

II Ammoniak synthese.

1059

A. Uitgangsstoffen.

In elk geval gaan we uit van H_2 en N_2 . In ieder geval zullen we deze twee gasen, al dan niet afzonderlijk moeten bereiden.

a. Men kan H_2 door electrolyse van water bereiden, zoals beschreven in het oorspronkelijke Fausser procédé. In Trail, Canada (1) electrolyseert men een alkalische oplossing, en maakt men N_2 volgens Lindet. Deze gasen zijn erg zuiver, zodat aanvankelijk op de zuivering bespaard wordt (2). Deze methode is de beste om kleine hoeveelheden. Het tractaatverbruik is zeer hoog, ongeveer tien maal dat van het stoom-methaan proces.

b. Uit de afvalgasen van de petroleum industrie en methaan



als bijproduct levert dit het zwarte Carbon-Black

c. Gebruikt men echter stoom, dan verlopen de reacties volgens:



Na elkander laat men de reacties verlopen, ieder onder de optimum condities.

In Calgary (Canada) krijgt men een mengsel van 75% H_2 en 13% CO. Het koolmonoxyde wordt met stoom bij 400° ongerept voor 97% (4). Hier is dus CO potentiële H_2 . Een andere methode (5) weet het zelf tot 99% te komen (5).

Zuivering e.d. zal hier onder nog nader ter sprake komen.

d. Waterstof is uit cokesovengassen te winnen. Het mengsel wordt vloeibaar gemaakt en gefractioneerd. De staatsmijnen passen dit proces toe. Ook watergas is op wijre te bewerken.

andere methoden, die er zijn om H_2 te maken, zijn we bij het doorzoeken van de literatuur niet tegen gekomen, zodat we ze verder buiten beschouwing laten. Van Nederland komt alleen het laatste geval in aanmerking: Electrolyse is te duur en afvalgasen van de petroleum zijn hier niet in voldoende mate voorhanden.

e. Stikstof kan men uit lucht maken volgens Lindet (1), zekere bij Schewe (ib) blz. 131), waarbij O_2 en CO_2 verwijderd wordt.

f. Een andere methode om O_2 te verwijderen, is dit laatste in CO_2 over te voeren, men werkt dan met generator gas. Het CO wordt met stoom ongerept, en het CO_2 verwijderd.

g. Is aan de ammoniak fabriek een salpeterzuur fabriek verbonden

dan kan men N_2 uit de ruur absorptie torens krijgen (3) volgens Ostner & Robinson. Om de oxydatie van NO is de zuurstof hier weggenomen; samenstelling 95.3% N_2 ; 3.2% O_2 , 0.3% stikstofoxyden, 1.1% A. Dit wordt met 3-5% overmaat H_2 gemengd an het restevende O_2 weg te nemen. H_2 is koudig: er is betrekkelijk weinig voolig het is toch vorhanden, en de overmaat komt vanzelf in het synthegas. Men leidt het mengsel over een katalysator (poreuse steen met 2% Cu en Cu-staven) bij 6 à 650°C, 35 lb/m² druk en 1800' cuft/min. Het resulterende gas heeft de samenstelling:

95% N_2 , 1% A, 4% H_2 , 0.1% CO_2 , 0.01% NH_3 (NO, CO, CO_2)

Dit gas is geschikt vondsynthese, terwijl de korten slechts 1/2 bedraagt van die van fractioneren. Een bedrijf heeft meer dan 3 jaar zoo gewerkt.

Een Amerikaans patent (6) beschrijft dit eveneens. In het Fauser procédé wordt het ook toegepast (10, p 237).

Behalve de gasen afzonderlijk te maken, kan men ineens een synthese mengsel maken.

b. Het watergas bedrijf bestaat uit blaas- en gasgangen, omdat de temperatuur bij de gasgang daalt, en zonder blaasgang zou sloven. Men kan nu dit bedrijf zoo regelen dat de verhouding $N_2 : (H_2 + CO)$ juist goed is. Men kan de gasen van elk der gangen afzonderlijk houden en na analyse en bereiking in de juiste verhouding mengen.

