

Nr. 2415

## Laboratorium voor Chemische Technologie

Verslag behorende  
bij het fabrieksvoorontwerp  
van

F.A. LEMMERT en E.N. JAEGER

onderwerp:

CS<sub>2</sub> - PRODUKTIE

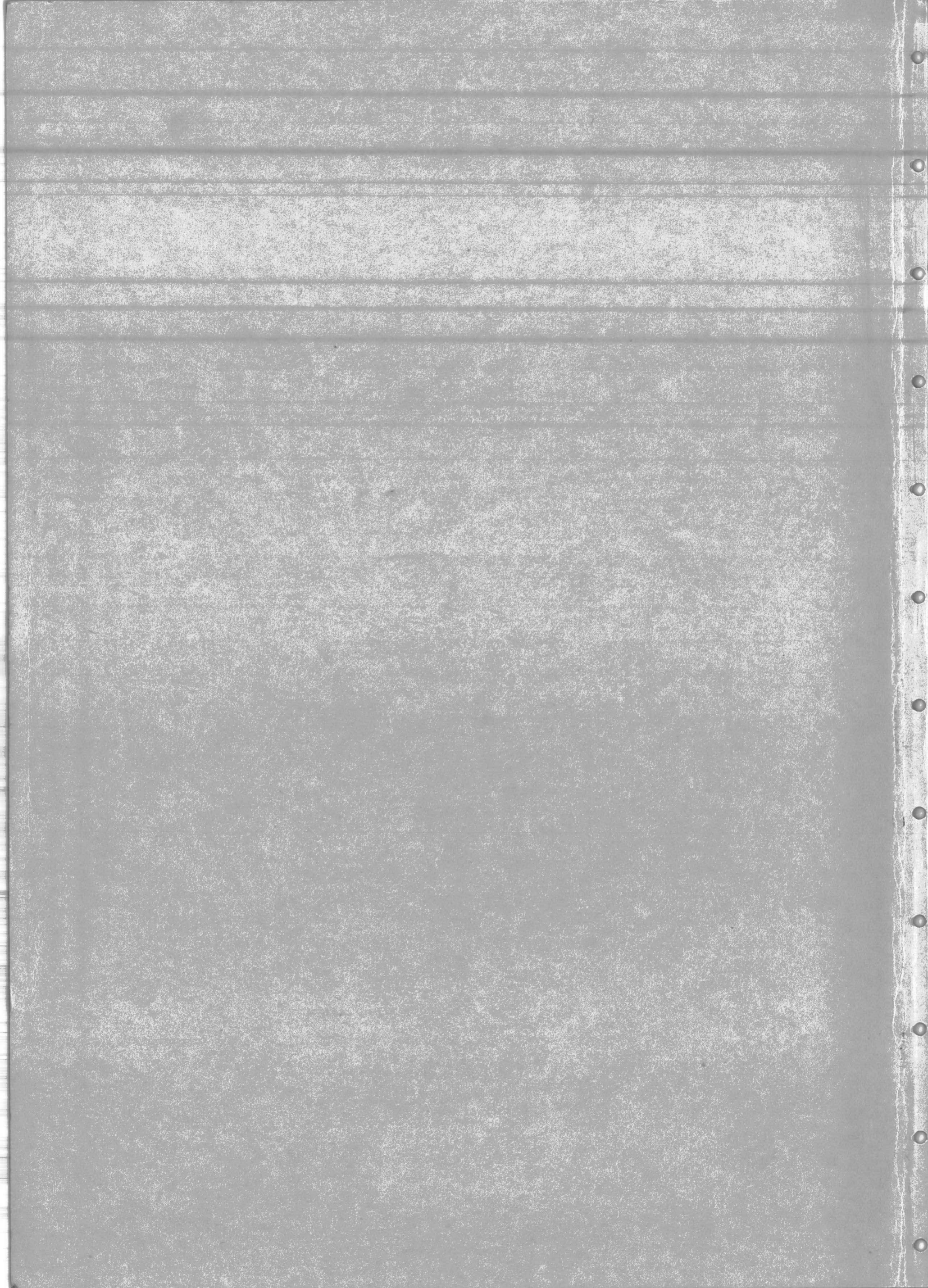
adres:

ROLAND HOLSTLAAN 65  
ROLAND HOLSTLAAN 73  
DELFT

opdrachtdatum: ZOMER '75

verslagdatum: NOV. '76







CS<sub>2</sub> - BEREIDING UIT  
METHAAN EN ZWAVEL

F.A. Lemmert  
E.N. Jaeger

Delft, November 1976



## INHOUDSOPGAVE

	blz.
I Samenvatting technologische uitvoering van het proces	2
II Konklusies	4
III Inleiding	5
IV Uitgangspunten van het ontwerp (externe gegevens)	7
V Uitgangspunten van het ontwerp (inherente gegevens)	9
VI Beschrijving van het proces	10
VII Proceskondities	12
VIII Motivering van keuze van de apparatuur en berekeningen	15
IX Massa- en warmte-balans	25
X Overzicht specificatie apparatuur	31
XI Kosten	36
XII Lijst van gebruikte symbolen	42
XIII Literatuuroverzicht	45
XIV Bijlagen	
Processchema	49
A. Relevante chemische reacties en reactieberekening	50
B. Berekening van de absorptiekolom	63
C. Berekening van de smelttank voor zwavel	67
D. Massa- en warmte-balans	72
XV Figuren	75



## I. SAMENVATTING TECHNOLOGISCHE UITVOERING VAN HET PROCES.

De fabriek is ontworpen voor de produktie van 25000 ton koolstofdissulfide per jaar.

Als grondstoffen zijn gebruikt:

- aardgas, door selektieve absorptie gezuiverd (tot  $C_2 < 2\%$ ,  $C_3^+ < 1\%$ ).
- zwavel, wordt na smelten en verdampen met het  $CH_4$  gemengd, waarna het mengsel in een oververhitter tot circa  $700^\circ C$  verhit wordt.

De belangrijkste reaktie die in de reaktor plaatsvindt is de (heterogeen gekatalyseerde) gasfase-reaktie:



De konversie bedraagt minstens 90 % (betrokken op methaan). Mede doordat de voeding 10 % overmaat zwavel bevat is de invloed van neven- en volgreakties dermate gering dat deze in de berekening buiten beschouwing kunnen worden gelaten. De produktie vindt plaats in kontinu proces, waarbij de gepakte reaktor adiabatisch bedreven wordt.

Als katalysator dient vanadiumpentoxide op  $\gamma$ -alumina drager.

Uit het gasmengsel dat de reaktor met een temperatuur van circa  $620^\circ C$  verlaat wordt allereerst de niet omgezette zwavel door condensatie verwijderd. Daarbij en daarna vindt terugwinnen van warmte plaats onder produktie van stoom in twee waste heat boilers.

Verdere zuivering vindt plaats in een absorber/stripper combinatie, waarna het  $CS_2$ -rijke produktiegas in tweetraps destillatie tot  $99.9^+$  % gezuiverd wordt. De rest van de reaktor-effluent, die voornamelijk uit  $H_2S$  en  $CH_4$  bestaat, wordt naar een Claus-unit gevoerd, waar de zwavel uit  $H_2S$  teruggewonnen wordt.

### Knelpunten.

Knelpunten bij dit ontwerp zijn in de eerste plaats de problemen die samenhangen met de korrosieve werking van de verschillende componenten, vooral bij de hoge temperaturen die hier in het geding zijn. Met name bij het ontwerp van het fornuis moet hiermee terdege rekening gehouden worden.

Een probleem is ook het ontbreken van zowel kwalitatieve als kwantitatieve informatie over eventuele neven- en volgreakties. Hierdoor was het niet goed mogelijk de opwerksektie in de berekeningen mee te nemen.

In het proces zijn een aantal zeer giftige stoffen betrokken, namelijk  $H_2S$ ,  $CS_2$ ,  $SO_2$ , en zwaveldamp. Het spreekt vanzelf dat aan dit gegeven speciale aandacht moet worden gegeven bij het ontwerp van de fabriek.



Kosten.

De geschatte investering bedraagt voor de CS<sub>2</sub>-fabriek, inclusief de Claus-plant, twintig miljoen gulden.

De verwachte produktiekosten liggen rond Nf 700.- per ton CS<sub>2</sub>.

Een schatting van de rentabiliteit moest achterwege blijven aangezien er bij het voltooien van dit verslag geen recente informatie beschikbaar was over de marktprijs van CS<sub>2</sub>.

f. 58/11/2

Σ C N 5/11

## II. KONKLUSIES.

Uit het voorontwerp blijkt dat koolstofdissulfide - met vanadiumpentoxide als katalysator - uit methaan en zwavel geproduceerd kan worden, waarbij de geschatte produktiekosten  $f$  700.- per ton  $CS_2$  bedragen.

De druk in de reaktor bedraagt hier 3 atmosfeer, de temperatuur van de reaktorvoeding  $700^\circ C$ . Gezien het berekende temperatuurprofiel in de reaktor (weergegeven in figuur 3<sup>b</sup>) verdient het wellicht aanbeveling:

- andere kombinaties van druk en inlaattemperatuur te onderzoeken.
- een (ook economische) evaluatie te maken van procesuitvoeringen waarbij de reaktor in meerdere trappen gesplitst is en het reaktiemengsel tussen de trappen opgewarmd wordt.



### III. INLEIDING (lit. 4,6,11,12,17,18<sup>a+b</sup>,20)

#### III.1. Produkteigenschappen.

Koolstofdissulfide (zwavelkoolstof) is een kleurloze, zeer vluchtige en uiterst brandbare vloeistof, waarvan het kookpunt  $46^{\circ}\text{C}$  is. Zuiver  $\text{CS}_2$  heeft een neutrale, bijna aangenaam te noemen geur; dat  $\text{CS}_2$  over het algemeen - letterlijk - in een kwade reuk staat, is te wijten aan de aanwezigheid van kleine hoeveelheden organische zwavelverbindingen.

Met lucht vormt  $\text{CS}_2$  een explosief mengsel en wel in het gebied van 1.25 tot 50 vol.%  $\text{CS}_2$ . In de literatuur (17) geeft men voor het minimum explosieve mengsel in lucht: één deel  $\text{CS}_2$  in 50 delen lucht (vol.), dit komt overeen met 63 mg.  $\text{CS}_2$  per liter lucht.

Het flash punt van zwavelkoolstofdamp ligt bij  $-20^{\circ}\text{C}$ . Tussen  $125-135^{\circ}\text{C}$  ontbrandt de damp spontaan, zodat contact met een hete stoompijp al voor een ontsteking kan zorgen.

Aangezien  $\text{CS}_2$  slecht oplost in, en soortelijk zwaarder is dan water, vindt vervoer en opslag vaak plaats onder een laag water om verdamping van  $\text{CS}_2$  zoveel mogelijk te beperken.

Zwavelkoolstof heeft verder ook toxische eigenschappen. Zowel bij inademen en inslikken als bij contact via de huid treden vergiftigingsverschijnselen op die naar wordt aangenomen het resultaat zijn van aan het zenuwstelsel aangerichte schade.

Als maximaal "toelaatbare" concentratie geldt 20 ppm (vol.), dit is 60 mg.  $\text{CS}_2$  per  $\text{M}^3$  lucht!, gedurende maximaal 8 uren per etmaal. Daarbij moet echter het gevaar van chronische vergiftiging niet uit het oog worden verloren.

#### III.2. Toepassingen.

Het voornaamste toepassingsgebied voor  $\text{CS}_2$  is de produktie van viscose-rayon en cellofaan. Daarnaast dient het ook als grondstof voor de bereiding van tetra ( $\text{CCl}_4$ ). Als andere toepassingen kunnen nog genoemd worden de koude vulcanisatie van rubber, de bereiding van verschillende insecticiden en fungiciden en vooral het gebruik als oplosmiddel voor vele organische verbindingen. Zie verder de literatuurverwijzingen (6,20).

### III.3. Produktiewijze & Produktiecijfers.

De traditionele bereidingswijze, uitgaande van houtskool en zwavel (in het retortproces of volgens de elektrothermische methode) wordt steeds meer verdrongen door de katalytische reactie van methaan (of aardgas) met zwaveldamp.

Routes uitgaande van andere koolstofbronnen zijn en worden wel onderzocht, maar hebben het stadium van toepassing op kommerciële schaal veelal nog niet bereikt. Voor een vergelijkende kostenanalyse van de verschillende processen wordt naar de literatuur verwezen (12).

De wereldproductie van  $CS_2$  ligt boven de  $1.815 * 10^6$  metrieke ton per jaar (1970), waarvan circa 20% in de Verenigde Staten van Amerika (11).

In 1965 bracht een kilogram  $CS_2$  in de Verenigde Staten \$ 0.09 - 0.15 op. Meer recente gegevens over de prijs van  $CS_2$  op de wereldmarkt zijn niet bekend. Tot slot zijn nog in onderstaande tabel de produktiecijfers van  $CS_2$  in de Verenigde Staten en West-Europa gegeven ( $18^{a+b}$ , 20).

Tabel III.1.: Produktiecijfers van  $CS_2$  (\* 1000 metrieke ton)

Jaar	VS	Frankrijk	W-Duitsland	O-Duitsland	Italië	Japan	Spanje
1953	227	29	55	36	35	81	10
1958	250	37	58	46	38	97	20
1962	300	58	73	46	61	118	20
1964	303	66	97	50	70	140	20
1965	343	-	-	-	-	-	-
1973	353	-	-	-	-	-	-
1974	355	-	-	-	-	-	-
1975	217	-	-	-	-	-	-

Sinds 1970 is de groei van de  $CS_2$  produktie steeds kleiner geworden en in 1975 is er zelfs een negatieve groei te bespeuren. Dit hangt voornamelijk samen met het feit dat voor de rayonvezels andere vervangende kunstvezels, op basis van aardolieprodukten, worden toegepast. In 1965 werd nog  $4.91 * 10^5$  m.ton rayon geproduceerd; in 1975 bedroeg de produktie slechts  $1.98 * 10^5$  m.ton. Dezelfde situatie geldt ook voor de produktie van tetra. Tengevolge van de huidige recessie daalde de produktie van  $CCl_4$  van 528 duizend metrieke ton in 1974 tot 412 duizend metrieke ton in 1975. De laatste cijfers gelden alleen voor de Verenigde Staten van Amerika ( $18^a, 18^b$ ).



#### IV. UITGANGSPUNTEN VAN HET ONTWERP (externe gegevens).

##### IV.1. Kapaciteit.

Jaarproductie: 25000 ton =  $25 * 10^6$  kg. CS<sub>2</sub>/jaar.

Bij 300 produktiedagen per jaar komt dit overeen met een dagproductie van  $83.3 * 10^3$  kg. CS<sub>2</sub>.

##### IV.2. Grond- en hulpstoffen.

###### a. Aardgas (eventueel gezuiverd tot de volgende specificaties):

Samenstelling: CH<sub>4</sub> : > 98 %.  
 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> : < 2 %.  
 C<sub>3</sub><sup>+</sup> : < 1 %.

Druk : circa 1 atm.

Temperatuur : 20 °C.

###### b. Zwavel.

ex Frasch, zuiverheid > 99 %.

###### c. Katalysator.

Samenstelling : 10 gew.% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> op γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Deeltjesgrootte :  $3 * 10^{-3}$  m.

Be<sup>8</sup> Porositeit : 0.70

Dichtheid : 3665 kg/m<sup>3</sup>. ("bulk"-dichtheid ca. 1100 kg/m<sup>3</sup>).

###### d. Brandstof.

Aardgas (ongezuiverd).

###### e. Absorptievloeistof.

Samenstelling: kerosine (mol. gew.  $\approx$  180).

Druk : 1 atm.

Temperatuur : 25 °C.

#### IV.3. Specificatie van het eindprodukt.

Zuiverheid	: circa 99.9 % CS <sub>2</sub> .
Kookpunt	: <u>+</u> 46 °C.
Druk	: 1 atm.
Temperatuur	: 25 °C.

Opm: Samenstelling van Nederlands aardgas (lit. 31).

CH <sub>4</sub>	: 81.0 vol.%
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	: 2.5 vol.%
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	: 1.1 vol.%
H <sub>2</sub> S	: 0.4 ppm.
CO <sub>2</sub> + N <sub>2</sub>	: 15.4 vol.%

Zuivering van het aardgas kan op twee manieren geschieden:

- a. absorptie
- b. destillatie

Het "Slochteren"-gas van Nederland is voldoende zuiver, zodat volstaan kan worden met een eenvoudige zuivering, die neerkomt op droging en condensatie van gasbenzine.

V. UITGANGSPUNTEN VAN HET ONTWERP (inherente gegevens).

Tabel V.1. geeft een opsomming van de voor het ontwerp van belang zijnde fysische eigenschappen en andere gegevens.

De figuren 5 t/m 12 geven nog informatie over zwavel en waterstofsulfide in een iets andere vorm (zie bijlagen).

Tabel V.1.: Relevante inherente gegevens \*.

	S	CH <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> S	CS <sub>2</sub>
Molgewicht (kg/kmol)	32.064	16.043	34.080	76.139
Smeltpunt (°C)	113 - 120	-182.48	-82.9	-111.53
Kookpunt (°C)	444.6	-161.49	-59.6	46.25
Dampdruk bij 20 °C (Torr)	-	-	-	280
Dichtheid damp (t.o.v. lucht)	-	0.55	1.19	2.64
Dichtheid vloeistof (t.o.v. water)	1.8 - 2.06	-	-	1.26
Vlampunt (°C)	168	brandbaar gas	brandbaar gas	-20
Explosiegrenzen (vol.% in lucht)	-	5 - 15	4.3 - 45.5	1 - 60
Ontbrandingstemp.(°C)	260(smelt) 235(stof)	595	270	102
Toxiciteit (MAC, ppm)	-	-	10	20
Korrosie	vloeistof en damp korro- sief; vooral bij hoge temp.			korrosief
Diversen	-in gasfase evenwicht: S <sub>2</sub> /S <sub>6</sub> /S <sub>8</sub>  -vloeistof heeft bij 140°C. mini- male visco- siteit.			reeds bij normale temp. ontbrandings- gevaar.

\* Gegevens voor deze tabel werden ontleend aan literatuur (6,17,19,30).



## VI. BESCHRIJVING VAN HET PROCES.

Grondstoffen voor de produktie van  $\text{CS}_2$  zijn hier zwavel en methaan.

Elders in dit verslag (VII.4.) worden de strikte eisen genoemd die aan de zuiverheid van de grondstoffen gesteld moeten worden.

Methaan wordt aangevoerd in de vorm van aardgas en afhankelijk van de kwaliteit van dit aardgas kan een zuiveringsstap noodzakelijk zijn. In het processchema is dit aangegeven door een "black box", aangeduid als "methaan extraktie unit".

De te gebruiken zwavel is doorgaans dermate zuiver ( $> 99\%$ ), dat een voorbewerking hier achterwege kan blijven.

De reaktorvoeding bevat een overmaat aan zwavel; niet omgezette zwavel wordt door condensatie teruggewonnen en gerecirculeerd.

Bij de reactie worden verder aanzienlijke hoeveelheden  $\text{H}_2\text{S}$  gevormd (ongeveer 0.9 ton  $\text{H}_2\text{S}$  per ton  $\text{CS}_2$ ); in een Claus-unit (in het processchema ook als black box aangeduid) wordt uit het  $\text{H}_2\text{S}$  zwavel teruggewonnen en eveneens opnieuw gebruikt.

In het smeltvat, V5, komen dus drie zwavelstromen binnen, te weten:

stroom no. 3: zwavel in vaste vorm.

stroom no. 9: retour-zwavel (vloeibaar,  $140^\circ\text{C}$ ).

stroom no.18: vloeibare zwavel ( $140^\circ\text{C}$ ), afkomstig van de Claus-unit.

De smelttank dient tevens als buffervat.

Vanuit V5 wordt de vloeibare zwavel gepompt (door voedingpomp P1) naar de verdampingssektie van het fornuis, F2<sup>a</sup>.

Gezien het uitzonderlijke viscositeitsgedrag van vloeibare zwavel (zie ook VIII.2.) moet voorkomen worden dat de temperatuur, zowel in de pers- als zuigleiding van P1, veel afwijkt van  $140$  à  $150^\circ\text{C}$ . Daarom moeten deze leidingen verwarmd worden, en bovendien zodanig ontworpen zijn dat hun lengte minimaal is.

Nadat de zwavel verdampt en circa  $15^\circ$  oververhit is, wordt het methaan, dat intussen in H4 voorverwarmd is, erbij gemengd. In F2<sup>b</sup> wordt het zwavel-methaan mengsel oververhit tot  $700^\circ\text{C}$ .

Het gasmengsel wordt vervolgens gevoerd naar de adiabatisch werkende gepakte reaktor, R6; hier vindt de (door  $\text{V}_2\text{O}_5$  op  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  gekatalyseerde) reactie van methaan en zwavel tot  $\text{CS}_2$  en  $\text{H}_2\text{S}$  plaats.

Bij een conversie van  $90\%$  (berekend op  $\text{CH}_4$ ) verlaat het reaktiemengsel de reaktor, met een temperatuur van circa  $620^\circ\text{C}$ .

Het gasmengsel dat de reaktor verlaat heeft nog een vrij aanzienlijke warmte-inhoud. De twee volgende stappen hebben daarom, onder andere, ten doel deze warmte zo veel mogelijk terug te winnen.

Allereerst wordt het gasmengsel in H7 gekoeld tot  $300^{\circ}\text{C}$ , waarbij hoge druk stoom van 40 bar en  $300^{\circ}\text{C}$  geproduceerd wordt. Tevens vindt in H7 condensatie van de niet-omgezette zwavel plaats.

In het scheidingsvat, V8, wordt het grootste deel van de gekondenseerde zwavel gescheiden van het gasmengsel, dat daarna naar een tweede waste heat boiler, H11, gaat. In H11 wordt de rest van de niet omgezette zwavel uit het gasmengsel verwijderd; het gas wordt verder gekoeld tot circa  $135^{\circ}\text{C}$ , waarbij lage-druk stoom van 3 bar en  $150^{\circ}\text{C}$  wordt geproduceerd.

Het gasmengsel dat H11 verlaat wordt (in warmtewisselaar H10) gebruikt om het ketelvoedingwater naar H7 op te warmen.

Het water dat H11 binnenkomt wordt overigens in warmtewisselaar H9 voorverwarmd met behulp van vloeibare zwavel, afkomstig uit het scheidingsvat V8, op retour naar V5. In verband met de hoge viscositeit van zwavel bij  $300^{\circ}\text{C}$  moet speciale aandacht worden besteed aan de konstruktie van warmtewisselaar H9 !

Het aldus tot circa  $25^{\circ}\text{C}$  afgekoelde gasmengsel gaat vervolgens naar de opwerksektie.

Allereerst wordt  $\text{CS}_2$  (in absorptiekolom T13) gescheiden van de meer vluchtige componenten, te weten  $\text{H}_2\text{S}$  en  $\text{CS}_2$  die naar de Claus-unit gaan voor het terugwinnen van de zwavel.

