

Samen met
v. de Laan

1344

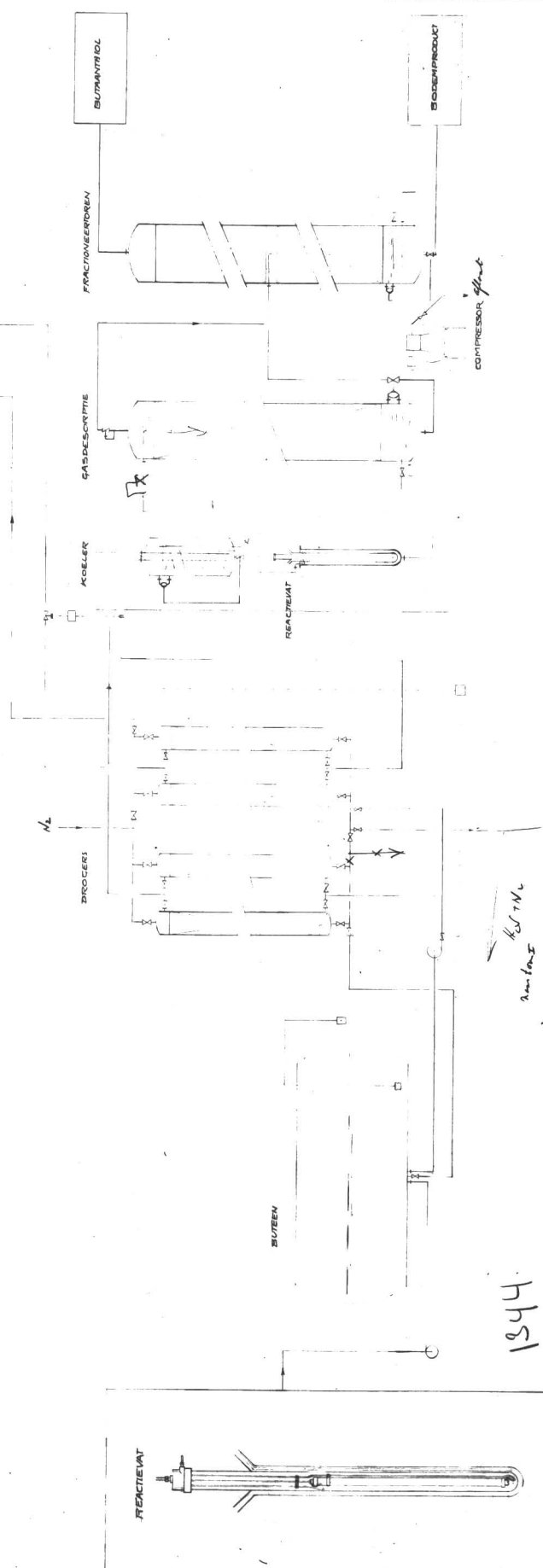
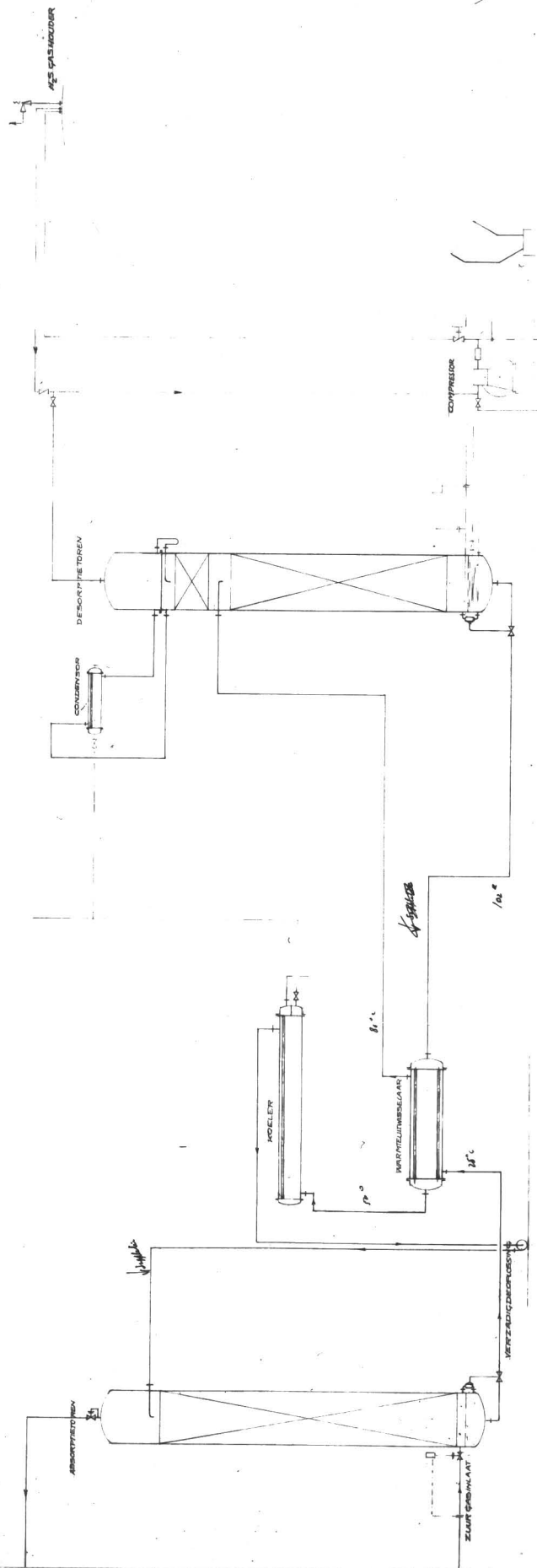
Fabrieksschema

Afscheiding van H_2S uit gas met aethanolamine

Bereiding van n-butylmercaptaan uit
buteen-1 en H_2S .

