

2157

Laboratorium voor Chemische Technologie

Verslag behorende
bij het processchema
van

.....F.A. Busato.....

onderwerp:

.....Acetyleen en etheen bereiding.....

.....volgens Wulff.....

adres: Schrobbelaarstraat 12^a
Delft

datum: juni 1966

2157

Inhoud

	p.
I. Inleiding	1
II. Plaats van de fabriek	2
III. Samenstelling van het aardgas	3
IV. Ontwikkeling van het Wulff proces	4
V. Voordelen thermische kraking boven electrische	6
VI. Thermodynamica van het Wulff proces	8
VII. Reactiekinetica	10
VIII. Berekening apparatuur	14
a. Inleiding	14
b. Massabalans	16
c. Rendement	16
d. Samenstelling afgewerkte gassen	17
e. Voorverwarming van het aardgas	17
IX a. Ovenberekening	17
b. Berekening ruimte voor kraking	21
c. Totale afmetingen van de oven	21
X. Theoretische beschouwing over oven	22
XI. Temperatuur profiel in oven	24
XII. Andere methoden om gassen tot hoge temperatuur te verhitten	26
XIII. Litteratuur	27

I Inleiding

Het doel van dit fabrieksontwerp is de productie van acetyleen en etheen in de verhouding 1:1.

Het is de bedoeling om met chloor dit mengsel om te zetten in vinylchloride, het monomeer voor de bereiding van polyvinylchloride.

Etheen reageert met chloor als volgt:



Het gevormde HCl bindt zich aan het acetyleen volgens:



Men ziet dus dat door directe chlorering van een acetyleen - etheen mengsel met een mol. verhouding 1:1, twee molen vinylchloride gemaakt ^{kunnen} ~~kan~~ worden.

De bereiding van acetyleen heeft reeds een lange historie achter zich in tegenstelling tot die van het gemakkelijker te verkrijgen etheen. Reeds in 1892 werd acetyleen bereid door hydrolyse van calciumcarbide.

De bereiding van ~~van~~ acetyleen uit calciumcarbide heeft als eis dat er goedkope energie voorhanden moet zijn voor de bereiding van het calciumcarbide in een elektrische oven. Voor elke ton carbide zijn 4250-4500 kWh nodig.

Vroeger werd acetyleen gebruikt als verlichting. Nu is de toepassing ervan in de oxyacetyleen vlam (ca 3300 °C) voor het lassen en snijden van metalen. Verder is het een zeer belangrijk industrieel organisch chemicalie geworden voor de bereiding van vinylchloride, vinylacetaat, vinylfluoride, chloropreen, azijnzuur, acrylonitril etc.

Etheen is te verkrijgen uit aardoliefracties, de lichte tops (C₅ - C₇), nafta en paraffineuze gasolie.

Overbodig

Bij de regeneratieve Wulff kalking is het ook mogelijk om vloeibare koolwaterstoffen te gebruiken voor de productie van acetyleen en etheen. De Lummus Co. heeft een mobiele ~~X~~ plant geconstrueerd en sommige resultaten van de kalking van lichte nafta tot etheen en propeen zijn gepubliceerd (litt.26). De laatste jaren is er een ontwikkeling gekomen in zeer hoge temperatuur processen, zoals het HTP proces van Hoechst. Hierbij worden uit lichte benzines met een kooktraject van 35 - 125 °C acetyleen en etheen gevormd. De reactietemperaturen hierbij zijn 1500 °C en hoger.

II Plaats van de fabriek

Voor de plaatsing van een fabriek moet gedacht worden aan de volgende factoren:

1. toevoer van grondstoffen
- ~~X~~ 2. toevoer en afvoer van energie *niet mogelijk.*
3. afvoer producten
4. lozing afvalproducten
5. veiligheid

Aangezien het uitgangsmateriaal, aardgas, op alle plaatsen aanwezig is door aanvoer in buisleidingen, is het in principe mogelijk om de fabriek overal te plaatsen.

De plaats van de fabriek voor het Wulff proces is niet afhankelijk van goedkope elektrische energie in tegenstelling tot het carbide proces.

Aangezien acetyleen door zijn explosieve karakter niet gemakkelijk over grote afstanden vervoerd kan worden, is het van belang de plant te beschouwen als een deel van een geïntegreerde installatie, die het acetyleen als grondstof gebruikt. In dit geval is het een polyvinylchloride fabriek.

Voor deze fabriek zijn bovengenoemde factoren weer geldig.
In Nederland kan het Botlek gebied in aanmerking komen,
omdat alle bovengenoemde punten voldoen en omdat er ook
de arbeidsmarkt groot is. Dit is niet nodig voor de acetyleen-
fabriek omdat deze een niet-arbeidsintensieve productie heeft.

Capaciteit.

III Samenstelling van het aardgas

✓ CH ₄	:	81,9	vol %
✓ C ₂ H ₆	:	2,7	"
✓ C ₃ H ₈	:	0,6	"
✓ CO ₂	:	0,8	"
✓ N ₂	:	14,0	"

IV

Ontwikkeling van het Wulff proces

Reeds in 1930 werden door Wulff ^{verhaald} ~~patenete~~ genomen voor de productie van acetyleen door thermische kraking van koolwaterstoffen boven 815 °C, met contacttijden van minder dan 5 seconden en snelle afkoeling van het productmengsel (litt.17⁸). Echter pas in 1951 werd een plant met een productie van 500 ton/jaar gebouwd door de Wulff Process Co. in Maydown, Los Angeles, California.

R.L.Hasche (litt. 18) heeft uitgebreide proeven genomen met thermische kraking van koolwaterstoffen in een buisoven van carborundum. Hij werkte daarbij met stoom als verdunningsmiddel en met contacttijden van minder dan 0,1 sec.

Aanvankelijk werd een horizontale buisoven gebruikt die uitwendig met gasbranders verhit werd. Hierbij ontstonden echter direct moeilijkheden, vooral van mechanische aard, namelijk de doorbuiging van de buis. Daarna werd een verticale oven gebouwd, die meer voldeed.

X 7
Ansch. mit
Stromlicht
§ Een verticale oven impliceert echter dat slechts een geli-
miteerd aantal buizen per unit gebruikt kan worden.

Het grootste nadeel zowel voor horizontale als voor verticale ovens is de indirecte warmteoverdracht, wat extreem hoge vlamtemperaturen vereist en voorverwarming van de lucht. Hoge vlamtemperaturen hebben een slechte invloed op het materiaal. Met carborundum treedt bij 1000°- 1150 °C een reactie op met stoom met de vorming van SiO₂.
^{onder}

X
Motiv
a) ges. H₂O =
kontaminant
b) ges. H₂.
Om het nadeel van uitwendige verhitting te voorkomen kan een regeneratieve oven gebruikt worden. Hierbij wordt het keramische materiaal eerst verwarmd en daarna de te kraken gassen doorgeleid. Hiervoor kan carborundum worden gebruikt of aluminiumoxide.

Straling speelt een belangrijke rol bij de kraking, vooral in het heetste gedeelte van de oven. Aangezien er een temperatuurprofiel in de oven is en de stralingsoverdracht toeneemt met T^4 , is het aandeel van de straling bij het kraken alleen experimenteel te bepalen.

Het keramische materiaal dat nu het meest gebruikt wordt, is 99 % Al_2O_3 . Dit materiaal wordt toegepast door Bixler (litt.2), Bogart (litt.13), Weaver (litt.11) en Farnsworth (litt.1).

De oven bestaat uit platen Al_2O_3 die zonder enige bemetseling op elkaar gestapeld zijn, waarin op regelmatige afstand een halve cilinder uitgegroeft is, zodat de halve cylinders op elkaar geplaatst een cilindrische buis vormen. (litt.19).

De buisplaten zijn omgeven door twee lagen vuurvaste stenen. Zie voor doorsnede van de oven de tekening, behorende bij dit voorontwerp.

Het Wilff proces bestaat uit 4 stappen:

1. De oven wordt eerst voorverwarmd door lucht rechts in de oven te voeren, zodat deze in de verbrandingskamer in het centrum van de oven, het afgas of aardgas verbrandt. De hete gassen geven hun warmte af aan het linker gedeelte van de oven.
2. Hierna wordt links de voeding eringebracht, die in het linkergedeelte opgewarmd wordt, in het midden gekraakt en in het rechter gedeelte afgekoeld. De totale verbijftijd is ongeveer 0,1 sec. en de kraaktijd ca 0,03 sec.
3. Lucht stroomt binnen aan de linkerkant
4. De voeding wordt ingevoerd in het rechtergedeelte.

De cyclus bestaat uit 4 stappen en elke stap duurt ongeveer 1 minuut. Der richting van intreden van de lucht en die van de voeding wordt in elke cyclus omgekeerd.