Het  $\text{CS}_2$ -rijke gas dat door strippen (in kolom T21) wordt gescheiden van het absorptiemiddel (kerosine), wordt gevoerd naar de destillatietrein, waar in een tweetraps-destillatie (kolommen T15 & T22) zuivering tot 99,9 %  $\text{CS}_2$  plaatsvindt.

#### Start-up.

Het bijzondere viscositeitsgedrag van vloeibare zwavel maakt het noodzakelijk dat vooral ook bij het opstarten van de installatie zeer zorgvuldig te werk gegaan wordt. Alle daarvoor in aanmerking komende vaten en pijpleidingen moeten tijdig op de juiste temperatuur gebracht worden om verstoppingen en daardoor schade aan apparatuur (en gevaar voor personeel) te voorkomen.

Aangezien  $\text{CS}_2$  in een zeer ruim gebied (1 - 60 vol.%) met lucht explosieve mengsels vormt, is het van belang dat vóór het opstarten de gehele installatie vrij van lucht gemaakt wordt. Dit kan bijvoorbeeld gebeuren door spoelen met methaan.

Tot slot moet nog vermeld worden dat ten behoeve van de warmte-ekonomie alle warme pijpleidingen voldoende geïsoleerd dienen te zijn; dit vanwege de hoge temperaturen die in het proces voorkomen.

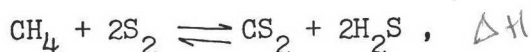
VII. PROCESKONDITIES.VII.1. Reakties.

Bij het berekenen van de reaktorsectie zijn de volgende reakties van belang:

- De endotherme dissociatie van hogere allotropen van zwavel tot  $S_2$ .



- De exotherme reactie



dit is de snelheidsbepalende stap !

*377 700°C  
Nieuw  $S_2$  /  $H_2S$   
by ligere temp. met. reacties  
 $S_2$  reacties zijn*

De dissociatie van het gevormde  $CS_2$ , een endotherme volgreactie die aanleiding geeft tot koolafzetting op de katalysator, kan effectief onderdrukt worden door zwavel in overmaat (circa 10 % meer dan de stoichiometrische hoeveelheid) te doseren (11). *maar 20% getrukt om*

Kombinatie van de bovenstaande reactievergelijkingen geeft als overall reactie (10):



Hierin staat  $S^*$  voor 1 mol van het evenwichtsmengsel  $S_8-S_6-S_2$ ; de voor de berekening van de ligging van dit evenwicht van belang zijnde  $K$ 's en andere grootheden zijn uit de literatuur bekend (9,16).

Voor de overall-reaktie kan de reaktiewarmte worden berekend uit de enthalpiegegevens die voor de respektievelijke componenten uit de literatuur bekend zijn (6,10,16,19). Op deze berekening zal nader worden ingegaan in het hoofdstuk over de reaktorberekening (bijlage A).

VII.2. Kinetiek.

Bij gebruik van vanadiumpentoxide (op  $\gamma$ -alumina drager) als katalysator, kan de reaktiesnelheid worden beschreven door:

$$r = \frac{2.8 * 10^6 * \exp(-27500/RT) \cdot P_{CH_4} \cdot P_{S_2}}{1 + 0.6 P_{S_2} + 2.0 P_{CS_2} + 1.7 P_{H_2S}}$$

*de echte  $S_2$  druk of  
de part. druk  $S_2$ , berekend als*

waarbij  $r$  in mol  $CS_2$ /(hr)(g.kat) (lit.14)



### VII.3. Druk en Temperatuur. en $P_{S_2}$

De vaststelling van de druk en temperatuur waarbij het proces zal worden bedreven hangt van verschillende factoren af. Zo is een hoge temperatuur gunstig wat betreft de reaktiesnelheid, maar kan tevens leiden tot ernstige korrosieproblemen (6).

Bij een gegeven temperatuur zal verhoging van de druk eveneens leiden tot vergroting van de reaktiesnelheid, maar een ongunstige invloed hebben op de ligging van het zwavel evenwicht (namelijk een verschuiving in de richting van  $S_8$ ); de dissociatie van  $S_8$  en  $S_6$  die dan plaatsvindt naarmate  $S_2$  door de reactie wordt verwijderd, kan tot temperatuurverlaging leiden.

De keuze van een optimuminstelling voor druk en temperatuur is dus een kwestie van het vinden van een kompromis; in de praktijk leidt dit tot verschillende uitvoeringsvormen.

Hier werd gekozen voor adiabatische uitvoering bij een druk van 3 atmosfeer en een voedingstemperatuur van circa  $700^\circ\text{C}$ . Onder deze omstandigheden is een conversie van 90 %, of groter, haalbaar (berekend op methaan) (lit. 11).

In figuur 3<sup>a</sup> (zie bijlagen) is de voedingsamenstelling weergegeven als functie van de temperatuur (druk = 3 atm.; 10 % overmaat zwavel).

### VII.4. Zuiverheid van de grondstoffen.

Het voor de reactie te gebruiken methaan moet zeer zuiver zijn (4,6,11). Het gehalte aan ethaan mag niet meer dan 2 %, dat aan propaan en hogere koolwaterstoffen niet meer dan 1 % bedragen; bovendien is de aanwezigheid van andere niet koolstofverbindingen niet wenselijk. Dit om twee redenen:

- verdunning van het reaktiemengsel heeft een nadelige invloed op de ligging van het zwavelevenwicht.
- in verband met een mogelijke vergiftiging van de katalysator en de zuivering van het eindprodukt.

De hogere koolwaterstoffen zijn reaktiever dan methaan en geven zowel in de verhittingssektie als in het katalysatorbed aanleiding tot de vorming van (hoogmoleculaire) bijprodukten, die kontaminatie (en daarmee gepaard gaand capaciteitsverlies) van apparatuur en katalysator in de hand werken.

$\text{CO}_2$  in de voeding reageert met zwavel onder vorming van carbonylsulfide (11); dit betekent een verlies aan zwavel, nog afgezien van eventuele zuiveringsproblemen.

"Inerte" voedingsbestanddelen (als  $\text{N}_2$  en  $\text{H}_2\text{S}$ ) leiden weliswaar niet tot de vorming van bijprodukten, maar hebben wel een verdunnend effect, zodat - strikt genomen - een grotere reaktor nodig is.

### VII.5. Selektiviteit.

Onder de gekozen condities (qua druk, temperatuur en S-overmaat) - en vooropgesteld dat de hand wordt gehouden aan de vereiste zuiverheid van de grondstoffen - is de selektiviteit van de omzetting zodanig, dat met neven- en volg-reakties (in de berekening) geen rekening hoeft te worden gehouden (11).

### VII.6. Diversen.

Bij het op temperatuur brengen van de reaktanten is het van belang dat de zwaveldamp en het methaan eerst worden gemengd en daarna pas oververhit. In het andere geval zou de endotherme dissociatie van hogere S-allotropen ( $p_S$  wordt immers kleiner door verdunning met  $CH_4$ ) leiden tot temperatuurdaling van het net verhitte gasmengsel (11).

### VIII. MOTIVERING VAN KEUZE VAN DE APPARATUUR EN BEREKENINGEN.

#### VIII.1. Reaktor (R6).

De reaktor wordt ontworpen voor 1365 kg. katalysator (10 gew.%  $V_2O_5$  op  $\gamma$ -alumina). Dit is de hoeveelheid katalysator die volgens de berekening (zie bijlage A) voor de gewenste omzetting nodig is.

Uit de gegevens van de katalysator (hoofdstuk IV) kan het volume van het katalysatorbed berekend worden:

$$V_{\text{bed}} = \frac{M_{\text{kat.}}}{\rho_{\text{kat.}} (1 - \epsilon)} = \frac{1365}{3665 * 0.3} = 1.241 \text{ m}^3.$$

Het volume van de reaktor wordt 15% groter dan het bed ontworpen:

$$V_{\text{reaktor}} = 1.428 \text{ m}^3.$$

De lengte/diameter verhouding wordt op 3 gesteld, dus:  $D = 0.85 \text{ m}$ .

$$L = 2.54 \text{ m}.$$

De totale hoeveelheid katalysator wordt over 2 vaste bedden verdeeld:

dit is  $0.621 \text{ m}^3$  katalysator per bed;

hoogte per bed is dus  $1.09 \text{ m}$ .

Drukval over het katalysatorbed (24):

$$\begin{aligned} \Delta P &= \rho \cdot L \cdot \frac{v_o^2}{d_p} \cdot \frac{(1 - \epsilon)}{\epsilon^3} \left[ 170 \cdot \frac{v}{v_o \cdot d_p} \cdot (1 - \epsilon) + 1.75 \right] \text{ N/m}^2 \\ &= 2.1 * 2.18 * \frac{1.90^2}{3 * 10^{-3}} * \frac{0.3}{0.7^3} \left[ 170 * \frac{2 * 10^{-5}}{1.90 * 3 * 10^{-3}} * 0.3 + 1.75 \right] \\ &= 9295 \text{ N/m}^2. \end{aligned}$$

Wanddikte van de reaktor.

Vanwege de sterk korrosieve eigenschappen van zwaveldamp bij hoge temperaturen wordt aanbevolen de reaktor van Cr/Ni/Mo - staal te konstrueren (AISI 316) (25). Volgens de ASME code kan de wanddikte van een drukvat berekend worden met de vergelijking (26):

$$t = \frac{P \cdot R}{S \cdot E - 0.6 \cdot P} + C$$

met,

$t$  = reaktor wanddikte, in.

*op aluminium?*

*Waarom?  
T ≈ 11 sec  
W ≈ 2.5 sec*

P = ontwerpdruk (normale werkdruk + 25 psi), psi.

R = inwendige straal van de reaktor, in.

S = treksterkte, psi.

E = joint efficiency (ca. 0.80)

C = toeslag voor de korrosie (0.25 in. voor korrosieve omstandigheden), in.

*keur  $\sigma_{0.2}$*

Voor roestvrij staal 316 bij hoge temperaturen: S = 75000 psi.

Normale werkdruk: 45 psi.

$$t = \frac{70 \times 17}{75000 \times 0.80 - 0.6 \times 70} + 0.25 = 0.270 \text{ in. (6.85 mm.)}$$

*gerekend vanuit berekening*

### Isolatie van de reaktor.

Vanwege het feit dat de reaktor adiabatisch werkt, moet deze geïsoleerd worden, hetgeen met diatomee aarden stenen kan gebeuren.

Als het warmteverlies maximaal 10 kW mag bedragen, dan kan voor de dikte van de isolatielaag gevonden worden (24):

$$\frac{\phi_w}{L} = \frac{(T_1 - T_3)}{\frac{\ln(R_2/R_1)}{2\pi\lambda} + \frac{1}{2\pi R_2 \alpha_0}} \quad (\text{W/m}).$$

met,

$\phi_w/L$  = warmtestroom per lengte, W/m.

$T_1$  = temperatuur in de reaktor, °K.

$T_3$  = temperatuur van de omgeving, °K.

$R_1$  = uitwendige straal van de reaktor, m.

$R_2$  = straal van de reaktor + isolatie, m.

$\lambda$  = warmtegeleidingscoëfficiënt van het isolatiemateriaal, W/m °K.

$\alpha_0$  = warmteoverdrachtscoëfficiënt betrokken op de buiten kant van de reaktor, W/m<sup>2</sup> °K.

Na invullen van de variabelen (de fysische grootheden worden geschat), kan  $R_2$  berekend worden via een iteratieve rekenprocedure.

-  $\alpha_0 = 10 \text{ W/m}^2 \text{ °K.}$

-  $\lambda = 0.20 \text{ W/m °K}$

-  $L = 2.54 \text{ m.}$

-  $R_1 = 0.43 \text{ m.}$

-  $\Delta T = 680 \text{ °K.}$

-  $\phi_w = 10 \text{ kW.}$



Voor de straal van de reaktor, inclusief de isolatielaag, vindt men dus:

$$R_2 = 0.51 \text{ m. (dikte van de isolatielaag is 8 cm.)}$$

Een laagdikte van 10 cm. isolatiemateriaal (diatomee aarde) zal in de praktijk voldoende zijn (uitwendige diameter van de reaktor + isolatie is dus 1.05 m.).

Tot slot kan nog de temperatuur van de reaktormantel berekend worden volgens:

$$\Delta T = \frac{\phi_w * \ln(R_2/R_1)}{2 \pi \lambda L} \quad (^\circ\text{K.})$$

Hierin is  $\Delta T$  het temperatuurverschil van de reaktorinhoud en de reaktormantel. Dus  $\Delta T = 662$   $^\circ\text{K}$ . De temperatuur van de reaktormantel is dus ongeveer  $40$   $^\circ\text{C}$  !

Ter bescherming van de isolatielaag kan er nog een dunne laag plaatijzer worden aangebracht om de reaktor.

### VIII.2. Centrifugaalpomp (P1).

De pomp moet  $1.12 * 10^{-3}$   $\text{m}^3/\text{s}$ . vloeibare zwavel van  $140$   $^\circ\text{C}$  verpompen.

Uitgangspunten voor het ontwerp: - materiaal: roestvrij staal 316

- opvoerhoogte: 3 bar. absoluut.

- pompefficiency: 60%

Voor het theoretische pompvermogen geldt (27):

$$P_t = \frac{H \cdot G \cdot s}{123} \quad (\text{W}).$$

met,

H = opvoerhoogte in meter waterkolom.

s = specifieke dichtheid van de te verpompen vloeistof.

G = volumestroom,  $\text{cm}^3/\text{s}$ .

$$\text{Dus } P_t = \frac{3 * 10.336 * 1120 * 1.787}{123} = 504.5 \text{ W.}$$

$$\text{Praktische pompvermogen: } P_{\text{eff}} = \frac{0.5045}{0.6} = 0.84 \text{ kW.}$$

Wellicht ten overvloede moet hier gewezen worden op de sterke temperatuurafhankelijkheid van de viscositeit van vloeibare zwavel. Van  $120$   $^\circ\text{C}$  tot  $150$   $^\circ\text{C}$  neemt de viscositeit af van ongeveer  $10$  cP tot  $7.75$  cP, waarna de viscositeit weer snel toeneemt met toenemende temperatuur (bij  $170$   $^\circ\text{C}$ :  $15900$  cP).

Temperaturen, lager dan  $115$   $^\circ\text{C}$  (smeltpunt van zwavel is  $112$   $^\circ\text{C}$ ), en hoger dan  $150$   $^\circ\text{C}$  in de zuig- en pers-leiding van P1 kunnen voor de pomp en het proces katastrofale gevolgen hebben. Deze leidingen moeten daarom op temperatuur

gehouden worden, hetgeen kan gebeuren met stoom (jacketed line).

De snelheid waarmee vloeibare zwavel het fornuis ( $F2^a$ ) binnenkomt wordt gesteld op 1.5 m/s. (26). Dat betekent dat de diameter van de persleiding van P1 circa  $3.08 \times 10^{-2}$  m. moet zijn.

### VIII.3. Kompressor (C3).

Voor adiabatisch werkende kompressoren kan het theoretisch benodigde vermogen berekend worden uit (28):

$$P_t = 8.31 * N * T * \frac{n}{(n-1)} \left[ (P_2/P_1)^{(n-1)/n} - 1 \right] \quad (\text{kW.})$$

met,

N = aantal kmol te komprimeren gas per seconde.

T = temperatuur aan de ingang, °K.

n =  $(C_p/C_v) = 1.4$

$P_2$  = hoge druk

$P_1$  = lage druk

Dus  $P_t = 8.31 * 0.01409 * 293 * 3.5 * (3^{0.2857} - 1) = 44.28 \text{ kW.}$

Praktische kompressorvermogen:  $P_{\text{eff}} = 44.28/0.6 = 73.79 \text{ kW.}$

De temperatuur van het samengeperste gas kan benaderd worden door de formule:

$$T_2 = T_1 * (P_2/P_1)^{(n-1)/n}$$

Hieruit blijkt dat de temperatuur ongeveer een faktor 1.4 verhoogd wordt bij adiabatische kompressie.

Past men in de kompressor tussenkoeling toe, dan werkt deze isotherm; dan kan het theoretisch benodigde vermogen berekend worden volgens (19):

$$P_t = 0.0044 P_1 \cdot Q_1 \cdot \ln(P_2/P_1) \quad (\text{Hp}) \quad 144 \times 0.001018 = 0.26$$

met,

$P_1$  = lage druk, psi.

$P_2$  = hoge druk, psi.

$Q_1$  = gasstroom aan de lage drukkant,  $\text{ft}^3/\text{min.}$

Dus,

$$P_t = 0.0044 * 14.504 * 11.968 \ln(43.5/14.5) = 0.839 \text{ Hp. } 50 \\ = 0.626 \text{ kW. } 37 \text{ kW}$$

Praktische kompressorvermogen:  $P_{\text{eff}} = 0.626/0.6 = 1.1 \text{ kW.}$

Een isotherme kompressor verdient om diverse redenen de voorkeur boven een adiabatische (lit. 19, blz. 6-15 e.v.).

In verband met de kleine drukverhouding en kleine capaciteit valt de keuze op een schottenkompressor (sliding-vane type of rotary blower).

#### VIII.4. Zwavel verdamper/oververhitter (F2<sup>a</sup> en F2<sup>b</sup>).

In het konvektiegedeelte van het fornuis (F2<sup>a</sup>) wordt zwavel verdampt en circa 15<sup>o</sup> oververhit (bij 3 atm.). Hiervoor is nodig: 1305.1 kW. In de literatuur vindt men voor de warmteoverdracht in het konvektiegedeelte van fornuizen ruwweg 10 kW/m<sup>2</sup> (26).

Dus voor het warmtewisselend oppervlak vindt men:

$$A_c = 1305.1/10 = 131 \text{ m}^2.$$

In het stralingsgedeelte van het fornuis (F2<sup>b</sup>) wordt methaan aan de zwaveldamp toegevoegd. Dit mengsel wordt oververhit tot 700 °C, waarvoor 2037.9 kW nodig is. Voor de warmteoverdracht per m<sup>2</sup> in het stralingsgedeelte van een fornuis wordt ongeveer 25 kW/m<sup>2</sup> aangehouden.

Dus voor het warmtewisselend oppervlak vindt men:

$$A_r = 2037.9/25 = 82 \text{ m}^2.$$

Totale warmtewisselend oppervlak: 213 m<sup>2</sup>.

Rekening houdend met een overdimensionering van circa 10% wordt het warmtewisselend oppervlak van het fornuis: 235 m<sup>2</sup>.

Zwaveldamp bij hoge temperaturen heeft extreme korrosieve eigenschappen. Bij het ontwerp van het fornuis moet daarom speciale aandacht worden besteed aan de korrosieproblemen; 18/8 Cr/Ni/Mo-roestvrij staal 316 lijkt hier een goede keuze te zijn voor het konstruktiemateriaal van de pijpen.

#### VIII.5. Warmtewisselaars (H4, H9 en H10).

De hier toegepaste methode voor het schatten van het warmtewisselend oppervlak van warmtewisselaars is gebaseerd op een tweetal formules (27):

$$U_{\text{tot}} = 0.7 \frac{h_i \& h_o}{h_i + h_o} \quad \text{waarom } 0,7?$$

$$A = \frac{1.1 \& Q}{U_{\text{tot}} \& \Delta T_m} \quad \text{1,1}$$

met,

$$U_{\text{tot}} = \text{overall warmteoverdrachts coëfficiënt, W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{K.}$$

*de waarde van de 10% moet dus 7.10% zijn*

$h_i, h_o$  = warmteoverdrachts coëfficiënt in de pijpen, resp. mantel,  $W/m^2 \text{ } ^\circ K$ .  
 $Q$  = warmtestroom per seconde, W.  
 $\Delta T_m$  = log gemiddelde temperatuurverschil,  $^\circ K$ .  
 $A$  = warmtewisselend oppervlak,  $m^2$ .

a. Methaan voorverwarmer (H4).

$$\begin{aligned}
 h_i &= 150 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ K. \text{ (methaan)} \\
 h_o &= 5500 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ K. \text{ (condenserende HD-stoom)} \\
 U_{\text{tot}} &= 0.7 * (5500 * 150) / (5500 + 150) = 102 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ K. \\
 \Delta T_m &= 156 \text{ } ^\circ K.
 \end{aligned}$$

$$A = \frac{1.1 * 103400}{102 * 156} = 7.2 \text{ m}^2.$$

b. Warmtewisselaar (H9).

$$\begin{aligned}
 h_i &= 300 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ K. \text{ (zwavel)} \\
 h_o &= 2000 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ K. \text{ (ketelvoedingwater)} \\
 U_{\text{tot}} &= 0.7 * (2000 * 300) / (2000 + 300) = 182 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ K. \\
 \Delta T_m &= 150 \text{ } ^\circ K.
 \end{aligned}$$

$$A = \frac{1.1 * 49100}{182 * 150} = 2.0 \text{ m}^2.$$

c. Warmtewisselaar (H10).

$$\begin{aligned}
 h_i &= 150 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ K. \text{ (produktgas)} \\
 h_o &= 2000 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ K. \text{ (ketelvoedingwater)} \\
 U_{\text{tot}} &= 0.7 * (2000 * 150) / (2000 + 150) = 97 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ K. \\
 \Delta T_m &= 3 \text{ } ^\circ K.
 \end{aligned}$$

*huy.*  
 *$\Delta T \text{ (kelvin)} > 10$*

$$A = \frac{1.1 * 177500}{97 * 3} = 671.0 \text{ m}^2.$$

In verband met bepaalde mechanische ontwerpkriteria kan geen warmtewisselaar ontworpen worden met een zo groot oppervlak. Daarom wordt hier als uitgangspunt genomen: 3 warmtewisselaars, elk met een warmtewisselend oppervlak van  $223.7 \text{ m}^2$ .



VIII.6. Waste Heat Boilers (H7 en H11).

Bij warmtewisselaars waarin verschillende fysische bewerkingen gelijktijdig plaats vinden, b.v. opwarmen en verdampen en oververhitten, moet voor iedere bewerking de warmtedoorgangscoefficiënt en het vereiste oppervlak afzonderlijk worden vastgesteld.

a. Verdamper/oververhitter (H7).

Hier wordt hogedruk stoom van 40 bar en 300 °C gemaakt.

