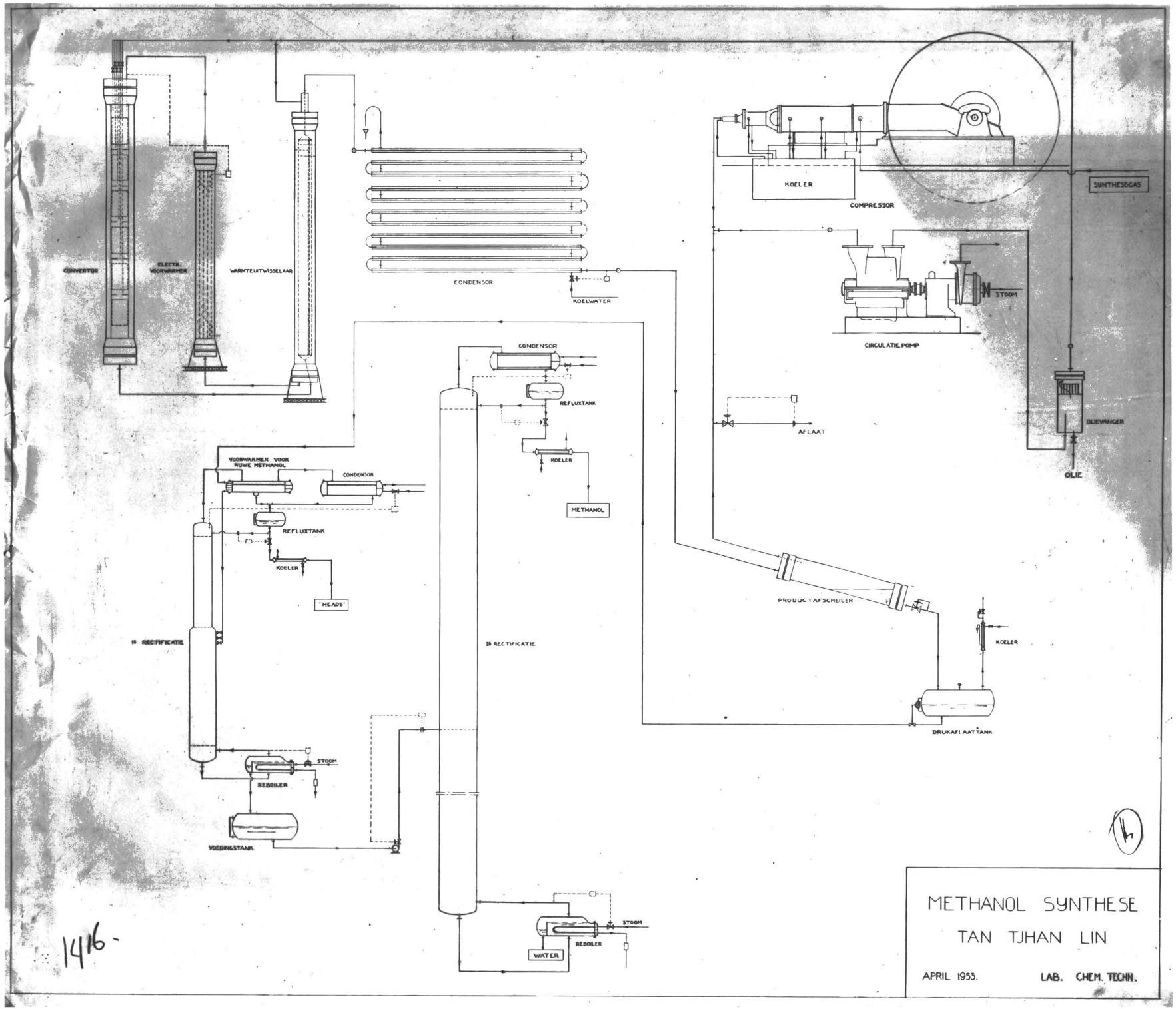
1416

METHANOL SYNTHESE.

Tan Tjhan Lin.

Lab. v. Chem. Technologie, Delft.
April 1953.


CONVERTOR
ELECTR. VOORWARMER
WARMTEUITWISSELAAR
CONDENSOR
KOELWATER
KOELER
COMPRESSOR
SYNTHESEGAS
STOOM
CIRCULATIEPOMP
OLIEVANGER
OLIE
AFLAAT
CONDENSOR
REFLUXTANK
KOELER
METHANOL
VOORWARMER VOOR RUWE METHANOL
CONDENSOR
REFLUXTANK
KOELER
"HEADS"
1e RECTIFICATIE
2e RECTIFICATIE
PRODUCTAFSCHEIDER
KOELER
DRUKAFLAATTANK
STOOM
REBOILER
VOEDINGSTANK
STOOM
REBOILER
WATER
METHANOL SYNTHESE
TAN TJHAN LIN
APRIL 1953.
LAB. CHEM. TECHN.

