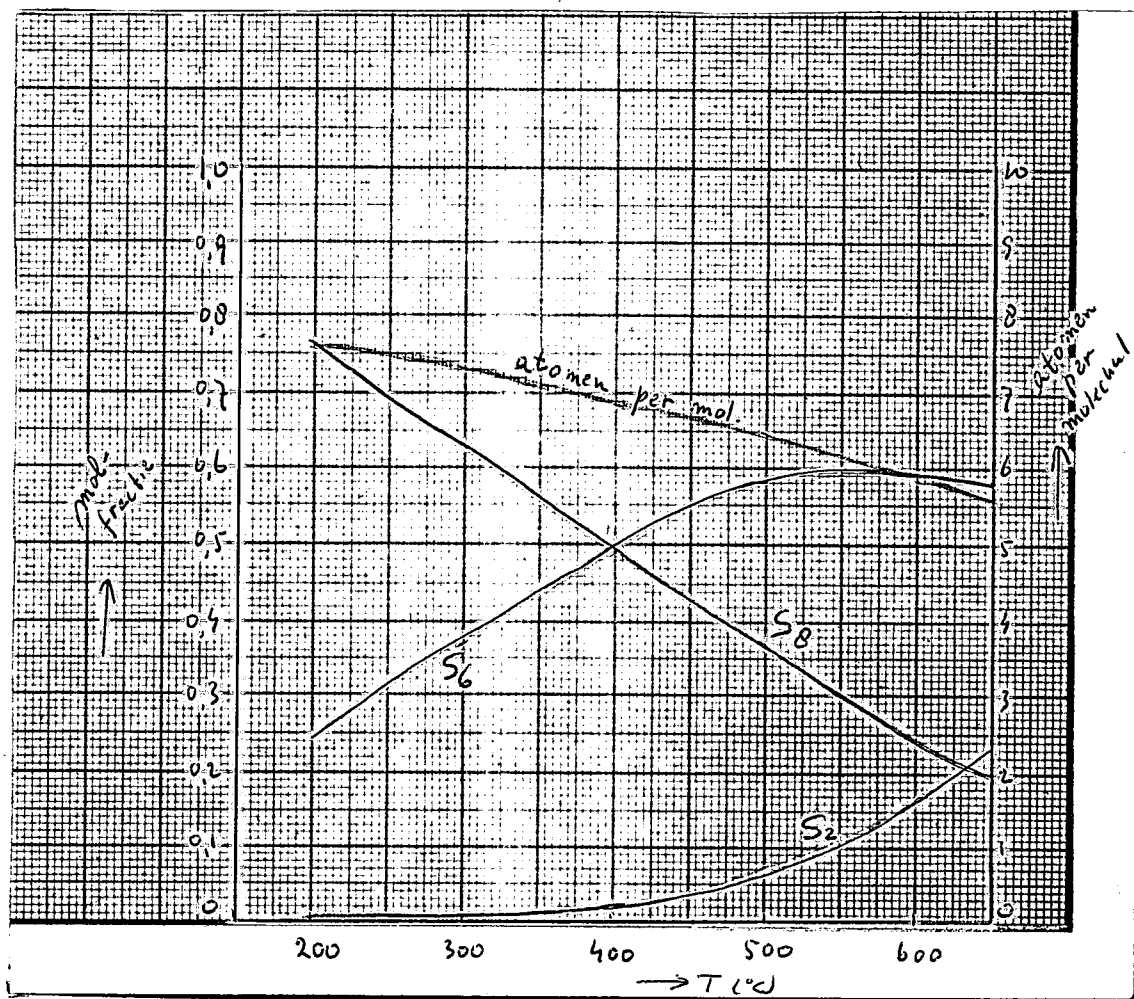


fig. 1. Samenstelling van zwaveldamp.

Verder zijn nog de volgende fysische eigenschappen van belang. (litt. 4 & 5)

De dichtheid van de vaste stof bedraagt ongeveer 2000 kg/m^3 ; voor ruwe zwavel in bulk rekent men wel 1400 kg/m^3 .

De dichtheid van de vloeistof bedraagt 1800 kg/m^3 bij 120° en 1780 kg/m^3 bij 150° .

Voor de soortelijke warmte van vloeibaar zwavel, gasvormig SO_2 en gasvormig H_2S gelden de volgende waarden in de formule

$$C_p = a + bT + \frac{c}{T^2}$$

T in $^\circ\text{K}$

C_p in kcal/gmol

	a	$b \times 10^3$	$c \times 10^{-5}$
S	5,40	5,00	--
SO_2	10,38	2,54	- 1,42
H_2S	7,02	3,68	--

Voor de totale warmteinhoud (enthalpy) boven 20° gelden de waarden in de volgende tabel (in BTU/lb = 0,5556 kcal/kg)

Temp. $^{\circ}\text{C}$	druk atm.	vloeistof	damp
120		63,2	
140		73,5	
160		83,5	
280	0,04		264,3
320	0,1		270,5
360	0,24		282,8
400	0,2		302
420	0,2		318
420	0,5		304

Zwavel is een zeer belangrijke grondstof voor de chemische industrie. Het wordt gebruikt voor de vervaardiging van zwavelzuur, bisulfiet (papierindustrie), bestrijdingsmiddelen voor schimmels en insecten, vulkaniseren van rubber, enz.

Vroeger was pyriet (FeS_2) de belangrijkste zwavelbron; thans wordt het merendeel in vrij zuivere vorm gewonnen via het bekende Frash-procedé. Winbare zwavel is in voldoende hoeveelheden in de aardkorst aanwezig. Door het uitgeput raken van de gemakkelijkst toegankelijke vindplaatsen nemen de exploitatiekosten echter toe. Daarom vormt het jaarlijks toenemend aandeel van de raffinaderijen een welkome aanvulling van de productie. De zwavel, die door de raffinaderijen geleverd wordt, is bovendien zeer zuiver en daarom een geschikte grondstof voor vele processen b.v. het contactproces voor de bereiding van zwavelzuur. Opmerkelijk is, dat de raffinaderijen die vroeger verbruikers van zwavel waren (doctor treating, H_2SO_4 treating) thans als producent optreden.

