

Nr: 2338

Laboratorium voor Chemische Technologie

Verslag behorende
bij het fabrieksvoorontwerp
van

J. Keraan en J. W. de Jong

onderwerp:

*Bereiding van Me. d. h. g. f. o. -
kristal*

adres: *Reinholdkopsdlaan,
Staalbouw II, 584
Belft*

*v. Leenwambroeksingel 29
Belft.*

opdrachtdatum:

verslagdatum: *10-4-73*

BEREIDING VAN METHYLFORMIAAT UIT

METHANOL EN KOOLMONOXIDE.

Delft, april 1973.

Samenvatting.

Bij het procesvoorontwerp, ter bereiding van methylformiaat, wordt gebruik gemaakt van het geschetste proces in een Duits patent van BASF. De capaciteit van de fabriek bedraagt ongeveer 31000 ton per jaar. Als grondstoffen dienen methanol en koolmonoxide. Het te behalen rendement is 97 mol.% t.o.v. methanol.

Het koolmonoxide wordt vrijgemaakt van kooldioxide met methanol als absorptiemiddel. Methanol, als reactant, wordt van water ontdaan met een moleculaire zeef, Linde-3A.

De reactor wordt uitgevoerd als een bellenkolom, gekenmerkt door twee temperatuurzône's, en een splitfeed van de koolmonoxide. De druk in de gehele reactor is 200 ata. De temperatuur van de bovenste zône wordt op 80 °C gehouden. In de onderste zône loopt de temperatuur van boven naar beneden van 80 naar 45 °C. Het voordeel van deze reactorvorm t.o.v. anderen is, dat de kans van neerslaan van de in methanol opgeloste katalysator op de reactorwand klein is. De katalysator, natriummethanolaat, is namelijk onoplosbaar in methylformiaat.

Vanwege deze katalysator is het nodig, dat de uitgangsstoffen gezuiverd worden. Kooldioxide en water reageren namelijk met natriummethanolaat.

Het methylformiaat wordt, nadat de katalysator met water is weggenomen, door atmosferische destillatie gescheiden van methanol.

Inhoudsopgave.

Hoofdstuk	pag.
Conclusies	1
H1 Inleiding	2
H2 Uitgangspunten voor het ontwerp	3
H3 Beschrijving van het proces	5
H4 Procesomstandigheden:	
Thermodynamica/reactiewarmte	7
Reactiemechanisme	9
Reactieëvenwicht	9
Reactiekinetiek	9
Katalysator	10
H5 Apparaatkeuze en berekening	11
H6 Massa- en warmtebalans	42
Symbolenlijst	55
Literatuurlijst	58

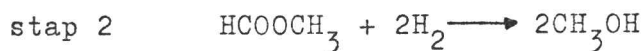
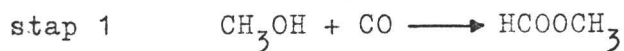
Conclusies.

- a) Bij het bedrijven van de reactor, op de in dit fabrieksvoortwerp beschreven manier, verkrijgt men een conversie naar methanol van 95,5 gew.%. .
- b) Het produkt methylformiaat bezit een eindzuiverheid van 99 gew.%. .
- c) Voor een nadere studie van het proces kan gekeken worden naar:
 - 1) de regeneratie van de moleculaire zeef.
 - 2) desorptie van kooldioxide in T₈.
 - 3) enige warmtewisselaars.
- d) Er is niet gekeken naar een zo gunstig mogelijke warmtehuishouding van het proces.
- e) Misschien strekt het tot aanbeveling, te onderzoeken of de verwijdering van water uit methanol d.m.v. destillatie goedkoper is dan de in dit proces gevolgde werkwijze.

H1 Inleiding.

Methylformiaat is een vloeistof met een kookpunt van 32°C . Het wordt als grondstof gebruikt voor de bereiding van formamide (lit.1). Hierbij is een verontreiniging van 10 % methanol in methylformiaat niet bezwaarlijk. Volgens (lit.2) wordt in Duitsland per maand 1000 ton formamide gemaakt uit methylformiaat.

Een andere toepassing van methylformiaat is als oplosmiddel voor bv. nitrocellulose, acetylcellulose, vette oliën en vetzuren (lit.3). Een volgende toepassing is, dat het een tussenprodukt is van het tweetraps methanolproces (lit.4). Dit kan door na het in dit fabrieksvoorontwerp beschreven proces de methylformiaat met waterstof te laten reageren. De reactievergelijkingen hiervoor zijn :



Verder doet methylformiaat dienst als tussenprodukt bij de synthese van vitamine B₁ en bij de formilering van synthetische flavors(lit.5).

H2 Uitgangspunten voor het ontwerp.

a) Externe gegevens.

Bij dit ontwerp is min of meer uitgegaan van het proces geschets in een patent van BASF (lit. 6). De capaciteit van de fabriek is 4,21 ton methylformiaat per uur. Dit komt met 7200 bedrijfsuren per jaar op een capaciteit van 30400 ton per jaar.

Als grondstoffen worden methanol en koolmonoxide gebruikt. Verondersteld is dat de methanol 0,6 gew.% water en de koolmonoxide 7,6 gew.% kooldioxide bevat. De zuiverheid van het eindproduct wordt gesteld op 99 gew.%.

Kooldioxide wordt verwijderd d.m.v. absorptie met methanol als absorptiemiddel. De aanvangshoeveelheid kooldioxide in de methanol wordt gesteld op 1,37 gew.%. De jaarlijks gespui- de hoeveelheid kooldioxide bedraagt 1177 ton.

Het water in methanol wordt verwijderd m.b.v. een moleculai- re zeef. De jaarlijks gespuide hoeveelheid water, tijdens regeneratie van de moleculaire zeef bedraagt 103,5 ton.

Het in het proces gebruikte koelwater heeft een begintem- peratuur van 20 °C en een eindtemperatuur van maximaal 40 °C. De gebruikte stoom is stoom van 3 bar met een temperatuur van 145 °C voor ontwerpcondities. Verder wordt nog als spe- ciaal koelmiddel freon-22 toegepast.

b) Interne gegevens.

De belangrijkste gegevens van de in het proces voorkomende stoffen worden hieronder weergegeven.

	mol-gew. g.	dichtheid kg/m ³	kookpunt °C	lit.
methanol	32	790 (20°C)	64,5	7
koolmonoxide	28	1,25 (0°C, 1ata)		"
kooldioxide	44	1,98 (" , ")		"
water	18	1000 (20°C)		"
Na-methanolaat	54			"
Na-formiaat	68			"
methylformiaat	60	977,7(20°C)	32	"

	H° kJ/mol.(25°C)	lit.	c _p (J/mol.°C)			lit.
			25°C	50°C	80°C	
methanol	-240,41	8	80,6	90,0	103,6	9
koolmonoxide	-110,96	10	29,15	29,20	29,25	10
kooldioxide	-383	10	37,1			7
water	104,9		75			
methylformiaat	-379,68	11	122	130(200ata)	140(200ata)	

Corrosieaspecten van koolmonoxide. (lit. 12).

Koolmonoxide heeft beneden 34 ata een verwaarloosbaar corrosief effect op metalen. Als constructiemateriaal kan dan roestvrijstaal worden genomen. Boven een druk van 34 ata treedt wel corrosie op t.o.v. bepaalde metalen, zoals roestvrij staal. Onder deze omstandigheden voldoet chroom-staal het beste als constructiemateriaal.

Verder is koolmonoxide een giftig, ontvlambaar en reukloos gas. Het inademen van concentraties van 0,4 % zijn in minder dan een uur fataal.

H3 Beschrijving van het proces.

De betreffende temperaturen en drukken zullen niet steeds consequent genoemd worden, omdat deze gemakkelijk van het flowschema zijn af te lezen.

Ter bereiding van methylformiaat wordt uitgegaan van de grondstoffen methanol en koolmonoxide. De voorbereiding van deze grondstoffen vindt als volgt plaats:

- a) In T_1 en T_2 wordt water uit methanol verwijderd. Dit omdat in M_5 de katalysator natriummethanolaat in vaste vorm aan methanol wordt toegevoegd. Deze stof reageert namelijk zeer snel met water. Voor het drogen van methanol wordt een moleculaire zeef genomen. Hiervan zijn er twee, die in wisselbedrijf werken. Als de één water adsorbeert wordt de ander geregenereerd. De methanol met daarin opgelost natriummethanolaat wordt m.b.v. pomp P_6 op de druk gebracht die in de reactor R_{12} vereist is. Na de pomp moet het genoemde mengsel in H_{11} verwarmd worden tot de temperatuur die bij het binnenkomen van de reactor nodig is.
- b) De ruwe koolmonoxide is verontreinigd met kooldioxide. De koolmonoxide moet gezuiverd worden tot 98,5 mol.%. Dit is nodig ter voorkoming van ongewenste reacties van kooldioxide met de katalysator in de reactor. Hiertoe wordt het ruwe gas eerst op de condities voorwat betreft druk en temperatuur gebracht die nodig zijn in absorber T_7 , waar de kooldioxide verwijderd wordt. De druk van 20 ata. wordt verkregen met compressor C_9 , uitgevoerd met koeling. De temperatuur van -50°C wordt bereikt in koeler H_4 , met freon-22 als koelmiddel. Voor de absorptie van kooldioxide wordt methanol genomen. De uitvoering van absorber T_7 is een schotelkolom. De regeneratie van de zo verkregen beladen methanol-oplossing vindt plaats in desorber T_8 . Dit gebeurt d.m.v. drukverlaging, uitgevoerd in twee stappen. Hierbij ontwijkt de geabsorbeerde kooldioxide.
De gezuiverde koolmonoxide wordt in compressor C_9 , uitgerust met nakoeling, op een druk van 200 ata. gebracht die nodig is in de reactor. Deze gecomprimeerde stroom wordt als een gesplitste stroom reactor R_{12} ingevoerd. Het grootste deel halverwege. De rest wordt, na koeling in H_{10} , onder in de reactor geleid.

In reactor R_{12} , uitgevoerd als een bellenkolom en gekenmerkt door twee temperatuur-zônes, vindt de reactie van methanol met koolmonoxide tot methylformiaat plaats. Om de gestelde temperaturen in de reactor te handhaven of te verkrijgen zal, mede door de vrijkomende reactiewarmte, gekoeld moeten worden. Dit kan het best d.m.v. een buimantelkoeling met water als koelmiddel.

Het overblijvende gasmengsel van koolmonoxide en kooldioxide ontwijkt boven uit de reactor. Het mengsel wordt, na reduceren van de druk, teruggeleid in het proces vlak voor koeler H_4 .

Het verkregen methylformiaat, met niet gereageerde methanol en de katalysator natriummethanolaat, wordt onder uit de reactor gevoerd. Dit mengsel wordt gesmoord naar 1 ata. en direct daarna in reactievat V_{13} geleid. Hierin bevindt zich een koeler die er voor zorgt dat het gesmoorde mengsel niet in dampvorm overgaat. Tevens wordt in V_{13} water toegevoegd en wel die hoeveelheid die nodig is om de natriummethanolaat volledig naar natriumformiaat omtezetten. Het natriumformiaat is namelijk in tegenstelling tot natriummethanolaat wel oplosbaar in methylformiaat.

De na V_{13} verkregen verzadigde vloeistof wordt de destillatiekolom T_{14} ingeleid. Hier vindt de scheiding tussen methylformiaat en methanol plaats tot de gewenste zuiverheid van methylformiaat. De boven uit de kolom komende damp wordt totaal gecondenseerd in condensor H_{15} . De hieruit tredende stroom wordt gedeeltelijk naar T_{14} teruggevoerd en de rest wordt als produktstroom methylformiaat afgetapt.

De onder uit de kolom lopende vloeistof wordt gedeeltelijk via verdampers H_{16} als damp in T_{14} teruggeleid. De rest wordt als afvalstroom, die voornamelijk methanol bevat, afgetapt.

H4 Procescondities.

Thermodynamica/reactiewarmte.

Voor de reactie van koolmonoxide met methanol naar methylformiaat kunnen we de volgende reactievergelijking opstellen:



Voor de berekening van de reactiewarmte van deze reactie maken we gebruik van de volgende procedure:

De reactiewarmte onder reactiecondities ΔH_r :

$$\Delta H_r = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_{r,s}^{\circ} + \Delta H_3 .$$

ΔH_1 is het optredende enthalpieverschil t.g.v. het werken bij een andere druk dan de standaard druk. Dit geldt alleen voor gasvormige stoffen.

$$\Delta H_2 = \int_{T_r}^{T_s} \overline{c}_p(\text{reactanten}) dT.$$

v=vorming

$$\Delta H_{r,s}^{\circ} = H_v^{\circ}(\text{produkten}) - H_v^{\circ}(\text{reactanten}) .$$

r=reactie

s=standaardtemp.= 25 °C

$$\Delta H_3 = \int_{T_r}^{T_s} \overline{c}_p(\text{produkten}) dT.$$

o=standaarddruk = 1 ata.

M.b.v. het bovenstaande zal nu de reactiewarmte uitgerekend worden, zowel voor het bovenste deel van de reactor als het voor het onderste gedeelte.

Bovenste deel.

Hier heerst een temperatuur van 80 °C en een druk van 200 ata.

$$\Delta H_1 ; p_r \longrightarrow p_s .$$

Dit geldt alleen voor de gasvormige reactant koolmonoxide.

M.b.v. lit. vinden we :

$$\frac{H_s - H_r}{T_c} = 1,2 \text{ kcal/kmol.}^{\circ}\text{K} . \quad \text{Dit geeft:}$$

$$\Delta H_1 = 0,67 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta H_2 ; T_r \longrightarrow T_s .$$

Dit zowel voor methanol als voor koolmonoxide.

$$\Delta H_2 = \int_{T_r}^{T_s} (\overline{c}_p(\text{MeOH}) + \overline{c}_p(\text{CO})) dT = \sum \overline{c}_p \cdot \Delta T$$

$$= -6,7 \text{ kJ/mol.}$$

$$\Delta H_{r,s}^{\circ}$$

De reactiewarmte onder standaardcondities

$$\Delta H_{r,s}^{\circ} = H_{v,s}^{\circ}(\text{MeFo}) - H_{v,s}^{\circ}(\text{CO}) - H_{v,s}^{\circ}(\text{MeOH})$$

$$\Delta H_{r,s}^{\circ} = -379,68 + 110,96 + 240,41 = \underline{-28,31 \text{ kJ/mol.}}$$

Totaal.

Reactiewarmte H_r bij 80 °C en 200 ata.

$$\underline{\Delta H_r = -27,19 \text{ kJ/mol.}}$$

Onderste deel.

Hier loopt de temperatuur van boven naar beneden af van 80 °C naar 45 °C. De druk is eveneens 200 ata. We krijgen hier het volgende:

$$\underline{\Delta H_1 ; p_r \longrightarrow p_s .}$$

$$\frac{H_s - H_r}{T_c} = 1,53 \text{ kcal/kmol.}^{\circ}\text{K.} \quad \text{Dit geeft:}$$
$$\Delta H_1 = \underline{0,851 \text{ kJ/mol.}}$$

$$\underline{\Delta H_2 ; T_r \longrightarrow T_s .}$$

$$\Delta H_2 = \sum \bar{c}_p \cdot \Delta T = \underline{-2,88 \text{ kJ/mol.}}$$

$$\underline{\Delta H_{r,s}^{\circ} .}$$

$$\Delta H_{r,s}^{\circ} = \underline{-28,31 \text{ kJ/mol.}}$$

$$\underline{\Delta H_3 ; T_s \longrightarrow T_r .}$$

$$\Delta H_3 = \bar{c}_p(\text{MeFo}) \cdot \Delta T = \underline{3,15 \text{ kJ/mol.}}$$

Totaal .

$$\underline{\Delta H_r = -27,19 \text{ kJ/mol.}}$$

Opmerking.

Bij de berekening van het bovenste deel is ΔH_3 vergeten.

$$\underline{\Delta H_3 ; T_s \longrightarrow T_r .}$$

$$H_3 = \int_{T_s}^{T_r} \bar{c}_p(\text{MeFo}) dT = \bar{c}_p(\text{MeFo}) \cdot \Delta T = \underline{7,15 \text{ kJ/mol.}}$$

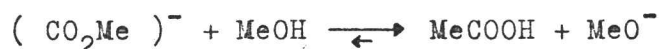
De berekende waarde voor de reactiewarmte stemt redelijk overeen met de in de literatuur gevonden waarde van -21 kJ/mol. (lit.6).

Reactiemechanisme.

De reactie tussen koolmonoxide en methanol wordt gekatalyseerd door natriummethanolaat. Natriummethanolaat is opgelost in methanol. Hier onder volgt het mechanisme van deze reactie. Koolmonoxide reageert met het methanolaation MeO^- volgens:



Het gevormde complex $(\text{CO}_2\text{Me})^-$ reageert vervolgens met methanol:



Totaal gezien wordt de reactievergelijking:



De bepalende stap is de vorming van het complex.

Reactieëvenwicht.

Een uitdrukking voor de evenwichtsconstante K is:

$$\log K = \frac{\Delta H_r}{R} \frac{1}{T} + \text{constante.} \quad (\text{lit. 13})$$

Invullen van ΔH_r (reactiewarmte), R (gasconstante) en T ($^{\circ}\text{K}$) geeft met een waarde van 4,82 voor de constante een evenwichtsconstante van ongeveer 10^{14} . Dit houdt in dat de reactie als volledig aflopend mag worden beschouwd.

Reactiekinetiek.

De reactiesnelheid wordt bepaald door de koolmonoxideconcentratie in methanol. De uitdrukking voor deze reactiesnelheid is:

$$R = k \cdot C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{kat}}$$

$$k = k_0 \cdot e^{-E/RT}$$

$$\log k = \log k_0 - \frac{E}{2,3 RT}$$

$$\log k_0 = 10,82$$

$$k_0 = 6,6 \cdot 10^{10}$$

$$E = 15700 \text{ cal/mol.} \quad (\text{lit. 14})$$

$$k = 6,6 \cdot 10^{10} \cdot e^{-15700/2 \cdot 353} = \underline{\underline{251 \text{ l/mol.s.}}}$$

De katalysatorconcentratie C_{kat} wordt constant verondersteld over de reactor. We mogen dan zeggen:

$k \cdot C_{kat} = k'$. Dit geeft voor de reactiesnelheid:

$$R = k' \cdot C_{CO} ; \quad k' \text{ in } (s^{-1}).$$

We hebben hier dus te doen met een pseudo eerste orde reactie.

Verklaring van de gebruikte symbolen:

C_{CO} is koolmonoxideconcentratie.

C_{kat} is katalysatorconcentratie.

k is de reactiesnelheidsconst. R is de gasconstante = 2 cal/mol. $^{\circ}$ K.

k_0 is de frequentie exponent. T is de reactietemperatuur = 353 $^{\circ}$ K.

E is de activeringsenergie.

Katalysator.

Volgens lit. 6 komen alkali- of aardalkali-alkoholaten als katalysator in aanmerking. Uitgaande van het feit dat het alkoholaat verbruikt en weer gevormd wordt bij de reactie van koolmonoxide en methanol is voor natriummethanolaat als katalysator gekozen. Het nadeel van deze katalysator is, dat hij snel met water reageert, in aanwezigheid van methylformiaat, tot natriumformiaat. Tevens kan reactie met kooldioxide optreden tot natriumcarbonaat. Dit houdt in dat de reactanten zo goed als vrij moeten zijn van water en kooldioxide.

H5 Apparaatkeuze en berekening.

Adsorber/ desorber T_1 en T_2 .

Zowel T_1 als T_2 zijn moleculaire zeven. Als de één als adsorber dienst doet wordt de ander geregenereerd. Dat de keuze, voor de verwijdering van water uit methanol, gevallen is op een moleculaire zeef komt omdat hiermee vrijwel al het water te verwijderen is. Dit is noodzakelijk omdat de later in het proces toe te voegen katalysator natriummethanolaat zeer snel met water reageert. Hieronder volgt de berekening van de twee mol-zeven.

a) Aanvangsconcentratie aan water in de mol-zeef.

Deze is afhankelijk van de regeneratieomstandigheden. Bij aanname van : - een regeneratietemperatuur van 282°C
- een dauwpunt van het regeneratiegas van -40°C
is het watergehalte bij aanvang van de adsorptie $0,5 \text{ gew.}\%$.

b) Cycluslengte.

Deze wordt op 8 hr. gesteld. (lit.16)

c) Levensduur van de mol-zeef. (lit. 16)

Deze bedraagt ongeveer 2000 cycli. Dit komt bij een bedrijfsvoering van 7200 hr/jaar en een cyclusduur van 8 hr. op een levensduur van ongeveer 2 jaar.

d) Adsorptiecapaciteit.

