

Laboratorium voor Chemische Technologie

Verslag behorende
bij het fabrieksvoorontwerp
van

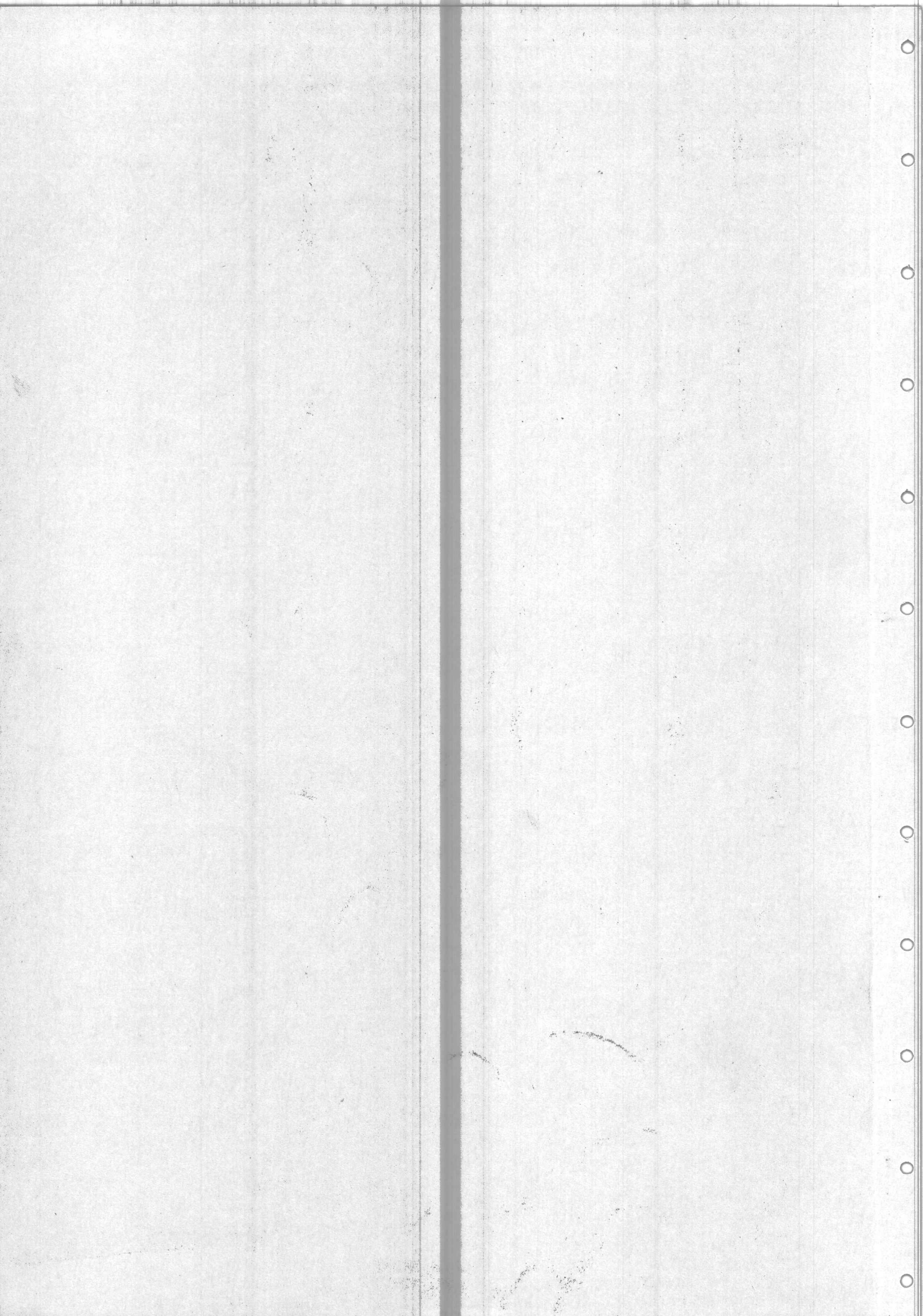
.....P.D. Buijsingh en R. Zoet.....

onderwerp:

.....Zwavelwaterstof verwijdering uit synthese-
gas bij hoge temperatuur.
.....

adres: J. v. Weezel str. 22', 1063 KM Amsterdam.
Meer en Vaart 186^h, 1068 ZV Amsterdam.

opdrachtdatum: 12-10-1983.
verslagdatum: 16-12-1983.



Voorstel Fabrieksvoorontwerp

Rob Zoet, Paul Buijsingh

onderwerp : Verwijdering van H_2S uit procesgasen bij hoge temperatuur.

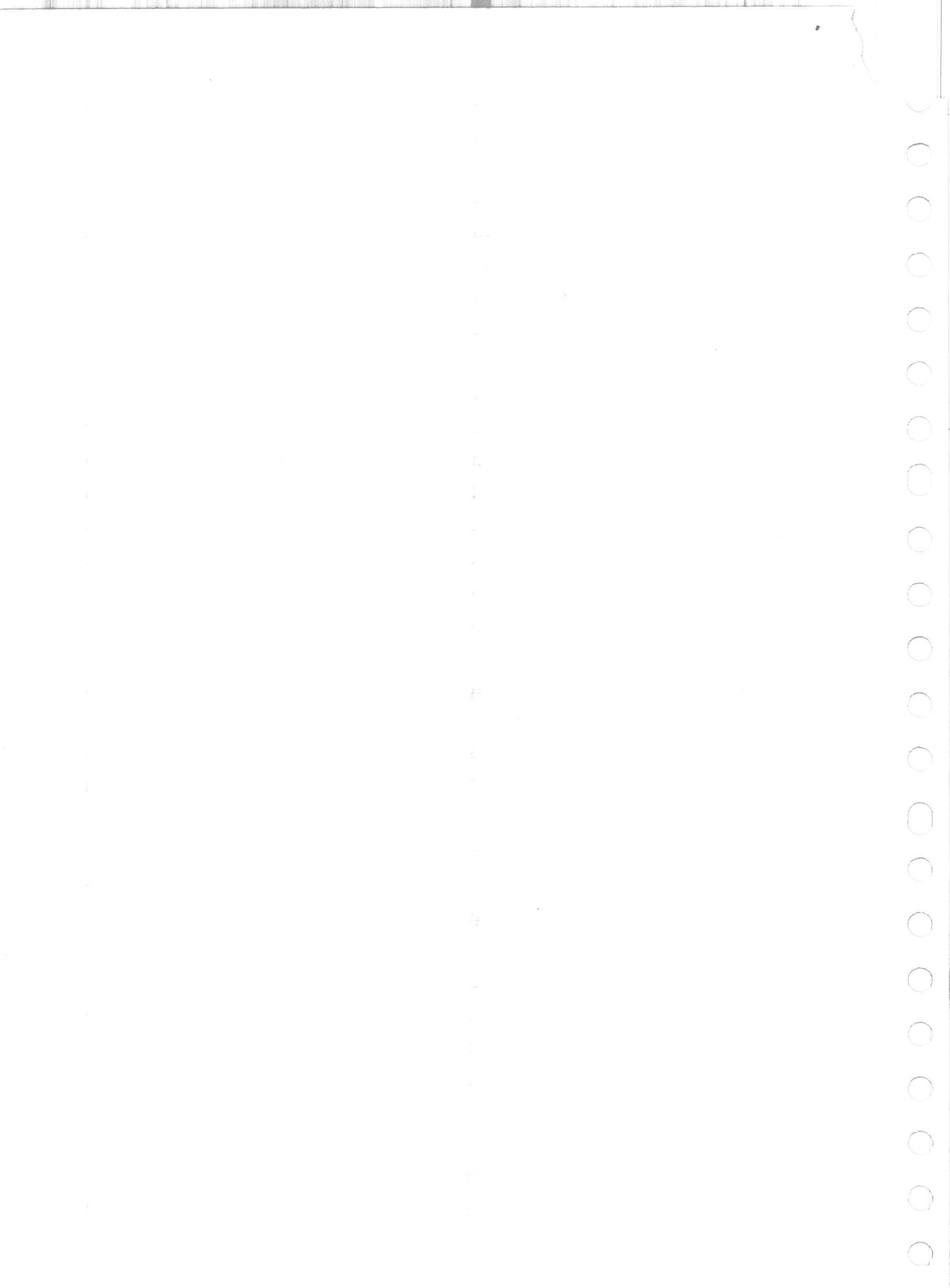
ontwerp : Het ontwerpen van een H_2S verwijderingsproces voor de procesgasen in een combined cycle plant.

Toelichting :

Eén van de problemen die bij de vergassing in een combined cycle power plant optreedt is dat het vergassingsproduct H_2S bevat (i.v.m. turbines), dat verwijderd moet worden. Het in onze practicum periode onderzochte hoge temperatuurs ontzwavelingsproces biedt hiervoor geheel nieuwe mogelijkheden in vergelijking met de bestaand lage en hoge temperatuurs ontzwavelingsprocessen.

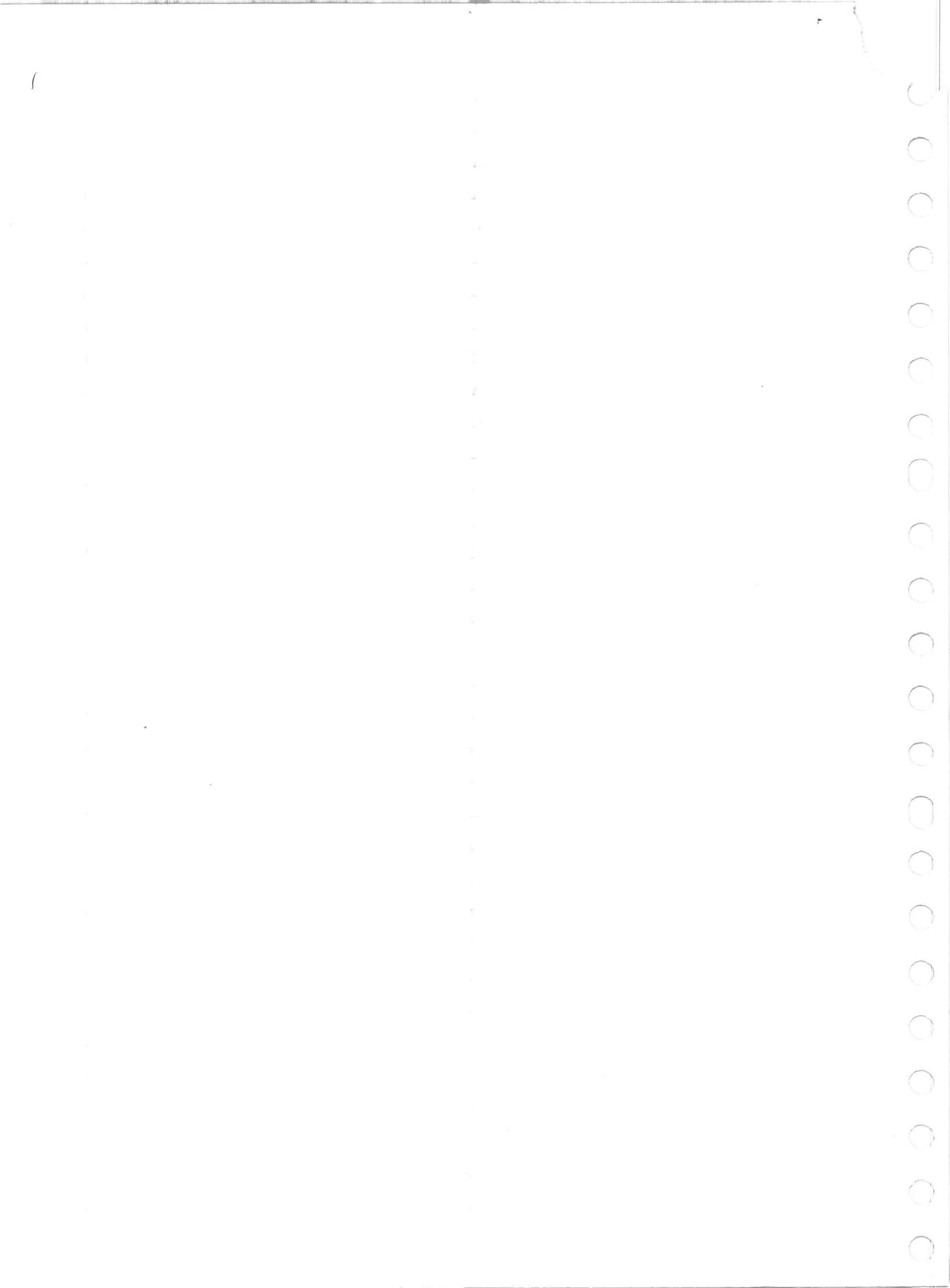
Voordelen :

- 1) T.o.v. het lage temp. proces (absorptie) : De procesgasen hoeven niet eerst sterk afgekoeld te worden om te ontzwavelen \Rightarrow Een uitgebreid warmtewisselingsysteem wordt vermeden. Bovendien gaan de hete gasen na ontzwaveling rechtstreeks de turbine in (denk aan voordeel voor stoomcomponenten).
- 2) T.o.v. reeds bekende hoge temp. processen : a) Een met H_2S beladen acceptor wordt niet zoals gebruikelijk met lucht (O_2) geregenereerd (waarbij SO_2 wordt gevormd), maar met stoom, waarbij H_2S vrijkomt.
b) Het H_2 -verbruik wordt sterk gereduceerd. Ten eerste bij de verwerking van het regeneratieproduct tot S. Ten tweede gebruikt de acceptor zelf geen H_2 zoals bijv. het oude ijzeroxide proces.
c) Problemen betreffende het in de hand houden van de temperatuur tijdens regeneratie (afbraak acceptor, deactivatie) lijken niet aanwezig, echter nog over discussiëren.



Problemen :

- 1) De acceptatiereactie verloopt bij 600°C veel beter dan bij 400°C . Tot welke temperatuur het model volledig voldoet is nog niet bekend. (tot 450°C bekend). Verwacht wordt binnen één week de temperatuurgrens te bereiken. Mocht 600°C niet haalbaar blijken dan ligt een ontwerp bij lagere temperatuur noodzakelijk (niet onder $\pm 500^{\circ}\text{C}$)
 - 2) Of de regeneratie m.b.v. hetzelfde model en een computerprogramma berekend kan worden is nog niet bekend. Hier zal nog enige tijd aan besteed moeten worden.
 - 3) De gecombineerde invloed van CO en H_2O in de gasstroom op de acceptatie is niet bekend, daarom zal niet geoptimaliseerd worden naar deze componenten.
 - 4) Bij de vergassing ontstaat stof dat vóór het adsorptiebed verwijderd moet worden (cyclonen, filters)
 - 5) Om een continue procesvoering mogelijk te maken zullen meerdere ontzwavelingsunits nodig zijn, hoeveel?
 - 6) Een hoge H_2S concentratie in de regeneratiestroom is belangrijk voor de latere verwerking. In het laatste gedeelte van de regeneratie is de $[\text{H}_2\text{S}]$ beduidend lager. welke procesvoering? korter regenereren \Rightarrow kleinere vervolgcapaciteit \Rightarrow eerder regenereren. echter hoge $[\text{H}_2\text{S}]$ in regeneratiestroom. Of bijv. bufferopslag om de H_2S concentratie te verhogen (?).
 - 7) Materiaalproblemen en hoe moeten de vaten geconstrueerd worden, eventueel inbouw warmtewisselaars?
 - 8) warmtebalansproblemen. Het gas uit de vergarser zal toch gedeeltelijk afgekoeld moeten worden en na de ontzwavelingsstap weer opgewarmd.
 - g) Stoom nodig voor regeneratie (koppeling aan 8?)
- * Verwijdering van N-componenten wordt niet verder uitgewerkt.



Uitgangspunten

- 1) Bekend van practicum resultaten.
 - Model dat de H_2S acceptatiereactie tot circa $500^\circ C$ beschrijft, en een computerprogramma om dit acceptatieproces te berekenen.
 - H_2O heeft een negatieve invloed op de capaciteit van de acceptor, welke goed bekend is.
 - CO heeft een positieve invloed op de capaciteit van de acceptor, welke nog niet goed bekend is.
- 2) Uit de literatuur bekende vergassers met gegeven gasstromen (samenstelling, temperatuur), waarvan waarschijnlijk het beste een vergasser genomen kan worden met een zo laag mogelijk H_2O percentage.

Vertical text or markings in the center of the page.



Erratum

In bijlage 9 is gemotiveerd dat de reaktor met $3.6 \text{ m}^3/\text{s}$ synthese gas en N_2 gespoeld moet worden.

In het geval van de synthese gas spoeling (28 s, 30 atm, 600°C) betekent dit dat 945 m^3 (STP) gas nodig is.

In het geval van de N_2 spoeling (28 s, 25 atm, 600°C) betekent dit dat 781 m^3 (STP) gas nodig is.

Bij vergissing is in hoofdstuk VI.I.2 gesteld dat met $945 \text{ m}^3 \text{ N}_2$ gespoeld wordt. Met deze waarde is in vrijwel het gehele verslag verder gerekend. Alleen de berekeningen van de condensor en de stripper zijn met de eigenlijk bedoelde 781 m^3 doorgerekend.

INHOUDSOPGAVE

	pag.
I.I Samenvatting	p 1
I.II Conclusies en aanbevelingen	3
II Inleiding	6
III Uitgangspunten voor het ontwerp	8
III.I "Externe gegevens"	8
III.I.1 Vergasser	8
III.I.2 Capaciteit	10
III.I.3 Specificatie grondstof en vergassingsprodukt	11
III.I.4 Samenstelling afvalstromen	12
III.I.5 Benodigde utilities	12
III.I.6 Kosten	13
III.II "Inherente gegevens"	14
III.II.1 Fysische gegevens	14
III.II.2 Korrosie	19
III.II.3 Explosiegrenzen	19
IV Beschrijving van het proces	20
IV.I Beschrijving	20
IV.I.1 Beschrijving H ₂ S verwijderingssektie	20
IV.I.2 Beschrijving H ₂ S verwerkingssektie	26
IV.II Motivering en alternatieven voor de procesvoering	29
IV.II.1 H ₂ S verwijderingssektie	29
IV.II.2 H ₂ S verwerkingssektie	33
IV.III Flexibiliteit	35
IV.IV Inbedrijfstelling	36
V Procescondities	37
V.I Overzicht van de procescondities	37
V.II Reaktiekinetiek	39
V.II.1 Modelkeuze	39
V.II.2 Verantwoording van het H ₂ S acceptatie-regeneratiemodel	39
V.III Reaktiewarmte en reaktiekonstante	42
V.IV Acceptor en drager	44
V.V Ontleding van H ₂ S	45
V.VI Evenwichtsligging tussen H ₂ S en COS	45

	pag.
VI Motivering van de gekozen apparatuur en de berekening ervan	47
VI.I H ₂ S verwijderingsreactoren	47
VI.I.1 Acceptatie	47
VI.I.2 Spoeling met stikstof	51
VI.I.3 Regeneratie	52
VI.I.4 Spoeling met synthesegas	55
VI.II Buffervaten	56
VI.II.1 Synthesegasbuffer	56
VI.II.2 Regeneratieproduktbuffer	56
VI.III Synthesegascompressor	57
VI.IV Condensor	58
VI.V Stripper	61
VI.V.1 Luchthoeveelheid om explosiegevaar te voorkomen	61
VI.V.2 Diminsies stripper	62
VI.VI Claus proces	64
VII Massabalans	65
VIII Overzicht specificatie apparatuur	69
IX Symbolenlijst	72
Referenties.	78
Bijlagen (inhoudsopgave z.o.z.)	82

Opmerking.

Figuren en tabellen zijn vernoemd naar het hoofdstuk of de bijlage waarin ze staan, bijvoorbeeld:

figuur III.2 = hoofdstuk III de 2^e figuur

figuur 9.1 = bijlage 9 de 1^e figuur

INHOUDSOPGAVE BIJLAGEN

	pag.
1 Capaciteit van vergasser en centrale	82
2 Luchtscheidingsfabriek	83
3 Stofverwijdering	84
4 Ontwerpcondities: Gasconcentraties synthesegas, model K-waarde, H ₂ S capaciteit acceptor	85
5 Theoretisch H ₂ S acceptatie-regeneratie model	86
6 Computeruitvoer acceptatie-regeneratie berekening	90
7 Temperatureffekten	93
8 Sterkte gamma-Al ₂ O ₃	94
9 Motivatie spoeltijden en spoelstromen	95
10 Drukval over de reaktor	96
11 Berekening buffervaten	97
12 Energieverbruik voor regeneratie	99
13 Regeneratieprodukt, aanvoer H ₂ S verwerkingsunit	100
14 Berekening condensor	101
15 Berekening stripper	118
16 Berekening H ₂ S massabalans voor acceptatie-regeneratie	122
16.a volledige regeneratie	
16.b onvolledige regeneratie	

I.I SAMENVATTING

In dit F.V.O. is een regeneratief proces ontworpen voor de verwijdering van H_2S uit synthesegas van hoge temperatuur ($600\text{ }^\circ\text{C}$). Dit proces kan mogelijk gebruikt worden in een toekomstige combined cycle power plant. Tevens wordt in de procesvoering het regeneratieprodukt, een mengsel van H_2S , H_2O en N_2 , geschikt gemaakt voor verwerking in een Claus plant.

Voor de H_2S verwijdering uit synthesegas bij $600\text{ }^\circ\text{C}$ wordt gebruikt gemaakt van een op de T.H. Delft in ontwikkeling zijnde MnO op $\gamma\text{-Al}_2O_3$ H_2S acceptor. Het nieuwe van deze H_2S acceptor is dat een met H_2S beladen acceptor met stoom geregenereerd wordt, waarbij H_2S vrijkomt, en dat het temperatuureffect zowel bij acceptatie als regeneratie klein is. Dit in tegenstelling tot de reeds bestaande acceptoren op basis van Fe_2O_3 die met lucht geregenereerd worden, waarbij SO_2 vrijkomt, en het temperatuureffect bij regeneratie groot is. Het H_2S acceptatie-regeneratie proces wordt met een door ons voor dit ontwerp ontwikkeld computerprogramma doorgerekend.

Ontworpen is voor de H_2S verwijdering uit een gasflow van $6.2\text{ m}^3/\text{s}$ synthesegas van 30 atm en $600\text{ }^\circ\text{C}$. Dit gas kan gebruikt worden in een combined cycle power plant voor een elektrisch vermogen van ongeveer 320 MW . Het gas bestaat voornamelijk uit 64% CO , 31.6% H_2 , 1.4% H_2S en 1.5% H_2O (volumeprocenten). Er wordt verondersteld dat dit gas vrij van deeltjes is. Het proces is flexibel genoeg om andere gasflows en/of andere gassamenstellingen (behalve een beduidend hoger H_2O percentage) van H_2S te zuiveren.

Voor de H_2S verwijdering zijn minimaal twee fixed bed reactoren nodig die ieder 45 ton acceptor bevatten. Terwijl het ene bed gebruikt wordt voor de H_2S verwijdering kan het andere bed geregenereerd worden. In de procesvoering wordt een continue gasafvoer van schoon synthesegas gerealiseerd. De problemen die dit geeft worden in het verslag besproken. Het H_2S acceptor bed is 150 s in staat om al het H_2S uit het synthesegas te verwijderen. Het bevat dan 171 kg S ($0.004\text{ Kg S/kg acceptor}$). Voor de regeneratie is 80 m^3 stoom nodig van $600\text{ }^\circ\text{C}$ en 25 atm . De energieinhoud van deze stoom (t.o.v. $100\text{ }^\circ\text{C}$ en 1 atm) bedraagt 0.6% van de chemisch gebonden energie in het ontzwavelde gas.

herkomst?

Het regeneratieprodukt, een mengsel van (19.5%) H_2S , stoom en N_2 , wordt bij 25 atm opgeslagen in een buffertank. Dit maakt een continue procesvoering voor de H_2S verwerkingssectie mogelijk. Om het H_2S geschikt te maken voor de verwerking in een Claus plant moet het stoom grotendeels verwijderd worden. Daartoe wordt het stoom gecondenseerd bij 2 atm in een condensor (80 m^2 w.w. opp.). Het gas bestaat dan uit 25%vol H_2S , 64%vol N_2 en 11%vol H_2O *? maximum?* en is geschikt voor verdere verwerking tot zwavel volgens het Claus proces.

maximaal?
Het condensaat bevat 0.06 kmol/m^3 H_2S . Het H_2S wordt verwijderd door het water te strippen met (0.03 kg/s) lucht in een gepakte kolom van 3.5 m hoogte en 0.35 m diameter. De H_2S bevattende lucht wordt aangevuld tot 2.1 kg/s en wordt gebruikt in het Claus proces.

Per jaar wordt 36000 ton zwavel geproduceerd.

I.II : CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN.

- 1) Het lijkt dat het ontworpen hoge temperatuur H_2S verwijderingsproces in principe mogelijk is. Het proces is zeer flexibel en kan voor de H_2S verwijdering uit gasflows van verschillende grootte en/of samenstelling (behalve een hoog H_2O percentage) gebruikt worden. Tevens kan het acceptatie -regeneratie proces redelijk (en in de toekomst vermoedelijk goed) doorgerekend worden.

Uit het praktische onderzoek blijkt dat de acceptor vele malen (tot nu toe onbekend hoeveel maal) met H_2S beladen en weer geregenereerd kan worden zonder dat de H_2S opname capaciteit belangrijk daalt.

- 2) Een van de belangrijkste nadelen van het proces is dat water een zeer negatieve invloed heeft op de opname capaciteit. Er kunnen slechts gassen ontzwaveld worden die, (afhankelijk van verschillende eisen), slechts een paar procent water bevatten. Dit legt grote beperkingen op aan het gebruik. Indien in de toekomst besloten wordt om combined cycle power plants te ontwerpen met vergassers die met lucht werken, en een hoog water percentage onvermijdelijk is, is deze acceptor niet bruikbaar.

- 3) De lage capaciteit van de acceptor en de korte H_2S acceptatie tijden hebben tot gevolg dat veelvuldig van reactor moet worden omgeschakeld (om de 150 s in het ontworpen proces). Het is maar zeer de vraag of dit in de praktijk haalbaar is.

- 4) De capaciteit van de MnO acceptor is laag t.o.v. de bestaande Fe_2O_3 acceptoren. Voor de MnO acceptor $0.004 \text{ kg S} / \text{kg acceptor}$ tegenover 0.008 tot $0.06 \text{ kg S} / \text{kg acceptor}$ voor de Fe_2O_3 acceptor. Voordelen van de gebruikte MnO acceptor zijn echter dat bij de regeneratie de temperatuur in de reactor makkelijk in de hand te houden is,

en er geen H_2 nodig is voor de reductie van a) SO_2 (tot S) en b) Fe_2O_3 .

- 5) Een alternatief voor de gekozen procesvoering zou zijn de reactor na acceptatie en/of regeneratie van druk af te laten om synthesegas en/of stoom te verwijderen. Bij H_2S doorbraak zit relatief veel synthesegas in de reactor t.o.v. de hoeveelheid ontzwaveld gas ($\pm 4\%$). Het synthesegas moet uit de reactor verwijderd worden voordat met stoom geregenereerd kan worden. Juist omdat de capaciteit van de acceptor laag is zou veel gas van druk afgelaten moeten worden. Bovendien zou er veel stoom nodig zijn om de reactor weer op druk te brengen voor regeneratie. De gekozen oplossing, spoelen met N_2 , is echter ook niet ideaal omdat hiervoor weer aparte voorzieningen nodig zijn. Bovendien moet er iets nuttigs met de spoelstroom gedaan worden.

Na regeneratie is de reactor gevuld met stoom dat verwijderd moet worden, daar het de volgende acceptatie negatief beïnvloedt. Ook hier zou de reactor van druk afgelaten kunnen worden. De lage capaciteit brengt echter met zich mee dat relatief veel synthesegas nodig zou zijn om de reactor weer op druk te brengen. Bovendien zou het toch nog achterblijvende stoom de komende acceptatie relatief sterk beïnvloeden.

In ontwikkeling zijn momenteel MnO acceptoren die een veel hogere H_2S opname capaciteit hebben. Dergelijke acceptoren zouden de aantrekkelijkheid van het ontworpen proces aanzienlijk verhogen. Ook kan dan het hier besproken alternatief overwogen worden.

- 6) Een ander alternatief voor de gekozen procesvoering zou het gebruik van een fluid bed reactor zijn. Er kan dan continu acceptor uit de ontzwavelingsreactor verwijderd worden, dat in een andere reactor geregenereerd wordt. Dit maakt een continue procesvoering mogelijk. Nadeel is wel dat het proces technisch veel ingewikkelder wordt. Als een acceptor met een hogere capaciteit ontwikkeld

*Waarom
extra?*

wordt, en nadat wellicht enige ervaring met een fixed bed op grotere schaal is opgedaan, zou dit alternatief overwogen kunnen worden.

- 7) Het stoom verbruik (van 600 °C en 25 atm) is relatief laag. Nadeel is dat de oververhitte stoom van dit type normaliter niet voorhanden is. In principe kan ook geregenereerd worden met stoom van een lagere temperatuur (wat de regeneratie zelfs versneld). Het nadeel hiervan is dat het bed bij acceptatie en regeneratie van temperatuur zal variëren. Het gebruikte acceptatie-regeneratie reken model geldt alleen voor isotherme procesvoering. In de praktijk kan niet isotherme procesvoering echter best mogelijk blijken.
- 8) Het eventuele gebruik van deze acceptor in toekomstige hoge temperatuur ontzwaveling is wel gekoppeld aan het oplossen van diverse andere problemen. Hierbij kan bijvoorbeeld gedacht worden aan de stof en NH₃ verwijdering bij hoge temperatuur, alsmede het bepalen van de invloed van diverse "vervuilingen" op de acceptor (alkanen).

Slotconclusie : Het lijkt ons dat voor het gebruik in de praktijk een acceptor met hogere capaciteit ontwikkeld moet worden.

Dit fabrieksvoorontwerp betreft een proces voor de verwijdering van H_2S uit een reducerend gas van $600\text{ }^\circ\text{C}$ en 30 atm. Dit gas wordt geproduceerd door de vergassing van kolen en kan o.a. gebruikt worden voor electriciteitsopwekking in een combined cycle power plant.

In het algemeen is de verwijdering van H_2S uit processtromen noodzakelijk ter bescherming van o.a. katalysatoren, apparatuur en milieu. Er bestaan betrouwbare commercieel verkrijgbare lage temperatuur absorptie processen. Hierbij wordt H_2S verwijderd door de gasstroom door een basische vloeistof te leiden (b.v. Benfield, Selexol). Tevens worden dan andere vervuilingen verwijderd zoals stof en NH_3 .

Tegenwoordig wordt veel onderzoek gedaan naar de H_2S verwijdering bij hoge temperatuur (hoger dan $400\text{ }^\circ\text{C}$). Een belangrijk toepassingsgebied voor hoge temperatuur H_2S verwijderingsprocessen kan de energieopwekking in combined cycle power plants worden (pilot plants: Texaco, Cool water project (ref. 18); Shell (ref. 12, 13, 14, 15)).

In een combined cycle power plant wordt de brandstof (b.v. kolen) eerst bij hoge temperatuur vergast met behulp van stoom en lucht (of zuurstof). Met het vergassingsprodukt worden gasturbines aangedreven voor electriciteitsopwekking. Het hete gas (ongeveer $600\text{ }^\circ\text{C}$) dat de turbines verlaat wordt gebruikt voor het maken van stoom die geschikt is voor stoomturbines. In deze tweede cyclus wordt ook electriciteit opgewekt.

Uit het vergassingsprodukt, dat een hoge temperatuur heeft (b.v. $1500\text{ }^\circ\text{C}$, Shell-Koppers (ref. 15)), moeten diverse vervuilingen (waaronder H_2S) verwijderd worden ter bescherming van de gasturbines.

Het ligt voor de hand dat de efficiency groter wordt indien het vergassingsprodukt bij reiniging minder afgekoeld dient te worden. Een onderzoek naar het mogelijke voordeel van hoge versus lage temperatuur ontzwaveling is dat van Stone en Webster (ref. 27). Berekeningen waarin zowel de efficiency van de plant als de benodigde investeringskosten worden meegenomen duiden erop dat hoge temperatuur H_2S verwijdering mogelijk een voordeel van 1 tot 5% zou kunnen opleveren.

In het artikel van A. Ornusal (ref. 22) worden diverse experimenteel geteste hoge temperatuur methoden genoemd. De meeste onderzoeksprojecten zijn echter afgebroken t.g.v.

praktische problemen. De op Fe_2O_3 gebaseerde H_2S -acceptoren zoals getest door IMMR (Institute for Mining and Minerals Research, University of Kentucky) en MERC (Morgantown Energy Research Center, USA) lijken vooralsnog het meeste kans van slagen te hebben. Een nadeel van deze acceptoren is het CO/H_2 gebruik tijdens de reductie van Fe_2O_3 , en het feit dat regeneratie van de acceptoren met lucht plaatsvindt, waarbij SO_2 vrijkomt. De regeneratie is sterk exotherm zodat bij een niet zorgvuldige procesvoering de acceptor kapot kan gaan.

Dit fabrieksvoorontwerp is een ontwerp voor de H_2S verwijdering uit een gas geproduceerd door het Shell-Koppers systeem (ref. 12, 13, 14, 15). De gebruikte hoge temperatuur H_2S -acceptor is nog in ontwikkeling op de TH Delft. Het belangrijkste verschil met andere hoge temperatuur H_2S -acceptoren is dat de regeneratie van een beladen acceptor met stoom geschiedt. Het voordeel t.o.v. de bestaande Fe_2O_3 acceptoren, die met lucht geregenereerd worden, is dat hierbij nauwelijks temperatuur effecten optreden, terwijl het regeneratie produkt H_2S is in plaats van SO_2 (geen H_2 nodig voor SO_2 en Fe_2O_3 reductie).

Nadelen zijn dat de acceptor gevoelig is voor H_2O en dat stoom uiteraard duurder is dan lucht.

Hoewel met de huidige technieken aan allerlei eisen nog niet voldaan kan worden indien bij hoge temperatuur ontwaveld wordt (o.a. stof en NH_3 verwijdering), is dit fabrieksvoorontwerp toch gemaakt om een idee te krijgen van de mogelijkheden van deze nieuw ontwikkelde acceptor.

III UITGANGSPUNTEN VOOR HET ONTWERP

In deze paragraaf worden puntsgewijs de uitgangspunten gegeven voor het hoge temperatuur H_2S -verwijderingsproces zoals dat in dit verslag beschreven wordt.

III.I. Externe gegevens

III.I.1. Vergasser

-Keuze van de vergasser

In tabel III.1 staan de gassamenstellingen van het gas dat verschillende vergassers produceren (ref. 27).

COMPOSITION OF GASES ENTERING HOT DESULFURIZATION VESSELS

CASE *	MX	MA	MS	EX	EA
Component	Vol%				
CH ₄	4.28	2.84	7.89	5.98	3.35
C ₂ H ₆	0.31	0.07	0.58	-	-
H ₂	20.86	17.12	26.94	30.08	13.90
CO	7.47	11.91	54.36	34.79	28.17
CO ₂	15.24	9.68	1.81	12.62	3.40
H ₂ O	50.33	27.66	4.94	14.39	2.23
H ₂ S	0.59	0.52	1.38	0.97	0.65
COS	0.03	0.02	0.06	0.10	0.07
N ₂	0.18	29.55	0.38	0.44	47.81
NH ₃	0.40	0.36	0.94	0.63	0.42
Tar (MW125)	0.31	0.27	0.72	-	-
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

tabel : III.1

* : M = Moving Bed, E = Entrained Bed, X = Oxygen blown,
A = Air blown, S = Slag forming

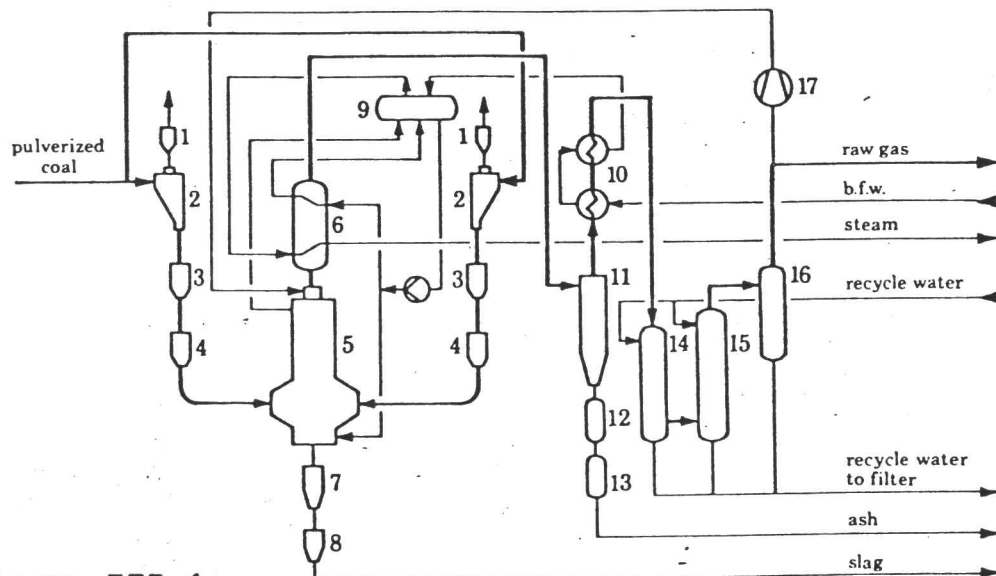
Eén van de essentiële verschillen is dat bij sommige vergassers vergast wordt met O_2 (en stoom) en bij anderen met lucht (en stoom). Vergassers die met O_2 werken produceren een energetisch hoogwaardiger gas omdat het gas geen N_2 bevat. Voor deze vergassers is wel een O_2 -fabriek nodig. Op basis van literatuurgegevens (ref. 16, 17) kan gesteld worden dat vergassers die met lucht werken misschien het geschiktst zijn voor toepassing in combined cycle power plants. Er kan echter

nog niet met zekerheid gezegd worden of een van beide typen de voorkeur verdient.

Omdat het in dit verslag beschreven hoge temperatuur H_2S -verwijderingsproces gevoelig is voor H_2O in het gas, is gekozen voor een vergasser waarvan het vergassingsprodukt weinig H_2O bevat. Gekozen is voor de Shell-Koppers entrained bed vergasser (ref. 12, 13, 14, 15) welke vergast met O_2 en stoom. Ervaring is al opgedaan met een 6 t/d kolenvergasser in Amsterdam en een 150 t/d vergasser in Harburg. Een 1000 t/d vergasser is in voorbereiding.