J. W. A. M. Chulder

Augustus 1952



Inleiding

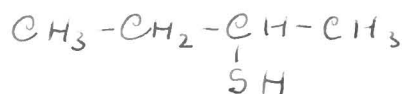
In de synthetische rubberfabricage kunnen enkele mercaptanen, waaronder ook butylmercaptanen als activator gebruikt worden.

Het is daarom dat ons werd opgedragen te zoeken naar een werkwijze om op grote schaal een mercaptaan en wel het n. butylmercaptaan te bereiden.

Uit de verschillende grondstoffen die hiervoor in aanmerking komen hebben wij dit gedaan voor buteen 1 en H_2S als grondstoffen.

Het was nu bij de additie van H_2S aan buteen voor ons niet mogelijk de reeds door de industrie gebruyzde methode te volgen, immers bij gebruik van normale katalysatoren geschiedt deze reactie volgens de zogenaamde „Regel van Markownikow“ en er ontstaat een zo groot mogelijk aantal CH_3 -groepen.

In ons geval leiden dus alle processen die volgens deze regel verlopen tot het butaanthiol 2



Het is dus nodig een werkwijze te vinden waarbij de omstandigheid tot vorming van deze verbinding wordt teruggedrongen terwijl de - volgens Markownikow - abnormale reactie tot



juist wordt bevorderd. Hier voor komen twee methoden in aanmerking, een waarbij men peroxyden en aanverwante verbindingen als katalysator gebruikt en een waarbij men werkt met ultraviolet licht bij lage temperatuur.

De eerste werkwijze, waarbij men peroxyden en aanverwante verbindingen (peroxydvormers) als katalysator gebruikt, heeft het nadeel niet selectief te zijn, we krijgen dus een mengsel, terwijl bovendien reacties met de gebruikte olefinen en polymerisatie van deze olefinen optreden.

4

De tweede methode is dan ook te prefereren, mede omdat hier de reactie behalve selectief ook behoorlijk quantitatief verloopt. Ook is de vorming van het additieproduct met een tweede molecuul buteen



dus het dibutylsulfide volgens deze methode geringer.

Intussen is men nog niet zover dat men in de industrie deze reacties al doet verlopen met ultraviolet licht. Gegevens voor dit geval beperken zich dan ook tot enkele laboratoriumproeven.

Omdat nu ook niet weten in hoeverre de rubber synthese een zuiver product vereist stellen wij onze eisen voor het eindproduct hoog en gaan uit van zuiver buteen!

Hoe kunt u
aangefuld of
Honde. heb
gegeven?

Bereiding buteen!

De C_4 - fractie van een olie raffinaderij kan men - na wassen met loog - ruw in twee fracties scheiden:

fractie I

isobutaan

isobuteen

buteen 1

fractie II

butadien

n butaan

buteen 2 (c. en t.)

deze scheiding is echter nog onvolledig.

Ofte
activiteit

Ofte wordt fractie I met konc 65%ig zwavelzuur behandeld, waarbij het grootste deel van het isobutaan door sulfonering verwijderd wordt, buteen 1 reageert hiermee niet.

Door extractieve destillatie met furfural wordt nu het isobutaan (en n-butaan) waarvan met furfural de vluchtigheid voldoende verschil van die van buteen 1, afgescheiden zodat we redelijk zuiver (67%) buteen 1 krijgen met nog wat isobuteen n-butaan en (trans) buteen 2 en weinig butadien.

Tenslotte kan men met behulp van een cuproammonium acetaat oplossing isobuteen n-butaan en buteen 2 scheiden

van buteen¹ en butadien, door de neiging van deze laatste twee om met het Cu_2^{++} -ion een oplosbaar additieproduct te vormen; het blijkt dat zelfs buteen² hieraan veel minder sterk addieert.

Uit dit additieproduct kan men nu zuiver buteen¹ verkrijgen door dit met butadien uit de oplossing te verdringen. Voor onze mercaptaan-synthese wordt dit nu als grondstof gebruikt.

Het Girbotol-proces.

Welke is de andere

Van alle manieren om in het groot zwavelwaterstof van olieproducten te scheiden hebben wij het Girbotol-proces gekozen omdat hier niet zo sterk de nadruk op de zuivering van de olieproducten ligt, doch tevens aan het H_2S zelf aandacht wordt besteed.