21 pag 6
Koppers
proces
van het
toegepaste

Wilff

*hoeveel
remanipulaties,
kraakgas
etc?*

Zie tekening

Koppers Co. Inc. in Verona, Pennsylvania, werkt met een ander principe. Hierbij is de regeneratieve cyclus eenvoudiger, omdat de voeding en de productgassen in één richting en de lucht en afgassen in de andere gaan. Hierdoor wordt de wisselapparaatuur minder gecompliceerd.

Zie blz

Zowel de lucht als de voeding worden in een voorverwarmer voorverwarmd tot 300°C .

De kraakgas

De kraakgassen die bij 1272°K gevormd worden, worden in de oven bij het uitstromen ⁹⁹⁹ direct gekoeld tot 300°C . De productgassen komen daarna in een sproeibuis, waarin deze tot ca 100°C afgekoeld worden. In een sproeitoren wordt de temperatuur van de gassen op 60°C gebracht en in een gaskoeler tot ca 40°C . De gassen worden daarna met behulp van een Rootes blower naar een gashouder gevoerd. De Rootes blower houdt in het hele systeem $0,5\text{ atm}$, de druk bepaald door de thermodynamische berekening. Zie voor het verloop van het proces de tekening.

X

De gassen die ^{ge} dienen ^{de koolen} om de oven voor te verwarmen worden direct naar een schoorsteen afgevoerd.

V Voordelen thermische kalking boven elektrische

X

Men kan voor de productie van acetyleen en etheen enige voordelen opsommen van het thermisch kraakproces boven het elektrische: (*Wils of Carbide*)

1. De benodigde warmte voor de kalking is te verkrijgen uit de afgewerkte gassen of aardgas.
2. Geografische mobiliteit ten opzichte van het CaC_2 proces.
3. Er zijn geen speciale metalen nodig.

Tabel I

Tabel evenwichtsconstanten vs temperatuur

Litt. Rossini

T °K	log K ₁	log K ₂
900	-9,1940	-5,4231
1000	-6,8588	-4,1588
1100	-4,9468	-3,1228
1200	-3,3497	-2,2568
1300	-1,9944	-1,5194
1400	-0,8335	-0,8875
1500	+0,1712	-0,3403
1600	+0,98	+0,11
1700	+1,78	+0,57
1800	+2,14	+0,92
1900	+3,07	+1,26
2000	+3,56	+1,53

0,6597 - 1

Tabel II

Tabel gassamenstellingen bij bepaalde druk en temperatuur

T °K	P = 1 atm		P = 0,7 atm		P = 0,5 atm	
	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₂	C ₂ H ₄
900	0,00008	0,00963	0,00012	0,01079	0,000168	0,01203
1000	0,00096	0,02427	0,00136	0,02695	0,00188	0,02972
1100	0,00659	0,04777	0,00907	0,05183	0,01219	0,05564
1200	0,01221	0,08769	0,01686	0,09428	0,02270	0,10016
1300	0,08548	0,08747	0,10797	0,08588	0,13279	0,08290
1400	0,18497	0,08063	0,22098	0,07293	0,25666	0,06461
1500	0,30239	0,05727	0,33905	0,04714	0,37087	0,03814

1265°K

2 CH₄ → C₂H₂ + 3 H₂ ideaal geval 25 mol % C₂H₂
75 mol % H₂

2 CH₄ → C₂H₄ + 2 H₂ " " 33 mol % C₂H₄
67 mol % H₂

S.M. berekening bij 1500°K: C₂H₂ 18,5%

C₂H₄ 3,3%

H₂ 62,0%

CH₄ 16,2%

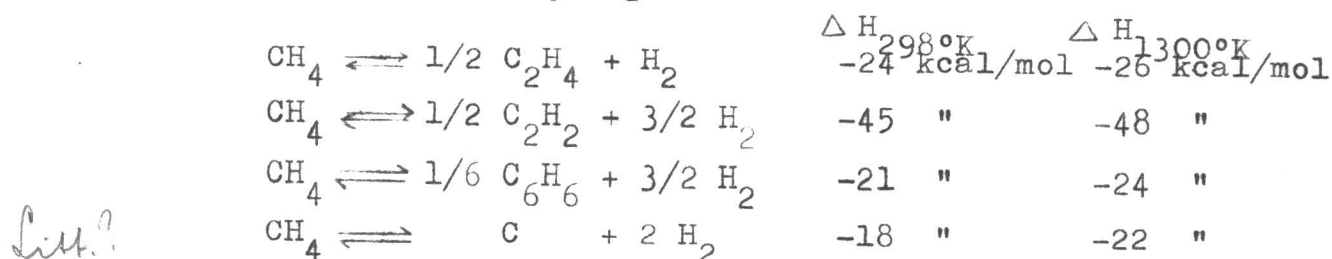
K's?

18,2
3,4
61,5
16,9

VI

Thermodynamica van het Wulff proces

Methaan kan door thermisch kraken in verscheidene producten ontleed worden. Hierbij kunnen ontstaan: etheen, acetyleen, benzeen, koolstof en waterstof. Dit wordt weergegeven door de volgende reactievergelijkingen:



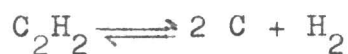
Afhankelijk van de kraakcondities worden één of meerdere producten gevormd. De variabelen voor een krakingsproces zijn: de temperatuur, druk en verblijftijd van het gas.

Uit grafiek 1 (litt.3) ziet men dat bij ca 1300° K koolstof en waterstof stabiel zijn dan methaan, etheen en acetyleen. Acetyleen/zelf is ten opzichte van zijnⁿ elementen onstabiel tot ca 4000 °C. Verder blijkt uit de grafiek dat boven ca 1500 °K acetyleen en etheen stabiel zijn dan methaan.

Om methaan om te kunnen zetten in acetyleen en etheen, moet men dus de kraking uitvoeren gedurende een zeer korte tijd en de productgassen snel koelen, zodat het thermodynamisch evenwicht (dat C en H₂ is) niet bereikt wordt. In de praktijk blijkt dat de maximale contacttijd voor acetyleen en etheen vorming 0,5 - 10 millisecon. is en de maximale quencht temperatuur 400 °C. Grafiek 2 geeft de vormingspotentialen van C₂H₂ en C₂H₄ uit CH₄. Om de ontleding van acetyleen en etheen nog meer tegen te gaan, moet de partiële druk van beide gassen zo laag mogelijk gehouden worden, door onder gereduceerde druk te werken of met een verdunningsmiddel, bijvoorbeeld stoom, of met beide. De evenwichtsconcentratie van acetyleen in evenwicht met

Litt.?

$2 C + H_2$ is bij 1000 °C, 0,00006 vol.%, hetgeen te berekenen is uit de evenwichtsconstante van de reactie:



Aangezien de thermische kraking uitgevoerd wordt bij contact-tijden van ongeveer 0.03 sec kan de reactie van de benzeen-vorming verwaarloosd worden.

Van bovengenoemde reacties zijn de evenwichtsconstanten thermodynamische te berekenen volgens:

$$\log K = \sum \log(K_f)_p - \sum \log(K_f)_r$$

Tabel I geeft het overzicht van de berekeningen.

Voor de reactievergelijkingen van etheen resp. acetyleen vorming, gelden de evenwichtsconstanten:

$$C_2H_4 \quad K_1 = \frac{y(3x + 2y)^2 \cdot P}{(1 + 2x + y)(1 - 2x - 2y)^2}$$

$$C_2H_2 \quad K_2 = \frac{x(3x + 2y)^3 \cdot P^2}{(1 + 2x + y)^2 (1 - 2x - 2y)^2}$$

waarin:

x =	molfractie	C_2H_2
y =	"	C_2H_4
3x+2y =	"	H_2
1-2x-2y =	"	CH_4
P =	druk in atm	

	1 atm
	1500 °K
18,2 °	0,30289
3,4	0,05727
61,5	1,02171
16,9	0,28068
100,0	1,66205

Uit bovenstaande vergelijkingen kunnen de x en y opgelost worden, aangezien de K-waarden berekend kunnen worden. Het blijkt dat de reacties drukafhankelijk zijn, in die zin dat bij drukverlaging de evenwichten verschoven worden naar etheen resp. acetyleen. De waarden van x en y zijn bij drukken van 0.5 , 0.6 , 0.7 en 1 atm berekend en verzameld in tabel II. De K-waarden zijn uitgezet in grafiek 3 tegen de temperatuur, zodat door extrapolatie de K-waarden te bepalen zijn bij temperaturen hoger dan 1500 °K.

Argument
met K-waarden
en omgekeerd
met K-waarden

Aangezien de opbrengst aan etheen en acetyleen bij lagere druk het hoogste is, zijn de waarden van 0.5 atm gebruikt voor de berekeningen. In de industrie werkt men ook bij deze druk (litt. 1,2,11,12,13).