-Shell-Koppers vergassingsproces

In figuur III.1 staat het flow schema van het Shell-Koppers vergassingsproces. De gasen die de vergasser (5) verlaten bij ongeveer $1500\text{ }^\circ\text{C}$ en 30 atm worden gequenched met solid free synthesis gas tot ca $850\text{ }^\circ\text{C}$, dit om er voor te zorgen dat alle deeltjes in vaste toestand zijn voor het gas de waste heat boiler (6) in gaat. In de boiler wordt het gas gekoeld tot $320\text{ }^\circ\text{C}$. Van de deeltjes in het gas wordt dan 90% verwijderd met cyclonen (11), de rest wordt uitgewassen met een serie scrubbers en seperators (14, 15, 16) nadat het gas verder gekoeld is (10).



Figuur III.1

Shell-Koppers coal gasification process: flow scheme, 150 t/day Harburg pilot plant. 1, Coal filter; 2, cyclone hopper; 3, lock hopper; 4, feed hopper; 5, gasifier; 6, waste heat boiler; 7, slag breaker; 8, slag lock hopper; 9, steam drum; 10, b.f.w. preheater; 11, cyclone; 12, ash hopper; 13, ash lock hopper; 14, venturi; 15, scrubber; 16, h.p. separator; 17, recycle gas compressor.

Bij hoge temperatuur H_2S -verwijdering hoeft het gas in de boiler (6) niet verder gekoeld te worden dan ca 600 °C. Verderom kan mbv cyclonen het grootste gedeelte van de vaste deeltjes uit het gas verwijderd worden. Het blijkt dat het gewicht aan kleine deeltjes dat dan in het gas achterblijft nog zo groot is dat het fixed bed van de H_2S -acceptor snel verstopt zou raken, zie bijlage 3. De kleine deeltjes moeten dus verwijderd worden. Dit kan niet met scrubbers daar we de hoge temperatuur van het gas willen handhaven. Andere processen voor de verwijdering van kleine deeltjes, b.v. keramische filters, bevinden zich nog in het ontwikkelingsstadium (ref. 31). Omdat nog geen ontwerp gegevens voor deze processen beschikbaar zijn wordt verondersteld dat het gas waaruit H_2S verwijderd moet worden vrij van deeltjes is. Tevens wordt verondersteld dat het gas een druk van 30 atm en een temperatuur van 600 °C heeft.

III.I.2. Capaciteit van de vergasser

Ontworpen is voor een ca. 320 MW centrale, zie bijlage 1. Er moet 57.9 m³/s (STP) gas geproduceerd en ontwaveld worden. Het kolenverbruik zal 2500 t/d zijn (1 ton kolen levert ca 2000 m³ gas STP). 1.4 = 2 m³
- 0.1 t/d

In tabel III.2 staan de kolen, zuurstof en stoom behoeftes voor verschillende kolen soorten. Het proces wordt ontworpen voor Illinois no. 6 Bituminous.

Tabel III.2

SHELL-KOPPERS COAL GASIFICATION: COAL, OXYGEN AND STEAM REQUIREMENTS FOR DIFFERENT COALS (TONNES PER MILLION CUBIC METRES CO + H₂ PRODUCED (AT S.T.P.))

constant plant capacity	Illinois no. 6 bituminous	Wyodak sub-bituminous	coal liquefaction vacuum bottoms	German brown coal
coal intake as received	573	810	494	1364
coal to gasifier	477	489	494	626
oxygen demand (vol. 99% pure)	400	395	407	434
steam demand	36	12	86	20
thermal efficiency (%) (l.h.v. basis) gasifier proper	83	83	83	79
overall plant after subtraction of own consumption	78	77	77	72

De benodigde hoeveelheid O_2 wordt geproduceerd in een ter plaatse aanwezige O_2 -plant. Hierbij komen grote hoeveelheden N_2 vrij, zie bijlage 2, waarvan een deel in de ontzwavelingsprocesvoering gebruikt wordt.

III.I.3. Specificatie van de grondstof en het vergassingsprodukt

In tabel III.3 staat de kolen analyse voor Illinois no. 6 bituminous.

In tabel III.4 staat de gassamenstelling van het vergassingsprodukt voor de gekozen kolensoort (ref. 15).

Het is niet duidelijk of dit de gassamenstelling van het gas is zoals het uit de vergasser komt of die van het gas dat uit de scrubbers komt (in de scrubbers kan het H_2O percentage namelijk veranderen).

Omdat bij hoge temperatuur H_2S -verwijdering geen scrubbers gebruikt kunnen worden, en het door ons voorgestelde H_2S -verwijderingsproces gevoelig is voor H_2O , is het van groot belang het H_2O percentage van het gas dat uit de vergasser komt te kennen. Helaas bleken de gegevens uit tabel III 2, III 3 en III 4 te onnauwkeurig om het gezochte H_2O percentage te berekenen en zo te vergelijken met het H_2O percentage in tabel III 4. Vergelijking met andere entrained bed vergassingsprocessen (b.v. het Texaco proces (ref. 18)) duidt erop dat het H_2O percentage van het gas dat uit de vergasser komt zeer laag moet zijn. Ontworpen is daarom voor een gas dat 1.5% H_2O bevat.

Tabel III.3 SHELL-KOPPERS COAL GASIFICATION: COAL FEED ANALYSES

	Illinois no. 6 bituminous	Wyodak sub-bituminous	coal liquefaction vacuum bottoms	German brown coal
carbon (mass % m.a.f.)	78.1	75.6	87.1	67.5
hydrogen	5.5	6.0	5.7	5.0
oxygen	10.9	16.8	3.3	26.5
sulphur	4.3	0.9	2.4	0.5
nitrogen	1.2	0.7	1.5	0.5
ash (mass % as received)	12.0	5.9	17.6	6.4
moisture (mass % as received)	6.5	35.0	0	5.0
moisture (mass % of coal to gasifier)	2.0	2.0	0	5.0
lower heating value of coal as received/(GJ/t)	25.80	17.16	29.41	9.99

Tabel III.4 SHELL-KOPPERS COAL GASIFICATION: WET SYNTHESIS GAS COMPOSITION
(PERCENTAGES BY VOLUME)

component	Illinois no. 6 bituminous	Wyodak sub-bituminous	coal liquefactions vacuum bottoms	German brown coal
H ₂ O	1.5	2.6	2.1	11.3
H ₂	31.6	32.5	33.6	26.9
CO	64.0	62.8	61.8	55.0
CO ₂	0.8	1.3	1.0	6.1
CH ₄	—	—	0.1	—
H ₂ S+ COS	1.4	0.3	0.7	0.2
N ₂	0.5	0.3	0.5	0.3
Ar	0.2	0.2	0.2	0.2

III.I.4. Samenstelling afvalstromen

Voor het ontworpen proces worden bij een jaar continu bedrijf de volgende afvalstromen geproduceerd:

1) 23200 m³ water met daarin 1324 kg H₂S afkomstig uit de strip unit (ervan uitgaande dat 97% van het H₂S dat oplost in de gecondenseerde stoom in de stripper verwijderd wordt, zie HVI.V.)

2) 208·10⁶ kg lucht uit de Claus plant met daarin een bepaalde hoeveelheid SO₂ afhankelijk van de omzetting in het Claus proces en de bijbehorende stack-gas scrubbing sectie.

3) 1.04·10⁶ m³ koelwater bij 40 °C gebruikt in de koeler/condensor sectie (circa 33 l/s, zie HVI.IV).

III.I.5. Benodigde utilities

Per jaar zijn de volgende utilities nodig:

1) 16.8·10⁶ m³ stoom van 600 °C en 25 atm voor de regeneratie van een beladen acceptor. Stoom van een lagere temperatuur is

in principe mogelijk maar maakt het doorrekenen van het acceptatie-regeneratie proces moeilijker (zie HVI.I.3).

2) Lucht: $0.9 \cdot 10^6$ kg lucht om H_2S uit condenswater te strippen (zie H VI.V.)
 $66.6 \cdot 10^6$ kg lucht voor het Claus proces (zie H VI.VI.).
 $3405.9 \cdot 10^6$ kg lucht voor O_2 produktie (zie bijlage 1)
 Specificatie lucht: beschikbaar op $25^\circ C$, 70% luchtvochtigheid.

3) $913 \cdot 10^6$ kg kolen voor vergassing (zie bijlage 1)

4) $1.04 \cdot 10^6$ m³ koelwater bij $20^\circ C$,
 neiging tot vervuiling (overdrachtsweerstand: 0.5 m². $^\circ C/kW$),
 druk op maaiveld 3 bar.

III.I.6. Kosten

In dit F.V.O. is geen aandacht besteed aan de kosten van het ontworpen proces. Deels uit tijdgebrek deels omdat het proces deel uitmaakt van een groter geheel. De procesvoering van een combined cycle power plant wordt beïnvloed door de temperatuur waarbij ontzwaveld wordt. In een vergelijkende kostenbeschouwing tussen het ontworpen hoge temperatuursontzwavelingsproces met bestaande lage temperatuursprocessen (of rookgasontzwaveling) moeten de investeringskosten en het rendement van de gehele plant worden meegenomen. Juist omdat allerlei onderdelen voor een combined cycle power plant met hoge temperatuur ontzwaveling nog ontwikkeld moeten worden, dienen kostenschattingen, zoals in de studie van Stone en Webster (ref. 27), met enig wantrouwen bekeken te worden. De schattingen wijzen erop dat de overall besparingen mogelijk zo'n 1 tot 5% kunnen zijn.

III.II. "Inherente gegevens".

III.II.1 Fysische gegevens.

	M	T _k	P _k	p/p _k	T/T _k	ρ _g	c _p	z	ρ _g *
	-	°K	atm	-	-	kg/m ³	J/mol°C	-	kg/m ³
CO	28	134.2	35.0	0.86	6.5	11.6	32.8		
H ₂	2	33.3	12.8	2.34	26.2	0.83	30.2	1.02	
N ₂	28	126.1	33.5	0.89	6.9	11.6	31.8	1.01	9.6
H ₂ O	18	647.1	218.3	0.14	1.3	7.6		0.995	6.2
H ₂ S	34	373.6	88.9	0.34	2.3		38.6		

- tabel III.5 Fysische gegevens van verschillende gassen bij 600 °C en 30 atm (* bij 25 atm) (ref.6).

- Fysische gegevens synthesegas (zie samenstelling tabel III.4 1^e kolom) bij 30 atm en 600 °C.

$$\rho_g = 8.0 \text{ kg/m}^3$$

$$c_p = 32.0 \text{ J/mol}^\circ\text{C}$$

- Evenwichtsconstante voor oplossen H₂S in H₂O (ref.21).

$$K_{\text{H}_2\text{S}} = 4.53 - 1087/p + 110 \cdot t/p + 4.65 \cdot A_g$$

p : druk in psi

t : temp. in °F

A_g: molfractie H₂S + CO₂ in de gasfase

- Fysische gegevens van lucht bij 60 °C en 1.5 atm (ref.6)

$$\rho = 1.6 \text{ kg/m}^3$$

$$\eta = 18 \cdot 10^{-6} \text{ Ns/m}^2$$

- Warmtecapaciteiten T in K.

$\text{gamma-Al}_2\text{O}_3$	$c_p = 121.8 \text{ J/mol}^\circ\text{C}$	bij 600°C	(ref 5,6)
H_2O	$c_p = 8.22 + 15 \cdot 10^{-5} \cdot T + 1.34 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$		(ref 6)
N_2	$c_p = 6.50 + 0.001 \cdot T$		(ref 6)
H_2S	$c_p = 7.20 + 3.6 \cdot 10^{-3} \cdot T$		(ref 6)

- figuur III.2 Enthalpiediagram van lucht.

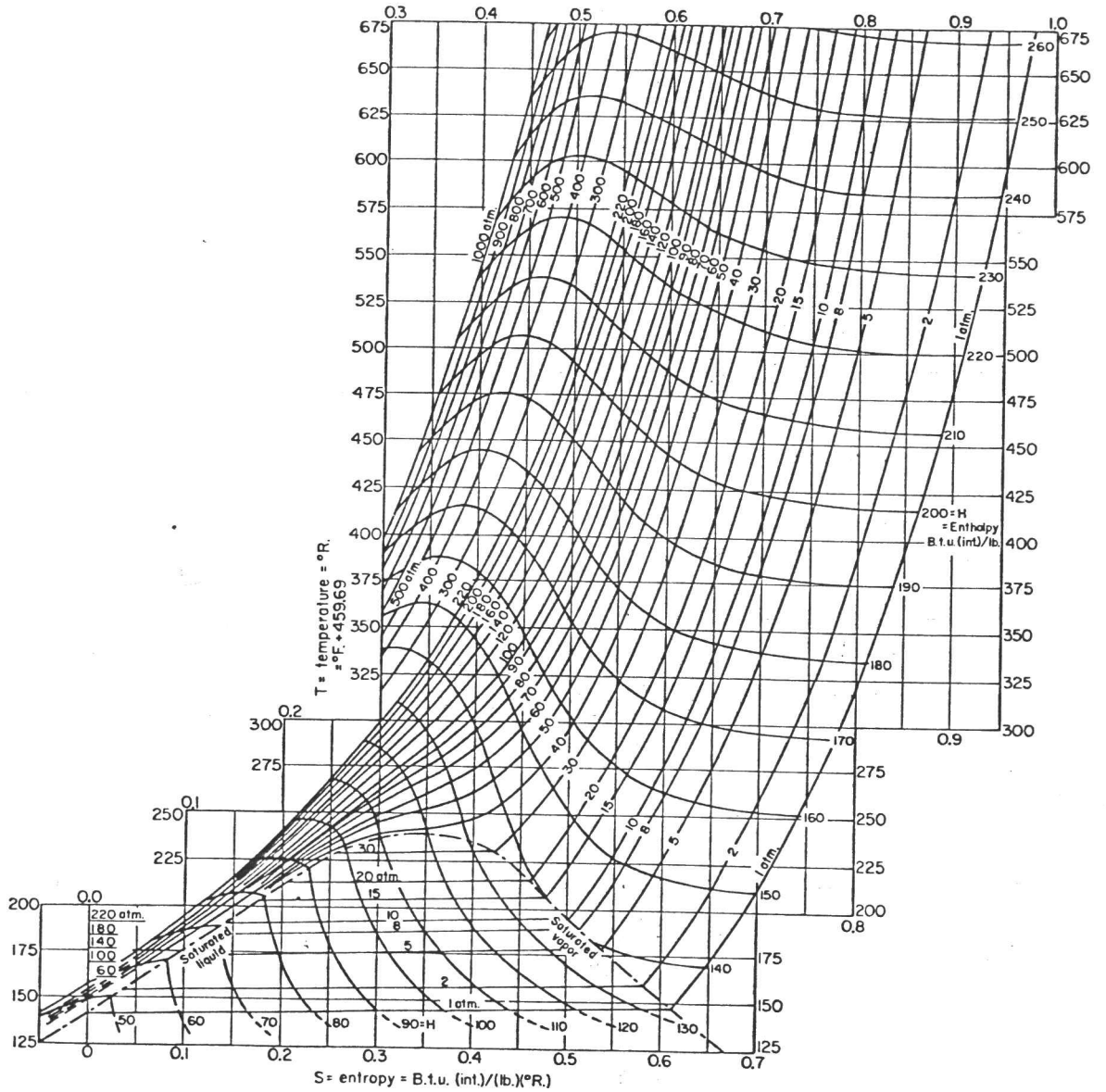
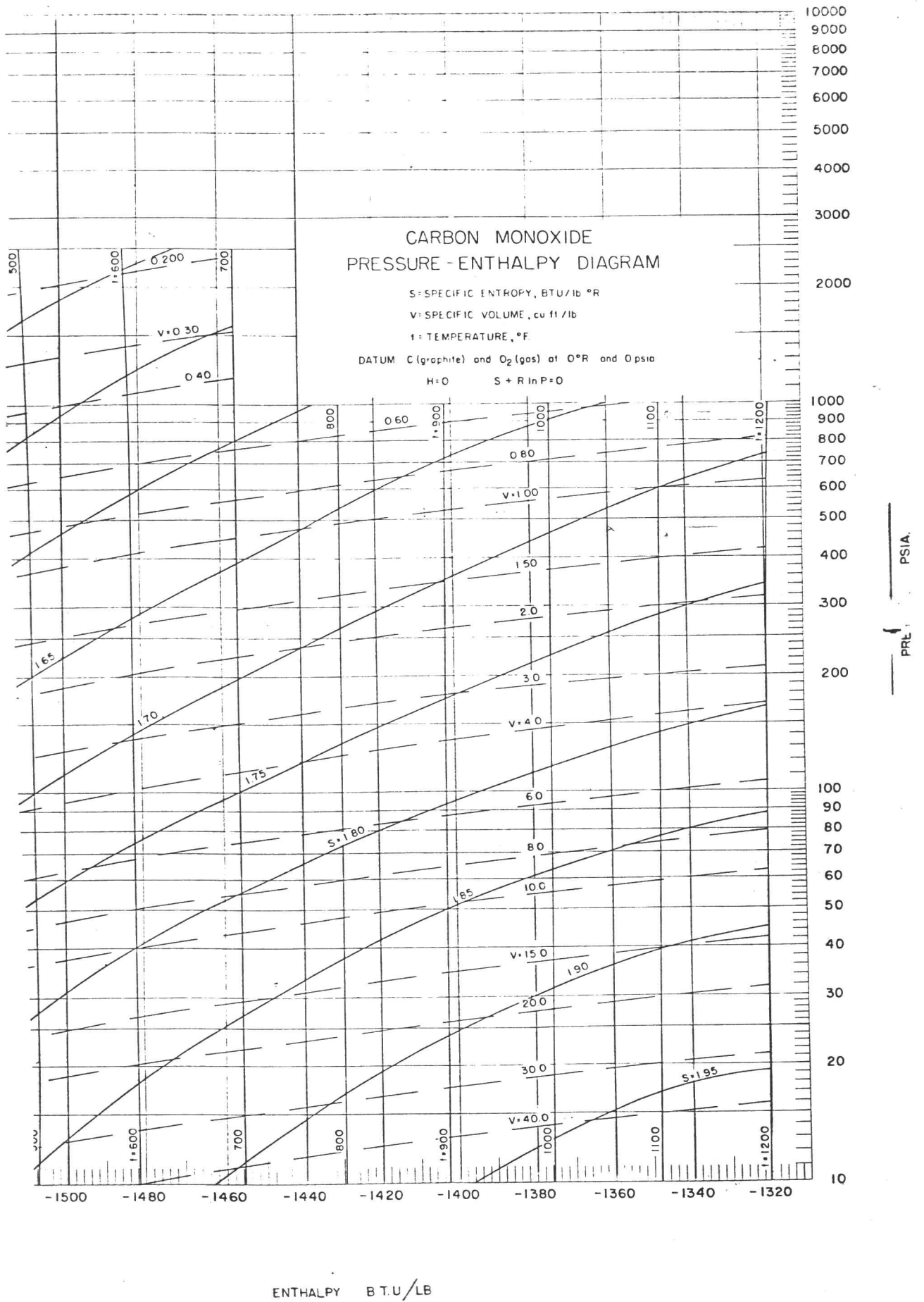


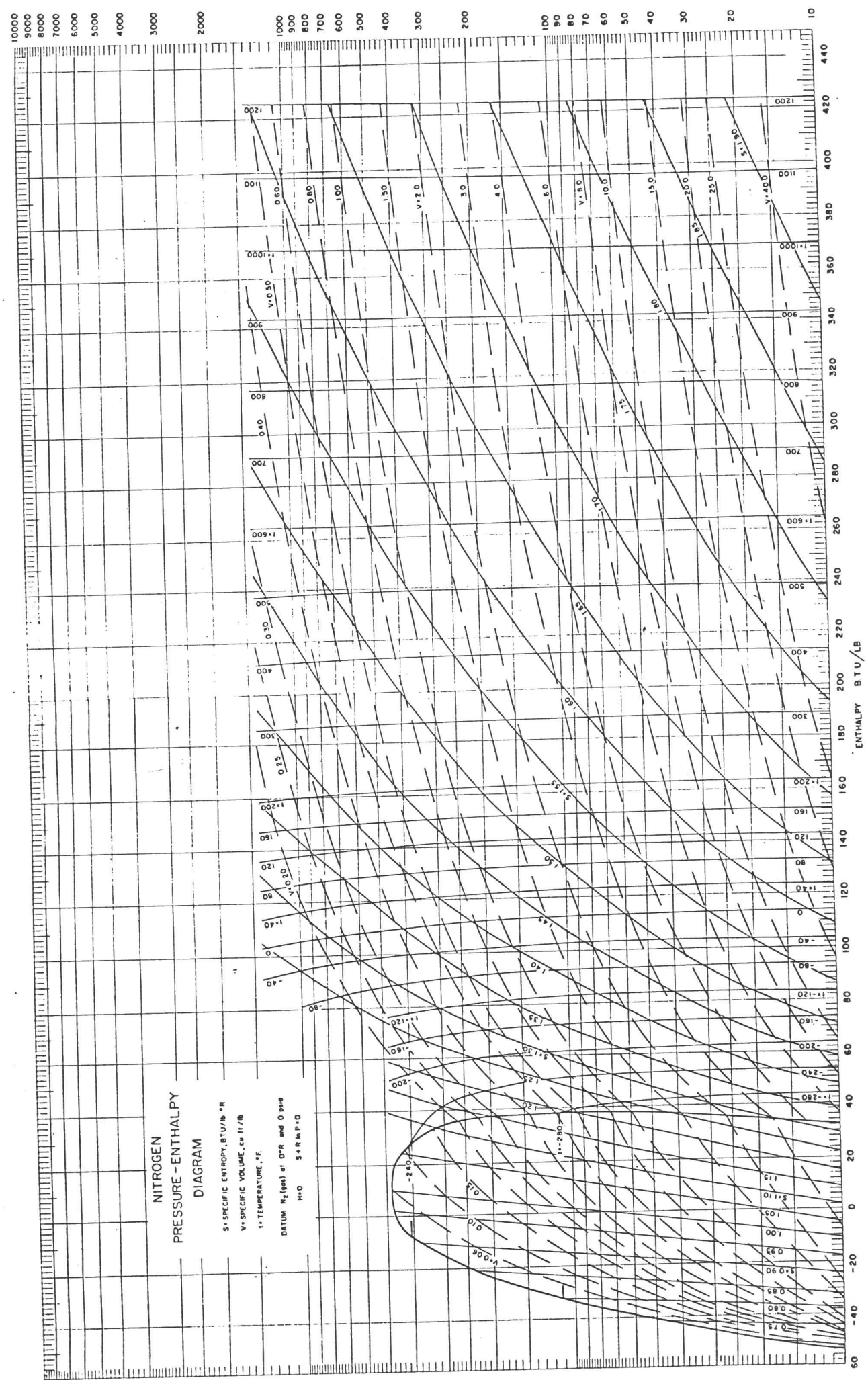
Fig. 3-15. Temperature-entropy diagram for air. [Landsbaum, Dadds, Stevens, et al., Am. Inst. Chem. Engrs. J., 1(3), 303 (1955). Reproduced by permission of the authors and of the editor, Am. Inst. Chem. Engrs.]

figuur III.3 Enthalpiediagram CO (ref. 33).



figuur III.4 Enthalpiediagram stikstof.

PRESS PSIA

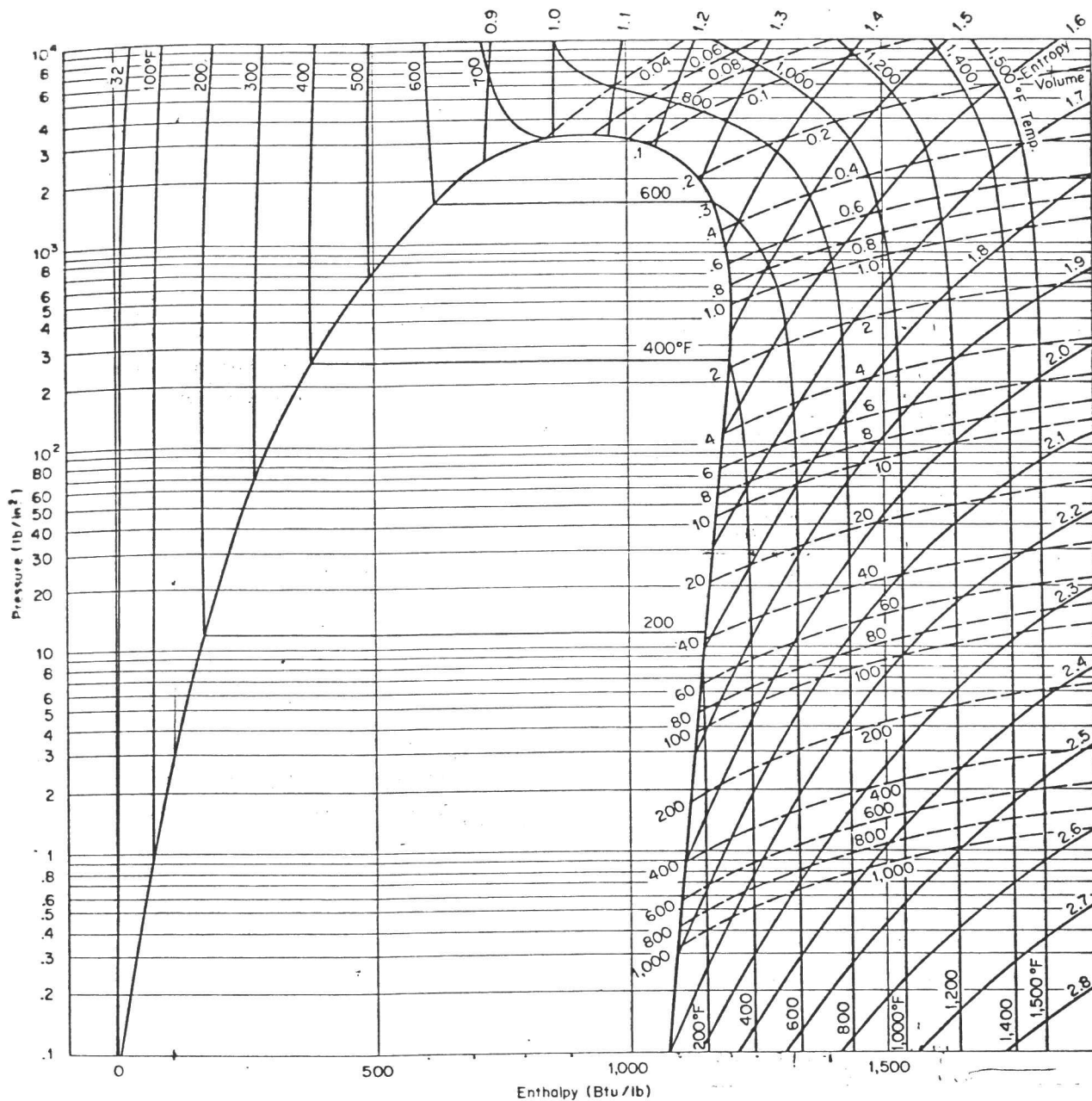


NITROGEN
PRESSURE - ENTHALPY
DIAGRAM

S = SPECIFIC ENTROPY, BTU/lb-R
V = SPECIFIC VOLUME, cu ft/lb
T = TEMPERATURE, °F

DATUM N₂ (gas) at 0°F and 0 psia
H=0 S=RMP+0

figuur III.5 Enthalpiediagram H₂O



Enthalpy-log pressure diagram for water and steam. Drawn from the 1967 A.S.M.E. Steam Tables. Copyright 1967 by the American Society of Mechanical Engineers, reproduced by permission.

III.II.2 Korrosie.

De keuze van het in vrijwel het hele proces te gebruiken materiaal is gedaan met ref. 6 en 11.

Het synthesegas van 30 atm en 600 °C is korrosief; het bevat onder andere 1.4% H₂S, 1.5% H₂O en 31.6% H₂ (zie tabel III.4).

Het te gebruiken materiaal en de te verwachten korrosie staan in tabel III.6.

component	p _i atm	materiaal, staal met:	geschatte korrosie meters per jaar	ref. 11 pag.
H ₂ S	0.42	18% Cr, 8% Ni	* 5 · 10 ⁻⁴	70
H ₂	9.48	0.5% Mo	onbekend	69

tabel III.6 Korrosie. (*under hydrotreating conditions).

Als constructiemateriaal kan bijvoorbeeld gebruikt worden:

Stainless steel type 316: Fe bal., Cr 18, Ni 11, Mo 2-5,
C 0.10 max (ref.11).

III.II.3 Explosiegrenzen.

Onderste explosiegrenzen in lucht bij 1 atm en 20 °C:

CO 12.5% (vol.)

H₂ 4 % (vol.)

H₂S 4 % (vol.)

(ref. 4, deel IB tabel III-11a)

IV. BESCHRIJVING VAN HET PROCES

Aan de hand van het bijgevoegde processchema (figuur IV.1.) wordt in dit hoofdstuk een beschrijving gegeven van het ontworpen proces voor de verwijdering van H_2S uit een reducerend gas.

Er wordt van uitgegaan dat het proces deel uitmaakt van de gasreinigungssectie van een combined cycle power plant. Als brandstof voor de plant wordt kolen gebruikt die vergast wordt met een Shell-Koppers vergasser (O_2 /stoom vergassing, 30 atm, temperatuur gas $600\text{ }^\circ\text{C}$).

Het ontworpen proces kan men opgebouwd denken uit twee gedeelten die achtereenvolgens besproken worden:

- 1) de H_2S verwijderingssectie (IV.I.1.)
- 2) de H_2S verwerkingssectie (IV.I.2.).

Daarna wordt de gekozen procesvoering gemotiveerd voor zover het de keuze van de verschillende stappen in het (discontinue) proces betreft.

De motivering en berekening van de gekozen apparatuur zelf staat in hoofdstuk VI.

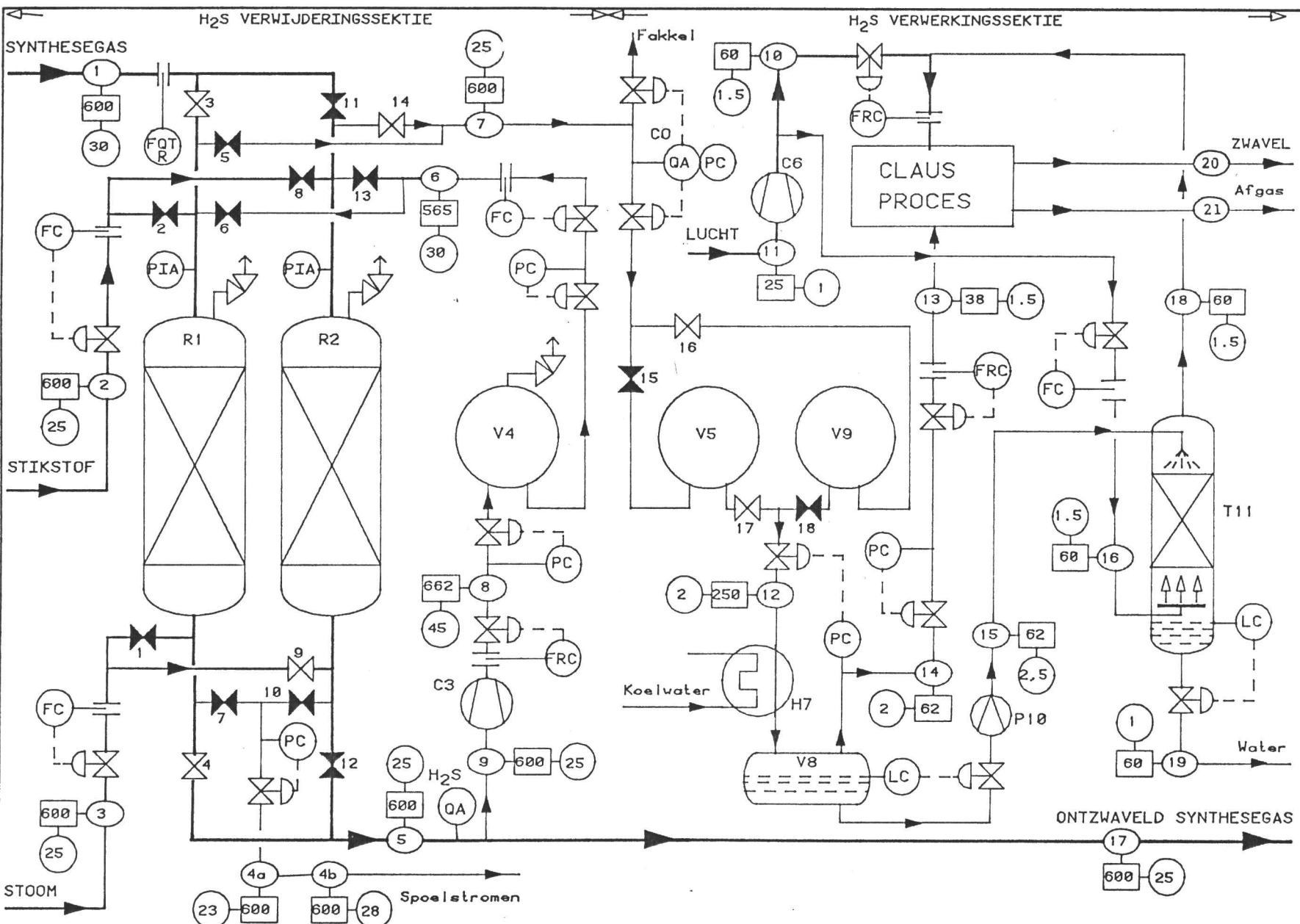
IV.I.1. H_2S verwijderingssectie

Achtereenvolgens wordt aan de hand van figuur IV.1 de procesvoering voor acceptatie en regeneratie besproken.

Het hart van het ontworpen systeem zijn de reactoren R1 en R2 met daarin een fixed bed van de H_2S -acceptor. Terwijl in één reactor H_2S uit het synthesegas verwijderd wordt, kan de andere reactor geregenereerd worden. De procesvoering is zodanig dat een continue gasaanvoer naar de gasturbines gerealiseerd wordt. Een variatie kleiner dan 5% in de gasaanvoer naar de turbines is toelaatbaar (ref. 17).

De stand van de verschillende genummerde kleppen in figuur IV.1 is afhankelijk van de fase waarin het acceptatie-regeneratieproces zich bevindt. Getekend is het geval dat met R1 H_2S verwijderd wordt en dat R2 met stoom geregenereerd wordt. Omdat zowel de acceptatie als de regeneratie doorge-rekend en voorspeld kunnen worden is het mogelijk de diverse kleppen om te schakelen op een van te voren berekend tijdstip.

De hierin beschreven procesvoering is tevens op een rij



- R1 REACTOR, H₂S ADSORPTIE
- R2 REACTOR, H₂S ADSORPTIE
- C3 COMPRESSOR
- V4 BUFFERVAT, SCHOON SYNTHESGAS
- V5 BUFFERVAT, REGENERATIE STROOM
- C6 COMPRESSOR
- H7 KOELER/CONDENSOR, CONDENSAT: WATER
- V8 SCHEIDINGSVAT
- V9 BUFFERVAT, REGENERATIE STROOM
- P10 POMP
- T11 GEPAKTE KOLOM, H₂S UIT WATER

ZWAVELWATERSTOF VERWIJDERING UIT SYNTHESGAS BIJ HOGE TEMPERATUUR.

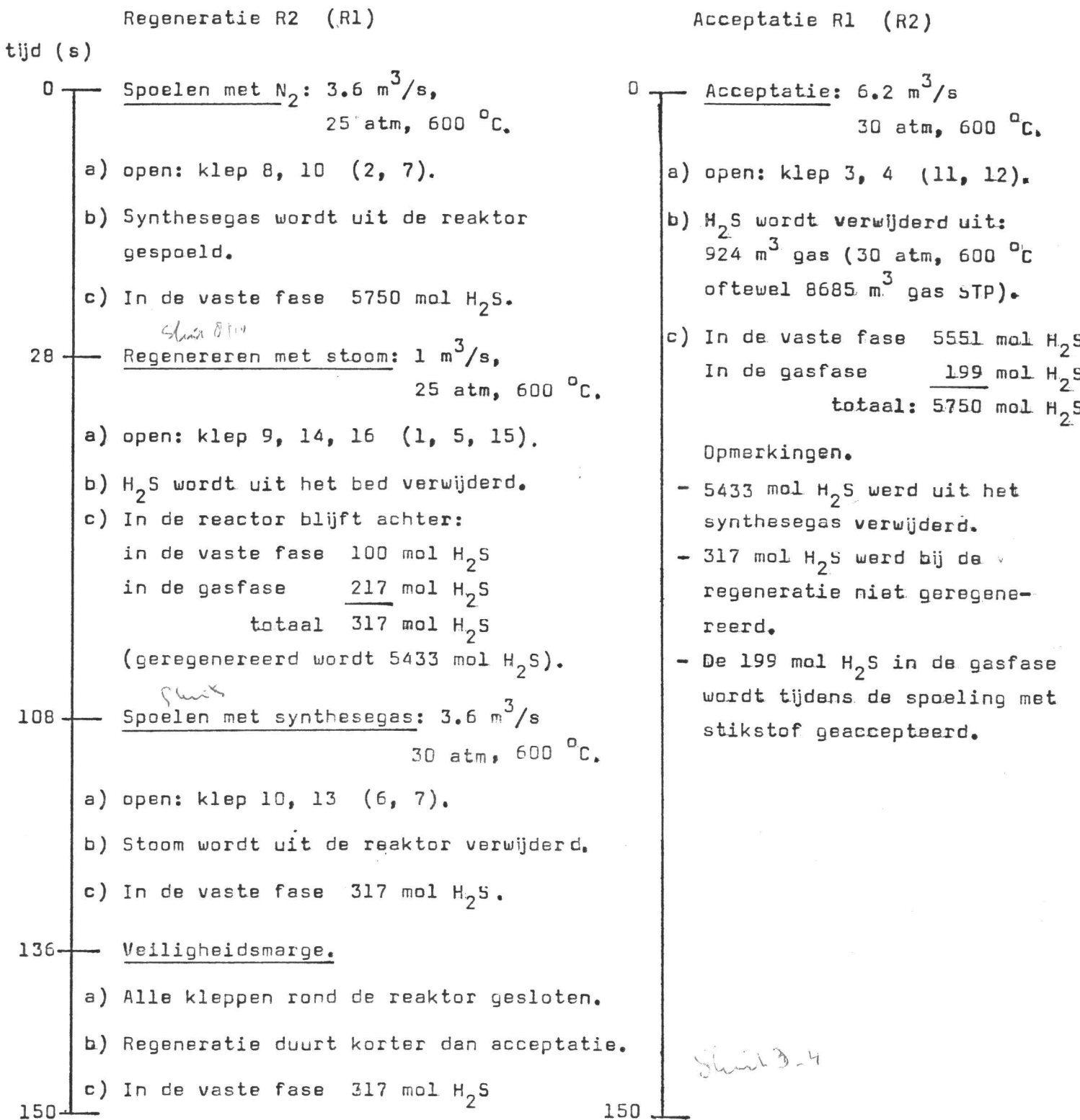
○ Stroomnummer □ Temperatuur in °C ○ Absolute druk in atm. R. Zoet

Fabrieksvoorontwerp No. 2579

Alle hoge temperatuur leidingen geïsoleerd

P.D. Bulj Singh

December 1983.



figuur IV.2. schema procesvoering halve acceptatie-regeneratie cyclus.