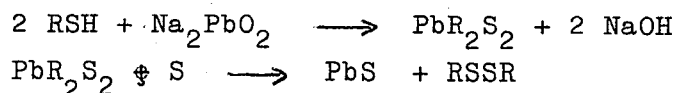
III. Methoden voor ontzwaveling van aardolie en aardolieproducten.

In het algemeen kan men deze methoden als volgt onderscheiden.

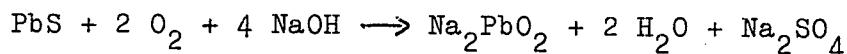
1. Verwijderen van de zwavelverbindingen ofwel het verminderen van de storende invloed door één van de volgende processen:

- a. Doctor treating of "sweetening" (men gebruikt voor aardolie of aardolieproducten die weinig, resp. veel zwavel bevatten, wel de adjectieven "sweet", resp. "sour".)

Deze bestaat uit een omzetting van de hinderlijke mercaptanen (geur, giftigheid) in de minder hinderlijke disulfiden. De hierbij optredende reacties zijn:



Het proces verbruikt zwavel; Pb wordt geregenereerd door inblazen van lucht in de loogoplossing



- b. Behandeling met zuur. Meestal zwavelzuur; ook wel fluorwaterstofzuur. Hierbij treedt een aanzienlijk verlies van waardevolle bestanddelen op.

- c. Extractie, b.v. met loog of met loog en tannine.

Verschillende van deze processen worden commercieel toegepast onder namen als Duolayer, Mercapsol, Unisol, Tannin-Solutizer e.d.

- d. Katalytische processen zonder gebruik van waterstof.

Hiertoe kan b.v. gerekend worden de percolatiefiltratie voor nafta's en smeerolie door een bed van Fuller's aarde of bauxiet.

2. Katalytisch hydrogeneren.

Mede onder invloed van de in hoofdstuk I genoemde factoren (toenemend zwavelgehalte in crude; hogere kwaliteitseisen voor product) zijn hiervoor verschillende methoden ontwikkeld. (litt. 6, 7, 8)

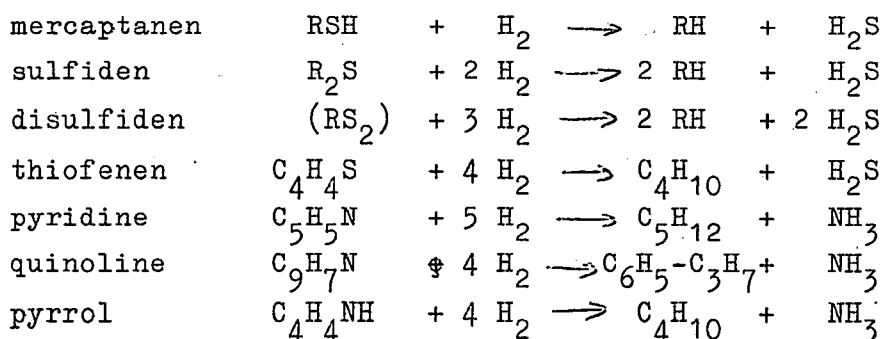
Een belangrijke factor hierbij vormde het ter beschikking komen van grote hoeveelheden goedkope waterstof door katalytisch reformen.

Als katalysator gebruikt men meestal een mengsel van Co- en Mo- oxyden

op alumina.

Bij deze processen ligt de temperatuur tussen 250° en 450° (hogere temperatuur geeft betere ontzwaveling); de druk varieert tussen 7 en 70 atm; de doorzet per katalysatorvolume is lager naarmate de grondstof een hoger kookpunt heeft.

Onder deze omstandigheden van een milde, selectieve hydrogenering (waarbij olefinen gehydrogeneerd worden, aromaten in hoofdzaak echter niet) vinden o.a. de volgende typerende reacties plaats.



Van de vele commerciële processen op deze grondslag kunnen b.v. genoemd worden Hydrofining (Esso), Shell Trickle, Unifining (UOP), Vapor Phase HDS (Shell).

De grondstof varieert bij deze processen van crude tot nafta. Door de moderne ontwikkeling komt de nadruk te liggen op het ontzwavelen van ruwe olie. Het Gulf Hydrodesulfurisation proces maakt gebruik van speciale katalysatoren, waarmee men naar een economisch optimale combinatie van ontzwaveling en kalking streeft.

In dit verband kan ook het Fluid Coking proces genoemd worden, dat een oplossing biedt voor het verwerken van hoogzwavelige crude door een normale raffinaderij.

De laatste onderzoeken bewegen zich op het terrein van de fysische voorbehandeling van crude: door het verwijderen van metaalen (crude met waterstof leiden over bauxiet) wordt vergiftiging van de katalysator voorkomen en de ontzwaveling gunstig beïnvloed. (litt. 9)

Deze katalytisch hydrogenerende ontzwavelingsprocessen worden commercieel op grote schaal toegepast. De afgassen bevatten, naast waterstof

(dat gerecirculeerd wordt) en koolwaterstoffen, zwavelwaterstof en ammoniak.

Ammoniak kan eenvoudig in water worden geabsorbeerd. De methode voor verwijdering van H_2S is afhankelijk van het gebruik dat men van dit gas wil maken. Enerzijds wordt het bij een productie van enkele tientallen tonnen per dag economisch aantrekkelijk hieruit zwavel te produceren; anderzijds zal het bij kleinere hoeveelheden toch niet toegestaan zijn deze afgassen zonder meer in de buitenlucht te spuien. Dit laatste is uiteraard afhankelijk van plaatselijke omstandigheden i.v.m. de ligging van de raffinaderij en bestaande overheidsvoorschriften.

IV. Keuze van het proces.

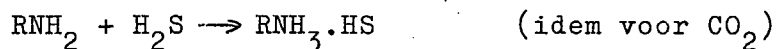
Welke concentratie ontp.?

Voor wat betreft de concentrering van H_2S uit de afgassen zijn de volgende continue absorptieprocessen op commerciële schaal in gebruik.

1. Girbotol proces. (litt. 10, 11)

Als ^{chemisorptie agent} reagens gebruikt men oplossingen van mono-, di- of triëthanolamine (resp. MEA, DEA of TEA).