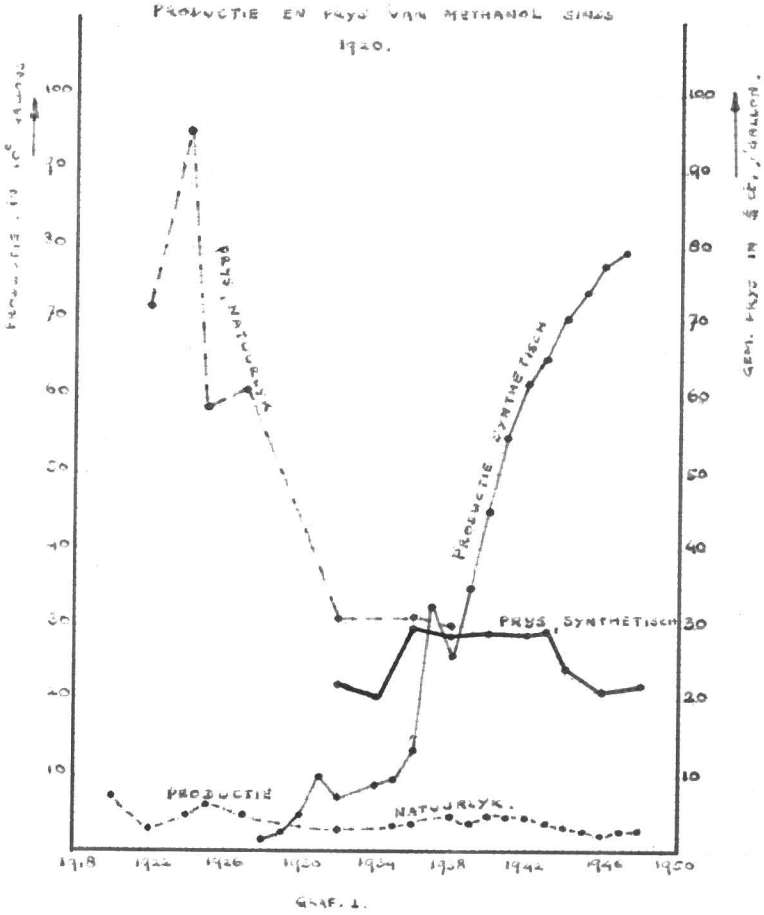
1416-

INHOUD.

Algemene inleiding.	blz.	1
1. Synthese	"	2
2. Katalysator	"	4
3. Convertortype	"	5
4. Het proces	"	5
5. Berekeningen	"	7
6. Materiaalbalans	"	13
7. Literatuur	"	15

DE SYNTHESE VAN METHANOL.

De mogelijkheid om methanol langs synthetische weg te bereiden heeft sinds 1926 het verbruik, en dus ook de productie hiervan, sterk doen toenemen. Dit blijkt duidelijk uit grafiek 1,[1] dat het verloop van de productie en van de gemiddelde prijs van methanol in de Verenigde Staten van Amerika sinds 1920 weergeeft.



GRAF. 1.

Hoezeer de productie van natuurlijke methanol (houtgeest) is achtergebleven op het synthetische product, blijkt uit het feit, dat deze momenteel slechts ca. 2% van de totale bedraagt.[2] Dat er in de U.S.A. nog houtgeest wordt geproduceerd is slechts te danken aan de wettelijke bepaling, waarin wordt voorgeschreven dat de denaturering van ethylalcohol alleen mag geschieden m.b.v. natuurlijke methanol.

De phenomenale groei van de methanolindustrie is vnl. een gevolg van de toename van de productie van formaldehyde, dat in steeds toenemende mate in de bereiding van kunstharsen wordt toegepast. Ongeveer de helft van de totale methanol productie in de U.S.A. wordt verder geoxydeerd tot formaldehyde. Verder vindt methanol ook uitgebreide toepassing als antivries. De volgende tabel[3] geeft een beeld van het gebruik van methanol in de Verenigde Staten.

Tabel 1.

Gebruik van methanol in de U.S.A. in 1947.

Formaldehyde	45 %
Di-Me-amine en di-Me-aniline	5
Antivries	40
Denatureermiddel	5
Oplosmiddel, etc.	5

De grote ontwikkeling van de kunststoffenindustrie, het toenemende verbruik als antivries en nieuwe toepassingsmogelijkheden, zoals brandstof voor jet motoren en rockets, doen een sterke toename van de methanol productie verwachten.

In Nederland wordt momenteel nog geen methanol geproduceerd. De import bedroeg in 1951 968 ton, waarvoor ca. f600.- per ton werd betaald. Krugers Dagneaux[4] bepleit, mede om strategische redenen, de noodzaak voor een spoedige oprichting van een methanolfabriek in Nederland.
Uit tabel 2 blijkt, dat de Nederlandse behoefte aan methanol en daarvan afgeleide producten ca. 4000 ton/jaar (omgerekend op methylalcohol) bedraagt.

Tabel 2.

Import in Nederland in 1951.

Methanol	968 ton
Formaldehyde (37 %)	4585 "
Pentaerythritol	526 "
Hexamethyleentetramine	171 "

De behoefte neemt voortdurend toe. Om deze reden en mede door andere economische factoren, zal in het hier volgende een fabriek met een dagproductie van 50 ton ruwe methanol worden berekend.
Als grondstof wordt aardgas gebruikt; derhalve zal de fabriek in de omgeving van Meppel of Coevorden[4] moeten worden opgericht.

1. Synthese.

De synthese van methanol wordt vnl. in de patentliteratuur beschreven. Uitvoerige overzichten hierover worden gegeven door Kirk en Othmer[2], Hirst[5], Ellis[6], Audibert[7], en Löpmann.[8].

De bereiding van methanol kan geschieden volgens een der onderstaande methoden:

1 Hydrogenering van CO, CO2 of een mengsel van beide oxyden.
2 Directe oxydatie van koolwaterstoffen (C_3 en C_4)
3 Hydrogenering van CO via methylformiaat bij lage druk (< 100 atm.)
4 Droge destillatie van hout.

De directe oxydatie van koolwaterstoffen wordt onder vrij milde reactiecondities uitgevoerd. (p= 27-34 atm.; t= 450-470°C; contacttijd= 0.25-4 sec.)[9] Methanol ontstaat hierbij echter meestal niet als hoofdproduct en de scheiding is zeer gecompliceerd, zodat deze procédé's voor kleine fabrieken zeker niet in aanmerking komen.