Gedurende de eerste 200 cycli neemt deze af met 30% . Hierna blijft de capaciteit op het niveau van 70% van de oorspronkelijke. Verder is de capaciteit afhankelijk van het soort mol-zeef. Voor het drogen van methanol is Linde-3A het meest geschikt. De theoretische capaciteit hiervan is ongeveer $5 \text{ gew.}\%$. Dit gecombineerd met een gemiddelde capaciteit van 75% van de oorspronkelijke over 2000 cycli en het onder a) genoemde komen we tot een effectieve capaciteit van

$$5/100 * 75 - 0,5 = 3,25 \text{ gew.}\%$$

e) Berekening van de kolomdiameter.

Volgens lit. 17 is een superficiële snelheid $u = 0,5 \cdot 10^{-3}$ m/s redelijk. De ingaande stroom 1 heeft een massa van:

$$M_1 = 0,6613 \text{ kg/s} .$$

$$V_1 = M_1 / \rho_1 = 0,8377 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s} \quad \rho_1 = 790 \text{ kg/m}^3 .$$

kolomdoorsnede is $V_1/u = 1,676 \text{ m}^2$. Hieruit volgt een kolomdiameter van 1,46 meter.

f) Benodigde hoeveelheid mol-zeef per toren.

- Gegevens: - watergehalte ingaande stroom 1 is 0,6 gew.%
- watergehalte uitgaande stroom 2 is 20 ppm.
- cyclusduur is 8 hr.

De benodigde hoeveelheid mol-zeef is dan :

$$\frac{\text{in 8 hr. te adsorberen water}}{\text{adsorptiecapaciteit}} * (100 - \text{adsorptiecapaciteit}) =$$
$$= 3400 \text{ kg} .$$

g) Bedhoogte.

De bulkdichtheid ρ_B van de mol-zeef is 690 kg/m^3 . (lit. 15)

Het volume van de mol-zeef wordt dan :

$$\text{gew. mol-zeef} / \rho_B = 3400 / 690 = 4,93 \text{ m}^3 .$$

Met een kolomdiameter van 1,46 meter wordt de bedhoogte

3 meter. De totale kolomhoogte komt met een vrije ruimte boven en onder van elk 0,25 meter op 3,5 meter.

h) Regeneratie.

Wat dit betreft wordt alleen opgemerkt dat hier drie fasen een rol spelen. Nml. :

- het brengen van de mol-zeef op de regeneratietemperatuur.
- de regeneratie zelf.
- het koelen van de mol-zeef tot de adsorptietemperatuur.

i) Als wandmateriaal voor de kolom kan roestvrij-staal genomen worden.

Compressor C₃ .

De compressor moet stroom 8 comprimeren van 1 naar 20 ata.

Dit om te voldoen aan de procesomstandigheden in T₇ voor wat betreft de druk. Tevens wordt vanwege de temperatuur in T₇ de temperatuur over C₃ constant gehouden. Dit houdt koeling in. Gezien de grootte van de te comprimeren stroom 8 en de drukverhouding zal de keus op een schotten-compressor vallen. Deze heeft een maximale drukverhouding van 1 : 4 . Voor de hier beschreven compressor betekent dit een 3-traps uitvoering met tussen- en nakoeling.

De drukverhouding per trap wordt :

$$p_2/p_1 = p_3/p_2 = \sqrt[z]{p_{\text{eind}}/p_{\text{begin}}} = 2,7144.$$

z = 3 is het aantal trappen.

Berekening van de compressie en de koeling.

trap-1 : ga uit van isentrope compressie.

	CO	CO ₂
p _{in} (ata)	0,95	0,05
T _{in} (°C)	20	20
H _{in} (kJ/kg)	-3746	-8710,8
p _{uit} (ata)	2,57868	0,13572
T _{uit} (°C)	109	88
H _{uit} (kJ/kg)	-3653	-8628,1
ΔH (kJ/kg)	93	62,7

$$\text{Totaal: } \overline{\Delta H}_{\text{isentrop}} = \frac{M_{\text{CO}} * H_{\text{CO}} + M_{\text{CO}_2} * H_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}} + M_{\text{CO}_2}} = 90,27 \text{ kJ/kg.}$$

Na de eerste trap volgt een tussenkoeling tot 20 °C .

	CO	CO ₂
H _{in} (kJ/kg)	-3653	-8628,1
H _{uit} (")	-3752	-8672,1
H (")	99	44

De warmte die bij de tussenkoeling moet worden afgevoerd is:

$$\phi_w = M_{\text{CO}} * H_{\text{CO}} + M_{\text{CO}_2} * H_{\text{CO}_2} = 56,443 \text{ kJ/s.}$$

Voor de volgende trappen hebben we een zelfde $\overline{\Delta H}_{\text{isentrop}}$. Ook is de warmte die bij de volgende tussenkoeling en nakoeling moet worden afgevoerd hetzelfde als bij de eerste tussenkoeling.

Totaal gezien geeft dit het volgende:

$$\text{De totale } \overline{\Delta H}_{\text{isentrop}} = 3 * 90,27 = 270,81 \text{ kJ/kg.}$$

Het effectieve vermogen van de compressor.

$$P_{\text{eff}} = M_8 * \overline{\Delta H}_{\text{isentrop}} = 161,023 \text{ kW.}$$

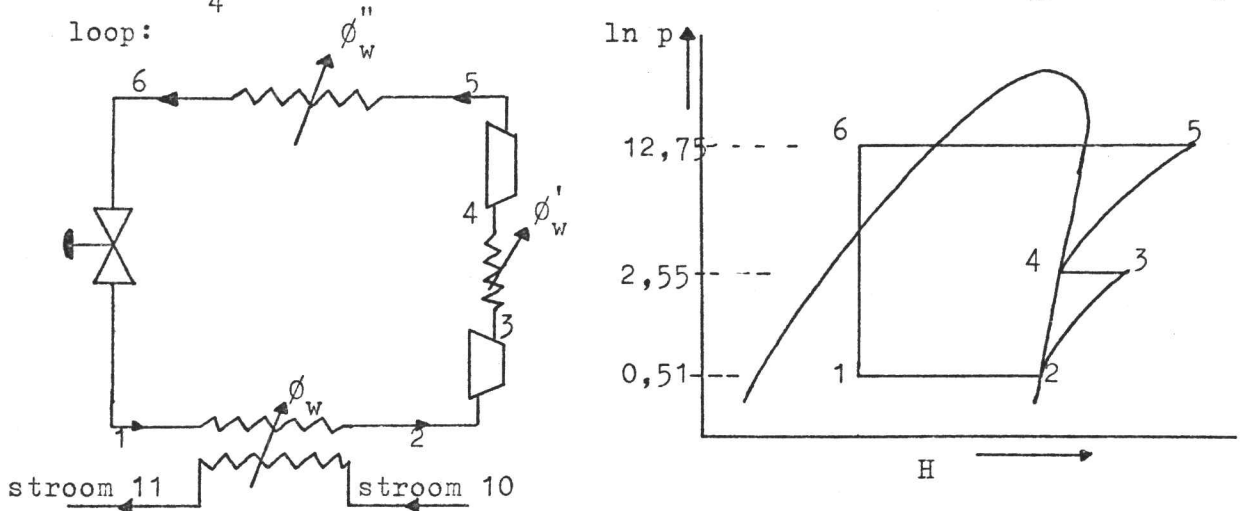
Met het totale rendement $\eta_t = \eta_{\text{hydr}} * \eta_{\text{mech}} * \eta_{\text{vol}} = 0,8 * 0,8 * 0,8 = 0,51$ wordt het toevoeren asvermogen:

$$P_{\text{as}} = P_{\text{eff}} / \eta_t = 316 \text{ kW.}$$

Koeler H₄ .

Hier wordt stroom 10 gekoeld van 12,3 naar -50 °C . Deze lage temperatuur is namelijk in de na de koeler komende absorber T₇ vereist. Als koelmiddel komt freon het meest in aanmerking. We nemen freon-22 dat we bij -55 °C en 0,51 ata. laten verdampen tot verzadigde damp. De benodigde warmte wordt onttrokken aan stroom 10 , zodat deze afkoelt.

Koeler H₄ maakt deel uit van een koelmachine met de volgende kringloop:



Het $\ln p - H$ (enthalpie) - diagram is ontleend aan lit. 19

Beschrijving van de kringloop.

1 → 2

In deze stap vindt het koelen van stroom 10 plaats d.m.v. isobaar verdampen van freon-22 bij een temperatuur van -55 °C en een druk 0,51 ata. Uit de warmte-balans (pag. 44) blijkt dat voor het koelen van stroom 10 43,759 kJ/s afgevoerd moeten worden. De verdampingswarmte van freon is $H_2 - H_1 = 161,8 \text{ kJ/s.}$

Met $\phi_w = M_{\text{freon}} * (H_2 - H_1) = 43,759 \text{ kJ/kg}$ krijgen we de benodigde hoeveelheid freon:

$$\underline{M_{\text{freon}} = 0,2705 \text{ kg/s.}}$$

2 → 3

Isentrope compressie van de freon-damp van 0,51 naar 2,55 ata.

Compressievermogen: $M_{\text{freon}} * (H_3 - H_2) = 0,2705 * 35,96 = 9,73 \text{ kJ/s.}$

3 → 4

Isobaar koelen tot verzadigde damp bij 2,55 ata.

De aftevoeren warmte ϕ'_w is dan:

$$\phi'_w = M_{\text{freon}} * (H_3 - H_4) = 0,2705 * 20,5 = 5,545 \text{ kJ/s.}$$

4 → 5

Isentrope compressie van 2,55 naar 12,75 ata.

Compressievermogen: $M_{\text{freon}} * (H_5 - H_4) = 0,2705 * 43,9 = 11,87 \text{ kJ/s.}$

Het totale effectieve vermogen wordt nu:

$P_{\text{eff}} = 21,6 \text{ kJ/s.}$ Met $\eta_t = 0,51$ wordt het toevoeren

asvermogen: $P_{\text{as}} = P_{\text{eff}} / \eta_t = 43,2 \text{ kJ/s.}$

5 → 6

Isobaar koelen van 100 °C in punt 5 via verzadigde damp en vloeistof naar onderkoelde vloeistof van 15 °C bij 12,75 ata.

De aftevoeren warmte ϕ'_w is dan:

$$\phi'_w = M_{\text{freon}} * (H_5 - H_6) = 0,2705 * 221 = 59,85 \text{ kJ/s.}$$

6 → 1

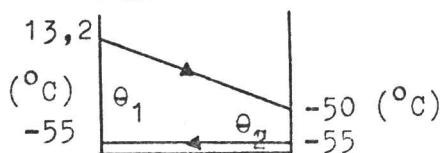
Isenthalp smoren van 12,75 naar 0,51 ata. Dit gebeurt via een regelafsluiter. Het rendement van deze koelmachine is:

$$\eta_{\text{theor}} = \phi_w / P_{\text{eff}} = 43,759 / 21,6 = \underline{2,025} \text{ (lit.20) .}$$

Berekening van het warmtewisselend oppervlak A in koeler H₄.

Omdat de warmteweerstand aan de gaszijde het grootst zal zijn en het gas een druk van 20 ata. heeft wordt in eerste instantie een U (totale warmteoverdrachtscoëfficiënt) van 80 W/m² °C genomen (lit.21)

De ΔT tussen de warmtewisselende stromen:

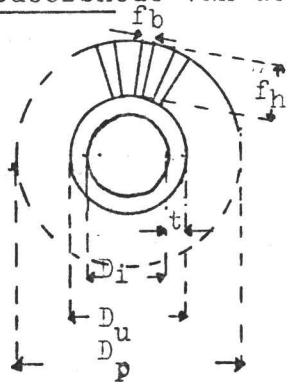


$$\Delta T = \frac{\theta_1 - \theta_2}{\ln \theta_1 / \theta_2} = 24,2 \text{ °C.}$$

Met $\phi_w = U * A * \Delta T$ krijgen we een oppervlak van: $\underline{A = 22,6 \text{ m}^2}$

Voor een meer nauwkeurige bepaling van het oppervlak A zal eerst de globale uitvoeringsvorm van koeler H₄ vastgelegd worden. We nemen een verticaal uitgevoerde pijpenbundel. Het te verdampen freon wordt onder in de pijpen gevoerd. Het te koelen gas wordt boven om de pijpen geleid. Om aan de gaszijde een hogere warmteoverdracht per lengteëenheid pijp te krijgen worden de pijpen uitwendig voorzien van longitudinale vinnen.

Dwarsdoorsnede van de pijp met de dimensies:



$$\begin{aligned}
 D_u &= 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ m.} \\
 D_i &= 2 \cdot 10^{-2} \text{ m.} \\
 t &= 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ m.} \\
 f_h &= 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ m. is de vinhoogte} \\
 f_b &= 2 \cdot 10^{-3} \text{ m. is de vinbreedte} \\
 D_p &= 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ m.} \\
 \text{het aantal vinnen} &= 20.
 \end{aligned}$$

Met deze gegevens wordt het uitwendige oppervlak van de pijp $1 \text{ m}^2/\text{m. pijp}$. Aannemende een pijplengte van 2 meter komen we met de globaal berekende A op een totaal van 12 pijpen. Verder wordt aangenomen dat iedere gevinde pijp omgeven is door een pijp met een inwendige diameter van $3 * D_u = 7,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$.

Warmteoverdrachtscoëfficiënt aan de gaszijde.

Hiertoe maken we gebruik van de volgende vergelijking:

$$\frac{\alpha_u * D}{\lambda} = 0,023 * \left(\frac{D * G}{\mu} \right)^{0,8} * \left(\frac{c_p * \mu}{\lambda} \right)^{0,33} \quad (\text{lit.22}).$$

$$\begin{aligned}
 D &= 4 \text{ vrije doorstromingsoppervlak voor het gas/perimeter} = \\
 &= 4 * A_v / \pi * D_p.
 \end{aligned}$$

$$A_v = A_p - A_u - A_f = 1/4 * \pi * D_p^2 - 1/4 * \pi * D_u^2 - 20 * f_h * f_b = 2,93 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2.$$

$$\text{De massastroom } G = M_{10}/12 * A_v = 67600 \text{ kg/hr.m}^2.$$

$$\lambda = 1,545 \cdot 10^{-2} \text{ kcal/m.hr.}^\circ\text{C}$$

$$c_p = 0,248 \text{ kcal/kg.}^\circ\text{C}$$

$$\mu = 2,29 \cdot 10^{-2} \text{ kg/hr.m.}$$

Deze grootheden zijn genomen op aanneme dat alleen koolmonoxide in stroom 10 aanwezig is.

De warmteoverdrachtscoëfficiënt α_u wordt dan:

$$\underline{\alpha_u = 68 \text{ kcal/m}^2 \cdot \text{hr.}^\circ\text{C} = 79 \text{ W/m}^2 \cdot \text{}^\circ\text{C}.}$$

Warmteoverdrachtscoëfficiënt α_i in de pijp t.g.v. het verdampen van freon. Dit zal globaal gebeuren omdat hiervoor geen gegevens gevonden zijn. Volgens lit. 23 is de α_i voor kokend water ongeveer 5 maal

zo groot is als voor een organische vloeistof. Voor het koken van water bij 100 °C en 1 ata. en een ΔT van 24,2 °C is een α_i gevonden van 4180 W/m².°C. Op grond hiervan nemen we voor freon-22 :
 $\alpha_i = 800 \text{ W/m}^2 \cdot \text{°C}$.

Warmteweerstand van de pijp.

Als pijpmateriaal komt gietstaal in aanmerking. De warmtegeleidingscoëfficiënt λ_{st} van gietstaal is 50 W/m.°C . Met een vinefficiëntie van 0,8 wordt de totale warmteweerstand de volgende:

$$1/U = 1/u + 1/i + t/0,8 = \underline{0,0138 \text{ m}^2 \cdot \text{°C/W}} . \quad U = 72,5 \text{ W/m}^2 \cdot \text{°C} .$$

Het warmtewisselend oppervlak A wordt nu:

$$A = \frac{\dot{Q}_w}{U \cdot \Delta T} = \underline{25 \text{ m}^2} .$$

De uitvoering waarvan ia uitgegaan kan gehandhaafd worden. Vanwege het meesleuren van vloeistof door de damp in de pijpen wordt de uiteindelijke pijplengte op 2,5 meter gesteld. Tevens wordt boven de pijpenbundel een damruimte gecreëerd.

Pomp P₆ .

Deze is nodig om stroom 5, welke methanol met daarin opgelost natirum-methanolaat bevat, op de druk te brengen die in de reactor vereist is. De druk moet van 1 op 200 ata. gebracht worden. De temperatuur is 26 °C .

$$M_5 = 0,6605 \text{ kg/s} .$$

$$\rho_5 = 790 \text{ kg/m}^3 .$$

Pompvermogen:

$$\text{Het effectieve pompvermogen } P_{\text{eff}} = \frac{M_5 \cdot \Delta p}{\rho_5} = \underline{16,7 \text{ kW}} .$$

Met het totale rendement $\eta_t = 0,51$ wordt het toetevoeren asvermogen:

$$P_{\text{as}} = \frac{P_{\text{eff}}}{\eta_t} = \underline{32,8 \text{ kW}} .$$

Vanwege de te verpompen hoeveelheid en de te behalen drukverhouding zal de keuze op een plunjerpomp vallen.

Absorber T₇ .

Hier moet kooldioxide worden geabsorbeerd met methanol als absorptiemiddel. Uit grafiek 1 kunnen de omstandigheden gehaald worden (lit.24). Deze grafiek geldt bij een totaaldruk van 20 ata. en een kooldioxidepartiaalspanning van ongeveer 1 ata. Op grond van de gestelde zuiverheid van koolmonoxide na absorptie van 98,5 mol.% wordt een gemiddelde absorptietemperatuur van -50 °C genomen.

Deze manier van absorberen is gekozen omdat:

- de kooldioxide niet geheel hoeft te worden verwijderd;
- de druk toch verhoogd moet worden;
- de lage temperatuur die nodig is voor de absorptie, hetgeen energie kost, uiteindelijk weer voordelig uitvalt als de gasstroom 12 in C₉ van 20 naar 200 ata. moet worden gecomprimeerd. De koeling bij dit comprimeren hoeft dan namelijk klein te zijn, omdat de temperatuur van de te comprimeren gasstroom 12 reeds zeer laag is (-50 °C).

a) De voor absorptie benodigde hoeveelheid methanol.

Uit grafiek 1 volgt dat bij -50 °C de oplosbaarheid van kooldioxide in methanol 40 m³/ m³ MeOH is. In molen omgerekend op 0,072 mol./mol.MeOH. Op grond van de gestelde eindzuiverheid van koolmonoxide moet er aan kooldioxide worden geabsorbeerd 1,032 mol./s. Dan is nodig: 1,032/0,072 = 14,3 mol.MeOH/s.

Uitgaande van deze waarde zal een methanolstroom van 19,8 mol./s worden genomen.

b) Gegevens en aannamen.

De beginmol.fractie aan kooldioxide in methanol wordt gesteld op 0,01;

dus: $x_{in} = 0,01 \equiv 0,2 \text{ mol.CO}_2/\text{s}$.

Er wordt aangenomen dat de temperatuur van het gas in de absorber niet verandert. De vrijkomende absorptiewarmte van 17 kJ/mol. wordt geheel door de methanol opgenomen. (lit.25) Hierdoor wordt de temperatuurstijging van de methanol tijdens absorptie :

$$\Delta T = \frac{\text{absorptiewarmte} \cdot \text{te absorberen kooldioxide}}{c_p(\text{MeOH}) \cdot \text{mol.MeOH/s}} = \underline{12,4 \text{ } ^\circ\text{C.}}$$

Bij een gestelde temperatuur van -45 °C van de uitgaande beladen methanolstroom wordt de temperatuur van de ingaande methanolstroom -57,4 °C.

De molfractie aan kooldioxide y_{in} van de ingaande stroom 11 is 0,06.

Er wordt gesteld: $y_{uit} = 0,015$.

De molfractie aan kooldioxide x_{uit} van de uitgaande beladen

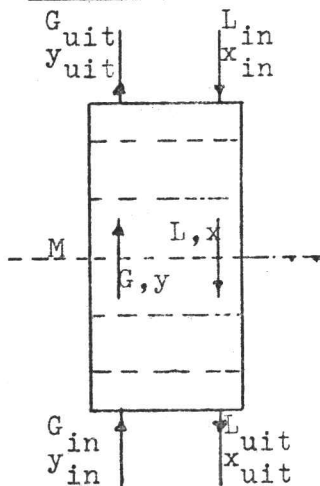
methanolstroom wordt nu:

$$x_{\text{uit}} = \frac{\text{te absorberen kooldioxide} + \text{aanvangs kooldioxide}}{\text{beladen methanolstroom}} = \frac{1,232}{21,032} = 0,0585$$

Opmerking.