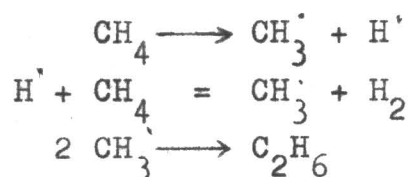
Uit grafiek 4 is af te lezen dat de opbrengst aan etheen en acetyleen in de verhouding 1:1, ligt bij 1265 °K, indien men bij 0.5 atm werkt. Er geldt dan : $x=y=0.097$.

De oplossing van de twee vergelijkingen met twee onbekenden voor de berekening van de evenwichtssamenstelling is uitgevoerd door de Rekenkamer van het Gebouw voor Scheikunde.

O.Fuchs (litt. 17)^a geeft een methode aan om grafisch simultaan evenwichten te berekenen.

VII. Reactiekinetica

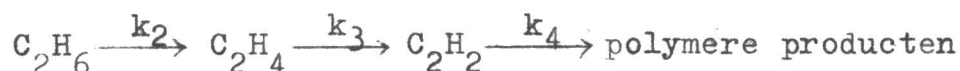
Het reactiemechanisme van de etheen en acetyleen vorming door thermische kraking van methaan is nog niet precies bekend. Pas onlangs (litt. 5) is de eerste stap van de methaanontleding bewezen en de auteur stelt het volgende mechanisme vast:



Reeds I.E. Volokhonovich c.s. (litt.6) toonden aan dat ethaan- en waterstofvorming de belangrijkste reactieproducten zijn in de eerste stap. Het blijkt dat de methaan ontleding in $\text{CH}_3^\cdot$ en $\text{H}^\cdot$ radicalen een eerste orde reactie is met een reactiesnelheidsconstante:

$$k_1 = 10^{15} \exp(-103.000/RT) \text{ s}^{-1}$$

Het ethaan ontleeft dan verder volgens:



tegenover
vande afkij

Dit schema wordt voorgesteld door P.J.Leroux en P.M.Mathieu (litt. 8). Dit mechanisme is ook voorgesteld door Kozlov en Knorre (litt. 16).

Zoals gewoonlijk bij radicaalreacties is de ontleding van methaan gevoelig voor de natuur van verdunningsmiddelen en die van de reactiewand (litt. 7).

Het gevormde ethaan is in zeer kleine hoeveelheden aanwezig doordat het zeer snel uiteenvalt.

Voor de snelheidsconstanten geldt: (litt. 8)

$k_0 = k_1$?

$$\log k_1 = -11,23 - 72.000/RT$$

$$\log k_2 = 17,68 - 86.000/RT$$

$$\log k_3 = 9,15 - 10.150/T$$

$$\log k_4 = 10^{19} \exp (-29.000/RT) \text{ l.mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

Skinner en Sokolosky (litt. 14) geven voor k_3 :

$$\log k_3 = 8,87 - 10.150/T$$

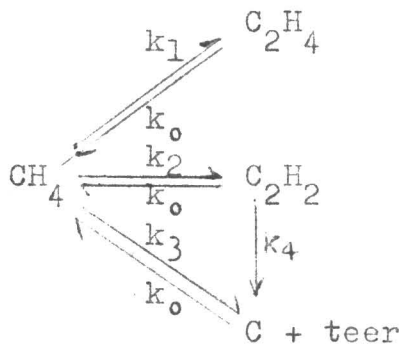
Men kan uit deze gegevens de verhouding ethaan/etheen voor bepaalde temperaturen berekenen volgens :

$$\log \frac{[C_2H_6]}{[C_2H_4]} = -6,45 + 3.050/T$$

bij 1300 °K geldt dan :

$$\frac{[C_2H_6]}{[C_2H_4]} = 10^{-4}$$

De Japanner Kunugi c.s. (litt. 9) heeft het volgende overall mechanisme opgesteld en dit bleek goed aan praktische metingen te voldoen :



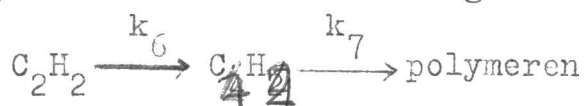
het mech.
is
Kunugi doet
dit met
waterstof.
Verdunding.

Hiervoor gelden de reactiesnelheidsconstanten:

	Activeringsenergie kcal/mol
$\log k_0 = 4,358 - 5.992/T$	27,6
$\log k_1 = 7,642 - 12.158/T$	56,0
$\log k_2 = 12,836 - 19.214/T$	88,5
$\log(k_2 + k_3) = 13,453 - 20.300/T$	93,5
$\log k_4 = 4,251 - 5.515/T$	25,4

De auteurs beschouwen de ontledingen als simultane, reversibele, 1^e orde reacties.

Het acetyleen kan ook verder reageren volgens:



met:

$$\begin{aligned} \log k_6 &= 6,5 - 37.600/RT & s^{-1} \\ \log k_7 &= 10,87 - 18.000/RT & l.mol^{-1}.s^{-1} \end{aligned}$$

Bij hoge temperaturen wordt het diacetyleen in grote hoeveelheden gevormd. Bij lagere temperaturen (400 °- 500 °C) worden tevens gevormd methaan, etheen, benzeen, pyreen, fenantreen, chryseen en 1,2-benzopyreen (litt. 10).

Het is dus belangrijk om het reactiemengsel snel af te koelen naar zo laag mogelijke temperatuur.

Bij het quenchen treedt ook op de reactie:



met een 1^e orde snelheidsconstante (litt. 8) :

$$\log k = 7,0 - 37.700/RT$$

Als men de omzetting berekent met de formule:

$$\frac{d[C_2H_2]}{dt} = -\frac{k}{2} [H_2O] [C_2H_2]$$

vindt men een omzetting door deze oxidatie die veel groter is

X dan practisch gemeten (litt. 8) . Met deze reactie behoeft dus ook geen rekening gehouden te worden.

En klopt dus ook hier.

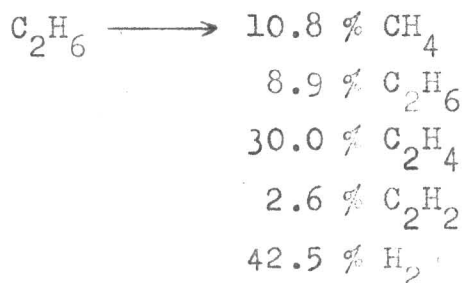
Resulten hier ook omal nu) uitgesproken

VIII Berekening apparatuur

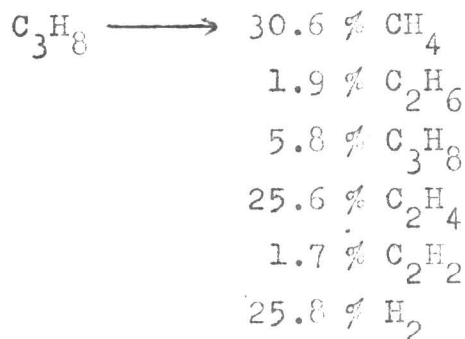
a. Inleiding

De reactieomstandigheden voor de thermische kalking van methaan voor het verkrijgen van een mengsel van acetyleen en etheen in de verhouding 1:1 zijn door thermodynamische berekeningen bepaald op 0.5 atm en 1265 °K. Er geldt dan dat $x=y=0.097$. Deze waarden gelden voor zuiver methaan.

Aardgas bezit behalve methaan ook nog ethaan en propaan, die gekraakt worden. Farnsworth (litt.1) geeft van de thermische kalking van ethaan bij 1 atm en 954 °C de volgende resultaten:

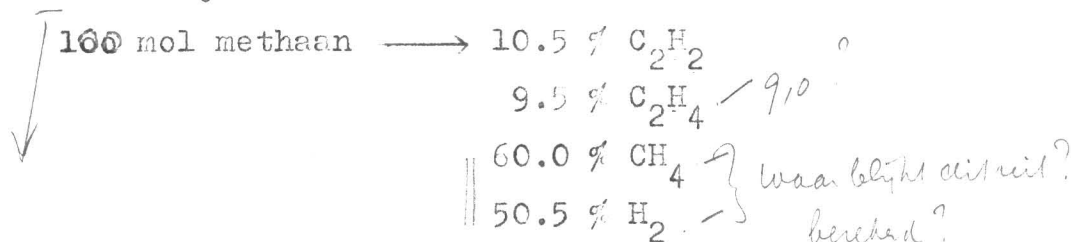


Voor propaan vermeldt bovengenoemde auteur de kraakgassamenstelling voor 1 atm en 1010 °C.