- kooktemperatuur: 250 °C.
- verdampingsenthalpie: 1713.6 kJ/kg.
- verdampingswarmte: 589.5 kW
- opwarmwarmte: 166.5 kW
- warmte voor oververhitting: 55.7 kW

*kan oververhitten = K? ?  
 het gas / S / kondens met  
 met een uniforme temperatuur  
 de w.w.*

Opwarmen.

$$U_{\text{tot}} = 0.7 * (2000 * 150) / (2000 + 150) = 97 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{K.}$$

$$\Delta T_m = 127 \text{ } ^\circ\text{K.}$$

$$A = \frac{1.1 * 166500}{97 * 127} = 14.9 \text{ m}^2.$$

Verdampen.

$$U_{\text{tot}} = 0.7 * (5000 * 150) / (5000 + 150) = 101 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{K.}$$

$$\Delta T_m = 182 \text{ } ^\circ\text{K.}$$

$$A = \frac{1.1 * 589500}{101 * 182} = 35.3 \text{ m}^2.$$

Oververhitten.

$$U_{\text{tot}} = 0.7 * (200 * 150) / (200 + 150) = 60 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{K.}$$

$$\Delta T_m = 304 \text{ } ^\circ\text{K.}$$

$$A = \frac{1.1 * 55700}{60 * 304} = 3.4 \text{ m}^2.$$

$$\text{Totale oppervlak} = 53.6 \text{ m}^2.$$

(+)

b. Verdamper/oververhitter (H11).

Hier wordt lagedruk stoom van 3 bar en 150 °C gemaakt.

- kooktemperatuur: 134 °C.
- verdampings enthalpie: 2163.6 kJ/kg.
- warmte nodig voor opwarmen: 8.6 kW
- verdampingswarmte: 261.8 kW
- warmte voor oververhitting: 4.5 kW

Opwarmen.

$$U_{\text{tot}} = 97 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{K}.$$

$$\Delta T_m = 25 \text{ } ^\circ\text{K}.$$

$$A = \frac{1.1 * 8600}{25 * 97} = 3.9 \text{ m}^2.$$

Verdampen.

$$U_{\text{tot}} = 101 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{K}.$$

$$\Delta T_m = 72 \text{ } ^\circ\text{K}.$$

$$A = \frac{1.1 * 261800}{101 * 72} = 39.6 \text{ m}^2.$$

Oververhitten.

$$U_{\text{tot}} = 60 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{K}.$$

$$\Delta T_m = 152 \text{ } ^\circ\text{K}.$$

$$A = \frac{1.1 * 4500}{152 * 60} = 0.6 \text{ m}^2$$

Totale oppervlak van H11 : 44.1 m<sup>2</sup>.

Waar het temperatuurverschil tussen pijp en shell groter is dan circa 110 °C wordt aangeraden een U-pijp warmtewisselaar toe te passen. Dit type warmtewisselaar heeft een vrijwel onbeperkte expansiemogelijkheid (19).

### VIII.7. Absorptiekolom (T13).

Van de absorptie - stripper combinatie werd alleen de absorptiekolom berekend. Gekozen werd voor een gepakte kolom, aangezien voor de berekening hiervan een computerprogramma uit de literatuur (21,22) beschikbaar was.

De kolom is gevuld met Raschig-ringen van 2 in., terwijl als absorptiemiddel een paraffine-olie (met gemiddeld molgewicht van ca. 180) gebruikt wordt. Uit de berekeningen (bijlage B) blijkt dat voor absorptie van 99.9 % van het in het gasmengsel aanwezige  $CS_2$  een pakkinghoogte van circa 14 m. nodig is.

Dan is verder:

- superficiële gasstroom:  $3.39 \text{ kg/m}^2 \text{ s.}$
- superficiële vloeistofstroom:  $1.90 \text{ kg/m}^2 \text{ s.}$
- kolomdiameter: 1.12 m.
- kolomhoogte: 17.5 m. (1.25 maal de pakkinghoogte)

### VIII.8. Smelttank (V5).

In de smelttank wordt  $0.899 \text{ kg/s.}$  zwavel gesmolten. Bovendien doet dit vat dienst als buffervat voor vloeibare zwavel. Hier komen ook twee stromen binnen, te weten: - stroomnr. 9, retourzwavel:  $0.352 \text{ kg/s.}$  van  $140^\circ\text{C.}$

- stroomnr. 18, "Claus"-zwavel:  $0.735 \text{ kg/s.}$  van  $140^\circ\text{C.}$

Voor het smelten van  $0.899 \text{ kg/s.}$  zwavel is er  $153.7 \text{ kW}$  aan warmte nodig.

Warmteoverdracht vindt plaats via een verwarmingsspiraal, met aan de binnenkant van de pijp middendruk stoom ( $10 \text{ bar}$  en  $190^\circ\text{C.}$ ).

Voor een goede warmte overdracht is het noodzakelijk dat er geroerd wordt, hetgeen bijvoorbeeld kan gebeuren met een vlakke 6-bladige turbineroerder.

De inhoud van de tank wordt zo gekozen dat de gemiddelde verblijftijd ongeveer 25 minuten bedraagt. Een vloeistofvolume van  $1.68 \text{ m}^3$  zal voldoende blijken te zijn.

Voor een nadere uitwerking van de hierboven beschreven uitgangspunten wordt naar bijlage C verwezen.

### VIII.9. Vloeistof/gas scheider (V8).

In de waste heat boiler wordt zwavel gekondenseerd. In V8 wordt het vloeistof/gas mengsel gescheiden. Bij het dimensioneren van het vat waarin dit gebeurt gaan wij ervan uit dat vloeibare zwaveldeeltjes groter dan  $0.125 \text{ mm.}$  in dit vat gevangen moeten worden. De lengte/diameter verhouding van het vat is hier 4 (lit. 26).

Gebruik wordt gemaakt van de volgende praktijkformule (26):

$$D = 0.22 * ((D_p/C) * (\rho_s - \rho)/\rho)^{-0.25} * Q^{0.5} \quad (\text{ft.})$$

met,

D = drum diameter, ft.

Q = processtroom (beide fasen), ft<sup>3</sup>/s.

C = 24/Re (= 0.44)

D<sub>p</sub> = diameter van de kleinste vloeistofdruppels die nog gevangen moeten worden (ft.)

$\rho_p$  = dichtheid van de vloeistof, lbm/ft<sup>3</sup>.

$\rho_s$  = dichtheid van de continue fase, lbm/ft<sup>3</sup>

Na invullen van de gegeven grootheden krijgt men:

$$D = 0.22 * ((0.000417/0.44) * (105 - 0.2)/0.2)^{-0.25} * 25^{0.5} \quad \text{ft.}$$

$$= 1.31 \text{ ft. (0.40 m.)}$$

Voor de relatieve deeltjessnelheid past men de volgende formule toe (26):

$$v = k((\rho_s - \rho)/\rho)^{0.5} = 0.2 * ((105 - 0.2)/0.2)^{0.5} \quad \text{ft/s.}$$

$$= 4.58 \text{ ft/s. (1.4 m/s.)}$$

Uit de lengte/diameter verhouding van 4 vindt men dus : L = 1.60 m.

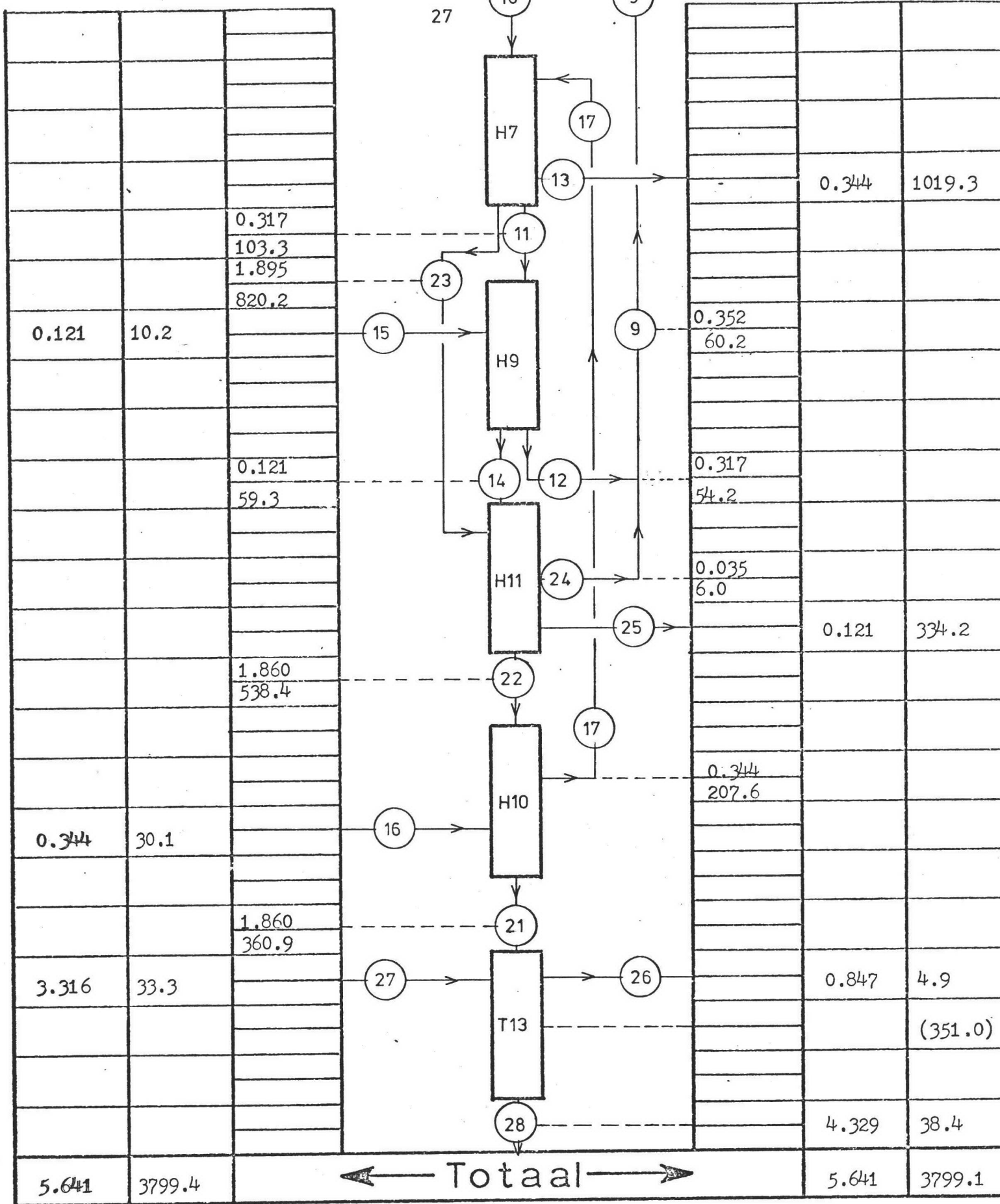
Volume van het scheidingsvat: 0.202 m<sup>3</sup>.

Het afvangen van vloeistofdruppels in een gas kan verbeterd worden door in het vat schotten, golfplaten of staven te plaatsen (19).

IX. MASSA- EN WARMTE-BALANS.







Massa in kg/s  
 Warmte in kW

Fabrieksvoorontwerp  
 No:









X. OVERZICHT SPECIFIKATIE APPARATUUR.

Apparatenlijst voor pompen, blowers, kompressoren

Apparaat No:	P1	C3			
Benaming, type	voedingspomp (centrifugaal)	schottenkom- pressor isotherm werkend.			
te verpompen medium	zwavel	methaan			
Capaciteit in ■ of kg/s*	1.986	0.226			
Dichtheid in kg/m <sup>3</sup>	1787	-			
Zuig-/persdruk in bar(abs.of ■.*)	1/3	1/3			
temp. in °C in / uit	140/140	20/20			
Vermogen in kW theor./ prakt.	0.51/0.84	0.63/1.1			
Speciaal te ge- bruiken mat.	18/8-roest- vrijstaal 316	-			

\* aangeven wat bedoeld wordt

Apparatenlijst voor warmtewisselaars, fornuizen

Apparaat No:	F2 <sup>a</sup>	F2 <sup>b</sup>	H4	H7	H9
Benaming, type	zwavel verdamper	oververhitter	methaan voorverwarmer	stoom generator	warmte wisselaar
Medium pijpen-/ mantelzijde	zwavel/ rookgas	zwavel+methaan/ rookgas(vlam)	methaan/ HD-stoom	reactie- mengsel/ HD-stoom	zwavel/ water
Capaciteit, uitgewisselde warmte in kW.	1305.1	2037.9	103.4	811.7	49.1
Warmtewisselend oppevl. in m <sup>2</sup>	145	90	7.2	53.6	2.0
Aantal	1	1	1	1	1
Abs. of <span style="background-color: black; color: black;">    </span> . <sup>*</sup> druk in bar pijpen- / mantelzijde	3/-	3/-	3/40	3/40	1/3
temp. in / uit in °C <u>pijpszijde</u> mantelzijde	140/540 -	540/700 -	20/200 300/250	610/300 138/300	300/140 20/115
Speciaal te ge- bruiken mat. (pijpenbundel)	18/8-roest- vrijstaal 316	18/8-roest- vrijstaal 316	-	18/8-roest- vrijstaal 316	roestvrij- staal 304
				"kettle-type"	

\* aangeven wat bedoeld wordt

Apparatenlijst voor warmtewisselaars, fornuizen

Apparaat No:	H10	H11			
Benaming, type	warmte- wisselaar	stoom- generator.			
Medium pijpen-/ mantelzijde	produktgas/ water	produktgas/ LD-stoom			
Capaciteit, uitgewisselde warmte in kW.	177.5	274.9			
Warmtewisselend oppevl. in m <sup>2</sup>	223.7	44.1			
Aantal	3	1			
Abs. of $\square$ . <sup>*</sup> druk in bar pijpen- / mantelzijde	1/40	1/3			
temp. in / uit in °C <u>pijpszijde</u> <u>mantelzijde</u>	140/25 20/138	300/140 115/150			
Speciaal te ge- bruiken mat. (pijpenbundel)	roestvrij- staal 304	roestvrij- staal 304			
		"kettle-type"			

\* aangeven wat bedoeld wordt

Apparatenlijst voor reaktoren, kolommen, vaten

Apparaat No:	V5	R6	V8	T13	
Benaming, type	smelttank	reaktor	vloeistof/ gasscheider	absorptiekolom	
Abs. of <del>.....</del> * druk in bar	1	3	3	1	
temp. in °C	140	700	300	25	
Inhoud in m <sup>3</sup>	1.680	1.428	0.250	16.750	
Diam. in m	1.29	0.85	0.43	1.12	
l / h in m	1.50	2.54	1.72	16.50	
Vulling:* <del>.....</del> vaste pakking katalysator- type - ,, - vorm .dichtheid.... .porositeit... liq. hold-up..		2 * 685 kg. 10 gew.% V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> op γ-alumina. d <sub>p</sub> = ± 3 mm. ρ <sub>s</sub> = 3665 kg/m <sup>3</sup> . ε = 0.70		8800 kg. Raschig ringen keramisch  d <sub>s</sub> = 2 inch.  ε = 0.70 550 kg.	
Speciaal te ge- bruiken mat.	AISI 316 Cr/Ni/Mo-staal	RV staal 316	RV staal 316	RV staal 304	
	zie bijlage C.				

\* aangeven wat bedoeld wordt

## XI. KOSTEN.

### XI.1. Investering.

#### XI.1.1. CLAUS - unit.

Volgens (32) kan de investering voor een Claus-unit berekend worden uit:

$$I_{\text{claus}} = 2624 * (\text{Cap})^{0.65} \quad (1968 \text{ US\$}).$$

De Claus-plant zal hier circa 20000 ton zwavel per jaar produceren.

Omrekenen naar het prijspeil van 1976 (met behulp van de M & S - index) levert voor de benodigde investering:

$$I_{\text{claus}} = 2624 * (20000)^{0.65} * \frac{477.4}{273.1} \cong \text{US\$ } 2.9 * 10^6$$

#### XI.1.2. CS<sub>2</sub> - fabriek.

Voor het schatten van de investering werd gebruik gemaakt van de door Allen en Page (33) beschreven methode.

Allereerst zal een schatting worden gemaakt van de prijs van de te installeren apparatuur (delivered equipment cost), DEC.

$$\text{DEC volgt uit: } \text{DEC} = N * (\text{SF}) * \text{BIC} ,$$

waarin,

$N$  = aantal main-plant-items, op te maken uit het processchema;  
hier gelijk aan 35.

$SF$  = state factor; deze faktor brengt temperatuur, druk en konstruktie-materiaal in rekening.

Voor  $SF$  wordt met behulp van tabel en grafieken in (33) de waarde 1.73 gevonden.

$BIC$  = basic item cost; dit is de gemiddelde prijs van een standard main plant item).

$BIC$  is een funktie van een throughput variabele  $TP$ :

$$TP = (\text{CAP}) * (\text{FF}) * (\text{PF}) ,$$

waarin,

$CAP$  = totale voedingsstroom naar de plant (inklusief hulpstoffen)  
in lbmol/jaar; hier gelijk aan  $3.2 * 10^6$  lbmol/jaar.

$FF$  = flow factor, bepaald door het aantal input- en output-stromen van elk apparaat; hier is  $FF = 4.06$ .



PF = phase factor; verdiskonteert dat deel van de apparaten dat als volume-item geklassificeerd kan worden (dat wil zeggen die apparaten die damp of een mengsel van damp en vloeistof verwerken);  
hier is  $PF = 0.66$

Voor de throughput factor TP wordt zo gevonden:

$$TP = 3.2 * 10^6 * 4.06 * 0.66 = 8.6 * 10^6$$

Het verband tussen BIC en TP is te schrijven als

$$\log(\text{BIC}) = (\text{EXP}) * \log(\text{TP}) + C \quad (\text{A})$$

EXP kan gezien worden als de exponent in een factoring - relatie voor het berekenen van apparaatkosten op grond van capaciteit, met dien verstande dat EXP hier gemiddeld is over de hele plant waarbij elk type apparaat met een bepaalde faktor gewogen wordt. Voor EXP wordt, met de in (33) beschreven methode, de waarde 0.69 berekend.

Uit het werk van Allen en Page (33) blijkt dat in een log-log grafiek de door A beschreven rechte door het punt ( $TP=2.5*10^6$ ,  $BIC=7000$ ) moet gaan.

De konstante C krijgt hier daarom de waarde -0.5695.

Voor BIC wordt dus hier gevonden:

$$\log(\text{BIC}) = 0.69 * \log(8.6 * 10^6) - 0.5695$$

Dus:

$$\text{BIC} = \text{US\$ } 16.5 * 10^3.$$

De delivered-equipment cost kan nu berekend worden:

$$\begin{aligned} \text{DEC} &= N * SF * \text{BIC} \\ &= 35 * 1.73 * 16.5 * 10^3 \\ &= \text{US\$ } 1.0 * 10^6. \end{aligned}$$

Betreft het, zoals in dit geval, een grass-roots plant, dan is DEC ongeveer 20 % van het totale in de fabriek geïnvesteerde kapitaal.

Er moet dus geïnvesteerd worden:

$$I_{\text{CS}_2} = (1.0 * 10^6) / 0.2 = 5.0 * 10^6 \quad (1972 \text{ US\$}).$$

Updating met de M & S - index levert voor de investering, in dollars van 1976:

$$I_{\text{CS}_2} = 5.0 * 10^6 * 477.4 / 331 = \text{US\$ } 7.25 * 10^6.$$

### XI.1.3. Totale investering.

$$\begin{aligned} I_{\text{tot}} &= I_{\text{claus}} + I_{\text{CS}_2} \\ &= 2.9 \times 10^6 + 7.25 \times 10^6 \\ &= \text{US\$ } 10.15 \times 10^6. \end{aligned}$$

Dit bedrag kan met behulp van de geldende wisselkoers ( $\pm 2.60 \text{ f}/\text{\$}$ ) en een lokatiefaktor (0.77 volgens Janssen, geciteerd in lit. 34) worden vertaald naar Nederlandse omstandigheden:

$$\begin{aligned} I_{\text{tot}} &= 10.15 \times 10^6 \times 2.60 \times 0.77 \\ &= \text{Nf } 20.0 \times 10^6. \end{aligned}$$

### XI.2. Produktiekosten.

#### XI.2.1. Rekenmethode.

Een schatting van de produktiekosten kan gemaakt worden onder aanname van een vereenvoudigd model (34):

$$K_T = K_P + K_I + K_L$$

waarin,

$K_T$  = totale kosten

$K_P$  = produktievolume-afhankelijke kosten

$K_I$  = investeringsafhankelijke kosten

$K_L$  = loonafhankelijke kosten

Al deze kosten zullen hier betrokken worden op 1 ton produkt.

#### XI.2.2. Produktievolume-afhankelijke kosten.

##### Grondstoffen.

a) zwavel (Frasch) : 0.899 kg/s. voor 0.69 kg.  $\text{CS}_2$ /s. (vergelijk massabalans);  
per ton  $\text{CS}_2$  komt dit neer op 0.928 ton zwavel.

De prijs van zwavel bedraagt circa US\$ 55.-/ton (C&F) (lit 35, zie ook figuur 13).

b) Claus - zwavel : 0.76 ton/ton  $\text{CS}_2$ .

De produktiekosten van de Claus-plant kunnen gesteld worden op Nf 100.-/ton S. (op grond van literatuur 32, geaktualiseerd).

- c) methaan : 0.226 kg. per 0.969 kg.  $\text{CS}_2$ , dat wil zeggen 0.233 ton  $\text{CH}_4$ /ton  $\text{CS}_2$ .  
 Omgerekend naar aardgas (70 gew.%  $\text{CH}_4$ ) komt dit overeen met ongeveer  
 40 m<sup>3</sup> aardgas per ton  $\text{CS}_2$ .  
 Prijs per m<sup>3</sup> aardgas: Nf 0.18 (34).

#### Hulpstoffen.

- a) aardgas , als brandstof voor fornuis F2.

Uit de warmtebalans blijkt de totale warmtestroom te bedragen:  
 1305.1 + 2037.9 = 3343 kW.

De calorische (onder-)waarde van aardgas is  $31.65 * 10^6$  J/m<sup>3</sup>, zodat  
 voor het fornuis nodig is  $105.6 * 10^{-3}$  m<sup>3</sup> aardgas per seconde.

Ruim gerekend komt dit per ton  $\text{CS}_2$  neer op circa 120 m<sup>3</sup> aardgas.

- b) stoom : Als uitsluitend met de kondensatiewarmte wordt gerekend, dan  
 bedraagt het verbruik aan HD-stoom (in H4,  $\phi_w = 103.4$  kW)  $5.5 * 10^{-2}$  kg/s.,  
 dat aan MD-stoom (in V5,  $\phi_w = 153.7$  kW)  $7.4 * 10^{-2}$  kg/s.

Totaal stoomverbruik per ton  $\text{CS}_2$  : 0.13 ton.

Stoomprijs : circa Nf 15.-/ton stoom (37).

- c) water : voor de produktie van stoom in H7 en H11 wordt aan water respektievelijk  
 0.344 kg/s. en 0.121 kg/s. verbruikt. Per ton  $\text{CS}_2$  is dit circa 0.5 ton  
 water à Nf 1.50 per ton (37).

De onderstaande tabel vat de kosten voor grond- en hulpstoffen samen.

Tabel XI.1.: Produktievolume-afhankelijke kosten.