De kolom wordt als een schotelkolom uitgevoerd, waarbij de schotels zeefplaten zijn. Voor de bepaling van het aantal theoretische schotels zal gebruik gemaakt worden van de grafische methode. Hiervoor zijn nodig de werk- en evenwichtslijn, weergegeven in een x-y-diagram.

c) Bepaling van de werklijn.



De vergelijking van de massabalans vanaf de gasinlaat tot de M^{de}-schotel is:

$$G_{\text{in}} * y_{\text{in}} - G * y = L_{\text{uit}} * x_{\text{uit}} - L * x \quad \otimes$$

Het absorptiemiddel is niet vluchtig verondersteld. Dit geeft:

$$\left. \begin{aligned} G_{\text{in}} - G &= G_{\text{in}} * y_{\text{in}} - G * y \\ L_{\text{uit}} - L &= L_{\text{uit}} * x_{\text{uit}} - L * x \end{aligned} \right\} \begin{aligned} G &= G_{\text{in}} * \frac{1-y}{1-y_{\text{in}}} \\ L &= L_{\text{uit}} * \frac{1-x}{1-x_{\text{uit}}} \end{aligned}$$

Met $\frac{L_{\text{uit}}}{G_{\text{in}}} = 1$ en substitutie van G en L in \otimes

wordt de vergelijking voor de werklijn:

$$y = \frac{(y_{\text{in}} - 1 * x_{\text{uit}}) - (y_{\text{in}} - 1) * x}{(1 - 1 * x_{\text{uit}}) - (1 - 1) * x} \quad ; \text{ invullen geeft:}$$

$$y = \frac{0,0057 + 0,8790 * x}{0,9457 - 0,0610 * x}$$

d) Bepaling van de evenwichtslijn.

De evenwichtswaarden y^* worden berekend met $y^* = m_{\text{px}} * x / p$.

p is de druk in de absorber.

$$m_{\text{px}} = 2,35 * p_0 \quad (\text{lit. 25})$$

p_0 is de dampspanning van vast CO_2 bij een gegeven temperatuur. (lit. 26).

Uitgaande van drie x-waarden afkomstig van de werklijn worden nu drie punten van de evenwichtslijn bepaald. We nemen de punten x_{uit} , x_m en x_{in} . Het punt x_m hoort bij $y_m = (y_{\text{in}} + y_{\text{uit}}) / 2 = 0,0375$.

Uit de vergelijking voor de werklijn volgt dan: $x_m = 0,0338$.

x	y	T _{MeOH} (°C)	p _o (ata)	m _{px}	y*
$x_{\text{uit}} = 0,0585$	$y_{\text{in}} = 0,06$	-45	8,224	19,38	$y_{\text{in}}^* = 0,0567$
$x_m = 0,0338$	$y_m = 0,0375$	-51,2	6,4	15,04	$y_m^* = 0,0264$
$x_{\text{in}} = 0,01$	$y_{\text{uit}} = 0,015$	-57,4	4,87	11,44	$y_{\text{uit}}^* = 0,00575$

e) Aantal theoretische schotels.

De gevonden werk- en evenwichtslijn worden uitgezet in een x-y-diagram (grafiek 2). Door het toepassen van een trapjesconstructie krijgen we 6 theoretische schotels.

f) Aantal praktische schotels.

Stel de efficiëntie van de kolom op 70 % (lit.27). Het aantal praktische schotels wordt dan: $6/0,7 = 8,6$. Kies 9 schotels.

g) Dimensionering van de kolom.

Opm. : bij de hieronder volgende berekeningen is gebruik gemaakt van lit.28.

- Gegevens: - hole-diameter van de zeefplaat $d_o = 3,5$ mm.
- totale vloeistof-gashoogte boven de schotel $h_{ed} = 50$ mm.
- lengte overlooprand van de schotel $L_w = 0,7 D_k$.

Minimale gassnelheid w_o .

Hiervoor maken we gebruik van :

$$(w_o)_{\min} \cdot \sqrt{\rho_g} = f(h_{ed}) - 904 \cdot (0,0254 - d_o) ; \quad \rho_{g_{20ata}}^{-50^{\circ}C} = 30,5 \text{ kg/m}^3$$

$$(w_o)_{\min} = 1,87 \text{ m/s}.$$

Voor de werksnelheid het volgende:

$$\underline{w_o = 1,2 \quad (w_o)_{\min} = 2,25 \text{ m/s.}}$$

Kolomdiameter D_k .

De gemiddelde gasstroom G_m over de kolom is 0,6346 kg/s.

Het actieve schoteloppervlak $A_a = G_m / \rho_g w_o = 0,0925 \text{ m}^2$.

Neem voor het totale schoteloppervlak: $A_t = 1,1 * A_a = 0,102 \text{ m}^2$

$$A_t = A_k - 2 * A_d \quad A_t = 0,8 * A_k \quad A_k \text{ is de kolomdoorsnede}$$

$$A_d = 0,1 * A_k \quad A_d \text{ is doorsnede van de downcomer.}$$

We krijgen nu: $A_k = 0,1275 \text{ m}^2$.

Met $A_k = 1/4 * \pi * D_k^2$ wordt de kolomdiameter: $\underline{D_k = 0,4 \text{ m.}}$

De lengte van de overlooprand is nu ook bekend:

$$\underline{L_w = 0,7 * D_k = 0,28 \text{ m.}}$$

Hoogte van de schotelrand h_{wr} .

$$h_{wr} = h_{ed} - h_{oc}$$

$$h_{oc} = 0,667 q^{0,67} ; \quad q = \frac{V_L}{L_w} ; \quad V_L = \frac{\text{MeOH-stroom}}{\rho_{\text{MeOH}}} = 0,000791 \text{ m}^3/\text{s}.$$

We krijgen dan: $h_{oc} = 0,0133 \text{ m}$. Dit geeft:

$$\underline{h_{wr} = 0,037 \text{ m}.$$

Foamhoogte h_f .

$$\lg(h_f * \sigma^{0,33}) = f(w_o) - 2,54/h_{ed} ; \quad f(w_o) = 2,6$$

oppervlaktespanning $\sigma_{\text{MeOH}} = 25 \text{ dyn/cm}$.

We krijgen nu: $\underline{h_f = 0,121 \text{ m}.$

Weerstand van de droge plaat ΔP_1 .

$$\Delta P_1 = \xi * \frac{\rho_g * w_o^2}{2} = 134,2 \text{ n/m}^2 ; \quad \xi = 1,8 .$$

Weerstand van de plaat t.g.v. gas-vloeistofstoming ΔP_2 .

$$\Delta P_2 = 0,85 * g * \rho_L * h_{ed} + 2000 \sigma = 385 \text{ n/m}^2 ; \quad g = 9,81 \text{ m/s}^2 .$$

Weerstand t.g.v. de vloeistofstroming vanuit de downcomer naar de schotel ΔP_L .

Stel de afstand z van het laagste punt van de downcomer tot de onderliggende schotel op $0,015 \text{ m}$.

Het doorstromingsoppervlak is dan: $L_w * z = 0,0042 \text{ m}^2$.

De vloeistofsnelheid door dit oppervlak wordt dan:

$$u_L = \frac{V_L}{L_w} z = 0,188 \text{ m/s}.$$

$$\Delta P_L = \xi * \frac{\rho_L * u_L^2}{2} = 46,1 \text{ n/m}^2 ; \quad \xi = 3,25 .$$

De vloeistofhoogte in de downcomer H_d .

$$H_d = \frac{\Delta P_1 + \Delta P_2 + \Delta P_L}{g * \rho_L} + h_{ed} = 0,122 \text{ m} .$$

Minimale schotelafstand.

Deze is: $2 * H_d = 0,244 \text{ m}$.

Op grond hiervan nemen we een schotelafstand van $0,3 \text{ m}$.

Conclusie.

We krijgen een kolom met 9 schotels, een diameter van $0,4 \text{ meter}$, een schotelafstand van $0,3 \text{ meter}$ en een hoogte van 3 meter .

Als materiaal kan roestvrij staal genomen worden.

De wanddikte t van de kolom moet minimaal zijn:

$$t = \frac{p * D_k}{2 * \sigma} = \frac{20 * 0,4}{2 * 980} = 0,408 * 10^{-2} \text{ m} ; \quad \sigma \text{ is de maximaal toelaatbare spanning.}$$

Neem voor de wanddikte $0,5 * 10^{-2} \text{ m}$.

Compressor C₉

Deze moet stroom 12 comprimeren van 20 naar 200 ata. Dit om de druk te verkrijgen die in de reactor vereist is. De keuze valt ook hier op een schottencompressor, om dezelfde reden als omschreven bij compressor C₃. De drukverhouding bedraagt 10. Dit komt neer op een 2-trapscompressor met een drukverhouding van $\sqrt{10} = 3,162$ per trap. Vanwege het feit dat stroom 12 een temperatuur van -50 °C heeft, hoeft er tussen de 1^e en 2^e trap niet gekoeld te worden. Wel zal er een nakoeling na de 2^e trap moeten plaatsvinden om aan een temperatuur van 80 °C te komen voor de uitgaande stroom 13.

Berekening van het compressorvermogen.

We gaan uit van isentrope compressie.

	1 ^e trap		2 ^e trap	
	CO	CO ₂	CO	CO ₂
P _{in} (ata)	19,7	0,3	62,29	0,95
T _{in} (°C)	-50	-50	40	17
H _{in} (kJ/kg)	-3835,1	-8770,5	-3745	-8716,84
p _{uit} (ata)	62,29	0,95	197	3
T _{uit} (°C)	40	17	162	100
H _{uit} (kJ/kg)	-3745	-8716,84	-3619	-8646,46
ΔH (kJ/kg)	90,1	53,66	126	70,38

$$\overline{\Delta H}_{\text{isentroop}} = \frac{M_{\text{CO}} * \Delta H_{\text{CO}} + M_{\text{CO}_2} * \Delta H_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}} + M_{\text{CO}_2}}$$

1^e trap : $\overline{\Delta H}_{\text{isentroop}} = 89,25 \text{ kJ/kg.}$

2^e trap : $\overline{\Delta H}_{\text{isentroop}} = 123,92 \text{ kJ/kg.}$

Het totale effectieve compressorvermogen.

$P_{\text{eff}} = M_{12} * \overline{\Delta H}_{\text{isentroop}} = 130,934 \text{ kW.}$

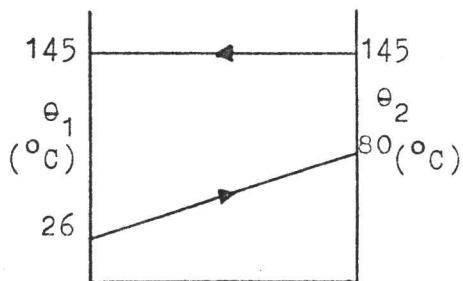
Met een totaal rendement η_t van 0,51 wordt het toetevoeren asvermogen:

$$P_{\text{as}} = \frac{P_{\text{eff}}}{\eta_t} = 257 \text{ kW.}$$

De bij de nakoeling af te voeren hoeveelheid warmte bedraagt 61,359 kJ/s. (zie pag. 47)

Warmtewisselaar H₁₁ .

Hier wordt stroom 6 , die methanol met daarin opgelost natriummethanolaat bevat, bij een druk van 200 ata opgewarmd van 26 naar 80 °C. Als verwarmingsmiddel wordt stoom van 3 bar genomen. Voor de uitvoering wordt een verticale pijpenbundel genomen. De methanol stroomt door de pijpen en de stoom condenseert aan de buitenzijde. De temperatuur van de condenserende stoom is 145 °C . Voor het gemiddeld temperatuurverschil tussen binnen- en buitenzijde krijgen we het volgende:



$$\Delta T = \frac{\theta_1 - \theta_2}{\ln \theta_1 / \theta_2} = 89,5 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Warmteoverdrachtscoëfficiënt aan de zijde van de condenserende stoom.

Hiertoe maken we gebruik van de formule voor een verticale uitvoering.

$$\alpha_u = 0,94 * \left\{ \frac{r_v * \rho^2 * \lambda^3 * g}{L * \mu * \Delta T} \right\}^{0,25} \quad (\text{lit. 29})$$

De condensatiewarmte $r_v = 516 \text{ kcal/kg}$.

De warmtegeleidingscoëfficiënt $\lambda = 0,589 \text{ kcal / m.hr.}^\circ\text{C}$.

De dynamische viscositeit $\mu = 0,705 \text{ kg/m.hr}$.

De dichtheid $\rho = 925 \text{ kg/m}^3$.

De pijplengte L wordt op 2 meter gesteld.

Voor de warmteoverdrachtscoëfficiënt α_u krijgen we dan :

$$\alpha_u = 2910 \text{ kcal/hr.m}^2.\text{ }^\circ\text{C} = 3400 \text{ W/m}^2.\text{ }^\circ\text{C}.$$

Voor de warmteoverdrachtscoëfficiënt α_i in de pijp wordt in eerste instantie $400 \text{ W/m}^2.\text{ }^\circ\text{C}$. genomen.

De warmteweerstand van de pijpwand.

Als pijpmateriaal wordt roestvrij staal genomen. Vanwege een druk van 200 ata. in de pijpen wordt de minimale wanddikte t voor een uitwendige diameter D_u van $2,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}$. de volgende:

$$t = \frac{p * D_u}{2 * \sigma} = \frac{200 * 2,5 \cdot 10^{-2}}{2 * 980} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}.$$

Neem een wanddikte van $t = 3 \cdot 10^{-3} \text{ m}$.

De warmtegeleidingscoëfficiënt λ_{st} van roestvrijstaal is $50 \text{ W/m} \cdot ^\circ\text{C}$.
Dit geeft voor de warmteweerstand over de pijpwand:

$$t/\lambda_{st} = 3 \cdot 10^{-3} / 50 = 0,6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot ^\circ\text{C/W}$$

De warmteweerstand t.g.v. vervuiling is $10^{-4} \text{ m}^2 \cdot ^\circ\text{C/W}$. ($= 1/\alpha_f$)

De totale warmteweerstand wordt nu:

$$1/U = 1/\alpha_u + 1/\alpha_i + t/\lambda_{st} + 1/\alpha_f = 29,54 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot ^\circ\text{C/W}$$

Het warmtewisselend oppervlak A.

$$A = \frac{\phi_w}{\Delta T \cdot U} ; \quad \phi_w = 101859 \text{ W, is de toevoeren hoeveelheid warmte (zie pag. 48)}$$

$$A = \frac{101859}{89,5} * 29,54 \cdot 10^{-4} = \underline{3,35 \text{ m}^2}$$

De gekozen uitwendige pijpdiameter impliceert een uitwendig oppervlak van $0,07855 \text{ m}^2/\text{m.pijp}$. De totale pijplengte komt dan op $3,35/0,07855 = 42,5 \text{ m}$. Met een pijplengte van 2 meter geeft dit 21 pijpen .

Nu volgt een berekening van de warmteoverdrachtscoëfficiënt α_i .

Het Reynolds-getal:

$$Re = \frac{D_i * G}{\mu} ; \quad G = \frac{M_6}{21 * 1/4 * \pi * D_i^2} * 3600 = 39700 \text{ kg/hr} \cdot \text{m}^2$$

$$D_i = 1,9 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

$$\mu = 1,475 \text{ kg/hr} \cdot \text{m}$$

$$Re = 5120.$$

Dit Reynolds-getal houdt in dat we met turbulente buisstroming te doen hebben (lit. 22). Ter bepaling van α_i mogen we dan gebruik maken van de volgende vergelijking:

$$\frac{\alpha_i * D_i}{\lambda} = 0,023 * \left\{ \frac{D_i * G}{\mu} \right\}^{0,8} * \left\{ \frac{c_p * \mu}{\lambda} \right\}^{0,33}$$

$$c_p = 0,682 \text{ kcal/kg} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$\lambda = 0,1793 \text{ kcal/kg} \cdot \text{hr} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$\underline{\alpha_i = 350 \text{ kcal/hr} \cdot \text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C} = 408 \text{ W/m}^2 \cdot ^\circ\text{C}}$$

De nieuwe totale warmteweerstand $1/U$ en het nieuwe oppervlak A worden nu:

$$1/U = 29 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot ^\circ\text{C/W}$$

$$A = \underline{3,3 \text{ m}^2}$$

Dit geeft een totale pijplengte van 42 meter, wat neer komt op 21 pijpen.

Inwendige diameter van de mantel die de pijpenbundel omhult.

De bundel heeft een steek van $3,2 \cdot 10^{-2} \text{ m}$. in driehoek. Dit geeft een D_i van 0,2m. voor de omhullende mantel.

Reactor R₁₂ .

Bespreking van het genomen reactor-type.

Bij de reactie van koolmonoxide met methanol, gekatalyseerd door natriummethanolaat, bij een druk van 200 ata en een temperatuur van 45 tot 80 °C, heeft men te maken met verschillende moeilijkheden:

- a) De vorming van vaste stof. De katalysator is oplosbaar in methanol, maar niet in methylformiaat, het produkt van de reactie.
- b) Als het te gebruiken methanol niet watervrij is, kunnen er alkaliformiaten neerslaan, waarbij dus tevens de katalysator verbruikt wordt.
- c) Wanneer het koolmonoxide niet genoeg vrij is van kooldioxide, slaan er carbonaten neer.

De twee laatste complicaties zijn te ondervangen door methanol goed watervrij te maken en door kooldioxide goed uit het koolmonoxide te wassen.

Het neerslaan van de katalysator zou ondervangen kunnen worden door de omzettingsgraad van de reactie laag te houden, waardoor er genoeg methanol overblijft om de katalysator opgelost te houden. Dit is economisch gezien niet zo'n goede methode. Een andere oplossing kan zijn, de reactor in twee delen te bedrijven. In het eerste deel wordt methanol tot 50 á 70 mol.% omgezet. In het tweede deel vervolgt men dan de omzetting bij een lagere temperatuur. Deze methode is echter erg gevoelig voor schommelingen in de toe- en afvoerleidingen.

Het patent (lit. 6), waarop dit reactorontwerp is gebaseerd, geeft echter een betere oplossing. Hierin wordt één reactor bedreven, welke verdeeld is in twee temperatuur-zône's. De reactor staat rechtop, en methanol en koolmonoxide stromen in tegenstroom; methanol van boven naar beneden. Essentieel is dat koolmonoxide op twee of meer plaatsen de reactor ingevoerd wordt. Bij dit reactorontwerp wordt de koolmonoxidevoeding gesplitst in twee stromen. De grootste deelstroom wordt ongeveer halverwege ingevoerd en de kleinste stroom onderin. De bovenste temperatuur-zône wordt op 80 °C gehouden. In de onderste zône verloopt de temperatuur van boven naar beneden, van 80 → 45 °C. Beide gedeelten van de reactor moeten gekoeld worden. Dit d.m.v. buitenmantelkoeling. Het bovenst gedeelte moet gekoeld worden omdat de reactie exotherm is. Het onderste gedeelte moet tevens gekoeld worden vanwege het gestelde temperatuurverloop.

Door de reactor op deze manier te bedienen, haalt men in het bovenste gedeelte een omzetting van 70 à 80 mol.%, terwijl deze omzetting in het onderste gedeelte verhoogd wordt tot 95 à 97 mol.%.

De druk in de reactor wordt op 200 ata gehouden.

De reactor is hoofdzakelijk met vloeistof gevuld, behalve bovenin, waar zich naar verhouding een kleine gasbel bevindt.

Een ander essentieel punt is, het proces in de reactor van tijd tot tijd te laten schrikken (bv. om de 2 à 3 uur). Hierdoor wordt het gevaar van vervuiling door neerslag in de dode hoeken van de reactor verminderd. Dit schrikken kan gebeuren door de verhouding van de deelstromen voor een korte tijd te veranderen, of een van de deelstromen voor korte tijd geheel af te sluiten, waarbij echter de som van de deelstromen constant blijft. Ook kan men het systeem schrikken door de productuitgang voor een korte tijd geheel of gedeeltelijk af te sluiten. De tijdsperioden van dit schrikken varieëren van ongeveer 20 seconden tot 10 minuten. Dit alles maakt tevens dat op deze manier het systeem minder gevoelig is voor veranderingen in de stromen.