Zuur gas reageert bij normale temperatuur volgens



Het verloop van de reactie is afhankelijk van de temperatuur en de partiaaldruk van H_2S resp. CO_2 .

Door warmte worden de verbindingen weer verbroken.

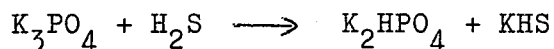
2. Glycol-amine proces. (litt. 12)

Het absorbens bestaat hier uit een waterig mengsel van MEA en di- of triëthyleenglycol.

Hierbij wordt, naast H_2S en CO_2 , ook H_2O geabsorbeerd; bovendien zijn de investeringskosten lager dan bij het voornoemde proces en treedt minder corrosie op.

3. Fosfaat proces. (litt. 13)

Chemisorptie vindt hierbij plaats volgens



Regeneratie van het absorptiemiddel door stoom waarbij de reactie in tegengestelde richting verloopt.

Als voordelen gelden: K_3PO_4 is stabiel, geen ontleding of verdamping; geen corrosieprobleem, normaal constructiestaal bruikbaar voor alle apparatuur. Bovendien absorbeert K_3PO_4 vrijwel geen CO_2 ; het verkregen H_2S is daardoor bijzonder zuiver en zeer geschikt als voeding voor de katalytische conversie tot zwavel.

*%
zuiverheid*

Alle genoemde processen worden commercieel op grote schaal toegepast. In verband met de grote zuiverheid van H_2S via de fosfaatabsorptie is de keus gevallen op het laatstgenoemde proces.

is het nodig voor S- bereiding?

De omzetting van zwavelwaterstof tot zwavel geschiedt in trappen. De laatste trap bestaat steeds uit een katalytische conversie bij zo laag mogelijke temperatuur. Deze trap kan worden voorafgegaan door een katalytische conversie dan wel door een niet-katalytische omzetting bij veel hoger temperatuur. Zie hoofdstuk VI B.

V. Plaats en grootte van het bedrijf.

Uit het voorgaande is zonder meer duidelijk dat deze fabriek steeds bestaat als onderdeel van een raffinaderij. Dit houdt ook consequenties in wat betreft de grootte van het bedrijf.

Om hiervan een indruk te krijgen het volgende. Een zeer grote raffinaderij als de Shell Nederland Raffinaderij N.V. te Pernis verwerkt ongeveer 40.000 ton crude per dag. Bij een gemiddeld zwavelgehalte van 1 % betekent dit ~~reeds~~ 400 ton zwavel per dag. *in één uur komt.* Voor de dimensionering van de zwavelfabriek in een raffinaderij gelden nog de volgende overwegingen:

- a. Ruwe olie kan aanzienlijke verschillen in samenstelling vertonen. Door politieke factoren kunnen deze verschillen op zeer korte termijn optreden.
- b. Om ernstige moeilijkheden voor het gehele bedrijf bij het stilleggen van een zwavelfabriek (voor onderhoud, trouble-shooting) te voorkomen, kan het gewenst zijn de totale capaciteit over verschillende eenheden te verdelen.

Bij onze opzet zullen we ons bepalen tot een zwavelproductie van 100 ton per dag in volcontinubedrijf.

Opmerking.

Bij de situering van de fabriek valt nog rekening te houden met het feit dat H_2S een giftig gas is. De maximaal toelaatbare concentratie bedraagt 13 ppm; het gevaar schuilt vooral in het feit dat de reukzenuwen snel verlamd raken, waarna men het gas niet meer waarneemt.

in reukzenuwen.

VI. Chemische en fysische aspecten van de reacties.

- A. De chemisorptie van H_2S uit raffinaderijgas vindt als regel plaats in een schotelkolom. Voor de berekening van deze kolom dient men over fysische gegevens te beschikken van de gebruikte fosfaatoplossing (tripotassiumphosphate of TPP-oplossing) (litt. 14)

De gebruikte oplossing is bimolair d.w.z. 1 kg oplossing bevat 2 molen d.i. 424 gram TPP. De mate van verzadiging van de oplossing met H_2S wordt uitgedrukt als $s = \frac{\text{molen } H_2S}{\text{molen TPP}}$; dit is gemakkelijker dan molaire concentratie, omdat de dichtheid van de oplossing verandert naarmate meer H_2S is opgelost.

conc. TPP mol/kg	dichtheid kg/ltr bij 20°	kookpunt	soortelijke warmte kcal/kg/°C	
			20°	57°
2,00	1,52	108,5	0,575	0,618

Voor de dichtheidsverandering van de oplossing als functie van s geldt:

$$d = 1,52 - 0,093 s$$

De viscositeit van de bimolaire oplossing als functie van de temperatuur resp. de mate van verzadiging bij 20° wordt gegeven in de volgende tabellen.

temp. °C	visc. in cs
20	5,56
30	4,16
40	3,28
50	2,70
60	2,30
70	1,98
80	1,72
90	1,44
99,8	1,17

s	visc. bij 20° in cs
0,0	5,56
0,2	4,96
0,4	4,37
0,6	3,82
0,8	3,35
0,95	3,00

Voor de evenwichtsverdeling tussen gas en TPP-oplossing zijn slechts gegevens bekend over de extractie van H_2S uit een mengsel dat overwegend C3 koolwaterstoffen bevatte. Deze zullen slechts weinig verschillen van het door ons gebruikte systeem.

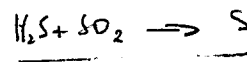
s	conc. H_2S in gas (mol %)
0,290	0,0026
0,490	0,0033
0,630	0,0103
0,710	0,0201
0,778	0,0528
0,830	0,098
0,865	0,140
0,910	0,412
0,940	1,000
0,960	1,5000
0,980	4,400

Hieruit blijkt dat de helling van de evenwichtslijn tot $s = 0,7$ zeer gering is. Het gas dat bij deze mate van verzadiging in evenwicht is met het absorbens (d.w.z. hetgebruik van 1 theoretische schotel), bevat slechts 0,02 mol% H_2S . — *dat is meer dan 13 ppm [p.12]*

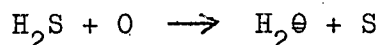
Over de schotefficiëncy nog het volgende. Deze wordt gunstig beïnvloed door een geringe helling van de evenwichtslijn, zoals hier het geval is. Een nadelige invloed wordt echter uitgeoefend door de hoge viscositeit van de absorberende oplossing; deze is immers een maat voor de weerstand tegen stofoverdracht in de vloeistof. In litt. 15 blz.698 geeft men dan ook de schotefficiëncy als functie van het product van viscositeit en hellingscoëfficiënt van de evenwichtslijn.