- a) Stand kleppen: reg. R2, acc. R1. (tussen haakjes de omgekeerde situatie).
- b) Het doel van de actie (zie uitgebreider in de tekst).
- c) Hoeveelheid H₂S die zich aan het einde van de actie in de reaktor bevindt. Dit loopt vooruit op H.VI en bijlage 16.

gezet in figuur IV.2..

In figuur IV.2. is vermeld:

1) De stand van de diverse genummerde kleppen voor iedere fase.

2) Het tijdschema voor de gekozen procesvoering.

3) De hoeveelheid H_2S die zich in de reactor bevindt.

De laatste twee punten vooruitlopend op hoofdstuk VI waar ze gemotiveerd en berekend worden.

Acceptatie met reactor R1

De procesvoering is zodanig dat de reactoren (R1 en R2) bij de aanvang van acceptatie gevuld zijn met H_2S -vrij synthegas van 30 atm en $600\text{ }^\circ\text{C}$ (dit wordt nader verklaard onder regeneratie). Dit betekent dat bij omschakelen van de ene reactor op de andere de gasaanvoer naar de gasturbines niet onderbroken wordt.

Van het H_2S -bevattende synthegas (1) van 30 atm en $600\text{ }^\circ\text{C}$ worden flow, temperatuur, H_2S - en H_2O -concentratie gemeten. Via klep 3 wordt het gas de reactor (R1) in geleid waar het H_2S geaccepteerd wordt.

De gemeten temperatuur kan gekoppeld worden aan de regeling van de in het Shell-Koppers systeem gebruikte waste-heat boiler (zie figuur III.1.). De temperatuur van het gas kan zo op $600\text{ }^\circ\text{C}$ gehouden worden.

Met de gemeten procesvariabelen wordt tevens berekend hoeveel H_2S de reactor (R1) ingaat en hoeveel H_2S door het bed geaccepteerd kan worden (beide zijn afhankelijk van de gemeten procescondities). Daaruit kan voor ieder tijdstip afgeleid worden hoeveel H_2S het bed nog kan opnemen en wanneer op de andere reactor (R2) omgeschakeld moet worden. Op grond hiervan kan de regeneratie van de andere reactor (R2) eventueel versneld worden.

De acceptatie wordt gestopt voordat de volledige H_2S -opnamecapaciteit benut is. Dit wordt zodanig gedaan dat, bij het stoppen van acceptatie, de hoeveelheid niet-geaccepteerd H_2S die zich bovenstrooms in de gasfase bevindt (in de gasfase van het fixed bed en de loze ruimte daarboven) nog door het bed geaccepteerd kan worden (nadere verklaring onder regeneratie). De H_2S -concentratie in het ontzwaveld gas (5) dat via de klep de reactor (R1) verlaat blijft zodoende ruim onder de 500 ppm, wat als maximum voor de gasturbines

geldt (ref.23). In het ideale geval is ze zelfs 0 ppm.

Omgeschakeld wordt op de andere reactor (R2) door gelijktijdig klep 3 en 4 te sluiten en klep 11 en 12 te openen (klep 1, 2, 5 t/m 10, 13 t/m 16 moeten dan gesloten zijn). Doordat de reactor (R2) op 30 atm staat en de afvoer op 25 atm, zal als klep 12 geopend wordt de hoeveelheid ontwaveld synthesegas naar de gasturbines tijdelijk groter zijn.

Van het ontwavelde gas (5) wordt de H_2S -concentratie gemeten. Als het bed onverwacht doorbreekt voor het berekende tijdstip dan moet onmiddellijk op de andere reactor (R2) omgeschakeld worden. Om dit soort situaties op te vangen is de benodigde tijd voor regeneratie circa 10% korter gekozen dan de H_2S -acceptatietijd.

Een gedeelte van het ontwavelde synthesegas (5) wordt afgetapt (9) , gecomprimeerd tot 45 atm en $662^{\circ}C$ (8) en daarna in een buffervat (V4) opgeslagen. De compressor (C3) werkt tegen een constante tegendruk van 45 atm en bij deze druk wordt ook de afgetapte flow geregistreerd en geregeld. De druk in het vat (V4) varieert tussen de 32 en 45 atm zodat het gecomprimeerde gas het vat in expandeert. Het gebruik van dit gas wordt onder regeneratie besproken.

Regeneratie van reactor R2

Na het beëindigen van een acceptatie is de reactor (R2) gevuld met brandbaar synthesegas en zijn de kleppen (8 t/m 14) rondom de reactor (R2) gesloten.

Om het synthesegas te verwijderen wordt de reactor meestrooms gespoeld met inert gas (2). Hiertoe wordt eerst klep 10 geopend, waarbij een regelafsluiter ervoor zorgt dat de druk in de reactor niet beneden de 25 atm valt, en daarna klep 8. Voor de spoeling wordt N_2 gebruikt, afkomstig van de luchtscheidingsfabriek (zie bijlage 2), dat gecomprimeerd en verwarmd is tot $600^{\circ}C$.

Al het H_2S dat zich bij het stoppen van acceptatie bovengestrooms in de reactor bevond wordt tijdens de spoeling geaccepteerd omdat de capaciteit van het bed nog niet volledig benut was.

Als spoeltijd wordt 2.5 maal de verblijftijd van het N_2 aangehouden (zie bijlage 9). Het spoelgas (4a), een mengsel

van synthesegas en N_2 kan verbrand worden voor het maken van stoom, doch alternatieven worden verderop besproken. Het spoelen wordt gestopt door klep 8 en 10 weer te sluiten.

De reactor (R2) wordt nu tegenstrooms geregenereerd met stoom (3) van 25 atm en $600\text{ }^\circ\text{C}$ door klep 9, 14 en 16 te openen (getekende situatie). Het regeneratieprodukt (7), een mengsel van H_2S , H_2O en N_2 van 25 atm en $600\text{ }^\circ\text{C}$, wordt naar de H_2S -verwerkingssectie geleid en wordt in hoofdstuk IV.I.2. verder besproken.

Met een regelafsluiter wordt ervoor gezorgd dat de druk in de reactor niet beneden de 24.8 atm valt. Als het regeneratieprodukt onverwacht veel CO bevat mag het niet naar de verwerkingssectie gestuurd worden en wordt het afgefakkeld. De regeneratie wordt gestopt door klep 9, 14 en 16 te sluiten.

Na regeneratie is reactor (R2) gevuld met stoom van 25 atm en $600\text{ }^\circ\text{C}$. De reactor (R2) wordt op druk gebracht en gespoeld met H_2S -vrij synthesegas (6) uit het buffervat (V4), daartoe worden klep 10 en 13 geopend. Een regelafsluiter benedenstrooms klep 10 zorgt ervoor dat de druk in de reactor (R2) niet beneden de 28 atm valt. De druk in het buffervat (V4) daalt tijdens de spoeling van 45 atm naar 32 atm, de temperatuur daalt van $660\text{ }^\circ\text{C}$ naar $565\text{ }^\circ\text{C}$.

Met een regelafsluiter wordt ervoor gezorgd dat de druk van het spoelgas 30 atm is, tevens wordt de flow gereguleerd. De warmtecapaciteit van de reactor (R2) is veel groter dan die van het gas. Het gas warmt op tot de temperatuur van de reactor (R2), $600\text{ }^\circ\text{C}$, zonder dat de reactor noemenswaard afkoelt.

Als spoeltijd wordt 2.5 maal de verblijftijd van het spoelgas aangehouden (zie bijlage 9). Merk op, dat bij $565\text{ }^\circ\text{C}$ de flow van het gas geregeld wordt doch dat in de reactor het gas snel $600\text{ }^\circ\text{C}$ is.

Het spoelgas (4b), een mengsel van synthesegas en stoom, kan verbrand worden voor het maken van stoom. Gunstiger is echter het naar de gasturbines te sturen. Dit wordt verderop besproken.

De spoeling wordt gestopt door klep 10 en 13 te sluiten.

De reactor is nu geregenereerd, is gevuld met schoon synthesegas en is weer gereed voor acceptatie.

De tijd benodigd voor de regeneratie is 10% korter dan de

acceptatietijd (zie berekening hoofdstuk VI). Eventueel kan deze marge groter gekozen worden.

IV.I.2. H_2S -verwerkingssectie

Zoals volgt uit de beschrijving gegeven in "Regeneratie van reactor R2", is de gasaanvoer naar de kleppen 15 en 16 niet continu. Ook de samenstelling van het gas varieert sterk tijdens de regeneratie. Ruwweg geldt voor de tijdsduur van één regeneratie periode (zie ook H VI.1.3):

Tijd (s)	N_2	H_2S	H_2O
0- 28	(geen)	geen	geen
28- 68	veel	weinig	weinig
68- 93	weinig	veel	veel
93-108	weinig	afnemend	toenemend
108-150	geen	geen	geen

Het uiteindelijke van doel van de H_2S -verwerkingssectie is de verwerking van H_2S tot zwavel. Deze feitelijke omzetting vindt plaats in een Claus proces, zoals weergegeven in het proces-schema. Eisen voor een goede procesvoering in de Claus plant zijn ten eerste een continue aanvoer (zowel qua samenstelling als qua hoeveelheid) en ten tweede een laag water-percentages in het gas. Het gemiddelde water-percentages (ongeveer 30%) in de te verwerken regeneratiestroom voldoet in ieder geval niet aan deze eis.

Als oplossing voor het vorige is gekozen voor een procesvoering waarbij steeds een totale hoeveelheid gas van één regeneratie wordt opgeslagen in een buffervat bij 24.9 atm en 600 °C, waardoor het te verwerken gas één gemiddelde samenstelling krijgt (zie figuur IV.3.).

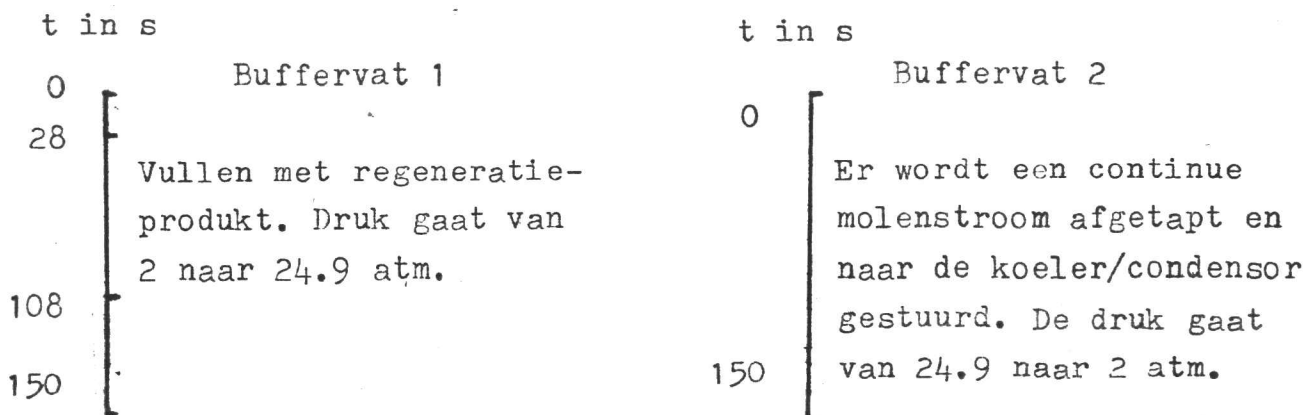


Fig. IV.3 : Tijdschema buffervaten H_2S verwerkingssectie.

Getekend in het processchema is de situatie dat buffervat (V9) gevuld wordt met regeneratieprodukt, terwijl de inhoud van buffervat (V5) verwerkt wordt.

De tijdsduur voor de verwerking van de hoeveelheid regeneratieprodukt van één regeneratie (80.4 m^3 gas bij 24.9 atm en $600 \text{ }^\circ\text{C}$) is gelijk gekozen aan de acceptatietijd (150 s). De H_2S verwerkingssectie kan zo continu werken.

Het gas stroomt uit het buffervat (V5) via klep 17 en expandeert daarna van 24.9 atm , $600 \text{ }^\circ\text{C}$ naar 2 atm , $250 \text{ }^\circ\text{C}$ (12).

In een condensor (H7) wordt daarna het gas afgekoeld tot de condensatie temperatuur (2 atm , $87 \text{ }^\circ\text{C}$). Waterdamp wordt gecondenseerd en gas en condensaat worden verder afgekoeld tot $62 \text{ }^\circ\text{C}$.

Gas en condensaat worden gescheiden in een scheidingsvat (V8). Het waterniveau van het vat (V8) wordt gereguleerd opdat het niet leegloopt.

Tevens wordt hier de druk van het systeem gecontroleerd (14). De drukmeting is gekoppeld aan de regelafsluiter benedenstrooms klep 17 om de druk van het systeem op 2 atm te houden.

De druk (14) wordt gereduceerd van 2 atm , $62 \text{ }^\circ\text{C}$ naar 1.5 atm , $38 \text{ }^\circ\text{C}$. Dit is ongeveer de werkdruk van het Claus proces.

Alvorens het gas het Claus proces ingaat wordt de flow gereguleerd en geregistreerd. Het is deze regelafsluiter die ervoor moet zorgen dat de flow zodanig is dat in 150 seconden de gashoeveelheid van één regeneratie verwerkt wordt.

Lucht (11) voor het Claus proces wordt met compressor (C6) gecomprimeerd van 1 atm , $25 \text{ }^\circ\text{C}$ naar 1.5 atm , $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

Een klein gedeelte van de gecomprimeerde lucht wordt afgetapt (16) en naar de stripper (T11) gestuurd. Het doel van de strippkolom (T11) is de kleine hoeveelheid H_2S die in het condensaat (15) oplost te verwijderen. Hiertoe wordt met een kleine pomp (P10) het condensaat naar de top van de kolom gepompt en wordt gestript met de afgetapte lucht (16).

Onderaan de kolom (T11) is een "waterslot" aangebracht om de druk in de kolom op 1.5 atm te houden.

Na het strippen bevat het water vrijwel geen H_2S meer en kan geloosd worden (19).

De lucht (18) bevat een kleine hoeveelheid H_2S . Ze wordt weer samengemengd met de andere lucht (10) om in het Claus proces gebruikt te worden. Van de twee stromen wordt de flow gemeten.

De benodigde hoeveelheid lucht voor het Claus proces wordt in principe gereguleerd door de striplucht (18) aan te vullen met lucht (10).

Verwerking van het H_2S in het Claus proces, dat verder niet besproken wordt, levert onder andere zwavel (20) en een afgasstroom (21). (Er kan ook stoom gemaakt worden.)

IV.II. Motivering en alternatieven voor de procesvoering

IV.II.1. H₂S-verwijderingssectie

In deze paragraaf wordt de gekozen procesvoering van de H₂S-verwijderingssectie nader toegelicht en gemotiveerd. De rekenkundige onderbouwing hiervan staat in hoofdstuk VI en de bijlagen.

Synthesegasspoeling, continue gasafvoer

Een probleem bij de keuze van de procesvoering is de continue gasaanvoer naar de H₂S-verwijderingsreactoren zodanig te verwerken dat een continue gasafvoer, zowel qua hoeveelheid als qua samenstelling van het gas, naar de gasturbines gerealiseerd wordt.

Problemen hiermee ontstaan als van de ene reactor op de andere reactor overgeschakeld wordt. Als geen maatregelen getroffen worden is het vat dat juist geregenereerd is, gevuld met stoom. De synthesegasaanvoer naar de gasturbines zou onderbroken worden door een stoomhoeveelheid.

Tevens kan de stoom een zeer negatieve invloed hebben op de komende H₂S-acceptatie. Het stoom dient dus verwijderd te worden en de reactor dient gevuld te worden met synthesegas van 30 atm en 600 °C.

Als gespoeld wordt met synthesegas zijn de bovenstaande problemen opgelost. Nadelen zijn dat er een compressor en buffervaten nodig zijn om schoon synthesegas op te slaan én dat er iets met de waardevolle spoelstroom gedaan moet worden.

De synthesegasspoelstroom bedraagt namelijk 6.6% van de hoeveelheid gas die ontzwaveld is (zie hoofdstuk VI.I.4.).

De spoelstroom zou verbrand kunnen worden voor het maken van stoom.

Alternatieven voor de verwerking van de spoelstromen worden verderop besproken.

Alternatieven voor synthesegasspoeling

- a) Het is ook mogelijk de stoom te verwijderen door de druk van de reactor af te laten. De reactor kan daarna weer op druk gebracht worden met H₂S-vrij synthesegas.
- b) Schoon synthesegas moet gebruikt worden omdat H₂S slechts gedeeltelijk geaccepteerd zou worden omdat er teveel stoom in de reactor achterblijft. Dit H₂S zou de reactor bij de acceptatie verlaten en zou op den duur de gasturbines kun-

nen beschadigen.

Daar er dus toch schoon synthesegas gebufferd moet worden, is er voor gekozen de reactor op druk te houden en te spoelen. De kans op H_2S -doorbraak bij acceptatie blijft op die manier het kleinst.

- b) Een ander alternatief zou zijn om met een gebufferde hoeveelheid schoon synthesegas niet de met stoom gevulde reactor te spoelen, maar juist te gebruiken om de variatie in de aanvoer naar de gasturbine op te vangen. Nadat de synthesegasaanvoer aangeschakeld is naar een schone (met stoom gevulde) reactor, wordt de gasaanvoer naar de gasturbine tijdelijk in stand gehouden met behulp van het buffervat. De eerste gasafvoer uit de reactor (waarschijnlijk nog vervuild met H_2S) wordt dan weer verbrand om stoom op te wekken.

N_2 -spoeling

Als na acceptatie de acceptor met stoom geregenereerd moet worden, is het probleem dat de reactor gevuld is met synthesegas. Deze hoeveelheid gas is ongeveer 4% van de hoeveelheid gas die ontzwaveld is (zie hoofdstuk VI.I.2.).

Het is dus verstandig deze vrij grote hoeveelheid te benutten. Tevens kan het brandbare synthesegas problemen geven als het tezamen met de regeneratiestroom naar de H_2S -verwerkingssectie wordt gestuurd.

In het Claus proces moet een gedeelte van het H_2S verbrand worden met lucht tot SO_2 . CO zou verbrand worden tot CO_2 en dat heeft een nadelige invloed op het Claus proces (ref.21). (Vorming van COS en CS_2).

Gekozen is voor de oplossing de reactor vóór de stoomregeneratie te spoelen met N_2 dat in ruime mate voorhanden is uit de luchtscheidingsfabriek (zie ook bijlage 2). (Lucht kan uiteraard niet gebruikt worden voor spoeling.)

Het spoelgas, een mengsel van synthesegas en N_2 kan verbrand worden voor het opwekken van stoom. Alternatieven voor het gebruik van de spoelstromen worden verderop besproken.

Alternatief voor de N_2 spoeling

Het zou ook mogelijk zijn het grootste gedeelte van het synthesegas te verwijderen door de reactor van druk af te laten. Eventueel moet ook dan het laatste synthesegas uit de reaktor gespoeld worden. Het synthesegas kan dan weer verbrand worden voor het maken van stoom of gecomprimeerd worden tot 25 atm

en naar de gasturbines gestuurd worden.

Om de reactor op temperatuur te houden en snel genoeg te regenereren moet stoom gebruikt worden van 600 °C en een druk hoger dan 20 atm. De reactor moet dus weer op druk gebracht worden. Het eenvoudigst is dit met stoom te doen. Het nadeel hiervan is dat veel meer stoom nodig is per regeneratie. Dit alternatief zou gekozen kunnen worden als de H₂S-opnamecapaciteit van de acceptor groter zou zijn. De hoeveelheid "gespuid" synthesegas ten opzichte van de hoeveelheid ontzwaveld synthesegas zou dan kleiner zijn. Bovendien is er dan meer tijd voor regeneratie en is overall minder stoom nodig om de reactoren op druk te brengen.

Verwerking spoelstromen

Alternatieven zijn mogelijk, onder andere de spoelstromen naar de gasturbine sturen om ze op de meest efficiënte manier te gebruiken.

Het gas dat de turbine uitkomt heeft een temperatuur van 600 °C en een lage druk. Condensatie in de turbine van het aanwezige H₂O in de spoelstromen zal niet optreden.

Alternatieven

- a) Een procesvoering waarbij de spoelstromen naar een tweede verbrandingskamer van de gasturbine gestuurd worden, zodat ze efficiënt gebruikt worden.

Dit lijkt ons wat betreft de gasturbine moeilijk realiseerbaar. Een belangrijk nadeel is verder dat als de H₂S-opnamecapaciteit van het bed onverwacht bereikt wordt (als het te ontzwavelen gas bijvoorbeeld veel H₂S of H₂O bevat) en het bed vroegtijdig doorbreekt, het N₂-spoelgas teveel H₂S bevat. Dit zou de gasturbines kunnen beschadigen.

- b) Een procesvoering waarbij zowel de spoelstromen als het schone synthesegas gebufferd worden in een groot goed gemengd vat.

De samenstelling van het gas uit het buffervat zal dan vrijwel niet veranderen. Ook is het niet mogelijk dat een eventuele H₂S-doorbraak de gasturbines zal beschadigen omdat de H₂S-concentratie door de buffer laag blijft.

Een buffervat (of buffervaten) met een volume gelijk aan het gas dat met één reactor gezuiverd kan worden is 1000 m³ (bij 25 atm en 600 °C). Dit lijkt ons wat groot.

*Wanneer
spoelgas*

c) Een procesvoering waarbij alleen de spoelstromen opgevangen en gebufferd worden. Vervolgens kunnen deze langzaam bijgevoegd worden aan het schone synthesegas dat naar de gasturbines gestuurd wordt en wel zódanig dat de stroom naar de turbines redelijk constant blijft. Ook kan slechts een gedeelte van het spoelgas gebufferd worden, namelijk dat gedeelte wat energetisch het waardevolste is.

Voordeel is dat het benodigde volume aan buffervaten bij dit alternatief kleiner zijn dan die van alternatief 2.

Nadeel is dat deze procesvoering ons regeltechnisch moeilijk lijkt te realiseren.

Aantal reactoren

Voor de veiligheid is het verstandig een derde reactor in reserve te hebben voor het geval er zich onvoorziene omstandigheden voordoen. Voor de door ons ontworpen procesvoering is het in principe niet nodig.

Deactivatie van de acceptor op lange termijn is in de experimenten niet gebleken. Het is wellicht voldoende de acceptor eens per jaar te vervangen.

Mocht er in de praktijk wel sprake zijn van deactivatie (bijvoorbeeld door vuil synthesegas), wat wel te verwachten is, dan is uiteraard wel minimaal één extra reactor nodig.

IV.II.2. H₂S-verwerkingssectie

Om de niet-continue regeneratiestroom om te zetten in een continue stroom met een geschikt water-percentages, zijn een aantal procesvoeringen mogelijk. Schematisch weergegeven als:

- 1) Regeneratieprodukt bufferen bij hoge druk, *spannen?* expanderen (gas koelt af), koelen/condenseren van H₂O. Dit is de door ons gebruikte procesvoering.
- 2) Regeneratieprodukt bufferen bij hoge druk, koelen bij hoge druk, expanderen (gas koelt af/H₂O condenseert).?
- 2a *Van, maar niet meer*
3) Regeneratieprodukt *spannen?* expanderen (het gas koelt af), bufferen bij lage druk, koelen/condenseren van H₂O.
- 4) Regeneratieprodukt expanderen (koelen), koelen/condenseren van H₂O, bufferen bij lage druk.
- 5) Regeneratieprodukt koelen bij hoge druk, expanderen (koelen/condenseren van H₂O), bufferen bij lage druk.
- 6) Regeneratieprodukt koelen bij hoge druk, bufferen bij hoge druk, expanderen (koelen/condenseren van H₂O).

In vergelijking met de door ons gebruikte procesvoering (1) hebben de andere belangrijke nadelen!

- Zo geldt voor de varianten 3, 4 en 5 dat de expansie vóór het bufferen plaatsvindt. Dit vereist relatief grote buffer-vaten (circa 500 m³) om het regeneratieprodukt bij lage druk op te slaan.
- Een belangrijk nadeel van variant 2,5 en 6 dat de kosten van de condensor hoger zullen worden, daar deze ten gevolge van de hogere druk waarbij gecondenseerd wordt aan stringentere eisen moet voldoen.
- Een nadeel van variant 4,5 en 6 is dat een warmtewisselaar ontworpen moet worden voor een piekbelasting welke beduidend hoger ligt dan de gemiddelde aanvoer. Het gevolg is dat extra kosten gemaakt moeten worden voor een grotere koelcapaciteit welke niet continu benut wordt.

In de beschreven procesvoering zou je ook nog kunnen denken aan het weglaten van de (kleine) pomp P10. Dit kan door de

condensor: druk iets hoger te kiezen (bijvoorbeeld 2.5 à 3 atm) zodanig dat de druk van het condensaat genoeg is om stroom 15 in stand te houden. Er is niet voor deze variant gekozen omdat dan eventueel condensatie in de leidingen zou kunnen optreden als de druk valt bij de overgang van stroom 14 naar 13.

De huidige werkdruk van 2 atm is gekozen om de drukval in leidingen, afsluiters, etcetera op te vangen.

IV.III. Flexibiliteit van de procesvoering

Ontworpen is voor de H_2S -verwijdering uit een synthese gasstroom zoals in HIII.I.3 en in bijlage 1 is genoemd. Het H_2S -acceptatie-regeneratie proces kan echter gebruikt worden om zowel grotere als kleinere gasstromen te verwerken. Indien er behoefte is aan minder elektrische energie zal de vergasser een kleinere gasstroom leveren. Veronderstel dat deze afname 50% is, dan zullen we deze factor in het gehele ontzwevelings- en zwavelverwerkingsproces terugvinden. Immers de mogelijke acceptatietijd wordt twee keer zolang (zie HVI.I.1.), dwz ook de beschikbare tijd voor regeneratie wordt twee maal zolang. De H_2S verwerkingssectie (condenseren, strippen en verwerking in de Claus plant) zullen op halve kracht kunnen werken daar de H_2S aanvoer per tijdseenheid gehalveerd wordt. Indien een grotere gasstroom verwerkt moet worden kan dit ook, het tijdschema wordt echter krappier. In feite moet dus voor elke vergasser productie een bijbehorend tijdschema gemaakt worden voor het regelen van de diverse kleppen.

Ook een andere vorm van flexibiliteit is in de ontworpen procesvoering ingebouwd. Het is mogelijk dat de vergasser, om welke reden dan ook, tijdelijk een bepaald gas levert dat niet aan de verwachte samenstelling voldoet, waarbij de werkelijke acceptatietijd korter is dan berekend (b.v. hoger H_2S of H_2O percentage dan verwacht). Deze gasvariatie kan:

òf groot zijn zodat het bed binnen de verwachte tijd echt doorbreekt, In dit geval moet de gasaanvoer onmiddellijk omgeschakeld worden naar een andere reactor, zie ook bespreking procesvoering. Ontworpen is een regeneratie procedure welke 90% van de verwachte acceptatietijd inneemt. Niet omgeschakeld kan worden als de doorbraaktijd meer dan 10% korter is dan verwacht. Een grotere veiligheid is mogelijk door sneller, met een grotere regeneratie stoom flow, te regenereren (of met derde reactor).

òf klein zijn, zodanig dat het bed niet doorbreekt binnen de verwachte acceptatietijd. De resthoeveelheid H_2S in de gasfase in de reactor (na beëindiging van acceptatie) is dan echter te groot voor de resterende capaciteit van de acceptator (zie ook HVI.I.7.).

In beide gevallen zal bij spoelen met N_2 een zekere H_2S hoeveelheid worden meegenomen, welke bij verbranding (bij stoomopwekking) in SO_2 wordt omgezet. Afhankelijk van de toelaat-

bare SO_2 belasting van het milieu zullen de verbrandingsgassen gespuid of behandeld moeten worden, bv. in de stack-gas scrubbing sectie van de Claus plant.

IV.IV. Inbedrijfstelling

In deze paragraaf wordt een korte beschouwing over de mogelijk te volgen procedure gegeven.

Belangrijk probleem bij de inbedrijfstelling is o.a. het op temperatuur brengen van de reactoren. Indien we er vanuit gaan dat een combined cycle power plant wordt opgestart, dan moeten we aannemen dat er op een of andere manier stoom voor handen is (om de vergasser op te starten). We zouden de totale stoomproduktie (indien in voldoende mate voorhanden/te produceren is) in eerste instantie kunnen gebruiken om de reactoren op temperatuur te brengen. Hierbij moeten dan wel voorzieningen getroffen worden om het condenswater gevormd in het bed van de reactor af te voeren.

Een andere mogelijkheid is om met de beschikbare stoom eerst de vergasser op te starten en vervolgens met het vergassingsprodukt de reactoren op temperatuur te brengen. Hiervan is het voordeel dat minder condensatie in het bed optreedt en dat het geproduceerde gas meteen verbrand kan worden om energie vrij te maken wat elders in de opstartprocedure gebruikt kan worden. Belangrijk hierbij is wel dat gedurende een bepaalde periode een belasting van het milieu plaatsvindt, daar vrijwel al het zwavel in de vorm van SO_2 vrijkomt (H_2S niet geaccepteerd). Nadat de reactoren op temperatuur zijn kan het resterende fabrieksgedeelte op druk en temperatuur gebracht worden door de acceptatie/regeneratiecyclus te starten. Vervolgens kan de Claus-plant opgestart worden.

V. : PROCESCONDITIES.V.I Overzicht procescondities.

De verschillende procescondities genoemd, berekend en gemotiveerd in het verslag worden in deze paragraaf slechts op een rijtje gezet.

H₂S verwijderingssectie.

acceptatie : p = 30 atm
 t = 600 °C
 $\phi_v = 6.16 \text{ m}^3/\text{s}$
 $c_{o, \text{H}_2\text{S}} = 5.88 \text{ mol}/\text{m}^3$
 $c_{o, \text{H}_2\text{O}} = 6.28 \text{ mol}/\text{m}^3$
 gassamenstelling : zie tabel III.4

spoelen met N₂ : p = 25 atm
 t = 600 °C
 $\phi_v = 3.6 \text{ m}^3/\text{s}$

regeneratie : p = 25 atm
 t = 600 °C
 $\phi_v = 1 \text{ m}^3/\text{s}$

spoelen met synthese-
 thesegas : p = 30 atm
 t = 600 °C
 $\phi_v = 3.6 \text{ m}^3/\text{s}$

model acceptatie
 -regeneratie : K = 2.35 l/mol
 Q = 0.17 mol/l

buffervat spoelgas : $32 \leq p \leq 45 \text{ atm}$
 $565 \leq t \leq 662 \text{ °C}$

H₂S verwerkingssectie.

buffervat regenera-
 tie produkt : $2 \leq p \leq 24.9 \text{ atm}$
 $250 \leq t \leq 600 \text{ °C}$
 gassamenstelling : zie bijlage 14

koeler : $p = 2 \text{ atm}$
 $87 \leq t \leq 250 \text{ } ^\circ\text{C}$

condensor : $p = 2 \text{ atm}$
 $62 \leq t \leq 87 \text{ } ^\circ\text{C}$

stripper : $p = 1.5 \text{ atm}$
 $t = 60 \text{ } ^\circ\text{C}$

Claus proces : $p = 1.4 \text{ atm}$

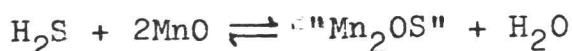
V.II. Reactiekinetiek

V.II.1. Modelkeuze

In het algemeen is de beschrijving van een adsorptieproces moeilijk t.g.v. het niet stationaire gedrag.

Met behulp van de experimentele resultaten uit ons afstudeer researchproject is een model ontwikkeld waarmee het ontzwavelingsproces bevredigend beschreven kan worden (zie V.II.2.). Voor dit F.V.O is het computerprogramma voor het berekenen van de acceptatie uitgebreid om tevens de regeneratie te kunnen berekenen.

De gebruikte H₂S-acceptor is met mangaan geïmpregneerd gamma-Al₂O₃. De actieve component wordt beschreven als het oxide van mangaan (MnO). De overall ontzwavelings/regeneratie reactie wordt beschreven door:



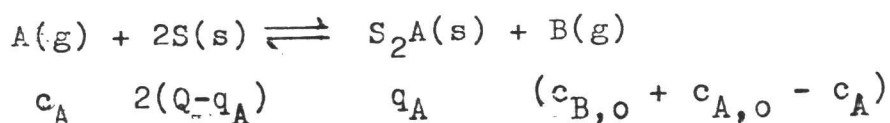
Hierbij is belangrijk dat het plaatselijk evenwicht steeds onmiddellijk bereikt wordt.

V.II.2. Verantwoording van het H₂S-acceptatie-regeneratie model

In deze paragraaf wordt het gekozen model kort toegelicht aan de hand van de experimentele resultaten uit het onderzoek. Voor een uitgebreide theoretische afleiding van het model en het doorrekenen van de acceptatie-regeneratie cyclus wordt verwezen naar het verslag (ref. 28). De gebruikte formules staan in bijlage 5. Het gebruikte computerprogramma waarmee de acceptatie-regeneratie cyclus is doorgerekend is te bevragen bij T. Soerawidjaja.

Het voorgestelde model is gecontroleerd door het berekenen van de H₂S-doorbraakcurves zoals ze in de experimenten gevonden werden.

Indien we het in V.II.1 genoemde evenwicht weergeven als:



zodat voor het evenwicht (dat snel bereikt wordt) volgt:

$$K = \frac{q_A \cdot (c_{B,o} + c_{A,o} - c_A)}{c_A \cdot 4(Q - q_A)^2}$$

*dit is niet
de juiste
vergelijking*

- waarbij c_A : H_2S concentratie in de gasfase in het fixed bed (mol/l)
 $c_{A,0}$: H_2S concentratie in de voeding
 $c_{B,0}$: H_2O concentratie in de voeding
 Q : totale maximale capaciteit van de acceptor
(mol/l acceptor)
 q_A : H_2S concentratie in de vaste fase

dan kan voor het ontzwavelingsproces bij $400\text{ }^\circ\text{C}$ en $c_{B,0}=0$ de experimentele doorbraakcurve goed gefit worden met $K=0.4243\text{ l/mol}$ en $Q=0.183\text{ mol/l acc.}$ (zie figuur V.1.)

Analoog kan de curve goed gefit worden voor $T=450$ en $500\text{ }^\circ\text{C}$. Voor $600\text{ }^\circ\text{C}$ blijkt er een afwijking te bestaan tussen experiment en berekening (zie figuur V.2.) met $K=2.35\text{ l/mol}$ en $Q=0.183\text{ mol/l acc.}$

Deze afwijking wordt tot dusver toegeschreven aan het experimenteel gemeten, maar nog niet verklaarde gedrag van puur gamma- Al_2O_3 . Het blijkt dat gamma- Al_2O_3 bij $600\text{ }^\circ\text{C}$ na doorbraak lange tijd een kleine maar meetbare hoeveelheid H_2S blijft accepteren (zie figuur V.3.), waardoor $c_A/c_{A,0}$ niet boven 0.8 komt. Dit is ongeveer dezelfde waarde als in figuur V.2..

Het gedrag van gamma- Al_2O_3 is nog niet in het model ingebouwd; daar echter dit gedrag de H_2S -acceptatie capaciteit in werke lijkheid slechts zal verhogen t.o.v. die, die door het model berekend wordt, is het V.F.O. toch met het huidige model bij $T=600\text{ }^\circ\text{C}$, $Q=0.183\text{ mol/l acc.}$ en $K=2.35\text{ l/mol}$ doorge-rekend. Voornaamste drijfveer hiervoor is het realiseren van een zo hoog mogelijke ontzwavelingstemperatuur, waarbij $600\text{ }^\circ\text{C}$ als een werkmaximum voor het gebruikte gamma- Al_2O_3 geldt. Het te ontzwavelen gas hoeft dan het minst afgekoeld te worden en bovendien is de H_2S -~~opname~~ ^{in doorbraak} capaciteit bij hogere temperatuur groter.

Tenslotte moet nog opgemerkt worden dat:

- a) De experimentele doorbraakcurves waarbij $c_{B,0} \neq 0$ nog niet goed gefit kunnen worden met het model. Dit blijkt achteraf te liggen aan een niet constante $c_{B,0}$ in het experiment. Daartoe wordt momenteel de experimentele opstelling aangepast.
- b) De experimentele regeneratiecurve nog niet gefit kan worden, omdat het H_2S detectiesysteem achteraf een te grote traagheid blijkt te hebben om de grote H_2S flow bij regeneratie te kunnen volgen.