De kunstmatig aangebrachte periodieke veranderingen hoeven bij de reactorberekening niet in rekening gebracht worden.

Berekening van de reactor.

Bij de reactor hebben we te maken met een van boven naar beneden gaande vloeistofstroom, oorspronkelijk bevattende methanol en katalysator natriummethanolaat, en een van beneden naar boven gaande gasstroom koolmonoxide, met tevens een geringe hoeveelheid kooldioxide, welke reageert met de eerstgenoemde stroom. De reactie vindt plaats in de vloeistoffase. We hebben dan te maken met de twee volgende mechanismen:

1) Diffusie van koolmonoxide uit de gasfase naar de vloeistoffase.

De hierbij een rol spelende stofoverdrachtscoëfficiënt k wordt

gegeven door de relatie: $k = 1,1 \sqrt{\frac{D_* v}{d}}$

waarin: D de diffusiecoëfficiënt in m^2/s is

v de stijgsnelheid van de bellen is

d de beldiameter is.

De stijgsnelheid van de bellen wordt gegeven door: (lit. 30).

$$v = \sqrt{\frac{d \cdot g \cdot (\rho_l - \rho_g)}{2 \cdot \rho_l}} \approx \sqrt{\frac{d \cdot g}{2}} \quad \text{m/s}$$

voor turbulente stroming om de bel ($Re > 10$) , of voor het laminaire gebied door:

$$v = \frac{g \cdot \Delta \rho \cdot d^2}{18 \cdot \mu}$$

Stel dat de stroming turbulent is. Dan $v = 13,7 \text{ cm/s}$ bij $d = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$.

Controle van het Re-getal.

Gegevens: $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 200 \text{ ata}$.

$$\mu_{\text{MeOH}} = 17,7 \text{ cp}$$

$$\rho_{\text{MeOH}} = 0,73558 \text{ g/ml}$$

$$\mu_{\text{MeFo}} = 10,9 \text{ cp}$$

$$\rho_{\text{MeFo}} = 0,88923 \text{ g/ml}$$

Voor de controle van het Re-getal mag wel een 1:1 mengels aangenomen worden. Voor de gemiddelde viscositeit en dichtheid krijgen we dan:

$$\overline{\mu} = 14,3 \text{ cp} \quad , \quad \overline{\rho} = 0,81241 \text{ g/ml}$$

Bij aannahme van een beldiameter van 5 mm en een belsnelheid van 13,7 cm/s vinden we;

$$\underline{Re = 38,8}$$

De aannahme van turbulente stroming is dus gerechtvaardigd.

Met een aangenomen waarde voor de diffusiecoëfficiënt van $2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$, welke gerechtvaardigd wordt door de litteratuur, wordt de stofoverdrachtscoëfficiënt k :

$$\underline{k = 2,2 \cdot 10^{-4} \text{ m/s}}$$

Deze waarde wordt als gemiddelde genomen over de reactor.

Tussen opmerking.

Als gevolg van de reactie veranderen over de hoogte van de kolom:

- a) de beldiameter en contactoppervlak gas-vloeistof
- b) de viscositeit
- c) de dichtheid
- d) de stijgsnelheid van de bellen
- e) de stofoverdrachtscoëfficiënt
- f) mogelijk het Re-getal: omslag van turbulent naar laminair, en natuurlijk ook de concentraties aan methanol, methylformiaat, en de concentratie aan in de vloeistof opgeloste koolmonoxide, aangezien de oplosbaarheid in de van samenstelling veranderende vloeistof, tevens verandert.

Al de genoemde grootheden kunnen als een functie van de hoogte parameter van de reactor geschreven worden. Uitschrijven van deze parameters in afhankelijkheid van de hoogte, indifferentiaal vorm levert een stelsel van 7 gekoppelde differentiaalvergelijkingen op. Hierbij moet tevens rekening worden gehouden voor de omslag van turbulente naar laminaire stroming om de bellen.

Dit stelsel vergelijkingen is dusdanig gecompliceerd, en incompleet wat betreft fysische constanten en de afhankelijkheid van de voorkomende parameters (vooral voor MeFo), dat het ondoenlijk was dit geheel op te lossen. Op grond hiervan zal gewerkt worden met een vereenvoudigd model. Op dit model zal later teruggekomen worden.

2) Reactie van opgelost koolmonoxide in de vloeistoffase met methanol.

Met lit.13 vinden we voor de reactiesnelheidsconstante :

$$k = 251 \text{ l/mol.s.}$$

De concentratie van de katalysator in methanol is gelijk aan:

$$\frac{P_{\text{MeOH}}}{M_{\text{MeOH}}} \cdot \text{molfractie aan katalysator} = 0,0745 \text{ mol/l.}$$

Voor de reactiesnelheid krijgen we dan :

$$R = k \cdot C_{\text{CO}} \cdot C_{\text{kat}} = 251 \cdot 0,0745 \cdot C_{\text{CO}} = 18,6 \cdot C_{\text{CO}} = k' \cdot C_{\text{CO}} .$$

Bij aanname dat de katalysatorconcentratie overal als constant mag worden verondersteld, hebben we dus te maken met een pseudo eerste orde reactie met reactiesnelheidsconstante $k' = 18,6 \text{ s}^{-1}$.

Het kengetal van Hatta geeft de verhouding tussen de stofoverdrachtscoëfficiënten met en zonder reactie weer, en wordt gegeven door:

$$Ha = \sqrt{\frac{k_r \cdot \mathcal{D}}{k}} \quad \text{Dit geeft met de bekende}$$

waarde van de in Ha staande grootheden een Ha-getal van 0,875.

Uit deze waarde $Ha < 1$ volgt dat noch de diffusie, noch de reactie snelheids bepalend is. De reactiesnelheid wordt dan gegeven door:

$$d\phi_{\text{mol}} = \sqrt{k_r \cdot \mathcal{D} + k^2 \cdot C_{A_i}} \cdot dA \quad , \text{ in mol/s.}$$

Hierin is C_{A_i} de concentratie van koolmonoxide in de vloeistoffilm laag om de bellen. Voor deze waarde wordt de maximale oplosbaarheid van koolmonoxide genomen onder de omstandigheden van $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ en $p = 200 \text{ ata}$.

Deze oplosbaarheid bedraagt 48,2 ml CO /g.MeOH \equiv 1,58 mol.CO/l.MeOH. Aangezien de oplosbaarheid van koolmonoxide in methylformiaat onbekend is zal het volgende worden aangenomen: 6 (lit.31).

$C_{A_i} = C_{CO} = 1,6 \text{ mol/l} = \underline{1,6 \cdot 10^3 \text{ mol/m}^3}$. Deze waarde wordt constant genomen over de reactor.

Invullen geeft voor de reactiesnelheid :

$$\underline{d\phi_{\text{mol}} = 0,468 \cdot dA}$$

Hierin is A het contactoppervlak tussen de gas- en vloeistoffase, en is gelijk aan:

$$A = \frac{\text{volume bellen}}{\text{volume van één bel}} * \pi d^2$$

Met $\epsilon = \frac{\text{totaal volume} - \text{volume bellen}}{\text{totaal volume}}$ wordt dan de afname dA van het contactoppervlak:

$$dA = d \left\{ \frac{(1-\epsilon) * \pi \cdot r^2 * (z+x)}{1/6 * \pi \cdot d^3} * \pi \cdot d^2 \right\}$$

Hierin is z de hoogte parameter van de reactor in meters, gerekend vanaf de koolmonoxide invoer, en r de inwendige straal van de reactor (r= 0,5 m).

De verandering in het gas-vloeistof oppervlak A is juist in het begin (z= 0) het sterkst. De toegevoegde constante x volgt later uit een te stellen beginvoorwaarde.

Nu moet geprobeerd worden ϕ_{mol} als functie van de hoogte z te vinden of anders gezegd, aangezien $d\phi_{\text{mol}} = 0,468 dA$, het oppervlak A als functie van z. Om deze afhankelijkheid te vinden moet er een bepaald model opgesteld worden. Hiervoor is het nodig dat er enige vereenvoudigingen, aannamen, ingevoerd worden.

Sommatie van de nieuw ingevoerde, en reeds gebruikte vereenvoudigingen.

- a) ρ en η hebben een constante waarde over de reactor.
- b) C_{A_i} = de grenslaag concentratie van koolmonoxide in de vloeistof, is constant over de kolom.
- c) Geen verblijftijdsspreiding van de koolmonoxide-bellen. Een front van bellen komt gelijktijdig, en allemaal in dezelfde mate verkleind, op een grotere hoogte z aan. Het aantal bellen blijft constant.
- d) Er wordt ideale menging in de vloeistoffase verondersteld. Dit houdt tevens in dat er geen radiale temperatuur- en concentratieprofielen zijn.
- e) De diffusiecoëfficiënt is constant over de reactor. De temperatuur

afhankelijkheid is verwaarloosd, omdat de exacte -waarde onbekend is.

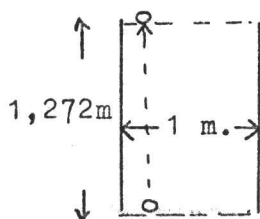
f) De stofoverdrachtscoëfficiënt is constant over de reactor.

Bepaling van ϕ_{mol} voor het bovenste gedeelte van de reactor.

Ter bepaling hiervan krijgen we:

a) De belporositeit \mathcal{E} , als functie van de beldiameter d .

Neem een kolomvolume van 1 m^3 . Dat is bij een kolomdiameter van 1 meter een reactorgedeelte van 1,272 m. hoogte. Bereken hierin het aantal bellen n , als aangenomen wordt dat de stijgsnelheid $13,7 \text{ cm/s}$ en de beldiameter 5 mm is.



De tijd dat een bel erover doet de afstand van 1,272 m af te leggen is:

$$\frac{127,2}{13,7} = 9,29 \text{ s.}$$

De hoeveelheid koolmonoxide die de reactor ingevoerd wordt in het bovenste gedeelte is:

$$1500 \text{ m}^3/\text{hr} \left[\begin{array}{l} 1 \text{ ata} \\ 20^\circ\text{C} \end{array} \right] = \frac{1500}{156,4} \text{ m}^3/\text{hr} \left[\begin{array}{l} 200 \text{ ata} \\ 80^\circ\text{C} \end{array} \right] = 9,6 \text{ m}^3/\text{hr.}$$

In 1 m^3 reactor wordt de hoeveelheid koolmonoxide dan:

$$\frac{9,6}{3600} * 9,29 = \underline{24,77 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ CO/m}^3 \text{ reactor.}}$$

Voor het aantal bellen n krijgen we dan:

$$n = \frac{24,77 \cdot 10^{-3}}{1/6 \cdot \pi \cdot 125 \cdot 10^{-9}} = \underline{3,779 \cdot 10^5 \text{ bellen/m}^3 \text{ reactor.}}$$

Met $\mathcal{E} = \frac{1 - \text{volume bellen}}{1}$

krijgen we:

$$1 - \mathcal{E} = 1/6 \cdot \pi d^3 \cdot n = 1,981 \cdot 10^5 d^3.$$

b) Een aannemelijk en eenvoudig verloop van de beldiameter over de reactor.

Het lineaire en reciproke verloop met de hoogte z voldoen niet.

Daarom is gekozen voor een exponentieel verloop:

$$\underline{d = a e^{-b \cdot z}} \quad ; \text{ met de volgende randvoorwaarden:}$$

gasinlaat:	$z = 0$	}	$\longrightarrow a = 5 \cdot 10^{-3}.$
	$d = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m.}$		
	$z = 5 \text{ m.}$	}	$\longrightarrow b = 0,322.$
	$d = 10^{-3} \text{ m.}$		
	$a = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m.}$		

Voor de afname van het contactoppervlak dA krijgen we:

$$\begin{aligned} dA &= d \left\{ \frac{(1-\varepsilon) \cdot \pi r^2 \cdot (z+x) \cdot \pi d^2}{1/6 \cdot \pi \cdot d^3} \right\} \\ &= d \left\{ \frac{1,981 \cdot 10^5 \cdot d^3 \cdot \pi r^2 \cdot (z+x) \cdot \pi d^2}{1/6 \cdot \pi \cdot d^3} \right\} \\ &= d \left\{ 1,981 \cdot 10^5 \cdot 6 \cdot \pi r^2 \cdot (z+x) \cdot d^2 \right\} \\ &= d \left\{ 1,981 \cdot 10^5 \cdot 6 \cdot 0,786 \cdot (z+x) \cdot 25 \cdot 10^{-6} \cdot e^{-0,644 \cdot z} \right\} \\ &= d \left\{ 23,35 (z+x) e^{-0,644 \cdot z} \right\} \end{aligned}$$

$$dA = 23,35 e^{-0,644 \cdot z} \cdot dz + 23,35 (z+x) d(e^{-0,644 \cdot z})$$

$$dA = - (15,04 (z+x) e^{-0,644 \cdot z} - 23,35 e^{-0,644 \cdot z}) \cdot dz$$

Met $d\phi_{\text{mol}} = 0,468 dA$ krijgen we:

$$d\phi_{\text{mol}} = - (7,04 (z+x) e^{-0,644 \cdot z} - 10,93 e^{-0,644 \cdot z}) \cdot dz$$

Integratie levert ϕ_{mol} op:

$$\underline{\phi_{\text{mol}} = 10,93 (z+x) e^{-0,644 \cdot z}}$$

Bepaling van ϕ_{mol} voor het onderste gedeelte van de reactor.

De invoer aan koolmonoxide is hier:

$$350 \text{ m}^3/\text{hr} \begin{matrix} 1 \text{ ata} \\ 20^\circ\text{C} \end{matrix} \equiv \begin{matrix} 350 \\ 172 \end{matrix} \text{ m}^3/\text{hr} \begin{matrix} 200 \\ 80 \end{matrix} = 2,63 \text{ m}^3/\text{hr} \equiv \underline{0,564 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}}$$

Dezelfde afleidingen als voor het bovenste gedeelte:

a) Porositeit als functie van de beldiameter.

Voor de hoeveelheid koolmonoxide per kubieke meter reactor krijgen we hier:

$$0,564 \cdot 10^{-3} \cdot \frac{127,2}{13,9} = 5,16 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{m}^3 \text{ reactor.}$$

Dit geeft voor het aantal bellen:

$$n = \frac{5,16 \cdot 10^{-3}}{1/6 \cdot \pi \cdot 125 \cdot 10^{-9}} = \underline{0,787 \cdot 10^5 \text{ bellen/} \text{m}^3 \text{ reactor}}$$

$$1 - \varepsilon \text{ wordt nu: } (1 - \varepsilon) = 1/6 \cdot \pi d^3 \cdot n = \underline{0,412 \cdot 10^5 d^3}$$

b) Beldiameter d als functie van de hoogte z' .

$$d = a e^{-b z'} \quad ; \text{ met de volgende randvoorwaarden:}$$

$$\left. \begin{array}{l} z' = 0 \\ d = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m.} \end{array} \right\} \longrightarrow a = 5 \cdot 10^{-3}$$

$$\left. \begin{array}{l} z' = 5,5 \text{ m.} \\ d = 10^{-4} \text{ m.} \\ a = 5 \cdot 10^{-3} \end{array} \right\} \longrightarrow b = 0,71$$

c) Het contactoppervlak .

$$dA = d \left\{ \frac{(1-\varepsilon) \cdot \pi r^2 \cdot (z'+x) \cdot \pi d^2}{1/6 \cdot \pi d^3} \right\}$$

$$= d \left\{ 0,412 \cdot 10^5 \cdot 6 \cdot 0,786 \cdot 25 \cdot 10^{-6} \cdot e^{-1,42 \cdot z'} \cdot (z'+x) \right\}$$

$$= d \left\{ 4,86 \cdot (z'+x) \cdot e^{-1,42 \cdot z'} \right\}$$

$$dA = - (6,9 \cdot (z'+x) \cdot e^{-1,42 \cdot z'} - 4,86 \cdot e^{-1,42 \cdot z'}) \cdot dz'$$

Met $d\phi_{\text{mol}} = 0,468 \cdot dA$ krijgen we:

$$d\phi_{\text{mol}} = - (3,23 \cdot (z'+x) \cdot e^{-1,42 \cdot z'} - 2,275 \cdot e^{-1,42 \cdot z'}) \cdot dz'$$

Integratie levert ϕ_{mol} op:

$$\underline{\phi_{\text{mol}} = 2,275 \cdot e^{-1,42 \cdot z'} \cdot (z'+x)}$$

Beginvoorwaarden voor het onderste gedeelte.

Voor $z' = 0$ is $\phi_{\text{mol}} = \underline{4,038 \text{ mol.CO/s.}}$; met de uitdrukking voor ϕ_{mol}

vinden we dan de waarde van x :

$$z' = 0 : \quad 4,038 = 2,275 \cdot x \cdot e^0 \quad \underline{x = 1,775.}$$

Dit geeft dan:

$$\phi_{\text{mol}} = 2,275 \cdot (z'+1,775) \cdot e^{-1,42 \cdot z'}$$

Op $z' = 5,5 \text{ m.}$, aan de top van het onderste gedeelte krijgen we :

$$\underline{\phi_{\text{mol}} = 0,007 \text{ mol/s.}}$$

Met het bovenstaande weten we nu ook de beginvoorwaarden voor het bovenste gedeelte.

Voor $z=0$ is ϕ_{mol} de som van de daar ingevoerde koolmonoxide plus de hoeveelheid aan de top van het onderste gedeelte:

$$\phi_{\text{mol}} = 17,307 + 0,007 = \underline{17,314 \text{ mol/s.}}$$

Met deze waarde kan x bepaald worden:

$$z=0 : \quad 17,314 = 10,93 \cdot x \quad \underline{x = 1,584.}$$

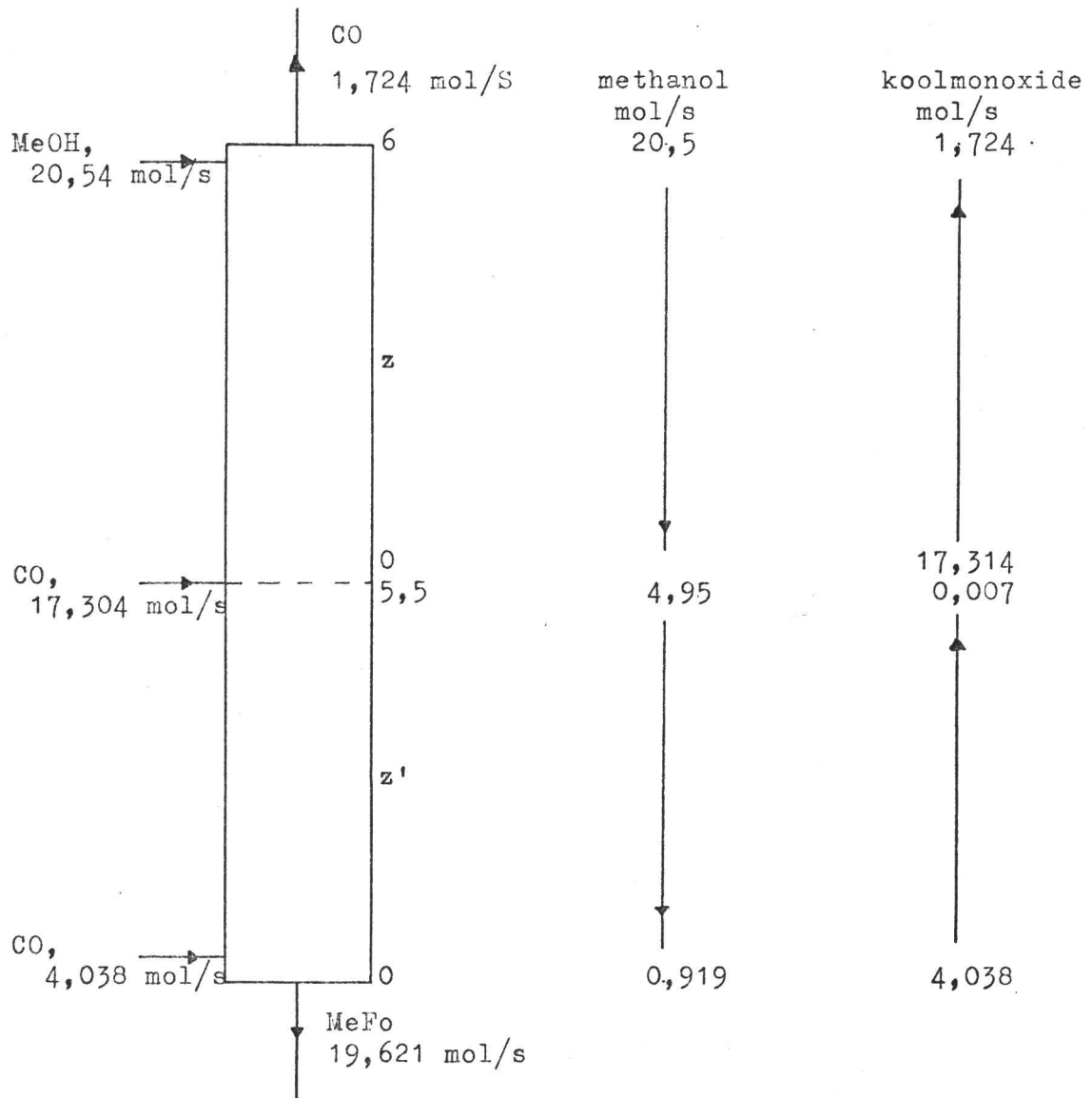
Dit geeft dan:

$$\phi_{\text{mol}} = 10,93 \cdot (z+1,584) \cdot e^{-0,644 \cdot z}$$

Op $z=6 \text{ m.}$, aan de top van het bovenste gedeelte krijgen we:

$$\underline{\phi_{\text{mol}} = 1,724 \text{ mol/s.}}$$

De gevonden waarden worden in het volgende schema samengevat. Hierbij wordt opgemerkt, dat op grond van de ϕ_{mol} -waarden, de conversie naar methanol 95,53 mol.% is.