Grond-/ Hulp-stof	Nodig per ton $\text{CS}_2$	Prijs (Nf)	Kosten (Nf)
zwavel (Frasch)	0.928 ton	138.-/ton	127.60
zwavel (Claus)	0.760 ton	100.-/ton	76.00
methaan	40 m <sup>3</sup>	0.18/m <sup>3</sup>	7.20
aardgas	120 m <sup>3</sup>	0.18/m <sup>3</sup>	21.60
stoom	0.13 ton	15.-/ton	1.95
water	0.5 ton	1.50/ton	0.75
		Totaal	235.10

De totale produktievolume-afhankelijke kosten ( $K_p$ ) bedragen dus Nf 235.- per ton zwavelkoolstof.

Hierbij zijn echter enkele hulpstofkosten niet in rekening gebracht, zoals de kosten voor de absorptievloeistof en de elektriciteit voor aandrijving van pompen en compressors. Ook de katalysatorkosten zijn in de berekening niet meegenomen, daar de literatuur geen uitsluitsel geeft over prijs, levensduur, etc. Een belangrijke kostenfaktor die ook buiten beschouwing is gebleven, is de energiebehoefte van de methaan extraktie-unit en de opwerksektie, die overigens ook in de rest van het voorontwerp niet doorgerekend zijn. Daar staat echter tegenover dat de opbrengst van de in H7 en H11 geproduceerde stoom niet op de hulpstofkosten in mindering is gebracht.

### XI.2.3. De investeringsafhankelijke kosten $K_I'$ .

De investeringsafhankelijke kosten kunnen worden uitgedrukt als fractie van de investering:

$$K_I' = f * I$$

Als de rente + afschrijving op 15 % en onderhoud + verzekeringen op 5 % gesteld worden, dan is de faktor f gelijk aan 20 %.

Hier is dus:

$$K_I' = 0.20 * 20.0 * 10^6 = \text{Nf } 4.0 * 10^6 / \text{jaar.}$$

Per ton  $\text{CS}_2$  is dit:

$$4.0 * 10^6 / 25 * 10^3 = \text{Nf } 160.-$$

### XI.2.4. Loonafhankelijke kosten $K_I'$ .

De (direkte) produktieloonsom kan geschat worden met behulp van de Wessel-relatie (34)

$$\frac{\text{manuren}}{\text{ton produkt}} = k * \frac{\text{aantal stappen}}{(\text{capaciteit/dag})^{0.76}}$$

De konstante k is voor een kontinu proces gelijk aan 10.

Aantal stappen: 5 (namelijk voorbereiding grondstoffen, reaktor, warmte-uitwisseling, absorptietrein, destillatietrein).

Dagproduktie: circa 84 ton  $\text{CS}_2$ .

$$10 * 5 / (84)^{0.76} = 1.72 \text{ manuren per ton.}$$

Dat wil zeggen het aantal arbeidsplaatsen:

$$\frac{1.72 * 84}{8} = 18$$

Loonkosten: Nf 200000.- per arbeidsplaats per jaar (34), dus per ton CS<sub>2</sub>;  
 $(18 * 200000)/25000 \cong \text{Nf } 145.- \equiv L$

Loonafhankelijke kosten  $K_L'$  :

$$K_L' = d * L$$

Als  $d \cong 2$  (lit. 34), dan is  $K_L' = \text{Nf } 300.-$  per ton CS<sub>2</sub>.

#### XI.2.5. Produktiekosten $K_T$ .

De totale produktiekosten kunnen berekend worden:

$$K_T = K_P + K_I' + K_L'$$

Hier dus,

$$K_T = 235.- + 160.- + 300.-$$

$$K_T \cong \text{Nf } 700.- \text{ per ton CS}_2.$$

XII. LIJST VAN GEBRUIKTE SYMBOLEN.

		<u>Dim./Eenh.</u>
A	warmtewisselend oppervlak	$m^2$
$a_p$	specifiek oppervlak	$m^2/m^3$
BIC	basic item cost	US\$
CAP	capaciteit	lbmole/yr
$C_f$	pakking faktor	-
$C_p$	molaire warmtecapaciteit bij konstante druk	$J/mol \text{ } ^\circ K$
D	diameter	m
$D_p$	deeltjesdiameter	m
$d_s$	nominale afmeting pakking	m
DEC	delivered equipment cost	US\$
E	joint efficiency	-
FF	flow factor	-
G	volumestroom	$m^3/s$
G	massastroom	kg/s
$G'$	superficiële gassnelheid	$kg/s \cdot m^2$
H	opvoerhoogte	m
h	enthalpie	$J/mol$
h	warmteoverdrachtscoëfficiënt	$W/m^2 \text{ } ^\circ K$
$\Delta H_R$	reactie - enthalpie	$J/mol$
I	investering	US\$
K	evenwichtskonstante	
k	reaktiesnelheidskonstante	
$K_I'$	investeringsafhankelijke kosten	US\$
$K_L'$	loonafhankelijke kosten	US\$
$K_P$	produktievolume-afhankelijke kosten	US\$
$K_T$	totale kosten	US\$
L	lengte	m
L	(produktie)-loonsom	US\$
$L'$	superficiële vloeistofsnelheid	$kg/m^2 \text{ } s$
M	massa	kg
m	(molaire) verhouding	-
$M_i$	molaire massa	kg/kmol
N	molaire gasstroom	kmol/s
N	aantal procesapparaten (main plant items)	-



n	aantal mol	mol
n	$C_p/C_v$	-
P	druk	$N/m^2$
p	partiële spanning	$N/m^2$
$P_{eff}$	praktisch pompvermogen	W
$P_t$	theoretisch pompvermogen	W
PF	phase factor	-
Q	volumestroom	$m^3/s$
Q	warmtestroom	W
R	straal	m
R	gaskonstante	$J/mol \text{ } ^\circ K$
r	reaktiesnelheid	mol/s. kg kat.
S	treksterkte	$N/m^2$
s	specifieke dichtheid	-
SF	state factor	-
T	temperatuur	$^\circ K$
t	temperatuur	$^\circ C$
$\Delta T_m$	logaritmisch gemiddeld temperatuurverschil	$^\circ K$
TP	throughput variabele	lbmole/yr.
U	overall warmteoverdrachtscoëfficiënt	$W/m^2 \text{ } ^\circ K$
V	volume	$m^3$
W	massa katalysator	kg
$\Delta W$	massa katalysator-element	kg
X	molfractie produkt	-
x	vormingssnelheid	mol/s
y	molfractie in de gasfase	-
$\alpha_0$	warmteoverdrachtscoëfficiënt	$W/m^2 \text{ } ^\circ K$
$\epsilon$	porositeit	-
$\lambda$	warmtegeleidingscoëfficiënt	$W/m \text{ } ^\circ C$
$\mu$	dynamische viscositeit	$Ns/m^2$
$\rho$	dichtheid	$kg/m^3$
$\sigma$	oppervlaktespanning	$N/m$
$\phi$	hold-up	-
$\phi_m$	massastroom	kg/s
$\phi_w$	warmtestroom	W

Indices :

c konvektie  
F voeding  
G gas  
i inwendig  
kat katalysator  
L vloeistof  
o uitwendig  
o overall  
r straling  
t totaal  
W water

XIII. LITERATUURVERZICHT.

- ( 1 ) R.A. Fisher, J.M. Smith - Kinetics of reaction between methane and sulfur vapor.  
Ind. Eng. Chem. 42(4)(1950) 704 - 709.
- ( 2 ) H.O. Folkins, E. Miller, H. Henning - Carbon Disulfide from natural gas and sulfur.  
Ind. Eng. Chem. 42(11)(1950) 2202 - 2207.
- ( 3 ) R.C. Forney, J.M. Smith - Kinetics of catalytic sulfurization of methane  
Ind. Eng. Chem. 43(8)(1951) 1841 - 1848
- ( 4 ) H.W. Haines jr. - Carbon disulfide.  
Ind. Eng. Chem. 55(6)(1963) 44 - 46.
- ( 5 ) L.F. Hatch - What makes sulfur unique ?  
Hydr. Proc. 51(july)(1972) 75 - 78.
- ( 6 ) R.E. Kirk, D.F. Othmer (eds.) - Encyclopedia of chemical technology;  
New York, 1964; vol 4, p 370 - 385.
- ( 7 ) B.D. Mel'nik, E.B. Mel'nikov - Technology of inorganic compounds  
(transl. from Russian) Jerusalem, 1970.
- ( 8 ) G.W. Nabor, J.M. Smith - Kinetics of the sulfur-methane reaction.  
Ind. Eng. Chem. 45(6)(1953) 1272 - 1281.
- ( 9 ) G. Preuner, W. Schupp - Dissociationsisothermen des schwefels  
zwischen 300 und 850 °C.  
Z. Physik. Chem. 68(1909) 129 - 156.
- (10) D.R. Stull - Thermodynamics of carbon disulfide production.  
Ind. Eng. Chem. 41(9)(1949) 1968 - 1973.
- (11) C.M. Thacker - What's ahead for carbon disulfide - 1  
Hydr. Proc. 49(april)(1970) 124 - 128.
- (12) C.M. Thacker - What's ahead for carbon disulfide - 2  
Hydr. Proc. 49(may)(1970) 137 - 139.
- (13) C.M. Thacker, E. Miller - Carbon disulfide production.  
Ind. Eng. Chem. 36(2)(1944) 182 - 184.
- (14) W.J. Thomas, B. John - Kinetics and catalysis of the reaction between sulfur and hydrocarbons.  
Trans. Instn. Chem. Engrs. 45(1967) T119 - T127.
- (15) W.J. Thomas, R.F. Strickland-Constable - The reaction of sulfur with hydrocarbons.  
Trans. Faraday Soc. 53(1957) 972 - 981.

- (16) J.R. West - Thermodynamic properties of sulfur.  
Ind. Eng. Chem. 42(4)(1950) 713 - 718.
- (17) HM Factory Inspectorate (Dept. of Employment and Productivity) - Methods  
for the detection of toxic substances in air.  
No. 6: Carbon Disulfide vapour.  
London, HMSO, 1968.
- (18<sup>a</sup>) Facts and figures for the US chemical industry.  
Chem. and Eng. News (june 7)(1976) 33 - 68
- (18<sup>b</sup>) Facts and figures for the US chemical industry.  
C & EN (june 2)(1975) 29 - 66.
- (19) R.H. Perry, C.H. Chilton (eds.) - Chemical Engineers' Handbook; 5 th ed.  
Mc Graw-Hill, 1973.
- (20) T.J.W. van Thoor (ed.) - Materials and technology.  
Vol.1, p 270 - 272.; Amsterdam 1968.
- (21) J.V. Jelinek (ed.) - Computer programs for chemical engineering education.  
Vol.6 - Design, p 23 - 36; Houston, 1972.
- (22) N.F. Brockmeier, D.M. Himmelblau - Programmed gas absorber calculations.  
Chem. Eng. Education 4(winter)(1970) 37 - 41.
- (23) R.E. Treybal - Mass-transfer operations.  
London, 1968; p 160.
- (24) W.J. Beek, K.M.K. Muttzall - Transport Phenomena.  
London, 1975.
- (25) P.M. Lombaers, D.P.G. van Galen Iast - Chemische werktuigen T (college-diktaat)  
TH-Delft, afd. Chem. Werktuigen, 1965.
- (26) J. Happel, D.G. Jordan - Chemical Process Economics.  
New York, 1975.
- (27) J.R. Backhurst, J.H. Harker - Process Plant Design.  
London, 1973.
- (28) J.P. Clark - How to design a chemical plant on the back of an envelope.  
ChemTech. (january)(1976) 23 - 26.
- (29) F.A. Holland, R.M. Moores, F.A. Watson, J.K. Wilkinson - Heat Transfer.  
London, 1970.
- (30) G. Hommel (ed.) - Handbuch der gefährlichen Guter.  
Berlin, 1973/'74.
- (31) College-diktaat Chemische Werkwijzen (M 31).  
TH-Delft, 1970.

- (32) K.M. Guthrie, Capital and Operating Costs for 54 Chem. Processes.  
Chem. Eng. (june 15)(1970) p 140.
- (33) D.H. Allen, R.C. Page - Revised technique for predesign cost estimating.  
Chem. Eng. (march 3)(1975) 142 - 150.
- (34) A.G. Montfoort - De Chemische Fabriek. (intern rapport behorende bij  
college m 37).  
TH-Delft (Lab. Chem. Techn.) 1976.
- (35) Sulphur - (Journal of the British Sulphur Corp. Ltd.).  
(125)(july/august)(1976).
- (36) F.D. Hamblin - Abridged Thermodynamic and Thermochemical Tables (S.I. Units).  
Oxford, 1971.
- (37) WEBCI prijzenboekje.  
Den Haag, 1972.

XIV. BIJLAGEN.





BIJLAGE AA1. Relevante chemische reacties.

Bij de vorming van  $\text{CS}_2$  uit methaan en zwavel zijn de volgende reacties van belang:

1. De endotherme dissociatie van hogere allotropen van zwavel tot uiteindelijk  $\text{S}_2$ -molekullen, namelijk:



met de evenwichtskonstante  $K_1$

$$K_1 = \frac{(p)_{\text{S}_6}^4}{(p)_{\text{S}_8}^3}, \quad (\text{A.1.2})$$

waarvoor geldt (lit. 9):

$$\log K_1 = 4.3 + 1.75 \log(T) - \frac{29000 + 2 \cdot T}{4.57 \cdot T} \quad (\text{A.1.3})$$

en



met als evenwichtskonstante  $K_2$

$$K_2 = \frac{(p)_{\text{S}_2}^3}{(p)_{\text{S}_6}}, \quad (\text{A.1.5})$$

$K_2$  hangt volgens Preuner en Schupp (9) als volgt van de temperatuur af:

$$\log K_2 = 6.2 + 3.5 \log(T) - \frac{64000 + 4 \cdot T}{4.57 \cdot T} \quad (\text{A.1.6})$$

2. De exotherme reactie van  $\text{S}_2$  met methaan:



Deze reactie is de snelheidsbepalende (11); de reactiesnelheid wordt volgens Thomas et. al. (14) goed beschreven door de vergelijking;

$$r = k \frac{(p)_{\text{CH}_4} * (p)_{\text{S}_2}}{1 + 0.6 \cdot (p)_{\text{S}_2} + 2 \cdot (p)_{\text{CS}_2} + 1.7 \cdot (p)_{\text{H}_2\text{S}}} \quad \text{gmol. CS}_2 / (\text{hr. (g kat)}) \quad (\text{A.1.8})$$

met

$$k = 2.8 * 10^6 \exp(-27500/(RT)) \quad (\text{A.1.9})$$

In deze vergelijking is:

$r$  = reactiesnelheid (gmol.  $\text{CS}_2$  / (hr. (g. kat.)))

$k$  = reactiesnelheidskonstante

$R$  = gaskonstante; 1.9872 cal/mol. $^\circ\text{K}$

3. De twee endotherme reacties



en



Onder de gegeven condities kunnen deze reacties, vanwege hun minieme bijdragen, verder buiten beschouwing blijven (14).

A2. Reaktorberekening.

Als er  $x$  mol  $\text{CS}_2$  per tijdseenheid wordt gevormd, dan kan voor zwavel de volgende balans worden opgesteld:

$$n_{\text{S}_2} + 3 \cdot n_{\text{S}_6} + 4 \cdot n_{\text{S}_8} = \frac{n_o}{m} - 2 \cdot x \quad (\text{A.2.1})$$

waarin

$n_{\text{S}_2}$ ,  $n_{\text{S}_6}$ , en  $n_{\text{S}_8}$  = aantal molen  $\text{S}_2$ ,  $\text{S}_6$ , en  $\text{S}_8$  resp. in de voeding (mol/s)

$n_o$  = aantal molen  $\text{CH}_4$  in de voeding (mol/s)

$m$  = mol. verhouding  $\text{CH}_4:\text{S}_2$  (bij 10% overmaat zwavel  
is  $m = 1/2.20 = 0.4545$ )

Voor het totale aantal molen ( $n_t$ ) kan worden geschreven:

$$n_{\text{CH}_4} + n_{\text{S}_2} + n_{\text{S}_6} + n_{\text{S}_8} + n_{\text{CS}_2} + n_{\text{H}_2\text{S}} = n_t \quad (\text{A.2.2})$$

of

$$n_o - x + n_{\text{S}_2} + n_{\text{S}_6} + n_{\text{S}_8} + x + 2 \cdot x = n_t \quad (\text{A.2.3})$$

Kombinatie van de vergelijkingen (A.2.1) en (A.2.3) levert (na delen door  $n_t$ ):

$$(m+1)y_{\text{S}_2} + (3m+1)y_{\text{S}_6} + (4m+1)y_{\text{S}_8} + 2 \cdot (m+1)X = 1 \quad (\text{A.2.4})$$

waarin

$y_i$  = molfractie van component  $i$

$X$  = aantal molen  $\text{CS}_2$  gevormd per mol gasmengsel

Uit (A.1.2) en (A.1.5) volgen (met  $y_i = \frac{P_i}{P_{\text{tot}}}$ ):

$$y_{\text{S}_2} = (K_2)^{1/3} * (P_{\text{tot}})^{-2/3} * (y_{\text{S}_6})^{1/3} \quad (\text{A.2.5})$$

en

$$y_{\text{S}_8} = (K_1)^{-1/3} * (P_{\text{tot}})^{1/3} * (y_{\text{S}_6})^{4/3} \quad (\text{A.2.6})$$

Vergelijking (A.2.4) kan nu met behulp van (A.2.5) en (A.2.6) herschreven worden tot:

$$(m+1)(K_2)^{1/3}(P_{\text{tot}})^{-1/3}(y_{\text{S}_6})^{1/3} + (3m+1)(y_{\text{S}_6}) +$$

$$2 \cdot (m+1)X + (4m+1)(K_1)^{-1/3}(P_{\text{tot}})^{1/3}(y_{\text{S}_6})^{4/3} = 1$$

(A.2.7)

Als er nog geen  $\text{CS}_2$  is gevormd is  $X=0$  en gaat vergelijking (A.2.7) over in

$$(m+1)(K_2)^{1/3}(P_{\text{tot}})^{-1/3}(y_{\text{S}_6})^{1/3} + (3m+1)(y_{\text{S}_6}) + (4m+1)(K_1)^{-1/3}(P_{\text{tot}})^{1/3}(y_{\text{S}_6})^{4/3} = 1 \quad (\text{A.2.8})$$

In deze vergelijking liggen  $m$  en  $P_{\text{tot}}$  vast (gekozen procescondities) terwijl de  $K$ 's zuivere temperatuurfuncties zijn. Vergelijking (A.2.8) kan daarom in combinatie met (A.2.5) en (A.2.6) worden gebruikt om de molfrakties in de voeding (bij het binnentreden van de reaktor) te berekenen. Bovendien is

$$y_{\text{CH}_4} = 1.0 - (y_{\text{S}_2} + y_{\text{S}_6} + y_{\text{S}_8}) \quad (\text{A.2.9})$$

Vervolgens wordt een klein massa-element katalysator beschouwd. Over dit element kan de volgende balans worden opgesteld:

$$r (\Delta W) = \frac{G * 10^3}{\sum_i (y_i \cdot M_i)} * (\Delta X) \quad (\text{A.2.10})$$

waarin

- $r$  = reaktiesnelheid (mol  $\text{CS}_2$  gevormd per seconde per kg. katalysator)
- $\Delta W$  = massa van het beschouwde katalysator element (kg. kat.)
- $G$  = massastroom voeding (kg./s)
- $y_i$  = molfractie van component  $i$
- $M_i$  = mol. massa van component  $i$  (gram/mol)
- $\Delta X$  = aantal mol  $\text{CS}_2$  gevormd in het katalysatorelement (mol  $\text{CS}_2$ /mol. gasmengsel)

Kombinatie van (A.2.10) met de vergelijking voor de reaktiesnelheid (A.1.8) levert, na enig omwerken, voor  $\Delta X$ :

$$\Delta X = \phi * \frac{y_{\text{CH}_4} * y_{\text{S}_2}}{1.0 + (0.6y_{\text{S}_2} + 2.0y_{\text{CS}_2} + 1.7y_{\text{H}_2\text{S}}) * P_{\text{tot}}} \quad (\text{A.2.11})$$

met

$$\phi = \frac{k (P_{\text{tot}})^2 \Delta W \sum_i (y_i \cdot M_i)}{3600 * G} \quad (\text{A.2.12})$$

N.B. de waarde van  $k$  wordt gegeven door vergelijking (A.1.9).

Bij bekende voedingssamenstelling (uit vgl. A.2.5, A.2.6 en A.2.8) kan dus met vergelijking A.2.11 worden berekend hoeveel  $\text{CS}_2$  in het eerste katalysator-element wordt gevormd, ( $\Delta X$ ).

Bij de reactie treden ook warmte-effecten op. Om deze in rekening te brengen kan over het katalysator-element  $\Delta W$  een warmtebalans worden opgesteld.

Deze luidt:

$$(-\Delta H)_R * \Delta X = \bar{c}_p * \Delta T \quad (\text{A.2.13})$$

waarin:

$$(-\Delta H)_R = \text{reaktiewarmte (cal/mol. CS}_2 \text{ gevormd)}$$

$$\bar{c}_p = \text{soortelijke warmte van het gasmengsel bij konstante druk} \\ (= \sum_i (y_i \cdot c_{p_i})) \text{ (cal/mol. gasmengsel } ^\circ\text{K)}$$

Voor (A.2.13) kan ook geschreven worden:

$$\Delta T = \frac{(-\Delta H)_R}{\sum_i (y_i \cdot c_{p_i})} * \Delta X \quad (\text{A.2.14})$$

Bij bekende (hierboven berekende)  $\Delta X$  kan met vergelijking (A.2.14) worden bepaald hoe de temperatuur van het gasmengsel verandert in het beschouwde katalysator-element (mits, uiteraard, dit katalysator-element voldoende klein gekozen wordt).

Met de vergelijkingen (A.2.7), (A.2.5) en (A.2.6) worden  $y_{\text{S}_6}$ ,  $y_{\text{S}_2}$  en  $y_{\text{S}_8}$  aangepast aan de nieuw berekende temperatuur, waarna de overige molfrakties volgen uit:

$$y_{\text{CS}_2} = X \quad (\text{A.2.15})$$

$$y_{\text{H}_2\text{S}} = 2 \cdot X \quad (\text{A.2.16})$$

en

$$y_{\text{CH}_4} = 1.0 - (y_{\text{S}_2} + y_{\text{S}_6} + y_{\text{S}_8} + 3X) \quad (\text{A.2.17})$$

De gasstroom die het katalysator-element verlaat, en waarvan uit het voorgaande de temperatuur en samenstelling bekend zijn, dient als input voor een volgend katalysator-element. Voor dit nieuwe element volgt de omzetting uit vergelijking (A.2.11) en het optredende temperatuurverschil uit vgl. (A.2.14). Op dezelfde manier als hierboven voor het vorige element beschreven is, wordt de samenstelling van het gasmengsel wederom aangepast aan de nieuwe temperatuur ( $T_{\text{nieuw}} = T_{\text{oud}} + \Delta T$ ).