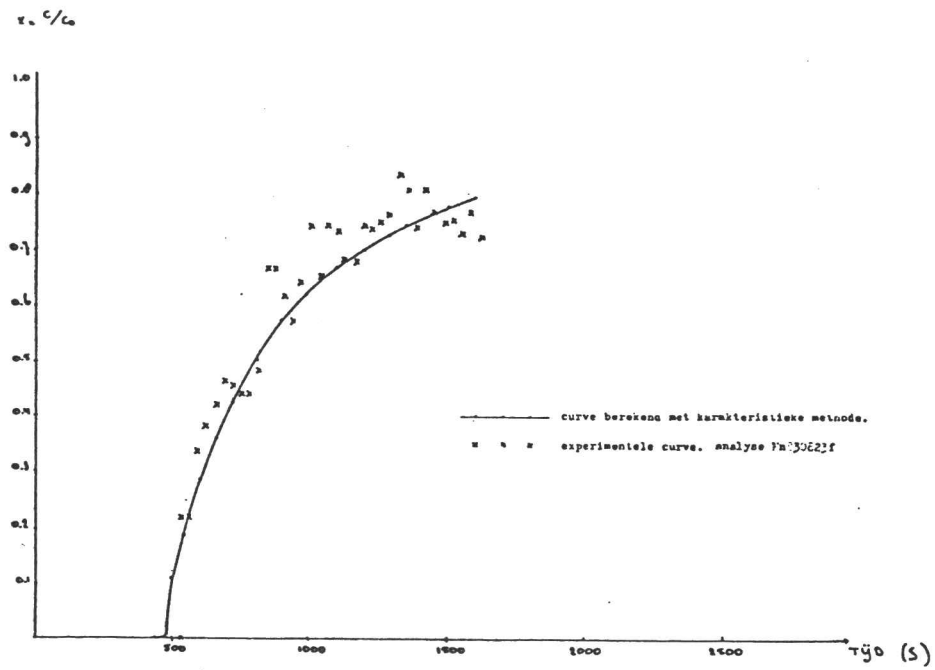


Fig. V.I. : Doorbraakcurve van MnO op γ -Al₂O₃ bij 400 °C.

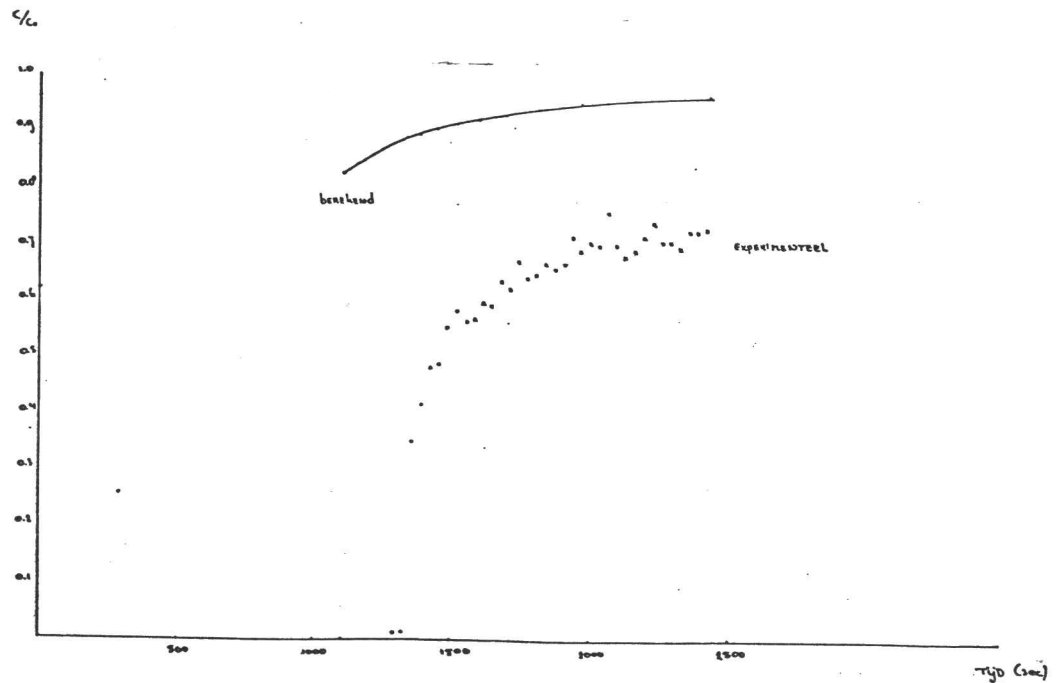


Fig. V.II. : Doorbraakcurve van MnO op γ -Al₂O₃ bij 600 °C.

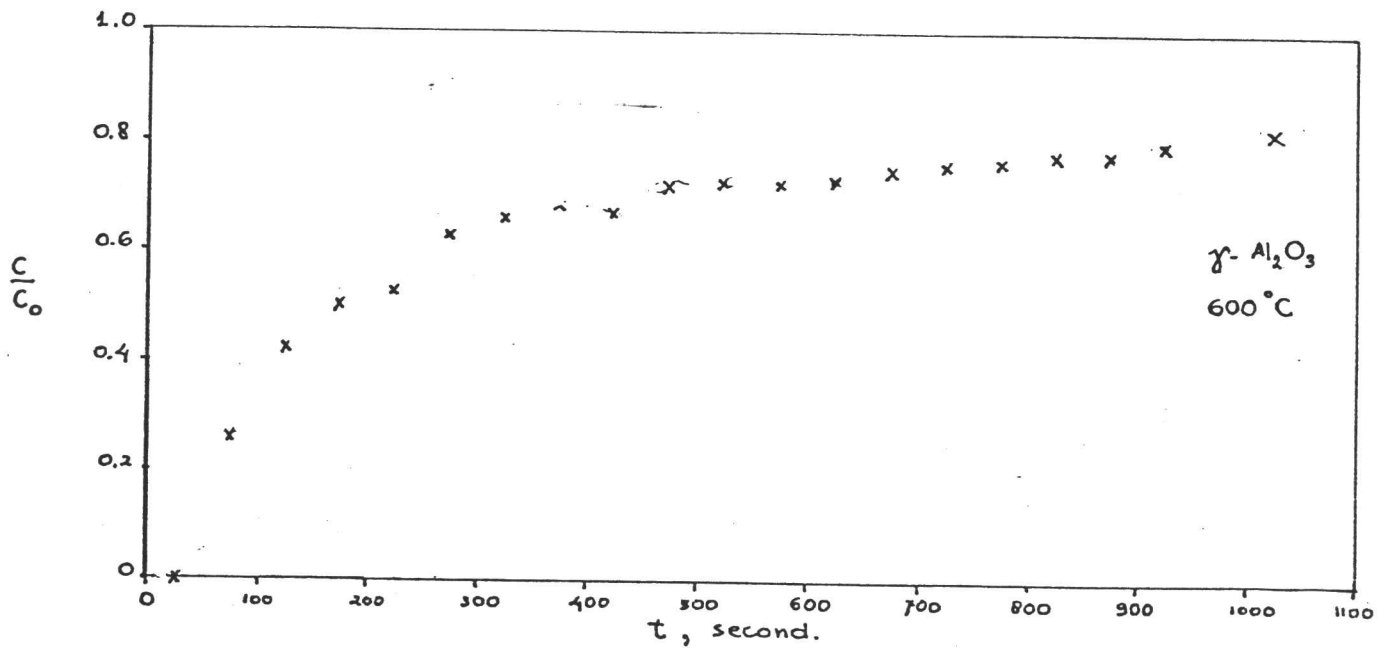


Fig. V.III. : Doorbraakcurve van γ -Al₂O₃ bij 600 °C.

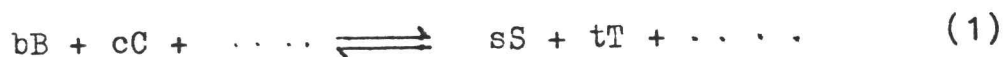
c) Het gebruikte computerprogramma aanvaardbare acceptatie en regeneratie berekeningen geeft, waarbij de massabalans tot op ca 1% klopt (zie bijlage 16).

V.III. Reactiewarmte en reactieconstante

In deze paragraaf wordt afgeleid dat de acceptatie-reactie endotherm is. De reactiewarmte bedraagt ongeveer 10 kcal/mol.

Algemeen

Voor een algemeen reactie van de vorm:



geldt (ref. 34) :

$$\Delta G - \Delta G^0 = +RT \ln \left(\frac{a_S^s \cdot a_T^t \cdot \dots}{a_B^b \cdot a_C^c \cdot \dots} \right) \quad (2)$$

Voor een systeem in evenwicht geldt $\Delta G = 0$:

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{a_S^s \cdot a_T^t \cdot \dots}{a_B^b \cdot a_C^c \cdot \dots} \right) = -RT \ln K_T \quad (3)$$

Voor een zuivere stof ($x_i=1$) is $a_i=1$. Voor niet zuivere stoffen wordt de activiteit vergeleken met de activiteitscoëfficiënt (γ_i).

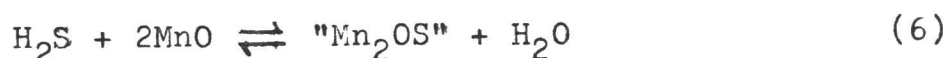
$$a_i = \gamma_i \cdot x_i \quad (4)$$

Tevens geldt de relatie :

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad \ln \left(\frac{K_2}{K_1} \right) = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (5)$$

Reactiewarmte

De acceptatie-regeneratie reactie wordt beschreven met:



$$a) R_{\rightarrow} = k_{\rightarrow} C_{H_2} \cdot C_{mno}^2$$

$$R_{\leftarrow} = k_{\leftarrow} C_{H_2} \cdot C_{mno}^2$$

even with

$$\frac{C_{H_2} \cdot C_{mno}^2}{C_{H_2} \cdot C_{mno}^2} = \frac{k_{\rightarrow}}{k_{\leftarrow}} = K_c$$

waarvoor geldt:

$$\begin{aligned}
 K_T &= \frac{a_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a_{\text{Mn}_2\text{OS}}}{a_{\text{H}_2\text{S}} \cdot a_{\text{MnO}}^2} = \frac{\gamma_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \gamma_{\text{Mn}_2\text{OS}}}{\gamma_{\text{H}_2\text{S}} \cdot \gamma_{\text{MnO}}^2} \cdot \frac{x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot x_{\text{Mn}_2\text{OS}}}{x_{\text{H}_2\text{S}} \cdot x_{\text{MnO}}^2} \\
 &= \text{constante} \cdot \frac{x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot x_{\text{Mn}_2\text{OS}}}{x_{\text{H}_2\text{S}} \cdot x_{\text{MnO}}^2} = \text{constante} \cdot \frac{c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot c_{\text{Mn}_2\text{OS}}}{c_{\text{H}_2\text{S}} \cdot c_{\text{MnO}}^2} \\
 &= \text{constante} \cdot K_k \qquad (7)
 \end{aligned}$$

subscript T staat voor thermodynamisch en k voor kinetisch

Merk op dat K_k de chemische evenwichtsconstante is die bij de berekeningen van het experiment gebruikt wordt.

Uit vergelijking (7) blijkt dat de K_T in thermodynamische relaties gesubstitueerd kan worden door: constante $\cdot K_k$.

De reactiewarmte kan berekend worden:

$$\left. \begin{aligned}
 T_1 &= 723 \text{ K}, K_{k1} = 0.7114 \text{ l/mol} \\
 T_2 &= 673 \text{ K}, K_{k2} = 0.4243 \text{ l/mol} \\
 \ln \left(\frac{K_{k2} \cdot \text{const}_2}{K_{k1} \cdot \text{const}_1} \right) &= \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \\
 \text{const}_1 / \text{const}_2 &\approx 1
 \end{aligned} \right\} \rightarrow \begin{aligned}
 \Delta H &= 9.993 \text{ kcal/mol} \\
 &\approx 10 \text{ kcal/mol}
 \end{aligned}$$

Deze reactiewarmte is verwaarloosbaar t.o.v. de warmtecapaciteit van de acceptor en het gas (zie bijlage 7).

Het acceptatie-regeneratie proces kan als isotherm beschouwd worden (zie ook ref. 19).

Reactieconstante bij 600 °C

Met vergelijking (5) kunnen ook de K-waarden bij 600 °C uitgerekend worden:

$$\ln \frac{K_{873 \text{ K}}}{K_{673 \text{ K}}} = \frac{9993}{R} \left[\frac{1}{673} - \frac{1}{873} \right] \qquad K = 2.35 \text{ l/mol}$$

Deze waarde is gecontroleerd voor het experiment in figuur V.3.

V.IV. Acceptor en drager

De acceptor bestaat uit γ - Al_2O_3 geïmpregneerd met mangaan. Voor het ontwerp is gekozen voor een drager van hetzelfde type als die in het experiment. Omdat bij het experiment geen invloed is gevonden van de deeltjesgrootte op de H_2S -acceptatie kunnen grote deeltjes genomen worden; de drukval over de reactor is dan het kleinst.

Gekozen is voor γ - Al_2O_3 van het type 001-3E. Gegevens over deze drager staan in tabel V.1. (ref. 26).

De maximale H_2S -opnamecapaciteit, Q gedefinieerd per m^3 bed, moet gecorrigeerd worden t.o.v. die van het experiment omdat de dichtheid van deze drager verschilt met die van het experiment (zie bijlage 4).

Fixed catalyst carriers



Commercial alumina extrudates

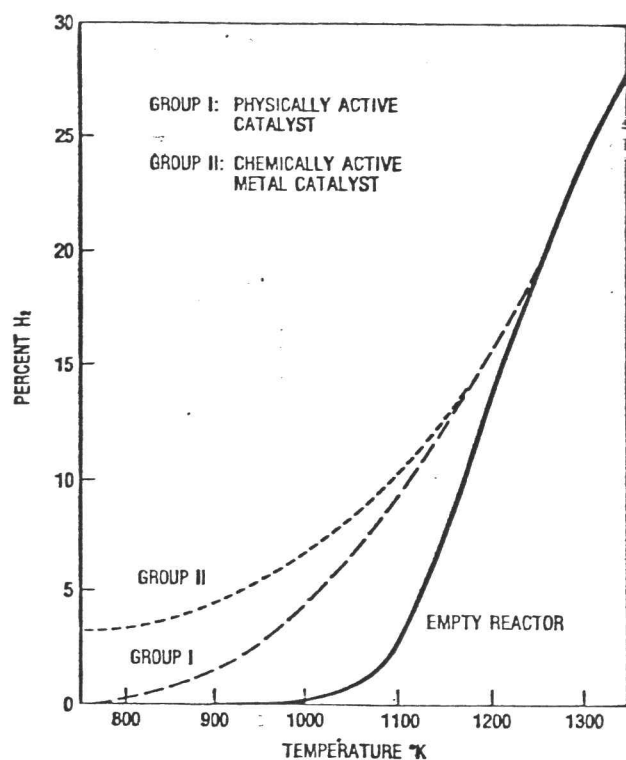
Typical analysis Grade

		000-1.5E high purity	001-1.5E	001-3E	005-0.75E	005-2E
Loss on ignition (1 hr 1000°C, wt% wet base)		2	2	2	2	2
CHEMICAL COMPOSITION (wt% dry base)						
Alumina	(Al_2O_3)	balance	balance	balance	balance	balance
Sodium oxide	(Na_2O^3)	0.0004	0.1	0.1	0.1	0.1
Sulphate	(SO_4^2)	0.003	1.5	1.5	1.5	1.5
Silicium dioxide	(SiO_2)	0.02	1.0	1.0	0.5	0.5
Iron	(Fe^2)	0.01	0.03	0.03	0.03	0.03
PHYSICAL PROPERTIES						
Particle diameter	mm	1.7	1.5	2.7	0.79	2.1
Particle length	mm	4.5	4.5	4.5	4.5	4.5
Surface area (1 hr 600°C)	m^2/g	180	250	250	150	150
Pore volume (H_2O)	ml/g	0.52	0.64	0.64	0.7	0.7
Pore volume ($^2300 \text{ \AA}$)	ml/g	0.05	0.05	0.05	0.01	0.01
Compacted bulk density	g/ml	0.70	0.62	0.60	0.60	0.65
Side crushing strength	lbs/mm ²	2.5	3.3	3.1	1.6	2.8
Bulk crushing strength	kg/cm ²	12	11	11	6	10
Abrasion	wt%	0.9	2.0	2.5	-	2.1

tabel V.1 Gekozen drager: 001-3E.

V.V. Ontleding van H₂S

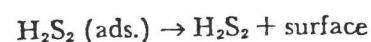
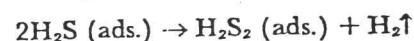
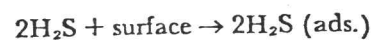
In dit fabrieksvoorontwerp is ervan uitgegaan dat er geen ontleding van H₂S plaatsvindt. In het artikel van Raymont (ref. 29) wordt gesteld dat de thermische ontleding van H₂S sterk endotherm en thermodynamisch ongunstig is voor temperaturen beneden 1800 K (1527 °C). Experimenteel blijkt de ontleding van een H₂S-stroom te verlopen zoals weergegeven in figuur V.4.



figuur V.4

—Effect of catalyst type and temperature on the yield of hydrogen.

Step 1:



Step 2: $\text{H}_2\text{S}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{S}_2$

Indien de H₂S-acceptor in groep I ingedeeld wordt dan zien we dat bij 600 °C (873 K) vrijwel geen ontleding optreedt. Daar ook tijdens de experimenten geen ontledingsverschijnselen

(S-afzetting) zijn waargenomen lijkt de aanname terecht.

V.VI. Evenwichtsligging tussen COS en H₂S

Zoals te zien is in tabel III.4. wordt de aanwezigheid van zwavel in de gasstroom weergegeven als een totale hoeveelheid van H₂S en COS. Uit Kohl en Riesenfeld (ref. 21) blijkt (zie figuur V.5.) dat bij 600 °C de K-waarde voor het evenwicht $\text{COS} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{CO}$ ligt bij circa 17.4.

Dit betekent voor de gebruikte gasstroom dat de verhouding H₂S : COS ongeveer 8.6 : 1 is, immers

Hier is evenwicht 4.

$$K = \frac{(\text{H}_2\text{S})(\text{CO})}{(\text{COS})(\text{H}_2)} = 17.4 = \frac{(\text{H}_2\text{S})(64.0)}{(\text{COS})(31.6)}$$

Bij acceptatie wordt H_2S weggenomen en zal COS in H_2S omgezet worden. Aangenomen wordt dat de te accepteren hoeveelheid H_2S gelijk is aan de aangegeven hoeveelheid $\text{H}_2\text{S} + \text{COS}$.

tabel V.5

Equilibrium Constants for the Hydrogenation of Carbonyl sulfide and Carbon Disulfide			
Temperature,		$K = \frac{(\text{H}_2\text{S})(\text{CO})}{(\text{COS})(\text{H}_2)}$	$K = \frac{(\text{H}_2\text{S})^2(\text{C})}{(\text{CS}_2)(\text{H}_2)^2}$
$^{\circ}\text{K}$	$^{\circ}\text{C}$		
500	227	7.55	6.99×10^{11}
600	327	10.9	1.03×10^9
700	427	13.8	1.27×10^7
800	527	16.0	2.72×10^5
900	627	17.8	1.68×10^4
1000	727	19.0	1.81×10^3

Source: Calculated from data of Kelly (7)

VI. MOTIVERING VAN DE KEUZE VAN DE APPARATUUR EN DE BEREKENING

HIERVAN

BEREKENING H₂S-MASSABALANS ACCAPTATIE-REGENERATIEPROCES

VI.I. H₂S-verwijderingsreactoren

In deze paragraaf wordt het doorekenen van het H₂S-acceptatie-regeneratieproces beschreven en gemotiveerd. Voor de berekeningen zelf wordt in de meeste gevallen verwezen naar de bijlagen.

Tevens wordt voor de gekozen procesvoering de H₂S-massabalans behandeld.

VI.I.1. Acceptatie

Motivatie

In de figuren VI.1. en VI.2. staan de H₂S-concentratieprofielen van respectievelijk de gasfase en de vaste fase in een bed van 75 m³ als na 150 seconden de acceptatie gestopt wordt. Deze profielen gelden slechts voor de gekozen procesvoering, procescondities en reactor (die verderop gemotiveerd wordt).

Het blijkt dat het H₂S zich als eenblokfront door de reactor beweegt. Het blokfront is na 150 seconden aangeland op $z = 0.97$ (dimensieloze reactorlengte) in de reactor (zie bijlage 16b). Het feit dat het H₂S zich als een blokfront door de reactor beweegt heeft verschillende gevolgen.

- 1) Het maakt niet uit, bij hetzelfde reactorvolume, of een lange reactor met kleine diameter of een korte reactor met grote diameter gebruikt wordt. Er moet echter in redelijke mate plug flow verondersteld kunnen worden omdat anders de berekeningen niet meer kloppen.
- 2) De H₂S-opnamecapaciteit voor doorbraak is rechtevenredig met de hoeveelheid acceptor in de reactor.
- 3) Op het moment van doorbraak zal de H₂S-concentratie in het gas dat de reactor verlaat snel toenemen tot de H₂S-ingangconcentratie. Omdat een H₂S-concentratie boven de 500 ppm schade zou kunnen toebrengen aan de gasturbines (ref. 23) moet bij het eerste teken van doorbraak onmiddellijk worden overgeschakeld op de andere reactor.

Opgemerkt moet worden dat alle drie de genoemde punten niet

waar zouden zijn als het H_2S zich als een dispersief front in plaats van een blokfront door de reactor zou bewegen.

Gekozen is voor een bed van 3 meter diameter en 10.6 meter hoogte dat 45 ton acceptor bevat (acceptor gegevens zie hoofdstuk V.IV.). Boven en onder in het bed is een vrije ruimte van 0.7 meter veronderstelt. Het totale reactorvolume bedraagt 85 m^3 , het volume van het bed 75 m^3 , de totale vrije ruimte in de reactor 39.9 m^3 en de vrije ruimte in het bed 30 m^3 .

De drukval bedraagt dan voor de procescondities bij acceptatie 4.9 atm (zie bijlage 10). Een kleinere reactor zou tot nog kortere doorbraaktijden leiden en dus tot meer overschakelen. Een grotere reactor zou een grotere drukval over het bed geven.

Het temperatuureffect van de acceptatiereactie is verwaarloosbaar (zie bijlage 7 en ref. 19).

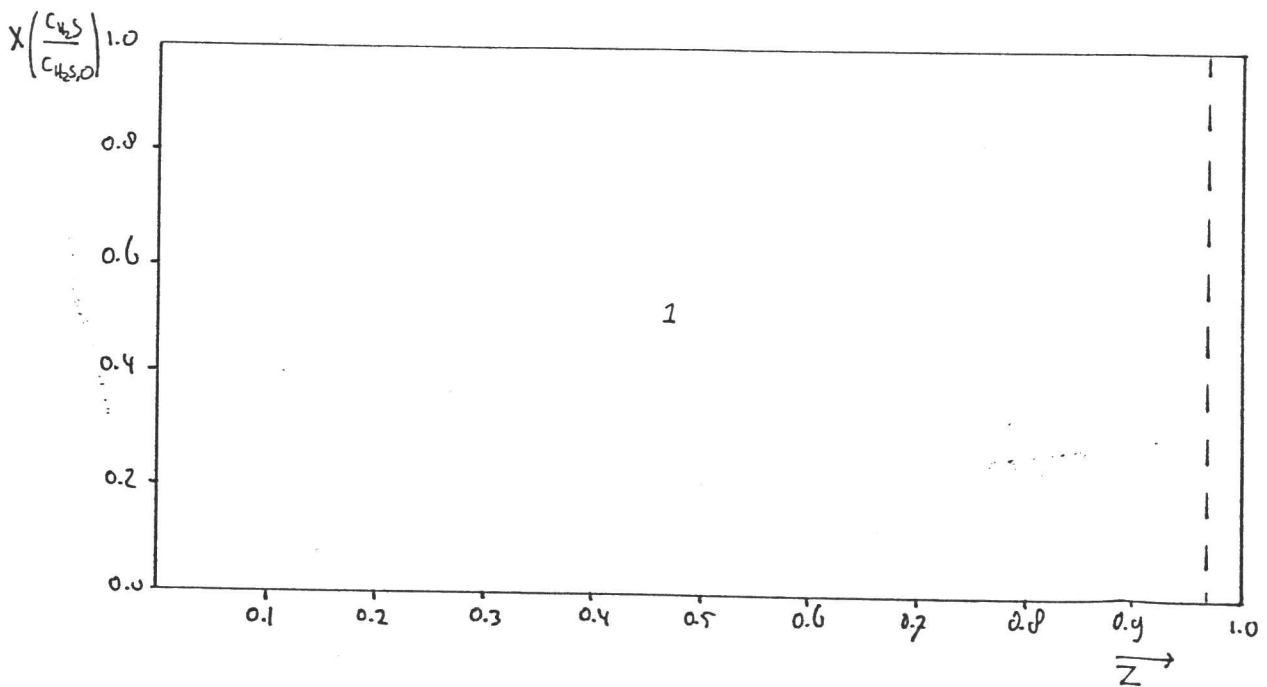
De reactor dient geïsoleerd te worden.

H_2S -massabalans

De totale H_2S -opnamecapaciteit van dit bed bedraagt bij de gegeven procescondities 5750 mol H_2S (zie bijlage 16). In figuur VI.2. is aangegeven dat als de acceptatie na 150 seconden gestopt wordt er 5234 mol H_2S uit het synthesegas verwijderd is. Er is dan 924 m^3 (30 atm, 600°C) synthesegas ontzwaveld (8635 m^3 STP). 199 mol H_2S dat zich nog bovenstrooms in de reactor bevindt kan nog door het bed opgenomen worden als er gespoeld wordt.

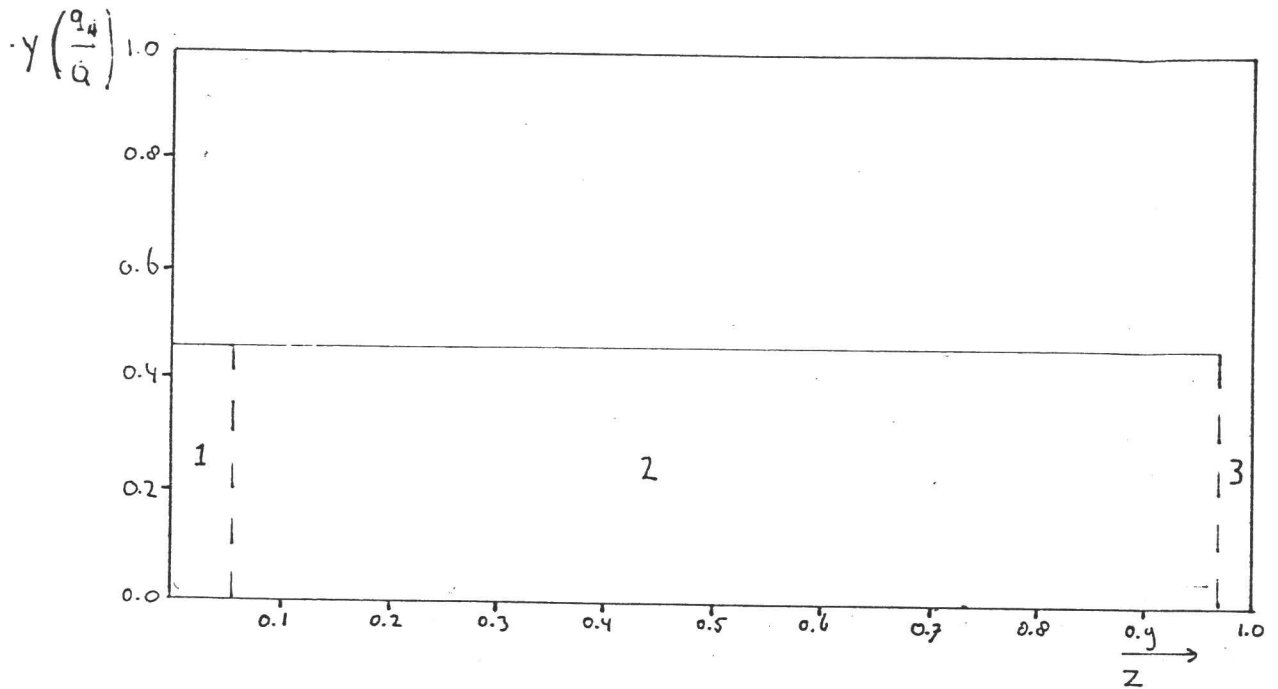
317 mol H_2S werd bij de vorige regeneratie niet verwijderd. (Berekening: bijlage 16, zie ook hoofdstuk IV.I.)

Handwritten note:
 7. H₂S-gehalte
 2.5% in
 de acceptor
 moet zijn!



Figuur VI.1 H_2S concentratieprofiel in de gasfase in de reaktor als de acceptatie na 150 s gestopt wordt (en 80 s geregenereerd werd). Procescondities zie bijlage 4.

1 Niet geaccepteerd H_2S in het bed	170 mol
- H_2S dat zich bovenstrooms in de loze ruimte voor het bed bevindt (niet in de figuur)	29 mol
	<hr/>
	199 mol H_2S



Figuur VI.2 H_2S concentratieprofiel in de reaktor in de vaste fase als de acceptatie na 150 s gestopt wordt (en 80 s geregenereerd werd). Procescondities zie bijlage 4.

1 Niet geregenereerd H_2S	317 mol
2 Uit synthesesgas verwijdert H_2S	5234 mol
3 Restcapaciteit van het bed om het H_2S te accepteren dat zich bovengastrooms in de gasfase bevindt.	199 mol
	<hr/>
	5750 mol H_2S

(z dimensieloze bedlengte)

VI.I.2. Spoeling met N₂

Motivatie

Omdat de reactor na het stoppen van acceptatie gevuld is met relatief veel synthesesgas (40 m³), ongeveer 4% van de hoeveelheid ontzwaveld gas, en synthesesgas ongewenst is in de H₂S-verwerkingssectie (zie hoofdstuk IV.I.3.), wordt alvorens te regenereren meestrooms gespoeld met N₂ dat in ruime mate voorhanden is (zie bijlage 2).

Lucht kan niet gebruikt worden omdat dit een explosief mengsel met het synthesesgas vormt.

Afhankelijk van in hoeverre het bed na acceptatie bezet is kan het spoelgas in meer of mindere mate H₂S bevatten. Echter in het ideale geval bevat het spoelgas geen H₂S (zie hoofdstuk IV.III.).

De spoeling zou het efficiëntste verlopen als het gas zich in plug flow door de reactor zou bewegen. Omdat dit niet verwacht kan worden wordt 2.5 maal de verblijftijd gespoeld (zie bijlage 9).

Voor de spoeling is 28 seconden uitgetrokken zodat een flow van 3.6 m³/s N₂ (600 °C, 25 atm) nodig is.

Totaal is iedere halve cyclus van 150 seconden 945 m³ N₂ (STP) nodig. Gemiddeld 6.3 m³/s N₂ (STP).

In principe kan echter ook met N₂ van lagere temperatuur gespoeld worden (doch wel met dezelfde massaflow als bij 600 °C). Het N₂ zal dan expanderen in het bed en de menging zal groter zijn. De temperatuurafname ten gevolge van het expanderende N₂ zal verwaarloosbaar zijn (zie bijlage 7).

Opmerking

- 1) De spoeltijd met N₂ kan verkort worden door met een grotere N₂-flow te spoelen.
- 2) Eventueel zou de CO en/of H₂-concentratie in het spoelgas gemeten kunnen worden. De spoeling kan dan gestopt worden als de CO/H₂-concentratie klein geworden is.
- 3) De spoelstroom welke 4% van de totale hoeveelheid ontzwaveld gas bevat moet zo efficiënt mogelijk gebruikt worden (zie hoofdstuk IV.I.3.).

VI.1.3. Regeneratie

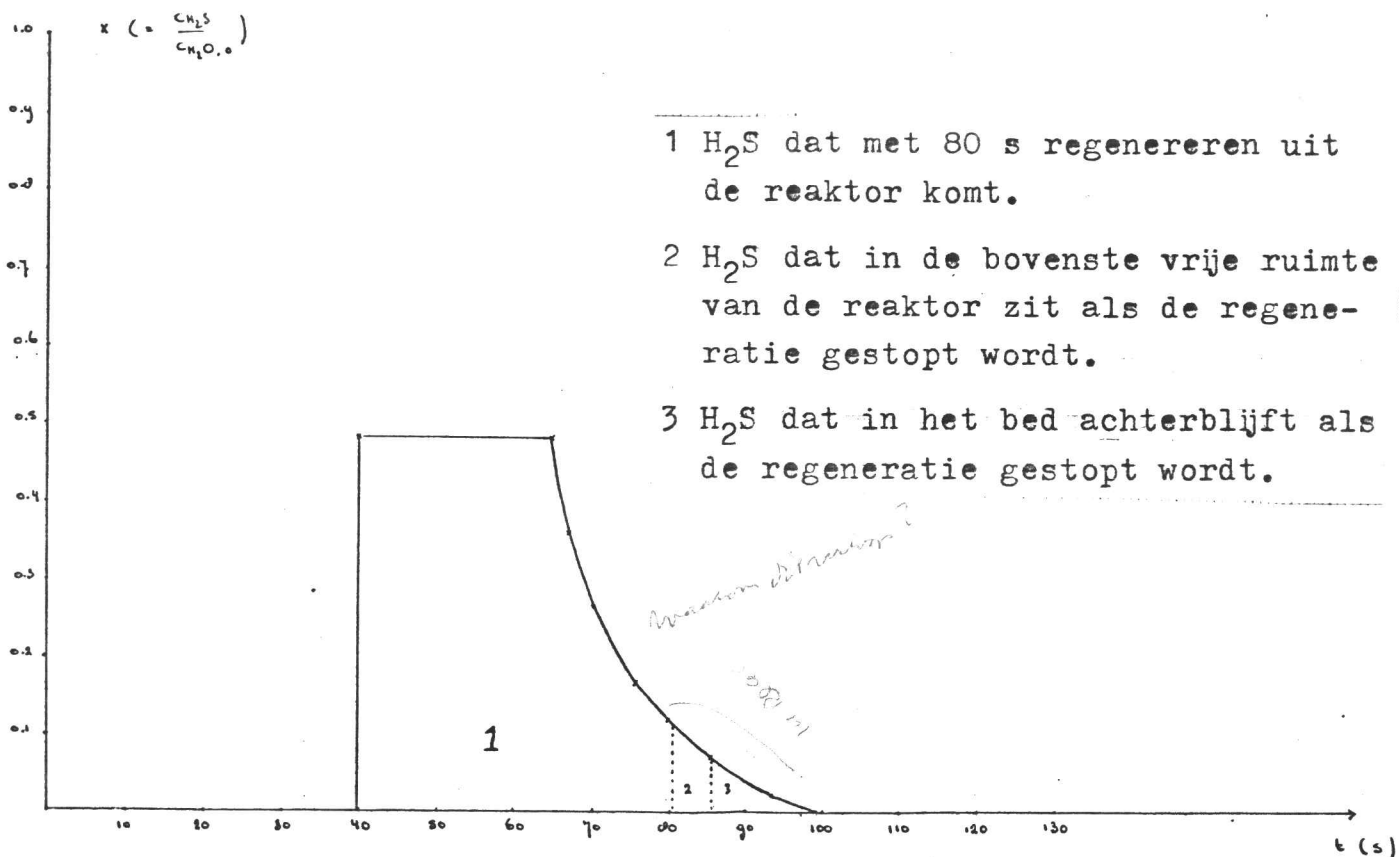
De regeneratie van het bed geschiedt tegenstrooms met $1 \text{ m}^3/\text{s}$ stoom van 25 atm en $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

Het concentratieverloop in de tijd van het gas zoals het de reactor bij regeneratie verlaat is te zien in figuur VI.3.

Bij het berekenen van de tijd is rekening gehouden met de vrije ruimte die zich onder en boven het bed bevindt.

Bij de berekening is er van uitgegaan dat het hele bed na acceptatie vol is en dat het op het punt van doorbreken staat.

Bo vendien wordt net als bij de H_2S acceptatie berekening plug flow verondersteld.



Figuur VI.3 Verloop van de H_2S concentratie in de tijd van het gas dat de reaktor bij regeneratie verlaat. (procescondities bijlage 4).

Het verloop van de regeneratie is als volgt:

- In het ideale geval (plug flow) komt pas na één verblijftijd van het stoom H_2S uit de reaktor. Daarvoor slechts N_2 .
- Daarna bestaat het gas uit een mengsel van H_2S en H_2O waarvan de verhouding lange tijd constant blijft.
- Tenslotte begint de H_2S -concentratie in het gas te dalen en gaat langzaam naar nul.

In te zien is dat het in principe ongunstig is het bed volledig te regenereren. De regeneratie van het laatste H_2S kost relatief veel meer stoom.

Gekozen is daarom voor een procesvoering waarbij niet volledig geregenereerd wordt. Dit betekent echter wel dat de H_2S -acceptatiecapaciteit bij de volgende acceptatie kleiner wordt en dat hiervoor bij acceptatie gecorrigeerd moet worden (voor de berekening hiervan zie bijlage 16).

Geregenereerd wordt 80 seconden met $1 \text{ m}^3/\text{s}$ stoom van 25 atm en $600 \text{ }^\circ\text{C}$ zodat 80 m^3 stoom nodig is.

Opmerking/Alternatief

- 1) In principe kan geoptimaliseerd worden voor minder diep regenereren en minder stoomverbruik, en de daarmee samenhangende kortere acceptatietijd.
- 2) Vooral bij toekomstige acceptoren met eengrotere capaciteit zal dit mogelijk zijn. Met de huidige acceptor zou bij minder ver regenereren bij de volgende acceptatie de H_2S -opnamecapaciteit wel erg klein worden.
- 2) Afhankelijk van de mate waarin plug flow verondersteld kan worden, kan het regeneratieprodukt, dat in eerste instantie geen H_2S bevat, in het begin gespuid worden. Het voordeel is dan dat minder inert gas naar de H_2S -verwerkingssectie gestuurd wordt.
- 3) De regeneratie kan versneld worden door een grotere flow van stoom te gebruiken. Bij een twee keer zo grote flow wordt de tijd benodigd voor dezelfde regeneratie echter niet twee keer korter! Voor een zo laag mogelijk stoomverbruik kan daarom het beste de kleinst mogelijke stoomflow gebruikt worden, mits de regeneratie natuurlijk maar korter duurt dan de acceptatie.
- 4) Regeneratie met stoom van een lagere temperatuur is in principe mogelijk. Het nadeel hiervan is dat de reactor dan echter bij acceptatie en regeneratie van temperatuur zal variëren. Het gebruikte rekenmodel geldt alleen bij isotherme acceptatie en regeneratie zodat deze mogelijkheid niet doorgerekend kon worden.
In de praktijk kan een niet-isotherme procesvoering best mogelijk efficiënter blijken, daar de regeneratie wordt versneld door een lagere temperatuur.