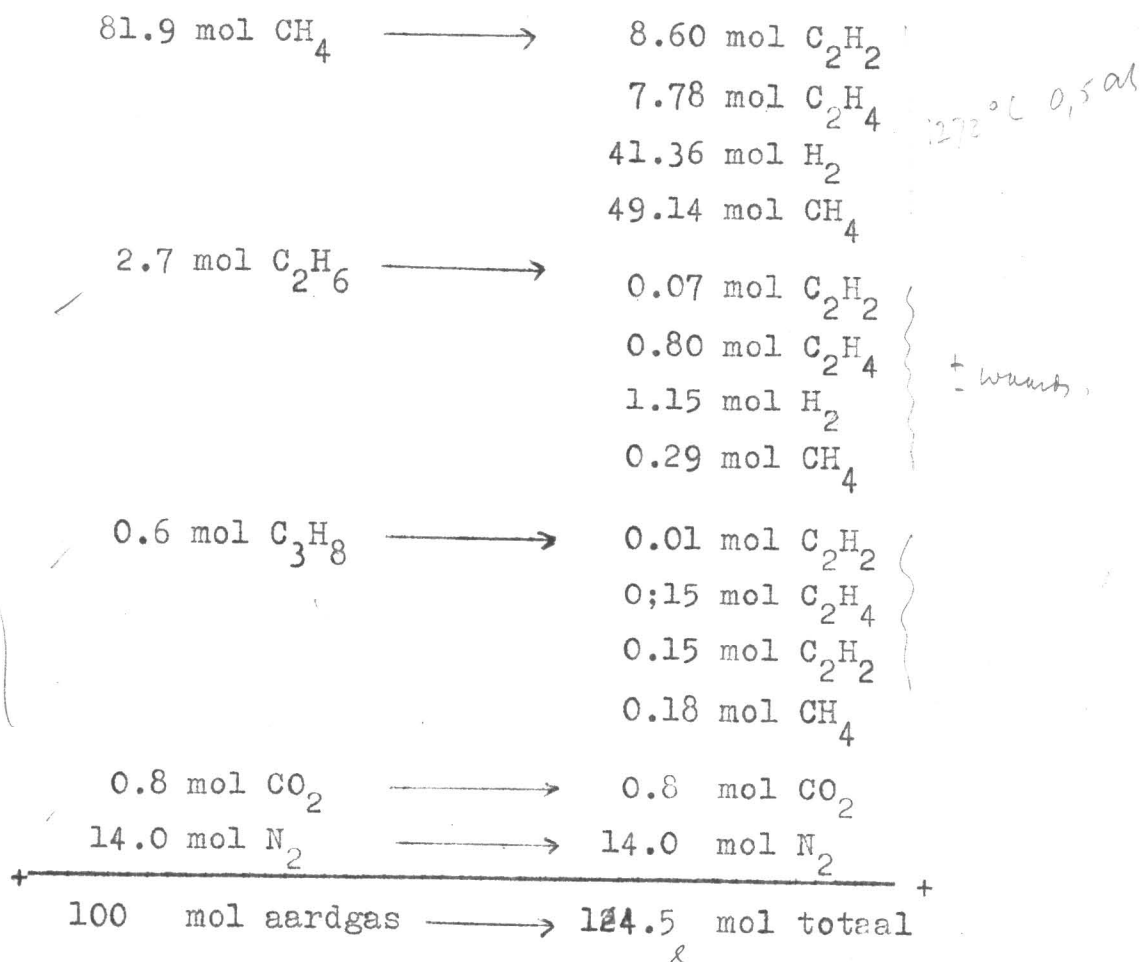
Het blijkt dus dat ethaan en propaan ook een bijdragen leveren aan de acetyleen en etheen opbrengst. Hiermede rekening houdende geldt bij 1272 °K en 0.5 atm de volgende berekening:

Uit de grafiek blijkt:



*kan
wordt
bevestigd
wel beweist
verschillen
alleen
niet is*

omgekeerd
op laten



Het blijkt dus dat 100 mol aardgas 124.5 mol kraakgas geven.
Men kan nu het percentage van de verschillende bestanddelen
van voeding en kraakgasen berekenen en dit is weergegeven in
de volgende tabel:

	aardgas	kraakgasen
CH ₄	81.9%	39.9 %
C ₂ H ₆	2.7 %	-
C ₃ H ₈	0.6 %	-
C ₂ H ₄	-	7.0 %
C ₂ H ₂	-	7.0 %
H ₂	-	34.3 %
CO ₂	0.8 %	0.6 %
N ₂	14.0 %	11.2 %

Er is een productie gevraagd van 50.000 ton/jaar aan acetyleen plus etheen.

Stelt men een jaar op 350 dagen dan is dit: $8000 \text{ mm} \frac{50,000}{8,000}$

$$= 142.86 \text{ t/dg}$$

$$= 5.95 \text{ t/hr}$$

$$= \frac{5.950}{27.05} \text{ kmol/hr} = 219.96 \text{ kmol/hr}$$

Uit het percentage van de kraakgassen blijkt dat:

$$1 \text{ kmol aardgas} \quad 0.087 + 0.087 = 0.174 \text{ kmol } C_2H_2 + C_2H_4$$

Er is dus nodig aan aardgas: $\frac{219.96}{0.174} = 1264.14 \text{ kmol aardgas/hr}$
 $= 28316.7 \text{ Nm}^3/\text{hr}$

b. Massabalans

	kmol/hr	Nm ³ /hr	kmol/hr	Nm ³ /hr
CH ₄	1035.33	23191.39	627.81	14062.94
C ₂ H ₆	34.13	764.51	-	-
C ₃ H ₈	7.58	169.79	-	-
C ₂ H ₂	-	-	110.14	2467.14
C ₂ H ₄	-	-	110.14	2467.14
H ₂	-	-	539.69	12089.06
N ₂	176.98	3964.35	176.23	3947.55
CO ₂	10.11	226.46	9.44	211.46
+	<u>1264.13</u>	<u>28316.50</u>	<u>1573.45</u>	<u>35245.29</u>

c. Rendement

Ingevoerd: $1264.13 \text{ kmol aardgas/hr} = \frac{81.9 + 3.3}{100} \times 1264.13 \text{ kg at C}$
 $= 1077.04 \text{ kg at C}$

Ontstaan : 220.28 kg at C

Rendement: $220.28/1077.04 \times 100 \% = 20.45 \%$

d. Samenstelling afgewerkte gassen

Nadat het acetyleen, etheen en kooldioxide uit de kraakgassen gehaald zijn, is de samenstelling van de afgewerkte gassen, die dienen voor het opwarmen van de oven:

CH_4	: 627,81 kmol/hr	14062,94 Nm ³ /hr
H_2	: 539,69 kmol/hr	12089,06 Nm ³ /hr
N_2	: 176,23 kmol/hr	3947,55 Nm ³ /hr

e. Voorverwarming van het aardgas

Het aardgas wordt op een temperatuur van 300 °C in de oven gebracht. De voeding moet dus eerst voorverwarmd worden van 10 °- 300 °C in een voorverwarmer. Het aantal kcal/hr dat hiervoor nodig is, is als volgt te berekenen:

aantal molen x mol. gew. x $\bar{c}_p$ x ΔT			
CH_4	: 1035,33 x 16,04 x 0,67 x 290 =	3.226.680 kcal/hr	
C_2H_6	: 34,13 x 30,07 x 0,59 x 290 =	175.598	"
C_3H_8	: 7,58 x 44,09 x 0,59 x 290 =	57.182	"
N_2	: 176,98 x 28,02 x 0,25 x 290 =	359.526	"
CO_2	: 10,11 x 44,01 x 0,24 x 290 =	30.968	"
totaal		3.849.954 kcal/hr	

IX a. Ovenberekening

Reeds is uitgerekend dat 1264,13 kmol aardgas per uur verwerkt moeten worden. Dit komt overeen met 28316,7 Nm³/hr.

Het gas komt de oven binnen met een temperatuur van 300 °C. en moet een temperatuur bereiken van 1272 °K (999 °C) in de kraaksectie. Voor het berekenen van het benodigde oppervlak van de oven, met een gemiddelde flow aangenomen worden. Deze $\bar{v}$ is als volgt gedefinieerd:

$$\bar{\phi}_v = \frac{573 \int_{573}^{1272} \phi_v dT}{1272 \int_{573}^{1272} dT}$$

ϕ_v is uit te drukken in de temperatuur en de druk volgens de ideale gaswet : $PV = n RT$. De uitdrukking voor $\bar{\phi}_v$ wordt nu :

$$\begin{aligned} \bar{\phi}_v &= \frac{1264,13 \cdot 8,315 \cdot 10^3 \left[\frac{T^2}{2} \right]_{573}^{1272}}{0,5 \cdot 1,013 \cdot 10^5 \left[T \right]_{573}^{1272}} \\ &= \frac{19403749040}{1,013 \cdot 10^5} = 191547,37 \text{ m}^3/\text{hr} \end{aligned}$$

kmol/hr in $\gamma_{\text{O}_2} 28,316,50 \text{ Nm}^3/\text{hr}$ $\text{Lut: } 35245,29 \text{ Nm}^3/\text{hr}$