De hier geschetste rekenprocedure, waarbij tevens  $X_{\text{nieuw}} = X_{\text{oud}} + \Delta X$ , wordt voor volgende katalysatorelementen herhaald totdat de gewenste omzetting bereikt is.

Voor verdere details van de gevolgde rekenprocedure wordt verwezen naar de volgende paragraaf, waar een listing van het gebruikte computerprogramma is opgenomen; tevens wordt in deze paragraaf het stroomschema van het hoofdprogramma gegeven.

Op de berekening van de reaktiewarmte ( $(\Delta H)_R$  in de vergelijkingen (A.2.13) en (A.2.14)) zal hier nog even worden ingegaan.

Voor de reactie



is de reaktiewarmte gedefiniëerd als:

$$(-\Delta H)_R = h_{\text{CS}_2} + 2 \cdot h_{\text{H}_2\text{S}} - h_{\text{CH}_4} - 4 \cdot h_{\text{S}^*} \quad (\text{A.2.19})$$

Hierin staat  $\text{S}^*$  voor het evenwichtsmengsel ( $\text{S}_2 \rightleftharpoons \text{S}_6 \rightleftharpoons \text{S}_8$ ), waarvoor uit de literatuur (10) enthalpiegegevens bekend zijn. Deze enthalpiewaarden kunnen met behulp van de kleinste-kwadraten methode worden beschreven door een derdegraads polynoom (geldig voor  $P_{\text{tot}} = 3$  atmosfeer, en  $540 \leq T \leq 740$  °C):

$$h_{\text{S}^*} = -390763 + 1470.25T - 1.830709T^2 + 7.661425 \cdot 10^{-4} T^3 \quad (\text{A.2.20})$$

hierin is T in °K ! cal/mol.S\*

Voor de andere h's uit vergelijking (A.2.19) geldt dat

$$h_i(T) = h_i(298) + \int_{298}^T c_{p_i} \text{ }^* dT \quad (\text{A.2.21})$$

In onderstaande tabel zijn de h's en  $c_p$ 's voor respectievelijk  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CS}_2$  en  $\text{H}_2\text{S}$  weergegeven (19, 6).

Komponent	$h(298)$	$c_p$ (cal/mol. °K)
$\text{CH}_4$	-17889	$5.34 + 1.15 \cdot 10^{-2} T$
$\text{CS}_2$	28110	$13.75 + 4.9 \cdot 10^{-4} T - \frac{3.38 \cdot 10^5}{T^2}$
$\text{H}_2\text{S}$	-4770	$7.2 + 3.6 \cdot 10^{-3} T$

Na substitueren van deze gegevens, samen met (A.2.20) en (A.2.21), in (A.2.19) wordt - na enig omwerken - voor de reaktiewarmte tenslotte gevonden:



$$(\Delta H)_R = 1591750 - 5858.2 T + 7.32093 T^2 - 0.00306457 T^3 + \frac{338000}{T} \text{ cal/mol. CS}_2 \quad (\text{A.2.22})$$

In het computerprogramma is vergelijking (A.2.22) gebruikt om de reactiewarmte als functie van de temperatuur te berekenen.

Bij de berekeningen van de reaktor zijn de voedingsgegevens konstant gehouden:

- voedingstemperatuur: 973 °K.
- CH<sub>4</sub>/S<sub>2</sub> verhouding: 0.4545
- totale druk: 3 atm.
- voedingsstroom: 2.2120 kg/s.

Begonnen is met  $\Delta W = 1$  kg., waarna telkens  $\Delta W$  werd gehalveerd totdat de hoeveelheid katalysator, nodig voor 90% omzetting van methaan, niet noemenswaardig meer veranderde. Dit bleek het geval te zijn bij  $\Delta W = 0.0625$  kg., en voor de hierboven genoemde omzetting van 90% methaan is er dan 1365 kg. katalysator nodig.

Deze bijlage wordt besloten met het stroomschema en een listing van het gebruikte computerprogramma.

Zie verder ook de figuren 1, 2, 3<sup>a</sup>, 3<sup>b</sup> en 4.

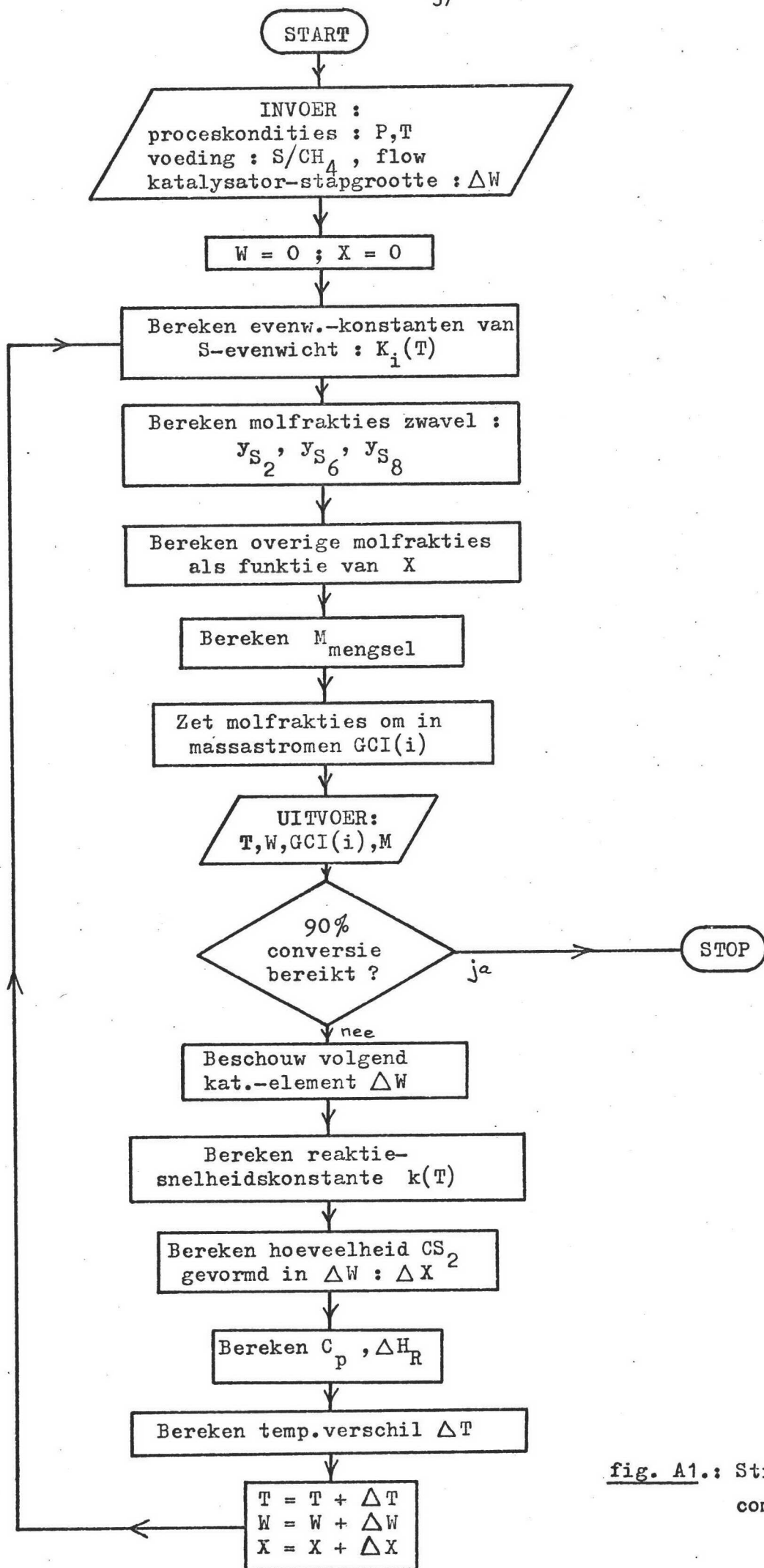


fig. A1.: Stroomdiagram  
computerprogramma.

FORTRAN IV G LEVEL 21

MAIN

DATE = 76285

18/35/18

```

0001      REAL*8 SOM,RKON,PHI,DX,DT,CONST,Y(7),GCI(6)
0002      DIMENSION A(4),GFW(6)
0003      COMMON/GEG/P,A
0004      DATA GFW/16.043,64.128,192.384,256.512,76.139,34.080/
C GFW(I)= MOL. MASSA VAN COMPONENT I, GR/MOL.
C P= TOTALE GASDRUK, ATM.
C R= S2/CH4 VERHOUDING
C G= MASSASTROOM VOEDING, KG./S.
C DW = STAPGROOTTE KATALYSATORMASSA, KG.
C Y(1)= TEMPERATUUR, K
C Y(I)= MOLFRAKTIE VAN KOMPONENT I
C TW = TOTALE MASSA VAN DE KATALYSATOR, KG.
0005      READ(5,95)P,R,G,DW
0006      READ(5,100)(Y(I),I=1,7)
0007      TW=0.0
0008      R=1./R
0009      A(1)=R+1.
0010      A(2)=3.*R+1.
0011      A(3)=4.*R+1.
0012      A(4)=2.*(R+1.)
0013      WRITE(6,105)Y(1),G,R,P
0014      WRITE(6,110)DW
0015      WRITE(6,115)
0016      N=0
0017      5 CALL EVENW(Y)
0018      IF(N-160)7,6,7
0019      6 N=0
C SOM= GEM. MOL. MASSA VAN HET REAKTIEMENGSSEL
0020      7 SOM=0.0
0021      DO 10 I=1,6
0022      10 SOM=SOM+GFW(I)*Y(I+1)
0023      DO 15 I=1,6
0024      15 GCI(I)=Y(I+1)*G*GFW(I)/SOM
0025      IF(Y)17,16,17
0026      16 WRITE(6,120)Y(1),TW,(GCI(J),J=1,6),SOM
0027      17 IF(GCI(5).GE.9.70-1)GO TO 20
C BEREKENING VAN DE REAKTIESNELHEIDSKONSTANTE
0028      RKON=2.3D6*DEXP(-1.38385704/Y(1))
0029      PHI=RKON*P*P*SOM/(3600.*G)
C DX= TOENAME CS2 MOLFRAKTIE
0030      DX=PHI*DW*Y(2)*Y(3)/(1.+6*Y(3)*P+2.*Y(6)*P+1.7*Y(7)*P)
0031      CALL DELTAH(Y,CONST)
C DT= TOENAME TEMPERATUUR, K
0032      DT=CONST*DX
0033      Y(1)=Y(1)+DT
0034      Y(6)=Y(6)+DX
0035      TW=TW+DW
0036      N=N+1

0037      GO TO 5
0038      20 WRITE(6,120)Y(1),TW,(GCI(J),J=1,6),SOM
0039      95 FORMAT(4F10.4)
0040      100 FORMAT(7G10.4)
0041      105 FORMAT(1H1,2CH VOEDINGGEGEVENS: ,14H TEMPERATUUR ,F8.2,2H K,/,
120X,14H MASSASTROOM: ,F8.4,7H KG./S.,/,20X,9H CH4/S2: ,F8.4,/,20X,
214H TOTALE DRUK: ,F8.2,5H ATM.)
0042      110 FORMAT(1H0,18H STAPGROOTTE DW = ,F8.4,4H KG.)
0043      115 FORMAT(1H0,20H REAKTORBEREKENINGEN,/,20H -----,/,5X
1,1HT,6X,1HW,5X,3HCH4,6X,2HS2,6X,2HS6,6X,2HS8,5X,3HCS2,5X,3HH2S,7X,
21HM,/)
0044      120 FORMAT(2F8.2,6F8.4,F10.5)
0045      RETURN
0046      END

```

FORTRAN IV G LEVEL 21

EVENW

DATE = 76285

18/35/18

```

0001      SUBROUTINE EVENW(Y)
C -----
0002      REAL*8 E1,E2,D,B,C,FY4,DFY4,DELTA,X,Y(7)
0003      DIMENSION A(4)
0004      COMMON/GEG/P,A
0005      DATA C1,C2,C3/0.333333,0.666667,1.333333/
0006      N=1
C EVENWICHTSKONSTANTEN VAN HET ZWAVEL-EVENWICHT
0007      E1=4.3+1.75* DLOG10(Y(1))-(29000.+2.*Y(1))/(4.57*Y(1))
0008      E1=10.**E1
0009      E2=6.2+3.5* DLOG10(Y(1))-(64000.+4.*Y(1))/(4.57*Y(1))
0010      E2=10.**E2
C NEWTON-RAPHSON ROUTINE
0011      10 D=A(1)*((E2*Y(4))**C1)/P**C2
0012      B=A(2)*Y(4)
0013      C=A(3)*((P/E1)**C1)*Y(4)**C3
0014      FY4=D+B+C+A(4)*Y(6)-1.
0015      D=(C1*A(1)*E2**C1)/((P*Y(4))**C2)
0016      R=C3*A(3)*{P*Y(4)/E1)**C1
0017      DFY4=D+B+A(2)
0018      DELTA=FY4/DFY4
0019      IF(DABS(DELTA)-5.0-8)13,13,14
0020      13 IF(DABS(FY4)-5.0-6)16,16,14
0021      14 Y(4)=Y(4)-DELTA
0022      IF(N-20)15,15,20
0023      15 N=N+1
0024      GO TO 10
0025      16 Y(4)=Y(4)-DELTA
0026      Y(3)=((E2*Y(4))**C1)/P**C2
0027      Y(5)=((P/E1)**C1)*Y(4)**C3
0028      Y(2)=1.-(Y(3)+Y(4)+Y(5)+3.*Y(6))
0029      Y(6)=Y(6)
0030      Y(7)=2.*Y(6)
0031      RETURN
0032      20 WRITE(6,100)
0033      100 FORMAT(1H0,26H ERROR IN SUBROUTINE EVENW)
0034      STOP
0035      END

```

FORTRAN IV G LEVEL 21

DELTAH

DATE = 76285

18/35/18

```

0001          SUBROUTINE DELTAH(Y,CONST)
C -----
0002          REAL*8 CONST,CP1,CP2,CP3,CP4,CP5,CP6,GCP,DHT,Y(7)
0003          DIMENSION A(2),B(3),C(3),D(3),E(3),F(2)
C LIJST VAN COEFFICIENTEN
0004          DATA A/5.34,0.0115/
0005          DATA B/6.54,0.00028,-79000./
0006          DATA C/31.58,0.00012,-440000./
0007          DATA D/42.67,0.00086,-511000./
0008          DATA E/13.75,0.00049,-338000./
0009          DATA F/7.2,0.0036/
C BEREKENING VAN DE GEMIDDELTE WARMTE CAPACITEIT.
0010          CP1=A(1)+A(2)*Y(1)
0011          CP2=B(1)+B(2)*Y(1)+B(3)/(Y(1)*Y(1))
0012          CP3=C(1)+C(2)*Y(1)+C(3)/(Y(1)*Y(1))
0013          CP4=D(1)+D(2)*Y(1)+D(3)/(Y(1)*Y(1))
0014          CP5=E(1)+E(2)*Y(1)+E(3)/(Y(1)*Y(1))
0015          CP6=F(1)+F(2)*Y(1)
0016          GCP=Y(2)*CP1+Y(3)*CP2+Y(4)*CP3+Y(5)*CP4+Y(6)*CP5+Y(7)*CP6
C BEREKENING VAN DE VORMINGSWARMTE
0017          DHT=1591750.-5858.2*Y(1)+7.32093*Y(1)*Y(1)-.00306457*Y(1)*Y(1)*Y(1)
0018          CONST=-DHT/GCP
0019          RETURN
0020          END

```

VOEDINGSGEGEVENS:    TEMPERATUUR    973.00 K  
                           MASSASTROOM:    2.2120 KG./S.  
                           CH<sub>4</sub>/S<sub>2</sub>:    0.4545  
                           TOTALE DRUK:    3.00 ATM.

STAPGROOTTE DW =    0.0625 KG.

REAKTORBEREKENINGEN

T	W	CH <sub>4</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>6</sub>	S <sub>8</sub>	CS <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	M
973.00	0.0	0.2259	1.4257	0.5055	0.0550	0.0	0.0	56.49804
972.63	10.00	0.1778	1.2585	0.3147	0.0287	0.2281	0.2042	53.37627
971.93	20.00	0.1516	1.1437	0.2315	0.0190	0.3514	0.3146	52.14371
970.93	30.00	0.1342	1.0552	0.1839	0.0140	0.4352	0.3896	51.47343
969.66	40.00	0.1211	0.9836	0.1538	0.0111	0.4973	0.4452	51.06076
968.18	50.00	0.1109	0.9242	0.1335	0.0092	0.5457	0.4885	50.78819
966.55	60.00	0.1027	0.8740	0.1193	0.0080	0.5847	0.5234	50.59959
964.30	70.00	0.0959	0.8309	0.1090	0.0072	0.6169	0.5522	50.46466
962.98	80.00	0.0902	0.7935	0.1014	0.0066	0.6439	0.5765	50.36570
961.13	90.00	0.0853	0.7607	0.0956	0.0062	0.6671	0.5972	50.29172
959.26	100.00	0.0811	0.7317	0.0913	0.0058	0.6871	0.6151	50.23561
957.41	110.00	0.0774	0.7058	0.0879	0.0056	0.7046	0.6307	50.19259
955.57	120.00	0.0741	0.6826	0.0853	0.0055	0.7200	0.6445	50.15935
953.77	130.00	0.0713	0.6617	0.0832	0.0053	0.7337	0.6568	50.13354
952.02	140.00	0.0687	0.6426	0.0816	0.0052	0.7460	0.6678	50.11345
950.30	150.00	0.0663	0.6252	0.0803	0.0052	0.7571	0.6778	50.09784
948.64	160.00	0.0642	0.6093	0.0794	0.0052	0.7672	0.6868	50.08576
947.03	170.00	0.0623	0.5946	0.0786	0.0051	0.7764	0.6950	50.07647
945.47	180.00	0.0605	0.5810	0.0780	0.0051	0.7848	0.7026	50.06945
943.95	190.00	0.0589	0.5684	0.0775	0.0051	0.7925	0.7095	50.06423
942.49	200.00	0.0574	0.5567	0.0772	0.0052	0.7997	0.7159	50.06050
941.08	210.00	0.0560	0.5457	0.0770	0.0052	0.8063	0.7218	50.05796
939.71	220.00	0.0547	0.5354	0.0768	0.0052	0.8125	0.7274	50.05641
938.39	230.00	0.0534	0.5258	0.0767	0.0052	0.8183	0.7325	50.05567
937.11	240.00	0.0523	0.5167	0.0767	0.0053	0.8237	0.7374	50.05559
935.88	250.00	0.0512	0.5082	0.0767	0.0053	0.8287	0.7419	50.05606
934.68	260.00	0.0502	0.5001	0.0767	0.0054	0.8335	0.7462	50.05698
933.52	270.00	0.0493	0.4924	0.0767	0.0054	0.8380	0.7502	50.05826
932.40	280.00	0.0484	0.4851	0.0768	0.0055	0.8423	0.7540	50.05985
931.32	290.00	0.0475	0.4782	0.0769	0.0055	0.8463	0.7576	50.06169
930.26	300.00	0.0467	0.4716	0.0770	0.0056	0.8501	0.7610	50.06373
929.24	310.00	0.0460	0.4653	0.0772	0.0056	0.8537	0.7643	50.06593
928.25	320.00	0.0452	0.4593	0.0773	0.0057	0.8572	0.7673	50.06826
927.29	330.00	0.0445	0.4535	0.0775	0.0057	0.8605	0.7703	50.07069
926.36	340.00	0.0439	0.4480	0.0776	0.0057	0.8636	0.7731	50.07320
925.45	350.00	0.0433	0.4427	0.0778	0.0058	0.8666	0.7758	50.07576
924.57	360.00	0.0426	0.4377	0.0780	0.0058	0.8695	0.7784	50.07837
923.71	370.00	0.0421	0.4328	0.0781	0.0059	0.8723	0.7809	50.08101
922.88	380.00	0.0415	0.4281	0.0783	0.0059	0.8749	0.7832	50.08366
922.07	390.00	0.0410	0.4236	0.0785	0.0060	0.8775	0.7855	50.08631
921.27	400.00	0.0405	0.4193	0.0786	0.0060	0.8799	0.7877	50.08896
920.50	410.00	0.0400	0.4151	0.0788	0.0061	0.8823	0.7898	50.09160
919.75	420.00	0.0395	0.4110	0.0790	0.0061	0.8845	0.7918	50.09423
919.02	430.00	0.0390	0.4071	0.0791	0.0062	0.8867	0.7938	50.09683
918.31	440.00	0.0386	0.4033	0.0793	0.0062	0.8889	0.7957	50.09940
917.61	450.00	0.0381	0.3997	0.0795	0.0063	0.8909	0.7975	50.10195
916.93	460.00	0.0377	0.3961	0.0796	0.0063	0.8929	0.7993	50.10446
916.26	470.00	0.0373	0.3927	0.0798	0.0064	0.8948	0.8010	50.10693
915.62	480.00	0.0369	0.3893	0.0800	0.0064	0.8967	0.8027	50.10937