Het gas komt in zuivere toestand ter beschikking, het bevat wat waterdamp, maar het CO_2 -gehalte kan, wanneer men de omstandigheden goed kiest, zeer laag gehouden worden. Het reageert niet zo snel met buteen¹ en komt bij het H_2S dat na de bestraling met ultra violet licht overblijft. Het hoort zich dus op een men zal van tijd tot tijd dit gas voor andere doeleinden moeten gebruiken.

De Girbotol corporation, die dit proces ontwikkelde, kan met verschillende gassen en onder verschillende omstandigheden werken, hier volgen de bekende gegevens van het door ons gebruikte procédé

Girbotol

hoeveelheid gas per dag	420.000 m ³ *)
temperatuur	23 °C
druk in de abs. kolom	27 ato.
→ H_2S -gehalte	3,7 g/m ³ *)
oplossingsnelheid van de	158 l/min.
gehalte monoäthanolamine	5,6 gew %
H_2S geh. v. d. arme opl.	586 mg/l

SA

*) berekend voor 0° en 76 cm

Meerdere
gegeven.

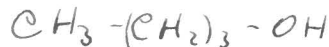
H_2S gel. v.d. ryke opl.	8,5 g/l
temperatuur opl. naar absorber	34 °C
" opl. uit absorber	23 °C
" opl. in reactivator	30 °C
" opl. uit reactivator	102 °C

Door wassen met de amine oplossing wordt dus in een absorber het H_2S aan het gas onttrokken, in de reactivator wordt de vloeistof weer gesplitst in H_2S en aethanolamine.

Via een gashoofser waarin het tot een druk van 6 atm kan worden samengeperst komt het H_2S in de eigenlijke mercaptaan-fabriek.

De ethylmercaptaan-synthese

Alvorens het buteen 1 en het H_2S voor de eigenlijke reactie afgehoeld worden is het noodzakelijk ze te drogen, water kan de reactie storen door additie tot butanol 1

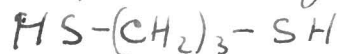


hier dus ook tegen de regel van Markownikow in.

Dit drogen gebeurt met een product Florite genaamd, dat tot 15% van het eigen gewicht aan water kan opnemen. Lowel voor buteen 1 als voor H_2S zijn er twee droogtoeren, terwijl de ene in werking is wordt de andere met het stikstof weer drooggeblazen.

Na geboeld te zijn komt het mengsel in de eigenlijke reactor hier wordt buteen met tweemaal zoveel H_2S samen blootgesteld aan bestraling met U.V. licht bij een golflengte van ongeveer 3000 Å

Hierna worden de producten, buteen H_2S n butylmercaptaan en dibutylsulfide met nog een weinig butaandithiol 1,4



afhankelijk van butadien door fractionneren gescheiden.

Berekening van de onderdelen van het proces.

Absorptietoren *)

Hoogte 6 m diameter 90 cm doorsnede $45' \times 3,14 = 0,64 \text{ m}^3$
Druk (400 p.s.g. ing) 27,2 at 0. Per dag komen er in 424.500 m^3
gas omgerekend op 0° en 76 cm (15 mill st cub ft) temperatuur 23°C .

Dit gas bevat 3,73 gr H_2S per m^3 in totaal $3,73 \times 424,5 \cdot 10^3 \text{ gram} = 1,59 \text{ ton } \text{H}_2\text{S}$

Het werkelijk volume van het gas bedraagt $\frac{424,5 \times 296}{28,2 \times 273} \times 10^3 \text{ m}^3 = 16.320 \text{ m}^3$

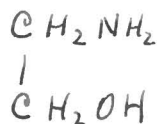
De doorsroomsnelheid van het gas bedraagt $\frac{16320}{24 \times 3600 \times 3,14 \cdot 45^2} = 29,7 \text{ cm/sec}$

Dit gas verlaat de absorptietoren met een temperatuur van 30°C en bevat dan 30,04 gram water per m^3 . Dit is per dag

$\frac{303}{296} \times 16.320 \times 30,04 \text{ gram} = 502 \text{ kg water per dag.}$

Dit water wordt onttrokken aan de aethanolamine oplossing zodat we er rekening mee moeten houden deze hoeveelheid steeds aan te vullen, veronderstelt althans dat het gas bij het binnenkomen geheel droog was.

de vloei stof, een waterige oplossing van aethanolamine 5,6%



verlaat de absorptietoren met een temperatuur van 28°C en komt binnen bij 34°C . Per dag passeren er 230.000 l vloei stof waarvoor men als o.g. dat van water dus 1 kan aannemen.

*) In het hierna volgende zijn zoveel mogelijk alle Engelse en Amerikaanse eenheden in voor ons beter te hanteren eenheden omgerekend, slechts voor sommige berekeningen, waar constanten uit Perry gebruikt zijn, heb ik de berekeningen in de gegeven eenheden uitgevoerd.