Dit geldt dus voor een $\bar{\phi}_v$ bij 0,5 atm. Men kan nu uit deze volumestroom berekenen met welke gemiddelde temperatuur dit overeenkomt. Volgens de ideale gaswet geldt:

$$\phi_{v,2} = \phi_{v,1} \cdot \frac{T_2}{T_1} \cdot \frac{p_1}{p_2}$$

Uit de berekening volgt dat de gemiddelde gastemperatuur 650 °C is. Voor de berekening van de warmte die toegevoegd moet worden om het gas op te warmen van 300 °- 1000 °C is de $\bar{c}_p$ van de verschillende bestanddelen genomen van 650 °C. Voor het opwarmen van 300 ° tot 999 ° C zijn dus nodig :

CH ₄	:	1035,33 x 16,04 x 1,02 x 699	=	118571789	kcal/hr
C ₂ H ₆	:	34,13 x 30,07 x 0,93 x 699	=	6681142	
C ₃ H ₈	:	7,58 x 44,09 x 0,91 x 699	=	2128868	
N ₂	:	176,98 x 28,02 x 0,28 x 699	=	9719599	
CO ₂	:	10,11 x 44,01 x 0,29 x 699	=	9032304	
Totaal				<u>14.613.370,2</u>	<u>kcal/hr</u>

Reeds is berekend dat de kraaktemperatuur 999 °C is. De kraakwarmte bij deze temperatuur moet dus ook bekend zijn. Aangezien niet precies bekend is volgens welk principe de kalking verloopt, is de reactiewarmte uit te rekenen met de thermodynamische betrekking:

*Niet duidelijk
of het volume
referred door hr.
rekening is
gehandeld.*

hr?

Reactie

$$\Delta H = \sum (\Delta H_f)_p - \sum (\Delta H_f)_r$$

waarin p slaat op producten en r op reactanten.

Bij 1272 °K geldt:

$$\text{CH}_4: \Delta H_f = -21,87 \text{ kcal/mol}$$

$$\text{C}_2\text{H}_6: \Delta H_f = -25,70 \quad "$$

$$\text{C}_3\text{H}_8: \Delta H_f = -31,18 \quad "$$

$$\text{C}_2\text{H}_2: \Delta H_f = +52,88 \quad "$$

$$\text{C}_2\text{H}_4: \Delta H_f = + 8,80 \quad "$$

Uit de massabalans zijn de hoeveelheden van de in- en uitstromende gassen bekend. Voor ΔH geldt:

$$\begin{aligned} \Delta H &= 10^3 (627,81. -21,87 + 110,14. 52,88 + 110,14. 8,80) - \\ &\quad - 10^3 (1035,33. -21,87 + 34,13. -25,70 + 7,58. -31,18) \\ &= \underline{\underline{16.819.370 \text{ kcal/hr}}} \end{aligned}$$

Voor het opwarmen van het aardgas zijn nodig :

$$14.613.370 \text{ kcal/hr}$$

Voor het kraken:

$$\underline{\underline{16.819.370 \text{ kcal/hr}}}$$

Dus in totaal :

$$31.432.740 \text{ kcal/hr}$$

Nemen we een stralingsverlies aan van 10 % dan is de extra warmte die toegevoerd moet worden : 3.143.274 kcal/hr

In totaal moeten dus per uur toegevoerd worden :

$$\underline{\underline{34.576.914 \text{ kcal}}}$$

De oven bestaat uit buizen van keramisch materiaal. De warmte-toevoer aan het gas geschiedt door de warmteoverdracht van het keramische materiaal aan het gas. Voor de geometrische opstelling die hier gebruikt is, geeft Farnsworth (litt. 1) een warmtestroom van 300.000 Btu/cu ft hr voor een $\Delta T = 80^\circ \text{C}$

deur zijn de in metingen met H_2 verdunning plaats hadde.
Er klopt ons iets niet.

14/ Kan knietis die het evenwicht wel worden bereikt
menschi blede vormingsmelkde C_2H_4 en C_2H_2 .

16/ Massa balans is gely massa balans.

18/ Laatste alinea slechte redactie.

19 en 20/ ΔT .

20/ warmte overdracht. ^{keramisch} ~~Amatier~~ aard heeft ^{een} slechte geleiding.
hitte chene is apart punt.

28/ Is er rekening gehouden met verblijfstijds spreiding?
Stroom het gas wel laminair?



24/ bij retrovies het jaan opgere.
bij literatuur jaan achteraan

consats - Tekening met duidelijk. (vooral rechts onder)
geen samenvatting
historisch versicht onnodig

bls. 2. / afvoer energie - niet in dit geval

3 / Capaciteit ?

4) verticale oven impliceert gelimiteerd aantal buizen
- mechanisch met duidelijk.

425) motivering gebruik knuff - Regeneratieve ~~over~~ proces
(geen partial druk H_{20} en H_2)

5) verbodige inleg knuff over - toch met gebruikt

6) apparatuur opbouw? (verder ook lichte opbouw
in verslag)

afvoer 1242 °K → 300 °C.

7) berekening ^{klein met stappen} goed - beter fractie samenstellen
berekening echter eerst op pagina 9.

9) waarom ~~aan~~ ^{aan} 0,5 als laagste waarde kiezen en niet 0,4
(niet constructieve overwegingen)

11) waarom thermodynamisch berekend, waarom
niet kinetisch? waarschijnlijk toch wel beperkend.
consats zal nog kin. ber. op TR 4 late maken,
welk is ~~het~~ kinetisch model aanrechtbaar

12) afvoer 1242 °K
13) afvoer 1242 °K

De verhouding inwendig oppervlak/volume = 30 sq ft/cu ft oven.

Voor een $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C} = 150\text{ }^{\circ}\text{F}$ geldt dus 300.000 Btu.

Per $^{\circ}\text{F}$ geldt dus : $300.000/150 = 2.000\text{ Btu/cu ft hr }^{\circ}\text{F}$.

Als men dit betreft op het inwendig oppervlak geldt:

$$2.000\text{ Btu/cu ft hr }^{\circ}\text{F} = 2.000/30\text{ Btu/sq ft hr }^{\circ}\text{F}$$

$$= 66,6\text{ Btu/sq ft hr }^{\circ}\text{F}$$

$$= 5,68 \times 66,6 = \underline{378\text{ J/m}^2\cdot\text{s}\cdot^{\circ}\text{C}}$$

De warmteoverdrachtscoefficient van het keramische materiaal aan het gas is dus $378\text{ J/m}^2\cdot\text{s}\cdot^{\circ}\text{C}$.

Voor het proces zijn nodig : 34.576.914 kcal/hr dit is 40.212.951 J/s.

Volgens Farnsworth is er voor een $\Delta T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ een warmtestroom van

$$\dot{Q}_w = 378 \times 80 = 30.240\text{ J/m}^2\cdot\text{s}$$

Er is dus nodig aan inwendig oppervlak :

$$\frac{40.212.951}{30.240} = 1329,79\text{ m}^2$$

De buisplaten zijn zodanig gestapeld dat er buizen gevormd worden van $3/8''$ diameter = $0,9525 \cdot 10^{-2}\text{ m}$. De lengte tot de kraaksectie is 2,5 m (litt. 1). Per meter buis is het binnenoppervlak $2,99 \times 10^{-2}\text{ m}^2$; het aantal buizen dat dus nodig is, is:

$$\frac{1329,79}{2,5 \times 2,99 \times 10^{-2}} = \underline{17.790\text{ buizen}}$$

De gemiddelde volumestroom is $191.547,374\text{ m}^3/\text{hr} = 53,21\text{ m}^3/\text{s}$

De gemiddelde gassnelheid in de buizen is dus

$$v = \frac{53,21}{17.790 \cdot 3,14 \cdot 0,9 \cdot 10^{-4}} = \underline{42,3\text{ m/s}}$$

De literatuur vermeldt ca 50 m/s (litt. 2).