Overigens is een nauwkeurige bepaling van het benodigde aantal schotels bij chemisorptie niet mogelijk zonder experimentele gegevens van het betreffende systeem. Behalve de fysische grootheden die de diffusieweerstand in gas- en vloeistoffase bepalen, is hier ook nog de reactiesnelheid van invloed.

B. Omzetting H_2S tot zwavel.



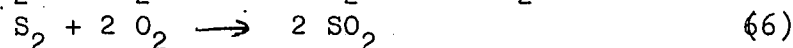
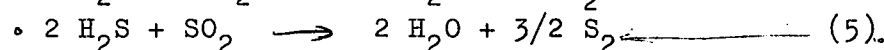
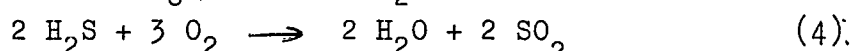
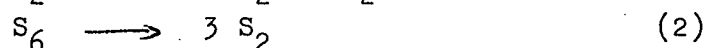
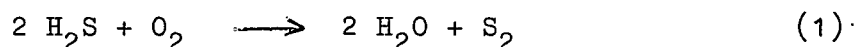
(De) bruto-reactievergelijking luidt als volgt:



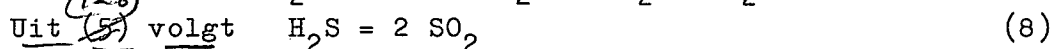
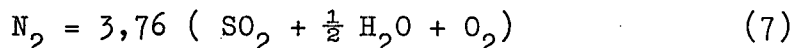
Deze reactie kan worden uitgevoerd met verschillende oxydatiemiddelen en onder variërende condities. Voor commerciële toepassing komt alleen in aanmerking de oxydatie in de dampfase met lucht of SO_2 (litt.16). De reactie verloopt vlot bij hoge temperatuur (b.v. 1000°), bij lager temperatuur alleen bij contactkatalyse b.v. aan glaswand, Al of Al_2O_3 . De kinetiek van de reactie wordt gecompliceerd door de aanwezigheid van verschillende soorten zwavel in de dampvorm en door het optreden van nevenreacties.

Uit fig 1 blijkt dat boven 650° alleen S_2 stabiel is, tussen 150° en 650° bestaat zwaveldamp uit een mengsel van S_2 , S_6 en S_8 moleculen.

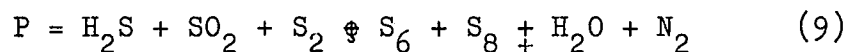
Men kan de volgende reacties onderscheiden:



De thermodynamische evenwichtsconstanten van de reacties (1), (4) en (6) zijn zo groot dat in het reactiemengsel geen zuurstof voorkomt. Resteren voor de beschouwing van het reactieëvenwicht (2), (3) en (5). Daar de verbranding in lucht plaatsvindt, geldt voor de verhouding van stikstof tot de zuurstofbevattende gassen:



verder geldt voor de totale druk van het reactiemengsel:



In litt. 16 is met behulp van de evenwichtsconstanten van reacties (2), (3) en (5) een probeermethode ontwikkeld waarmee het reactieëvenwicht kan worden berekend. Fig. 2 geeft een grafische samenvatting van het resultaat.

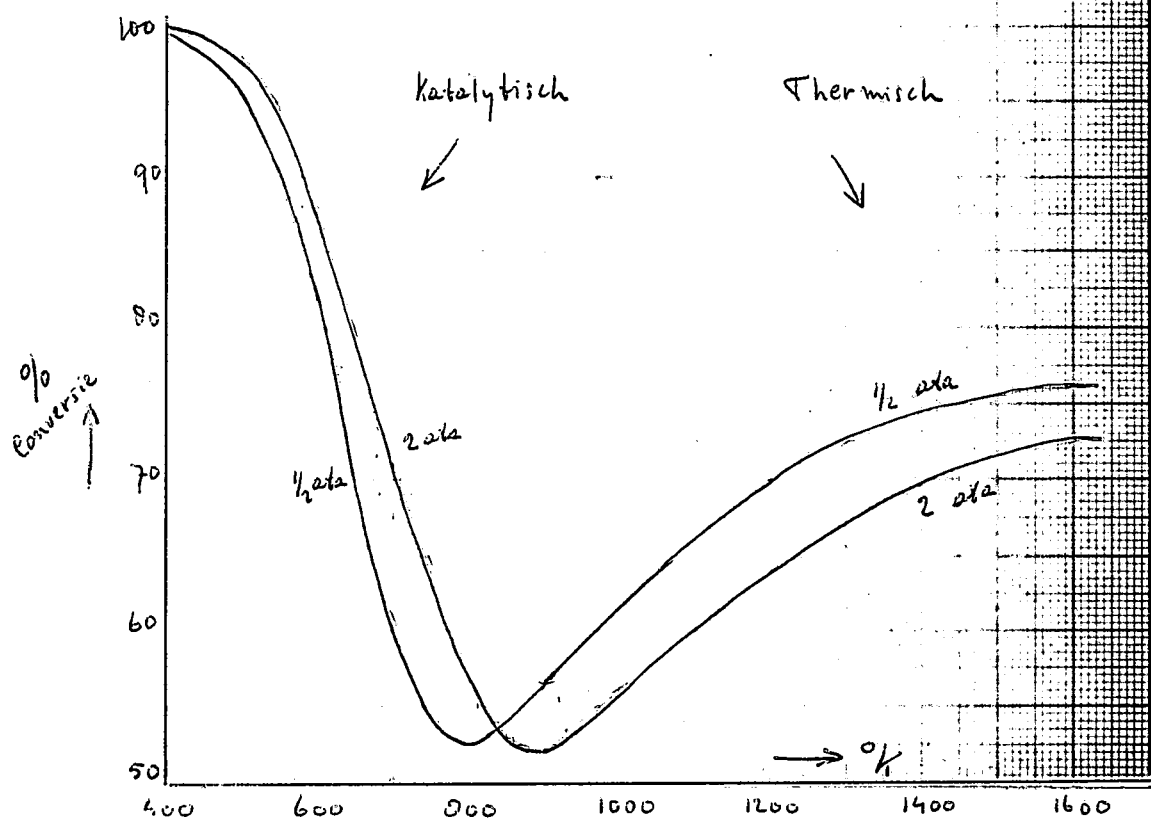


fig.2 Omzettingspercentage als functie van druk en temperatuur.