914.98	490.00	0.0365	0.3361	0.0801	0.0064	0.8935	0.8043	50.11177
914.36	500.00	0.0362	0.3820	0.0803	0.0065	0.9002	0.8059	50.11412
913.75	510.00	0.0358	0.3799	0.0804	0.0065	0.9019	0.8074	50.11644
913.16	520.00	0.0355	0.3770	0.0806	0.0066	0.9036	0.8089	50.11871
912.58	530.00	0.0351	0.3741	0.0807	0.0066	0.9052	0.8103	50.12094
912.01	540.00	0.0348	0.3713	0.0808	0.0067	0.9067	0.8117	50.12313
911.45	550.00	0.0345	0.3685	0.0810	0.0067	0.9082	0.8131	50.12527
910.91	560.00	0.0342	0.3659	0.0811	0.0067	0.9097	0.8144	50.12737
910.37	570.00	0.0339	0.3633	0.0812	0.0068	0.9112	0.8157	50.12942
909.85	580.00	0.0336	0.3608	0.0814	0.0068	0.9126	0.8169	50.13144
909.33	590.00	0.0333	0.3583	0.0815	0.0068	0.9139	0.8181	50.13341
908.83	600.00	0.0330	0.3559	0.0816	0.0069	0.9153	0.8193	50.13533
908.33	610.00	0.0327	0.3536	0.0817	0.0069	0.9166	0.8205	50.13722
907.85	620.00	0.0325	0.3513	0.0819	0.0070	0.9178	0.8216	50.13906
907.37	630.00	0.0322	0.3490	0.0820	0.0070	0.9191	0.8228	50.14086
906.90	640.00	0.0319	0.3468	0.0821	0.0070	0.9203	0.8238	50.14262
906.45	650.00	0.0317	0.3447	0.0822	0.0071	0.9215	0.8249	50.14434
905.99	660.00	0.0315	0.3426	0.0823	0.0071	0.9226	0.8259	50.14603
905.55	670.00	0.0312	0.3406	0.0824	0.0071	0.9238	0.8269	50.14767
905.12	680.00	0.0310	0.3386	0.0825	0.0072	0.9249	0.8279	50.14927
904.69	690.00	0.0307	0.3366	0.0826	0.0072	0.9260	0.8289	50.15084
904.27	700.00	0.0305	0.3347	0.0827	0.0072	0.9270	0.8299	50.15237
903.85	710.00	0.0303	0.3328	0.0828	0.0072	0.9281	0.8308	50.15386
903.45	720.00	0.0301	0.3310	0.0829	0.0073	0.9291	0.8317	50.15532
903.04	730.00	0.0299	0.3292	0.0830	0.0073	0.9301	0.8326	50.15675
902.65	740.00	0.0297	0.3274	0.0830	0.0073	0.9311	0.8335	50.15814
902.26	750.00	0.0295	0.3257	0.0831	0.0074	0.9320	0.8344	50.15949
901.88	760.00	0.0293	0.3240	0.0832	0.0074	0.9330	0.8352	50.16082
901.51	770.00	0.0291	0.3223	0.0833	0.0074	0.9339	0.8360	50.16211
901.14	780.00	0.0289	0.3207	0.0834	0.0074	0.9348	0.8368	50.16337
900.77	790.00	0.0287	0.3191	0.0834	0.0075	0.9357	0.8376	50.16460
900.41	800.00	0.0285	0.3175	0.0835	0.0075	0.9366	0.8384	50.16579
900.06	810.00	0.0283	0.3159	0.0836	0.0075	0.9374	0.8392	50.16696
899.71	820.00	0.0282	0.3144	0.0836	0.0076	0.9383	0.8400	50.16810
899.37	830.00	0.0280	0.3129	0.0837	0.0076	0.9391	0.8407	50.16922
899.03	840.00	0.0278	0.3115	0.0838	0.0076	0.9399	0.8414	50.17030
898.70	850.00	0.0276	0.3100	0.0838	0.0076	0.9407	0.8422	50.17136
898.37	860.00	0.0275	0.3086	0.0839	0.0077	0.9415	0.8429	50.17239
898.04	870.00	0.0273	0.3072	0.0839	0.0077	0.9423	0.8436	50.17339
897.72	880.00	0.0271	0.3058	0.0840	0.0077	0.9431	0.8442	50.17437
897.41	890.00	0.0270	0.3045	0.0841	0.0077	0.9438	0.8449	50.17532
897.10	900.00	0.0268	0.3032	0.0841	0.0077	0.9446	0.8456	50.17625
896.79	910.00	0.0267	0.3019	0.0842	0.0078	0.9453	0.8462	50.17716
896.49	920.00	0.0265	0.3006	0.0842	0.0078	0.9460	0.8469	50.17804
896.19	930.00	0.0264	0.2993	0.0843	0.0078	0.9467	0.8475	50.17890
895.89	940.00	0.0262	0.2981	0.0843	0.0078	0.9474	0.8481	50.17974
895.60	950.00	0.0261	0.2969	0.0844	0.0079	0.9481	0.8488	50.18055
895.31	960.00	0.0259	0.2956	0.0844	0.0079	0.9488	0.8494	50.18134
895.03	970.00	0.0258	0.2945	0.0844	0.0079	0.9495	0.8500	50.18212
894.75	980.00	0.0257	0.2933	0.0845	0.0079	0.9501	0.8505	50.18237
894.47	990.00	0.0255	0.2921	0.0845	0.0079	0.9508	0.8511	50.18360
894.20	1000.00	0.0254	0.2910	0.0846	0.0080	0.9514	0.8517	50.18431
893.93	1010.00	0.0253	0.2899	0.0846	0.0080	0.9520	0.8523	50.18501
893.66	1020.00	0.0251	0.2888	0.0846	0.0080	0.9526	0.8528	50.18568
893.40	1030.00	0.0250	0.2877	0.0847	0.0080	0.9533	0.8534	50.18634
893.14	1040.00	0.0249	0.2866	0.0847	0.0080	0.9539	0.8539	50.18697
892.88	1050.00	0.0247	0.2856	0.0847	0.0080	0.9545	0.8544	50.18759
892.63	1060.00	0.0246	0.2845	0.0848	0.0081	0.9551	0.8550	50.18820
892.37	1070.00	0.0245	0.2835	0.0848	0.0081	0.9556	0.8555	50.18878
892.12	1080.00	0.0244	0.2825	0.0848	0.0081	0.9562	0.8560	50.18935
891.88	1090.00	0.0243	0.2815	0.0848	0.0081	0.9568	0.8565	50.18990
891.64	1100.00	0.0241	0.2805	0.0849	0.0081	0.9573	0.8570	50.19044
891.40	1110.00	0.0240	0.2795	0.0849	0.0081	0.9579	0.8575	50.19096
891.16	1120.00	0.0239	0.2786	0.0849	0.0082	0.9584	0.8580	50.19147
890.92	1130.00	0.0238	0.2776	0.0849	0.0082	0.9590	0.8585	50.19196
890.69	1140.00	0.0237	0.2767	0.0850	0.0082	0.9595	0.8590	50.19244
890.46	1150.00	0.0236	0.2758	0.0850	0.0082	0.9600	0.8594	50.19290
890.23	1160.00	0.0235	0.2749	0.0850	0.0082	0.9605	0.8599	50.19335
890.01	1170.00	0.0234	0.2740	0.0850	0.0082	0.9611	0.8603	50.19379
889.78	1180.00	0.0232	0.2731	0.0851	0.0083	0.9616	0.8608	50.19421
889.56	1190.00	0.0231	0.2722	0.0851	0.0083	0.9621	0.8613	50.19462
889.35	1200.00	0.0230	0.2713	0.0851	0.0083	0.9626	0.8617	50.19501
889.13	1210.00	0.0229	0.2705	0.0851	0.0083	0.9631	0.8621	50.19540
888.92	1220.00	0.0228	0.2696	0.0851	0.0083	0.9635	0.8626	50.19577
888.70	1230.00	0.0227	0.2688	0.0851	0.0083	0.9640	0.8630	50.19613
888.50	1240.00	0.0226	0.2680	0.0851	0.0083	0.9645	0.8634	50.19647
888.29	1250.00	0.0225	0.2672	0.0852	0.0084	0.9650	0.8638	50.19681
888.08	1260.00	0.0224	0.2663	0.0852	0.0084	0.9654	0.8643	50.19713
887.88	1270.00	0.0223	0.2655	0.0852	0.0084	0.9659	0.8647	50.19745
887.68	1280.00	0.0222	0.2648	0.0852	0.0084	0.9663	0.8651	50.19775
887.48	1290.00	0.0221	0.2640	0.0852	0.0084	0.9668	0.8655	50.19804
887.28	1300.00	0.0221	0.2632	0.0852	0.0084	0.9672	0.8659	50.19832
887.09	1310.00	0.0220	0.2624	0.0852	0.0084	0.9677	0.8663	50.19859
886.89	1320.00	0.0219	0.2617	0.0852	0.0084	0.9681	0.8667	50.19885
886.70	1330.00	0.0218	0.2610	0.0852	0.0085	0.9685	0.8670	50.19910
886.51	1340.00	0.0217	0.2602	0.0852	0.0085	0.9690	0.8674	50.19934
886.32	1350.00	0.0216	0.2595	0.0853	0.0085	0.9694	0.8678	50.19957
886.14	1360.00	0.0215	0.2588	0.0853	0.0085	0.9698	0.8682	50.19990
886.05	1364.88	0.0215	0.2584	0.0853	0.0085	0.9700	0.8683	50.19990



BIJLAGE BB1. Berekening van de absorptiekolom (lit. 21,22).

De absorptiekolom werd berekend met behulp van een bestaand computerprogramma. Dit computerprogramma berekent een (isotherm werkende) gepakte kolom voor de verwijdering van  $\text{CS}_2$  uit een gasmengsel waarvan de overige componenten als inert beschouwd worden.

De operatie vindt hier plaats bij 1 atm. en  $25^\circ\text{C}$ .

Gegevens absorptievloeistof (21):

- molgewicht : 180
- dichtheid :  $50.5 \text{ lbm/ft}^3 = 0.81 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$ .
- viscositeit :  $2 \text{ cP} = 2 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m.s}$ .
- oppervlaktespanning :  $25 \text{ dyne/cm.} = 2.5 \cdot 10^{-2} \text{ N/m. (Perry)}$

Pakking: Raschig-ringen (keramisch), waarvoor (Perry):

- nominale afmeting :  $d_s = 2 \text{ in.} = 0.05 \text{ m.}$
- packing factor :  $C_f = 65$
- porositeit :  $\epsilon = 0.74$
- specifiek oppervlak :  $a_p = 28 \text{ ft}^2/\text{ft}^3 = 93 \text{ m}^2/\text{m}^3$ .
- gewicht :  $41 \text{ lbm/ft}^3 = 656.8 \text{ kg/m}^3$ .

Uit de massabalans blijkt dat het gasmengsel dat de absorptiekolom binnenkomt is samengesteld uit:

- $\text{CS}_2$  : 0.022 kg/s.
- $\text{H}_2\text{S}$  : 0.868 kg/s.
- $\text{CH}_4$  : 0.970 kg/s.

Als eis wordt gesteld dat 99.9 % van het in de voeding aanwezige  $\text{CS}_2$  verwijderd wordt.

Als voor de helling van de werklijn 1.4 maal de minimale helling, en voor de gassnelheid 80% van de flooding rate gekozen wordt, dan levert de berekening de volgende afmetingen en operatiekondities op (vergelijk computer-uitvoer op de volgende bladzijde):

- superficiële gassnelheid :  $G' = 2497.82 \cong 2500 \text{ lbm/hr.ft}^2 = 3.39 \text{ kg/s.m}^2$ .
- superficiële vloeistofsnelheid :  $L' = 1401.62 \cong 1400 \text{ lbm/hr.ft}^2$   
 $= 1.90 \text{ kg/s.m}^2$ .

DESIGN NO. 4  
PRESSURE= 1.00 ATM.  
GAS FEED RATE= 14756.43 LB./HR. TEMP.= 77.0 DEG.F  
SLOPE OF OPERATING LINE IS 1.400 TIMES THE MINIMUM  
STREAM COMPOSITIONS  
YA= 0.0005 YB= 0.3219 XA= 0.0000 XB= 0.4473  
MASS FLOW RATES IN LB./HR.-SQ.FT.  
GAS FLOODING VELOCITY= 1752.02 OPERATING GAS RATE= 1401.62 OPERATING LIQUID RATE= 2497.82

COLUMN DIAMETER= 3.661 FEET PACKED HEIGHT= 44.883 FEET  
DVX= 0.421E-04 SQ.FT./HR. HX= 2.420 FT.  
HY= 0.658 FT. HOY= 2.499 FT. FF= 0.80

- Computeruitvoer van de gepakte absorptiekolom.

Opmerking: voor een volledige listing van het computerprogramma en de theoretische achtergronden hiervan wordt naar de literatuur verwezen (21,22).

kolomdiameter : 3.661 ft. = 1.12 m.

hoogte van de pakking : 44.88 ft. = 13.68 m.

Op grond van bovenstaande gegevens kunnen nu enkele van belang zijnde grootheden (drukval, hold-up, etc.) berekend worden.

## B2. Drukval.

Berekening van de drukval over de pakking vindt plaats met behulp van een in de literatuur gegeven empirische relatie (lit. 23, blz.160; fig. 6.26). Hier vindt men voor:

$$\frac{(G')^2 \cdot C_f \cdot (\mu_L)^{0.2}}{g_c \cdot \rho_G \cdot \rho_L} \cdot \frac{\rho_w}{\rho_L} = \frac{(1400)^2 \cdot 65 \cdot 2^{0.2}}{4.18 \cdot 10^8 \cdot 0.12 \cdot 50.5} \cdot \frac{1}{0.81} = 0.071$$

en

$$L'/G' \cdot \left( \frac{\rho_G}{\rho_L} \right)^{0.5} = \frac{2500}{1400} \cdot (0.12/50.5)^{0.5} = 0.087.$$

Voor de drukval wordt hiermee gevonden 1.0 in. water/ft.; totaal dus 45 in. water (115 cm.).

Naar boven afgerond (mede vanwege de drukval over vloeistofverdelers, etc.) komt dit overeen met circa 1.5 m. water, dit is  $1.5 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2$ .

## Hold-up.

Voor de totale vloeistof hold-up geldt:

$$\phi_t = \phi_o + \phi_s$$

waarin,

$\phi$  = hold-up in volume vloeistof per volume pakking; de indices t, o, en s slaan respectievelijk op de totale, operating, en statische hold-up.

$\phi_o$  en  $\phi_s$  worden als volgt berekend (23):

$\phi_o$ :

$$\phi_o = \phi_{ow} \cdot H$$

Hierin is  $\phi_{ow}$  de operating hold-up voor water, waarvoor geldt

$$\phi_{ow} = \phi_{tw} - \phi_{sw}$$

$$= \frac{2.25 \cdot 10^{-5} \cdot (L')^\beta}{d_s^2} + \frac{0.00104}{d_s^2} \quad (\beta = 0.965 \cdot d_s^{0.376})$$

De faktor H volgt uit:

$$H = \frac{0.897 * (L')^{0.57} * (\mu_L)^{0.13}}{L^{0.84} * (0.1183 * (L')^{0.43} - 1)} * (\sigma/73)^{0.925 - 0.262 * \log(L')}$$

$$\phi_s = \frac{6.85 * 10^{-5} * (\mu_L)^{0.02} * \sigma^{0.99}}{d_s^{1.21} * \rho_L^{0.37}}$$

Met bovenstaande formules kan  $\phi_t$  berekend worden, waarbij:

$L'$  = superficiële vloeistofsnelheid = 2500 lbm/hr.

$\mu_L$  = viscositeit = 2 cP.

$\sigma$  = oppervlaktespanning = 25 dyne/cm.

$\rho_L$  = dichtheid vloeistof = 50.5 lbm/ft<sup>3</sup>.

$d_s$  = nominale afmeting pakking (= 2 in.) = 0.238 ft.

Eén en ander levert tenslotte:

$\phi_o = 0.033$  en  $\phi_s = 0.002$ , zodat  $\phi_t = 0.035$ , afgerond 0.05.

Het volume van de pakking bedraagt:

$$\pi/4 * (3.66)^2 * 44.88 = 472.5 \text{ ft}^3.$$

De hold-up is dus:

$$472.5 * 0.05 * 50.5 * 0.454 = 550 \text{ kg. vloeistof.}$$

Massa van de pakking.

De pakking heeft een "bulk" dichtheid van 41 lbm/ft<sup>3</sup>, zodat het totale gewicht van de pakking bedraagt:

$$472.5 * 41 * 0.454 = 8.80 * 10^3 \text{ kg.}; \text{ dit komt overeen met een druk van } 8.93 * 10^4 \text{ N/m}^2. \text{ (droge pakking).}$$

Vanwege het vrij grote gewicht van de pakking (waarbij de vloeistof hold-up nog moet worden opgeteld) is het noodzakelijk de pakking in meerdere bedden te verdelen. Bovendien is dit ook nodig met het oog op de tussenkoeling die bij isotherme operatie toegepast moet worden (zie warmtebalans).

De noodzakelijke tussenkoeling is wellicht een argument om in plaats van een gepakte kolom een schotelkolom te gebruiken !

BIJLAGE C. BEREKENING VAN DE SMELTTANK (V5) VOOR ZWAVEL.

Bij het ontwerp van de smelttank wordt ervan uitgegaan dat de dimensionering moet voldoen aan de zogenaamde "Standard Tank Configuration" (lit. 29, blz. 31, e.v.); Zie figuur C1.

$$d_o/D_I = 0.03125 - 0.1458$$

$$H_I/D_I = 1.000$$

$$D_c/D_T = 0.700$$

$$D_I/D_T = 0.250 - 0.583$$

$$H_c/D_T = 0.150$$

$$H_I/D_T = 1.000$$

$$z_c/D_T = 0.750$$

$$(p-d_o)/d_o = 2.00 - 4.00$$

$$4 \text{ verticale baffles; } B/D_T = 0.100$$

$$6\text{-bladige vlakke turbineroerder; } a/D_I = 0.250$$

$$b/D_I = 0.200$$

Pijpmateriaal:  $1 \frac{1}{4}$  in.; Schedule No. 40 18/8 AISI 304 roestvrij staal.

$$\text{uitwendige diameter: } d_o = 0.04216 \text{ m.}$$

$$\text{inwendige diameter: } d_i = 0.03505 \text{ m.}$$

$$\text{"gemiddelde" diameter: } d_m = 0.03861 \text{ m.}$$

$$\text{pijpwanddikte: } x_w = 0.00356 \text{ m.}$$

$$\text{pijpmassa per meter: } \rho_l = 3.381 \text{ kg/m.}$$

$$\text{warmtegeleidingscoëfficiënt: } \lambda = 16 \text{ W/m } ^\circ\text{K.}$$

Konstruktiemateriaal van de smelttank is eveneens 18/8 AISI 304 roestvrij staal.

Voorlopige dimensionering van de smelttank:

$$D_T = 1.30 \text{ m.}$$

$$D_c = 0.90 \text{ m.}$$

$$H_I = 1.30 \text{ m.}$$

$$D_I = 0.65 \text{ m. } (d_o/D_I = 0.06486; D_I/D_T = 0.500)$$

$$H_c = 0.17 \text{ m.}$$

$$H_I = 0.65 \text{ m.}$$

$$z_c = 0.975 \text{ m.}$$

$$a = 0.165 \text{ m.}$$

$$b = 0.130 \text{ m.}$$

$$B = 0.130 \text{ m.}$$

De roerder maakt 120 omwentelingen per minuut.

$$\text{Impeller tip speed: } TS = \pi D_I N = 4.084 \text{ m/s.}$$

Met,

$$N = \text{omwentelingen per seconde. (Hz.)}$$

$$\begin{aligned} \text{Getal van Reynolds voor mengen: } (N_{RE})_M &= \frac{\rho N D_I^2}{\mu} \\ &= \frac{1787 * 2 * 0.65^2}{8.5 * 10^{-3}} = 1.776 * 10^5 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Getal van Prandtl: } N_{PR} &= \frac{c_p \mu}{k} \\ &= \frac{1034 * 8.5 * 10^{-3}}{1.92} = 4.578 \end{aligned}$$

Getal van Nusselt:

$$N_{NU} = 0.17(N_{RE})_M^{0.67}(N_{PR})^{0.37}(D_I/D_T)^{0.10}(d_o/D_T)^{0.5}/(N_{VIS})^n$$

Voorlopig stellen wij dat  $(N_{VIS})^n = 1.0$

Dus,

$$\begin{aligned} \frac{h_o \cdot d_o}{k} &= 0.17(1.776 * 10^5)^{0.67}(4.578)^{0.37}(0.65/1.3)^{0.10}(0.04216/1.3)^{0.5} \\ &= 164.9686 \end{aligned}$$

$$h_o = \frac{164.9686 * 1.92}{0.04216} = 7513 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{K.}$$

Verwarming met kondenserende stoom van 10 bar en 200 °C. (verzadigde stoom van 10 bar heeft een temperatuur van 180 °C!).

$$h_i \cong 5555 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{K.}$$

Temperatuur van de verwarmingsspiraal aan de buitenkant kan worden berekend volgens:

$$T_w = \frac{T_o + \frac{h_i \cdot d_i}{h_o \cdot d_o} * T_i}{1 + \frac{h_i \cdot d_i}{h_o \cdot d_o}} \quad (^\circ\text{K.})$$

Na invulling van de waarden van  $h_o$ ,  $h_i$ ,  $T_o = 413 \text{ } ^\circ\text{K}$  en  $T_i = 453 \text{ } ^\circ\text{K}$  vindt men voor  $T_w = 428 \text{ } ^\circ\text{K}$ . (155 °C).

Bij 155 °C. is de viscositeit van zwavel 30.2 cP; dus  $N_{VIS} = 30.2/8.5 = 3.553$ .

$$\begin{aligned}\log(n) &= -0.12073 - 0.208 \log(u_0) \\ &= -0.12073 - 0.208 \log(8.5) \\ n &= 0.4852\end{aligned}$$

$$(N_{\text{VIS}})^n = 3.553^{0.4852} = 1.8499$$

$$N_{\text{NU}} = \frac{164.9686}{1.8499} = 89.1769$$

$$h_o = \frac{89.1769 * 1.92}{0.04216} = 4061 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{K}.$$

Overall warmtetransportcoëfficiënt betrokken op het inwendige oppervlak van de pijp:

$$\begin{aligned}\frac{1}{U_i} &= \frac{1}{h_i} + \frac{x_w \cdot d_i}{k_w \cdot d_m} + \frac{d_i}{h_o \cdot d_o} \\ &= 0.000180 + 0.000202 + 0.000205 = 0.000587 \text{ m}^2 \text{ } ^\circ\text{K/W.} \\ U_i &= 1704 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{K.}\end{aligned}$$

Log-gemiddelde temperatuur:

$$\Delta T_m = \frac{\Delta T_2 - \Delta T_1}{\ln(\Delta T_2 / \Delta T_1)} = 50 \text{ } ^\circ\text{K}.$$

Warmtewisselend oppervlak:

$$A_i = \frac{1.1 * Q}{U_i * \Delta T_m} = \frac{1.1 * 153700}{1704 * 50} = 2.0 \text{ m}^2.$$

Berekening van de pijplengte:

$$L_T = A_i / (\pi \cdot d_i) = 2.0 / (3.14 * 0.03505) = 20.0 \text{ m}.$$

Aantal spiraalwindingen:

$$n = \frac{L_T}{\pi D_c \left[ 1 + \left( \frac{p}{4 D_c} \right)^2 \right]^{0.5}} = 7$$

$$p = \frac{z_c}{(n - 1)} = \frac{0.975}{6} = 0.16 \text{ m. } ((p - d_o) / d_o = 2.8)$$

Werkelijke pijplengte:

$$\begin{aligned}L_T &= (D_T - D_c) / 2 + H_L - (z_c + H_c) + \pi n D_c \left[ 1 + \left( \frac{p}{4 D_c} \right)^2 \right]^{0.5} \\ &= 20.22 \text{ m.}\end{aligned}$$

Massa van de verwarmingsspiraal:  $M_s = 20.22 * 3.381 = 68.36 \text{ kg}.$

$$A_i = \pi * 0.03505 * 20.22 = 2.23 \text{ m}^2.$$



Volume van de vloeistof in de tank:

$$V_T = \pi/4 (D_T^2 H_L - d_o^2 L_T) = 1.697 \text{ m}^3.$$

$$\text{Verblijftijd: } \tau = V_T / \phi_v = \frac{1.697}{1.12 * 10^{-3}} = 1515 \text{ s. (= 25 min.)}$$

Effektief roervermogen:

$$P_M = \phi^* \rho N^3 D_I^5$$

Bij de gegeven dimensionering en roersnelheid is  $\phi^* = 5.0$

Dus,

$$P_M = 5.0 * 1787 * 2^3 * 0.65^5 = 8295 \text{ W.}$$

Isolatie van het vat.