Warmte uitwisselaar

Per dag passeren hier 230 m^3 aethanolamine oplossing die in temperatuur dalen van 102°C tot 50°C brengt $231,6$ ton aethanolamine oplossing met H_2S worden verwarmd van 28°C tot 80°C

$$\text{De uit te wisselen warmte} = 230 \times 52 \times 10^3 \text{ Cal/dag} = \frac{230 \times 52 \times 10^3 \text{ BTU}}{0,252 \times 24} \text{ /uur} =$$

$$2 \cdot 10^6 \text{ BTU / uur}$$

Voor de bepaling van het hoelend oppervlak gebruiken we de formule $Q = U \Delta T \cdot A$ waarin Q = de uitgewisselde warmte

U = de z.g. overalcoëfficiënt (hier = 100)

ΔT = het logaritmisch gemiddelde temperatuurverschil

A = het hoelend oppervlak

$$\text{Dit laatste} = \frac{2 \cdot 10^6}{100 \times 39} = 500 \text{ ft}^2$$

hiervoor zijn nodig 500 buizen met een lengte van 6 voet (1 m 80) de uitwendige diameter van de uitwisselaar wordt hier 52,5 cm, de diameter van de hoelbuizen zelf is 12,5 mm ($\frac{1}{2}$ ")

Koeler

De nog warme aethanolamine oplossing, die naar de absorptietoren teruggaat moet nog verder afgekoeld worden, de temperatuur van de in de koeler komende oplossing is 50°C , er wordt gekoeld tot 34°C hier voor gebruikt men hoelwater van 15°C dat wordt opgewarmd tot 30°C Beide richtingen zijn = 1 dus er is nodig 240 ton water per dag. De uitgewisselde warmte is

$$\frac{240 \times 16}{0,252 \times 24} \times 10^3 \text{ BTU / uur} = 640000 \text{ BTU / uur}$$

Het logaritmisch gemiddelde temperatuurverschil is hier 30°F de overalcoëfficiënt = 100 het hoelend oppervlak wordt

$$= \frac{640.000}{100 \cdot 30} = 210 \text{ ft}^2$$

buizen met diameter van 5 cm (2")

hebben een oppervlak van 0,422 (voeten per vierk. voet) de totale lengte wordt dus 500 voet. We nemen 25 buizen van 20 voet (6 m)

Desorptie toren (Erg reactivator)

Op de top van deze toren bevindt zich een koeler waar met water het uitstromend H_2S van 100° tot 20° gekoeld wordt voor het naar de gastank gaat. We nemen aan dat dit gas 5 gew % water bevat, 1,6 ton H_2S bevat dan 80 kg water, per uur moet dus uit het gas 3,33 kg water gecondenseerd worden voor het water is nodig de condensatie warmte = 1800 kg cal/u
voor de afkoeling tot 20° 200 kg cal/u
voor het H_2S (s.w. 0,243)

$$\frac{1590 \times 0,243 \times 60}{\text{totaal}} = \frac{966 \text{ kg cal/u}}{2966 \text{ kg cal/u}} = 11800 \text{ BTU/uur.}$$

by een overalcoëfficiënt van 25 is het benodigde oppervlak

$$\frac{11800}{50 \times 25} = 9,44 \text{ ft}^2$$

wanneer we pijpen nemen met een diameter van 12,5 mm ($\frac{1}{2}$ ") dan hebben we per voet een oppervlak van 0,163 ft^2 we nemen 20 pijpen met een lengte van 3 voet = 90 cm.

Stel al het water wordt hier gecondenseerd, er passeert per dag 1600 kg H_2S van $20^\circ C$ het volume hier van = $\frac{1,6 \times 293 \times 22,4}{273 \times 34} \times 10^3 \text{ m}^3 = 1050 \text{ m}^3$

Gas van 20° bevat per m^3 17,1 gram vocht, in totaal worden met het H_2S megevoerd $1,050 \times 17,1 \text{ kg water} = 18 \text{ kg water}$.

De eigenlijke desorptietoren heeft een hoogte van 6 m en een diameter van 90 cm. Onderin wordt verwarmd met stoom waarvan de overdruk 14 p/sy in gegeven is, de hiermee overeen komende temperatuur bedraagt $111,3^\circ C$. Wanneer we veronderstellen dat de reactie warmte van vloeibaar H_2S met methanol amine = 0 is dan zal bij vrijkomen van het H_2S uit de oplossing de benodigde warmte gelijk

Wanneer
vrijkomt
het oplosmiddel

Wanneer het
water?

gesteld kunnen worden aan de verdampings warmte van vloeibaar H_2S bij diezelfde temperatuur. In het gedeelte van de toren tussen de hoogte waar de voeding bij een komt en de bodem moeten deze verdampings warmte geleverd worden en bovendien de warmte nodig voor de temperatuurs stijging van de vloeistof.

De eerste hoeveelheid warmte bedraagt $1600 \times 132 = 211000 \text{ kcal}$
de warmte nodig om 230 ton voeding van $80^\circ C$ op $102^\circ C$ te brengen bedraagt
 $22 \times 230.000 \text{ kcal} = 5,06 \text{ mill kcal}$ in totaal is er nodig $211.000 + 5,06 \text{ mill} = 5,3 \text{ mill kcal}$.

Men moet er een hoeveelheid stoom direct geïnjecteerd worden, en wel 18 kg voor het verloren water met de afvoer van het H_2S terwijl bovendien in de absorptietoren nog 502 kg maximaal aan de methanolamine oplossing kan onttrokken worden, veven wij dit getal aan dan moet dus $18 + 502 = 520 \text{ kg}$ stoom direct geïnjecteerd worden, hierbij komt nog 280.000 kcal .