Bij de vorming van methanol via methylformiaat wordt de hydrogenering van CO uitgevoerd in een oplossing van Na-methanolaat in methanol. De katalysator, waarvoor meestal koperchromiet wordt gebruikt, is in de oplossing gesuspendeerd. Reactiecondities: p= 30-60 atm. ; t= < 200°C.[10]
Voor zover is na te gaan is dit proces nog niet in het groot toegepast.

De droge destillatie van hout is tegenwoordig van weinig betekenis.

Voor de industriele bereiding van methanol wordt uitsl. methode 1 toegepast. De patenten hierover bestrijken in hoofdzaak de toepassing van de meest uiteenlopende katalysatoren, de verbetering van convertortypen en de constructiematerialen hiervoor. Het proces wordt gewoonlijk uitgevoerd onder de volgende omstandigheden: p = 270- 350 atm.
t = 300- 400 °C
space velocity = 20000- 50000 (vol. gas/vol. kat./hr.)

De conversie, berekend op CO of CO_2, bedraagt 12-16 %, hoewel hogere percentages ook wel eens worden opgegeven. Uit de gegevens in de literatuur blijkt de hydrogenering van CO, CO_2 of een mengsel van beide oxyden onder dezelfde omstandigheden kan worden uitgevoerd. De conversie blijkt daarbij nagenoeg even groot.
De meeste methanolfabrieken, o.a. de I.G. Farben te Oppau,[11] prefereren de hydrogenering van zuiver CO. De Commercial Solvents werkt echter ook met zuiver CO_2 of met een mengsel van de beide oxyden.[1] Als voordeel van het werken met zuiver CO wordt aangevoerd dat het ruwe product ca. 90 % CH_3OH bevat tegen ca. 80 % bij gebruik van CO_2 of een mengsel van de oxyden. Hierdoor zou het zuiveringsproces in het eerste geval veel eenvoudiger zijn dan in het tweede. Vergelijkt men echter het zuiveringsschema, zoals gegeven door de I.G.[11] met dat van de Commercial Solvents[1], dan blijkt het laatste minder gecompliceerd te zijn.
Bij de hydrogenering van gemengde oxyden ontstaat naast methanol uitsl. water. Het nadeel van deze methode is, dat men een gedeelte van de waterstof verliest in de vorm van water. Daarentegen is het gevaar voor plaatselijke oververhitting van de katalysatormassa minder groot, aangezien de reactie

$$CO_2 + 3\ H_2 = CH_3OH + H_2O$$
$$H = -\ 11850 \text{ cal.}$$

minder exotherm is dan de reactie:

$$CO + 2\ H_2 = CH_3OH$$
$$H = -\ 21630\ cal.$$

Eventuele methaanvorming:

$$CO + 3\ H_2 = CH_4 + H_2O$$

welke reactie nog sterker exotherm is, waardoor katalysatorbederf kan optreden, wordt hierdoor vermeden. CO_2 in het voedingsgas heeft een koelend effect, waardoor de snelheid van de reactie en de temperatuur beter in de hand kan worden gehouden.

De samenstelling van het ruwe product hangt in de eerste plaats dus af van de gebruikte voeding , doch is bovendien afhankelijk van de katalysator. Een en ander moge blijken uit tabel 3.

Tabel 3.

	I.G. Farben.	Commercial Solvents.
Voeding	$CO + H_2$	$CO + CO_2 + H_2$
Katalysator	Zn - Cr	Ni
Temperatuur	330 - 340 °C	ca. 400 °C
Druk	.260 atm.	320 atm.
Samenstelling v. h. ruwe product:		
CH_3OH	90 %	74.7 %
Di-Me-aether	1 - 2 %	0.1 %
Hogere alc. en ketonen	0.8 - 1 %	0.2 %
Water	6 - 8 %	25.0 %

2. Katalysator.

De katalysatoren voor de methanolsynthese kunnen a.v. geclassificeerd:

1. Mengsels van metaaloxyden.
2. Mengsels van metalen (ook alliages).
3. Mengsels van metalen en metaaloxyden of metaal plus oxyde of een zout als promotor.

De meest uiteenlopende metalen en metaaloxyden worden als katalysator toegepast. Metalen, die door sommigen als schadelijk voor het proces worden gekenmerkt, worden door anderen als katalysator gepatenteerd. Dit geldt vooral voor de groep Fe, Co en Ni. Tot de meest gebruikte elementen behoren Zn, Cr en Cu. Aanwezigheid van alkaliën in de katalysator schijnt de vorming van hogere alcoholen te bevorderen.

Overzichten van de literatuur over katalysatoren, die bij de methanolsynthese worden gebruikt, zijn gegeven door Lowry[5], Ellis[6] en door Egloff[12].

3. Convertortype.

Het grootste probleem in de synthese van methanol is het binnen bepaalde grenzen houden van de reactietemperatuur. Vele patenten zijn gewijd aan de oplossing van dit probleem. Deze is o.a. gezocht in:

1. De arrangering van de katalysator in de convertor[13].
2. Warmteuitwisseling in de convertor tussen koud circulatiegas en de katalysatormassa[14].
3. Injectie van vloeibaar reactieproduct in de contactmassa[15].
4. Toevoegen van water in de circulatiegassen[16].
5. Injectie van koud gas op verschillende punten in de convertor.[17]

De laatste methode behoort tot de meest effectieve en wordt dan ook, zij het in verschillende uitvoeringsvormen, door de grote methanolfabrieken toegepast. De katalysator wordt hierbij in 5 à 6 manden in de convertor gebracht. Tussen twee katalysatormanden in bevindt zich een gasmengkamer, waarin koud synthesegas kan worden geinjecteerd. Door variatie van de hoeveelheid toe te voeren koud gas is de reactietemperatuur goed constant te houden.

Als constructiemateriaal voor de convertor worden metalen, die met CO carbonyl vormen, geweerd, tenzij zij worden bekleed met bestendiger materiaal zoals koper. Zeer resistent zijn staalsoorten met een hoog gehalte aan chroom (13 - 15 %).