Om de warmteverliezen tot een minimum te beperken wordt de smelttank geïsoleerd met een laag magnesia (85 %) ( $\lambda_i = 0.069 \text{ W/m } ^\circ\text{K}$ ).

Men kan stellen dat voor de berekening van de dikte van de isolatielaag de warmteweerstand wordt bepaald door de isolatielaag:

$$\phi_w/L = \frac{T_1 - T_3}{\frac{\ln(R_2/R_1)}{2 \cdot \pi * \lambda_i} + \frac{1}{2 \pi R_2 \alpha_o}}$$

Met,

$$L = 1.30 \text{ m.}$$

$$\alpha_o = 10 \text{ W/m}^2 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$\lambda_i = 0.069 \text{ W/m } ^\circ\text{K}$$

$$R_1 = 0.653 \text{ m.}$$

$$T_1 = 140 \text{ } ^\circ\text{C.}$$

$$T_3 = 25 \text{ } ^\circ\text{C.}$$

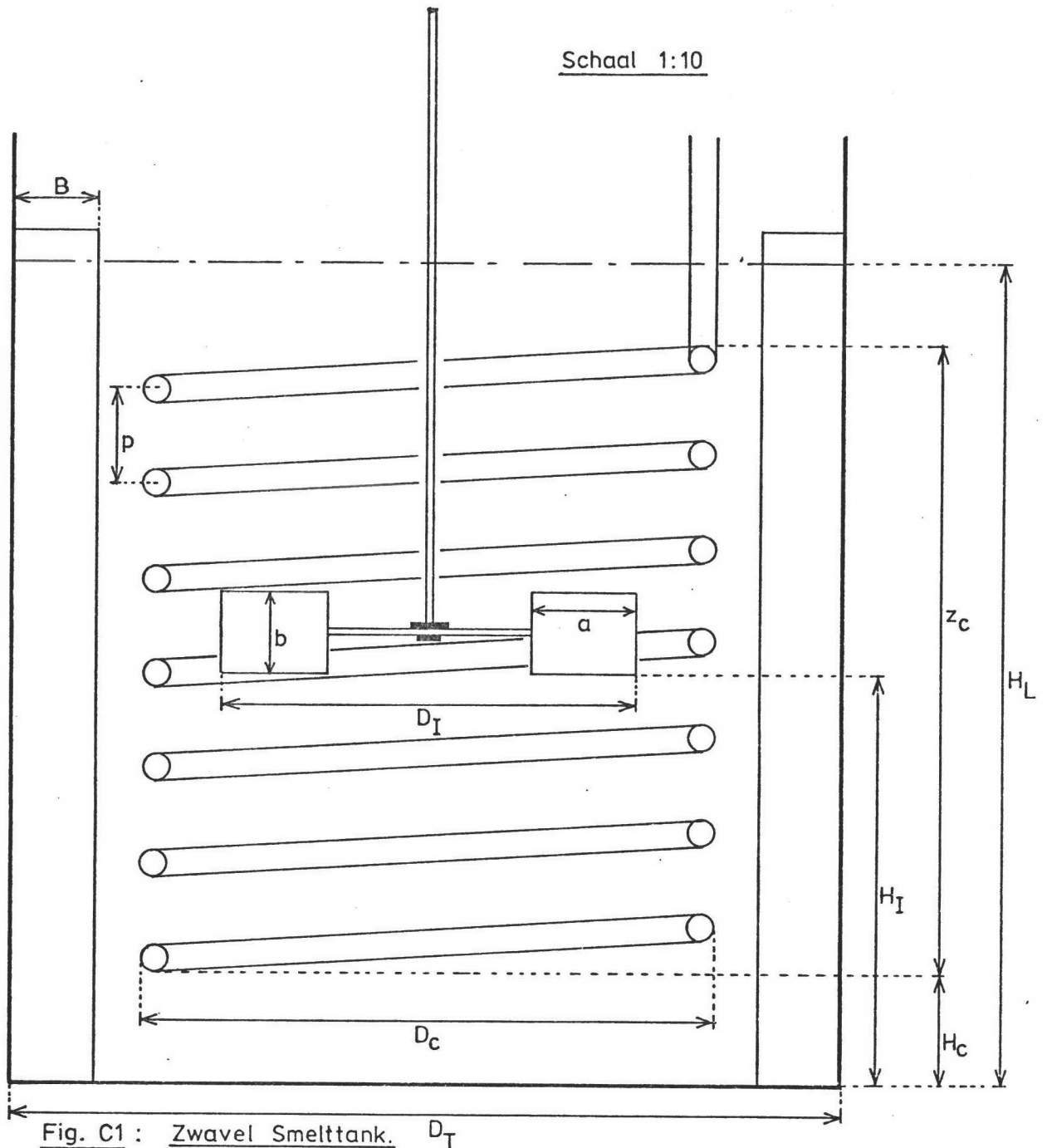
$$\phi_w < 1000 \text{ W.}$$

Na substitutie van deze waarden in bovenstaande vergelijking kan door een trial & error methode gevonden worden dat een isolatielaag van 0.05 m. ruim voldoende is ( $R_2 = 0.700 \text{ m}$ ).

Ter bescherming van de isolatielaag wordt nog een laag Al om de isolatie aangebracht.

Tot slot worden in figuur C1 de afmetingen van de zwavelsmelttank gegeven.

Schaal 1:10

Fig. C1: Zwavel Smelttank.  $D_T$ 

Afmetingen:  $D_T = H_L = 1.30$  m.       $a = 0.165$  m.  
 $D_I = H_I = 0.65$  m.       $b = 0.130$  m.  
 $D_C = 0.90$  m.       $B = 0.130$  m.  
 $H_C = 0.15$  m.       $p = 0.150$  m.  
 $z_c = 0.975$  m.

BIJLAGE D : MASSA- EN WARMTE-BALANS.

D.1. Massa balans.

Uitgangspunten bij de berekening van de benodigde hoeveelheid zwavel en methaan in de voeding van de reaktor zijn:

- de  $CS_2$  produktie per sekonde (= 0.97 kg/s)
- de methaan konversie (= 90 %)
- de molaire  $S_2/CH_4$  verhouding in de voeding (= 2.20).

Op grond van bovenstaande uitgangspunten vindt men voor samenstelling van de reaktorvoeding:

- methaan: 0.226 kg/s. (100 %  $CH_4$ )
- zwavel: 1.986 kg/s.

Nadat in de reaktor de gewenste omzetting bereikt is heeft het gasmengsel de volgende samenstelling (zie bijlage A):

- methaan: 0.022 kg/s.
- zwavel: 0.352 kg/s.
- $CS_2$ : 0.970 kg/s.
- $H_2S$ : 0.868 kg/s.

De overmaat zwavel wordt gekondenseerd en gerecycled.

Het gevormde  $H_2S$  wordt samen met de overmaat  $CH_4$  in de Claus-plant bewerkt, zodat ook hier een hoeveelheid zwavel voor het proces teruggewonnen wordt.

Er is aangenomen dat circa 95 % van de in stroomnummer 10 aanwezige hoeveelheid  $H_2S$  na de zuiveringsstappen in stroomnummer 26 aanwezig is. De Claus-unit werkt met een rendement van 90 %, zodat er 0.735 kg. zwavel per sekonde in de Claus-plant wordt geproduceerd.

De netto zwavelbehoefte ("verse" zwavel) bedraagt dus:

$$1.986 - (0.352 + 0.735) = 0.899 \text{ kg/s.}$$

In H7 en H11 wordt, in combinatie met H10 respectievelijk H9, stoom geproduceerd. Berekening van de benodigde hoeveelheid ketelvoedingwater wordt gekombineerd met de enthalpieberekeningen (zie D.3.)

## D.2. Warmtebalans.

In bijlage C is reeds de rekenprocedure voor het bepalen van de enthalpie aan de orde geweest.

Hier wordt de enthalpie van een komponent in de "normale" fase-toestand bij 20 °C op nul gesteld. De rekenresultaten zijn in hoofdstuk IX van dit verslag vermeld.

Er wordt hier volstaan met enkele opmerkingen.

- a) In H4 wordt methaan voorverwarmd, waarvoor 103.4 kW nodig is. Deze warmte wordt door hogedruk stoom geleverd (40 bar, 300 °C):

$$103.4/1875.6 = 0.055 \text{ kg. stoom per seconde.}$$

- b) Voor het smelten van zwavel in V5 is er 153.7 kW aan warmte nodig. Deze warmte wordt door middendruk stoom geleverd (10 bar, 200 °C):

$$153.7/2066.4 = 0.074 \text{ kg stoom per seconde.}$$

- c) In het fornuis F2 is er in totaal circa 3343 kW aan warmte nodig, hetgeen door een aardgas brander wordt geleverd.

- d) In de reaktor R6 is warmte nodig voor de endotherme reactie tussen methaan en zwaveldamp. De reaktor werkt adiabatisch, dus wordt de benodigde warmte geleverd door afname van de enthalpie van het reaktiemengsel, hetgeen dus neerkomt op een temperatuurdaling van het reaktiemengsel (enthalpieafname is hier 2051.3 kW).

- e) De absorptiekolom T13 werkt isotherm. Er moet via H12 een hoeveelheid warmte worden afgevoerd warmte worden afgevoerd, ongeveer gelijk aan de condensatiewarmte van koolstofdissulfide:

$$0.969 * 362.2 = 351.0 \text{ kW.}$$

## D.3. Massa- en warmtebalans voor H10/H7 en H9/H11.

In de combinaties H10/H7 en H9/H11 wordt respectievelijk hogedruk- en lagedrukstoom geproduceerd.

Het ketelvoedingwater voor H7 wordt in warmtewisselaar H10 voorverwarmd met het gasmengsel in stroomnummer 22, dat daarbij in temperatuur daalt van 140 tot 25 °C. In H7 wordt dan het water verdampt en de stoom oververhit.

Over de beide warmtewisselaars kunnen de volgende warmtebalansen worden opgesteld:

$$C_p \cdot (t - t_F) * \phi_m = Q_{H10} \quad (D 1)$$

$$\left\{ C_p \cdot (t_b - t) + \Delta H \right\} * \phi_m = Q_{H7} \quad (D 2)$$

waarin,

$c_p$  = soortelijke warmte van water bij de heersende druk (kJ/kg)

$t$  = temperatuur van het voorverwarmde ketelvoedingwater ( $^{\circ}\text{C}$ )

$t_b$  = kooktemperatuur van water bij de heersende druk ( $^{\circ}\text{C}$ )

$t_F$  = temperatuur van het ketelvoedingwater ( $^{\circ}\text{C}$ )

$\phi_m$  = massastroom ketelvoedingwater (kg/s)

$\Delta H$  = verschil in enthalpie tussen oververhitte stoom en water bij kooktemperatuur (kJ/kg)

$Q_{H10}$  = in H10 overgedragen warmte (kW)

$Q_{H7}$  = in H7 overgedragen warmte (kW)

Uit de vergelijkingen D 1 en D 2 kunnen nu  $t$  en  $\phi_m$  worden opgelost. Bij de produktie van hogedruk stoom (40 bar,  $300^{\circ}\text{C}$ ) zijn:

$$c_p = 4.33 \text{ kJ/kg}$$

$$t_b = 250.3^{\circ}\text{C}$$

$$t_F = 20^{\circ}\text{C}$$

$$\Delta H = 1875.6 \text{ kJ/kg}$$

$$Q_{H7} = 811.2 \text{ kW}$$

$$Q_{H10} = 177.5 \text{ kW}$$

Voor  $t$  en  $\phi_m$  wordt dan door berekening gevonden:

$$t = 139^{\circ}\text{C}.$$

$$\phi_m = 0.344 \text{ kg/s}.$$

Voor het koppel H9/H11 verloopt de berekening analoog. Er wordt dan lagedruk stoom (3 bar,  $150^{\circ}\text{C}$ ) geproduceerd, waarbij:

$$c_p = 4.20 \text{ kJ/kg}.$$

$$t_b = 133.5^{\circ}\text{C}$$

$$t_F = 20^{\circ}\text{C}.$$

$$\Delta H = 2200.6 \text{ kJ/kg}.$$

$$Q_{H9} = 49.1 \text{ kW}.$$

$$Q_{H11} = 275.8 \text{ kW}.$$

Men vindt dan voor:

$$t = 115^{\circ}\text{C}$$

$$\phi_m = 0.121 \text{ kg/s}$$

XV. FIGUREN.

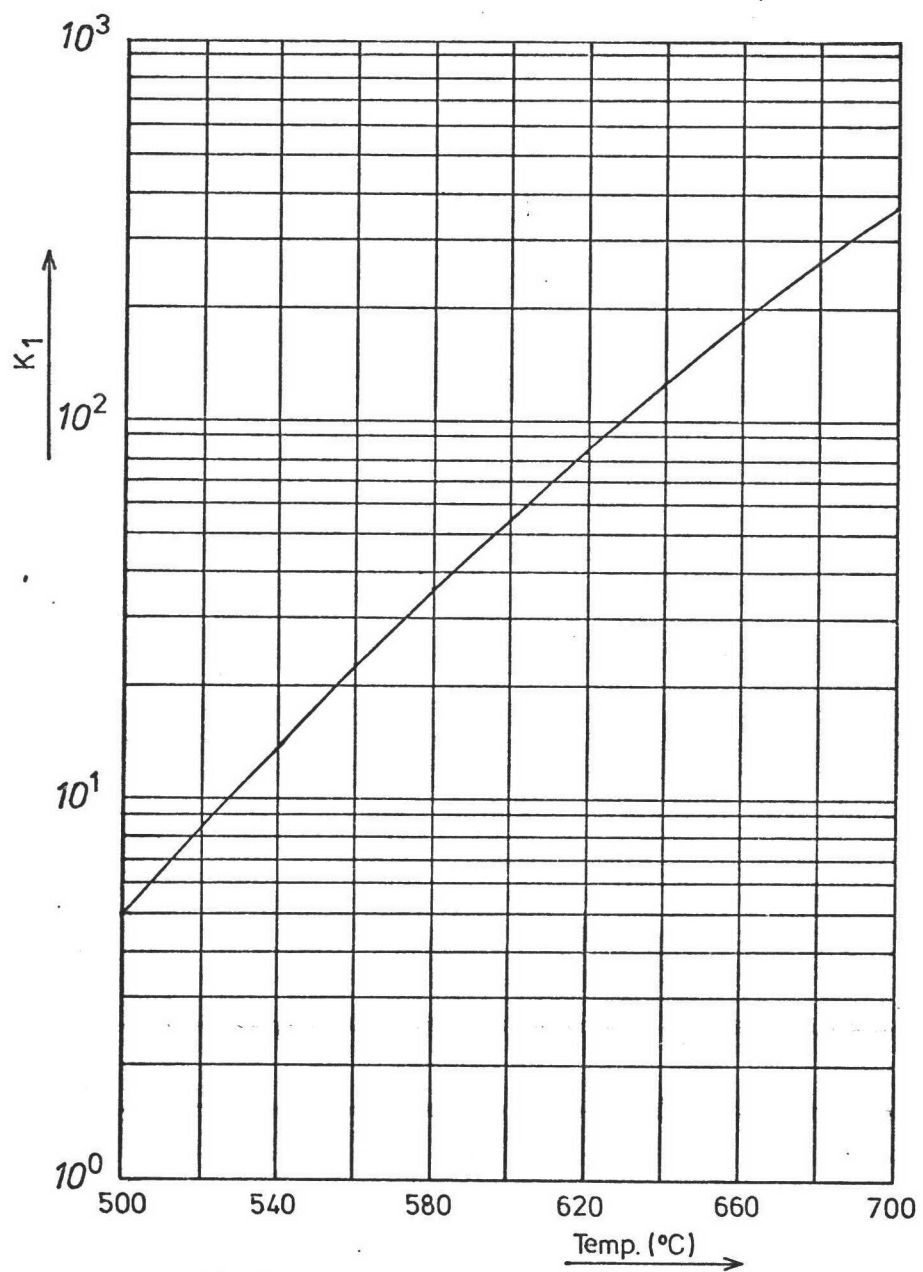


Fig. 1 De evenwichtkonstante van zwaveldamp,  $K_1$ , als functie van de temperatuur.



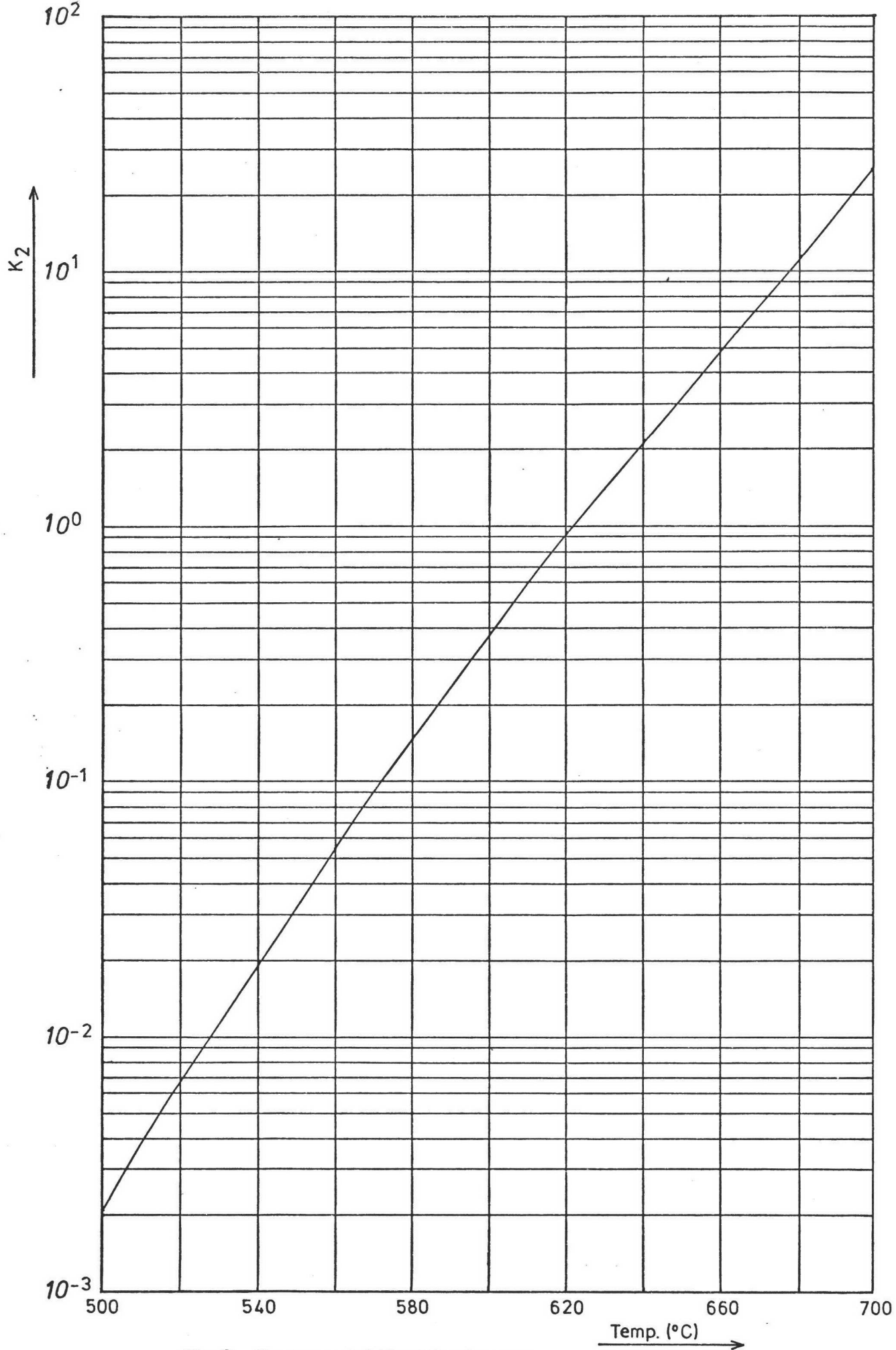


Fig. 2 De evenwichtconstante van zwaveldamp,  $K_2$ , als functie van de temperatuur.

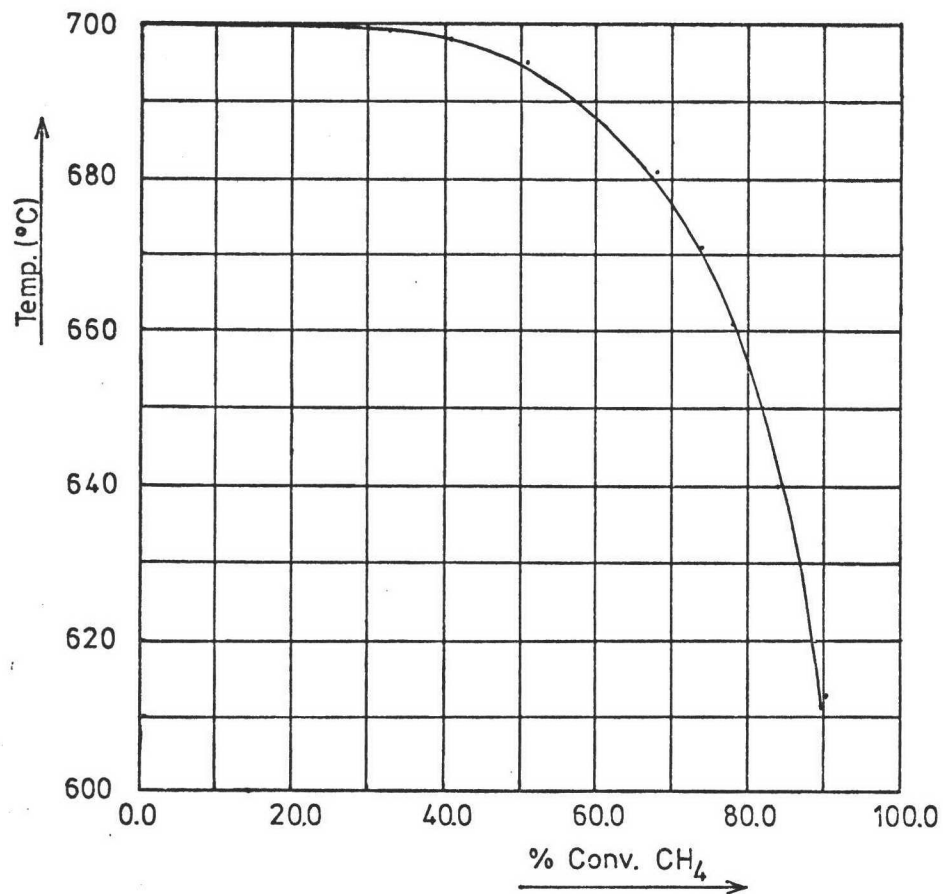


Fig. 3<sup>b</sup> Temperatuurprofiel in de reaktor.