Er worden 3 units van 2 ovens gebruikt. Per unit zijn dus nodig

$$17.790/3 = 5930\text{ buizen.}$$

De buizen zijn zodanig geplaatst dat hun middelpunten de centra

*haken
heeft
lichte
filament*

zijn van cirkels met een diameter van $3/4"$, die volgens een dichtste stapeling geplaatst zijn. De buizen liggen dus zodanig dat hun centra in de hoekpunten liggen van een gelijkzijdige driehoek met zijde $3/4"$. De afstand tussen de buizen in horizontale richting is dus $3/4 \times 2,54 = \underline{1,9 \text{ cm}}$ en die in verticale richting : $1/2 \sqrt{3} \times 3/4 \times 2,54 = \underline{1,65 \text{ cm}}$. De 5930 buizen kunnen geplaatst worden volgens 77×77 buizen. De grootte van de oven wordt dus :

$$\text{hoogte} : 77 \times 1,65 = \underline{1,27 \text{ m}}$$

$$\text{breedte} : 77 \times 1,9 = \underline{1,46 \text{ m}}$$

b. Berekening ruimte voor kraking

De kraaktijd is gesteld op 0.03 s. Er geldt :

$$\text{contacttijd} = \text{volume/flow}$$

$$0.03 = 1,27 \times 1,46 \times 1/53,21$$

$$191547,37 \text{ m}^3/\text{hr.}$$

$$l = \underline{0,86 \text{ m}}$$

De ^{verrekende} lengte van de kraakruimte is 0,86 m. De literatuur geeft een kraakruimte van ca 0,5 m (litt. 1). Dit komt omdat de kraking vooral optreedt direct naast de kraakruimte in het keramische materiaal.

c. Totale afmetingen van de oven

$$\text{hoogte} : \underline{1,27 \text{ m}}$$

$$\text{breedte} : \underline{1,46 \text{ m}}$$

$$\text{lengte} : 2 \times 2,5 + 0,5 \text{ m} = \underline{5,5 \text{ m}}$$

De totale lengte van de oven is 5,5 m. De gemiddelde gassnelheid is 42 m/s ; er is dus ook voldaan aan de eis dat de totale verblijftijd van de gassen in de oven ongeveer 0,1 s is.

X Theoretische beschouwing over oven

Uit de waarnemingen van Farnsworth (litt. 1) kan een overall warmteoverdrachtscoëfficiënt berekend worden van $378 \text{ W/m}^2 \text{ }^\circ\text{C}$. Er wordt nu getracht theoretisch een overdrachtscoëfficiënt te berekenen. Voordat bepaalde formules gebruikt kunnen worden, moet het Reynolds getal bekend zijn van de stroming.

$$Re = \frac{\rho v D}{\eta}, \text{ waarin}$$

ρ = dichtheid

v = snelheid fluidum

D = diameter buis

η = viscositeit fluidum

Tot nu toe zijn de berekeningen uitgevoerd door een gemiddelde temperatuur aan te nemen van $650 \text{ }^\circ\text{C}$. Voor de berekening van het Reynolds getal worden de fysische eigenschappen van het gas genomen bij deze temperatuur.

$$\begin{aligned} \rho_{\text{CH}_4, 650 \text{ }^\circ, 0,5 \text{ atm}} &= 0,1057 \text{ kg/m}^3 \\ v &= 43 \text{ m/s} \\ D &= 0,9525 \cdot 10^{-2} \text{ m} \end{aligned}$$

De viscositeit bij hogere temperaturen is te berekenen volgens Mason (litt. 20) :

$$10^7 \eta = \frac{266,93 (MT)^{1/2} f_n^{(3)}(\alpha, T^*)}{r_m^2 \Omega^{(2,2)*}(\alpha, T^*)}$$

Hierin zijn de functies $f_n^{(3)}(\alpha, T^*)$, $\Omega^{(2,2)*}$ bekend voor verschillende temperaturen. Voor $650 \text{ }^\circ\text{C}$ blijkt te gelden:

$$\log (10^7 \eta / M^{1/2} \cdot T^{1/2}) = 1,3, \text{ waarin}$$

M = mol. gew. Zo is voor de viscositeit te berekenen :

$$\eta = 24 \cdot 10^{-6} \text{ Ns/m}^2$$

Voor het Reynolds getal geldt dus:

Handwritten text: 12 May 1971

$$Re = \frac{0,1077 \cdot 43 \cdot 0,9525 \cdot 10^{-2}}{24 \cdot 10^{-6}} = 1785$$

Dit betekent dat het gas laminair stroomt. Een warmteoverdrachtscoefficient is nu grafisch en door berekening te bepalen.

Voor het warmteoverdrachts getal j_q geldt:

$$\begin{aligned} j_q &= St \cdot Pr^{1/3} \\ &= Nu/Re \cdot Pr \cdot Pr^{1/3} \\ &= Nu/Re \cdot Pr^{1/3} \end{aligned}$$

Uit de grafiek j_q vs Re (litt. 21, 23) blijkt bij $Re=1785$ en $L/D = 250$ (verhouding lengte buis en diameter) dat $j_q = 0,002$
Dus:

$$\begin{aligned} 0,002 &= \frac{\alpha D}{\lambda} \cdot \frac{\eta}{\rho v D} \cdot (\eta c_p / \lambda)^{1/3} \\ \alpha &= \frac{0,002 \cdot 0,1099 \cdot 1785 \cdot (0,93)^{1/3}}{0,9525 \cdot 10^{-2}} \\ \alpha &= \underline{41 \text{ W/m}^2 \cdot ^\circ\text{C}} \end{aligned}$$

Voor het laminaire gebied bestaat tevens de uitdrukking:

$$\frac{\alpha D_i}{\lambda} = 3,66, \text{ voor } \frac{ax}{\bar{v} D_i^2} > 0,1$$

Bij het invullen der waarden wordt een α gevonden van:

$$\alpha = \underline{42 \text{ W/m}^2 \cdot ^\circ\text{C}}$$

Hierbij is tevens aan de voorwaarde voldaan.

Het geleidingsvermogen λ van methaan bij 650°C is berekend met de formule :

$$\begin{aligned} \lambda &= 3,98 \cdot 10^{-7} T + 641 \cdot 10^{-7} \quad (T \text{ in } ^\circ\text{C}) \\ \lambda &= 0,1099 \text{ W/m } ^\circ\text{C} \end{aligned}$$

volgens W.F.Schottky (litt.22) .

De $\bar{c}_p$ van CH_4 bij 650°C is $4,19 \cdot 10^3 \text{ J/kg } ^\circ\text{C}$ (litt. 23).

De berekende waarde van de warmteoverdrachtscoefficient is

42 W/m² °C, de experimentele 378 W/m² °C.

Het grote verschil komt tengevolge van het feit dat er geen rekening is gehouden met straling. Aangezien de stralings-overdracht evenredig is met T^4 volgens Stefan-Boltzmann en er een groot temperatuur verloop van 380 °-1080 °C of nog veel hoger is, moet de bijdrage vooral bij de hoogste temperaturen zeer groot zijn. Bij de verbranding van de afge- werkte gassen of het aardgas treden hoge vlamtemperaturen tot ca 1700 °C op.

Door het grote aantal variabelen is het niet mogelijk om theoretisch de overdrachtscoëfficiënt te berekenen.

Aangezien koolwaterstoffen, dus ook methaan, niet-diathermaan zijn, moet tevens de invloed van de gasemissiecoëfficiënt en de gasabsorptiecoëfficiënt in rekening gebracht worden. Er geldt de betrekking:

$$Q = \sigma A_s (e_g T_g^4 - a_g T_s^4) , \text{ waarin}$$

A_s = oppervlakte

e_g = gasemissie coëfficiënt bij T_g

a_g = gasabsorptie coëfficiënt bij T_s

Uit het voorgaande is het duidelijk dat het zeer moeilijk is de invloed van de straling te berekenen . Het is dus aan te raden experimenteel de invloed ervan na te gaan.

XI Temperatuur profiel in oven

Het temperatuurprofiel van de oven in lengterichting is te berekenen met de differentiaalvergelijking van Fourier:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \nabla^2 T , \text{ met } a = \frac{\lambda}{c_p \rho}$$

Aangezien de λ van Al_2O_3 constant verondersteld kan worden, is:

$$\frac{d^2 T}{dx^2} = 0 , \text{ voor stationaire warmtegeleiding.}$$

Hieruit volgt dat de temperatuurgradient constant is en de temperatuur lineair van x afhangt, want :

$$\frac{dT}{dx} = \frac{T_2 - T_1}{x_2 - x_1}$$

In de praktijk blijkt dit theoretische berekende profiel inderdaad op te treden, zie litt. 1.

XII Andere methoden om gassen tot hoge temperatuur te verhitten

Vele materialen zijn voorgesteld en gepatenteerd om te dienen als warmteoverdragede middelen, zoals pebbles, poreuze roestvrij stalen ballen, carborundum pellets etc. Zelfs gesmolten metalen en zouten zijn voorgesteld.