4. Het proces.

Het gezuiverde synthesegas, dat echter nog ca. 3 % inert bevat, wordt m.b.v. een 5-traps compressor tot ca. 300 atm. gecomprimeerd. Tijdens de compressie vindt tussentrapse koeling plaats. De voeding, die door de compressor wordt verwerkt, bedraagt ca. 20 % van de totale hoeveelheid circulatiegas. Gecombineerd met de recycle wordt de verse voeding door de circulatiecompressoren, waarin de druk tot ca. 320 atm. oploopt, via de olievangers, warmteuitwisselaar en de electrische voorverhitter naar de convertor gevoerd. De electrische voorverhitter dient vnl. om het gas bij het starten van het proces op de juiste temperatuur te brengen. Daarnaast kan hij als regelend apparaat worden gebruikt. Door de exotherme reactie is het echter veelal noodzakelijk om door injectie van koud gas de temperatuur in de convertor op de gewenste hoogte te houden. De temperatuur wordt op verschillende punten in de

convertor gemeten m.b.v. pyrometers en mag niet boven 400 °C komen. De toevoer van koud gas wordt m.b.v. regelkranen geregeld.

De convertor is gevuld met 0.6 - 1.6 m^3 Ni - katalysator (space velocity:20-50 x 10^3), die in 6 manden is gebracht. De katalysator wordt bereid volgens het voorschrift gegeven door de Commercial Solvents.[17] De bereidingsmethode moet nauwkeurig worden opgevolgd aangezien de bruikbaarheid van Ni als katalysator bij de synthese van methanol volkomen afhankelijk is van de activiteitsgraad ervan.

Bij ca 400 °C en een space velocity van 30.000 wordt ca. 12-16 % van de kooloxyden omgezet.

Het gas uit de convertor passeert de warmteuitwisselaar en komt dan in de condensor, waar de ruwe methanol wordt gecondenseerd. In de productafscheider vindt de scheiding tussen de ruwe methanol en gas plaats.
Een gedeelte (ca.20 % v.d. voeding) van het gas wordt afgelaten om accumulatie van inert te voorkomen. De rest van het gas wordt gerecirculeerd.

Het ruwe product wordt naar de drukaflaattank gevoerd , waar de druk van 300 atm. op ca. 12 atm. wordt gebracht.

De zuivering van het ruwe product geschiedt m.b.v. 2 destillatiekolommen.

Door de eerste kolom, die 45 platen bevat, worden de lichte producten verwijderd. Door de grote refluxverhouding, 20:1, is het mogelijk om de ruwe methanol voor te verwarmen m.b.v. het destillaat. De voeding wordt ingevoerd tussen de 17de en 24ste plaat. Het product, de z.g. heads, bestaande uit dimethylaether, andere aethers en methanol, is ca. 2.5 % van de totale hoeveelheid ruwe methanol. De Commercial Solvents heeft hiervoor nog geen practische toepassing gevonden en het product wordt als zodanig opgeslagen.

Voor de winning van zuivere methanol wordt het bodemproduct van de eerste kolom naar de tweede gevoerd. De voeding, hoofdzakelijk bestaande uit CH_3OH en H_2O, wordt bij kooktemperatuur, ca. 70 °C, tussen de 13de en 14de plaat gebracht van de 33 platen bevattende hoofdkolom. Als topproduct wordt verkregen; 99.8 % methanol. Het bodemproduct bestaat vnl. uit water, terwijl daarnaast nog methanol en de hogere alcoholen voorkomen.
De Commercial Solvents werkt met een kolom met 75 platen, waarbij de voeding wordt ingevoerd tussen de 14de en 19de plaat, terwijl het product wordt afgenomen tussen de 67ste en 73ste plaat. De refluxverhouding is 1.75 : 1.
Door bovengenoemde maatschappij worden de hogere alcoholen in een derde kolom (21 platen) m.b.v. stoom afgestript. Gezien de uiterst geringe hoeveelheden hogere alcoholen, die in het bodemproduct aanwezig zijn en de beperkte verbruiksmogelijkheid is in dit schema de 3de kolom weggelaten en wordt het bodemproduct naar het riool afgevoerd.

5. Berekeningen.

1. Berekening van de hoeveelheid af te laten gas teneinde de samenstelling van het circulatiegas constant te houden.

De verse voeding wordt gekarakteriseerd door:

CO_2/CO = 1.40 - 1.45

$H_2/CO + CO_2$ = 2.7 - 3.0

Inert gas = 3 %

Bij de volgende berekening is voor het gemak aangenomen dat CO_2/CO = 1.42 en $H_2/CO + CO_2$ = 2.7 is zodat de gassamenstelling wordt:

$CO + CO_2$ = 26.22 %

H_2 = 70.78 %

Inert = 3.0 %

Aannemende dat de conversie van CO en CO_2 in gelijke mate geschiedt, is de aequivalente hoeveelheid H_2 2.6 x 26.22 = 68.15 %. 70.78 - 68.15 = 2.63 % H_2 is dus overmaat. Voor de berekening wordt deze hoeveelheid tot de inerte gassen gerekend. Noemt men het mengsel van aequivalente hoeveelheden CO, CO_2 en H_2 a, dan wordt de samenstelling van het voedingsgas gegeven door:

a = 94.37 %

"inert" = 5.63 % .

Gaat men uit van 100 molen a in de voeding, dan kan de volgende berekening worden opgesteld:

Stel dat de recycle x molen a bevat en de
aflaat y " a.

Naar de convertor gaan per tijdseenheid dus (100 + x) molen a.

Bij een conversie van 15 % komen uit de convertor 0.85 (100 + x) molen a.