Wanddikte van de reactor.

Hiervoor maken we gebruik van: (lit. 32)

$$t = \frac{p * D_u}{2 * \bar{\sigma}}$$

t = wanddikte

D_u = buitendiameter

$\bar{\sigma}$ = maximaal toelaatbara spanning (bar)

Als wandmateriaal wordt chroomstaal genomen. Dit vanwege de corrosieve werking van koolmonoxide onder de procescondities in de reactor. Voor chroomstaal: $\bar{\sigma} = 980$ bar. (lit. 33).

$p = 200$ ata. ; $t = D_u - D_i$; $D_i = 1$ m. is de binnendiameter.

We krijgen dan: $D_u = 1,114$ m. ; hieruit volgt voor t:

t = 11,4 cm.

Kies:

t = 0,12 m.

Reactievat-koeler V₁₃ .

Hier wordt de katalysator natriummethanolaat met water omgezet naar natriumformiaat. Hierbij is de volgende reactie van belang:



Omdat uitgegaan is van 0,06 mol.kat./s is de benodigde hoeveelheid water: $0,06 \text{ mol/s} \equiv 1,1 \text{ g/s} \equiv 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ l/s} .$

Het warmte-effect van deze reactie, is gezien de kleine hoeveelheden verwaarloosbaar.

Het meest voor de hand liggende type reactor is een continu geroerde tankreactor. De reactie verloopt zeer snel, de hoeveelheden zijn gering, de verblijftijd minder gevoelig en de gegevens nihil, zodat van de reactor weinig dingen , zoals grootte e.d. zijn te berekenen.

Tevens bevat V₁₃ een koeloppervlak , om te voorkomen dat de gesmoorde stroom 23 in damp zou overgaan. Hiertoe moet de uitgaande stroom een temperatuur van 32 °C hebben.

Destillatiekolom T₁₄ .

Aantal theoretische schotels.

De berekening hiervan vindt plaats aan de hand van een x-y-diagram, volgens de grafische methode van McCabe en Thiele. Deze methode berust op de volgende voorwaarden: (lit.34)

- 1) De kolom werkt adiabatisch.
- 2) De molenstromen in de kolom zijn constant.

Voor deze methode is het nodig te weten hoe de ligging van de evenwichtslijn en de werklijnen is.

Evenwichtslijn.

Veronderstel een binair systeem. De vluchtigheid van een stof wordt gegeven door: P_i/x_i . (lit. 35)

De relatieve vluchtigheid, dit is de vluchtigheid van stof A t.o.v. stof B, wordt gegeven door: $\alpha_{AB} = \frac{P_A}{x_A} / \frac{P_B}{x_B}$.

Voor een binair stelsel, en een ideaal gas geldt:

$$p_A = y P \quad \text{en} \quad p_B = (1-y) P \quad (\text{Dalton}).$$

Nu kan geschreven worden: $\alpha_{AB} = \frac{y \cdot (1-x)}{x \cdot (1-y)}$ (1)

Bovendien geldt als tevens de vloeistoffase ideaal is volgens

Raoult: $\alpha_{AB} = \frac{P_A}{P_B}$ (2)

Als α_{AB} constant is over het in aanmerking komende traject van de evenwichtslijn, kan vgl.(1) gebruikt worden als evenwichtsvgl. :

$$y = \frac{\alpha \cdot x}{1 + (\alpha - 1) \cdot x} \quad ; \quad \begin{array}{l} x \text{ is molfractie MeFo in de L-fase} \\ y \text{ is molfractie MeFo in de G-fase} \end{array}$$

Bij een temperatuur van 32 °C is de relatieve vluchtigheid gelijk aan:

$$\alpha_{AB} = \frac{760}{180} \left(\frac{\text{MeFo}}{\text{MeOH}} \right) = \underline{4,22} \quad (\text{lit. 36})$$

De vergelijking voor de evenwichtslijn wordt dan:

$$y = \frac{4,22 \cdot x}{1 + 3,22 \cdot x} \quad ; \quad \text{zie grafiek 3.}$$

Werklijnen.

Voor de terugvloeiverhouding R wordt een waarde van 1 gekozen.

Zou R 1 zijn, dan gaat het snijpunt van de beide werklijnen verder van de 45°-lijn aflaggen. Het voordeel hiervan is dat minder warmte nodig is.

Het nadeel is dat er dan meer schotels nodig zijn.

De voeding komt de kolom binnen als een vloeistof op kooktemperatuur. Dit houdt in dat $q=1$ en dat de helling van de q -lijn oneindig is.

Eerste werklijn: Geldt voor boven de voedingsschotel.

$$y_{m+1} = \frac{R}{R+1} \cdot x_m + \frac{1}{R+1} \cdot x_D = \frac{1}{2} \cdot x_m + \frac{1}{2} \cdot x_D$$

Met de eis $x_D = 0,98$ krijgen we : $y_{m+1} = \frac{1}{2} \cdot x_m + 0,49$.

Tweede werklijn: Geldt voor onder de voedingsschotel.

$$y_{n+1} = \frac{R \cdot D + q \cdot F}{R \cdot D + q \cdot F - K} \cdot x_n - \frac{K}{R \cdot D + q \cdot F - K} \cdot x_K$$

Met $F = D + K$ krijgen we dan:

$$y_{n+1} = \frac{D + F}{2D} \cdot x_n - \frac{F - D}{2D} \cdot x_K$$

Uit het x - y -diagram (grafiek 3) volgt dat er vijf theoretische schotels nodig zijn, waarvan de kookketel er één is. De voeding wordt ingevoerd op de bovenste schotel. Er wordt dus alleen van de tweede werklijn gebruik gemaakt. Dit is toegestaan, omdat deze in het x - y -diagram ligt tussen de snijpunten van de tweede werklijn met de evenwichtslijn.

Het rendement aan methylformiaat, dat in het destillaat zit is:

$$z_r = \frac{D \cdot x_D}{F \cdot x_F} \quad D = \frac{z_r \cdot F \cdot x_F}{x_D} = z_r \cdot \frac{19,561}{0,98}$$

Uit het x - y -diagram volgt: $x_K = 0,05 = \frac{(1-z_r) \cdot F \cdot x_F}{K}$

Met $K = F - D$ vinden we voor het rendement:

$$z_r = 0,998$$

Hieruit volgt weer: $D = 19,92 \text{ mol/s.}$

$$K = 0,74 \text{ mol/s.}$$

Opmerking: $F = 20,66 \text{ mol/s.}$

$$D = 19,5216 \text{ mol.MeFo/s} + 0,3984 \text{ mol.MeOH/s}$$

$$K = 0,0394 \quad " \quad + 0,6406 \quad " \quad + 0,06 \text{ mol.NaFo/s.}$$

Dimensionering van de kolom: (lit. 37).

De te gebruiken schotels zijn zeefplaten. Bij een schotelafstand van 18 inch = 0,45 m. kan volgens een tabel een kolomdiameter van 1 m. genomen worden, waarbij aangenomen wordt, dat er 80 % flooding optreedt

Eerst moeten nu de dichtheden van gas en vloeistof berekend worden.

methylformiaat: $\rho_l = 0,9569 \text{ g/ml.}$; $\rho_g = 0,002468 \text{ g/ml.}$ (lit. 39)

methanol : $\rho_l = 0,7802 \text{ "}$; $\rho_g = 0,0013 \text{ "}$ (lit. 40)

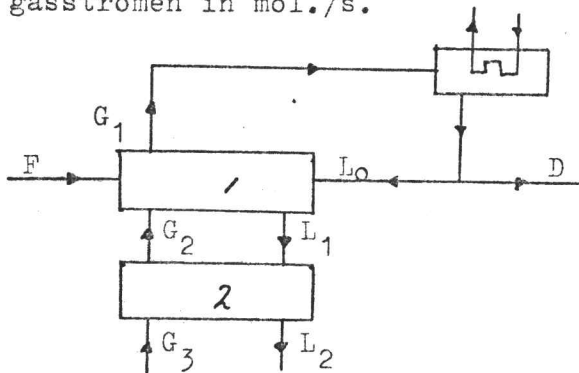
Bij een lineaire samenstelling van 8,25 mol.% methanol in de voeding worden de gemiddelde dichtheden over de kolom:

$$\rho_l = 0,9 \text{ g/ml.}$$

$$\rho_g = 0,0024 \text{ "}$$

Uit een grafiek (lit.37) waarin de capaciteitsfactor voor 100 % flooding $U_{vn} = \left\{ \frac{\rho_g}{\rho_l - \rho_g} \right\}^{\frac{1}{2}}$ is uitgezet tegen $L/G \left\{ \frac{\rho_g}{\rho_l} \right\}^{\frac{1}{2}}$, wordt de

wordt de eerste afgelezen. Hierin zijn L en V de vloeistof- resp. gasstromen in mol./s.



$$G_2 = L_1 + D - F$$

$$L_1 = L_0 + q.F$$

$$L_0 = R.D$$

$$R = 1$$

$$q = 1$$

$$G = G_2 = R.D + q.F + D - F = 2D = 39,84 \text{ mol/s.}$$

$$L = L_1 = L_0 + q.F = R.D + q.F = D + F = 40,58 \text{ mol/s.}$$

Dan: $L/G \cdot \left\{ \frac{\rho_g}{\rho_l} \right\}^{\frac{1}{2}} = 5,26 \cdot 10^{-2} .$

Dit geeft voor de capaciteitsfactor uit de grafiek:

$$U_{vn}^o \cdot \left\{ \frac{\rho_g}{\rho_l - \rho_g} \right\}^{\frac{1}{2}} = 0,28 \quad U_{vn}^o = 5,42 \text{ ft/s} = 1,63 \text{ m/s.}$$

Deze uitkomst moet nog gecorrigeerd worden voor de oppervlaktespanning volgens:

$$U_{vn}^* = U_{vn}^o \cdot \left\{ \frac{\sigma}{20} \right\}^{0,2}$$

De oppervlaktespanning σ van methylformiaat bij 30 °C is 23,50 dyn/cm . (lit. 38)

Hieruit volgt: $U_{vn}^* = 5,59 \text{ ft/s} = 1,66 \text{ m/s.}$; dit geeft voor

80 % flooding: $U_{vn} = 0,8 \cdot 5,59 = 4,472 \text{ ft/s} = \underline{1,363 \text{ m/s.}}$

Het oppervlak van de schotel dat benut wordt door de dampstroom, A_v , is het quotient van de dampstroom in m^3/s en de dampnelheid U_{vn}

$$A_n = G / U_{vn} = \frac{0,995}{1,363} = 0,73 \text{ m}^2$$

$A = A_n + 2A_d$; met A_d = Oppervlak van de stijgbuis.

Stel: $A_d = 0,1 \text{ A}$ $A = 0,912 \text{ m}^2$. ; hieruit volgt voor de

kolomdiameter D_k : $D_k = 1,078 \text{ m}$.

De stromingstoestand op de schotel is crossflow.

Neem een kolomdiameter van 1 meter . We krijgen dan:

$A = 0,786 \text{ m}^2$. $A_v = 0,629 \text{ m}^2$. , en met $G = 0,995 \text{ m}^3/\text{s}$ krijgen

we voor de lineaire gassnelheid:

$$U_{vn} = 4,83 \text{ ft/s} = \underline{1,58 \text{ m/s}}$$

De flooding wordt nu:

$$\frac{4,83}{5,42} * 100 \% = 89 \%$$

De fractionele entrainment ψ volgt uit een grafiek (lit.37) van $L/G * \left\{ \rho_g / \rho_l \right\}^{\frac{1}{2}}$ versus ψ , en is 0,09. Deze waarde ligt binnen de vereiste 10 %.

Het aantal praktische schotels.

Met een kolomefficiëntie van 50 % wordt het aantal praktische schotels twee maal het aantal theoretische, en is dan $2 * 5 = 10$

De uiteindelijke kolom.

In aanmerking genomen dat de kookketel één schotel vertegenwoordigt, krijgen we in de kolom 9 schotels. Dit geeft met een schotelafstand van 0,45 m . , een kolomlengte van 4,5 m.

Samenvattend:

- lengte van de kolom = 4,5 m.
- diameter van de kolom = 1 m.
- schotelafstand = 0,45 m.
- aantal schotels = 10

Als constructiemateriaal kan roestvrij staal genomen worden.

Condensator H₁₅

Hier tecondenseren bij 32 °C : 2D mol/s = 39,84 mol/s. Aannemende dat dit alleen methylformiaat is, met een verdampingswarmte van 6,749 kcal/mol, is de vrijkomende condensatiewarmte gelijk aan:

$$\phi_{w_c} = 39,84 \cdot 6,749 \cdot 4,186 = \underline{1125,53 \text{ kJ/s.}}$$

Gebruik wordt gemaakt van een horizontale condensator. Het koelwater heeft een begintemperatuur van 20 °C, en een eindtemperatuur van 25 °C. Het gemiddelde temperatuurverschil ΔT_m tussen de wand (32 °C) en het koelwater is gelijk aan:

$$\Delta T_m = \frac{0,435 (25 - 20)}{\log\left(\frac{32 - 20}{32 - 25}\right)} = \underline{8,77 \text{ °C.}}$$

De vervuilingweerstand aan de binnenkant (de koelwaterkant) van de pijpen is gelijk aan 0,5 m².°C/kW.

De warmtegeleidingscoëfficiënt van het pijpmateriaal is $\lambda_{st} = \underline{50 \text{ W/m.°C.}}$

De pijpen hebben een lengte van 6 m., met de volgende diameters:

$$D_u = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ m.}$$

$$D_i = 2,25 \cdot 10^{-2} \text{ m.}$$

Berekening van de warmteoverdrachtscoëfficiënten

De α_i van het koelwater.

Gegevens: $\bar{\rho} = 997,7 \text{ kg/m}^3.$

$$\bar{\mu} = 0,9493 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m.s.}$$

$$\frac{\bar{\mu}}{c_p} = 4,179 \cdot 10^3 \text{ J/kg.°C.}$$

De totaal benodigde koelwaterstroom volgt uit:

$$\phi_m = \phi_{w_c} / c_p \cdot \Delta T = 53,85 \text{ kg/s} \rightarrow \phi_v = \underline{0,054 \text{ m}^3/\text{s.}}$$

Stel nu dat er 650 pijpen van 6 meter lengte nodig zijn. Het doorstromings oppervlak A is dan gelijk aan:

$$A = \text{aantal pijpen} \cdot \frac{1}{4} \pi D_i^2 = \underline{0,258 \text{ m}^2.}$$

De gemiddelde stroomsnelheid in de pijp is dan:

$$\langle v \rangle = \phi_v / A = 0,209 \text{ m/s.}$$

$$Re = \frac{\bar{\rho} \langle v \rangle \cdot D_i}{\bar{\mu}} = \underline{4942,3} ; \text{ hieruit volgt dat de stroming in de pijpen turbulent is.}$$

Voor bepaling van de warmteoverdrachtscoëfficiënt mogen we dan gebruik maken van de volgende relatie:

$$Nu = 0,027 \cdot (Re)^{0,8} \cdot (Pr)^{0,33} \quad 2 \cdot 10^3 < Re < 10^5 \quad (\text{lit. 41}).$$

$$\frac{\alpha_i \cdot D_i}{\lambda} = 0,027 * \left\{ \frac{\rho \cdot \langle v \rangle \cdot D_i}{\lambda} \right\}^{0,8} * \left\{ \frac{c_p \cdot \mu}{\lambda} \right\}^{0,33}$$

$$\alpha_i = \frac{0,026 \cdot 0,616}{0,0225} (4942,3)^{0,8} * \left\{ \frac{4179 \cdot 0,9493 \cdot 10^{-3}}{0,616} \right\}^{0,33}$$

$$\alpha_i = 1232 \text{ W/m}^2 \cdot \text{°C}.$$

De warmteoverdrachtscoëfficiënt α_u , aan de condensatiekant van de pijpen, wordt voor filmcondensatie gegeven door de formule:

$$\alpha_u = 0,72 * \left\{ \frac{r_v \cdot \rho^2 \cdot \lambda^3 \cdot g}{n \cdot D_u \cdot \mu \cdot \Delta T_m} \right\}^{\frac{1}{4}} \quad (\text{lit. 42})$$

Gegevens: r_v is de verdampingswarmte = 490,9 kJ/kg.

$$\rho = 959,73 \text{ kg/m}^3.$$

$$\lambda = 0,1644 \text{ W/m} \cdot \text{°C}. \quad ; \mu = 0,316 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m} \cdot \text{s}.$$

$$g = 9,81 \text{ m/s}^2. \quad ; D_u = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}.$$

$$n = 650 \text{ pijpen}. \quad ; \Delta T_m = 8,77 \text{ °C}.$$

Dit geeft voor α_u :

$$\alpha_u = 580 \text{ W/m}^2 \cdot \text{°C}.$$

Voor de totale warmteweerstand $1/U$ krijgen we dan:

$$\begin{aligned} 1/U &= 1/\alpha_i + \frac{r_u \ln r_u/r_i}{\lambda_{st}} + 1/\alpha_u + \text{vuilweerstand} \\ &= 30,622 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{°C/W}. \end{aligned}$$

Het warmtewisselend oppervlak wordt dan:

$$A = \phi_{wc} / \Delta T_m * 1/U = 392,95 \text{ m}^2; \text{ met een oppervlak van } 0,424 \text{ m}^2/\text{pijp}$$

geeft dit een aantal pijpen van:

$$n = 927.$$

Kies nu $n = 1100$.

Het vrije doorstromings oppervlak voor het koelwater wordt nu: $0,437 \text{ m}^2$.

$$v = 0,1236 \text{ m/s}. \quad Re = 2923; \text{ stroming nog steeds turbulent.}$$

Warmteoverdrachtscoëfficiënt aan de koelwaterzijde:

$$\alpha_i = 810 \text{ W/m}^2 \cdot \text{°C}.$$

Aan de condensatiekant:

$$\alpha_u = 509 \text{ W/m}^2 \cdot \text{°C}.$$

De totale warmteweerstand:

$$1/U = 37,265 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{°C/W}.$$

Dit geeft voor het warmtewisselend oppervlak A;

$$A = \frac{\dot{Q}_w}{\Delta T_m} * \frac{1}{U} = \underline{478,34 \text{ m}^2}.$$

Het aantal pijpen wordt nu:

$$\underline{n = 1128}.$$

Dit komt goed overeen met het eerder gekozen aantal van 1100 pijpen.

Neem voor de uiteindelijke uitvoer een horizontale pijpenbundel van 1130 pijpen met een pijplengte van 6 meter.

H6 Massa- en warmtebalans.

Opmerkingen.

Voor elk apparaat is een massa- en warmtebalans opgesteld. Alle nummers van de apparaten en de leidingen corresponderen met die op het flowschema.

De hier onder te noemen drukken en temperaturen zijn eveneens in het flowschema gezet.

Voorwat betreft de warmtebalans zijn verwaarloosd:

- de warmteinhoud van natriummethanolaat en natriumformiaat.
- de mengwarmte in menging M_5 .
- de reactiewarmte in reactievat V_{13} .

De hieronder gebruikte enthalpie-waarden voor koolmonoxide, kool-dioxide en water zijn respectievelijk ontleend aan lit.43,7

De soortelijke warmten van methanol, methylformiaat en water zijn respectievelijk ontleend aan lit.9, 11, 7.