Hierbij is de totale conversie in percenten uitgezet tegen de temperatuur bij een totaaldruk van $\frac{1}{2}$, resp. 2 atm. Bij commerciële processen wijkt de druk niet veel af van 1 atm., door het kiezen van bovengenoemde waarden krijgt men een indruk van de drukafhankelijkheid van de reactie. De aanwezigheid van een minimum in deze krommen wordt veroorzaakt door de verschuiving van het $S_2 - S_6 - S_8$ evenwicht met veranderende temperatuur. Ook de omkering van de drukafhankelijkheid (beide krommen snijden elkaar) kan hierdoor worden verklaard.

Rechts van het minimum vinden we een toenemende conversie bij hoge temperatuur (geen katalysator).

Links van het minimum vinden we een gebied van hoge conversie bij veel lager temperatuur (katalytische reactie).

Bij het streven naar een zo hoog mogelijke conversie dient men met de volgende factoren rekening te houden.

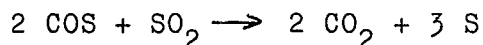
- a. Minimale reactietemperatuur wordt bepaald door dauwpunt van zwavel in het reactiemengsel; afzetting van zwavel vergiftigt de katalysator. Het dauwpunt is afhankelijk van de partiële druk van zwavel in het reactiemengsel. Wanneer men de reactie in twee trappen uitvoert, is het mogelijk in de tweede reactor een lagere temperatuur te handhaven, waardoor een grotere conversie bereikt wordt.

Berekening geeft de volgende waarden

druk (atm)		dauwpunt °C	conversie %
$\frac{1}{2}$	geen S verwijdering	254	93,5
1	"	280	92,0
2	"	307	89,7
1	70% S verwijderd	235	97,1

Hieruit blijkt dat (bij atmosferische druk) door het verwijderen in de eerste trap van 70 % zwavel, de reactortemperatuur in de tweede trap met 45° kan worden verlaagd; dit resulteert in een 5 % hogere conversie. Door recycle van eindgassen zou een nog verdere verlaging van het dauwpunt bereikt kunnen worden; dit is om economische redenen echter niet aantrekkelijk.

- b. De theoretisch mogelijke conversie is alleen bereikbaar bij actieve katalysator. Deactivering van de katalysator (geactiveerd bauxiet) kan optreden door de aanwezigheid van lichte koolwaterstoffen in de gasstroom. Daarom voert men de eerste trap van de conversie wel uit als niet-katalytische verbranding ^{tot S} bij hoge temperatuur (rechts in fig. 2) Deze verbindingen worden dan omgezet in carbonylsulfide COS; in de tweede (katalytische) trap wordt dit dan weer omgezet volgens



Het gebruikte bauxiet is ook hiervoor een goede katalysator.

Door het toegepaste absorptiesysteem (fosfaat) is H₂S echter zeer zuiver. Gevaar voor koolafzetting op de katalysator is dan niet aanwezig en ook de eerste trap kan als katalytische verbranding (links in fig. 2) worden uitgevoerd. Daar de enige beperking van de reactie-

involvent T op reactor
melkheit?

alles?
tot S
of SO₂

temperatuur hierbij het dauwpunt is, kan men gemakkelijk een conversie van 80 % in de eerste trap bereiken. Het berekende dauwpunt na S-verwijdering wordt dan nog lager en er kan een totale conversie van meer dan 98 % worden bereikt.

- c. De reactietemperatuur kan slechts gehandhaafd worden door voldoende warmteafvoer.

In het allereerste stadium van dit naar Claus genoemde proces (1890) was de warmteafvoer een knelpunt. In één katalytische reactietrap kreeg men slechts een redelijke conversie bij een zeer geringe doorvoersnelheid: 2 à 3 volumes H_2S (STP) per kat.volume per uur! Voor een meertrapsproces kan men nu kiezen uit twee mogelijkheden.

1. Niet-katalytische verbranding van H_2S met lucht bij hoge temperatuur, gevolgd door Claus-conversie (1 of 2 trappen)
2. Verbranden van een derde van de totale hoeveelheid H_2S in een vlampijpketel tot SO_2 , waarbij $4/5$ van de totale reactiewarmte vrijkomt, gevolgd door Claus-conversie in 2 trappen. De warmteafvoer is dan bij zeer veel groter doorvoersnelheden geen probleem meer.

Daar het katalysatorprobleem bevredigend is opgelost (bauxiet is goedkoop, duurzaam en actief) wordt in commerciële installaties meestal deze methode toegepast (litt. 17, 18)

De genoemde waarden voor theoretische conversie blijken in de praktijk goed bereikbaar te zijn. Voor verschillende waarden van de doorvoersnelheid vond men de volgende conversies bij het tweetraps Claus-proces met voorafgaande verbranding van $1/3 H_2S$ tot SO_2

doorvoersnelheid ltr gas(STP)/ltr.kat/hr	temp. 2e reactor	totale conv. %
240	230	97,9
	260	96,7
	300	94,8
480	230	96,9
	260	95,8
	300	94,4
960	230	96,0
	260	95,2
	300	94,0

$2H_2S$
102
5 + 2H₂O
is het dezelfde
ket. als bij
de eerste trap?
Het uitmuntt het?

VII. Stof- en warmtestromen.

De stof- en warmtestromen zijn samengevat in de volgende tabellen, waarbij de cijfers (stromen) en letters (apparaten) corresponderen met die in het bijgaande schema.