Per 100 mol a in de verse voeding zit (100/94.37) x 5.63 = 5.97 mol "inert".

De eis stellende, dat in het circulatiegas de verhouding $H_2/ CO + CO_2$ ca. 3 en het gehalte aan inert 10 - 13 % mag zijn, mag maximaal 25 mol "inert" per 100 mol a in het circulerende gas aanwezig zijn. H.v. voor het aantal molen "inert", die naar de convertor gaan: 0.25 (100 + x). Uit de convertor komt per mol a (0.25:0.85) = 0.29 mol "inert". Met de aflaat verdwijnt dus 0.29 y mol "inert".

Bij stationnaire toestand moet:

Ingevoerde hoeveelheid "inert" = Afgevoerde hoeveelheid

zijn, zodat: 0.29 y = 5.97 is.

H.v. <u>y = 20.31</u> .

Stelt men dan balans op van a bij het aflaatpunt, dan vindt men:

$$0.85\ (100 + x) = x + y$$

$$0.15\ x = 85 - 20.31 = 64.69$$

$$\underline{x = 431.27.}$$

De recycle verhouding wordt dus: (431.27 : 100) = 4.31
en de aflaat verhouding (20.31 : 431.27) = 0.047.
Berekend op de voeding is de aflaat 20.31 %.

2. Berekening van de destillatiekolom voor het binaire systeem CH_3OH - H_2O.

Bij de berekening van het aantal theoretische schotels is gebruik gemaakt van de methode van Ponchon - Savarit[18,19]. Het grote voordeel van deze methode is, dat hij de verschillende toestanden in de kolom weergeeft in een diagram, waarin de enthalpie als functie van de samenstelling van de verschillende phasen wordt gegeven. Bovendien is hij in tegenstelling met de methode van Mc Cabe en Thiele algemeen geldig.

De samenstelling van de voeding, die bij kooktemperatuur in de kolom wordt ingevoerd is:

	kg/hr	mol.%	
CH_3OH	1506.25	61.9	
H_2O	520.83	38.0	
Hogere alc.	4.17	0.1	(berekend op C_4)

Gezien de geringe hoeveelheid aan hogere alcoholen, is deze bij de berekeningen verwaarloosd en krijgt men dus het binaire stelsel CH_3OH - H_2O.

Voor de berekening van de moleculaire enthalpieën van damp en vloeistof van verschillende samenstelling is gebruik gemaakt van de volgende formules:

voor de damptak:

$$W_g = (1-x_g)\,(\,W_A + {}_1c_g(\,t_g - t_a)\,) + X_g(\,W_c + {}_2c_g\,(\,t_g - t_c)\,).$$

waarin:

W_g = moleculaire enthalpie van damp van de samenstelling x_g

W_A , W_c = -"- -"- " " " de componenten bij kooktemperatuur

t_A, t_c = de kookpunten van de beide componenten

${}_1c_g$, ${}_2c_g$ = de soortelijke warmten bij constante druk van de componenten in gasvorm

x_g = de mol fractie van de lichtste component in de damp.

t_g = de temperatuur van de damp g

voor de vloeistoftak:

$$W_L = (1-x_L)\,(W_b + {}_1c_L(t_L - t_b)\,) + X_L(W_d + {}_2c_L(t_L - t_d)\,) + q.$$

Hierin is:

W_L = de moleculaire enthalpie van de vloeistof L bij de temp. t_L

W_b en W_d = de moleculaire enthalpieën van de beide componenten bij kooktemperatuur

t_b en t_d = de kooktemperaturen van de componenten

${}_1c_L$ en ${}_2c_L$ = de soortelijke warmten bij constante druk van de componenten in de vloeibare phase.

x_L = de mol fractie van de lichtste component in de vloeistof

t_L = temperatuur van de vloeistof L.

De berekening werd uitgevoerd aan de hand van de volgende gegevens:

Voeding : 61.9 mol % CH_3OH
38.1 mol % H_2O ingevoerd bij kooktemperatuur (ca. 70 °C).

Mol. verdampingswarmte:

CH_3OH	8413	cal./mol.
H_2O	9714	cal./mol.

Mol. soortelijke warmte:

$CH_3OH_{liq.}$	20.10	cal./mol.
CH_3OH_{gas}	12.48	cal./mol.
$H_2O_{liq.}$	18.05	cal./mol.
H_2O_{gas}	8.42	cal./mol.

Bovenstaande gegevens werden gehaald uit de International critical tables, Landolt-Börnstein en Perry.

De gegevens voor de constructie van de kookfiguur, grafiek 2, zijn ontleend aan Othmer en Benenati[20].

Tabel 4.

760 mm Hg.

mol. % x	mol. % y	t °C
o	o	100
5	28.4	92.3
10	42.7	87.7
20	58.6	81.6
30	66.3	78.1
40	72.4	75.5
50	77.6	73.3
60	82.8	71.1
70	87.7	69.1
80	92.0	67.4
90	96.0	65.9
100	100.0	64.5

x = mol.% CH_3OH in de vloeistof
y = mol.% CH_3OH in de damp.

In grafiek 3 is x tegen y uitgezet.

De gegevens over de moleculaire mengwarmte zijn ontleend aan Bose[21] en zijn weergegeven in tabel 5.

Tabel 5.

Mol. % CH_3OH	cal./mol. oplossing 42.37 °C
0	0.0
5	60.0
10	104.1
20	152.5
30	162.9
40	155.7
50	141.7
60	124.0
70	100.2
80	68.7
90	32.2
100	0.0

Bij de berekening is de verandering van de mengwarmte met de temperatuur verwaarlossd.

Aangezien de enthalpie in absolute waarde niet bekend is en men slechts enthalpieverschillen kan aangeven is bij de berekeningen voor het gemak aangenomen dat de enthalpie van water en methanol bij kooktemperatuur gelijk 0 is.