Adsorber/ desorber T_1 en T_2 .

Omdat T_1 en T_2 in wisselbedrijf werken en er geen berekeningen uitgevoerd zijn aan het regeneratiegedeelte van de moleculaire zeef zullen we T_1 en T_2 als één geheel beschouwen bij de hieronder volgende massa- en warmtebalans over deze apparaten. Omdat tijdens adsorptie het water tot 20 ppm uit methanol gehaald wordt zal net gedaan worden alsof al het water verwijderd wordt.

Massabalans

De ingaande stroom 1 bevat: $M_{MeOH} = 0,6573 \text{ kg/s.}$
 $M_{H_2O} = 0,0040 \text{ "}$

Aangezien al het water wordt geadsorbeerd zijn de uitgaande stromen als volgt:

stroom 2 : $M_2 = M_{MeOH} = 0,6573 \text{ kg/s.}$
stroom 3 : $M_3 = M_{H_2O} = 0,0040 \text{ "}$

Warmtebalans.

Warmteinhoud ingaande stroom 1; $T = 20^{\circ}\text{C}$; $p = 1 \text{ ata}$.

Methanol: $H_{20} = H^{\circ} + \int c_p dT = -7472,45 \text{ kJ/kg.}$; $c_p = 2,49 \text{ kJ/kg.}^{\circ}\text{C}$.

$$Q_{\text{MeOH}} = M_{\text{MeOH}} * H_{20} = -4911,492 \text{ kJ/s.}$$

Water : $H_{20} = 84 \text{ kJ/kg.}$

$$Q_{\text{H}_2\text{O}} = M_{\text{H}_2\text{O}} * H_{20} = 0,334 \text{ kJ/s.}$$

Totaal : $Q_1 = -4911,158 \text{ kJ/s.}$

Vrijkomende warmte tijdens adsorptie van water.

De adsorptie warmte bedraagt $3366 \text{ kJ/kg.H}_2\text{O}$ (lit. 18)

De vrijkomende warmte ϕ_a is dan: $\phi_a = 3366 * M_{\text{H}_2\text{O}} = \underline{13,38 \text{ kJ/s.}}$

Stel in eerste instantie dat deze warmte alleen ten goede komt aan de opwarming van methanol en water. De hierdoor optredende temperatuurstijging T volgt dan uit:

$$\phi_a = (M_{\text{MeOH}} * c_p + M_{\text{H}_2\text{O}} * c_p) * \Delta T \quad \ominus \quad \underline{\Delta T = 8,05^{\circ}\text{C.}}$$

De mol-zeef zal echter zelf ook wat warmte opnemen. We stellen deze hoeveelheid zo dat de temperatuur van methanol en water 6 i.p.v. 8°C . stijgt. De benodigde warmte voor een temperatuurstijging van 6°C . is dan na invullen in \ominus $9,945 \text{ kJ/s}$.

Warmteinhoud van de uitgaande stromen ; $T = 26^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ ata}$.

stroom 2 : $Q_2 = Q_{\text{MeOH}} = M_2 H_{26} = -4901,646 \text{ kJ/s.}$

stroom 3 : $Q_3 = Q_{\text{H}_2\text{O}} = M_3 H_{26} = 0,433 \text{ kJ/s.}$

Het verschil $\phi_a - (Q_3 + Q_2 - Q_1) = \underline{3,435 \text{ kJ/s.}}$ is de warmte door de mol-zeef tijdens adsorptie opgenomen . Deze hoeveelheid moet tijdens regeneratie weer worden afgestaan.

Compressor C_3 .

Hier moet de voor de procesvoering benodigde koolmonoxide, verontreinigd met kooldioxide, van 1 naar 20 ata. worden gecomprimeerd. De temperatuur van de uitgaande stroom 9 is gelijk aan die van ingaande stroom 8 en bedraagt 20°C .

Massabalans:

$$M_8 = M_9 = M_{\text{CO}} + M_{\text{CO}_2} = 0,5494 + 0,0454 = 0,5948 \text{ kg/s.}$$

Warmtebalans.

Warmteinhoud van de ingaande stroom 8 ; $T = 20^{\circ}\text{C}$, $p = 1 \text{ ata}$.

Koolmonoxide: $Q_{\text{CO}} = H_{\text{CO}} * M_{\text{CO}} = -2055,007 \text{ kJ/s}$; $H_{\text{CO}} = -3746 \text{ kJ/kg}$.

Kooldioxide : $Q_{\text{CO}_2} = H_{\text{CO}_2} * M_{\text{CO}_2} = -395,770 \text{ kJ/s}$; $H_{\text{CO}_2} = -8710 \text{ kJ/kg}$.

Totaal : $Q_8 = -2450,777 \text{ kJ/s}$.

Voor de warmteinhoud van de uitgaande stroom 9 krijgen we, op dezelfde manier te werk gaande als bij stroom 8 :

$$Q_9 = -2459,045 \text{ kJ/s}$$

Omdat compressor C_3 wordt uitgevoerd als een drie-traps-compressor met tussen- en nakoeling (zie pag.), is $Q_8 - Q_9 = 8,267 \text{ kJ/s}$ gelijk aan het verschil tussen de door tussen- en nakoeling afgevoerde warmte en het benodigde effectieve compressievermogen. De totale hoeveelheid warmte die moet worden afgevoerd bedraagt $169,291 \text{ kJ/s}$.

Voor de compressie is dan nodig:

$$P_{\text{eff}} = 169,291 - (Q_8 - Q_9) = \underline{161,023 \text{ kJ/s}}$$

Koeler H_4

Hier moet de som van stroom 9 en 18 ,stroom10, gekoeld worden van $12,3$ naar -50°C bij 20 ata .

Massabalans:

Voor de uitgaande stroom 11 geldt:

$$M_{11} = M_{10} = M_9 + M_{18} = M_{\text{CO}} + M_{\text{CO}_2} = 0,5977 + 0,0597 = \underline{0,6574 \text{ kg/s}}$$

Warmtebalans.

Warmteinhoud van de ingaande stroom10 ; $T = 12,3^{\circ}\text{C}$, $p = 20 \text{ ata}$.

Koolmonoxide: $Q_{\text{CO}} = H_{\text{CO}} * M_{\text{CO}} = -2250,190 \text{ kJ/s}$; $H_{\text{CO}} = -3765 \text{ kJ/kg}$.

Kooldioxide : $Q_{\text{CO}_2} = H_{\text{CO}_2} * M_{\text{CO}_2} = -522,079 \text{ kJ/s}$; $H_{\text{CO}_2} = -8740 \text{ kJ/kg}$.

Totaal : $Q_{10} = -2772,269 \text{ kJ/s}$.

Voor de warmteinhoud van de uitgaande stroom 11 krijgen we het volgende : $T = -50^{\circ}\text{C}$, $p = 20 \text{ ata}$.

$$Q_{11} = -2816,028 \text{ kJ/s}$$

De hoeveelheid warmte die in koeler H_4 moet worden afgestaan is dan:

$$Q_{10} - Q_{11} = \underline{43,759 \text{ kJ/s}}$$

Menger M_5 .

Hier wordt de vastestofstroom 4 opgelost in stroom 2 . Stroom 2 is wat betreft warmte- en massaïnhoud reeds bekend. De warmteïnhoud van de vaste stof natriummethanolaat, waaruit stroom 4 bestaat, is verwaarloosd. Dit betekent dat de warmteïnhoud van de uitgaande stroom 5 dezelfde is als die van stroom 2.

Massabalans: $M_5 = M_2 + M_4 = 0,6573 + 0,0032 = \underline{0,6605 \text{ kg/s.}}$

Warmtebalans: $Q_5 = Q_2 = \underline{-4901,646 \text{ kJ/s.}}$

Pomp P_6 .

Het enige wat hier gebeurt is een drukverhoging van 1 naar 200 ata. van stroom 5 . Tijdens deze drukverhoging vindt er geen verandering van massa- en warmteïnhoud plaats. Dit geeft het volgende voor de uitgaande stroom 6 :

$$M_6 = M_5 = \underline{0,6605 \text{ kg/s.}}$$

$$Q_6 = Q_5 = \underline{-4901,646 \text{ kJ/s.}}$$

Absorber T_7 .

Hier wordt kooldioxide geabsorbeerd door methanol . Zie voor gegevens en aannamen pag. 18 .

Massabalans.

De ingaande stromen 11 en 20 .

Stroom 11 : $M_{11} = \underline{0,6574 \text{ kg/s.}}$ (zie vorige pagina)

Stroom 20 : $T = -57,4 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 20 \text{ ata.}$
 $M_{\text{MeOH}} = 0,6336 \text{ kg/s.}$

$M_{\text{CO}_2} = 0,0088 \text{ kg/s.}$ Totaal: $M_{20} = \underline{0,6424 \text{ kg/s.}}$

Vanwege de gestelde zuiverheid van de koolmonoxide na de absorptie van 98,5 mol.% moet aan kooldioxide worden geabsorbeerd: 0,0454 kg/s. Dit geeft voor de uitgaande stromen 12 en 19.

Stroom 12 : $M_{12} = M_{11} - \text{geabsorbeerde kooldioxide} = \underline{0,6120 \text{ kg/s.}}$

Stroom 19 : $M_{19} = M_{20} + \text{geabsorbeerde kooldioxide} = \underline{0,6878 \text{ kg/s.}}$

Warmtebalans.

Warmteinhoud van de ingaande stromen 11 en 20.

Stroom 11 : $Q_{11} = -2816,028 \text{ kJ/s.}$ (zie pag. 44)

Stroom 20 : $Q_{\text{MeOH}} = M_{\text{MeOH}} * H_{\text{MeOH}} = -4849,85 \text{ kJ/s.}$

$$H_{\text{MeOH}} = H^{\circ} + c_p dT = -7628 \text{ kJ/kg.}$$

$$Q_{\text{CO}_2} = M_{\text{CO}_2} * H_{\text{CO}_2} = -76,54 \text{ kJ/s. ; } H_{\text{CO}_2} \text{ bij } -50^{\circ}\text{C en } p_{\text{CO}} = 1 \text{ ata.}$$

Totaal: $Q_{20} = -4926,390 \text{ kJ/s.}$

Tijdens absorptie komt aan warmte vrij :

absorptiewarmte * te absorberen kooldioxide = $386,5 * 0,0454 = 17,53 \text{ kJ/s.}$

Deze warmte wordt door de methanol opgenomen.

De totale ingaande warmte is dan :

$Q_{11} + Q_{20} + \text{warmte t.g.v. absorptie} = -7724,888 \text{ kJ/s.}$

Warmteinhoud van de uitgaande stromen 12 en 19 .

Stroom 12 : $Q_{12} = Q_{11} - Q_{\text{CO}}(\text{van de geabsorbeerde } \text{CO}_2) = -2417,504 \text{ kJ/s.}$

Stroom 19 : $Q_{\text{MeOH}} = Q_{\text{MeOH}}(\text{van stroom 20}) + \text{warmte t.g.v. absorptie} = -4832,32 \text{ kJ/s.}$

$$Q_{\text{CO}} = Q_{\text{CO}}(\text{van stroom 20}) + (Q_{11} - Q_{12}) = -475,064 \text{ kJ/s.}$$

Totaal: $Q_{19} = -5307,384 \text{ kJ/s.}$

De totale uitgaande warmte is dan:

$Q_{12} + Q_{19} = -7724,888 \text{ kJ/s.}$

Desorber T₈ .

Hier wordt de geabsorbeerde kooldioxide gedesorbeerd.

De ingaande stroom is de uitgaande stroom 19 van de absorber T₇.

Verder is de ingaande stroom 20 van T₇ de uitgaande van T₈.

Dit houdt in dat de gedesorbeerde hoeveelheid gelijk is aan de geabsorbeerde. We krijgen dan:

$$M_{21+22} = M_{11} - M_{12} = 0,0454 \text{ kg/s.}$$

Voorwat betreft de warmteinhouden het volgende:

De benodigde desortiewarmte is gelijk aan de vrijkomende absorptiewarmte in T₇ . Deze wordt onttrokken aan de methanol.

Warmteinhoud van de uitgaande stromen 21+ 22 :

$$Q_{21+22} = Q_{11} - Q_{12} = -398,524 \text{ kJ/s.}$$

Compressor C₉.

Hier wordt stroom 12 gecomprimeerd van 20 naar 200 ata. De temperatuur van de uitgaande stroom 13 mag niet hoger worden dan 80 °C.

Massabalans: $M_{12} = M_{13} = M_{CO} + M_{CO_2} = 0,5977 + 0,0143 = \underline{0,6120 \text{ kg/s.}}$

Warmtebalans.

Warmteinhoud van de ingaande stroom 12: $T = -50 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 20 \text{ ata.}$
 $Q_{12} = \underline{-2417,504 \text{ kJ/s.}}$ (zie pag. 46)

Warmteinhoud van de uitgaande stroom 13: $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 200 \text{ ata.}$

Koolmonoxide : $Q_{CO} = H_{CO} * M_{CO} = -2224,042 \text{ kJ/s.}$; $H_{CO} = -3721,2 \text{ kJ/kg.}$

Kooldioxide : $Q_{CO_2} = H_{CO_2} * M_{CO_2} = -123,887 \text{ kJ/s.}$; $H_{CO_2} = -8663,4 \text{ kJ/kg.}$

Totaal : $Q_{13} = \underline{-2347,929 \text{ kJ/s.}}$

Compressor C₉ wordt uitgevoerd als een twee-traps-compressor met nakoeling. De hoeveelheid warmte die hierbij afgevoerd moet worden is 61,359 kJ/s.

Het effectieve compressievermogen wordt nu:

$P_{\text{eff}} = 61,359 - (Q_{12} - Q_{13}) = \underline{130,934 \text{ kW.}}$

Splitsing van stroom 13 in stroom 14 en stroom 15 .

$$\begin{aligned} M_{13} &= M_{14} + M_{15} = (M_{CO} + M_{CO_2})_{14} + (M_{CO} + M_{CO_2})_{15} \\ &= (0,4847 + 0,0117) + (0,1130 + 0,0026) = 0,6120 \text{ kg/s.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Q_{13} &= Q_{14} + Q_{15} = (Q_{CO} + Q_{CO_2})_{14} + (Q_{CO} + Q_{CO_2})_{15} \\ &= (-1803,467 - 101,102)_{14} + (-420,576 - 22,784)_{15} \\ &= -2347,929 \text{ kJ/s.} \end{aligned}$$

Koeler H₁₀.

Hier moet stroom 15 gekoeld worden van 80 naar 45 °C.

Massabalans: uitgaande stroom 16 : $M_{16} = M_{15} = \underline{0,1156 \text{ kg/s.}}$

Warmtebalans.

Warmteinhoud van de ingaande stroom 15: $T = 80 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 200 \text{ ata.}$

$$\underline{Q_{15} = -443,360 \text{ kJ/s.}}$$

Warmteinhoud van de uitgaande stroom 16: $T = 45 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 200 \text{ ata}$.

Koolmonoxide: $Q_{\text{CO}} = M_{\text{CO}} * H_{\text{CO}} = -424,874 \text{ kJ/s.}$; $H_{\text{CO}} = -3758,4 \text{ kJ/kg.}$

Kooldioxide : $Q_{\text{CO}_2} = M_{\text{CO}_2} * H_{\text{CO}_2} = -22,956 \text{ kJ/s.}$; $H_{\text{CO}_2} = -8690,4 \text{ kJ/kg.}$

Totaal : $Q_{16} = \underline{-447,830 \text{ kJ/s.}}$

De warmte die in koeler H_{10} moet worden afgevoerd wordt dan :

$$\underline{Q_{15} - Q_{16} = 4,470 \text{ kJ/s.}}$$

Warmtewisselaar H_{11} .

Hier wordt stroom 6 opgewarmd van 26 naar $80 \text{ }^{\circ}\text{C}$. bij 200 ata .

Massabalans: $M_6 = M_7 = 0,6605 \text{ kg/s.}$

Warmtebalans.

Warmteinhoud van de ingaande stroom 6 :

$$Q_6 = \underline{-4901,646 \text{ kJ/s.}} \quad (\text{zie pag.45})$$

Warmteinhoud van de uitgaande stroom 7: $T = 80 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $p = 200 \text{ ata}$.

Methanol: $Q_{\text{MeOH}} = Q_7 = H_{80} * M_{\text{MeOH}}$ $H_{80} = H^{\circ} + \int \frac{c_p}{c_p} dT = -7302,5 \text{ kJ/kg.}$
 $\frac{c_p}{c_p} = 2,86 \text{ kJ/kg.}^{\circ}\text{C.}$

Dus: $Q_7 = \underline{-4799,787 \text{ kJ/s.}}$

De hoeveelheid toevoeren warmte in warmtewisselaar H_{11} is:

$$\underline{Q_7 - Q_6 = 101,859 \text{ kJ/s.}}$$

Het reduceren van stroom 17.

Geen massaverandering: $M_{17} = M_{18} = M_{\text{CO}} + M_{\text{CO}_2} = 0,0483 + 0,0143 = \underline{0,0626 \text{ kg/s}}$

Warmtebalans.

Veronderstel isentroop smoren.

	CO	CO ₂
p_{voor} (ata)	169,5	30,5
T_{voor} ($^{\circ}\text{C}$)	80	80
p_{na} (ata)	16,95	3,05
T_{na} ($^{\circ}\text{C}$)	-96	-64

De gemiddelde temperatuur na smoren wordt nu:

$$T_{\text{gem.}} = \frac{M_{\text{CO}} \cdot \bar{c}_p \cdot T_{\text{CO}} + M_{\text{CO}_2} \cdot \bar{c}_p \cdot T_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}} \cdot \bar{c}_p + M_{\text{CO}_2} \cdot \bar{c}_p} = -84 \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Aangezien bij $-84 \text{ } ^\circ\text{C}$ en een partiaalspanning van 3,05 ata. kooldioxide vast is, moet er tijdens het smoren zoveel warmte worden toegevoegd zodanig dat kooldioxide net niet vast wordt. Dit houdt in dat de temperatuur na smoren niet lager mag zijn dan $-64 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Warmteinhoud van de ingaande stroom 17 : $T = 80 \text{ } ^\circ\text{C}$, $p = 200 \text{ ata}$.

Koolmonoxide: $Q_{\text{CO}} = M_{\text{CO}} \cdot H_{\text{CO}} = -179,519 \text{ kJ/s}$; $H_{\text{CO}} = -3718,9 \text{ kJ/kg}$.

Kooldioxide : $Q_{\text{CO}_2} = M_{\text{CO}_2} \cdot H_{\text{CO}_2} = -124,132 \text{ kJ/s}$; $H_{\text{CO}_2} = -8680,6 \text{ kJ/kg}$.

Totaal : $Q_{17} = \underline{-303,651 \text{ kJ/s}}$.

De tijdens het smoren toegevoerde warmte bedraagt:

$$\phi_{\text{sm}} = M_{\text{CO}} \cdot \bar{c}_p(\text{CO}) \cdot \Delta T = \underline{1,796 \text{ kJ/s}} \quad ; \quad \bar{c}_p(\text{CO}) = 1,16 \text{ kJ/kg} \cdot ^\circ\text{C}.$$

Warmteinhoud van de uitgaande stroom 18: $T = -64 \text{ } ^\circ\text{C}$, $p = 20 \text{ ata}$.

Op dezelfde manier te werk gaande als bij stroom 17 komen we tot:

$$Q_{18} = Q_{\text{CO}} + Q_{\text{CO}_2} = -186,842 - 126,382 = \underline{-313,224 \text{ kJ/s}}.$$

Het verschil $Q_{17} - Q_{18}$ plus ϕ_{sm} is gelijk aan de energiewinst tijdens smoren en bedraagt:

$$\underline{11,369 \text{ kJ/s}}.$$

Opmerking.

Stroom 18 voegt zich samen met stroom 9 tot stroom 10.

De temperatuur van stroom 10 wordt op dezelfde manier berekend als bovenaan deze pagina weergegeven. We komen dan op een temperatuur van $12,3 \text{ } ^\circ\text{C}$ voor stroom 10.

Reactor R₁₂ .

De ingaande stromen 7, 14 en 16 zijn wat betreft hun massa- en warmteinhoud reeds bekend, eveneens de uitgaande stroom 17.

Massabalans.