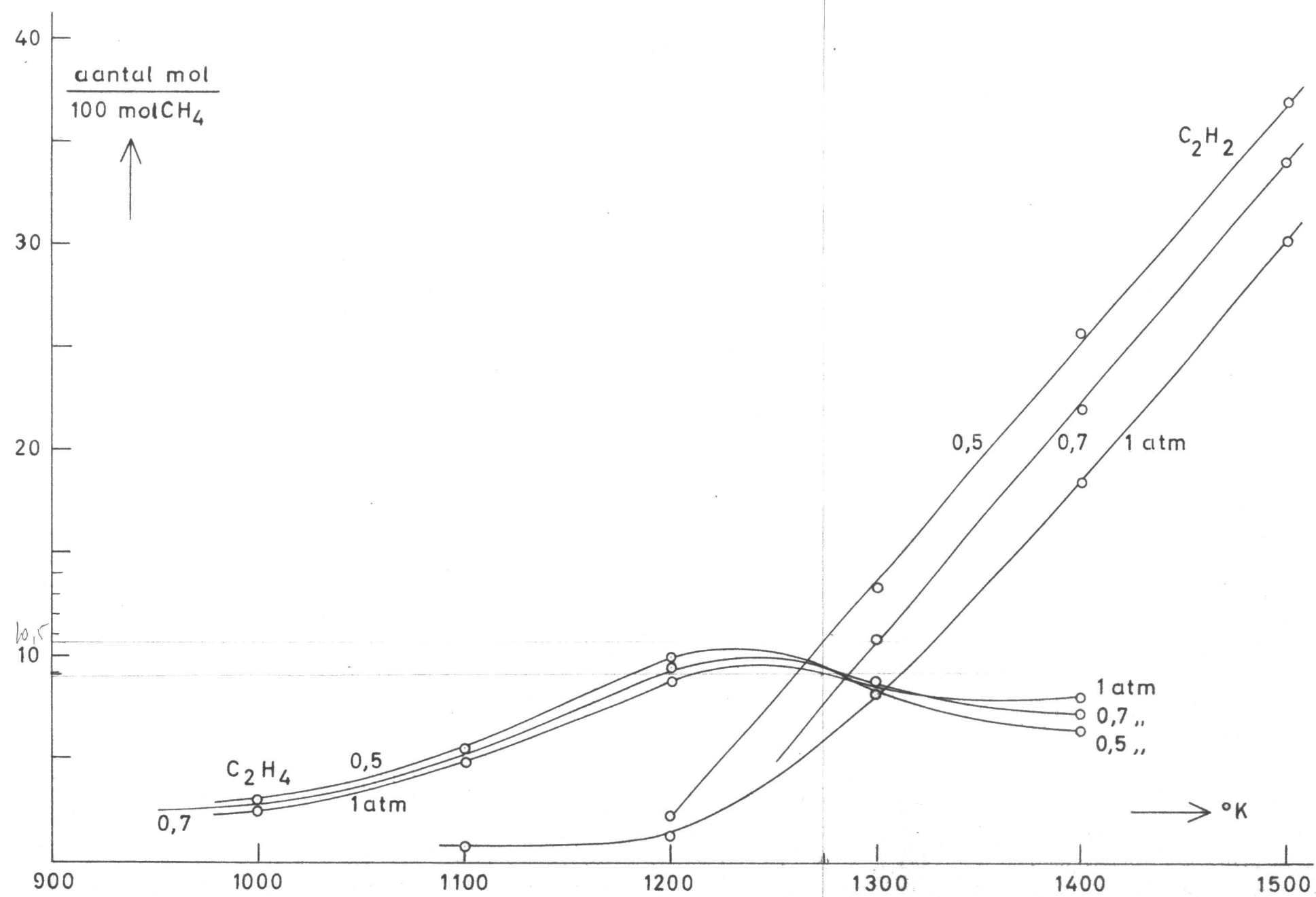
Experimenteel is voor methaan kalking de totale warmteoverdrachtscoefficient van 5/16" diam. en 1/2" diam. pebbles bepaald nl. 8,2 Btu/hr sq ft °F resp. 8,7 .(litt. 25).

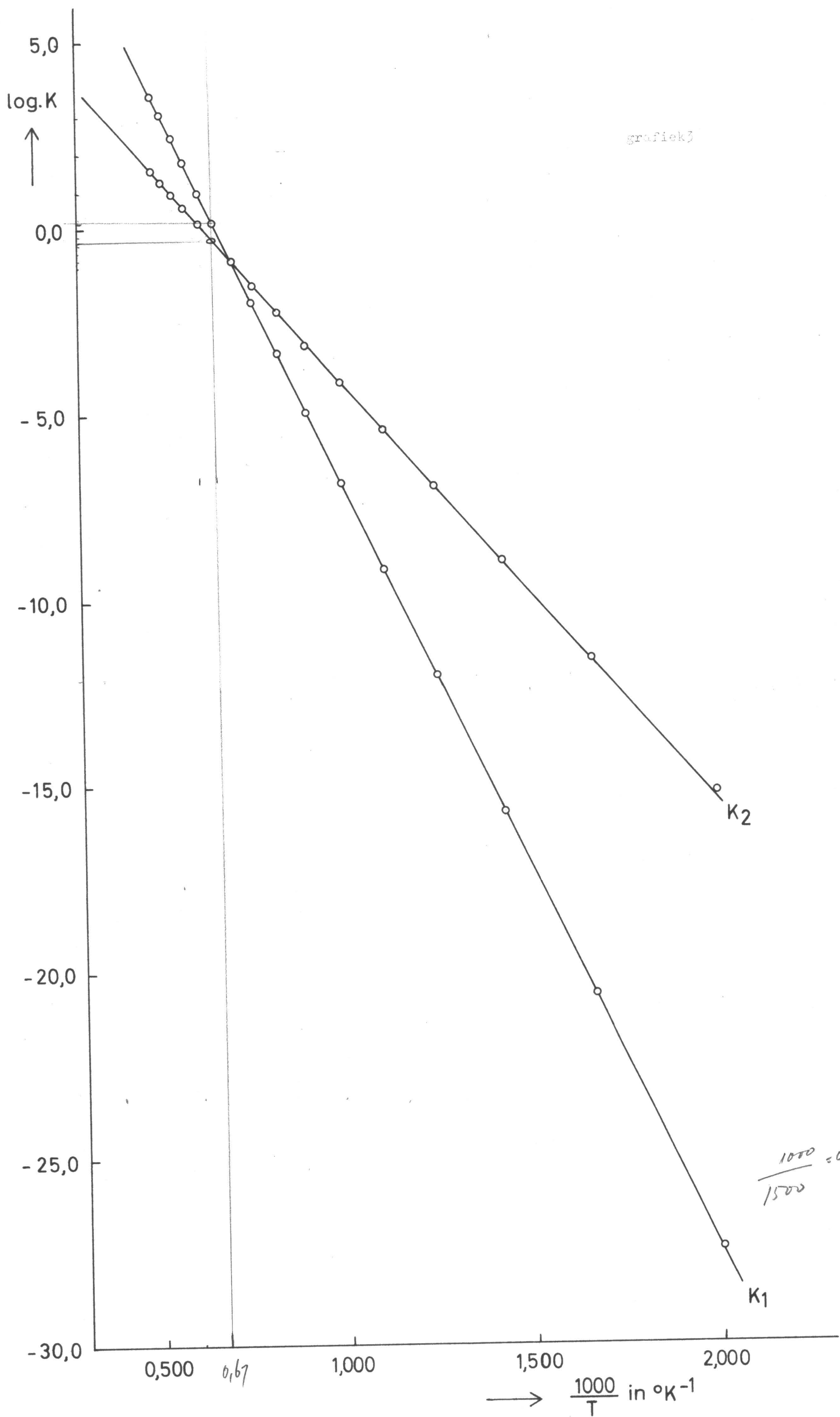
Kilpatrick beschrijft de thermische kalking van n-butaan in een pebble heater (litt.24) .