De moleculaire enthalpieën, berekend m.b.v. de formules (1) en (2) zijn samengevat in tabel 6.

Tabel 6.

Mol. % CH_3OH	Mol. Enthalpie in cal. Damp.	Vloeistof.
0	9714	0
10	9610	-51
20	9487	-46
30	9379	-29
40	9254	-22
50	9127	-13
60	8991	- 9
70	8848	- 7
80	8701	- 6
90	8557	-10
100	8413	0

M.b.v. de verkregen waarden van de moleculaire enthalpieën is het W-x diagram, grafiek 4, geconstrueerd.

Voor de bepaling van het aantal theoretische schotels is een reflux verhouding van 1.75 aangenomen. Hierdoor is punt A in grafiek 4 vastgelegd.

Het topproduct moet 99.8 mol. % CH_3OH bevatten, terwijl in het bodemproduct nog 0.5 mol. % methanol zit.

Uit grafiek 4 volgt nu, dat de kolom onder deze voorwaarden 15 theoretische schotels moet bevatten. De voeding moet worden ingevoerd op de 6de schotel van onder af gerekend.

Bij een schotelefficiency van 0.46 [22] vindt men:

$$(15 : 0.46) = 32.6$$

of wel 33 pradtische schotels.
De voeding moet worden ingevoerd op de

$$(6:15) \times 33 = 13^{de} \text{ schotel van onderen.}$$

Door Kastens werd voor deze kolom 75 practische schotels opgegeven, terwijl de voeding werd ingevoerd tussen de 14de en 19de plaat.

Berekening van de kolom diameter.

Voor de berekening van de diameter van de kolom is de volgende formule gebruikt:

$$u = K_v \sqrt{\frac{\rho_1 - \rho_2}{\rho_2}} \quad [23],$$

waarin:

u = de dampsnelheid in ft./sec.
K_v = constante, bepaald door de karakteristieken van de kolom
ρ_1 = dichtheid van de vloeistof bij de temperatuur in de top van de kolom
ρ_2 = dichtheid van de damp onder kolomcondities.

Verdere gegevens:

$s.g._4^{65}$ CH_3OH	= 0.7510
Dichtheid van water bij 4 °C	= 62.4 lbs./cu. ft.
Mol. vol. gas (S.T.P.)	= 359 cu.ft./lb.mol.
Mol. gew. damp	= 32
Druk	atmosferisch
Temperatuur	= 149 °F (= 609 °abs.)
Schotelafstand	= 12"
Vloeistofslot	= 1"
K_v	= 0.07

$$\rho_1 = 0.7510 \times 62.4 = 46.862$$

$$\rho_2 = \frac{32}{359} \times \frac{492}{609} = 0.0721$$

Voor de dampsnelheid u vindt men :

$$u = 0.07 \times \frac{46.862 - 0.0721}{0.0721}$$

$$= \underline{0.57 \text{ ft./sec.}}$$

of $$u = 0.57 \times 0.3408 = \underline{0.174 \text{ m/sec.}}$$

Peruur wordt geproduceerd (zie materiaalbalans) :

$$(1506.6/32) \times 22.4 = 1054.6 \text{ m}^3 \text{ damp (S.T.P.)}$$

Bij 65 °C en atmosferische druk wordt dit:

$$\frac{338}{273} \times 1054.6 = \underline{1305.7 \text{ m}^3}$$

De doorsnede van de kolom is dus:

$$\pi r^2 = 1305.7 : (0.174 \times 3600) =$$
$$= 2.0845 \text{ m}^2$$

Hieruit volgt voor de diameter van de kolom:

$$\underline{D = 163 \text{ cm}}$$

Door de condensor af te voeren warmte.

Bij een refluxverhouding van 1.75 wordt per mol. product afgevoerd:

$$(1.75 + 1) \times 8413 = 23136 \text{ cal.}$$

Peruur wordt 47.1 kmol. product gevormd, zodat de door de condensor af te voeren warmte 47.1 x 23136 = 1089706 kcal./hr. bedraagt.

Aangezien de voeding bij kooktemperatuur in de kolom wordt ingevoerd, moet door de reboiler dezelfde hoeveelheid warmte worden toegevoerd als door de condensor afgevoerd.

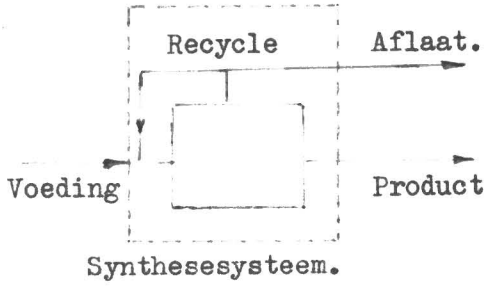
6. Materiaalbalans.

De materiaalbalans werd gebaseerd op een productie van 50 ton ruwe methanol per dag bij een conversie van 15 %, berekend op $CO + CO_2$.
De aflaat is 20.3 % van de voeding.

De samenstelling van het gas en die van het ruwe product zijn elders in dit verslag reeds opgegeven.

Aangezien geen nadere gegevens omtrent de hogere alcoholen, die in het ruwe product voorkomen, bekend zijn, zijn ze bij de berekening als C_4-alcohol beschouwd.

Synthesesysteem.



Voeding = Product + Aflaat.

Input.

	kmol./hr	kmol.C/hr	kmol.H_2/hr
$CO + CO_2$	61.4	61.4	
H_2	165.8		165.8
Inert	7.0		
Totaal		61.4	165.8

Output.