De enthalpieën (h) zijn bekend met als basis: h voor de elementen bij $25^{\circ} = 0$ en uitgedrukt in warmtestromen van kcal/hr. Voor de numerieke gegevens is gebruik gemaakt van litt. 4, 19 en 20. De hoeveelheid per tijdseenheid, die in reactoren, warmtewisselaars e.d. wordt overgedragen, vindt men als het verschil tussen in- en uitgaande stromen.

De volumestromen (m^3/sec) zijn voor de gassen berekend voor een druk van 1 atm. Na het bepalen van de afmetingen van de apparaten, wordt voor elk apparaat de drukval berekend. Hierbij komt nog de drukval in leidingen, afsluiters e.d. Somming van al deze drukverliezen geeft de totale druk, die door de beide impulscompressoren geleverd wordt.

De reactiewarmte, die in de reactoren vrijkomt, wordt grotendeels aan de omgeving afgestaan (vnl. door straling); het resterende gedeelte brengt de gasstroom op hogere temperatuur. Van de overige apparaten en leidingen wordt aangenomen dat zij adiabatisch werken; in werkelijkheid treedt hier natuurlijk ook enig warmteverlies op.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
no	gas of vlst	saamenstelling (gas:kmol/hr)	totaal massastr kmol/hr kg/hr	temp °C	h kcal x10 ³	dichth kg/m ³	visc cp	vol.stroom m ³ /sec
1	G	raff.gas met 8% H ₂ S	1700	25				10,6
2	G	raff.gas - H ₂ S	1565	25				9,6
3	L	TPP/H ₂ S		25		1460	2,9	19,3x10 ⁻³
4	L	als 3		71		1430	1,2	19,6x10 ⁻³
5	L	TPP-opl.		100		1480	1,1	17,7x10 ⁻³
6	L	H ₂ O		100		960	0,28	0,67x10 ⁻³
8	G	H ₂ O	320	100				2,7
9	L	TPP-opl.		108		1480	1,0	17,7x10 ⁻³
10	L	TPP-opl.		60		1510	3,3	17,3x10 ⁻³
11	L	TPP-opl.		25		1520	4,8	17,2x10 ⁻³
12	G	H ₂ S	135	25	-650			0,84
13	G	H ₂ S	45	25	-216			0,28
14	G	O ₂ 67,5 N ₂ 254	321,5	25	0	(9)		2,0
15	G	H ₂ S	90	25	-434			0,56
16	G	SO ₂ 45 H ₂ O 45 N ₂ 254	344	405	-4834			4,87
17	G	H ₂ S 90 SO ₂ 45 H ₂ O 45 N ₂ 254	434	310	-5270			5,17
18	G	H ₂ S (25) SO ₂ 12,5 H ₂ O 110 N ₂ 254	416	410	-5709			5,94
19	G	als 18	416	336	-5974			5,28
20	L	S		150	+136	1780	7	0,49x10 ⁻³
21	G	H ₂ S 25 SO ₂ 12,5 H ₂ O 110 N ₂ 254	401,5	(150)	-6996			3,54
22	G	als 21	401,5	240	-6731			4,31

peccan?

CO₂?
helt op?

CO₂?
op -0?

CO₂?
op -0?

keem?
2i
cassm
prijke

1	2	3	4	5	6	7	8	9
23	G	H_2S (3) SO_2 1,5 H_2O 132 N_2 254 S 4,5	395	270	-6890			4,48
24	L	S	4058	120	+143	1800	11	$0,62 \times 10^{-3}$
25	L	S	3000	120	+105	1800	11	$0,46 \times 10^{-3}$
26	G	H_2S 3 SO_2 1,5 H_2O 180 N_2 254	438,5	(120)	-10213			2,73
27	L	H_2O	870	25	-3280			$0,24 \times 10^{-3}$

schuiven? 120°C
 H₂S conc ~ 0,9%

Warmtestromen

Wanneer men absorptiekolom, stripper en bijbehorende apparaten (condenser, koeler en reboiler) als één geheel beschouwt, blijkt de warmteinhoud van in- en uitgaande gassen niet te zijn veranderd. De warmte die in de koeler E en de condenser F wordt afgevoerd, is dus gelijk aan de warmte die door stoom aan de reboiler wordt toegevoerd.

C	reboiler	warmtestroom $3,6 \times 10^6$ kcal/hr geleverd door stoom van 150 °C
D	warmtewisselaar	verschil warmteinhoud stroom 3 (25°) en 4 (71°) = " " " 9(108°) en 10(60°) = $2,8 \times 10^6$ kcal/hr
E	koeler	warmteverlies stroom 10 (60°) naar stroom 11 (25°) = $2,2 \times 10^6$ kcal/hr. afgestaan aan koelwater.

F	condenser	condenseert 135 kmol waterdamp tot water. koelt 135 kmol H_2S af van 100° tot 25° . totaal $1,4 \times 10^6$ kcal/hr; afgevoerd met koelwater.
G	vlampijpketel	ontwikkelde warmte $h_{13+14} - h_{16} = 4,62 \times 10^6$ kcal/hr gebruikt voor stoomproductie 7500 kg/hr 190° en 12 ata
H	1e reactor	$h_{17} - h_{18} = 439 \times 10^3$ kcal/hr. afgestaan aan omgeving (vnl. straling).
J	warmtewiss.	$h_{18} - h_{19} = h_{21} - h_{22} = 265 \times 10^3$ kcal/hr
K	condenser	$h_{19} - h_{20+21} = 886 \times 10^3$ kcal/hr gebruikt voor stoomproductie 1500 kg/hr 120° en 2 ata
L	2e reactor	$h_{22} - h_{23} = 159 \times 10^3$ kcal/hr afgestaan aan omgeving (vnl. straling)
M	scrubber	vrijgekomen warmte door condensatie van zwavel en temperatuurdaling van gasstroom opgenomen door verdamping van geïnjecteerd water.
N	zwavelreservoir	warmte door afkoelen en stollen afgestaan aan omgeving.