H₂S-massabalans

De regeneratie wordt gestopt op $t = 80$ s. De hoeveelheid H₂S die dan achterblijft is aangegeven in figuur VI.3.: 317 mol. Met deze hoeveelheid wordt bij acceptatie rekening gehouden (zie bijlage 16).

Het concentratieprofiel in de reactor als de regeneratie gestopt wordt staat in figuur VI.4.. Het H₂S bevindt zich aan de aanvoerkant van het synthesegas bij acceptatie.

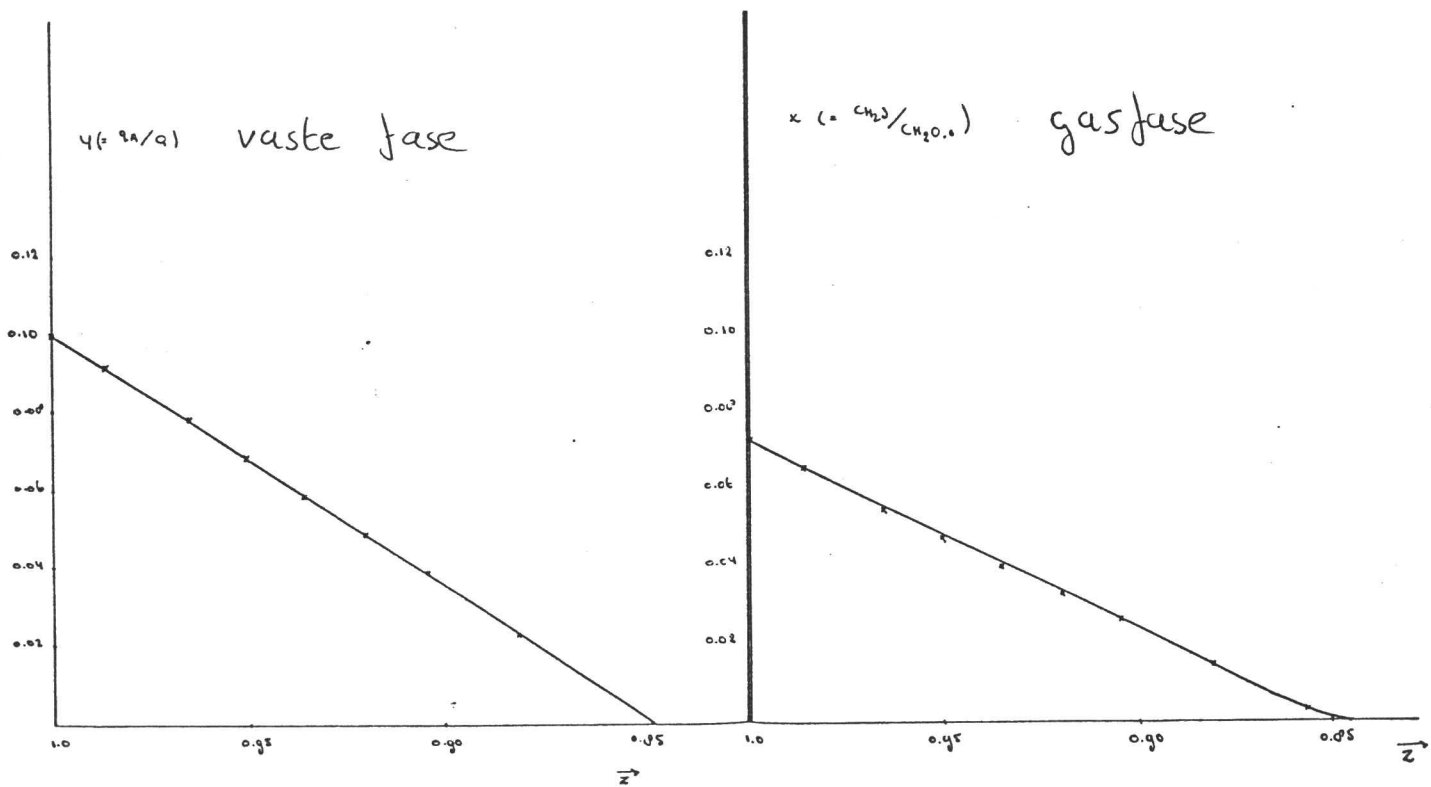


Fig. VI.4 : Concentratieprofiel in het acceptorbed bij $t = 75.3$, echte reactortijd $75.3 + 4.95 = 80.25$ s

VI.I.4. Spoeling met synthesegas

Om stoom uit de reactor te verwijderen en deze weer op druk te brengen voor acceptatie wordt gespoeld met schoon synthesegas van 30 atm en 600 °C. Wederom wordt 2.5 maal de verblijftijd gespoeld (zie bijlage 9).

Voor de spoeling is weer 28 seconden uitgetrokken zodat een gasflow van 3.6 m³/s schoon synthesegas van 30 atm en 600 °C nodig is. De drukval hierbij is 1.7 atm (zie bijlage 10).

Totaal is iedere halve cyclus van 150 seconden 945 m³ (STP) synthesegas nodig voor de spoeling en 200 m³ STP gas om de reactor van 25 atm naar 30 atm te brengen. Dit is 13% van de totale hoeveelheid ontzwaveld gas oftewel er is gemiddeld 7.6 m³/s (STP) synthesegas nodig voor spoeling.

In de reactor blijft 374 m³ (STP) synthesegas achter na de spoeling.

Van de totale hoeveelheid ontzwaveld gas bevat dus (945-374)=571 m³ (STP) ook stoom (6.6%). Het meest zinvol zou zijn ook dit gas te gebruiken in een gasturbine. De nadelen hiervan, zoals variërende gasstromen naar de gasturbines, zijn besproken in hoofdstuk IV.I.3.

Tijdens het spoelen is het mogelijk dat het H₂S dat achtergebleven is na regeneratie zich langzaam naar de uitgang van de reactor verplaatst omdat het synthesegas wat H₂O bevat. Deze verplaatsing zal echter niet groot zijn. Bij acceptatie wordt dit niet-geregenereerde H₂S snel ingehaald door het bij het acceptatie gevormde blokfront.

VI.II. Buffervaten

VI.II.1. Synthesegasbuffer

Iedere 150 seconden wordt een reactor gespoeld met 945 m^3 (STP) schoon synthesegas (= 100 m^3 gas, 600°C , 30 atm). Daartoe wordt continu schoon synthesegas afgetapt, gecomprimeerd en opgeslagen in een buffervat. Bij het comprimeren stijgt de temperatuur van het gas boven de 600°C . Het gas expandeert daarna wel weer het vat in, waarbij de temperatuur daalt, echter doordat er gas bijgepompt wordt stijgt de druk en de temperatuur van het reeds in het vat aanwezige gas. In het ideale geval zal, als de druk in het vat hetzelfde geworden is als de druk waarnaar gecomprimeerd wordt, de temperatuur in het vat ook hetzelfde zijn als die van het gas direkt na compressie.

Als het buffervat gebruikt wordt voor spoeling dalen druk en temperatuur in het vat. De einddruk dient echter boven de 30 atm te liggen omdat anders de reactor die gespoeld wordt niet op de gewenste 30 atm gebracht kan worden.

Als het synthesegas gecomprimeerd wordt tot 45 atm en 660°C en opgeslagen wordt in een buffervat van 430 m^3 zijn na het spoelen de druk en temperatuur in het vat respectievelijk 32 atm en 565°C (zie bijlage 11a).

Opmerkingen

- 1) Geoptimaliseerd kan worden voor de grootte van het vat. Een groter vat betekent dat een lagere druk nodig is als het vat vol is.
- 2) Het is uiteraard ook mogelijk in plaats van één groot vat meerderne kleine vaten met hetzelfde totaal volume te gebruiken.

VI.II.2 Regeneratieproduktbuffers

Voor een continue bedrijfsvoering van de H_2S -verwerkingssectie zijn twee buffers nodig om het regeneratieprodukt op te slaan. Terwijl het ene vat in 80 seconden gevuld wordt met regeneratieprodukt van één regeneratie (80.4 m^3 , bij 24.9 atm, 600°C ; komt ongeveer overeen met 780 kg) moet het andere vat over 150 s verwerkt worden (zie ook fig. IV.2). In bijlage 11b wordt berekend dat als een vat van 93 m^3 gebruikt wordt, met een begindruk van 24.9 atm en een begintemperatuur van 600°C , de einddruk 2 atm is.

VI.III. : Synthesegas compressor.

Er moet 1145 m^3 (STP) schoon synthesegas worden opgeslagen voor spoeling (iedere 150 s). Dit betekent dat 1.66 kg/s synthesegas van 30 atm, $600 \text{ }^\circ\text{C}$ naar 45 atm, $662 \text{ }^\circ\text{C}$ gecomprimeerd moet worden (zie VI.II.1). In principe is het het gunstigst isotherm te comprimeren met een compressor met tussen koeling. Omdat in dit geval de temperatuur van het gas juist moet stijgen, is dit niet mogelijk.

Indien voor de eenvoud wordt aangenomen dat het gas alleen uit CO bestaat, is het enthalpie verschil tussen begin en eind 116 kJ/kg (zie H-p diagram CO). Dit betekent dat in het ideale geval minimaal 777 kW nodig is voor compressie. Dit is 0.1% van de chemisch gebonden energie in het ontzwavelde gas. (De chemisch gebonden energie in het ontzwavelde gas is : $57.9 \text{ m}^3/\text{s}$ ontzwaveld (STP) $\times 11.3 \cdot 10^3 \text{ kJ/m}^3$ (STP) = $654 \cdot 10^3 \text{ kW}$)

Opmerking :

- Of compressie van het hete gas in de praktijk haalbaar is, is ons niet bekend. De constructie van een dergelijke compressor zal zeker duur zijn.
- Bij een rendement van 85% is het benodigde vermogen van de compressor 914 kW .

VI.IV Berekening en motivering van de koeler/condensor.

Een te hoog waterpercentage in het Claus proces verlaagt de omzetting van H_2S tot S . Het gemiddelde waterpercentage van bijna 30 procent in het regeneratieproduct moet daarom terug gebracht worden naar een lagere waarde. Gekozen is voor een procesvoering die het percentage gemiddeld over de totale lucht en $H_2S/H_2O/N_2$ aanvoer (naar de Claus plant) terug brengt tot 7.5 procent. De keuze van dit water percentage is gedaan op grond van gegevens uit een brochure van Kaiser Chemicals (producent van Claus katalysator), dat het water percentage in de katalytische sectie kan variëren van 25 - 30 %. De variatie van 5 % + de gemiddelde luchtvochtigheid van circa 2.5 % geeft het gebruikte percentage van 7.5 %. Dit wordt bereikt indien we een eindcondensatie temperatuur van $62^\circ C$ gebruiken, zoals voorgerekend in de volgende berekening :

Naar Claus plant lucht van $25^\circ C$, 70 % luchtvochtigheid. }
 Dampdruk H_2O is dan 23.756 mm Hg druk. } \Rightarrow
 Totaaldruk is 1 atmosfeer.

Water percentage in gebruikte lucht : 2.2 (vol.) %

Lucht aanvoer naar Claus plant via stripper van $62^\circ C$. }
 Dampdruk H_2O is dan 0.215 atmosfeer. } \Rightarrow
 Totaaldruk is 1.5 atmosfeer.

Water percentage in deze lucht : 14.3 %

Lucht uit stripper : lucht rechtstreeks naar Claus plant =
 0.9 : 65.7 (zie utilities ,III.I.5)

Overall waterpercentage = 2.4 %

Voor de Claus plant geldt dat de aanvoer H_2S : lucht = 1:2.5
 Indien nu het waterpercentage in de H_2S aanvoer op 10.75 %
 wordt gebracht dan geldt bij een molfractie H_2S van 0.25 (zie
 later) dat het totale water percentage in de totale aanvoer
 naar de Claus plant is :

$$\frac{10.75 + (0.25 \times 2.5 \times 2.4)}{1 + (0.25 \times 2.5)} = 7.5 \%$$

Indien het condensaat in de condensor wordt afgekoeld tot $62\text{ }^{\circ}\text{C}$ is de dampdruk zodanig dat bij een totaal druk van 2 atmosfeer het water percentage 10.75 % is.

Uitgerekend kan worden dat bij de gegeven gasaanvoer van $40.2\text{ m}^3\text{ N}_2$, $15.7\text{ m}^3\text{ H}_2\text{S}$ en $24.5\text{ m}^3\text{ H}_2\text{O}$ per 150 seconden (bij $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ en 24.9 atm.) er 0.74 kg/s ($=41.1\text{ mol/s}$) H_2O gecondenseerd moet worden. De nieuwe gassamenstelling na condensatie wordt dan : $\text{N}_2 = 0.64$, $\text{H}_2\text{S} = 0.25$, $\text{H}_2\text{O} = 0.11$ (molfracties), zie bijlage 14.

Daar de evenwichts constante voor de oplosbaarheid van H_2S in water bij $62\text{ }^{\circ}\text{C}$ en 2 atmosfeer gelijkis aan 507 (zie inherente gegevens) , is de molfractie van H_2S in water gelijk aan $4.93 \cdot 10^{-4}$. Dit betekent dat er met het gecondenseerde water $0.68\text{ g/s H}_2\text{S}$ wordt afgevoerd.

Opmerking : Het gekozen overall water percentage van 7.5 % is waarschijnlijk het maximum. Natuurlijk had ook een lager percentage gekozen kunnen worden.

De afkoeling/condensatie van het gas beschikbaar bij $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ en 24.9 atmosfeer tot $62\text{ }^{\circ}\text{C}$ en 2 atmosfeer verloopt in feite in drie delen :

- a) Afkoeling t.g.v. expansie.
- b) Afkoeling d.m.v. warmtewisseling.
- c) Afkoeling en partiele condensatie d.m.v. warmtewisseling.

De berekening van het totaal benodigde warmtewisselend oppervlak is uitgevoerd in bijlage 14, en valt uiteen in twee delen. Deel A waarin de feitelijke condensor uitgebreid berekend wordt, daar dit het meest interessante deel is. Hier is nl. de moeilijkheid de aanwezigheid van inert gas (H_2S en N_2), waardoor de (overall) warmte overdrachtscoëfficiënt tijdens het condensatie proces varieert. De berekening is analoog aan die besproken door A.P. Colburn (ref. 35). Deel B waarin een schatting gemaakt wordt van het benodigd warmtewisselend oppervlak om het gas na expansie af te koelen tot condensatie temperatuur ($t = 87\text{ }^{\circ}\text{C}$).

De totaal af te voeren warmte na expansie is 2765 kW , waarbij het isentropisch rendement op 0,85 gesteld is. Van deze hoeveelheid moet ongeveer 950 kW afgevoerd worden voor de

condensor en 1815 kW in de feitelijke condensor. In de berekening is aangenomen dat alle warmte met een zelfde water hoeveelheid afgevoerd moet worden. Een andere variant had bv. geweest om het condensorgedeelte met water te koelen en de koeling vóór de condensatie m.b.v. luchtkoeling te realiseren. De gemaakte keuze is willekeurig en is niet op een kostenaspect getoetst. Mogelijkerwijs is een andere variant gunstiger. De resultaten van de berekening zijn :

Condensor :

- aanvoer koelwater = 33 kg/s.
- temperatuur water in = 20 °C.
- " " uit = 33.1 °C.
- benodigd koelend oppervlak = 55.8 m².
- aantal pijpen = 61, verdeeld over 3 rijen.
- shell diameter = 0.67 m.
- totale pijplengte = 11.6 m, d.w.z. 2 units van 6 m.
- drukval om de pijpen \approx 0.02 atm.
- " " in " " \approx 0.12 atm.

Koelend oppervlak voorafgaand aan condensor = 23 m²
 Bijbehorende uitgangstemperatuur van water = 40 °C

VI.V : H₂S Stripper

VI.V.I : Bepaling luchthoeveelheid om explosiegevaar te voorkomen.

Het explosiegevaar is alleen bepaald voor de stripper daar dit het enige onderdeel is waar een processtroom in contact komt met zuurstof. Een uitzondering is natuurlijk het Claus proces waar een gecontroleerde verbranding van H₂S juist de bedoeling is. Er wordt vanuit gegaan dat in het overige gedeelte van het proces de constructie en beveiligingen zodanig zijn dat de aanwezigheid van lucht uitgesloten is.

De samenstelling (molfractie) van het gas in de condensor aan het eind van de condensatie is (zie VI.IV) : N₂ = 0.64., H₂S = 0.25, H₂O = 0.11. De bijbehorende molfractie H₂S in water is dan $4.93 \cdot 10^{-4}$.

Opmerking : De hoeveelheid opgelost N₂ wordt niet meegenomen daar de molfractie in lucht groter is dan 0.64 terwijl $t_{\text{stripper}} \cong t_{\text{condensaat}}$.

De condensaat afvoer is 41.1 mol/s (zie VI.IV en bijlage 14).

D.w.z. er wordt per seconde ongeveer $2 \cdot 10^{-2}$ mol = 0.68 g H₂S aangevoerd. Veronderstel dat dit in de stripper geheel verwijderd zou worden. De onderste explosiegrens voor H₂S = 4% (III.II.3). De benodigde minimale luchthoeveelheid is dan 0.48 mol/s. Bij een druk van 1.5 atm en een temperatuur van 60 °C betekent dat een volumestroom van 8.8 l/s. Dit is bepaald voor de explosiegrens bij 1atm en 20 °C, de onderste explosiegrens zal over een kleine temperatuur en druk variatie (respectievelijk 20-60 en 1-1.5) niet veel veranderen.

Indien we een luchtstroom van 25 l/s gebruiken hebben we 3 maal overmaat, waardoor we ruim onder de explosiegrens blijven.

Explosie beveiliging indien CO/H₂ aanwezig is in de regeneratiestroom.

De CO/H₂ kwaliteitscontrole zoals vermeld in het proces-schema zal zodanig ingesteld worden dat een minimale CO/H₂ aanwezigheid wordt toegestaan. Gedacht wordt aan de hoeveelheid CO/H₂ welke in de regeneratiestroom wordt meegevoerd,

indien de reactor bij spoelen met N_2 zich als een ideale tank zou gedragen. Daardoor zou in de daarop volgende regeneratie met stoom een resthoeveelheid CO/H_2 ter grootte van 0.07 maal het reactorvolume worden meegevoerd (zie bijlage 9).

De gassamenstelling aan het eind van de condensor wordt dan (molfractie) : $N_2 = 0.60$, $CO = 0.03$, $H_2 = 0.01$, $H_2S = 0.25$, $H_2O = 0.11$.

Referentie 21, p.216 : partiaalspanning = $H \cdot x$ (=Henry constante.molfractie in de vloeistoffase)

$$\begin{array}{lll} H_{CO} = 8.26 \cdot 10^4 & p_{CO} = 0,03 \cdot 2 = 0.06 \text{ atm} & \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \Rightarrow x_{CO} = 7.3 \cdot 10^{-7} \\ H_{H_2} = 7.79 \cdot 10^4 & p_{H_2} = 0,01 \cdot 2 = 0.02 \text{ atm} & x_{H_2} = 2.3 \cdot 10^{-7} \end{array}$$

Deze waarden zijn zo klein (factor 1000 kleiner dan x_{H_2S}) dat zij bij de gebruikte luchthoeveelheid het explosiegevaar, veroorzaakt door de H_2S hoeveelheid, vrijwel niet zullen beïnvloeden. Aansluitend : de onderste explosiegrenzen van CO en H_2 zijn respectievelijk 12.5 en 4 % (zie III.II.3).

VI.V.2 : Berekening H_2S stripper.

De molfractie H_2S in het gecondenseerde stoom is $4.93 \cdot 10^{-4}$.

Bij een water aanvoer van 0.74 kg/s betekent dit dat 0.68 g/s H_2S met het condensaat wordt aangevoerd (zie terug).

Deze H_2S hoeveelheid dient verwijderd te worden.

Omdat H_2S slechts matig oplost in water en de evenwichtsconstante dientengevolge groot is ($K = 507$), kan het H_2S gemakkelijk met lucht gestript worden. De H_2S bevattende lucht kan in het Claus proces gebruikt worden. Voor het strippen is gekozen voor een gepakte kolom. Er wordt gestript met 25 liter lucht per seconde van 1.5 atm. De druk komt overeen met die gebruikt in het Claus proces. In bijlage 15 wordt berekend dat dan een kolom van 3.5 meter hoog en 0.35 meter diameter nodig is.

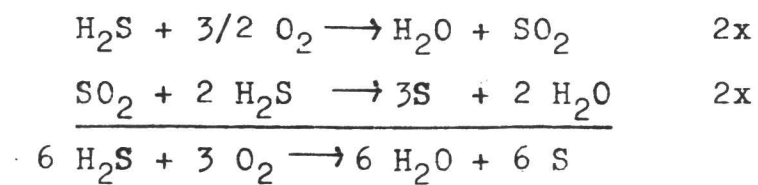
Opmerkingen :

- 1) De H_2S desorptie uit water wordt zeer sterk beïnvloed door de pH. Bij lage pH lost H_2S veel slechter op in water dan bij hoge pH. In de berekeningen is $pH = 7$ verondersteld. Als de pH anders is zal de hoeveelheid H_2S die in de condensor in het condensaat oplost anders zijn en zullen ook de dimensies van de stripper anders zijn. Het is maar zeer de vraag of de gedane berekening in de praktijk zal kloppen.

- 2) Als H_2S inderdaad slecht oplost in water is het in principe ook mogelijk het te verwijderen door simpelweg lucht door het water te blazen (ref. 30). De stripkolom is dan niet nodig.

VI.VI. Claus proces

In het Claus proces wordt H_2S omgezet naar S. De reactievergelijking is als volgt (ref.21):



Voor de omzetting van het geaccepteerde H_2S tot S (36.2 mol/s) is 2.1 kg/s lucht nodig. Er wordt 1.14 kg/s zwavel geproduceerd oftewel 36000 ton per jaar.

VII. MASSA- EN WARMTEBALANS

In het hierna volgende schema wordt de massabalans gegeven voor de gekozen procesvoering. Omdat het acceptatie-regeneratieproces discontinu is en de stromen met de tijd variëren, zijn de massastromen berekend per halve cyclus van 150 seconden. Reactor R1 wordt 150 seconden gebruikt voor acceptatie. Reactor R2 wordt in dezelfde tijd achtereenvolgens gespoeld met N_2 , geregenereerd met stoom en gespoeld met synthesegas. (in de figuur aangegeven met de onderstaande code). In de berekeningen is plug flow verondersteld.

Een overall warmtebalans diagram is niet gemaakt uit tijdgebrek. In principe is dit in het besproken proces ook weinig interessant daar voor de H_2S -verwijderingssectie de reactiewarmten klein zijn waardoor de energieveranderingen (en daarmee de temperaturen) in de stromen weinig veranderingen (zie bijlage 7).

De enthalpieveranderingen in de koeler/condensor in de H_2S -verwerkingssectie zijn wel uitgerekend (zie bijlage 14).

code	tijd	
_____	0 - 150	
-	0 - 28	stikstofspoeling
_____	28 - 108	stoom (regeneratie)
_____	108 - 136	synthesegasspoeling

Code's gebruikt in de massabalanstekening.

Apparaatstroom	1		2		3		4a		4b	
↓ Componenten	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q
CO	6855						302		472	
H ₂	240						10		16	
H ₂ S	182									
H ₂ O	105				496		9		261	
N ₂	54		1166				702		4	
Ar	30						1		2	
CO ₂	135						6		9	
S										
O ₂										
Totaal:	7601		1166		496		1030		764	

Apparaatstroom	5		6,8,9		7, 12		10		11	
↓ Componenten	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q
CO	7015		914							
H ₂	246		32							
H ₂ S					182					
H ₂ O	206		27		152		6		6	
N ₂	55		7		446		246		249	
Ar	31		4							
CO ₂	138		18							
S										
O ₂							61		62	
Totaal:	7690		1001		780		313		317	

M in kg/ (150 s)

Q in kW

Stroom/Componenten staat

Apparaatstroom	13, 14		15		16		17		18	
↓ Componenten	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q
CO							6101			
H ₂							214			
H ₂ S	182		(0.1)						(0.1)	
H ₂ O	41		111		0.1		179		0.3	
N ₂	446				3.4		48		3.4	
Ar							27			
CO ₂							120;			
S										
O ₂					0.9				0.9	
Totaal:	669		111		4.4		6689		4.7	

Apparaatstroom	19		20		21					
↓ Componenten	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q	M	Q
CO										
H ₂										
H ₂ S										
H ₂ O	110.4				140					
N ₂					676					
Ar										
CO ₂										
S			171							
O ₂										
Totaal:	110.4		171		816					

M in kg / (150 s)

Q in kW

Stroom/Componenten staat

Apparatenlijst voor reaktoren, kolommen, vaten

Apparaat No:	R1, R2	V4	V5, V9	V8	T11
Benaming, type	H ₂ S verwijde- ringsreaktor	Synthesegas buffer	Regeneratie- produkt buffer	Scheidings- vat	Stripper
Abs. of max * druk in bar	25 - 30	32 - 45	2.0 - 24.9	1.5	1.5
temp. in °C	600	565 - 662	250 - 600	62	62
Inhoud in m ³ Diam. in m l of h in m	84.9 3.0 12.0	430 9.4 (bol)	93 2.8 (bol)	1	0.34 0.35 3.5
Vulling:* schotels-aant. vaste pakking katalysator- type - ,, - vorm H ₂ S acceptor	extrudaten MnO/gamma- Al ₂ O ₃				Pall ringen 50 mm
Speciaal te ge- bruiken mat.	Stainless steel 316	Stainless steel 316	Stainless steel 316		
aantal serie/parallel	2 parallel	1	2 parallel	1	1

* aangeven wat bedoeld wordt

Apparatenlijst voor pompen, blowers, kompressoren

Apparaat No:	C3	C6	P10		
Benaming, type	Compressor	Compressor	Pomp		
te verpompen medium	synthesegas	lucht	water		
Capaciteit in xx/xx kg/s*	6.7	2.1	0.7		
Dichtheid in kg/m ³	8.0	1.2	10 ³		
Zuig-/persdruk in bar(abs.of xx/xx)	25 / 45	1.0 / 1.5	2.0 / 2.5		
temp. in °C in / uit	600 / 662	25 / 60	62 / 62		
Vermogen in kW theor./ prakt.	777 / 914				
Speciaal te ge- bruiken mat.					
aantal serie/parallel	1	1	1		

* aangeven wat bedoeld wordt

Apparatenlijst voor warmtewisselaars, fornuizen

Apparaat No:	^{XX} H7-A	^{XX} H 7-B			
Benaming, type	Condensor	Warmtewis- selaar (koeler)			
Medium pijpen-/ mantelzijde	water/ gas (N ₂ , H ₂ S, H ₂ O)	water/ gas (N ₂ , H ₂ S, H ₂ O)			
Capaciteit, uitgewisselde warmte in kW.	1815	950			
Warmtewisselend oppevl. in m ²	55.8	23			
Aantal ^{serie/} paralel	1	1			
Abs. druk in bar pijpen- / mantelzijde	3 / 2	3 / 2			
temp. in / uit in °C <u>pijpszijde</u> <u>mantelzijde</u>	<u>20 / 33.1</u> 87 / 62	<u>33.1 / 40.0</u> 250 / 87			
Speciaal te ge- bruiken mat.	stainless steel 316	stainless steel 316			

xx De berekende koeler/condensor valt uiteen in twee delen, welke dezelfde water hoeveelheid gebruiken. Deel A = het feitelijke condensor gedeelte. Deel B = het gedeelte waarin het gas wordt afgekoeld tot condensatie temperatuur.

IX : Uit de hierna volgende lijst van tekstsymbolen zijn de met een \bigcirc aangegeven symbolen, gebruikt in het verslag.

Sym - bool :	Omschrijving :	Eenheid :
\bigcirc a	aktiviteit	-
a	uitwisselend oppervlak per m^3	1/m
\bigcirc a _v	specifiek oppervlak van een deeltje	1/m
a _m	specifiek oppervlak per massa-eenheid	m^2/kg
a	temperatuurvereffeningscoëfficiënt	m^2/s
a	absorptiecoëfficiënt voor straling	-
a	versnelling	m/s^2
\bigcirc A	oppervlakte	m^2
A	amplitude	-
b	breedte, tweede lengtemaat	m
b	impulsmoment	$kg \cdot m^2/s$
\bigcirc c	concentratie per kg. of kmol	$kg/m^3, kmol/m^3$
\bigcirc c	specifieke warmtecapaciteit	J/(kg·K)
c _p	specifieke warmtecapaciteit bij constante druk per kg	J/(kg·K)
\bigcirc c _p	specifieke warmtecapaciteit bij constante druk per kmol	J/(kmol·K)
c _v	specifieke warmtecapaciteit bij constant volume per kg	J/(kg·K)
c _v	specifieke warmtecapaciteit bij constant volume per kmol	J/(kmol·K)
\bigcirc C	constante	-
C	coëfficiënt	-
C _w	weerstandcoëfficiënt	-
C _c	kontraktiefactor	-
C _f	wrijvingsfactor rotameter	-
C _{fil}	filtratiecoëfficiënt	-
d	dikte	m
\bigcirc d _p	deeltjesdiameter	m
d _{po}	karakteristieke (gemiddelde) poriëndiameter	m
\bigcirc D	diameter	m
D	dispersiecoëfficiënt	-
\bigcirc D	diffusiecoëfficiënt	m^2/s

Sym - bool :	Omschrijving :	Eenheid :
e	emissiecoëfficiënt voor straling	-
E	Eddy diffusiecoëfficiënt	-
<input type="radio"/> E	energie (inhoud)	J , N·m
E	elasticiteitsmodulus	N/m ²
<input type="radio"/> E _a	aktiveringsenergie	J , N·m
E	efficiëntcy	-
f	fugaciteitscoëfficiënt	-
f	friktiefactor	-
f(t)	funktie (verblijftijdsdichtheid)	-
F	fugaciteit	N/m ²
F(t)	cumulatieve verblijftijddichtheidsfunctie	-
f,F	vrije enrgie per kg, kmol	J/kg , J/kmol
<input type="radio"/> F _p	pakkingsfactor	m ⁻¹
<input type="radio"/> g,G	vrije enthalpie per kg, kmol	J/kg , J/kmol
<input type="radio"/> g	versnelling van de zwaartekracht	m/s ²
g	sterkte van het zwaartekrachtveld	N/kg
G	gewichtskracht	N
<input type="radio"/> h	warmteoverdrachtscoëfficiënt	W/(m ² ·K)
<input type="radio"/> h,H	specifieke enthalpie per kg, kmol	J/kg, J/kmol
<input type="radio"/> h	hoogte	m
<input type="radio"/> H	Henry - coëfficiënt	-
<input type="radio"/> ΔH _r	reactie enthalpie	J/kmol
ΔH _f	reactie enthalpie bij vorming uit de elementen	J/kmol
I	traagheidsmoment	kg·m ²
I(t)	intensiteitsfunctie	-
j	√-1	-
<input type="radio"/> j _D	stofoverdrachtsgetal	-
<input type="radio"/> j _H	warmteoverdrachtsgetal	-
<input type="radio"/> k	stofoverdrachtscoëfficiënt	m/s
<input type="radio"/> k	reaktiesnelheidskonstante	-
<input type="radio"/> K	evenwichtskonstante	-

Sym - bool :	Omschrijving :	Eenheid :
<input type="radio"/> K_k	kinetische evenwichtsconstante	m^3/mol
<input type="radio"/> K_T	thermodynamische evenwichtsconstante	-
K	totale stofoverdrachtscoëfficiënt	m/s
K_{f-w}	kracht door fluïdum op wand uitgeoefend	N
K_w	weerstandsgetal	-
K_p	versterkingsfaktor van een regelaar	-
<input type="radio"/> l, L	lengte	m
<input type="radio"/> m	massa	kg
<input type="radio"/> m	verdelingscoëfficiënt	-
m	reaktieorde	-
m	verhouding grootste tot kleinste oppervlak van een doorsnede	-
m_h	hydraulische straal ($\frac{1}{4}$ hydr. diameter)	m
<input type="radio"/> M	moleculaire massa	kg/mol
M	moment	Nm
n	aantal omwentelingen per tijdseenheid	-
<input type="radio"/> n	aantal (gram molen)	-
n	reaktieorde	-
N	aantal (algemeen)	-
N_t	aantal transporteenheden	-
N_v	aantal variabelen	-
N	getal van Ayogradio	-
o	omtrek	m
<input type="radio"/> p	partiaalspanning	N/m^2 (Pa), bar
<input type="radio"/> p	druk (absolute, totale)	N/m^2 (Pa), bar
$p(s)$	overdrachtsfunctie van een proces	-
<input type="radio"/> P	vermogen	W
<input type="radio"/> q_A	H_2S -concentratie in de vaste fase	mol/m^3
q	warmteinhoudscoëfficiënt bij destillatie	-
q	warmteproduktie per eenheid van volume	W/m^3
Q	hoeveelheid (algemeen)	-
<input type="radio"/> Q	maximale H_2S -opnamecapaciteit per m^3 H_2S -acceptor	mol/m^3

Sym - bool :	Omschrijving :	Eenheid :
○ r	verdampingswarmte (kondensatiewarmte)	J/kg
r	plaatselijke weerstand	-
○ r	straal	m
r	reactiesnelheid (stofproduktie) per kg per volume- eenheid en per tijdseenheid	kg/(m ³ ·s)
○ R	reactiesnelheid (stofproduktie) per kmol per vo- lume-eenheid en per tijdseenheid	kmol/(m ³ ·s)
○ R	gaskonstante per kmol	J/(kmol·K)
R	weerstand, algemeen	-
R	weerstand (elektrisch)	Ω (Ohm)
s	verversingsfaktor	-
s	argument Laplace - transformatie	-
s,S	entropie per kg, kmol	J/(kg·K) , J/(kmol·K)
○ S	stripfactor	
○ t	tijd, graden Celcius	s, °C
○ T	thermodynamische temperatuur	K
● t/d	ton/dag	
○ u	superficiële snelheid	m/s
u _m	minimale fluïdisatiesnelheid	m/s
u _t	snelheid van pneumatisch transport	m/s
○ u,U	inwendige energie per kg, kmol	J/kg, J/kmol
○ U	totale warmteoverdrachtscoëfficiënt	W/(m ² ·K)
○ v	snelheid	m/s
○ V	volume	m ³
V _{po}	porievolume	m ³
w	filtratiesnelheid	m/s
w	gewichtsfractie	-
○ W	arbeid	J, Nm
x,y,z	lengte parameter	m
○ x,y	molfractie	-
x(t),y(t),z(t)	ingangs-, uitgangs- en stoorsignaal	-
X,Y	massafractie	-
X	vochtgehalte vaste stof	-
○ y	q _A /Q	-

Sym - bool :	Omschrijving :	Eenheid :
○ z	compressiebiliteitsfaktor ($z = pV/RT$)	-
Z	botsingsfrequentie voor molekulen	1/s

Grieks sym - bool :	Omschrijving :	Eenheid :	Grieks sym - bool :	Omschrijving :	Eenheid:
α	hoek	-	○ η	dynamische vis- vicositeit	N·s/m ²
α	doorstroomcoëfficiënt	-	η	rendement	-
α _u	lineaire uitzettings- coëfficiënt	m/(m·K)	η	benuttingsgraad	-
α	relatieve vluchtigheid	-	θ	randhoek	-
α	relatieve vochtigheid	-	θ	gereduceerde tijd	-
○ α	warmteoverdrachtscoëf- ficiënt	W/(m·K)	θ	bezettingsgraad	-
β	kubieke uitzettings- coëfficiënt	m ³ /(m ³ ·K)	θ̄	gemiddeld logarith- misch temp. verschil	°C
β	eigenwaarden	-	κ	c _p /c _v	-
β	selectiviteit	-	○ λ	warmtegeleidings- coëfficiënt	W/m·K
γ	oppervlakte-energie	-	λ	golflengte	m
○ γ	activiteitscoëfficiënt	-	○ λ	belastingfactor	m/s
γ	concentratieparameter	-	μ	molaire thermodyna- mische potentiaal	-
δ	grenslaag of filmdikte	m	μ	correlatiefactor	-
δ(t)	diracfunctie	-	μ	viscositeit(abs.)	Pa·s
○ Δ	verschil	-	ν	stoechiometrische coëfficiënt	-
○ $\overline{\Delta T}_{1n}$	gemiddelde logarithmische temperatuursverschil	°C	○ ν	kinematische visco- siteit	m ² /s
○ $\overline{\Delta T}$	gemiddeld temperatuur verschil	°C	ν	frequentie	1/s
○ ε	porositeit	-	○ ρ	dichtheid	kg/m ³
ε	specifieke verlenging (relatieve rek)	-			
ε	fractie volumeverandering bij reactie	-			

Grieks sym - bool :	Omschrijving :	Eenheid :	Grieks sym - bool :	Omschrijving :	Eenheid :
σ	oppervlaktespanning	N/m	ϕ	flowparameter	-
σ	normaalspanning	N/m ²			
σ	stralingskonstante	W/m ² ·K	\emptyset	debiet, stroom	-
σ	moleculaire diameter	m	\emptyset	Thiele modulus	-
τ	schuifspanning	N/m ² , Pa	ψ	bolvormigheid	-
τ	verblijftijd, contact- tijd, tijdkonstante	s, h	ω	hoeksnelheid	s ⁻¹
\dot{t}	space time	-			
\bar{t}	tortuositeitsfactor	-			

Indices :	Omschrijving :	Indices :	Omschrijving :
\circ D,E,F,K, R,S	betrokken op destillaat, ex- traktfase, filter en voeding, ketelprodukt en koek, raffi- naat, zijaftap en extractie- middel	nb	natte bol
a	axiaal	o	initieel, natuurlijk
\circ A,B,C	voor component A,B,C	\circ p	bij konstante druk
b	buis	\circ p	deeltje
\circ c	condensaat	po	porie
e	evenwichtssituatie	r	radiaal
f	vorming	\circ s	vaste stof
\circ g	gasfase	s	bij bezinken
h	hydrodynamisch	s	schone wand
i	aan de fasegrens	t	tangentiaal
i	impuls	\circ v	per volume eenheid, bij konstant volume
i	inwendig	v	vlotter
\circ i,j	voor component i,j	v	vuile wand
in	inert	w	warmteoverdracht
\circ k	kritisch	w	warm
k	koud	w	wand
l	lichte fase	wr	wrijving
\circ l	vloeistof	x,y,z	in x-, y-, z richting
m	medium	z	zware fase
\circ mol	in molaire eenheden	'	per lengte-eenheid
\circ m	massa	"	per oppervlakte eenheid
M,N,P	betrokken op de netto molen- stromen M,N,P	-	gemiddeld
m,n	contactplaatsen	< >	stroomgemiddeld

REFERENTIES

- 1) J.J.M. Smith, E. Stammers
Fysische transportverschijnselen.
Coll. dict. c46 TH Delft (1973)
- 2) E.J. de Jong
Apparaten voor de procesindustrie
Coll. dict. i-20A TH Delft (1980/1981)
- 3) F.J. Zuiderweg
Scheidingsprocessen II
Coll. dict. m6 TH Delft (1980)
- 4) A.G. Montfoort
De chemische fabriek
Coll. dict. m17 TH Delft (1981)
- 5) O. Levenspiel
Chemical reaction engineering
John Wiley (1972)
- 6) R.H. Perry, G.H. Chilton
Chemical engineers handbook
5th ed.
- 7) R.C. Weast
CRC's Handbook of Chemistry en Physics
57th ed. (1976/1977)
- 8) Kirk-Othmer
Encyclopedia of Chemical technology
- 9) Nederlandse Gasunie N.V.
Basisgegevens aardgassen. (1980)
- 10) L.N. Canyar, F.S. Manning
Thermodynamic properties and reduced correlations for gases (1976)
- 11) Corrosion Engineers Reference Book
Shell

- 12) F. van Dorsouw
Tech. Ber. VGB FB 201, (1979), 217-231
- 13) M.J. van der Burgt
Hydrocarbon processing (1979), 161
- 14) E.V. Vogt, M.J. van der Burgt
Chem. Eng. Prog. (1980), 65-72
- 15) E.V. Vogt, M.J. van der Burgt
Phil. Trans. R. Soc. London A300 (1981), 111-120
- 16) D.F. Spencer, M.J. Gluckman, S.B. Alpert
Science, 215, 4540 (1980) 1571
- 17) R.W. Foster-Pegg
Combustion (1979) 30
- 18) F.B. Walter, H.C. Kaufman
Chem. Eng. Prog. 72, 10 (1976) 69-74
- 19) J.B. Anderson
Chem.Eng. Sci. (1963) 147-148
- 20) S.P.S. Andrew
Chem. Eng. Sci. 36, 9 (1981) 1431
- 21) A. Kohl, F.C. Riesenfeld
Gas purification
Gulf Publishing Co. (1979)
- 22) A.B. Onursal
Report EPA-600/7-79-169
see also Energy Environment 6 (1979) 417-424
- 23) F.L. Robson, W.A. Blecher
Proc. Symp. Environ. Aspects Fuel Convers. Technol. 3rd
(1978) 316-322
- 24) G.L. Anderson
Symposium: Adv. in coal. util. tecn. Chicago (1979) 577-598

- 25) A. Rodrigues, P. Tondue
Percolation processes
Sijthoff and Noorhof (1981) 3-53
- 26) AKZO Chemie
Amersfoort, the Netherlands
- 27) Stone and Webster Eng. Corp., New York, U.S.A..
Comparative evaluation of high and low temperature gas cleaning
for coal gasification-combined cycle power systems.
EPRI-AF-416, (APR. 1977)
- 28) P. Buijsingh, R. Pourier, R. Zoet
Afstudeerverslag (1983) TH Delft
- 29) M.E.D. Rayment
Hydrocarbon processing (1975) 139-142
- 30) S.T. Powel, L.G. Lossberg
J. Amer. Waterworks Ass., 40 (1948) 1277
- 31) Ciliberti, D.F., Smelter. E.E., Keairus, U.L. (1982)
Hot gas cleanup using ceramic cross flow filters.
U.S. Dept. of Energy, Proceedings of the second Annual Contractors
Meeting on Contaminant Control in Hot Coal Derived Gas Streams,
Morgantown, W. Va., February 17-19 1982 233-251
- 32) Rejada, Santaorez
Hydrocarbon processing 45 (3), 137 (1966)
- 33) L.N. Canjar, J. Heisler, U. O'Brien, F.S. Manning.
Hydrocarbon Processing, vol.45, No.2, P.157, 1966.
- 34) Charles G. Hill, Jr.
An introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design
- 35) A.P. Colburn
Industrial and Engineering Chemistry, vol. 26. no. 11 p1178, 1934

36) T.H. Chilton, A.P. Colburn

Industrial and Engineering Chemistry Vol. 26 No.11 p1183, 1934

37) Encyclopedie Des GAZ-L'AIR LIQUIDE, pag 933

Bijlage 1. Capaciteit van de vergasser en de centrale

De onderstaande berekening is uitgevoerd aan de hand van gegevens uit ref. 15. Gekozen is voor een centrale van ongeveer 320 MW.