Dus nog te leveren $5,3 \text{ mill} - 0,28 \text{ mill} = 5 \text{ mill kcal}$.

Wanneer wij veronderstellen dat alle stoom condenseert van $111,3^\circ C$ tot vloeistof van $105^\circ C$ dan komen $537,7 \text{ kcal/kg}$ stoom vrij voor verwarming verbruiken wij dan dus 9310 kg stoom per dag!

De druk in deze toren bedraagt $1,07 \text{ atm}$.

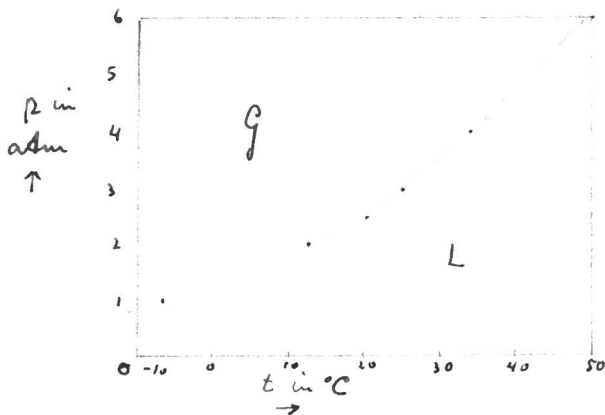
Gashouder

Hierin kan zwavelwaterstofgas onder druk van 6 atm bewaard worden. Het wordt hier toe door een pomp gecomprimeerd. Voor deze pomp is een aansluiting waardoor teruggewoerd gas uit de mercaptaanfabriek weer opnieuw gecomprimeerd en in de tank gebracht kan worden. Ook is er een leiding om teruggewoerd gas met een druk hoger dan in de gashouder weer hier in te brengen. De gashouder is bolvormig geconstrueerd om de druk te kunnen verdragen, in tegenstelling tot de Buten 1 voorraadtank die vloeistof bevat.

De straal 3,6 m het volume dus $\frac{3,6^3 \cdot 3,14 \cdot 4}{3} = 196 \text{ m}^3$

by 6 atm
kunnen dus 1180 m^3 gas van 1 atm hierin gecomprimeerd worden, dit is iets meer dan een dagproductie

Voorraad tank voor buteen 1



Om het buteen bij normale buitenlucht temperaturen vloeibaar te houden zal de druk ongeveer 2 tot 2,5 atm overdruk moeten bedragen men moet er echter rekening mee houden dat op warme dagen deze druk iets hoger kan worden.

Deze tank kan meer buteen bevatten dan de H_2S gashouder aan gas, dit is zo ingesteld omdat de buteen 1 bereiding van gecompliceerd karakter is, met dus meer kans op storingen.

De drogers.

In het hierna volgende wordt alleen het principe besproken, voor de berekening zie men achter aan.

Zowel voor H_2S als voor buteen zijn twee drogers opgesteld, wanneer de een gebruikt wordt kan men de andere droogblazen en hoelen. Bij de overgang van drogen naar droogblazen doen zich een enkele moeilijkheden voor, speciaal bij het H_2S . Wanneer we een voudig dit H_2S met stikstof zouden wegblazen dan krijgen we menging, en dus verliezen. Daarom wordt wanneer een van de H_2S torens gedroogd moet worden er van anderen buteen 1 ingebracht, nadat eerst door ontlaten van het gas de druk iets lager is geworden dan die in de buteen tank. Dit buteen wordt nu met stikstof langzaam in de voorraad tank teruggedrukt waarna men met droogblazen kan beginnen.

Na het droogblazen en hoelen laat men er weer buteen in en verdringt dit weer met H_2S . Dit laatste buteen wordt onmiddellijk naar de hoeler gebracht, om zo weinig mogelijk H_2S in de voorraad tank te krijgen.

In de buteen drogers bevindt zich reeds een vloeistof, we kunnen hier dus een voudig de in houd met stikstof in de tank terugdrukken. Bij de berekening zal blijken dat de doorstroom snelheden in de drogers zeer gering zijn. Dit komt omdat eerst na 24 uur de

12

drogers van functie wisselen en dit is weer gedaan omdat bij iedere wisseling enige menging ontstaat, waardoor stikstof in de reactors komt, en met het niet omgezette H_2S mee gaat circuleren.

De kleine hoeveelheid stikstof die nu echter mee gaat hindert niet, de storing van het CO_2 is groter, en hiervoor moet men van tijd tot tijd het gasmengsel uit de eerste kolom na de reactor afvoeren.

Koeler.

Hierin wordt zowel het buteen en het H_2S uit de drogers als het teruggevoerde H_2S (met weinig buteen gemengd) afgekoeld. Bij 0° kan dan het H_2S in het buteen oplossen zodat het reactiemengsel voor de additie gereed is.