De ingaande stromen: stroom 7 : $M_7 = 0,6605 \text{ kg/s.}$
 stroom 14: $M_{14} = 0,4964 \text{ "}$
 stroom 16: $M_{16} = 0,1156 \text{ "}$

Totaal: $\underline{M_{in} = 1,2725 \text{ kg/s.}}$

De uitgaande stromen 17 en 23 worden bepaald door de verkregen conversie in de reactor. De conversie naar methanol is 95,53 mol.% , zie de reactorberekening. Dit geeft:

stroom 17 : $M_{17} = M_{CO} + M_{CO} = 0,0483 + 0,0143 = 0,0626 \text{ kg/s.}$

stroom 23 : $M_{23} = M_{MeOH} + M_{MeFo} + M_{Na\text{-methanolaat}}$
 $= 0,0294 + 1,1773 + 0,0032 = 1,2099 \text{ kg/s.}$

Totaal: $\underline{M_{uit} = 1,2725 \text{ kg/s.}}$

Warmtebalans.

Warmteinhoud van de ingaande stromen.

stroom 7 : $Q_7 = -4799,787 \text{ kJ/s .}$
 stroom 14: $Q_{14} = -1904,569 \text{ "}$
 stroom 16: $Q_{16} = -447,830 \text{ "}$
 totaal : $\underline{Q_{in} = -7152,186 \text{ "}}$

Warmteinhoud van de uitgaande stromen.

stroom 17 : $Q_{17} = -303,651 \text{ kJ/s.}$
 stroom 23 : $T = 45^\circ\text{C} , p = 200 \text{ ata .}$

methanol: $Q_{MeOH} = H_{45} * M_{MeOH} ; H_{45} = H^0 + \int \bar{c}_p dT = -7407,2 \text{ kJ/kg.}$
 $\bar{c}_p = 2,64 \text{ kJ/kg.}^\circ\text{C}$
 Dus: $Q_{MeOH} = -217,825 \text{ kJ/s.}$

methylformiaat: $Q_{MeFo} = H_{45} * M_{MeFo} ; H_{45} = H^0 + \int \bar{c}_p dT = -6286,2 \text{ kJ/kg.}$
 $\bar{c}_p = 2,09 \text{ kJ/kg.}^\circ\text{C.}$
 Dus: $Q_{MeFo} = -7360,818 \text{ kJ/s.}$

Dit geeft : $Q_{23} = -7578,643 \text{ kJ/s.}$

Totaal : $\underline{Q_{uit} = -7882,294 \text{ "}}$

De warmteproduktie in de reactor .

In het bovenste gedeelte van de reactor worden 15,59 mol.MeOH/s , omgezet. Met de reactiewarmte $\Delta H_r = -27,19$ kJ/mol geeft dit een warmteproduktie ϕ_r van: $\phi_r = 27,19 * 15,59 = \underline{423,892 \text{ kJ/s.}}$

Onder in de reactor worden 4,031 mol.MeOH/s, omgezet. Hier is dan de warmteproduktie: $\phi_r = 27,19 * 4,031 = \underline{109,576 \text{ kJ/s.}}$

De totale ϕ_r is dan: $\phi_{r_{tot.}} = \underline{533,468 \text{ kJ/s.}}$

Voor de door de koelmantels aftevoeren warmte krijgen we dan, ϕ_w :
 $\phi_w = Q_{uit} - Q_{in} + \phi_{r_{tot.}} = \underline{1263,576 \text{ kJ/s.}}$

Reactievat-koeler V₁₃ .

Hierin vindt de omzetting van de katalysator plaats m.b.v. water, tevens moet er zodanig gekoeld worden dat de uitgaande stroom 25 een verzadigde vloeistof is met een temperatuur van 32 °C en 1 ata. Tussen R₁₂ en V₁₃ is stroom 23 gesmoord van 200 naar 1 ata.

Massabalans.

Ingaande stromen 23 en 24: $M_{23} = 1,2099 \text{ kg/s.}$
 $M_{24} = M_{H_2O} = \underline{0,0011 \text{ kg/s.}}$

De katalysator wordt omgezet naar natriumformiaat.

Uitgaande stroom 25: $M_{25} = M_{MeOH} + M_{MeFo} + M_{NaFo}$
 $= 0,0332 + 1,1737 + 0,0041 = \underline{1,2110 \text{ kg/s.}}$

Warmtebalans.

Ingaande stroom 23 : $Q_{23} = \underline{-7578,643 \text{ kJ/s.}}$

Ingaande stroom 24 : $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $H_{H_2O} = H_{25} = 104,9 \text{ kJ/kg.}$
 $Q_{24} = M_{24} * H_{25} = \underline{0,113 \text{ kJ/s.}}$

Uitgaande stroom 25 : $T = 32 \text{ }^\circ\text{C}$, $p = 1 \text{ ata.}$

methanol: $Q_{MeOH} = M_{MeOH} * H_{32}$; $H_{32} = H^0 + \int \frac{c_p}{c_p} dT = -7442,05 \text{ kJ/kg.}$
 $\frac{c_p}{c_p} = 2,565 \text{ kJ/kg.}^\circ\text{C.}$
 $\underline{Q_{MeOH} = -247,7 \text{ kJ/s.}}$

methylformiaat: $19,561 \text{ mol/s}$; $H^{\circ} = -379,68 \text{ kJ/mol}$; $\overline{c_p} = 123,1 \text{ J/mol}^{\circ}\text{C}$

$$Q_{\text{MeFo}} = 19,561 (-379,68 + 0,1231 \cdot 7) = -7405 \text{ kJ/s.}$$

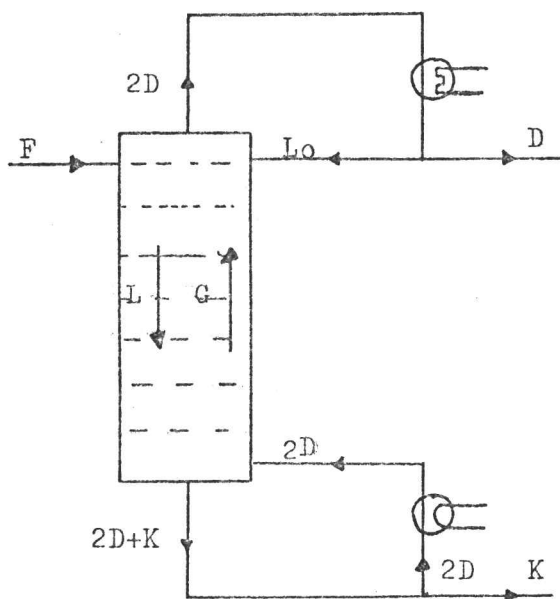
Totaal:

$$Q_{25} = \underline{-7652,7 \text{ kJ/s.}}$$

De af te voeren warmte ϕ_w door de inwendige koelspiraal in het reactievat wordt nu:

$$\phi_w = Q_{23} + Q_{24} - Q_{25} = \underline{74,17 \text{ kJ/s.}}$$

Destillatiekolom T₁₄



$$F = D + K ; R = 1 = L_0/D$$

$$q = 1$$

$$L_0 = D.$$

Constante molenstromen:

$$L = F + L_0 = F + D = 2D + K$$

$$G = 2D$$

Hiermee zijn de molenstromen in de destillatiekolom bekend.

De uitgaande stromen 29 en 31 hebben samen dezelfde massa als de ingaande stroom 25. Hoe deze stromen zijn samengesteld, is afhankelijk van de gestelde eindzuiverheid van het methylformiaat.

Met een eindzuiverheid van 99 gew.% krijgen we het volgende beeld:

$$M_{29} = M_{\text{MeOH}} + M_{\text{MeFo}} = 0,0127 + 1,1713 = \underline{1,1840 \text{ kg/s.}}$$

$$M_{31} = M_{\text{MeOH}} + M_{\text{MeFo}} + M_{\text{NaFo}} = 0,0205 + 0,0024 + 0,0041 = \underline{0,0270 \text{ kg/s.}}$$

$$\text{Controle: } M_{29} + M_{31} = \underline{1,2110 \text{ kg/s}} = M_{25}$$

Warmtebalans.

Ingaande stroom 25 : $Q_{25} = \underline{-7652,7 \text{ kJ/s.}}$

Uitgaande stromen.

Stroom 29: $T = 32 \text{ }^\circ\text{C.}$

methanol: $c_p = 2,56 \text{ kJ/kg.}^\circ\text{C}$; $H^\circ = -7460 \text{ kJ/kg.}$

$$Q_{\text{MeOH}} = M_{\text{MeOH}} * H_{32} = \underline{-94,9 \text{ kJ/s.}}$$

methylformiaat: $c_p = 0,1231 \text{ kJ/mol.}^\circ\text{C}$; $H^\circ = -379,68 \text{ kJ/mol.}$

$$Q_{\text{MeFo}} = \text{Mol}_{\text{MeFo}} * H_{32} = \underline{-7395 \text{ kJ/s.}}$$

Totaal: $Q_{29} = \underline{-7489,9 \text{ kJ/s.}}$

Stroom 31 : $T = \text{ }^\circ\text{C.}$

Op dezelfde manier te werk gaande als bij stroom 29 krijgen we:

$$Q_{\text{MeOH}} = -150,9 \text{ kJ/s.}$$

$$Q_{\text{MeFo}} = -12,96 \text{ kJ/s.}$$

Totaal: $Q_{31} = \underline{-163,86 \text{ kJ/s.}}$

In condensor H_{15} wordt stroom 26, bestaande uit verzadigde damp van $32 \text{ }^\circ\text{C}$, gecondenseerd tot stroom 27. De door H_{15} af te voeren is dan gelijk aan de vrijkomende condensatiewarmte.

Te condenseren: $39,84 \text{ mol.methylformiaat/s}$. De geringe hoeveelheid methanol wordt niet in rekening gebracht. De verdampingswarmte van methylformiaat is $\underline{6,749 \text{ kcal/mol.}}$

De hoeveelheid af te voeren warmte ϕ_{w_c} in de condensor wordt dan:

$$\phi_{w_c} = 39,84 * 6,749 * 4,186 = \underline{1125,53 \text{ kJ/s.}}$$

De aan kookketel H_{16} toe te voeren warmte ϕ_{w_k} wordt nu:

$$\phi_{w_k} = -Q_{25} + \phi_{w_c} + Q_{29} + Q_{31} = \underline{1124,47 \text{ kJ/s.}}$$

De circulatiestromen in de destillatiekolom.

Stroom 26 : $M_{26} = 2$ $M_{29} = M_{\text{MeOH}} + M_{\text{MeFo}} = 0,025 + 2,343 = \underline{2,368 \text{ kg/s.}}$

Stroom 27 : $M_{27} = M_{26} = \underline{2,368 \text{ kg/s.}}$; stroom 28: $M_{28} = M_{29} = 1,1840 \text{ kg/s.}$

Stroom 30: $2D + K = 39,84 + 0,74 = \underline{40,58 \text{ mol/s.}}$

Dit houdt in: $M_{\text{MeFo}} = 0,122 \text{ kg/s.}$; $M_{\text{NaFo}} = 0,0041 \text{ kg/s.}$

$$M_{\text{MeOH}} = 1,231 \text{ "}$$

; totaal: $M_{30} = \underline{1,3571 \text{ kg/s}}$

Stroom 32 : $2D = \underline{39,84 \text{ mol/s.}}$

Dit houdt in : $M_{\text{MeOH}} = 1,2110 \text{ kg/s.}$

$M_{\text{MeFo}} = 0,1191 \text{ "}$

Totaal : $\underline{M_{32} = 1,3301 \text{ "}}$; is tevens gelijk aan M_{33} .

Controle: $M_{30} = M_{31} + M_{32} = 0,0270 + 1,3301 = 1,3571 \text{ kg/s}$

De komende vijf pagina's bevatten een samenvatting van de massa- en warmtebalans van de verschillende stromen, en de componenten waaruit deze stromen bestaan; verder nog een blokjesschema, die de totale massa- en warmtebalans weergeeft, passende bij het flowschema.

IN VOORWAARTS

M	q	M	q
---	---	---	---

0,6613	-4911,159	①	-----
--------	-----------	---	-------

13,38	-----	-----	-----
-------	-------	-------	-------

0,6573	-4901,646	②	-----
--------	-----------	---	-------

0,0032	-----	④	-----
--------	-------	---	-------

0,6605	-4901,646	⑤	-----
--------	-----------	---	-------

0,6605	-4901,646	⑥	-----
--------	-----------	---	-------

101,859	-----	-----	-----
---------	-------	-------	-------

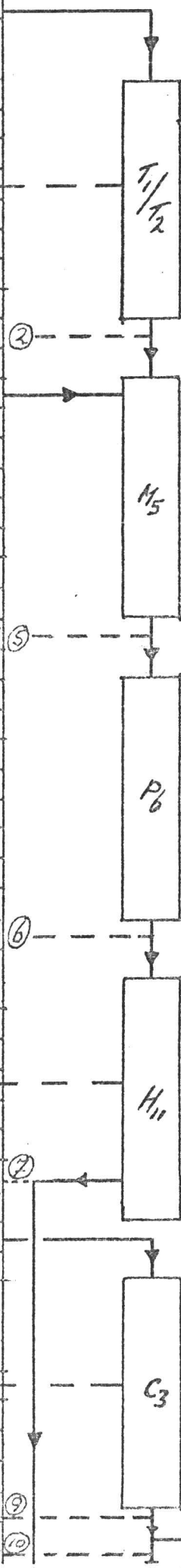
0,6605	-4799,787	⑦	-----
--------	-----------	---	-------