Kolenaanvoer: 2500 t/d (28.9 kg/s) Illinois no. 6 bituminous.
 O_2 -verbruik: 2096 t/d (24.0 kg/s, $17.0 \text{ m}^3/\text{s}$ STP, of 108 kg/s lucht).

Lower heating value kolen: 25.8 MJ/kg.

Heat value kolenaanvoer: $28.9 \text{ kg/s} \times 25.8 \text{ MJ/kg} = 746 \text{ MJ/s}$.

Capaciteit centrale (bij rendement 43%): ongeveer 320 MW.

1 kg kolen wordt vergast tot 2.0 m^3 gas (STP).

Gasproduktie: $28.9 \text{ kg/s} \times 2.0 \text{ m}^3/\text{kg} = 57.9 \text{ m}^3/\text{s}$ (STP);
 $6.16 \text{ m}^3/\text{s}$ (30 atm, 600°C).

Heat value per m^3 (STP) gas: 11.3 MJ.

Heat value gasproduktie: $57.9 \text{ m}^3/\text{s} \times 11.3 \text{ MJ/m}^3 = 653 \text{ MJ/s}$.

Het gas bevat 1.4% H_2S en COS (zie tabel III.4.).

Het aantal molen S dat door de vergasser geproduceerd wordt:
 $1.4\% \times 57.9 \text{ m}^3/\text{s} = 0.809 \text{ m}^3/\text{s}$ (STP) daaruit volgt 36.2 mol/s
 S oftewel 1.14 kg/s S.

Het aantal molen van de andere gascomponenten die per seconde geproduceerd worden door de vergasser staan in tabel 1.1..

Tabel 1.1. Hoeveelheden door de vergasser geproduceerd gas in molen per seconde.

	%	mol/s
H_2O	1.5	38.2
H_2	31.6	804.1
CO	64.0	1628.6
CO_2	0.8	20.3
CH_4	-	-
$H_2S + COS$	1.4	36.2
N_2	0.5	12.7
Ar	0.2	5.1
Totaal	100.0	2544.8

Handwritten notes:
 Biom?
 Het is niet heel veel H_2O
 bij O_2 vergassing

Handwritten note:
 248 \$

Bijlage 2. Luchtscheidingsfabriek

Het door ons voorgestelde vergassingsproces verbruikt $17.0 \text{ m}^3/\text{s}$ STP O_2 (2096 t/d). Deze zuurstof moet gemaakt worden in een luchtscheidingsfabriek. Omdat grote hoeveelheden O_2 nodig zijn lijkt het zinvol deze fabriek ter plaatse van de centrale te bouwen. De turbines van de centrale zouden dan gekoppeld kunnen worden aan de compressoren die in de luchtscheidingsfabriek nodig zijn om lucht te compresseren (ref. 17). Een typische luchtscheidingsfabriek verwerkt 50 t/h lucht ($11 \text{ m}^3/\text{s}$ STP, ref. 8). De benodigde hoeveelheid O_2 voor vergassing is in vergelijking hiermee groot. Tegelijk met de produktie van O_2 wordt tevens een grote hoeveelheid N_2 (1 atm, 20°C) geproduceerd, die meestal verder niet gebruikt wordt (ref. 8). Deze N_2 , die een verwaarloosbare hoeveelheid O_2 bevat, kan gebruikt worden in het door ons voorgestelde ontzwavelingsproces. De hoeveelheid N_2 die daarvoor nodig is (gemiddeld $6.3 \text{ m}^3/\text{s}$ STP) is klein t.o.v. de hoeveelheid die geproduceerd wordt.

Bijlage 3. Stofverwijdering

In het onderstaande wordt uitgerekend dat de hoeveelheid deeltjes die in het gas van een entrained bed vergasser zit aanzienlijk is. Daarom moet een methode ontwikkeld worden om (vooral kleine) deeltjes bij een temperatuur van 600 °C te verwijderen.

Een indicatie van de hoeveelheid en deeltjesgrootte verdeling van de deeltjes in het vergassingsprodukt staat in tabel 3.1. (ref. 24).

Deeltjes groter dan 5 micrometer kunnen met cyclonen verwijderd worden (ref. 3). Wat overblijft is 0.11 g/m³ (0.037 gr/scf) aan deeltjes kleiner dan 5 micrometer. Dit betekent dat als deze deeltjes niet verwijderd worden, bij een te ontzwellen gasvolume van 57.9 m³/s, er 550 kg/d aan deze deeltjes het acceptatiebed in zou gaan. Dit is ongeveer 1% van het gewicht van het bed. Deze hoeveelheid is onaanvaardbaar. Een overzicht van methoden die in ontwikkeling zijn om deze kleine deeltjes te verwijderen is te verkrijgen bij Dr. Ir. Drs. J. van Brakel (TH Delft).

Tabel 3.1 : TYPICAL PARTICULATE LOADINGS AND SIZE DISTRIBUTIONS IN COAL CONVERSION PROCESSES¹

	Particulate Loading, gr/SCF	Particulate Loading Less Than Specified Diameter, gr/SCF					
		0.5µm	1µm	5µm	10µm	50µm	100µm
Fixed Bed	1.29 (0.021)*	0.018 (0.014)	0.028 (0.017)	0.200 (0.021)	0.282 (0.021)	0.579 (0.021)	0.810 (0.021)
Fluidized Bed	11.14 (0.025)	0.018 (0.014)	0.033 (0.018)	0.334 (0.025)	0.780 (0.025)	3.68 (0.025)	5.57 (0.025)
Entrained Bed	47.1 (0.037)	0.018 (0.014)	0.047 (0.027)	0.447 (0.037)	1.414 (0.037)	18.39 (0.037)	26.87 (0.037)

*The numbers in parenthesis refer to data obtained after three stages of cyclone separation.

Bijlage 4. Gasconcentraties synthegas, H₂S capaciteit acceptor,
model K-waarde.

H₂S wordt verwijderd uit een gas waarvan de samenstelling staat in tabel III.4.

1) Acceptatie. *in atm bar?*

gasflow synthegas 6.16 m³/s (bijlage 1)

molenstroom H₂S 36.20 mol/s (, ,)

molemstroom H₂O 38.20 mol/s (, , ,)

$$c_{\text{H}_2\text{S},0} = 36.20/6.16 = 5.88 \text{ mol/m}^3$$

$$c_{\text{H}_2\text{O},0} = 38.20/6.16 = 6.28 \text{ mol/m}^3$$

2) Regeneratie

stoom 25 atm, 600 °C : $c_{\text{H}_2\text{O}} = 345 \text{ mol/m}^3$

3) Totale H₂S capaciteit Q (mol/m³ bed).

Q is gedefinieerd als het aantal molen H₂S dat per m³ acceptor opgenomen kan worden. In het experiment bedroeg Q 0.184 mol/m³ bed, met $\rho_{\text{bed}} = 0.65 \text{ kg/m}^3$. De gekozen drager heeft een ρ_{bed} van 0.60 kg/m³. De Q in het ontwerp is dus kleiner:

$$Q = 0.184 \cdot (0.6/0.65) = 0.17 \text{ mol/m}^3 \text{ bed}$$

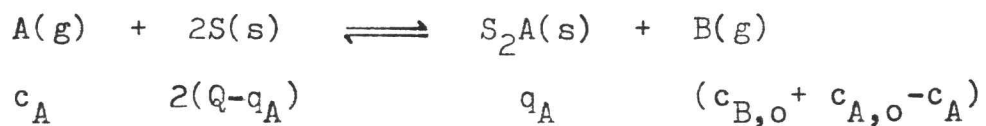
4) De K waarde bij 600 °C is 2.35 l/mol (zie H.V.II).

$$\begin{array}{l}
 \vec{r} = k_{\rightarrow} P_{H_2O} \left(1 - \frac{r}{Q}\right)^2 \\
 \overset{\leftarrow}{r} = \frac{k_{\leftarrow}}{K} P_{H_2O} \frac{r}{Q}
 \end{array}
 \quad \left. \vphantom{\begin{array}{l} \vec{r} \\ \overset{\leftarrow}{r} \end{array}} \right\}
 \begin{array}{l}
 k_{\rightarrow} = \frac{k_{\leftarrow}}{K} = \frac{P_{H_2O}^{9/4}}{P_{H_2O} \left(1 - \frac{r}{Q}\right)^2}
 \end{array}$$

Model?

Bijlage 5. Theoretisch H₂S acceptatie-regeneratie model.

In deze bijlage wordt het gebruikte model toegelicht aan de hand van de procescondities zoals deze gelden in het ontwerp. Het model en het computerprogramma (te bevragen bij T. Soerawidjaja) kunnen echter ook bij andere procescondities gebruikt worden om het acceptatie-regeneratie proces door te rekenen. De hierna volgende formules zijn afgeleid met het evenwichtsmodel (ref.28). Er zal slechts worden aangegeven welke invloed verschillende procescondities hebben op het acceptatie-regeneratie proces. Bij acceptatie en regeneratie zijn temperatuur, H₂S en H₂O concentratie van belang. De evenwichtsreactie kan als volgt worden weergegeven :



Waarbij :

- c_A = H₂S concentratie in de gasfase in het fixed bed (mol/l).
- $c_{A,o}$ = H₂S concentratie in de voeding (mol/l).
- $c_{B,o}$ = H₂O " " "
- Q = Totale maximale capaciteit van de acceptor (mol/l).
- q_A = H₂S concentratie in de vaste fase (mol/l).

en de reactie constante $K = \frac{q_A \cdot (c_{B,o} + c_{A,o} - c_A)}{4 \cdot (Q - q_A)^2 \cdot c_A}$ (l/mol)

Met : $y = q_A/Q$, $x = c_A/c_{A,o}$, $b = 16 \cdot K \cdot Q$, $\alpha = \frac{\text{dichtheid bed}}{\text{vrije ruimte} \cdot c_{A,o}}$

$$= \frac{pb}{E \cdot c_{A,o}}$$

$p = \left(\frac{1}{x} \cdot (1 + c_{B,o}/c_{A,o}) - 1 \right)$,

$\frac{c_{A,o}}{c_A}$

t = tijd , τ = verblijftijd

kan worden afgeleid dat geldt :

$$(1) \quad y = \frac{1}{b} \cdot (b + 2 \cdot p) - \left((4 \cdot p \cdot (b + p))^{0.5} \right)$$

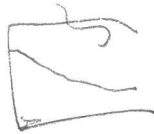
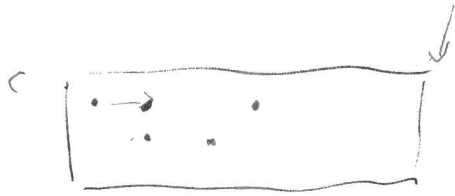
Alleen de - oplosser

p kan

$$\frac{yp}{(1-y)^2} = \frac{1}{4} b$$

dit als resultaat hebben?
 $\frac{1}{2} b + p = \sqrt{()^2 - \frac{1}{4} b^2}$

Disperser.
 $X = \text{constant}$.



$$\frac{cy}{(1-y)^2} = \frac{1}{4} b \quad r_0 = \frac{c}{x} - 1$$

$$c = \frac{c_{00}}{c_{10}} + 1$$

$$\left(\frac{c}{x} - 1\right)y = \frac{1}{4} b (1-y)^2$$

$$\frac{c}{x} - 1 = \frac{1}{4} \frac{b}{y} + \frac{1}{4} by - \frac{1}{2} b \quad \begin{cases} y=0 \Rightarrow x=0 \\ y=1 \Rightarrow x=c \end{cases}$$

$$-\frac{c}{x^2} = \left(-\frac{1}{4} \frac{b}{y^2} + \frac{1}{4} b\right) \frac{dy}{dx}$$

$$\left(1 - \frac{1}{y^2}\right) \frac{dy}{dx} = \frac{4bc}{bx^2}$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{4c}{bx^2} \frac{y^2}{y^2-1}$$

$$\frac{dy}{dx} = \frac{4c}{b} \left\{ \frac{1}{x^2} \frac{d y^2}{1-y^2} - \frac{2y}{1-y^2} \frac{1}{x^3} \right\} = 0$$

Beimittel

$$\frac{d y^2}{1-y^2} = \frac{2y^2}{(1-y^2)x} = \frac{(1-y^2) \cdot 2y + y^2 \cdot 2y}{(1-y^2)^2} = \frac{2y}{(1-y^2)^2}$$

$$\frac{y^2}{x^2} = \frac{2}{1-y^2}$$

$$y \frac{dy}{dx} = 2x$$

$$\frac{cy}{x} = y + \frac{1}{4} b (1-y)^2 = \frac{2c}{1-y^2}$$

$$y + \frac{1}{4} b + \frac{1}{4} y^2 - \frac{1}{2} by - y^2 - \frac{1}{4} by^2 + \frac{1}{4} y^4 + \frac{1}{2} by^3 = 2c$$

$$-y^4 + y^3 \left(\frac{2b-4}{4}\right) + y^2 \left(\frac{b}{4} + 1\right) + y \left(-\frac{2b}{4} + 1\right) + \frac{b}{4} = 2c$$

$$\frac{\partial C}{\partial b} = \frac{4y}{b} + 1 - y^2 + y^2 - y^2 - 2y + 2y^3 - \frac{4y^3}{b}$$

$$\frac{\partial C}{\partial c} = -y^4 + y^3 \left(2 - \frac{4}{b}\right) + y^2 \left(-2 + \frac{4}{b}\right) = y^2 \left\{ y^2 + (y^2 - 1) \left(2 - \frac{4}{b}\right) \right\}$$

$$(2) \quad y'(x) = \frac{dy}{dx} = \frac{(p+1)^2}{b \cdot (1+c_{B,0}/c_{A,0})} \cdot \left(\left(\frac{b+p}{p} \right)^{0.5} + \left(\frac{p}{b+p} \right)^{0.5} - 2 \right)$$

$$(3) \quad t = \tau \cdot \left(1 + \alpha \cdot \frac{(p+1)^2}{b \cdot (1+c_{B,0}/c_{A,0})} \cdot \left(\left(\frac{b+p}{p} \right)^{0.5} + \left(\frac{p}{b+p} \right)^{0.5} - 2 \right) \right)$$

Vergelijking (1) geeft het verband tussen de H_2S concentratie in de gasfase en de vaste fase (de isotherm q_A vs. x). Zetten we het verband tussen (q_A/Q) en x uit voor diverse waarden van $a (=K \cdot Q)$, figuur 5.1, dan zien we dat boven een bepaalde waarde van a de isotherm een buigpunt heeft. Dit houdt in dat de isotherm voor $x < x_{\text{buigpunt}}$ gunstig is, terwijl hij voor $x > x_{\text{buigpunt}}$ ongunstig is ($x_{\text{buigpunt}} = x^*$).

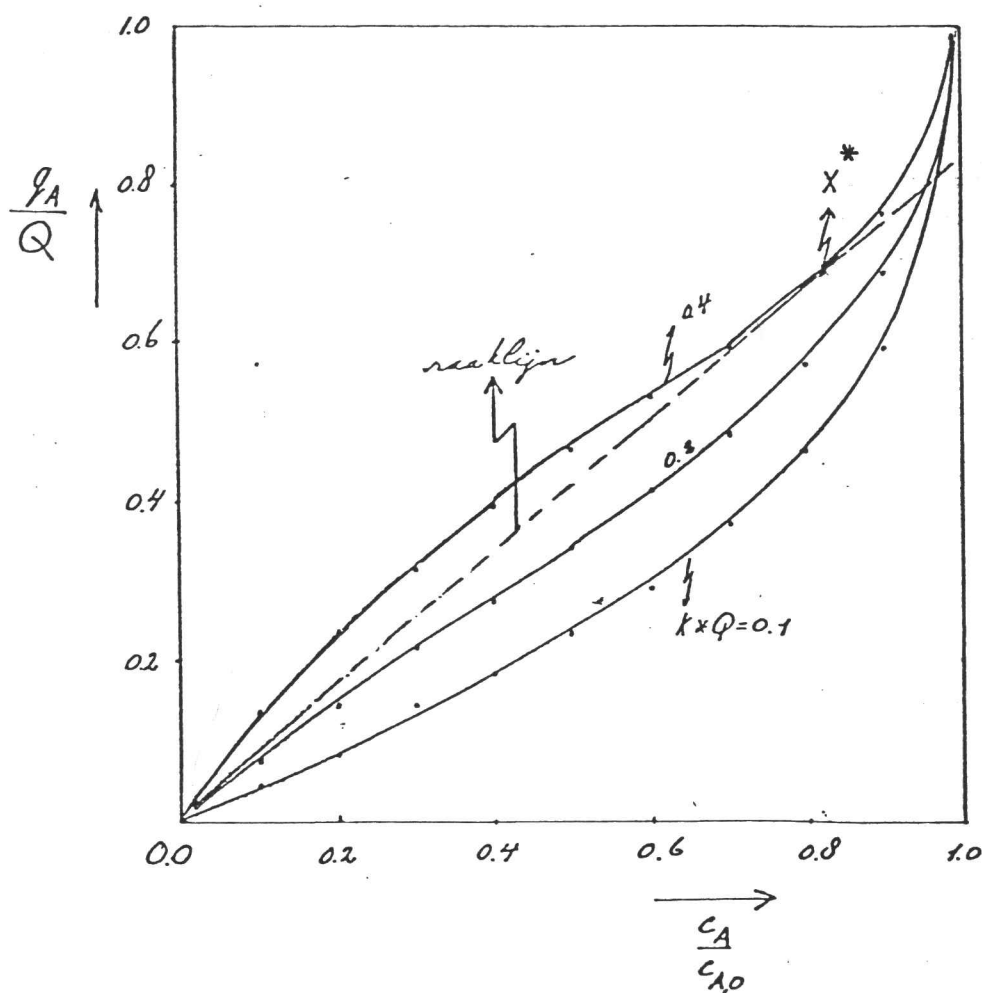
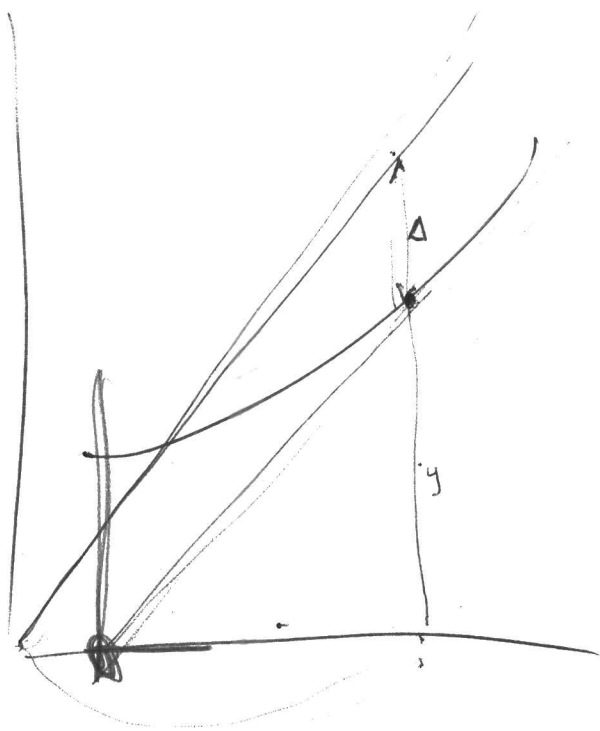
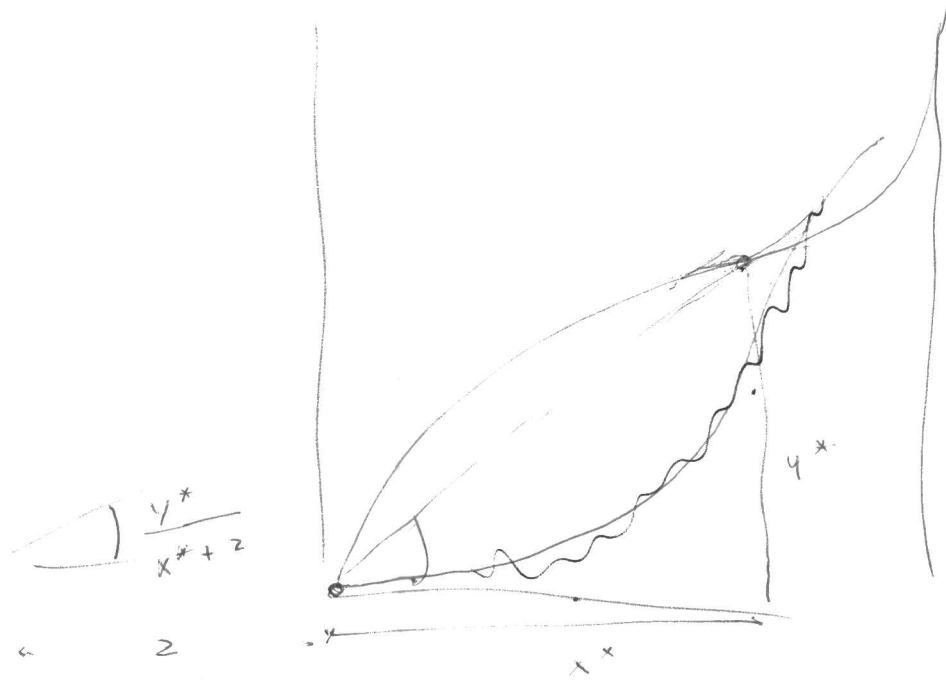


Fig. 5.1 : Evenwichtscurves voor diverse waarden van $a (=K \cdot Q)$.



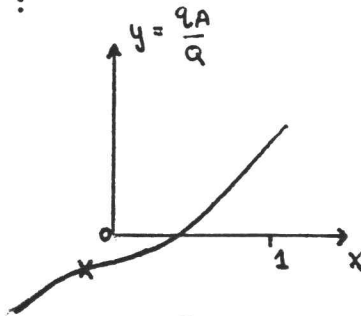
Het buigpunt kan analytisch worden afgeleid, daar voor dit punt moet gelden dat de raaklijn aan het punt voldoet aan

$$y'(x^*) = \frac{y(x^*)}{x^*} \longrightarrow y(x^*) = y'(x^*) \cdot x^*$$

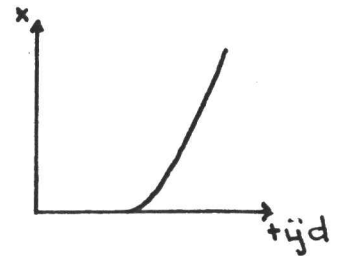
Invullen van (1) en (2) levert dat : $x^* = (1 + c_{B,0}/c_{A,0}) \cdot \left(\frac{b-2}{b-1}\right)$ (4).

Mogelijkheden :

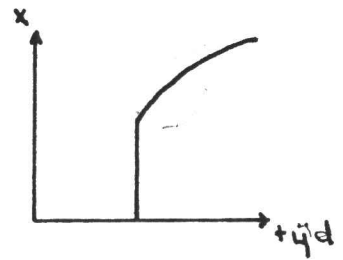
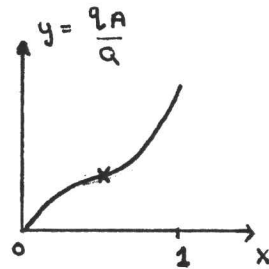
a) $x^* < 0$



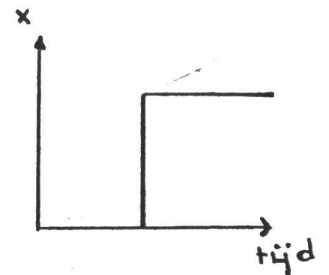
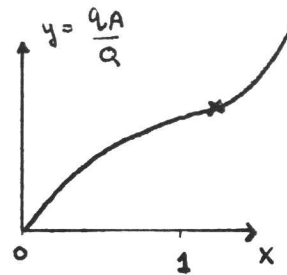
VORM VAN DE
DOORBRAAKCURVE



b) $0 < x^* < 1$



c) $x^* > 1$



Deze methode van afleiding van een doorbraakcurve, waarvan de isotherm een buigpunt heeft, is in de literatuur bekend als de regel van Golden (ref. 25).

Voor de omstandigheden in het fabrieksvoorontwerp geldt dat

$$x^* = (1 + c_{B,0}/c_{A,0}) \cdot \left(\frac{b-2}{b-1}\right) = \left(1 + \frac{6.28 \cdot 10^{-3}}{5.88 \cdot 10^{-3}}\right) \cdot \left(\frac{6.392-2}{6.392-1}\right) = 1.68$$

Gevolg : de doorbraakcurve is een blokfront.

De tijdsduur die verloopt tussen het begin van acceptatie en doorbraak is afhankelijk van de capaciteit van de H₂S acceptor, welke sterk beïnvloed wordt door de aanwezigheid van water in de gas aanvoer. Dit wordt geïllustreerd in figuur 5.2

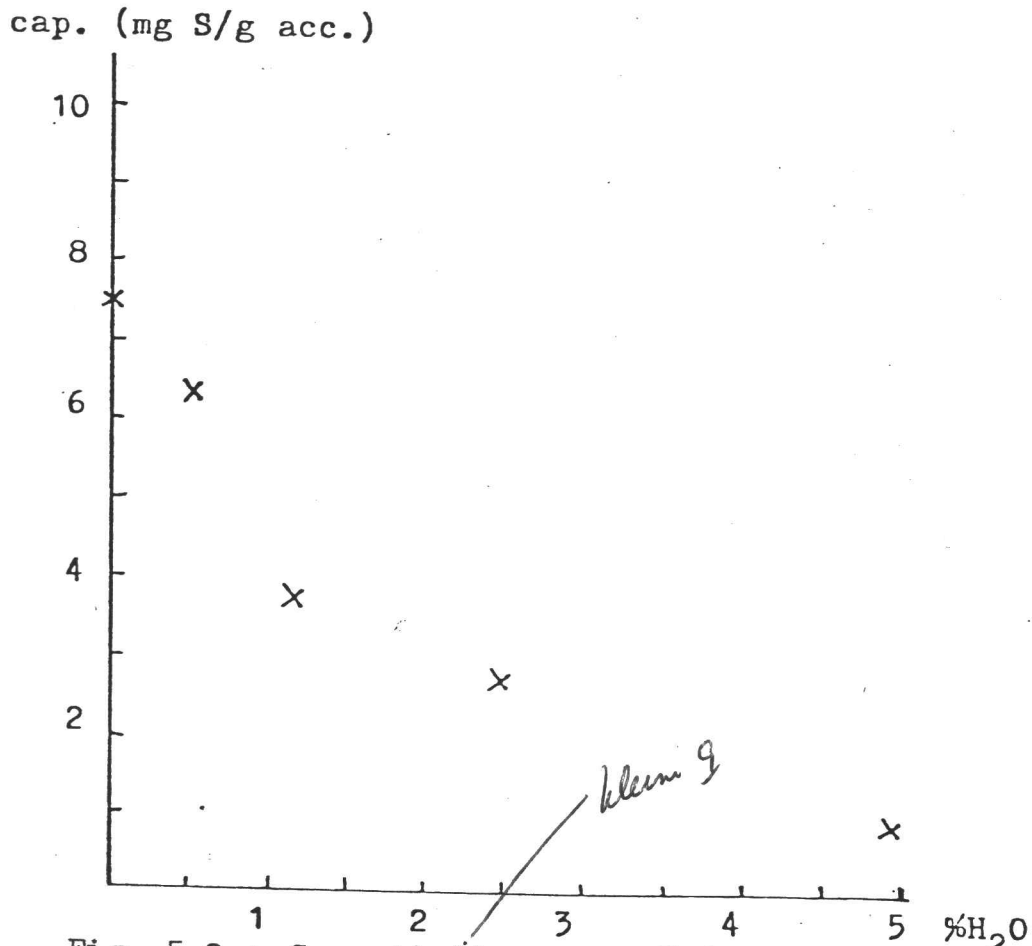


Fig. 5.2 : Capaciteit versus H₂O percentage van de Mn acceptor bij 600 °C en ± 0.84 % H₂S.

- Voor het regeneratie proces kunnen op analoge wijze analoge formules afgeleid worden.

$$(5) \quad y = \frac{1}{b} \cdot ((b + 2 \cdot p_r) - (4 \cdot p_r (b + p_r))^{0.5}) \quad (\text{zie ook (1)})$$

waarbij : $p_r = \frac{1}{x_r}$ en $x_r = c_A / c_{B,0}$

$$(6) \quad y'(x_r) = \frac{(p_r + 1)^2}{b} \cdot \left(\left(\frac{p_r + b}{p_r} \right)^{0.5} + \left(\frac{p_r}{p_r + 1} \right)^{0.5} - 2 \right)$$

$$(7) \quad t = \text{idem formule (3)}.$$

7
 (Maf) 11/11/11
 n/30m. blz 106
 Q constant
 nomen?
 (L_A vermenig)
 als c_A → c_B
 of 3/2
 bij 300°C → 600°C

Bijlage 6 : Computeruitvoer berekening acceptatie-regeneratie.

DE BEREKENDE PUNTEN VAN DE DOORBRAAKCURVE AFGELEID VAN DE 1-2 ISOTERM
ZIEN ER ALS VOLGT UIT:

$$K * Q = 0.3995E+00 \quad (K = 2.350000 \quad Q = 0.170000)$$

TYD	X	Y
0.1405E+03	1.604491	0.687109

$$x^* > 1 \Rightarrow$$

BLOKFRONT, DOORBRAAKTIJD=0.1636E+03 seconden

ACCEPTATIE: COH2S= 5.8800E-03 COH2O= 6.2800E-03 TAU= 4.8700E+00
mol/l mol/l s

Concentratie profiel in de
reactor bij doorbraak.

DOORBRAAKTIJD 1.6362E+02 SECONDEN

Z	X	Y
0.0	1.0000E+00	4.5099E-01
2.0408E-02	1.0000E+00	4.5099E-01
4.0816E-02	1.0000E+00	4.5099E-01
6.1224E-02	1.0000E+00	4.5099E-01
8.1633E-02	1.0000E+00	4.5099E-01
1.0204E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
1.2245E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
1.4286E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
1.6327E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
1.8367E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
2.0408E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
2.2449E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
2.4490E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
2.6531E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
2.8571E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
3.0612E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
3.2653E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
3.4694E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
3.6735E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
3.8776E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
4.0816E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
4.2857E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
4.4898E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
4.6939E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
4.8980E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
5.1020E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
5.3061E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
5.5102E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
5.7143E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
5.9184E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
6.1224E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
6.3265E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
6.5306E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
6.7347E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
6.9388E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
7.1429E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
7.3469E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
7.5510E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
7.7551E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
7.9592E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
8.1633E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
8.3673E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
8.5714E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
8.7755E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
8.9796E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
9.1837E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
9.3878E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
9.5918E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
9.7959E-01	1.0000E+00	4.5099E-01
1.0000E+00	1.0000E+00	4.5099E-01

Samenstelling regeneratie stroom in de tijd.

T REG	CH2S	CH2O			
3.0000E+01	1.6683E-01	1.7817E-01	4.7677E+01	1.6683E-01	1.7817E-01
3.0505E+01	1.6683E-01	1.7817E-01	4.8182E+01	1.6683E-01	1.7817E-01
3.1010E+01	1.6683E-01	1.7817E-01	4.8687E+01	1.6683E-01	1.7817E-01
3.1515E+01	1.6683E-01	1.7817E-01	4.9192E+01	1.6683E-01	1.7817E-01
3.2020E+01	1.6683E-01	1.7817E-01	4.9697E+01	1.6683E-01	1.7817E-01
3.2525E+01	1.6683E-01	1.7817E-01	5.0202E+01	1.6683E-01	1.7817E-01
3.3030E+01	1.6683E-01	1.7817E-01	5.0707E+01	1.6683E-01	1.7817E-01
3.3535E+01	1.6683E-01	1.7817E-01	5.1212E+01	1.6683E-01	1.7817E-01
3.4040E+01	1.6683E-01	1.7817E-01	5.1717E+01	1.6683E-01	1.7817E-01
3.4545E+01	1.6683E-01	1.7817E-01	5.2222E+01	1.6683E-01	1.7817E-01
3.5050E+01	1.6683E-01	1.7817E-01	5.2727E+01	1.6683E-01	1.7817E-01
3.5556E+01	1.6683E-01	1.7817E-01	5.3232E+01	1.6683E-01	1.7817E-01
3.6061E+01	1.6683E-01	1.7817E-01	5.3737E+01	1.6683E-01	1.7817E-01
3.6566E+01	1.6683E-01	1.7817E-01	5.4242E+01	1.6683E-01	1.7817E-01
3.7071E+01	1.6683E-01	1.7817E-01	5.4747E+01	1.6683E-01	1.7817E-01
3.7576E+01	1.6683E-01	1.7817E-01	5.5253E+01	1.6679E-01	1.7821E-01
3.8081E+01	1.6683E-01	1.7817E-01	5.5490E+01	1.5845E-01	1.8655E-01
3.8586E+01	1.6683E-01	1.7817E-01	5.5796E+01	1.5011E-01	1.9489E-01
3.9091E+01	1.6683E-01	1.7817E-01	5.6174E+01	1.4177E-01	2.0323E-01
3.9596E+01	1.6683E-01	1.7817E-01	5.6626E+01	1.3343E-01	2.1157E-01
4.0101E+01	1.6683E-01	1.7817E-01	5.7160E+01	1.2509E-01	2.1991E-01
4.0606E+01	1.6683E-01	1.7817E-01	5.7780E+01	1.1675E-01	2.2825E-01
4.1111E+01	1.6683E-01	1.7817E-01	5.8495E+01	1.0841E-01	2.3659E-01
4.1616E+01	1.6683E-01	1.7817E-01	5.9316E+01	1.0007E-01	2.4493E-01
4.2121E+01	1.6683E-01	1.7817E-01	6.0256E+01	9.1735E-02	2.5326E-01
4.2626E+01	1.6683E-01	1.7817E-01	6.1332E+01	8.3395E-02	2.6160E-01
4.3131E+01	1.6683E-01	1.7817E-01	6.2563E+01	7.5056E-02	2.6994E-01
4.3636E+01	1.6683E-01	1.7817E-01	6.3975E+01	6.6716E-02	2.7828E-01
4.4141E+01	1.6683E-01	1.7817E-01	6.5602E+01	5.8377E-02	2.8662E-01
4.4646E+01	1.6683E-01	1.7817E-01	6.7484E+01	5.0037E-02	2.9496E-01
4.5151E+01	1.6683E-01	1.7817E-01	6.9676E+01	4.1698E-02	3.0330E-01
4.5657E+01	1.6683E-01	1.7817E-01	7.2252E+01	3.3358E-02	3.1164E-01
4.6162E+01	1.6683E-01	1.7817E-01	7.5307E+01	2.5019E-02	3.1998E-01
4.6667E+01	1.6683E-01	1.7817E-01	77.8982E+01	1.6679E-02	3.2832E-01
4.7172E+01	1.6683E-01	1.7817E-01	8.3467E+01	8.3396E-03	3.3666E-01

(de vermelde tijd is die vanaf het moment dat de stoom het bed bereikt. Gecorrigeerd moet worden voor de loze ruimten in de reaktor, d.w.z. het moment dat de eerste stoom de reaktor verlaat is 10 s later)

Concentratieprofiel in de reaktor als de regeneratie gestopt wordt.