Product:

	kmol/hr	kmol.C/hr	kmol.H_2/hr	kg/hr	
CH_3OH	48.6	48.6	97.3	1556	
$(CH_3)_2O$	0.05	0.1	0.1	2	
C_4-alc.	0.06	0.2	0.3	4	
H_2O	28.9		28.9	521	2083 kg

Aflaat:

$CO + CO_2$	12.5	12.5		
H_2	39.2		39.2	
Inert	7.0			
		61.4	165.8	

1° Kolom.

Input.

	kg./hr
CH_3OH	1556
$(CH_3)2O$	2
C_4-alc.	4
H_2O	521
Totaal	2083

Output.

	kg./hr
Topproduct (2.5% van totaal ruw prod.) :	
$(CH_3)_2O$	2
CH_3OH	50
Bodemproduct :	
CH_3OH	1506
C_4-alc.	4
H_2O	521
Totaal	2083

2° Kolom.

Input.

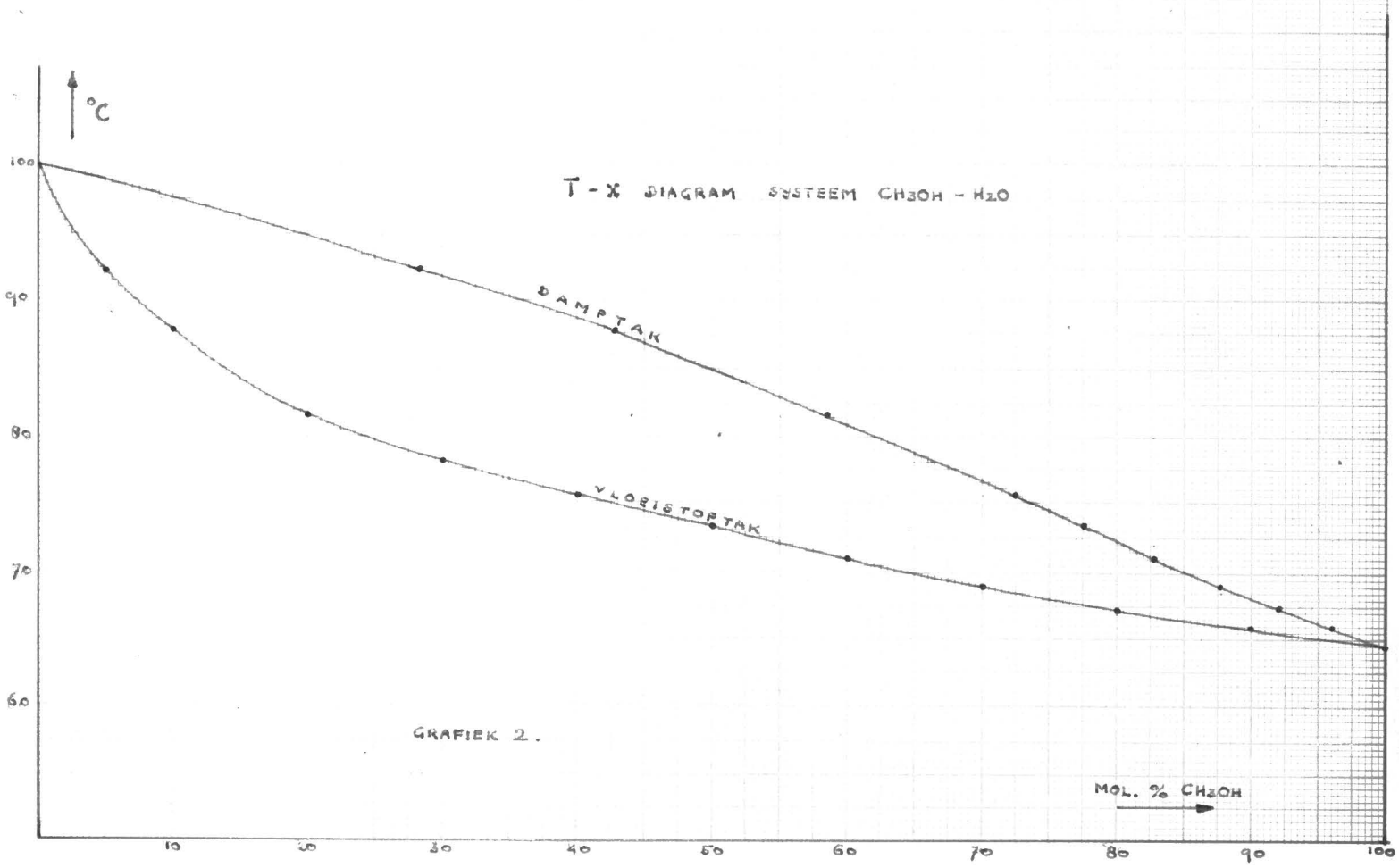
	kg./hr
CH_3OH	1506
C_4- alc.	4
H_2O	521
Totaal	2031

Output.