In de koeler worden 2,6 ton buteen als vloeistof gekoeld van $20^\circ - 0^\circ$ terwijl 3,2 ton H_2S worden opgelost in dit buteen. Veronderstellen we de mengings warmte van beiden = 0 dan krijgen we:

$$2,6 \text{ ton buteen } 20^\circ - 0^\circ \quad \frac{20 \times 2600 \times 0,44}{24} \text{ Cal/u} = 1600 \frac{\text{Cal}}{\text{u}}$$

$$3,2 \text{ ton } H_2S \text{ Condenseren en aft } 10^\circ - 0^\circ \quad \frac{1600 \times (132 + 10 \cdot 0,24)}{24} = 10410 \frac{\text{Cal}}{\text{u}}$$

$$\text{Totaal} \quad 12010 \frac{\text{Cal}}{\text{u}}$$

Van vloeibaar NH_3 bedraagt de latente warmte bij $-32^\circ C$ $587,2 \frac{\text{Cal}}{\text{u}}$
er is dus per uur 20,5 kg ammoniak nodig.

Reactievat

Dit vat is geheel met vloeistof gevuld en heeft een deuk van 8 atm. In de ingebrachte kwarts buis hangt de lamp, de wand van de buis is dubbel en kan desgewenst met pekelwater gekoeld worden, terwijl binnen in de buis nog stikstof geblazen kan worden.

De proef omstandigheden gebruikt bij de Shell development dienden voor ons als leidraad, voornamelijk het U.S. octrooi 2.398.479 is hier van belang. Het is niet mogelijk de reactiewarmte te berekenen, daar enthalpiegegevens voor het thiol ontbreken.

In de Journal of Research of de National Bureau of Standards 2, 359 (29) geeft Kharash gegevens over bindingsenergieën. Hij onderscheidt echter geen verschil tussen S-H bindingen onderling zodat wij zijn tabellen niet kunnen gebruiken, wel blijkt hieruit dat de reactie warmte klein moet zijn.

De samenstelling van het in komend mengsel zou in moleculen 1:1 moeten zijn, we circuleren echter een vrij grote excessen hoe veelheid H_2S om de vorming van sulfide tegen te gaan.

Per dag komen in het reactievat

$$\begin{array}{lcl} 1,6 \text{ ton nieuw } H_2S & + & 2 \text{ ton teruggevoerd} = 3,6 \text{ ton} \\ \text{in } 3,6 \text{ ton buiten nieuw} & + & 0,5 \text{ ton teruggevoerd} = \underline{3,1 \text{ ton}} \\ & & \text{totaal} \quad 6,7 \text{ ton} \end{array}$$

er uit gaan

$$\begin{array}{lcl} \text{niet omgezet } H_2S & & 2,0 \text{ ton} \\ \text{niet omgezet buiten} & & 0,5 \text{ ton} \\ \text{sulfiden} & & 0,5 \text{ ton} \\ \text{buiten thiol} & & \underline{3,7 \text{ ton}} \\ & & \text{totaal} \quad 6,7 \text{ ton} \end{array}$$

Het reactievat is 1,5 m hoog, geheel met de vloeistof gevuld. onder een druk van $0^\circ C$ het is mogelijk de in het midden geplaatste lamp met pekkel te koelen indien dit nodig is. De huwartsbuis waar in de lamp is geplaatst is dubbelwandig. De uitw. diameter ervan is 15 cm, de inwendige van het reactievat is 24,6 cm de doorsnede van de naar de vloeistof beschikbare ruimte is 300 cm^2 de lengte dikte is overal = 4,8 cm.

H_2S desorptie toren.

In deze toren wordt de vloeistof die uit de reactiekamer komt door antblaten van de druk tot afscheiden van de gasen gebracht.

De lengte van de toren is 15 m de doorsnede 90 cm de top temperatuur is $0^\circ C$ de bodem temperatuur is $50^\circ C$.

Per dag komt in deze toren 6,4 ton reactiemengsel waarvan de gassen aan de top, de vloeistof de toren onderaan verlaat. De koude gassen worden in de koeler die tevens mengvat is teruggepompt, waar-
 by men continu of dis continu een klein gedeelte afvoert, om de stikstof en het CO_2 niet te hoog te laten oplopen.

Teruggewoerd worden per dag 2 ton H_2S en 0,52 ton buteen

Kraak
 meer of minder
 gas met het
 gas mengsel

Fractioneer toren

Altho hiervan is de hoogte 15 m. de doorsnede 90 cm. de voeding, 3,7 ton product en 0,52 ton sulfide wordt hier gescheiden. Het product heeft bij normale druk een kookpunt van 98° het sulfide heeft een kookpunt van 180°C . Het het sulfide komen nog enkele onzuiverheden mee voornamelijk additie producten van butadien aan buteen, en aan H_2S zoals daar zijn



resp. butaandithiol 1,4 en -1,3 bovendien kan er een hoeveelheid octenen en hogere olefinen van buteen opstoken, die echter sneller met H_2S reageren, zodat al deze producten met het sulfide meegaan

Tusschen is in het voorgaande niet gesproken over eventuele sporen buteen 2 in onze grondstof. Wy kunnen gemakkelijk aannemen dat deze er niet zijn, maar ongetwyfeld moeten wy er in de practyk rekening mee houden.