CONCENTRATIEPROFIEL NA REGENERATIE T=0.7531E+02

Z	X	Y
1.0000E+00	7.2517E-02	1.0098E-01
9.9330E-01	6.8891E-02	9.6511E-02
9.8651E-01	6.5265E-02	9.1992E-02
9.7963E-01	6.1639E-02	8.7418E-02
9.7262E-01	5.8013E-02	8.2794E-02
9.6554E-01	5.4388E-02	7.8113E-02
9.5837E-01	5.0762E-02	7.3374E-02
9.5106E-01	4.7136E-02	6.8579E-02
9.4361E-01	4.3510E-02	6.3723E-02
9.3611E-01	3.9884E-02	5.8806E-02
9.2852E-01	3.6258E-02	5.3824E-02
9.2075E-01	3.2633E-02	4.8777E-02
9.1291E-01	2.9007E-02	4.3661E-02
9.0499E-01	2.5381E-02	3.8476E-02
8.9690E-01	2.1755E-02	3.3217E-02
8.8868E-01	1.8129E-02	2.7885E-02
8.8059E-01	1.4503E-02	2.2475E-02
8.7221E-01	1.0878E-02	1.6987E-02
8.6417E-01	7.2517E-03	1.1382E-02
8.5695E-01	3.6258E-03	5.7674E-03

Bijlage 7. Temperatuureffecten

$$\begin{array}{l} \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \quad 600 \text{ }^\circ\text{C}: c_p = 29.0 \text{ cal/mol}\cdot^\circ\text{C} \\ \text{N}_2 \quad 600 \text{ }^\circ\text{C}: c_p = 7.6 \text{ cal/mol}\cdot^\circ\text{C} \end{array}$$

Acceptatie-regeneratie

De reactiewarmte bedraagt 10 kcal/mol (acceptatie endotherm, regeneratie exotherm). Per acceptatie (150 s) wordt 5355 mol H_2S geaccepteerd. Stel dat alle warmte bij acceptatie door de acceptor geleverd wordt ($4.4 \cdot 10^5$ mol acceptor in de reactor). Warmte-effect per 150 s:

$$\begin{aligned} n_{\text{H}_2\text{S}} \cdot \Delta H &= n_{\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} \cdot c_p \cdot \Delta t \\ 5355 \text{ mol} \times 10 \cdot 10^3 \text{ cal/mol} &= 4.4 \cdot 10^5 \text{ mol} \times 29.0 \text{ cal/mol}\cdot^\circ\text{C} \times \Delta t \\ \Delta t &= 4.2 \text{ }^\circ\text{C} \end{aligned}$$

Conclusie: zowel bij acceptatie en regeneratie zal de temperatuurverandering klein zijn.

Spoelen met N_2 of synthesegas

De reactor heeft een temperatuur van $600 \text{ }^\circ\text{C}$. Als bijvoorbeeld gespoeld wordt met N_2 van $300 \text{ }^\circ\text{C}$ dan daalt de temperatuur in de reactor en stijgt de N_2 -temperatuur.

Voor de spoeling is 945 m^3 (STP) N_2 nodig, dit is ongeveer $4.2 \cdot 10^4$ mol N_2 . Stel de temperatuur van het N_2 en de reactor komen in evenwicht.

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{reactor}} &= H_{\text{N}_2, \text{in}} - H_{\text{N}_2, \text{uit}} \\ n \cdot c_{p, \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3} \cdot (873 - T) &= n \cdot c_{p, \text{N}_2} \cdot (T - 573) \\ 4.4 \cdot 10^5 \times 29.0 \times (873 - T) &= 4.2 \cdot 10^4 \times 7.6 \times (T - 573) \\ T &= 865.7 \text{ K } (593 \text{ }^\circ\text{C}) \end{aligned}$$

Conclusie: De temperatuur van het bed varieert weinig als je met relatief koude N_2 spoelt.

Daar de c_p van synthesegas niet veel verschilt van die van N_2 geldt voor de synthesegasspoeling hetzelfde.

Bijlage 8. Sterkte γ -Al₂O₃

Als drager is gekozen voor Akzo 001-3E (zie tabel V.1.).

De bulk crushing strength hiervan is $11.0 \cdot 10^4 \text{ kg/m}^2$.

(Zie betreft de sterkte ook ref. 20)

In de reactor van 75 m^3 bevindt zich 45000 kg acceptor.

In het onderstaande is uitgerekend of het γ -Al₂O₃ dat zich onderin de fixed bed reactor bevindt sterk genoeg is om het totale gewicht van de acceptor erboven te dragen.

Acceptor	Akzo 001-3E
Bulk crushing strength	110000 kg/m ²
Soortelijke dichtheid	600 kg/m ³
Volume reactor	75 m ³
Dwarsoppervlak reactor	7.1 m ²
Gewicht aan acceptor in reactor	45000 kg

De druk door het gewicht van de acceptor bedraagt onderin de reactor: $45000 \text{ kg}/7.1 \text{ m}^2 = 6340 \text{ kg/m}^2$.

Dit is veel minder dan de bulk crushing strength en de acceptor is dus sterk genoeg.

Bijlage 9. Motivatie spoeltijden en spoelstromen

Gekozen wordt voor een spoeltijd welke 2.5 x de verblijftijd in de reactor is, dit is naar aanleiding van:

a) figuur 9.1. (ref. 6)

Voor een ideale menger geldt dat bij een spoeltijd van 4 x de verblijftijd nog 0.02 x de oorspronkelijke stofhoeveelheid aanwezig is.

b) Bij propstroom is binnen één spoeltijd alle oorspronkelijke stof verwijderd.

Onze keuze is nu voor het gepakte bed een spoeltijd van 2.5 x de verblijftijd, waarbij verondersteld wordt dat dan al het oorspronkelijke gas verwijderd is. De tijd uitgetrokken voor spoeling bedraagt 28 seconden.

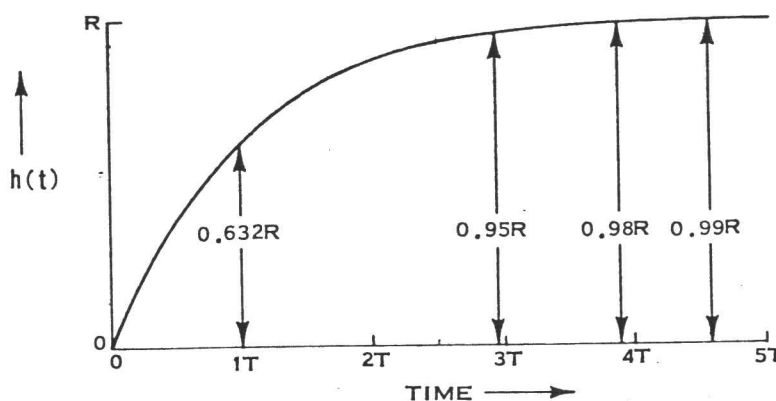
In 28 s 2.5 x spoelen \rightarrow in 11.2 s 1.0 x spoelen

$V_{\text{reactor}} = 39.9 \text{ m}^3 \rightarrow$ benodigde spoelstroom is
 $3.56 \text{ m}^3/\text{s}$ (25 atm, 600 °C)

Dus iedere halve cyclus van 150 s is nodig:

$3.56 \text{ m}^3/\text{s}$ N_2 gedurende 28 s

$3.56 \text{ m}^3/\text{s}$ synthese gas gedurende 28 s.



Time response of a first-order lag resulting from a unit step increase in input at time equals zero.

Fig. 9.1

Bijlage 10. Drukval over reactor

De drukvak over het fixed bed van de H₂S-acceptor is berekend met de vergelijking van Ergun (ref, 1,3).

$$p = 0.29 \cdot a \cdot \rho_g \cdot u_g^2 \cdot H/\varepsilon^2$$

Specifiek oppervlak van de acceptor	$a = 1.7 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{m}^3$
Bedhoogte	$H = 10.6 \text{ m}$
Vrije ruimte	$\varepsilon = 0.4 \text{ (-)}$
Dichtheid van het gas	$\rho_g = \text{ kg}/\text{m}^3$
Superficiële gassnelheid	$u_g = \text{ gasflow (m}^3/\text{s)}/$ opp. dwarsdoorsnede reactor (m ²) = $\phi_v/7.1$

In tabel 10.1 staat de drukval uitgerekend voor de verschillende processtadia: acceptatie, spoelen met N₂, regeneratie, spoelen met vergassingsprodukt

Tabel 10.1 Drukval over de reactor

	ϕ_v m ³ /s	u_g m/s	ρ_g kg/m ³	Δp N/m ²
acceptatie	6.2	0.87	8.0	4.9 10 ⁵
spoelen met N ₂	3.6	0.51	9.6	2.0 10 ⁵
regeneratie	1.0	0.14	6.2	0.1 10 ⁵
spoelen met vergassingsprodukt	3.6	0.51	8.0	1.7 10 ⁵

Bijlage 11. Buffervaten.

11a) Synthesegasbuffer.

Voor het spoelen en het op druk brengen van de reaktor zijn respectievelijk 200 m^3 en 945 m^3 (stp) synthesegas nodig. Voor de eenvoud is in de onderstaande berekening van het volume van de synthesegasbuffer aangenomen dat het gas volledig uit CO bestaat. In werkelijkheid bestaat het voor 64% CO en 33% H_2 . De c_p 's van CO en H_2 verschillen niet veel zodat bij benadering het H-p diagram van CO gebruikt kan worden. De warmtecapaciteit van het vat wordt verwaarloosd. De expansie in het vat als het leegloopt wordt ideaal verondersteld.

Gekozen begindruk en temperatuur : $p_1=45 \text{ atm}$ $T_1=935 \text{ K}$
 ,, einddruk ,, : $p_2=32 \text{ atm}$ $T_2=838 \text{ K}$ (zie H-p diagram)

Het volume van het vat moet zodanig gekozen worden dat als 1145 m^3 (STP) gas eruit expandeert de einddruk boven de 32 atm ligt.

- In een vol vat (45 atm, 935 K) zit een hoeveelheid gas:

$$V_{\text{gas}} = \frac{p_1 \cdot V_{\text{vat}}}{T_1} \cdot \frac{T_2}{p_2} = \frac{45 \cdot V_{\text{vat}}}{935} \cdot \frac{273}{1} = 13.1 \cdot V_{\text{vat}} \text{ m}^3 \text{ (STP)}$$

- Voor het spoelen wordt 1145 m^3 (STP) gas gebruikt zodat achterblijft in het vat:

$$V_{\text{gas,e}} = 13.1 \cdot V_{\text{vat}} - 1145 \text{ m}^3 \text{ (STP)}$$

- In een onbekend vatvolume, V_{vat} , moeten druk en temperatuur van het bovenstaande achterblijvende gas 32 atm en 838 K zijn:

$$p_2 = \frac{p_1 \cdot V_{\text{gas,e}}}{T_1} \cdot \frac{T_2}{V_{\text{vat}}} \Rightarrow 32 = \frac{1 \cdot (13.1 \cdot V_{\text{vat}} - 1145)}{273} \cdot \frac{838}{V_{\text{vat}}}$$

$$V_{\text{vat}} = 430 \text{ m}^3 \quad D_{\text{bol}} = 9.4 \text{ m}$$

1(b) Regeneratieprodukt buffers.

Tijdens iedere regeneratie van een reactor wordt 80.4 m^3 gas aangevoerd van 24.9 atm en 600°C . Deze hoeveelheid wordt opgeslagen in een buffervat en daarna verwerkt. Na verwerking is de druk in het vat 2 atm gekozen. De temperatuur is dan 250°C (zie condensorberekening, bijlage 14).

Als een vat van 93 m^3 wordt gebruikt is de einddruk inderdaad 2 atm :

- In een vol vat zit 93.0 m^3 gas van 24.9 atm en 873 K
- Verwerkt wordt iedere keer 80.4 m^3 ,,
- Na iedere verwerking blijft over 12.6 m^3 ,,

Omdat de eindtemperatuur 523 K is, en het vat 93 m^3 , is de einddruk 2 atm :

$$P_2 = \frac{P_1 \cdot V_1}{T_1} \cdot \frac{T_2}{V_2} = \frac{24.9 \cdot 12.6}{873} \cdot \frac{523}{93} = 2 \text{ atm}$$

Opmerking.

Verondersteld wordt dat na het vullen van een vat de druk 24.9 atm en 600°C .

Bijlage 12 Energieverbruik voor regeneratie tenopzichte van het ontzwavelde gas

Uit de onderstaande berekening blijkt dat de energie van de verbruikte stoom voor regeneratie van een met H_2S beladen acceptor 0.6% van de chemisch gebonden energie in het ontzwavelde gas is.

Acceptatie

H_2S -acceptatietijd	150 s
Gas flow (STP)	57.9 m ³ /s
Heat value gas (STP)	11.3 MJ/m ³

Chemisch gebonden energie in het ontzwavelde gas:

$$150 \times 57.9 \times 11.3 = 98141 \text{ MJ}$$

Regeneratie

Regeneratietijd	80 s	
Stoomdebiet	7.6 kg/s	
Enthalpie stoom, 25 atm, 600 °C		3.68 MJ/kg
Enthalpie stoom, 1 atm, 100 °C		<u>2.67</u> MJ/kg
	ΔH	1.01 MJ/kg

*Waarom
constant?*

Energie van de stoom:

$$80 \times 7.6 \times 1.01 = 614 \text{ MJ}$$

⇒ De energie in de stoom is 0.6% van de chemisch gebonden energie in het ontzwavelde gas.

Opmerking

De elektrische energie die met de stoom kan worden opgewekt is uiteraard veel minder dan het enthalpie verschil bij 600 °C, 25 atm en 100 °C, 1 atm.

Deze berekening geeft echter duidelijk aan dat het stoomverbruik relatief gering is.

De stoom die in de reactor achter blijft kan in principe nog nuttig gebruikt worden.

Bijlage 13. Regeneratieprodukt, aanvoer H₂S verwerkingssectie

- Bij de aanvang van de regeneratie is de reactor gevuld met 40 m³ N₂ van 25 atm en 600 °C.
- Geregeneerd wordt gedurende 80 s met 1 m³/s stoom van 600 °C en 25 atm.
- Bij de regeneratie wordt H₂S vrijgemaakt en evenveel H₂O geaccepteerd.
- De drukval tijdens de regeneratie is 0.1 atm (zie bijlage 10).

Volume regeneratieprodukt bij 25 atm, 600 °C

1) H ₂ S: evenveel geregeneerd als geaccepteerd		
geaccepteerd in 150 s werd 5434 mol	→	15.6 m ³
2) N ₂ :		40 m ³
3) H ₂ O: 80 m ³ aangevoerd		
40 m ³ blijft in de reactor achter na regeneratie	}	
15.6 m ³ wordt omgezet	}	24.4 m ³
totaal		80.0 m ³

Bij 24.9 atm, 600 °C is dit 80.4 m³.

De gemiddelde H₂S-concentratie bedraagt $5434 \text{ mol} / 80.4 \cdot 10^3 \text{ l} = 6.75 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$.

Het gas dat uit het buffervat wordt afgevoerd voor verwerking moet 36.2 mol/s H₂S bevatten.

Bijlage 14 :

Toelichting : In deze bijlage wordt in deel A het feitelijke condensor gedeelte uitgebreid berekend, terwijl in deel B een schatting wordt gemaakt van het aan de condensor voorafgaande benodigde koelend oppervlak.

In de berekening, welke analoog is aan die vermeld in ref. 35 en 36, zijn gegevens verkregen uit Perry aangegeven met P., gevolgd door het pagina nummer. Verder is de hoeveelheid inert gas gelijk gesteld aan de totaal aangevoerde H_2S en N_2 hoeveelheid, d.w.z. H_2S en N_2 opgelost in het condensaat worden verwaarloosd.

Bijlage A : BEREKENING condensator.

a) Bepaling af te voeren warmte hoeveelheid.

Gas aanvoer :
(bij 24,9 atm)

	m ³	mol	kg
N ₂	40,2	13940	390,3
H ₂ S	15,7	5430	104,6
H ₂ O	24,5	8493	152,9
	<u>80,4</u>	<u>27863</u>	<u>727,8</u>

Bepaling condensatietemperatuur :

$$\text{molfractie H}_2\text{O} = \frac{24,5}{80,4} = 0,305$$

Het gas wordt geëxpandeerd tot 2 atm. } ⇒

$$\text{partiaaldruk water} = 0,305 \times 2 = 0,610 \text{ atm} \approx 463,6 \text{ mm Hg}$$

P. 3-45 : $T_{\text{cond.}} = 07^\circ\text{C}$

- Expansie van 24,9 → 2 atm. ; afkoelen tot 07°C ;
condensatie van 07 → 62°C.

H₂O : P. 3-20g , stel isentropisch rendement v.d. expansie
0,05 ⇒ $T_{\text{H}_2\text{O}}$ van 600 → 260°C

$$\Delta H = 250 \text{ BTU/LB} \approx 501,5 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$$

N₂ : Ref. 32 , analoog T_{N_2} 600 → 224°C

$$\Delta H = 222 \text{ BTU/LB} \approx 516,3 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$$

H₂S : Het gedrag van H₂S zal ergens tussen dat van
H₂O en N₂ in liggen ⇒ in vervolg berekening
stel $T_{\text{H}_2\text{S}}$ na expansie 242°C

- Af te voeren warmte tot condensatietemperatuur :

$$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{O} : \text{P. 3-20g} \quad T \text{ 260} \rightarrow 07^\circ\text{C} \Rightarrow 144,7 \text{ BTU/LB} \\ \text{aanvoer } 0493 \times 10^3 / 150 \cong 1,02 \text{ kg/sec} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{H}_2\text{O} : \text{P. 3-20g} \\ \text{aanvoer } 0493 \times 10^3 / 150 \cong 1,02 \text{ kg/sec} \end{array}} \right\} \Rightarrow \\ 343 \cdot 10^3 \text{ J/sec.}$$

$$\begin{array}{l} \text{N}_2 : \text{P. 3-104} \quad T \text{ 224} \rightarrow 07^\circ\text{C} \Rightarrow 941 \text{ cal/mol} \\ \text{aanvoer } 13940 \times 20 \cdot 10^3 / 150 \cong 2,6 \text{ kg/sec} \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{N}_2 : \text{P. 3-104} \\ \text{aanvoer } 13940 \times 20 \cdot 10^3 / 150 \cong 2,6 \text{ kg/sec} \end{array}} \right\} \Rightarrow \\ 365 \cdot 10^3 \text{ J/sec}$$

H_2S : De af te voeren warmte wordt berekend met de specifieke warmte bij $T = 242^\circ\text{C}$

$$\begin{array}{l} \text{P. 3-130} \Rightarrow c_{\text{H}_2\text{S}} = 0,27 \text{ cal/gr.}^\circ \\ \text{aanvoer } 5430 \cdot 34 \cdot 10^3 / 150 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{P. 3-130} \\ \text{aanvoer } 5430 \cdot 34 \cdot 10^3 / 150 \end{array}} \right\} \Rightarrow \\ 240,7 \cdot 10^3 \text{ J/sec.}$$

concl. : Af te voeren warmte tot $T_{\text{cond}} = 07^\circ\text{C}$: $949,5 \text{ kJ/sec}$

- Af te voeren warmte vanaf $T = 07^\circ\text{C}$ tot $T = 62^\circ\text{C}$:

$$\begin{array}{l} \text{H}_2\text{O} : \text{a) afvoer H}_2\text{O bij } T = 62^\circ\text{C} ; 15,5 \text{ mol/s} \\ \text{P. 3-20g} \Rightarrow 13,6 \cdot 10^3 \text{ J/s} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{b) condenseren en afkoelen condens (41,1 mol/s)} \\ \text{P. 3-20g} \Rightarrow 1697 \cdot 10^3 \text{ J/s} \end{array}$$

$$\text{N}_2 : \text{P. 3-104} \Rightarrow 72,6 \cdot 10^3 \text{ J/s}$$

H_2S : De af te voeren warmte wordt berekend met de specifieke warmte bij $T = 07^\circ\text{C}$

$$\text{P. 3-130} \Rightarrow 32,2 \cdot 10^3 \text{ J/s}$$

concl. : Af te voeren warmte over $T = 07 \rightarrow T = 62^\circ\text{C}$:
 $1015,4 \cdot 10^3 \text{ J/s}$

Totaal af te voeren warmte na expansie :

$$949,5 + 1015,4 \text{ kJ/s} = 2764,9 \text{ kJ/s.}$$

b) - Benodigde waterhoeveelheid :

$$T_{\text{water in}} = 20^{\circ}\text{C} \quad , \quad T_{\text{water uit}} = 40^{\circ}\text{C}$$

$$c_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \text{ cal/gr.}^{\circ}\text{C} \quad \Rightarrow \quad \frac{2765 \cdot 10^3}{1 \times 4,1868 \times (40-20)} \approx 33 \cdot 10^3 \text{ gr/s.} \quad \left. \vphantom{\frac{2765 \cdot 10^3}{1 \times 4,1868 \times (40-20)}} \right\} \Rightarrow$$

$$\text{gemiddelde dichtheid H}_2\text{O} = 0,99524 \text{ kg/liter}$$

$$\text{nodig } 33,2 \text{ liter/s.}$$

c) - Aantal - pijpen :

$$v_{\text{water}} = 1,75 \text{ m/s} \quad (\text{REF. 2})$$

$$\text{pijp } 25 \times 2,5 \text{ mm}$$

$$\text{aanvoer } 33,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$\left. \vphantom{\frac{33,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}}{1,75 \text{ m/s}}} \right\} \Rightarrow 61 \text{ pijpen}$$

d) Berekening condensoroppervlak (vanaf $T = 07^{\circ}\text{C}$) :

Indien het gas is afgekoeld tot 07°C dan is de temperatuur van het koelwater :

$$40 - \left(\frac{949,5}{2764,9} \times (40-20) \right) = 33,1^{\circ}\text{C}$$

Voor de hierna volgende berekening van het oppervlak (zie REF. 35) is de uitgangssituatie :

$$\begin{array}{ccc} T_g = 07^{\circ}\text{C} & & T_g = 62^{\circ}\text{C} \\ \text{gas} \rightarrow & \text{---} & \leftarrow \text{H}_2\text{O} \\ & \text{---} & \\ T_w = 33,1^{\circ}\text{C} & & T_w = 20^{\circ}\text{C} \end{array}$$

Gas ; In Protaal = 2 atm.

$$\text{Dampdruk H}_2\text{O} = 0,610 \text{ atm} \quad (= P_v)$$


$$\text{Inert gas druk} = 1,390 \text{ atm} \quad (= P_g)$$

Uit Protaal = 2 atm.

$$\text{Dampdruk H}_2\text{O} = 0,215 \text{ atm} \quad (= P_v)$$

$$\text{Inert gas druk} = 1,705 \text{ atm} \quad (= P_g)$$

Doorstroomd oppervlak in condensor.

Gekozen wordt voor de volgende verdeling van de
61 pijpen 

$$21 \text{ pijpen} \Rightarrow D_i = 20 \times \text{steek} + 1 \times \text{pijpdiameter} \\ = 20 \times 32 \cdot 10^{-3} + 25 \cdot 10^{-3} = 0,665 \text{ m}$$

$$a_s = \frac{0,665^2}{32 \cdot 10^{-3}} \times 7 \cdot 10^{-3} = 0,097 \text{ m}^2 \quad (\text{baffle afstand gelijk aan shell diameter})$$

Reken met $a_s = 0,1 \text{ m}^2$

Verdeel het temperatuurtraject $07 - 62$ in 4 intervallen
($3 \times 6 + 1 \times 7$)

Berekening punt ①

$$\begin{array}{l} \text{Re :} \\ \text{P 3-211} \\ T = 07^\circ \text{C} \end{array} \quad \begin{array}{l} \eta_{\text{H}_2\text{O}} = 11,0 \cdot 10^{-6} \text{ kg/m}\cdot\text{s} \\ \eta_{\text{H}_2\text{S}} = 15,5 \cdot 10^{-6} \text{ " " } \\ \eta_{\text{N}_2} = 20,0 \cdot 10^{-6} \text{ " " } \end{array}$$

$$\bar{\eta} = 10,7 \cdot 10^{-6} \text{ kg/m}\cdot\text{s}$$

$$\begin{array}{l} \text{aanvoer } 727,0 / 150 = 4,85 \text{ kg/s} \\ a_s = 0,1 \text{ m}^2 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{l} \text{aanvoer } 727,0 / 150 = 4,85 \text{ kg/s} \\ a_s = 0,1 \text{ m}^2 \end{array}} \right\} \Rightarrow \begin{array}{l} 40,5 \text{ kg/m}^2\cdot\text{s} \\ = G \end{array}$$

$$d = 25 \cdot 10^{-3}$$

Reynolds moet hier op de uitwendige pijpdiameter bereken worden

$$\begin{aligned} \text{Re} &= 25 \cdot 10^{-3} \times 40,5 / 10,7 \cdot 10^{-6} \\ &= 6,40 \cdot 10^4 \end{aligned}$$

$$\text{Ref. 36, fig 2} \Rightarrow j = 0,0039$$

stoomaanvoer : 56,6 mol/s
 stoomafvoer : 15,5 . .
 condensaat : 41,1 . .

- Bepaling van de in ref. 35 gebruikte warmte transfer coëfficiënten.

- 1) condensaatfilm : $11,36 \cdot 10^3 \text{ W/m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ (analoog aan artikel)
- 2) metaal : $6,52 \cdot 10^3 \text{ W/m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$ (Stainless Steel 316)
- 3) vervuiling : $2,0 \cdot 10^3 \text{ W/m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$
- 4) koelwaterfilm :

$$v = 1,75 \text{ m/s}, \quad d.i. = 20 \cdot 10^{-3} \text{ m}, \quad t_w = 33,1$$

\bar{T}_{wand} - condensaat varieert tussen 57 en $62^\circ\text{C} \Rightarrow$
 gemiddeld : $74,5^\circ\text{C}$
 - koelwater varieert tussen $33,1$ en $20^\circ\text{C} \Rightarrow$
 gemiddeld : $26,6^\circ\text{C}$

$$\Rightarrow \bar{T}_{\text{wand}} \cong 50^\circ\text{C}$$

$$P. 3-212 \quad \eta = 0,05 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m.s}$$

$$P. 3-126 \quad c = 0,99005 \cdot 10^3 \text{ cal/kg} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$P. 3-215 \quad \lambda \cong 609 \cdot 10^{-3} \text{ J/s.m} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$\left. \begin{array}{l} Pr_{26,6} = \frac{\eta \cdot c_p}{\lambda} \cong 3,90 \\ \text{analoog } Pr_{50} \cong 3,70 \end{array} \right\} \Rightarrow Pr/Pr_w \cong 1,00 \left. \vphantom{\begin{array}{l} Pr_{26,6} \\ Pr_{50} \end{array}} \right\} \Rightarrow \text{Ref 2, bijlage A12}$$

$$Re = 4,1 \cdot 10^4 \quad \text{stel } d_i/l = 0,01$$

$$Nu \cong 220 = \alpha \cdot d / \lambda \Rightarrow \alpha = \frac{220 \times 0,609}{20 \cdot 10^{-3}} \cong 6,7 \cdot 10^3 \text{ W/m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$$

1, 2, 3 en 4 leveren een totale warmte transfer coëfficiënt
 $h_0 = 1123 \text{ W/m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$

5) gasfilmcoëfficiënt, deze verandert met de garsamenstelling. Voor de berekening moeten we de volgende "constanten" bepalen: $(c \cdot M/k)^{2/3}$ en $(M/\rho \cdot k_d)^{2/3}$ 107

$$\bar{T}_{\text{gas}} = 74.5^\circ\text{C} = 347.5 \text{ K}$$

$$\begin{aligned} \bar{c} : \quad c_{\text{H}_2\text{S}} &= 7.20 + 0.00360 \cdot T \text{ cal/K, mol} \\ &= 1040 \text{ J/K, kg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_c &= 0.009 \text{ atm} \quad T_c = 100.4^\circ\text{C} \\ \text{P. 3-237} \Rightarrow c_{\text{H}_2\text{S}} &\approx 1070.0 \text{ J/}^\circ\text{C, kg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_{\text{N}_2} &= 6.50 + 0.00100 \cdot T \text{ cal/K, mol} \\ &= 1024 \text{ J/K, kg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_c &= 33.5 \text{ atm} \quad T_c = 126.1 \text{ K} \\ \text{P. 3-237} \Rightarrow c_{\text{N}_2} &= 1024 \text{ J/K, kg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_{\text{H}_2\text{O}} &= 0.22 + 0.00015 \cdot T + 0.00000134 \cdot T^2 \text{ cal/K, mol} \\ &= 1960 \text{ J/K, kg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_c &= 210.3 \text{ atm} \quad T_c = 647.1 \text{ K} \\ \text{P. 3-237} \Rightarrow c_{\text{H}_2\text{O}} &= 2146 \text{ J/K, kg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{c} &= \left(\frac{390.3}{727.0} \right) \times 1024 + \left(\frac{104.6}{727.6} \right) \times 1070.0 + \left(\frac{152.9}{727.0} \right) \times 2146 \\ &= 1272 \text{ J/}^\circ\text{C, kg} \quad (\text{N.B. m.b.v. beginsamenstelling gas}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \bar{\eta} : \quad \text{P. 3-211} \quad \eta_{\text{H}_2\text{S}} &= 0.0145 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m.s} \\ \eta_{\text{N}_2} &= 0.0195 \cdot 10^{-3} \text{ " " " "} \\ \eta_{\text{H}_2\text{O}} &= 0.0113 \cdot 10^{-3} \text{ " " " "} \end{aligned}$$

P. 3-240 \Rightarrow geen T en P correctie nodig

$$\text{P. 3-249} : \quad \eta_m = \frac{\sum y_i \cdot \eta_i (M_i)^{1/2}}{\sum y_i \cdot (M_i)^{1/2}} = 1.63 \cdot 10^{-5} \text{ kg/m.s}$$

- \bar{k} (= thermische geleidbaarheid)

$$N_2 : T/T_c = 2,76 \quad P/P_c = 0,006$$

$$P. 3-244 \Rightarrow k_R = \frac{k}{k_c} = 0,0 \times 10^{-5}$$

$$k_c = 0,55 \text{ cal/s.cm.k} \quad \left. \vphantom{\frac{k}{k_c}} \right\} \Rightarrow$$

$$k = 2,06 \cdot 10^{-2} \text{ J/s.m.}^\circ\text{C}$$

H_2S : zie Ref. 37, bij $91,5^\circ\text{C}$

$$k = 1,07 \cdot 10^{-2} \text{ J/s.m.}^\circ\text{C}$$

($T/T_c = 0,93$ $P/P_c = 0,0225$. P. 3-244 \Rightarrow geen correctie)

H_2O : P. 3-215, tabel 3-205

$$\text{Neem } 2,66 \cdot 10^{-2} \text{ J/s.m.}^\circ\text{C}$$

($T/T_c = 0,465$ $P/P_c = 9,2 \cdot 10^{-3}$ P. 3-244 \Rightarrow geen corr.)

$$P. 3-244 \quad k_m = \frac{\sum y_i \cdot k_i (M_i)^{1/3}}{\sum y_i (M_i)^{1/3}} = 2,59 \cdot 10^{-2} \text{ J/s.m.}^\circ\text{C}$$

$$\text{Conclusie : } (\bar{c} \cdot \bar{\eta} / \bar{k})^{2/3} = 0,06$$

$$P_{\text{gas}} : P \cdot V = n \cdot R \cdot T \Rightarrow 2 \times 1,01 \cdot 10^5 \cdot 1 = n \times 0,31 \times 347,5$$

$$\Rightarrow \sim 70 \text{ mol/m}^3$$

$$\rho = \frac{40,2}{0,4} \times 70 \times 20 + \frac{15,7}{0,4} \times 70 \times 34 + \frac{24,5}{0,4} \times 70 \times 10$$

$$\cong 1,03 \text{ kg/m}^3$$

Diffusiecoëfficiënt water damp in lucht bij $74,5^\circ\text{C} \sim$
 $33,5 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$

$$\text{Conclusie } (\bar{\eta} / \rho \cdot k_d)^{2/3} \cong 0,41$$

\bar{c} bepaling	T_c (K)	T/T_c	P_c (atm)	P/P_c	c ($\text{J}/\text{K}\cdot\text{kg}$)	$c_{\text{gecorr.}}$
H_2S	373.4	0.96	0.9	$2.25 \cdot 10^{-2}$	1050	1073
H_2O	647.1	0.556	210.3	$9.2 \cdot 10^{-3}$	1960	2076
N_2	-	-	-	-	1020	1020

$$(T = 07^\circ\text{C}) \quad \bar{c} = 1255 \text{ J}/\text{kg}$$

$$h_s = j \cdot c_{\text{d}} \cdot G / (\bar{c} \eta / k)^{2/3} = 0.0039 \times 1255 \times 40.5 / 0.06$$

$$= 262 \text{ J}/\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$$

gewiddelde molmassa :

$$\bar{M} = \left(\frac{24.5}{0.4} \times 10 \right) + \left(\frac{15.7}{0.4} \times 34 \right) + \left(\frac{40.2}{0.4} \times 20 \right) \approx 26.1$$

$$k = \frac{j \cdot G}{\bar{M} \cdot P_{\text{gf}} \cdot (\eta / \rho \cdot k_d)^{2/3}} = \frac{0.0039 \times 40.5}{26.1 \times P_{\text{gf}} \times 0.41} = \frac{1.31 \cdot 10^{-2}}{P_{\text{gf}}}$$

Er moet nu gelden :

$$h_s (t_g - t_c) + k \cdot M_v \cdot \lambda (P_v - P_c) = h_0 \cdot (t_c - t_w) = U \cdot \Delta T$$

$$M_v \cdot \lambda = \text{molar latent heat (REF. 7, E-22)} \quad 07^\circ\text{C} = 2.29 \cdot 10^6 \text{ J}/\text{kg}$$

$$\text{Invullen: } 262 (07 - t_c) + \frac{1.31 \cdot 10^{-2}}{P_{\text{gf}}} \times 2.29 \cdot 10^6 (0.610 - P_c) = 1123 (t_c - 33.1)$$

Door t_c te kiezen ligt P_c en P_{gf} vast, kies t_c zodanig dat de vergelijking klopt.

$$\text{kies } t_c = 70^\circ\text{C} \Rightarrow P_c = 0.300 \text{ atm. (P. 3-45)}$$

$$P_{\text{gf}} = \frac{P_g - P_g'}{\ln \frac{P_g}{P_g'}} \quad \left. \begin{array}{l} P_g = \text{druk inert gas} = 1.390 \text{ atm} \\ P_g' = 2 - P_c = 1.429 \end{array} \right\} \Rightarrow$$

$$P_{\text{gf}} = 1.41$$

$$\text{Dit levert } 1.35 \cdot 10^3 = 5.03 \cdot 10^4 \Rightarrow T_c = 70^\circ\text{C} \text{ voldoet niet}$$

Na diverse pogingen, probeer $t_c = 50^\circ\text{C}$
 $t_c = 50^\circ\text{C} \Rightarrow p_c = 0,122 \text{ atm}$

$$P_{gf} = \frac{1,390 - 1,070}{\ln \frac{1,390}{1,070}} = 1,63$$

levert $1,06 \cdot 10^4 = 1,09 \cdot 10^4 \text{ J/m}^2 \cdot \text{s} \Rightarrow \text{voldoet.}$

Neem gemiddeld $1,00 \cdot 10^4 = U \cdot \Delta t = U \cdot (07 - 33,1) \Rightarrow U = 340,0 \text{ J/m}^2 \cdot \text{s} \cdot ^\circ\text{C}$

- Berekening punt (2)

6°C lager $\Rightarrow T_g = 07 - 6 = 01^\circ\text{C}$

P.3-45 $\Rightarrow P_v = 0,406 \text{ atm} \Rightarrow P_g = 1,514 \text{ atm}$

overgebleven stoomhoeveelheid:

$$\frac{0,406}{1,514} \times 19370 = 6217,0 \text{ mol}$$

nieuwe gasnelheid:

$$(6217,0 \times 10 \cdot 10^{-3} + 5430 \times 34 \cdot 10^{-3} + 13940 \times 20 \cdot 10^{-3}) / 150 = 4,50 \text{ kg/s}$$

$$\Rightarrow G = \frac{4,50}{0,1} = 45,0 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$$

Verandering in warmteinhoud:

- condensatiewarmte: stoom gecondenseerd $\frac{0493 - 6217,0}{150}$
 $= 15,2 \text{ mol/s}$

$$\text{Ref 7, E-21} \Rightarrow 904,7 \text{ BTU/LB} \left. \vphantom{\text{Ref 7, E-21}} \right\} \Rightarrow 6,27 \cdot 10^5 \text{ J/s}$$

warmte om condens af te koelen:

(soortelijke warmte bij $60,5^\circ\text{C}$, P.3-126 = $1,00117 \text{ cal/gr} \cdot ^\circ\text{C}$)

$$1,00117 \times 4,1060 (07 - 50) \times 10 \times 15,2 =$$

$$0,42 \cdot 10^5 \text{ J/s}$$

warmte om gas af te koelen

gebruik \bar{c} berekend bij $07^\circ\text{C} = 1255 \text{ J/}^\circ\text{C} \cdot \text{kg}$

$$1255 \cdot 10^{-3} \times 26,1 \times (105,75 - 15,2) \times (07 - 01) =$$

$$0,34 \cdot 10^5 \text{ J/s}$$

Totaal afgevoerd $7.03 \cdot 10^5 \text{ g/s}$

nieuwe watertemperatuur

$$7.03 \cdot 10^5 = 33 \times 10^3 \cdot (4.1060) \times \Delta T = \frac{\text{kg}_{\text{H}_2\text{O}}}{\text{s}} \times \frac{\text{J}}{\text{gr} \cdot ^\circ \text{C}} \cdot ^\circ \text{C}$$

$$\Rightarrow \Delta T = 5,1 \text{ } ^\circ\text{C} \Rightarrow T_{\text{water}} = 33,1 - 5,1 = 28 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Bepaling gasfilmcoëfficiënt

$$P. 3-211 \quad \eta_{\text{H}_2\text{O}} = 11,5 \cdot 10^{-6} \quad \text{kg/m.s}$$

$$T = 01 \text{ } ^\circ\text{C} \quad \eta_{\text{H}_2\text{S}} = 15,0 \cdot 10^{-6} \quad \text{" "}$$

$$\eta_{\text{N}_2} = 20,2 \cdot 10^{-6} \quad \text{" "}$$

nieuwe gasamenstelling

	mol	y (molfractie)	kg
H ₂ O	6213	0,54	390,3
H ₂ S	5430	0,22	104,6
N ₂	13940	0,21	111,0
	25503	1,0	606,7

$$\bar{\eta} = 17 \cdot 10^{-6} \text{ kg/m.s.}$$

$$- Re = \frac{25 \cdot 10^{-3} \times 45,0}{17 \cdot 10^{-6}} = 6,7 \cdot 10^4$$

$$j \approx 0,0030$$

$$\bar{M} = (0,54 \times 20) + (0,22 \times 34) + (0,24 \times 10) = 26,9$$

\bar{c} bepaling	T_c (K)	T/T_c	P_c (atm)	P/P_c	c (J/K.kg)	c gecorr.
H ₂ O	373,4	0,95	0,09	$2,25 \cdot 10^{-2}$	1040	1063
H ₂ O	647,1	0,55	210,3	$9,2 \cdot 10^{-3}$	1960	2076
N ₂	-	-	-	-	1020	-

$$(T = 01 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad \bar{c} = 1203 \text{ J/}^\circ\text{C.kg}$$

$$h_s = j \cdot \bar{c}_{p1} \cdot G / (\bar{c} \cdot \bar{\eta} / \bar{k})^{2/3} = 0,0030 \times 1203 \times 45,0 / 0,06$$

$$= 243 \text{ J/s.m}^2 \cdot ^\circ\text{C}$$

$$k = \frac{j \cdot G}{\bar{M} \cdot P_{gf} \cdot (\bar{\eta} / \rho \cdot k_d)^{2/3}}$$

$$= \frac{0,0030 \times 45,0}{26,9 \cdot P_{gf} \cdot 0,41} = \frac{1,50 \cdot 10^{-2}}{P_{gf}}$$

$$h_s (t_g - t_c) + k \cdot M_v \cdot \lambda (p_v - p_c) = h_o (t_c - t_w) = U \cdot \Delta t$$

REF 7, E-22 $\Rightarrow M_v \cdot \lambda = 2,31 \cdot 10^6 \text{ J/kg}$

$$T = 01^\circ\text{C}$$

$$p_v = \frac{6213}{25503} = 0,406$$

$$\text{Invullen: } 243 (01 - t_c) + \frac{1,50 \cdot 10^{-2}}{P_{gf}} \times 2,31 \cdot 10^6 (0,406 - p_c) = 1123 (t_c - 20)$$

Na trial and error , probeer $t_c = 43^\circ\text{C}$

$$\Rightarrow p_c = 0,0053$$

$$P_{gf} = 1,71$$

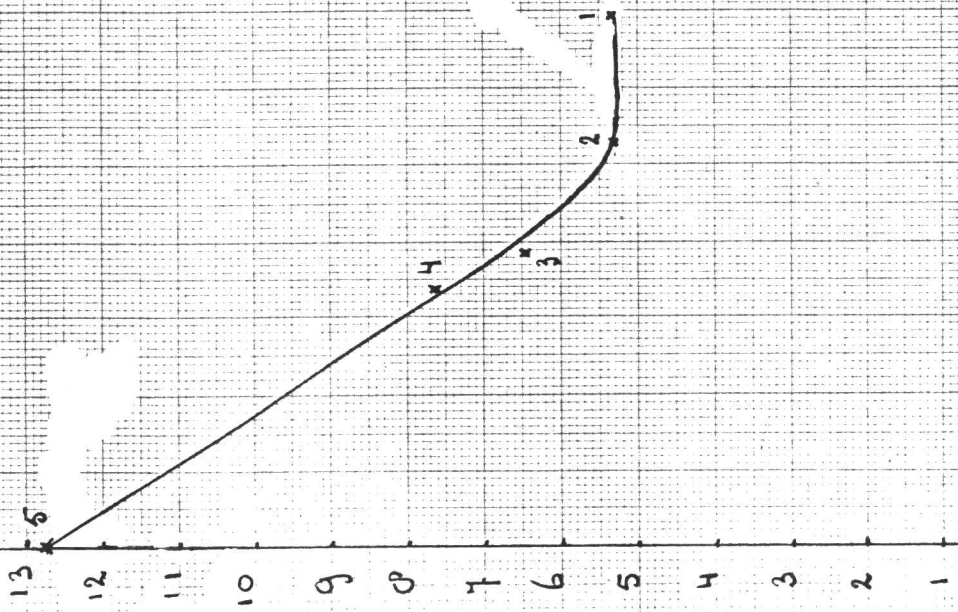
$$\text{levert } 1,77 \cdot 10^4 = 1,60 \cdot 10^4 \Rightarrow \text{voldoet.}$$

De voorgaande procedure kan herhaald worden tot het einde van de reactor, de berekende resultaten staan in de hierna volgende tabel.

Het benodigde oppervlak wordt verkregen door de grafische integratie van q en $1/(U \cdot \Delta t) = \frac{J}{s} \cdot \frac{m^2 \cdot s}{J} = m^2$ zie grafiek.

PUNT	1	2	3	4	5
$t_g, ^\circ\text{C}$	07	01	75	69	62
$t_w, ^\circ\text{C}$	33.1	20.0	24.2	21.4	20
$\Delta t, ^\circ\text{C}$	53.9	53.0	50.0	47.6	42.0
$t_c, ^\circ\text{C}$	50	43	30	33	26
$P_g, \text{atm.}$	1.390	1.514	1.620	1.706	1.705
$Q, \text{J/s}$	$6.92 \cdot 10^5$	$5.20 \cdot 10^5$	$3.05 \cdot 10^5$	$3.33 \cdot 10^5$	0
$m, \text{kg/s}$	4.05	4.50	4.30	4.23	4.11
Re	$6.40 \cdot 10^4$	$6.7 \cdot 10^4$	$6.44 \cdot 10^4$	$6.22 \cdot 10^4$	$6.04 \cdot 10^4$
$P_g, \text{atm.}$	1.63	1.71	1.77	1.03	1.07
K	$0.04 \cdot 10^{-3}$	$9.24 \cdot 10^{-3}$	$0.76 \cdot 10^{-3}$	$0.31 \cdot 10^{-3}$	$7.75 \cdot 10^{-3}$
$h_s, \text{J/s.m}^2$	262	243	240	236	217
$U, \text{J/s.m}^2$	340.0	326.4	303.1	275.2	106.4
$U \cdot \Delta t, \text{J/s.m}^2$	$1.000 \cdot 10^4$	$1.000 \cdot 10^4$	$1.54 \cdot 10^4$	$1.31 \cdot 10^4$	$0.703 \cdot 10^4$
$\frac{1}{U \cdot \Delta t}, \frac{\text{s.m}^2}{\text{J}}$	$5.32 \cdot 10^{-5}$	$5.32 \cdot 10^{-5}$	$6.49 \cdot 10^{-5}$	$7.63 \cdot 10^{-5}$	$12.77 \cdot 10^{-5}$

$1/(U \cdot \Delta t) \times 10^{-5} \text{ (m}^2 \cdot \text{s} / \text{J})$



Mit grafiken folgt:
 $Q \approx \frac{1}{u \cdot \Delta t} \approx 55,0 \text{ m}^2$

$q \times 10^5 \text{ (J/s)}$

- Lengte condensor :

$$\text{benodigde oppervlakte} = 55,0 \text{ m}^2$$

$$\Rightarrow \text{lengte} \times 61 \times \pi \times 25 \cdot 10^{-3} = 55,0 \quad \Rightarrow$$

$$\text{lengte} \approx 11,6 \text{ m.}$$

\Rightarrow Neem 2 units van elk 6 meter
(diameter shell $\sim 0,7 \text{ m}$)

- Drukval over condensor, buitenkant pijpen.

$$\Delta P_u = \frac{1}{2} \cdot \left[\frac{f \cdot G_s \cdot D_i \cdot (N+1)}{(\eta/\eta_w) \cdot 2 \cdot \rho \cdot D_e} \right] \quad (\text{N/m}^2) \quad \text{Ref 2, pag 36}$$

$$\left. \begin{array}{l} d_s = \text{minimale afstand tussen buizen} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ m} \\ d_p = \text{uitwendige buisdiameter} \end{array} \right\} \Rightarrow \frac{d_s}{d_p} \approx 0,20$$

$$\text{Neem } Re = 6 \cdot 10^4 \Rightarrow f \approx 0,02$$

$$G_s = 40,5 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s} \quad (\text{maximaal})$$

$$D_i = 0,67 \text{ m}$$

Op een lengte van 6 m en $D_i/B \sim 1$ } g tussenruimten
 $\Rightarrow \sigma$ keerschotten
 $\Rightarrow N = \sigma$

$$\rho = 1,03 \text{ kg/m}^3$$

$$\eta/\eta_w \quad T_{\text{gas}} \approx 87^\circ\text{C}, T_w \approx 40^\circ\text{C} \Rightarrow \eta/\eta_w \approx 1,1$$

$$D_e = \frac{4 \cdot \left(\frac{0,06}{2} \times (32 \cdot 10^{-3})^2 - \frac{1}{2} \cdot \pi \cdot (25 \cdot 10^{-3})^2 \right)}{\frac{1}{2} \cdot \pi \cdot 25 \cdot 10^{-3}} = 3,0 \cdot 10^{-2}$$

Invullen levert $\Delta P \approx 920 \text{ N/m}^2 \approx 0,009 \text{ atm}$.

\Rightarrow 2 units $\sim 0,020 \text{ atm} \Rightarrow$ ruim onder toelaatbare
drukval.

- Drukval over condensor, binnenkant pijpen.

$$\overline{T}_{\text{water}} = \frac{20 + 33,1}{2} \approx 26,5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$\overline{T}_{\text{wand}} = 50 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$P.3-211 \Rightarrow \eta/\eta_w \approx 0,92$$

$$P.3-71 \Rightarrow \rho_{\text{H}_2\text{O},27} = 0,99655 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$$

$$P.3-211 \Rightarrow \eta_{26,5} \approx 9,7 \cdot 10^{-6} \text{ kg/m}\cdot\text{s}$$

$$Re = \frac{c \cdot d_i}{\eta/\rho} = \frac{1,75 \times 20 \cdot 10^{-3}}{9,7 \cdot 10^{-6} / 0,99655 \cdot 10^3} = 3,59 \cdot 10^6$$

$$\text{REF 2, A16} \Rightarrow f \approx 144 \times 10^{-5}$$

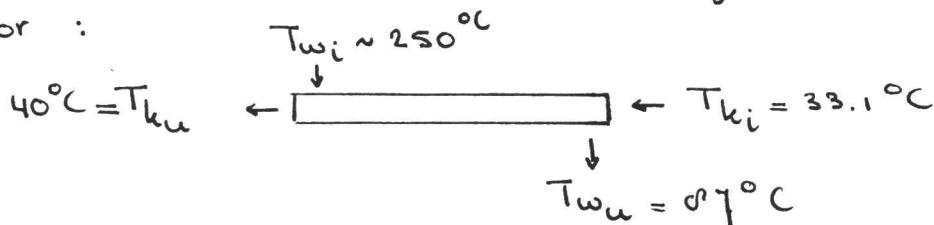
$$\Delta P = \frac{f \cdot G_s^2 \cdot L \cdot \eta}{2 \cdot \rho \cdot d_i \cdot (\eta/\eta_w)} \quad \text{REF 2, p20}$$

$$G_s = c \cdot \rho \quad (\text{kg/m}^2 \cdot \text{s})$$

$$\Delta P = \frac{144 \times 10^{-5} \times (1,75 \times 0,99655 \cdot 10^3)^2 \times 12 \times 1}{2 \times 0,99655 \cdot 10^3 \times 20 \cdot 10^{-3} \times 0,92} \approx 1,15 \cdot 10^4 \text{ N/m}^2 \approx 0,12 \text{ atm}$$

Bijlage B : Schatting van het koeloppervlak
vòòr de feitelijke condensor

In deel A van deze bijlage wordt berekend dat de afkoeling van het gas na expansie tot $T = 07^{\circ}\text{C}$ (condensatietemperatuur) weergegeven kan worden door :



Af te voeren warmte is $\sim 949.5 \cdot 10^3 \text{ J/sec}$.

$$\left. \begin{array}{l} \Delta T_{\max} = 250 - 40 = 210 \\ \Delta T_{\min} = 07 - 33.1 = 53.9 \end{array} \right\} \Rightarrow \overline{\Delta T}_{\text{Ln}} = \frac{210 - 53.9}{\ln \frac{210}{53.9}} \approx 114.0^{\circ}\text{C}$$

$$R = \frac{T_{wi} - T_{wu}}{T_{ku} - T_{ki}} = \frac{250 - 07}{40 - 33.1} \approx 23.6$$

$$P = \frac{T_{ku} - T_{ki}}{T_{wi} - T_{ki}} = \frac{40 - 33.1}{250 - 33.1} \approx 0.032$$

$$\text{REF 2. bijlage A1} \Rightarrow F \sim 1$$

$$\text{" " " " Ag} \Rightarrow \text{kies } U_{\text{overall}} 25 \text{ BTU/ft}^2 \cdot ^{\circ}\text{F} \cdot \text{hr.}$$

$$\Rightarrow U \approx 360 \text{ W/m}^2 \cdot ^{\circ}\text{C}$$

$$\text{Benodigde oppervlak} = \frac{949.5 \cdot 10^3}{360 \times 114.0} \approx 23 \text{ m}^2$$

Bijlage 15 : Berekening Stripper.

De berekening van de Stripper is uitgevoerd zoals beschreven in Ref. 3.

Uitgangspunten :

- lucht : $\phi_{v,g} = 25 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$
 $p = 1.5 \text{ atm}$
 $t = 60^\circ\text{C}$
 $\eta = 10.0 \times 10^{-6} \text{ Ns/m}^2$
 $D_g = 1.2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$
 $\rho_g = 1.6 \text{ kg/m}^3 = 54 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$
- water : $\phi_{v,L} = 0.74 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{s}$
 $p = 1.5 \text{ atm}$
 $t = 60^\circ\text{C}$
 $\eta = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ Ns/m}^2$
 $D_L = 1.0 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
 $x = 4.93 \cdot 10^{-4}$ (= molfractie H_2S in water)

Evenwichtsconstante voor $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2\text{O} =$

$$K = 507 = \frac{\text{molfractie } \text{H}_2\text{S} \text{ in lucht}}{\text{molfractie } \text{H}_2\text{S} \text{ in water}}$$

$$\approx \frac{\text{kmol } \text{H}_2\text{S}}{\text{kmol lucht}} \cdot \frac{\text{kmol } \text{H}_2\text{O}}{\text{kmol } \text{H}_2\text{S}}$$

Voor lucht geldt : $54 \cdot 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$

Voor water geldt : $10 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kmol}$

$$\Rightarrow \text{de verdelingscoëfficiënt} \quad m = 507 \times 54 \cdot 10^{-3} \times 10 \cdot 10^{-3}$$

$$= 0,49 \frac{\text{kmol H}_2\text{S}}{\text{m}^3 \text{Lucht}} \cdot \frac{\text{m}^3 \text{H}_2\text{O}}{\text{kmol H}_2\text{S}}$$

Berekening

Kies 50 mm Pall Ringen

$$1) \quad \phi = \frac{u_L}{u_g} \cdot \left(\frac{\rho_L}{\rho_g}\right)^{1/2} = \frac{L}{G} \cdot \left(\frac{\rho_L}{\rho_g}\right)^{1/2} = \frac{0,74 \cdot 10^{-3}}{25 \cdot 10^{-3}} \cdot \left(\frac{1 \cdot 10^3}{1,6}\right)^{1/2} = 0,74$$

$$2) \quad F_p = 110 \text{ m}^{-1}$$

$$3) \quad \lambda \cdot \left(\frac{F_p}{G}\right) \cdot \left(\frac{\eta_L}{\eta_g}\right)^{0,05} = 0,20 \Rightarrow \lambda_{\max} = \frac{0,20}{\left(\frac{110}{9,8}\right) \cdot \left(\frac{1 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-6}}\right)^{0,05}}$$

$$= 1,46 \times 10^{-2} \text{ m/s}$$

$$4) \quad \lambda_{70\%} = 0,7 \times \lambda_{\max} = 1,02 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$$

$$5) \quad \lambda_{70\%} = u_g \cdot \left(\frac{\rho_g}{\rho_L}\right)^{1/2} \Rightarrow u_g = \frac{\lambda_{70\%}}{(\rho_g/\rho_L)^{1/2}}$$

$$= \frac{1,02 \cdot 10^{-2}}{(1,6/10^3)^{1/2}} = 0,26 \text{ m/s}$$

$$6) \quad \phi = \frac{u_L}{u_g} \cdot \left(\frac{\rho_L}{\rho_g}\right)^{1/2} \Rightarrow u_L = \frac{\phi \cdot u_g}{(\rho_L/\rho_g)^{1/2}}$$

$$= \frac{0,74 \cdot 0,26}{(10^3/1,6)^{1/2}} = 7,7 \cdot 10^{-3} \text{ m/s}$$

$$7) A = \frac{\phi_g \text{ (m}^3/\text{s)}}{u_g \text{ (m/s)}} = \frac{25 \cdot 10^{-3}}{0.26} = 9.6 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$$

\Rightarrow diameter kolom = 0.35 m.

$$8) Re = \frac{\rho_g \cdot u_g \cdot d_r}{\eta_g} = \frac{1.6 \times 0.26 \times 50 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-6}} = 1.2 \cdot 10^3$$

$$9) Sc = \frac{\eta_g}{\rho_g \cdot D_g} = \frac{10 \cdot 10^{-6}}{1.6 \times 1.2 \cdot 10^{-5}} = 0.94$$

$$10) S = m \cdot \frac{u_g}{u_L} = 0.4g \times \frac{0.26}{7.7 \cdot 10^{-3}} = 16.5$$

$$11) HTU_g^* = 0.44 \cdot 10^{-3} \times \frac{Re^{0.4} \cdot Sc^{2/3}}{u_L^{0.56}} =$$

$$= 0.44 \cdot 10^{-3} \times \frac{(1.2 \cdot 10^3)^{0.4} \cdot (0.94)^{2/3}}{(7.7 \cdot 10^{-3})^{0.56}} = 0.11 \text{ m}$$

$$12) HTU_L^* = 0.29 \cdot 10^{-3} \times \frac{u_L^{0.27} \cdot d_r^{1/3}}{D_L^{1/2} \cdot g^{1/6}}$$

$$= 0.29 \cdot 10^{-3} \times \frac{(7.7 \cdot 10^{-3})^{0.27} \cdot (50 \cdot 10^{-3})^{1/3}}{(1.0 \cdot 10^{-9})^{1/2} \cdot (9.8)^{1/6}} = 0.62 \text{ m}$$

$$13) HTU_{og}^* = HTU_g^* + S \cdot HTU_L^*$$

$$= 0.11 + 16.5 \times 0.62 = 10.34 \text{ m}$$

$$14) HTU_{og} = \text{correctie} \times HTU_{og}^* = 0.04 \times 10.34 = 0.7 \text{ m}$$

($\lambda / \lambda_{\max} = 0.7 \Rightarrow$ correctie is 0.04)

$$15) \text{ HETP} = \frac{2.3 \times \log S}{S-1} \times \text{HTU}_{og} = 1.57 \text{ m}$$

16) Voor 97% strippen \Rightarrow 1.5 theoretische schotel nodig.

Extra ruimte onder en boven 0.5 m

$$\text{kolomlengte} : 1.5 \times 1.57 + 2 \times 0.5 = 3.5 \text{ m}$$

$$17) Z = \frac{0.00^2}{n \cdot d_p} = \frac{0.00^2}{0.3 \times 50 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow 6 \text{ verdeelpunten.}$$

Drukverlies :

$$\begin{aligned} \frac{\Delta P_{dr}}{H} &= 0.4 \cdot F_p \cdot F^2 = 0.4 \cdot F_p \cdot (u_g \cdot \sqrt{\rho_g})^2 \\ &= 0.4 \times 110 \times (0.26 \times \sqrt{1.6})^2 = 4.0 \quad (\text{droge drukval}) \end{aligned}$$

$$h_L = 1.22 \cdot \left[\frac{u_L^2}{d_r \cdot g} \right]^{1/3} = 1.22 \cdot \left(\frac{(7.7 \cdot 10^{-3})^2}{50 \cdot 10^{-3} \cdot 9.81} \right)^{1/3} = 6.0 \cdot 10^{-2}$$

$$\begin{aligned} \frac{\Delta P_{nat}}{\Delta P_{droog}} &= (1 - 2.6 \times h_L)^{-3} = (1 - 2.6 \times 6.0 \cdot 10^{-2})^{-3} \\ &= 1.7 \end{aligned}$$

$$\frac{\Delta P_{nat}}{H} = \frac{\Delta P_{nat}}{\Delta P_{droog}} \times \frac{\Delta P_{droog}}{H} = 1.7 \times 4.0 = 0.16$$

$$\begin{aligned} \text{Totale } \Delta P &= \frac{\Delta P_{nat}}{H} \times \text{kolomlengte } H = 0.16 \times (1.5 \times 1.57) \\ &= 19.2 \text{ N/m}^2 \end{aligned}$$

conclusie : drukval verwaarloosbaar.

Bijlage 16. Controle van de H₂S massabalans.

In deze bijlage wordt gecontroleerd of het doorrekenen van de acceptatie-regeneratie met het computerprogramma een sluitende massabalans geeft. De berekeningen zijn gebaseerd op de computer-uitvoer in bijlage 6.

16a) Acceptatie tot doorbraak en volledige regeneratie.

- 1) Aangevoerde hoeveelheid H₂S met acceptatie. Berekend met de gekozen gasflow, de gegeven H₂S concentratie en de berekende doorbraaktijd.

$$\begin{array}{rcccccc} \text{doorbraaktijd (s)} & \cdot & \text{gasflow (l/s)} & \cdot & c_{\text{H}_2\text{S},\text{o}} \text{ (mol/l)} & = & \\ 163.6 & & 6160 & & 0.00588 & = & 5926 \text{ mol H}_2\text{S} \end{array}$$

- 2) Hoeveelheid H₂S in de reactor na het stoppen van acceptatie. Dit met de berekende concentraties in het bed.

$$\begin{array}{rcccccc} \text{vaste fase: } \gamma \text{ (-)} & \cdot & Q \text{ (mol/l.bed)} & \cdot & V_{\text{bed}} \text{ (l)} & = & \\ 0.451 & \cdot & 0.17 & \cdot & 75000 & = & 5750 \text{ mol H}_2\text{S} \end{array}$$

$$\begin{array}{rcccccc} \text{gasfase} & : & \xi \text{ (-)} & \cdot & c_{\text{H}_2\text{S},\text{o}} \text{ (mol/l)} & \cdot & V_{\text{bed}} \text{ (l)} & = & \\ 0.4 & & 0.00588 & & 75000 & & & = & 176 \text{ mol H}_2\text{S} \end{array}$$

5926 mol H₂S

- 3) Geregenereerde hoeveelheid H₂S. Dit aan de hand van figuur VI.3.

$$\text{Berekend uit figuur VI.3} \quad = 5699 \text{ mol H}_2\text{S}$$

$$\text{In gasfase na beindigen van acceptatie.} \quad = 176 \text{ mol H}_2\text{S}$$

(niet in regeneratieberekening meegenomen)

5875 mol H₂S

De waarden berekend in 1, 2 en 3 moeten aan elkaar gelijk zijn. Alleen de derde waarde wijkt 0.9% af. Dit kan veroorzaakt zijn door een afleesfout omdat het oppervlak onder figuur VI.3 berekend moest worden.

De massabalans klopt.

16b) Gekozen procesvoering: 150 s acceptatie, 80 s regeneratie.

In dit deel wordt de H_2S -massabalans gecontroleerd voor de gekozen procesvoering. De totale H_2S capaciteit van de vaste fase (5750 mol) wordt benut, dat wil zeggen dat hij gelijk moet zijn aan de som van:

- 1) Het aantal molen niet geregenereerd H_2S uit de vorige cyclus.
- 2) Het aantal molen geaccepteerd H_2S in de juist gestopte acceptatie.
- 3) Het aantal molen bovenstrooms in de gasfase als de acceptatie gestopt wordt. Dit wordt tijdens de N_2 spoeling geaccepteerd.

In het onderstaande wordt voorgerekend dat als er 80 s geregenereerd wordt, er 150 s geaccepteerd kan worden. Dan wordt er aan de bovenstaande voorwaarden voldaan.

1) Niet geregenereerd H_2S .

Deze hoeveelheid wordt berekend met figuur VI.3. Als 80 s geregenereerd wordt blijft een hoeveelheid H_2S in de reaktor achter die weergegeven wordt door het oppervlak onder de figuur (met t groter dan 80 s)

in de gasfase in het bed	58.2	mol	H_2S
in de vaste fase in het bed	99.8	,,	
in de gasfase boven het bed	159.3	,,	
	317.3	mol	H_2S

- Tijdstip waarop de acceptatie gestopt moet worden.

De acceptatie wordt op een zodanig tijdstip gestopt dat dat al het H_2S dat zich nog bovenstrooms in de gasfase bevindt (bovenstrooms van het H_2S front in de reaktor) nog opgenomen kan worden tijdens de N_2 spoeling.

De totale hoeveelheid H_2S die geaccepteerd kan worden is de totale vaste fase capaciteit minus de hoeveelheid die niet geregenereerd werd:

toegevoerd = totale vaste fase capaciteit - niet geregenereerd

$$\begin{aligned} \text{acc. tijd (s)} \cdot \phi_v \text{ syngas (1/s)} \cdot c_{H_2S,0} \text{ (mol/l)} &= 5750 \text{ mol} - 317 \text{ mol} \\ \text{tijd} \cdot 6160 \cdot 0.00588 &= 5434 \text{ mol } H_2S \end{aligned}$$

Hieruit volgt dat 150 s geaccepteerd kan worden.

2+3) Het aantal molen geaccepteerd H_2S en het aantal molen H_2S dat zich in de gasfase bevindt als de acceptatie gestopt wordt.

Het probleem is eigenlijk het bepalen van de plaats z (dimensieloze reactorlengte) waar het H_2S front zich na 150 s acceptatie bevindt.

$$z = \frac{\text{mol } H_2S \text{ in het bed} \left[\begin{array}{l} \text{totale } H_2S \text{ toevoer aan de reactor} \\ - \text{hoeveelheid } H_2S \text{ in loze ruimte boven het bed} \\ + \text{niet geregenereerd } H_2S \text{ in de vorige cyclus} \end{array} \right]}{\text{totale } H_2S \text{ capaciteit van het bed.}}$$

$$= \frac{5434 - 29 + 317}{5750} = 0.97$$

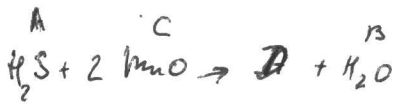
Als de acceptatie gestopt wordt bevindt zich dus aan H_2S in het bed:

$$\text{in de vaste fase: } z (-) \cdot y (-) \cdot Q (\text{mol/l.bed}) \cdot V_{\text{bed}} (l) = \\ 0.97 \cdot 0.451 \cdot 0.17 \cdot 75000 = 5551$$

$$\text{in de gasfase : } z (-) \cdot x (-) \cdot c_{H_2S,o} \cdot V_{\text{bed}} + \xi \\ + c_{H_2S,o} \cdot V_{\text{ruimte boven bed}} = \\ 0.97 \cdot 1.0 \cdot 0.00588 \cdot 75000 + 0.00588 \cdot 4931 = 199$$

5750 mol H_2S

De hoeveelheid H_2S die zich in de reaktor bevindt is precies gelijk aan de totale vaste fase capaciteit.



$$A = A_0 - q$$

$$B = B_0 + q$$

$$D = q$$

$$C = 2QV - 2q$$

$$C_A = C_{A_0} - \frac{2}{\varphi}$$

$$C_B = C_{B_0} + \frac{2}{\varphi} = C_{B_0} + C_{A_0} - C_A$$

$Q = \text{acc/ind}$

~~$$C_{A_0} - 2q = 2QV$$~~

~~$$\frac{2q}{\varphi} = \frac{2QV}{\varphi} = 2QV$$~~

$$\text{long } \frac{1}{3} - 8 = \frac{QV}{2}$$

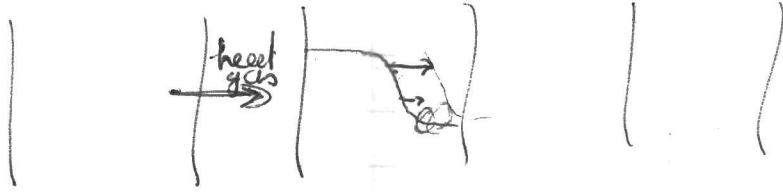
$$K = \frac{C_B}{C_A} = \frac{C_{B_0} + C_{A_0} - C_A}{C_A} = \frac{C_{B_0} + C_{A_0}}{C_{A_0} - \frac{2}{\varphi}} - 1$$

$$K = K_1 \left\{ \frac{p(1-\theta)}{K} - \frac{\theta}{K} \right\}$$

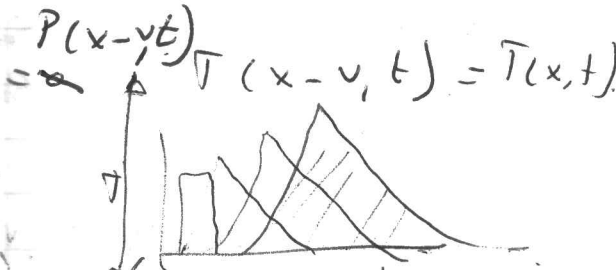
$$\frac{p}{1+Kp} - \frac{p}{K}$$

$$Q = K_1 \left\{ \frac{\theta}{K} (1-\theta) - \frac{\theta}{K} \right\}$$

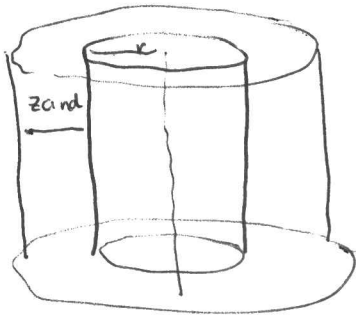
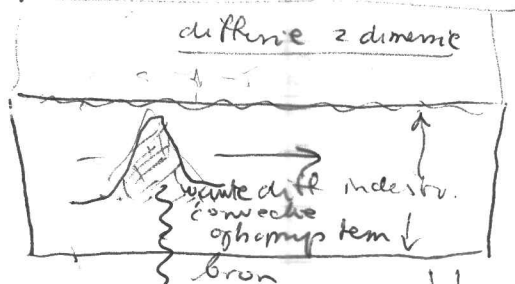
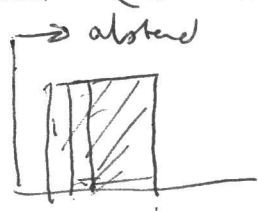
$$b^2 = b + 2p - 4pb - 4r^2$$



$v c_p \frac{\partial T}{\partial x}$
 convectie gas.
 $\frac{\partial T}{\partial t}$
 acc. koel.



$$\left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_T = \frac{v c_p}{\rho m c_m} = v_1$$



$v=0$!!

1	convectie	Zand
2	wante diffuse stromings richting.	
3	ophoping	
4	bron	

$$r_1 = k_1 p_s (1 - \theta)^2$$

$$r_2 = k_2 p_w \theta$$

$$K_e = \frac{p_w \frac{q}{g}}{p_s (1 - \frac{q}{g})^2} = \frac{ay}{(1-y)^2}$$

$$\frac{C_{O_2}}{C_A} + \frac{C_{CO_2}}{C_A} - 1 = C_{O_2} / C_A$$



$$K = \frac{CO_2}{CO_2}$$

$$K_1 = k_1 CO_2 - k_{-1} CO^2$$

$$\text{Fys. evenw. } r = k_1 \theta_s - k_{-1} \theta_w = k_1 \left(\theta_s - \frac{\theta_w}{K_1} \right) = k_1 \frac{K_1 p_s - \frac{k_{p_w}}{k_{r_1}}}{1 + K_1 p_s + K_{w_1} p_w}$$

$$b = \frac{ya}{(1-y)^2}$$

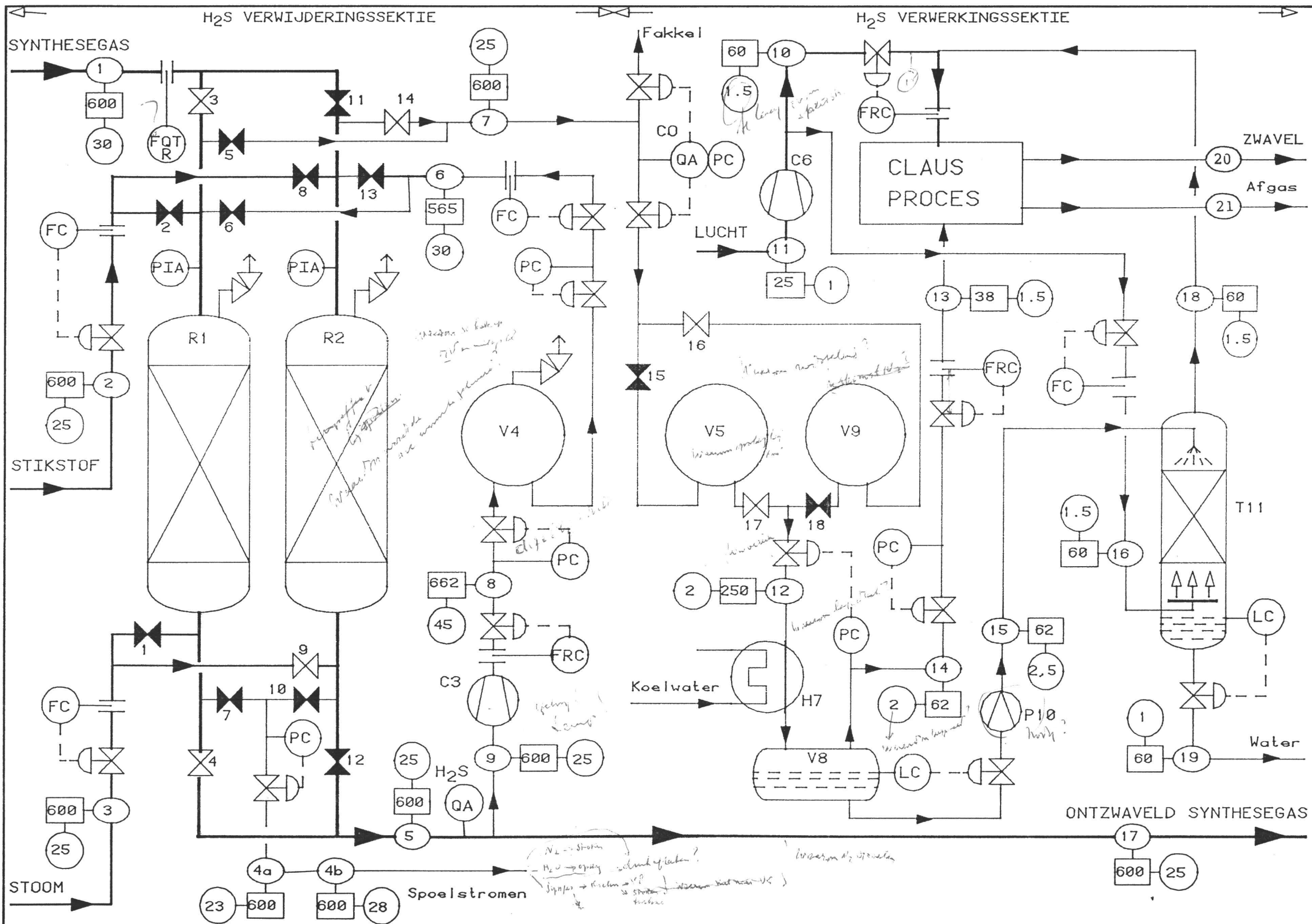
Steady drug/steary : MeOH

3sec

CO₂

single dropping - smooth

product in center $c - c'' = c'' - c'''$ $R = \text{proton/steary}$



- R1 REACTOR, H₂S ADSORPTIE
- R2 REACTOR, H₂S ADSORPTIE
- C3 COMPRESSOR
- V4 BUFFERVAT, SCHOON SYNTHESEGAS
- V5 BUFFERVAT, REGENERATIE STROOM
- C6 COMPRESSOR
- H7 KOELER/CONDENSOR, CONDENSAT: WATER
- V8 SCHEIDINGSVAT
- V9 BUFFERVAT, REGENERATIE STROOM
- P10 POMP
- T11 GEPAKTE KOLOM, H₂S UIT WATER

ZWAVELWATERSTOF VERWIJDERING UIT SYNTHESEGAS BIJ HOGE TEMPERATUUR.

○ Stroomnummer □ Temperatuur in °C ○ Absolute druk in atm. R. Zoet

Fabrieksvoorontwerp No. 2579

Alle hoge temperatuur leidingen geïsoleerd

P.D. Buijsingh

December 1983.