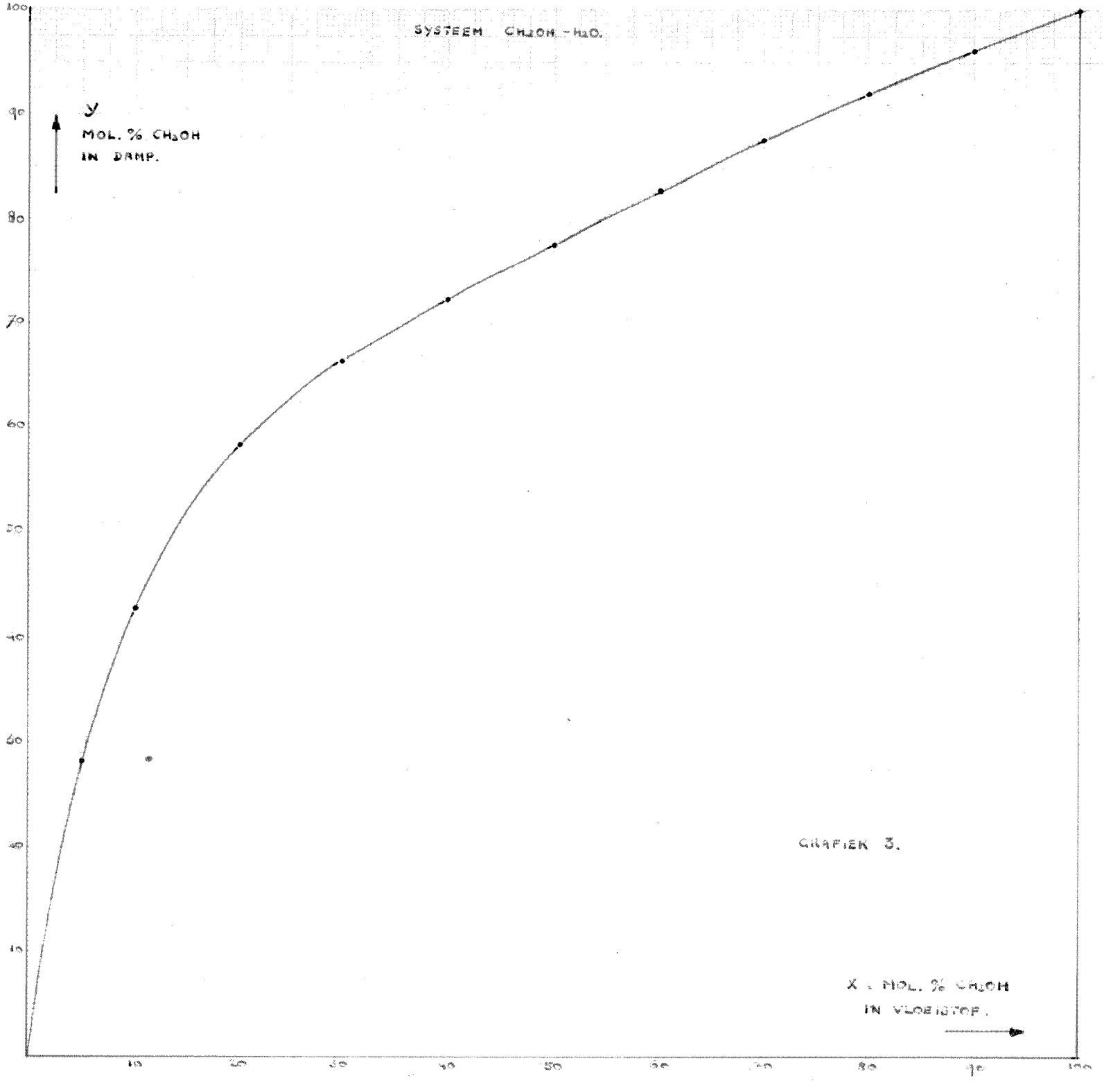
	kg./hr
Topproduct (99.8% CH_3OH) :	
CH_3OH	1504
H_2O	3
Bodemproduct:	
CH_3OH	2
H_2O	518
C_4- alc.	4
Totaal	2031

7. Literatuur.

1. M.L. Kastens, J.F. Dudley, J. Troeltzsch: Ind. Eng. Chem. 40, 2230 (1948).
2. R.E. Kirk, D.F. Othmer: Encyclopedia of chem. technology, vol.9, 31 (1952).
3. W.L. Faith, D.B. Keyes, R.L. Clark: Industrial chemicals, 415 (1950).
4. E.L. Krugers Dagneaux: Chem. Wkbl. 48, 589 (1952).
5. L.L. Hirst: H.H. Lowry, Chemistry of coal utilization, Wiley & Son (1945), 1846-68.
6. C. Ellis: Hydrogenation of organic substances, Van Nostrand Cy (1930), 652-73.
7. E. Audibert: Ann. combustibles liquides 5, 239-72 (1930).
8. B. Löpmann, B. Jaeckel: Ber. Ges. Kohlentechn. 4, 1-20 (1931).
9. M.F. Wirges, J.W. Palm: Oil Gas Journ. 48, 90,92, 114 (1949).
10. Brit. pat. 668.342 (1952).
11. FIAT rapport no. 888
12. S. Berkman, J.C. Morrell, G. Egloff: Catalysis, Reinhold (1940).
13. U.S. pat. 2.006.078
    Brit. pat. 252.362
14. Ital. pat. 430.520 (1948).
    U.S. pat. 1.942.021 (1934).
    U.S. pat. 1.980.718 (1935).
    U.S. pat. 2.512.586 (1950).
15. Germ. pat. 484.166 (1923)
16. Fr. pat. 639.058 (1927).
    Brit. pat. 283.499 (1927).
17. Fr. pat. 636.337
18. G.A.M. Diepen, G. Meyer: Chem. Wkbl. 44, 57 (1948).
19. W.H. Keesom: Chem. Wkbl. 30, 339-43, 354-59, 370-73 (1933).
20. D.F. Othmer, R.F. Benenati: Ind. Eng. Chem. 37, 299 (1945).
21. E. Bose: Z.f. phys. Chemie 58, 585 (1907).
22. G.L. Williams, E.K. Stigger, J.H. Nichols: Chem. Eng. Progr. 46, 7 (1950).
23. J.H. Perry: Chemical engineers' handbook 2nd ed. 1449.


°C
T - X DIAGRAM SYSTEEM CH3OH - H2O
DAMPTAK
VLOEISTOFTAK
100
90
80
70
60
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
MOL. % CH3OH

GRAFIEK 2.


SYSTEEM $CH_3OH - H_2O$.
y
MOL. % CH_3OH
IN DAMP.
100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
10
20
30
40
50
60
70
80
90
100
X = MOL. % CH_3OH
IN VLOEISTOF.

GRAFIEK 3.