Het is nu zeker dat de werking van het ultraviolet licht berust op de splitsing van het H_2S en daarna volgende additie aan de -polaire- dubbele binding van buteen 1. Wy kunnen nu verwachten dat eventueel aanwezige buteen 2 door dit licht in het geheel niet wordt beïnvloed*, terwijl het van nature al trager reageert. Althans in ziens zal het buteen 2 zich dan ook juist als CO_2 en N_2 in het teruggewoerde gasmengsel verzamelen en verwijderd

* Zeker het trans buteen 2 niet

kunnen worden.

Voor het butaanthiol 2 zijn geen smeltpunt en kookpunt te vinden wordt dit toch gevormd dan zal het waarschijnlijk zeer moeilijk van het thiol 1 te scheiden zijn, het is te verwachten dat het kookpunt 5 tot 10°C lager ligt.

Literatuur

Amerikaanschevrie

no	2.352.435	no	2.052.268
	2.398.479		2.359.990
	2.352.436		2.399.142
	2.494.546		

W. E. Vaughan and F. S. Rust *J. Org. Chem.* 7, 472-6 (1942)

J. Possner *Ber* 38, 646 (1905)

Shreve 105 e. v.

Chem and Met Eng. 47, no 1 37 (1940)

Trans Am Inst. Chem Engrs. 37, 363 (1941)

Chem Eng maart 1951 176 (flow sheet),
Clasewell *Databook of Hydrocarbons*

Handbook of Chemistry and Physics

Perry. *Chemical Engineers' Handbook*

Berekening van de drogers

Door de H_2S -drogers passeert per dag 1,6 ton met een druk van 8 atm en een temperatuur van $20^\circ C$.

Het volume hier van is

$$\frac{1}{8} \times \frac{293}{273} \times \frac{1600}{34} \times 22,4 \text{ m}^3 = 141 \text{ m}^3$$

de doorsnede van beide drogers is $0,1 \text{ m}^2$ de snelheid wordt dan

$$\frac{141}{0,1 \times 3600 \times 24} \times 100 \text{ cm/sec} = 1,63 \text{ cm/sec}$$

Per dag passeert 2,6 ton tussen de andere drogers met een s.g. van 0,668 dus een volume van $3,9 \text{ m}^3$ de snelheid is hier

$$\frac{390}{0,1 \times 3600 \times 24} \text{ cm/sec} = 0,046 \text{ cm/sec}$$

Beide snelheden zijn zeer klein, zodat we een goede droging kunnen verwachten.

Als droogmiddel hebben we florite, waarvan de percentages water die gebonden kunnen worden de volgende zijn:

tot 50°	15%
100°	13%
200°	8%
300°	4%

wij drogen beneden 50° en drogen het water uit by 200° dit maakt dus een verschil van 7% op de droge stof.

Voor het H_2S vinden we by de desorptieholom een hoeveelheid water van ± 19 kg per dag. Dit vereist $\frac{100}{7} \times 19$ kg droog middel waarvoor we 320 kg nemen met een volume van 400 dm^3

Voor tussen veronderstellen we een vochtigheid by een temperatuur van 30° en een druk van 1 atm verdragen (by het uitdrogen van het butadieen uit de cypro ammoniumacetaat-oplossing)

2,6 Ton tussen bevatten dan 30 gram water per m^3 dit is $1050 \times 30 = 31,5$ kg water per dag. Hier voor is nodig

$$\frac{100}{4} \times 31,5 \times \frac{10}{8} \text{ l droogmiddel} = 560 \text{ l met een gewicht van 450 kg.}$$

De beide H_2S drogers hebben een lengte van 4 m en een diameter van 36 cm (doorm. 10 dm^2) de buitendrogers dezelfde doorsnede en een lengte van 5,60 m.

Voor de berekening van de warmte nodig om het water uit te drogen moeten wij enige veronderstellingen maken.

Wij houden de absorptiewarmte niet en stellen deze dus gelijk aan de condensatiewarmte. Verwarmen we tot 200°C dan zal van nu af toe te langzaam gebeurt het water tussen 100°C en 200°C het sterkst verdampen, we nemen daarom aan dat al het water eerst tot 150°C verwarmd wordt en vervolgens verdampt.

Tenslotte nemen we aan dat de temperatuur van de vulling van het eind van het uitdrogen (gemiddeld) 200°C bedraagt.

Voor de H_2S droger hebben wij dan:

vaste stof van $20^\circ - 200^\circ$	$0,25 \times 180 \times 320 = 14400 \text{ Cal}$
water van $20^\circ - 150^\circ$	$130 \times 19 = 2490 \text{ Cal}$
verdampingswarmte	$19 \times 504 = 9677 \text{ Cal}$
totaal	<u>26567 Cal</u>

voor buiten:

vaste stof	$0,25 \times 450 \times 180 = 20250 \text{ Cal}$
water	$130 \times 31,5 = 4095 \text{ Cal}$
verdamping	$504 \times 31,5 = 15876 \text{ Cal}$
	<u>40221 Cal</u>

In Perry wordt aangegeven dat de s.w. van stikstof tussen 10 en $200^\circ = 0,24 \text{ cal/g}$ wij nemen dit dan ook voor ons geval aan dit is $28 \times \frac{1000}{22,4} \times 2 \frac{1}{2} \times \frac{273}{623} = 1,4 \text{ Cal/m}^3\text{C}$