VIII. Dimensionering van apparatuur; materiaalkeuze.

H_2S kan in variërende hoeveelheden in de diverse afgassen van een raffinaderij voorkomen. Bij de door ons gekozen methode van concentratie d.m.v. fosfaatoplossing is de samenstelling van deze gassen van weinig belang (b.v. CO_2 wordt niet geabsorbeerd). De dampsnelheid van het gas in de absorptiekolom is bepaald door het vaststellen van de schotelafstand en de dichtheden van gas en absorbens. De doorsnede van de kolom wordt dan bepaald door de hoeveelheid te verwerken gas. Om de gedachten te bepalen denken we ons de afgassen van de katalytische hydrogenering van een zware aardoliefractie, gericht op gelijktijdige kraking en ontzwaveling. De voornaamste bestanddelen van dit gas zijn waterstof, methaan, ethaan en H_2S . Daar de dichtheid van het gas door de grote hoeveelheid waterstof (dat gerecirculeerd wordt) laag is, kan een vrij hoge gassnelheid in de kolom worden toegestaan. Volgens litt.15 blz. 669 vindt men bij een schotelafstand van 750 mm en een gasdichtheid van $0,7 \text{ kg/m}^3$ een toelaatbare gassnelheid van $2,5 \text{ m/sec}$. Bij een massastroom van 1700 kmol/hr (waarvan $8 \text{ mol\% } H_2S$) wordt de volumestroom $10,5 \text{ m}^3/\text{sec}$. Hieruit volgt voor de diameter van de kolom 2,3 m.

Bij veranderende samenstelling van het H_2S -houdend gas, dient de absorptieinstallatie zonodig te worden aangepast b.v. door het in gebruik nemen van meerdere kolommen.

Zoals reeds in hoofdstuk VI A vermeld, is een theoretische benadering van de schotelefficiëncy voor een systeem waarin chemisorptie optreedt, slecht uitvoerbaar. Voor het aantal schotels van de absorptie- resp. strippingkolom is dan ook slechts een schatting gemaakt.

De overige dimensies van apparaten zijn verder bekend aan de hand van voornoemde stof- en warmtestromen en de in de vorige hoofdstukken reeds genoemde fysische grootheden.

hoog.
schotel?
pechling?
letten?

X A absorptiekolom	ϕ 2300 mm 8 schotels met klokjes schotelafstand 750
B stripper	ϕ 1300 8 schotels met klokjes schotelafstand 600
C reboiler	ϕ 1200 93 gebogen pijpen ϕ 25 lengte 4000 bundellengte 2000 bundel ϕ 600
D warmtewisselaar	ϕ 750 264 pijpen ϕ 25 lengte 2500 2 shell-passes 2 tube-passes
E koeler	ϕ 750 264 pijpen ϕ 25 lengte 4000 2 shell-passes 2 tube-passes
F condenser	ϕ 600 175 pijpen ϕ 25 lengte 2000
G vlampijpketel	ϕ 4500 lengte 4300 vuurgang ϕ 1000 lengte 3000 vlamkast hoogte 3000 300 vlampijpen inw. ϕ 75 steek 120 lengte 3000 drukval 0,003 atm

H 1e reactor	ϕ 2200 hoogte 2560 gevuld met bauxietpillen ϕ 10 (baxiet geselecteerd op structuur en samenstelling: <u>laag ijzergehalte</u>. geactiveerd door verhitting) drukval 0,11 atm
J warmtewisselaar	ϕ 700 246 pijpen ϕ 25 lengte 3000 1 shell-pass; 1 tube-pass drukval 0,02 atm
K condenser	ϕ 1100 566 pijpen ϕ 25 lengte 6000 drukval 0,008 atm
L 2e reactor	ϕ 2000 hoogte 2860 vulling als 1e reactor; drukval idem
M scrubber	ϕ 1500 hoogte 3000 gepakt met 2" Raschig ringen drukval 0,05 atm
N zwavelreservoir	b.v. gemetselde bakken
P 1 centrifugaalpomp	ϕ 400
P 2 "	ϕ 400
P 3 "	ϕ 160 (dompelpomp)
P 4 "	ϕ 160
Compressor a b.v. Clark compressor no.1 <u>2</u> waaiers, lengte 1000 hoogte 1000 Compressor b b.v. Clark compressor no.1 <u>3</u> waaiers lengte 1200 hoogte 1000 De totale drukval, die door de compressoren wordt overwonnen, bedraagt ongeveer 0,8 atm.	

Waarom?

7

Wat betreft de materiaalkeuze het volgende.

De gassen H_2S en SO_2 zijn onder de omstandigheden van het proces beide enigszins corrosief. Bij H_2S treedt bovendien het verschijnsel van "stress-cracking" op, waarbij de structuur van het materiaal wordt aangetast en de toelaatbare spanning sterk wordt verminderd. Dit kan aanleiding zijn tot breuk op kwetsbare plaatsen als scherpe bochten e.d. Corrosiebestendige materialen zijn wel beschikbaar in de vorm van roestvrije staalsoorten (b.v. Stainless 20 met 20% Cr, 29% Ni, 2% Mo, 3% Cu en 1% Si, zie litt. 21). Deze materialen zijn echter zo duur dat men uit economische overwegingen de voorkeur geeft aan normaal constructiestaal en dus een zekere corrosie op de koop toe neemt.

De reactoren worden aan de binnenzijde meestal afgesmeerd met een zwavelresistente cement.

Voor de circulatie van vloeibare zwavel door de eindscrubber gebruikt men een verticale pomp, waarvan het pompgedeelte geheel uit gietijzer is vervaardigd. Bij dit materiaal is een goede afdichting moeilijk te verwezenlijken; dit is echter voor een pomp van geen enkel belang.

Alle leidingen voor vloeibaar zwavel zijn "steam-traced" om warmte te kunnen toevoeren bij starten van het bedrijf. Om dezelfde reden zijn de zwavelopslagruimten voorzien van stoomspiralen; de temperatuur mag echter niet boven 150° stijgen om hoge viscositeit te voorkomen.