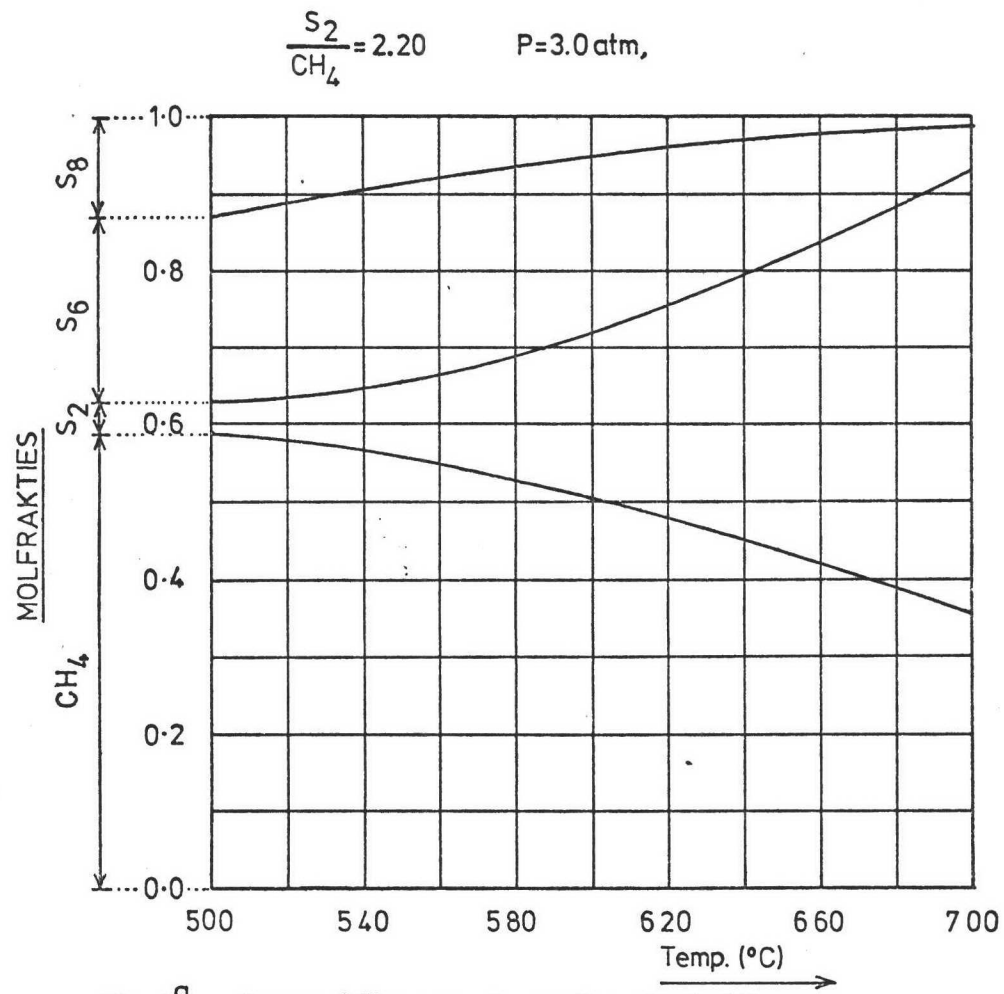


Fig. 3<sup>a</sup> Samenstelling van de voeding als functie van de temperatuur.

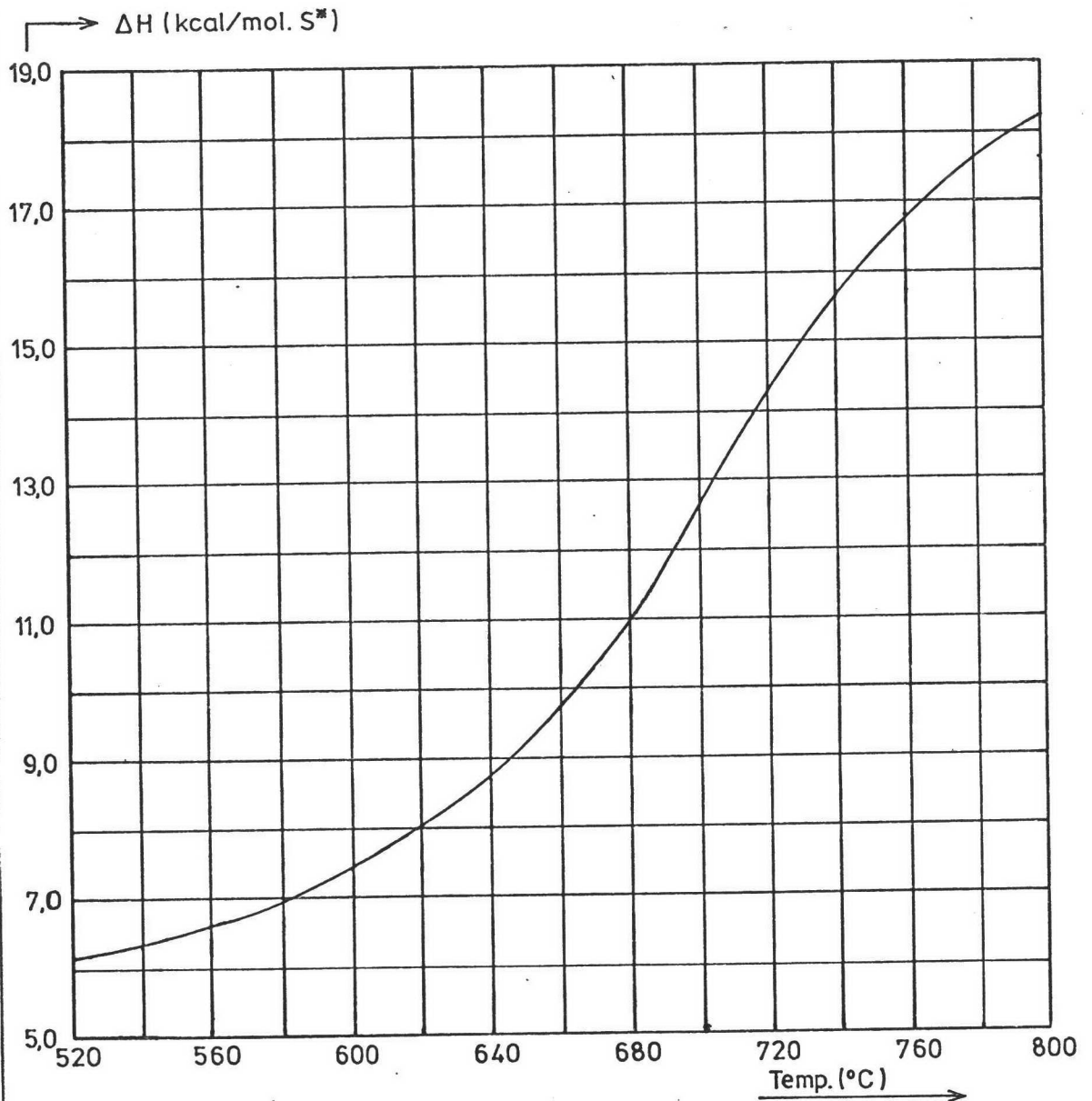


Fig. 4 De enthalpieinhoud van evenwichtzwavel,  $h_{S^*}$ , als functie van de temperatuur.

In de figuren 5 t/m 12 zijn enkele belangrijke fysische eigenschappen van zwavel en waterstofsulfide gegeven (lit. 7).

#### SULFUR AND HYDROGEN SULFIDE

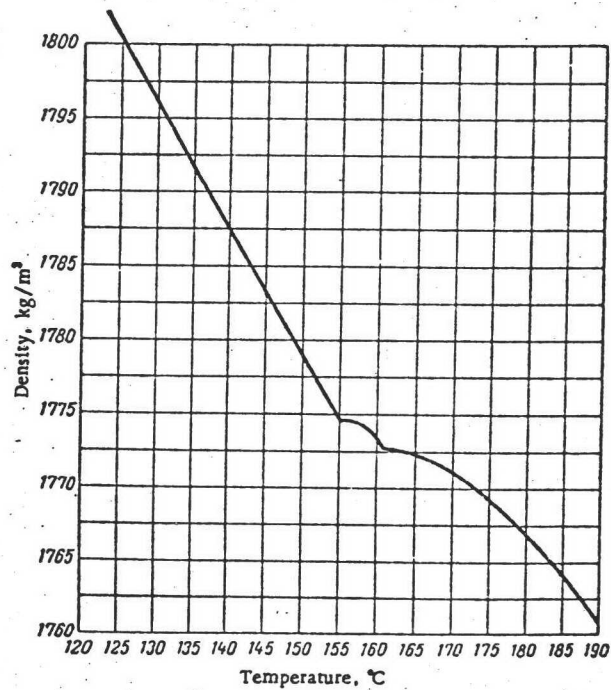


FIGURE 5. Density of liquid sulfur.

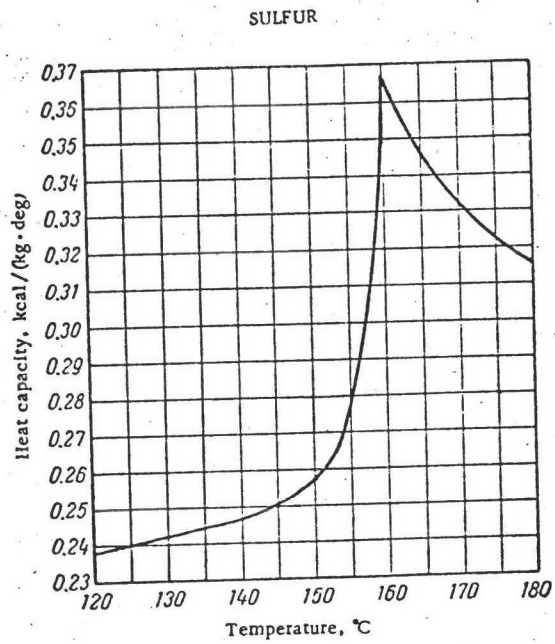


FIGURE 6. Heat capacity  $c_p$  of liquid sulfur.

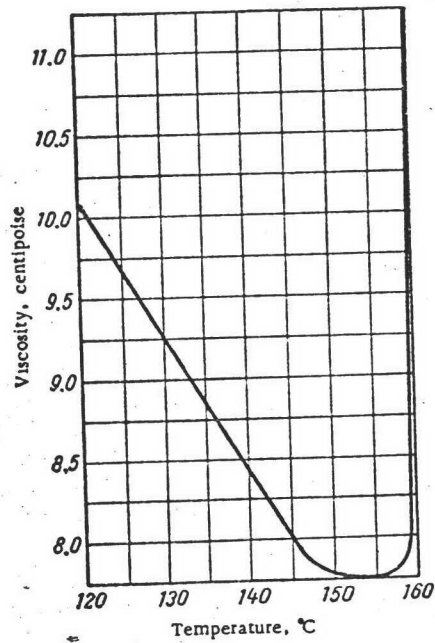


FIGURE 7. Viscosity of liquid sulfur (at 160°C, 30.2 centipoise; at 162°C, 228 centipoise; at 165°C, 5380 centipoise; at 170°C, 15,900 centipoise).

## SULFUR AND HYDROGEN SULFIDE

Vapor pressure of sulfur and its compounds. By methods analogous to those described in Chapter I (see Figures I-20— I-31, p. 12 ff) equations were formulated for the temperature-dependence of the vapor pressure of sulfur and sulfur compounds. These equations were used to plot the graphs of the temperature-dependence of the vapor pressure (Figures II-4, II-5, II-6, II-20, II-21, II-23, II-24).

Substance	Vapor pressure ( $p$ ) equation	Units, $p$	Range of application of equations
Sulfur	$\log p = 14.7 - 6.2 \cdot 10^{-3} T - \frac{540.5}{T}$	mm Hg	120—320°C
	$\log p = 4.553 - \frac{3268.2}{T}$	atm	320—560°C
Hydrogen sulfide	$\log p = 4.441 - \frac{930.5}{T}$	atm	From boiling point at 1 atm to 100°C ( $t_{cr}$ )
Sulfur dioxide	$\log p = 8.23 - \frac{1405}{T}$	mm Hg	From -70 to -10°C
	$\log p = 4.898 - \frac{1287}{T}$	atm	From -10 to +110°C
Sulfur trioxide	$\log p = 9.90 - \frac{2230}{T}$	mm Hg	From 0 to 45°C
		atm	From 40 to 220°C

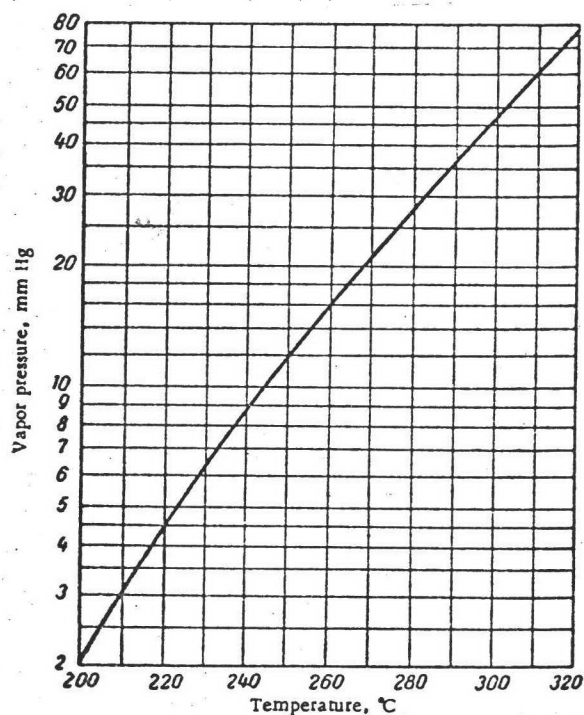


FIGURE 8. Vapor pressure of sulfur between 200 and 320°C.

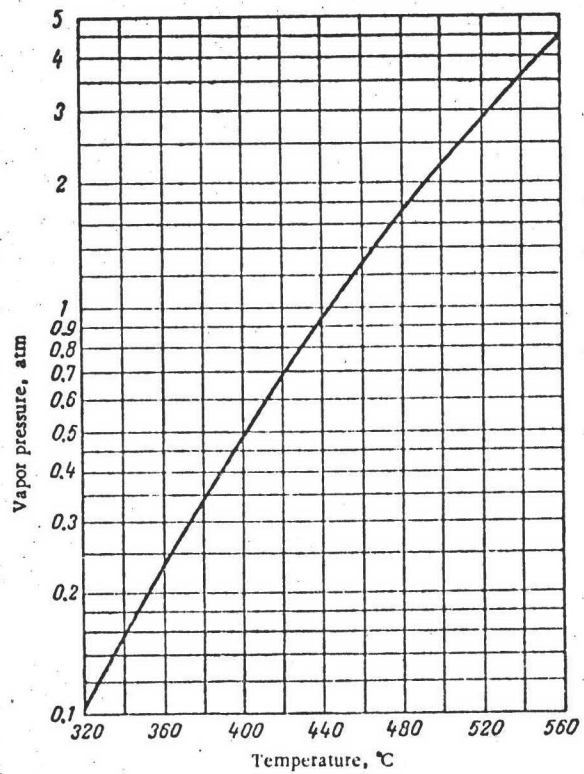


FIGURE 9. Vapor pressure of sulfur between 320 and 560°C.

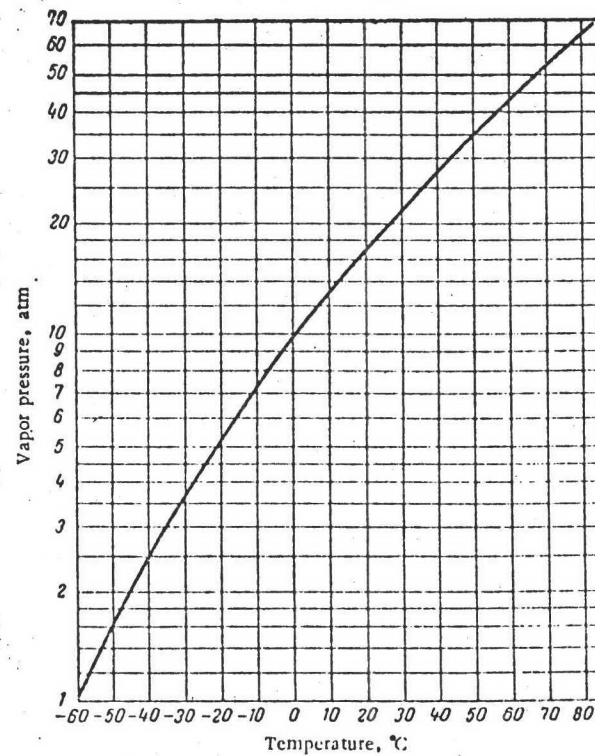


FIGURE 10. Vapor pressure of liquid hydrogen sulfide.

SULFUR

## SULFUR AND HYDROGEN SULFIDE

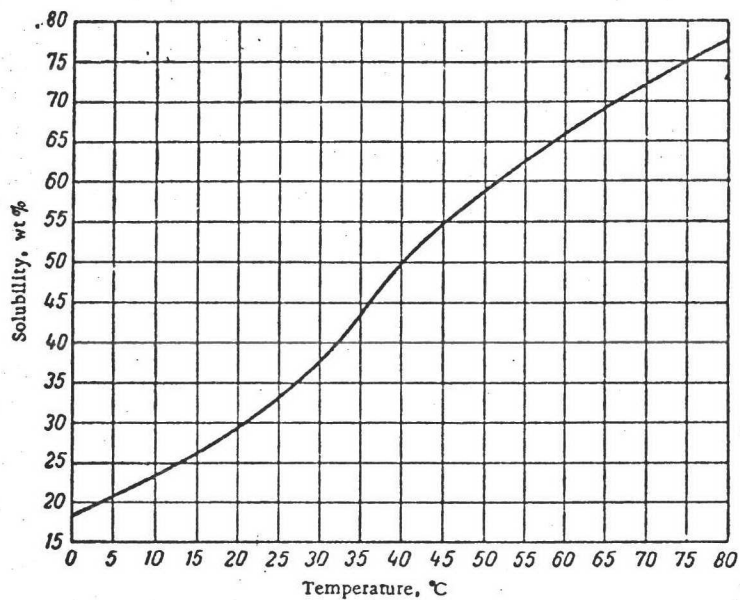


FIGURE 11. Solubility of sulfur in carbon disulfide.

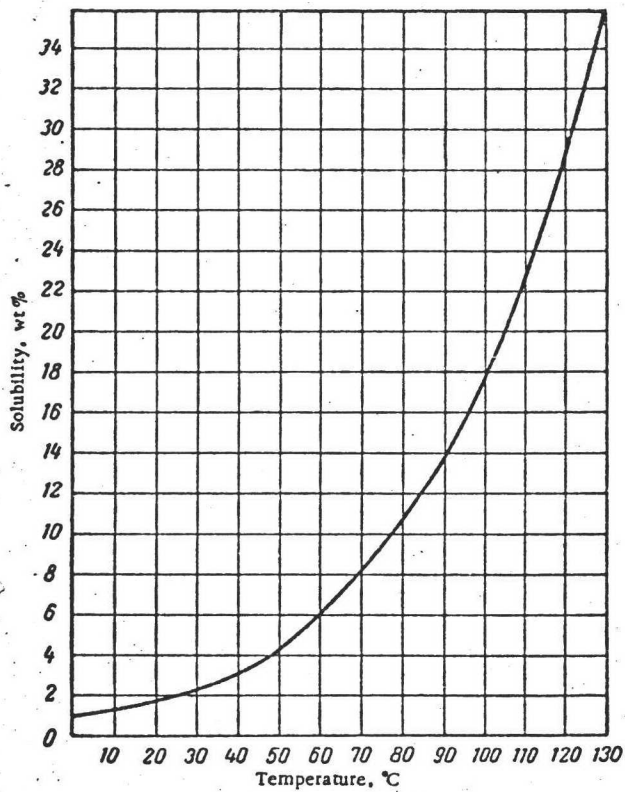


FIGURE 12. Solubility of sulfur in benzene.



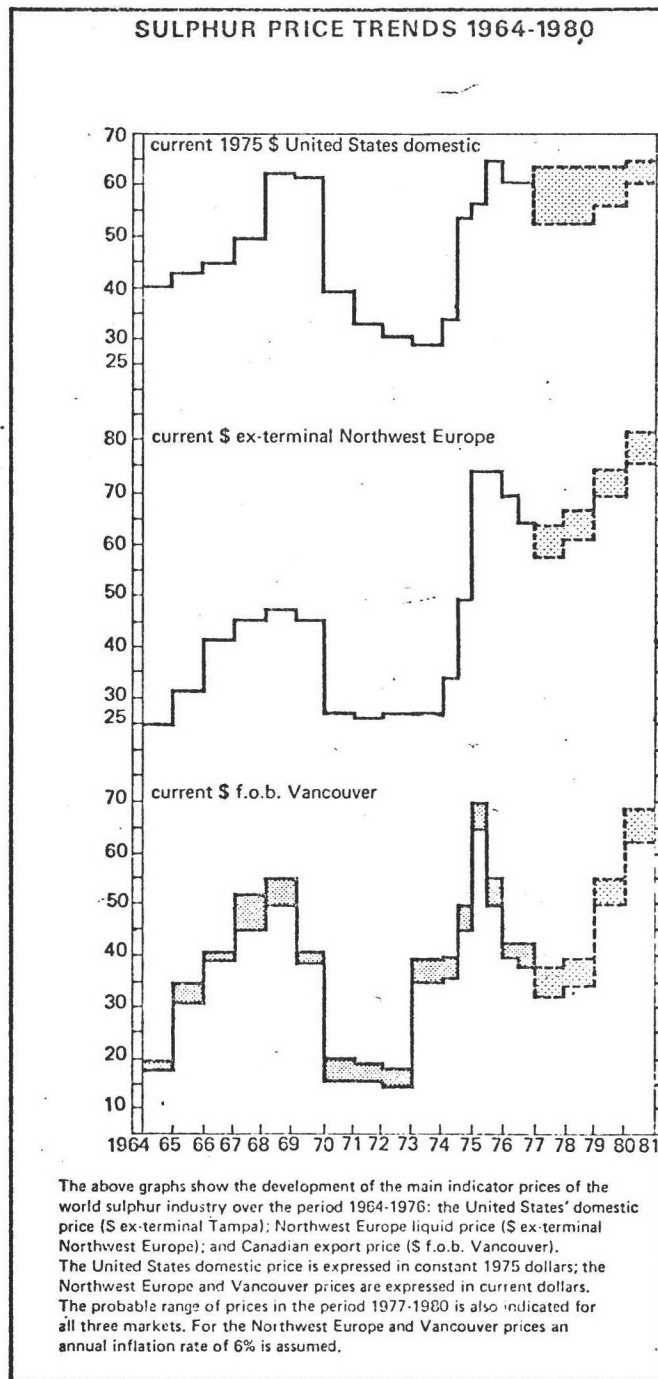


Fig. 13. Zwavelprijzen (1964 - 1980).