Litteratuur

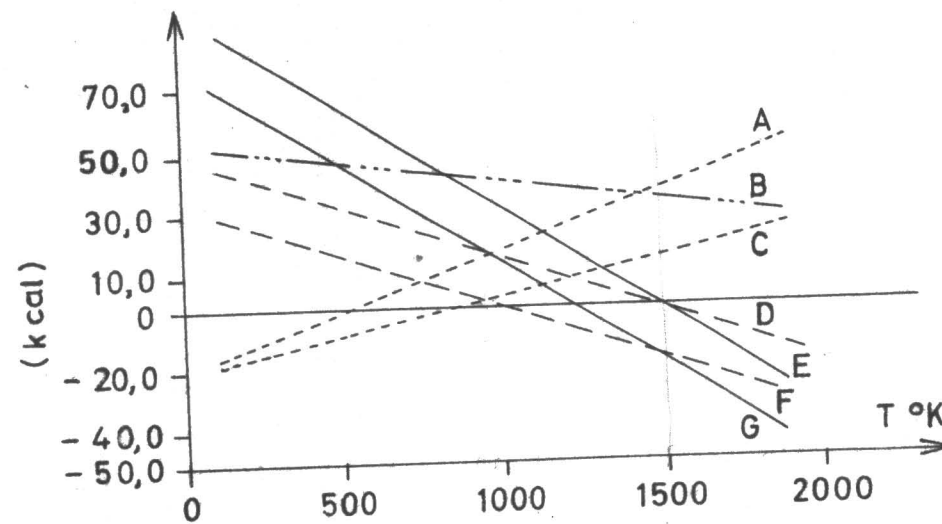
1. J.F.Farnsworth c.s., Ind.Eng.Chem. 47, (8) 1955 1517
2. G.H.Bixler c.s., Ind.Eng.Chem. 45 (12) 1953 2596
3. Howard c.s., Chem.Eng. Progr. 57 (11) 1961 50
4. M.Gladisch, Chim. et Ind. 88 1962 471
5. V.N.Kondratiev, 10th Symp. Comb. 1965 p 319
6. Volokhonovich c.s., Doklady Akad. Nauk SSSR 146, 387 1962
7. P.S.Shantarovich c.s., Int. Chem. Eng. 2 (3) 1962 415
8. P.J.Leroux c.s., Chem.Eng.Progr. 57 (11) 1961 54
9. T.Kunugi c.s., Chem.Eng.Progr., 57 (11) 1961 43
10. C.F.Cullis c.s., Trans. Far.Soc. 58 1962 1117
11. T.Weaver, Pet. Ref. 32 (5) 1953 151
12. N.C.Updegraff c.s., Pet.Ref. 32 (9) 1953 163
13. M.J.P.Bogart, Petr.Process. maart 1953 377
14. Skinner c.s., J.Phys.Chem., 64 1960 1028
15. Westbrook c.s., 5th Symp. Comb., 1955 p 631
16. Kozlov c.s., Combustion and flame, 1962 6 253
- 17^a. O.Fuchs: Physikalische Chemie als Einführung in die chemische Technik 1957
- 17^b. Wulff, USP 1.843.965, 1.880.306-310, 1.917.627, 2.037.056
BP 334.178, Can.P. 306.263
18. L.R.Hasche, Chem.&Met. Eng. 7 1942 78
19. L.R.Hasche, USP 2.622.864
20. F.A.Mason, J.Chem.Phys., 22 1954 169, 843
21. A.S.Foust, Principles of Unit Operations 2^e ed.(corr.) 1960
22. W.F.Schottky, Z.Elektrochem. 56 1952 889
23. Perry, Chemical Engineers Handbook 3^e ed. 3-127
24. Kilpatrick c.s., Pet.Ref. 33 (4) 1954 171
25. id. 23 p 9-58
26. Bogart c.s. Chem. Eng. Prog. 58 (7) 1962 90

grafiek 4

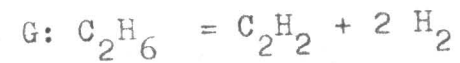
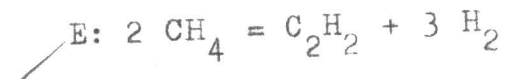
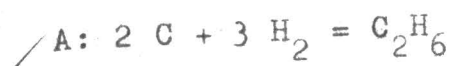




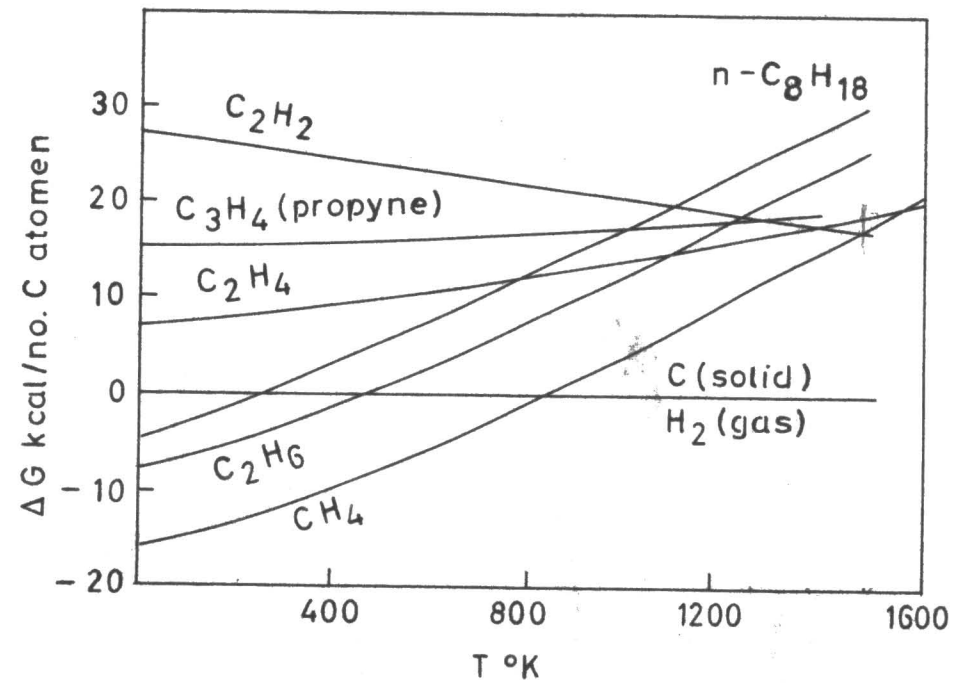
grafiek 2



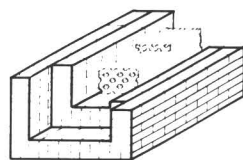
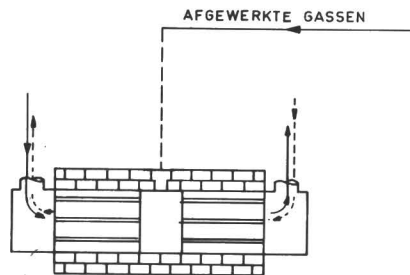
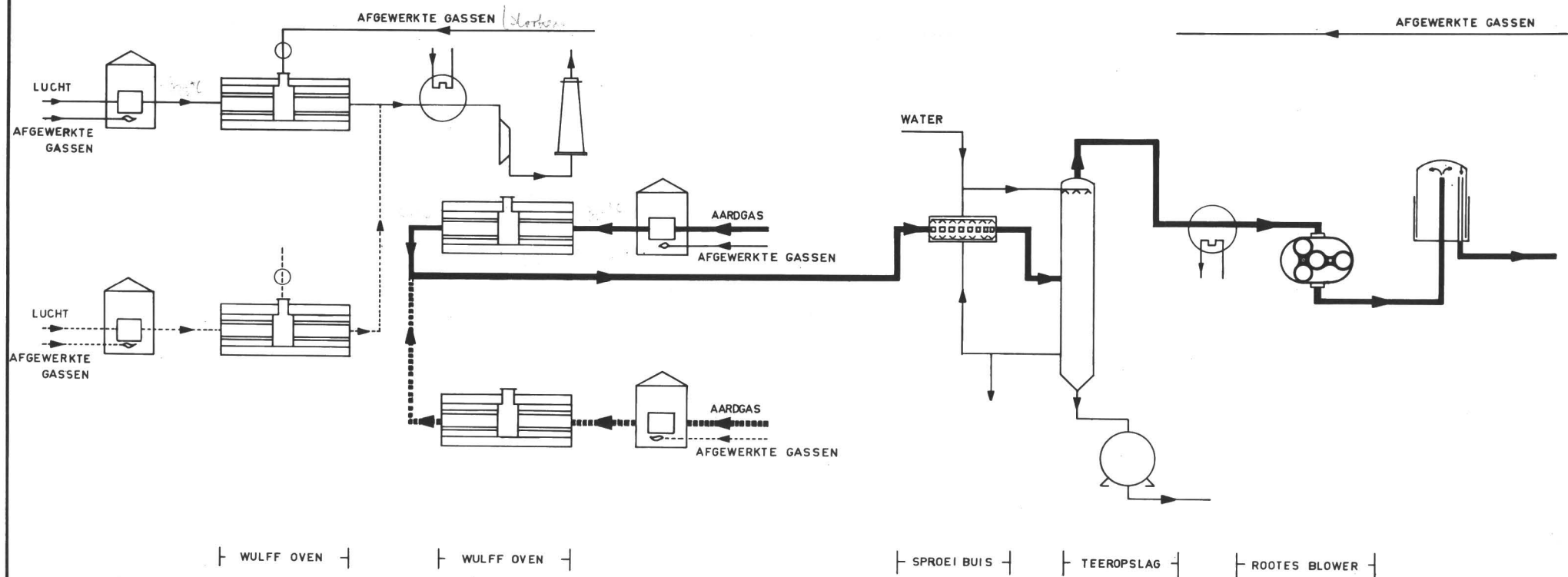
Vormingspotentiaal van C_2H_2 en C_2H_4 uit CH_4 en C_2H_6



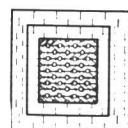
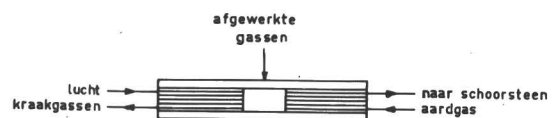
grafiek 1



Thermodynamische potentiaal als functie
van de temperatuur.



Doorsnede oven met stapeling Al_2O_3 buisplaten



ACETYLEEN-ETHEEN

WULFF PROCES

F.A.BUSATO MEI 1966