We nemen aan dat we bij de H_2S droger 1 uur lang

doorblazen. De doorsnede voor het gas is 40% van het totaal, dus 4 dm² dan blijkt dat de $\frac{26567}{200 \times 1,4} = 95 \text{ m}^3 \text{ gas}$ die we nodig hebben een snelheid krijgt van

$$\frac{95}{3600 \times 0,04} \times 100 \text{ cm/sec} = 64 \text{ cm/sec}$$

Voor de bakendroger hebben we $\frac{40221}{200 \times 1,4} = 144 \text{ m}^3 \text{ gas}$ nodig in 2 uur geeft dit een snelheid van

$$\frac{144}{2 \cdot 3600 \times 0,04} = 50 \text{ cm/sec}$$

Hierin worden beide drogers met koude stikstof afgekoeld, neemt men hierbij aan dat de stikstof nu een temperatuur heeft van 20°C en een druk van 2½ atm dan is de s. warmte

$$28 \times \frac{1000}{22,4} \times 2\frac{1}{2} \times \frac{273}{293} = 2,9 \text{ Cal/m}^3$$

Voor de H₂S droger moeten we afvoeren 14400 Cal hier moeten we aannemen dat de eerste stikstof de droger verlaat met een temperatuur van 200°C de laatste met een temperatuur van 30°C

Dit is niet geheel te berekenen, maar bij fijne deeltjes, dus met een groot oppervlak en bij een zeer kleine afstand, dus een sterk temperatuurverval is de warmteoverdracht zeker groot genoeg.

Nemen we een gemiddelde temperatuur aan van 80° voor de stikstof die de drogers verlaat, dan neemt 1 m³ aan warmte op

$$60 \times 2,9 \text{ Cal} = 174 \text{ Cal.}$$

We hebben voor 14400 Cal dan $\frac{14400}{174} \text{ m}^3 = 83 \text{ m}^3$ nodig

In vier uur zal dan de snelheid worden

$$\frac{83}{4 \times 3600 \times 0,04} = 14,4 \text{ cm/sec}$$

Bij het bakken hebben we nodig $\frac{20250}{174} \text{ m}^3 = 116 \text{ m}^3 \text{ gas}$ dit heeft bij een doorleedtyd van 4 uur een snelheid van

$$\frac{116}{4 \times 3600 \times 0,04} = 20 \text{ cm/sec}$$

Wij zullen nu de maximale deeltjesgrootte berekenen die nog toelaatbaar is bij het rondblazen van de buitenrooster.

Nemen we de deeltjes kubusvormig aan, met een ribbe = a dan vult elk deeltje een kubusvormige ruimte met ribbe = b zo dat

$$a^3 = 0,6 b^3 \quad \text{hieruit volgt } b = a \sqrt[3]{1,67} = 1,18 a$$

Perry geeft voor de warmtegeleiding door stikstof op $0,04 \frac{\text{BTU}}{\text{ft}^2 \cdot \frac{^\circ\text{F}}{\text{ft}} \cdot \text{hr}}$ terwijl we 20.250 Cal (= 81000 BTU) moeten transporteren.

In de reclame folder van de Floridrine G. gaf men voor floridrine op $1,2 \frac{\text{BTU}}{\text{ft}^2 \cdot \frac{^\circ\text{F}}{\text{ft}} \cdot \text{hr}}$ dus is de weerstand bij de geleiding praktisch alleen te danken aan de stikstof, we verwaarlozen dan ook het temperatuurverval in de vaste stof.

Stellen we nu dat de stufjes een afmeting = x mm hebben dan vinden we het volgende:

Totaal volume 560 l volume floridrine $\frac{6}{10} \times 560 \text{ l} = 336 \text{ l}$

vol van een deeltje = $x^3 \text{ mm}^3$

totaal aantal deeltjes = $\frac{336 \cdot 10^6}{x^3}$

opp. van een deeltje = $6 x^2 \text{ mm}^2$

totale opp. van alle deeltjes = $\frac{6 \cdot 336 \cdot 10^6}{x} \text{ mm}^2 = \frac{2000}{x} \text{ m}^2$
 $(= \frac{22000}{x} \text{ ft}^2)$

temperatuurverval is 66°C over $\frac{1}{2} \cdot 1,18 x \text{ mm}$

tydsduur = 4 uur

$(= \frac{108}{0,003 x} \frac{^\circ\text{F}}{\text{ft}})$

Ma stellen we als eis

$$81000 \text{ BTU} > 0,04 \cdot \frac{22000}{x} \cdot \frac{108}{0,003 x} \cdot 4 \text{ BTU}$$

hieruit volgt voor x 12 cm

Nemen wij dus korrels van een normale grootte, type 3-5 mm dan is de warmte uitwisseling zeer goed, en bereiken we een temperatuur die zeer dicht bij de gewenste eindtemperatuur van 20°C ligt, uit de dimensie van de warmteoverdrachtscoëfficiënt kan men nl direct zien dat de snelheid omgekeerd evenredig is met het kwadraat van de deeltjesgrootte.

bestudeer