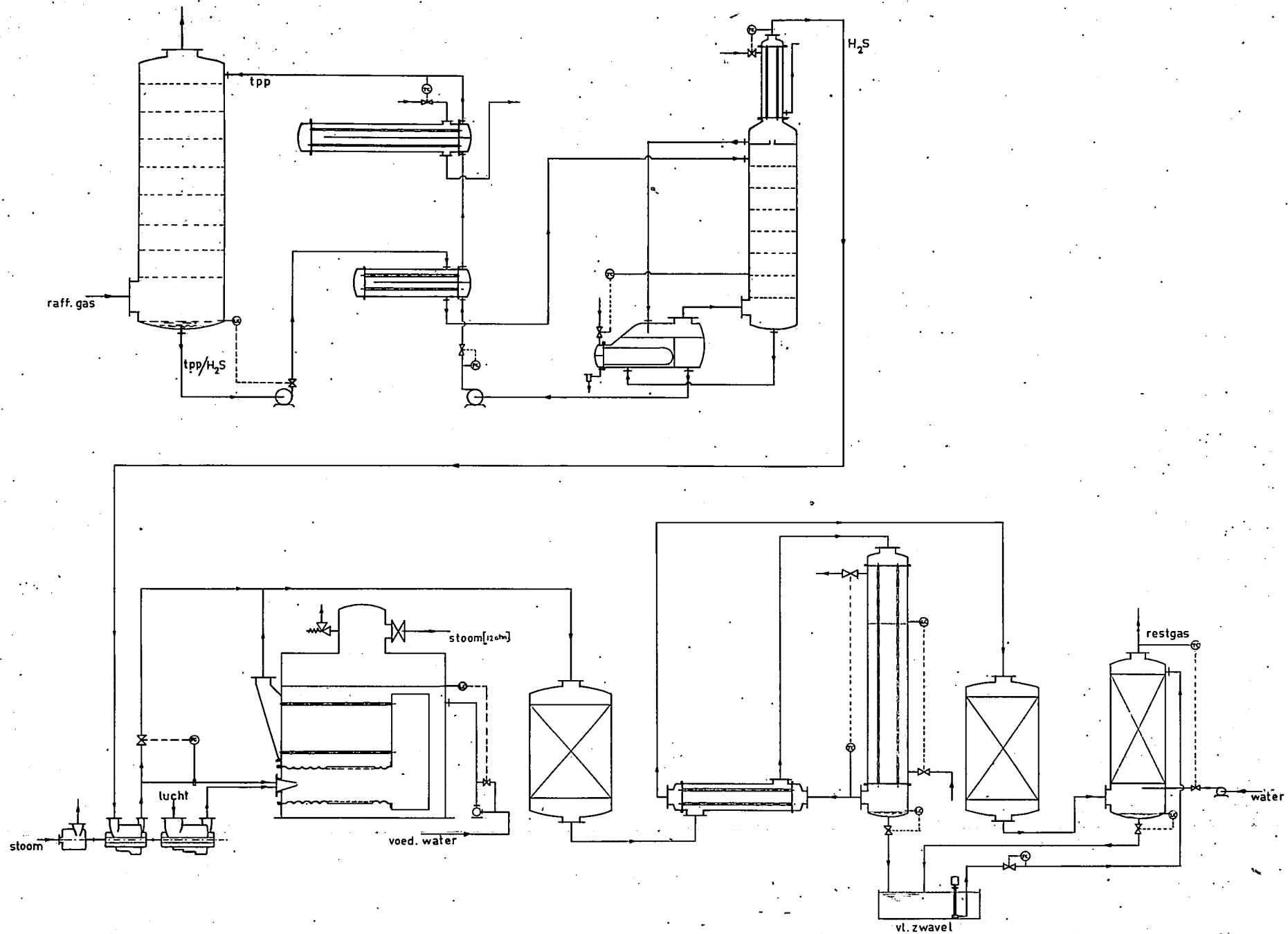
De afvoer van het gereed product levert geen bijzondere problemen op. Voor kleine hoeveelheden wordt zwavel wel als vloeistof vervoerd in geïsoleerde tanktrucks of -wagons. Voor grote hoeveelheden meestal vervoer in vaste vorm (na stollen en breken) per rail of schip.

2 in 4 zwavel 1/2 ket!

Litteratuur lijst.

1. H.Kay Petr. Ref. 35 no. 9 306 (1956)
2. H.Hartough, Advances in petroleum chemistry and refining III
Interscience Publishers, New York 1960
3. C.A.Duval jr., Advances in petroleum chemistry and refining IV
Interscience Publishers, New York 1961
4. W.Tuller, The sulphur data book
Mc Graw-Hill Book Co. New York 1954
5. J.R.West, Ind. & Eng. Chem. 42 713 (1950)
6. Mc Afee e.a., Petr. Ref. 34 no. 5 156 (1955)
7. Pichler e.a., Petr. Ref. 36 no. 9 201 (1957)
8. H.Kay , Petr. Ref. no. 9 306 (1956)
9. J.doelman, Proefschrift 1962 Delft
10. Petr. Ref. 39 no. 9 267 (1960)
11. Petr. Ref. 26 no.10 C-57 (1954)
12. Petr. Ref. 39 no. 9 268 (1969)
13. Petr. Ref. 39 no. 9 273 (1960)
14. L.S.Bezdel, V.P.Teodorovich en V.V.Ipat'ev
J. Appl. Chem. USSR 32 no. 11 2457 (1959)
15. J.H.Perry, Chemical Engineers Handbook 3rd ed.
Mc Graw Hill Book Co, New York 1950
16. B.W.Gamson en R.H.Elkins, Chem. Eng. Progr. 49 4, 203 (1953)
17. N.C.Updegraff, Petr. Processing Sept. '54 1404

18. Petr. Ref. 38 no. 11 293 (1959)
19. C.H.Hodgman, Handbook of chemistry and physics 43rd ed
Chemical Rubber Publ. Co. Cleveland
20. Selected values of chemical thermodynamic properties,
Circular of the national bureau of standards 500
1952, U.S.Government printing office, Wash (DC)
21. W. Staniar, Plant engineering handbook
Mc Graw Hill, New York 1959



1964

ZWAVEL UIT RAFF. GAS	
schaal: 1:40	A. van VUGT Mei 1962