0,5948	-2450,777	⑧	-----
--------	-----------	---	-------

161,023	-----	-----	-----
---------	-------	-------	-------

0,5948	-2459,045	⑨	-----
--------	-----------	---	-------

0,6574	-2772,269	⑩	-----
--------	-----------	---	-------



RETOUR IN UIT

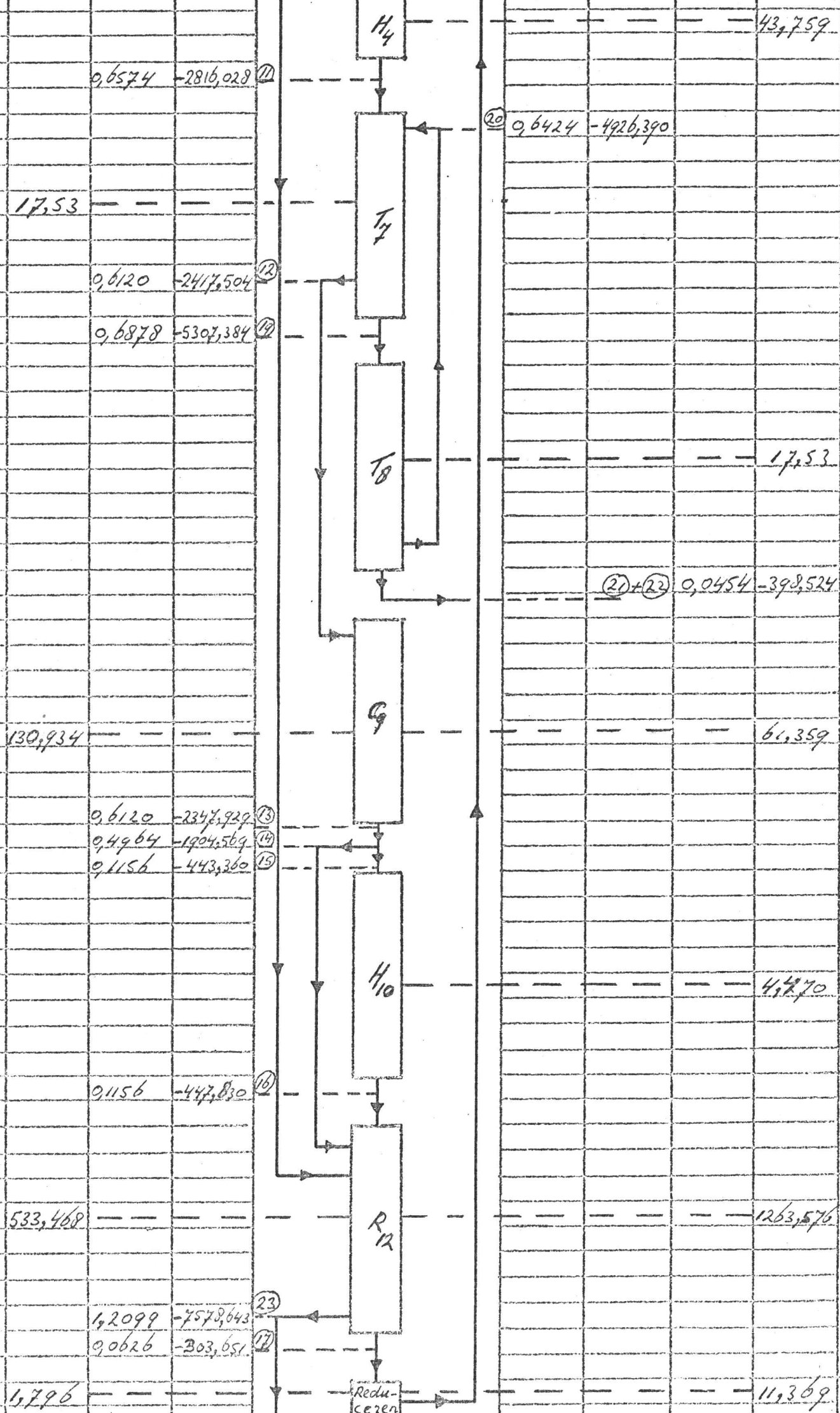
M	q	M	q
---	---	---	---

-----	-----	-----	3,435
-------	-------	-------	-------

-----	-----	③	0,0040 0,433
-------	-------	---	--------------

-----	-----	-----	169,291
-------	-------	-------	---------

-----	-----	⑬	0,0626 -313,224
-------	-------	---	-----------------



0,6574 -2816,028 ⑪

17,53

0,6120 -2417,504 ⑫

0,6878 -5307,384 ⑬

⑫ 0,6424 -4926,390

43,759

17,53

⑬+⑭ 0,0454 -398,524

130,934

0,6120 -2347,929 ⑮

0,4964 -1904,569 ⑯

0,1156 -443,360 ⑰

61,359

0,1156 -447,830 ⑱

4,770

533,468

1,2099 -7578,643 ⑳

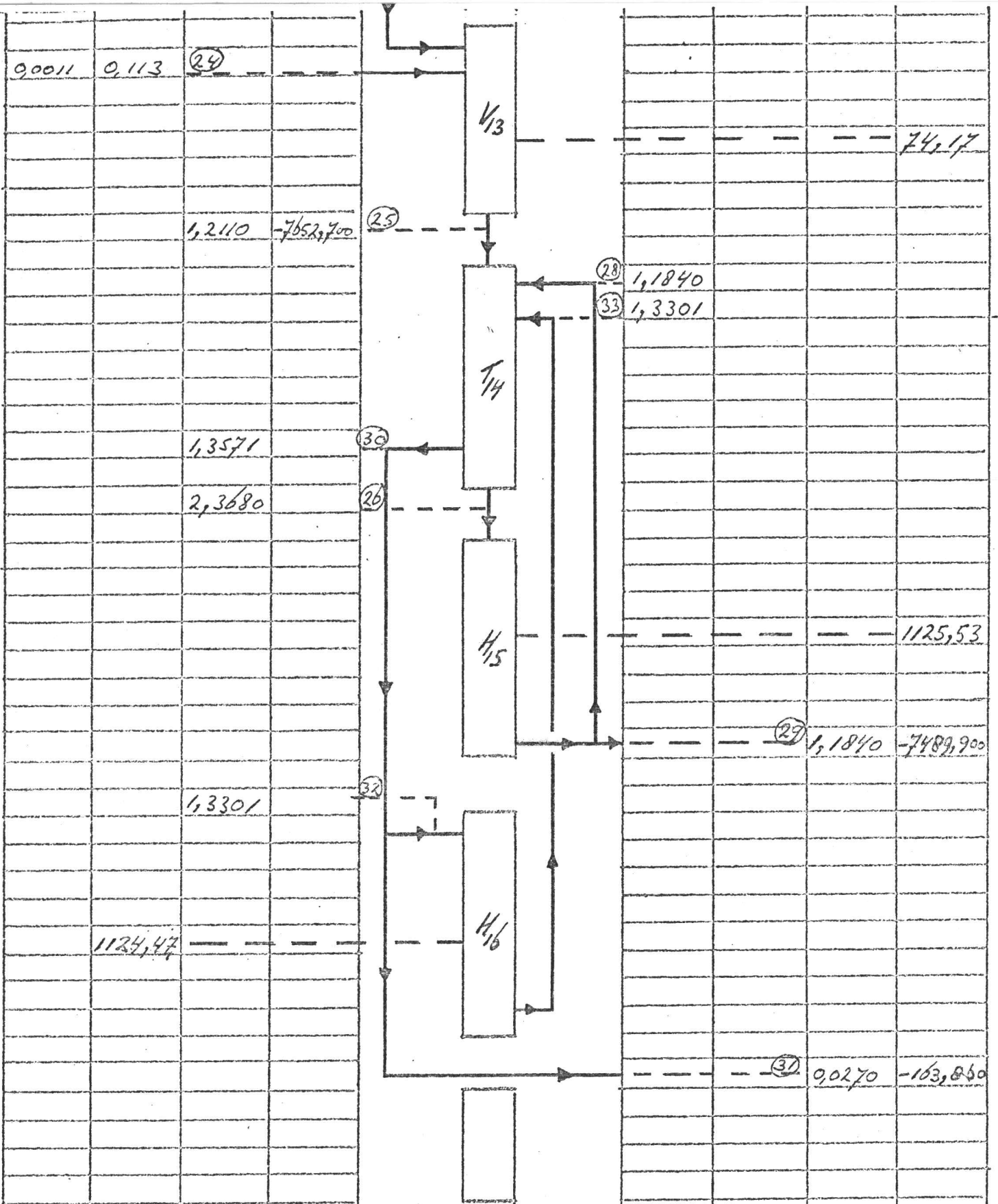
0,0626 -303,651 ㉑

1263,576

1,796

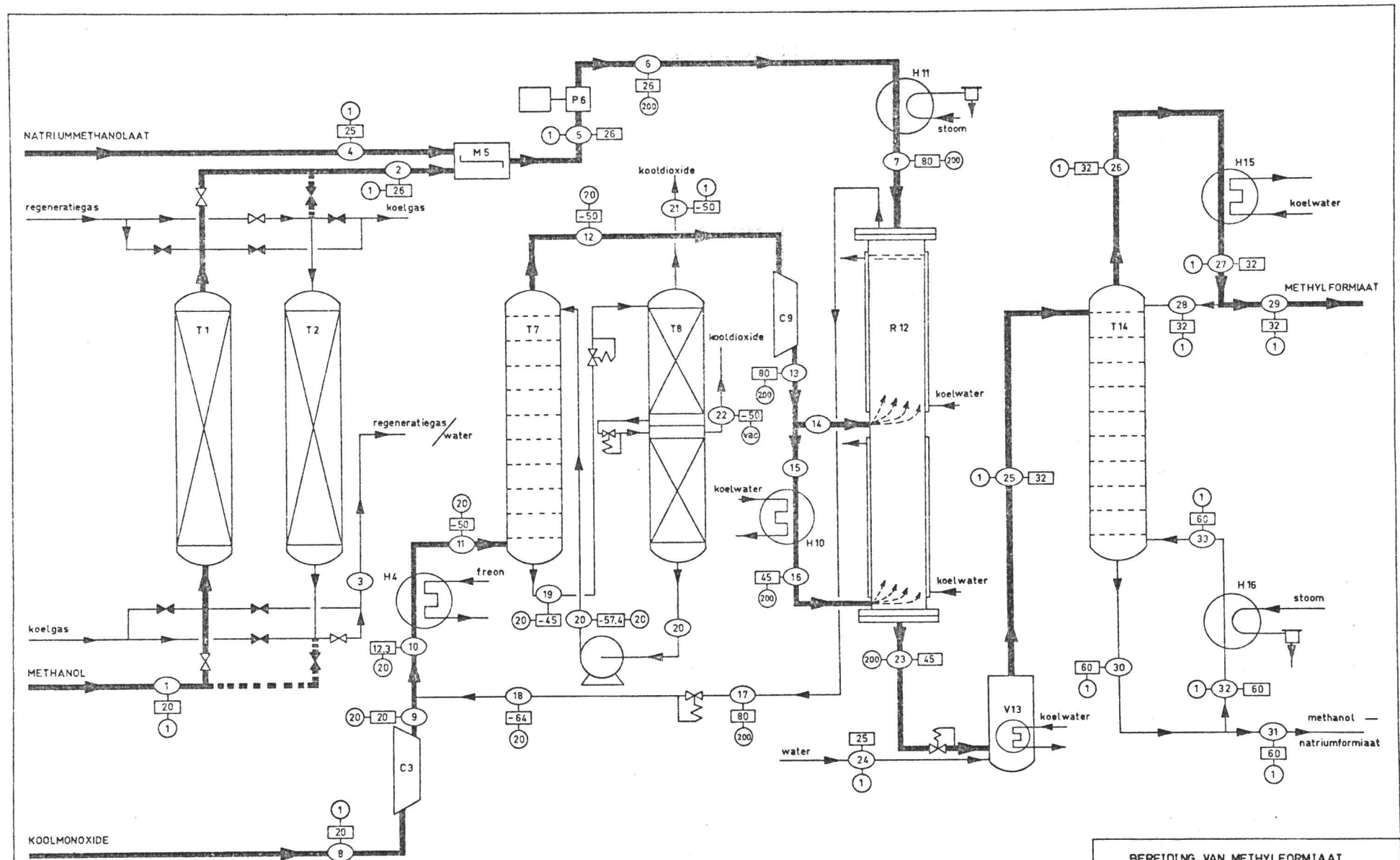
11,369

Redu-ceren



1,2604	-5277,362			1,2604	-5277,362
--------	-----------	--	--	--------	-----------

COMPONENTEN		VOORONTWERP	
MASSA in kg/sec			\dot{M}_s
WARMTE in kW			



T1	ADSORBER / DESORBER
T2	DESORBER / ADSORBER
C3	COMPRESSOR
H4	KOELER

M5	MENGER
P6	POMP
T7	ABSORBER
T8	DESORBER

C9	COMPRESSOR
H10	KOELER
H11	WARMTEWISSELAAR
R12	BELLENKOLOM-REACTOR

V13	REACTIEVAT-KOELER
T14	DESTILLATIEKOLOM
H15	CONDENSOR
H16	VERDAMPER

BEREIDING VAN METHYLFORMIAAT

J. W. DE JONG J. VERRA

MAART 1973

(S) STROOMNUMMER (P) IN ATA

(T) IN °C

Symbolenlijst.

Symbool	Omschrijving	Eenheid.
A	Oppervlak	m ²
a	constante	-
b	"	-
C	concentratie	mol/l.
c _p	soortelijke warmte	J/mol.°C
D	diameter	m.
d	beldiameter	m.
d _o	hole-diameter	m.
D	massastroom	mol/s.
E	activeringsenergie	J/mol.
F	massastroom	mol/s.
f _h	vinhoogte	m.
f _b	vinbreedte	m.
G	gasstroom	mol/s.
G	massastroom	kg/hr.m ² .
g	versnelling zwaartekracht	m/s ² .
H	enthalpie	kJ mol.
Ha	kengetal van Hatta	-
H _d	minimala schotelafstand	m.
h _{wr}	hoogte van de schotelrand	m.
h _f	foamhoogte	m.
K	massastroom	mol/s.
K	evenwichtsconstante	-
k	stofoverdrachtscoëfficiënt	
k	reactiesnelheidsconstante	
k _o	frequentie exponent	
L	vloeistofstroom	mol/s.
L	lengte	m.
L _w	lengte van de overlooprand van een schotel	m.
M	massastroom	kg/s.
n	aantal	-
Nu	kengetal van Nusselt	-
P	vermogen	kW.
P	totaaldruk	ata.
p	druk	ata.
Pr	kengetal van Prandtl	-
Q	warmtestroom	kJ/s.

Symbol	Omschrijving	Eenheid
R	gasconstante per mol.	-
R	reactiesnelheid	-
Re	kengetal van Reynolds	-
r	straal	m.
r_v	verdampings- of condensatiewarmte	kJ/mol.
T	temperatuur	°C.
t	wanddikte	m.
U	totale warmteoverdrachtscoëfficiënt	W/m ² .°C
u	superficiële snelheid	m/s.
U_{vn}	gassnelheid	m/s.
V	volumestroom	m ³ /s.
v	snelheid	m/s.
w_o	gassnelheid	m/s.
x	constante	-
x	molfractie in de vloeistoffase	-
y	" " " gasfase	-
z	hoogte	m.
z'	"	m.
z_r	rendement.	-

Indices

A	component A
a	actief
a	ab- of adsorptiewarmte
as	as
B	bulk
B	component B
c	critisch
c	condensatie
d	downcomer
eff	effectief
f	vin
f	vervuiling
g	gas
hydro	hydrodynamisch
i	in of algemeen

Indices	Omschrijving
k	kook
k	kolom
l	vloeistof
m	massa
m	gemiddeld
mech	mechanisch
mol	molen
o	standaard-druk
p	pijp
r	reactie
r	reactiewarmte
s	standaard-temperatuur
sm	smoren
st	staal
t	totaal
u	buiten
v	vrij, volume, vorming
vol	volumetrisch
w	warmte

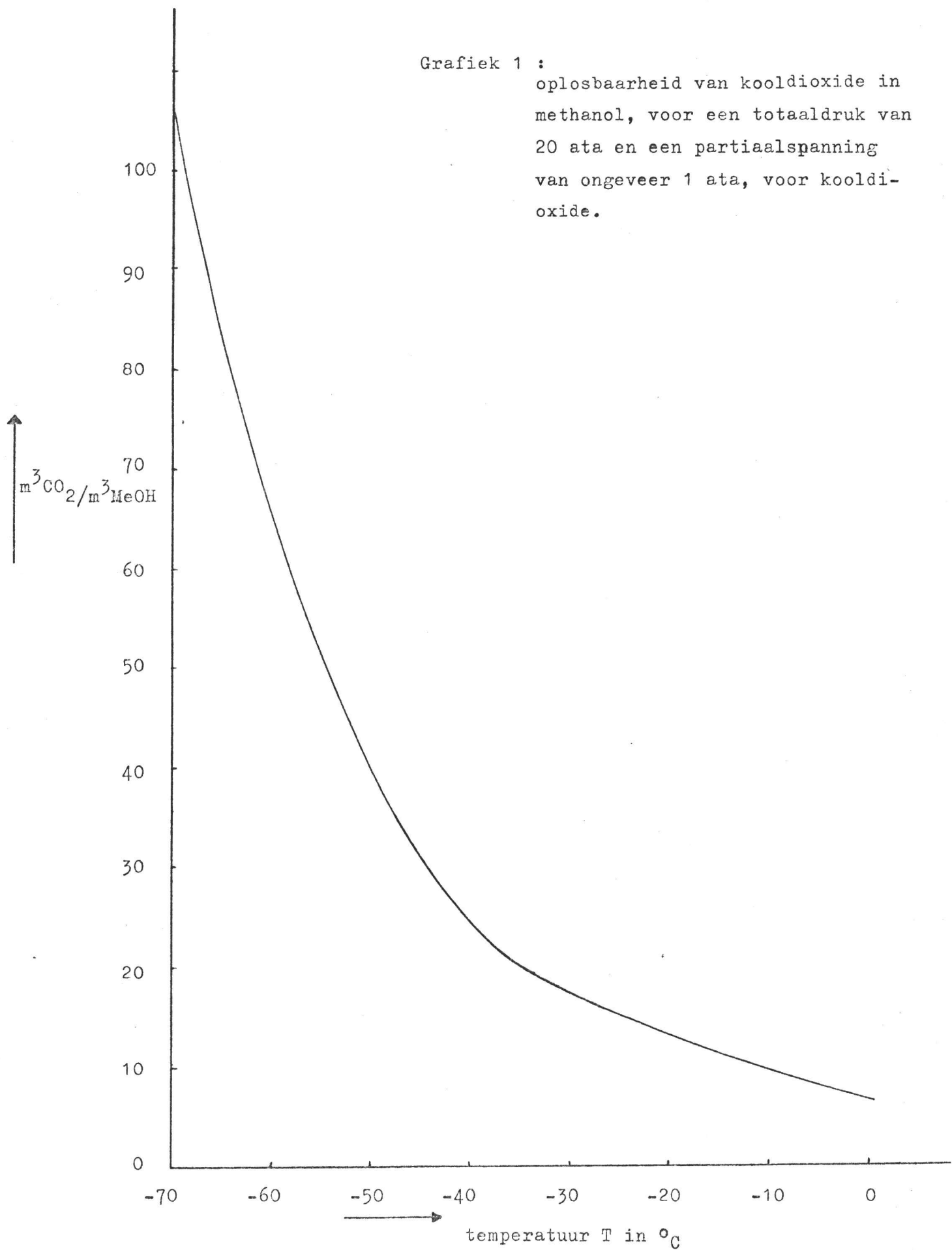
Symbool	Omschrijving	Eenheid
α_{AB}	relatieve vluchtigheid	-
α	warmteoverdrachtscoëfficiënt	$W/m^2 \cdot ^\circ C.$
D	diffusiecoëfficiënt	$m^2/s.$
E	porositeit	-
λ	warmtegeleidingscoëfficiënt	$W/m \cdot ^\circ C.$
ρ	dichtheid	$kg/m^3.$
μ	dynamische viscositeit	$kg/hr.m.$
η	rendement	-
σ	oppervlaktespanning	$dyn/cm.$
σ_a	toelaatbare spanning	bar.
θ	temperatuurverschil	graden
ϕ	stroom per seconde	
ψ	fractionele entrainment	

Literatuurlijst.

- 1) Uhlmann, Encyklopädie der technischen chemie, band 3, pag.89.
- 2) lit. 1 , Ergänzungsband, pag.136.
- 3) lit. 1 , band 12, pag.35.
- 4) lit. 3 , pag.420.
- 5) Kirk-othmer, Encyclopedia of chemical technology, 2^e druk, band 8, pag.313.
- 6) BASF., D.A.S.- patent , 1147214.
- 7) Handbook of chemistry and physics, 49^e druk, (1968-1969).
- 8) I.A. Riddick en W.B. Bunger, Techniques of chemistry, vol 2, pag. 145.
- 9) R.W. Gallant, Physical properties of hydrocarbons, Houston 1969, pag.61.
- 10) H.D. Baeler, H. Hartmann, H.C. Pohl en H. Schomäcker, Thermodynamische functionen idealer gase, Berlin 1968.
- 11) lit. 8 , pag.270.
- 12) Handbook of compressed gases, New York 1966, pag.62.
- 13) Chemical Abstracts, vol 38, band 2, pag.3898.
- 14) " " vol 52, pag.8703h.
- 15) O. Grubner, J. Pavel en R. Milčs, Molecularsiebe, Berlin 1968, pag.87.
- 16) K. Hersch, Molecular sieves, New York 1961, pag.88.
- 17) lit. 16 , pag.76.
- 18) lit. 15 , pag.88.
- 19) L. Vahl, Collegediktaat Koudetechniek A, Delft 1961, diagram 13.
- 20) F.C.A.A. van Berkel, Chemische werktuigen deel 2, Delft 1965, pag.133.
- 21) W.J. Beek, Fysische transportverschijnselen I, Delft 1968, pag.85.
- 22) J.H. Perry, Chemical engineers' handbook, 4^e druk, New York 1963, 10 , pag.14.
- 23) lit. 21 , pag. 110
- 24) A.L. Kohl, F.C. Riesenfeld, Gas Purification, New York 1960, pag. 514.

- 25) V.M. Rahm, Absorption of gases, Jerusalem 1968, pag.37.
- 26) F. Din, Thermodynamic functions of gases, London 1956, vol 1 pag.123.
- 27) lit. 22 , 14, pag.38.
- 28) lit. 25 , pag.496-498.
- 29) lit. 20 , pag.82.
- 30) T. Hobler, Mass transfer and absorbers, Oxford 1966, pag.396.
- 31) H. Stephen, T. Stephen, Solubilities of inorganic and organic compounds, vol 1, Oxford 1963, pag.1052.
- 32) lit. 20 , deel 1, pag.61.
- 33) lit. 32 , pag.22.
- 34) J.A. de Leeuw den Bouter en L.H. de Nie, Fysisch-technische-scheidingsmethoden, Delft 1967, pag.121-126.
- 35) lit. 34 , pag.34.
- 36) International critical tables , vol 3, pag.216-217.
- 37) M. van Winkle, Destillation, pag.584.
- 38) International critical tables, 1928, deel 4, pag.448.
- 39) J. Timmermans, Physico-chemical constants of pure organic compounds, Amsterdam 1956, pag.406.
- 40) lit. 39 , pag.303.
- 41) lit. 21 , pag. 83
- 42) lit. 20 , pag.81.
- 43) L.N. Canjar, F.S. Manning, Thermodynamic properties and reduced correlations for gases, pag.126-141.

Grafiek 1 :
oplosbaarheid van kooldioxide in
methanol, voor een totaal druk van
20 ata en een partiaalspanning
van ongeveer 1 ata, voor kooldi-
oxide.

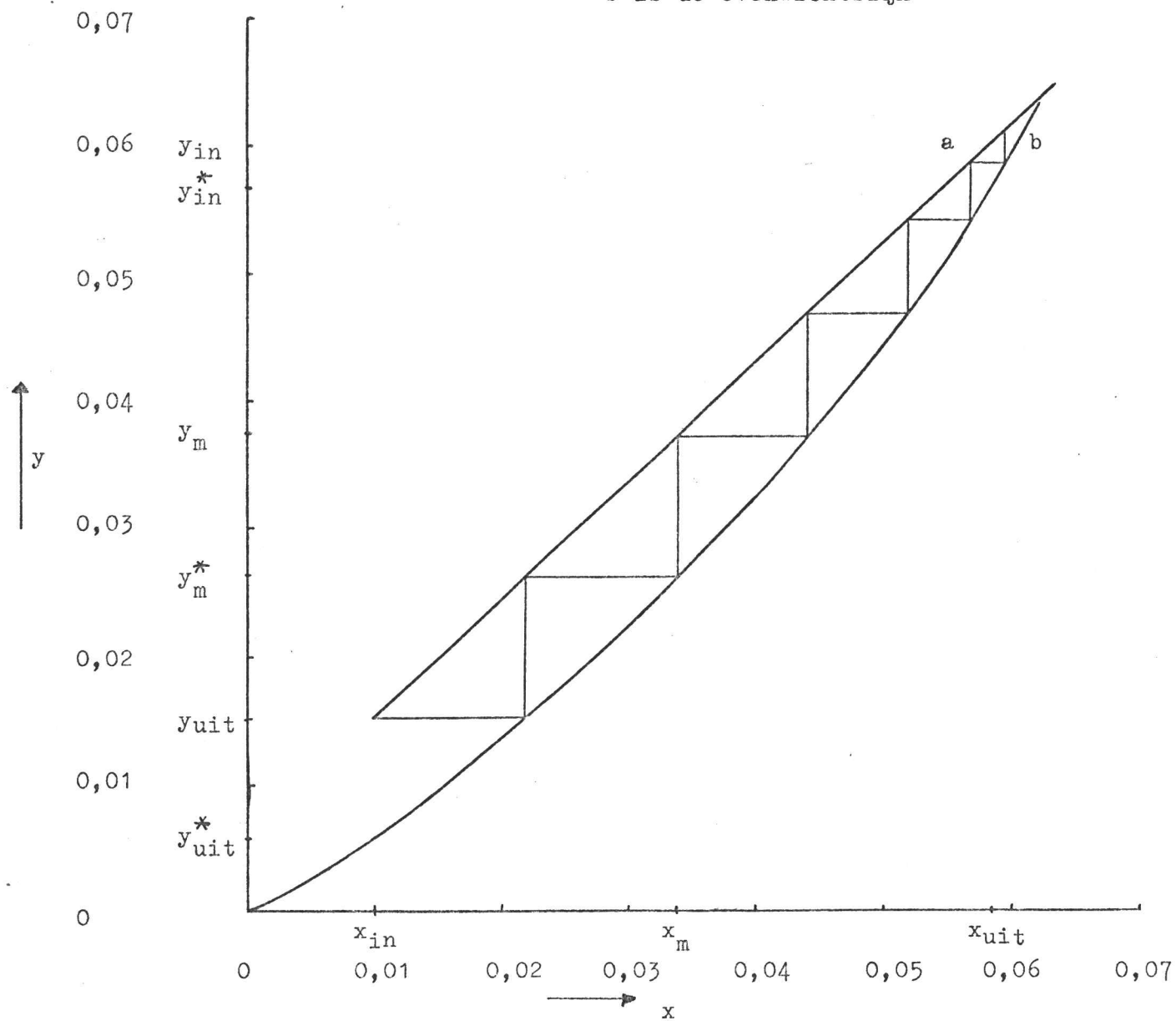


Grafiek 2 :

x-y-diagram van de absorptie van
kooldioxide met methanol.

a is de werklijn

b is de evenwichtslijn



Grafiek 3 :
x-y-diagram van de scheiding tussen
methylformiaat en methanol.