In Welland en Trail (Canada) wordt aan een deel van het watergas extra O_2 toegevoegd, zo dat H_2 ongereet wordt in H_2O en stikstof overblijft, dat met de rest van het watergas gemengd wordt. Bij 22 lb. druk wordt CO met stoom over een katalysator ongereet, zodat het gas uiteindelijk 20% CO_2 en 4% CO bevat.

i. Don kw te mengen met lucht en het mengsel te laten exploderen. (5,7) Een mengsel kw., w.o. 42% CH_4 ; wordt met lucht gemengd (al dan niet verrijkt met O_2 tot 50%) en onder 12 atm. tot explosie gebracht. de fijne koolstof wordt afgescheiden en de CO en N_2 bevattende gasen over een ijzer katalysator te leiden. bij 1 atm en 450°C. Als het koolreus verwijderd is, is het gas geschikt om de synthese.

f. Er bestaan ook methoden an de ammoniak synthese aan een of ander bedrijf te koppelen. Sha pavalov en Teorigai (9) werven het colesaven gas met zuurstof onder in een hoogoven, die dan een geschikt synthese gas levert. Heeft men kleine hoeveelheden methaan, of gasen van de petroleum destillatie, dan kan men deze ook dar een watergasgenerator leiden (25)

B. Zuivering.

Bij de zuivering dienen we na te gaan welke invloed bijgemengde stoffen hebben op:

- 1° ligging evenwicht en neventactie's
- 2° vergiftigen van katalysator (b. CO)
- 3° corrosieve werking (b. S -verb.)
- 4° verstopping van apparaten (o.a. stof)
- 5° hoeveelheid bijgemengde stof die toelaatbaar is.

De toelaatbare hoeveelheid bijgemengde gasen is een moeilijk punt. Overrijds stelt men de koolwaterstoffen voor als inerte verdunningsmiddelen, die de partiële druk van N_2 en H_2 verlagen en zich ophopen op 't eind van de fabriek, waardoor we dus veel gas moeten laten ontsnappen. Pastonnesi berekende de invloed (47). Anderzijds vinden we Chelabova en medewerkers (4) dit geen hinderwaer, en voeren de synthese bij 200-1000 atm. uit met een gas dat 15-30% koolwaterstoffen bevat. Een gedeelte van deze koolwaterstoffen lost in vloeibaar ammoniak op. Dit past men ook voor de zuivering toe (17), b. het door prekatalyse gevormde ammoniak wordt vloeibaar gemaakt en zuivert het gas grondig (10, p. 238), of het NH_3 , dat er bij ompompen inblijft wordt door sterke koeling vloeibaar gemaakt (42).

a de hinderlijkste verontreiniging is zwavel. De gasen worden er in hoge mate corrosief door en vergiftigen de katalysator bovendien. Worden ze geoxydeerd tot S-O verbindingen, dan wordt het eerste nog erger. Derhalve dient elke zuivering te beginnen met zwavel en in bijna alle gevallen is dit nodig. Kolen en petroleumgas, onze grootste leveranciers van H_2 bevatten beide zwavel!

De, in de lichtgasfabricage gebruikelijke, droge zuivering, door het gas door ijzeroxide te leiden, kan hier toegepast worden.



waarbij een zekere vochtigheids toestand onderhouden moet worden (16). De regeneratie geschiedt met lucht. Een bezwaar is, dat deze methode een omvangrijke apparatuur eist en veel arbeid kost.

Een ander droog proces is in gebruik bij de Mathiesen Alkali works, Lake Charles (5). Het gas leidt men door tevens met bauxiet katalysator. De afgescheiden zwavel stoot men uit.

Geactiveerde kool is eveneens een zuiveringsmiddel (13, 17).

Natte methoden komen meer en meer in gebruik. Zij zijn continu, de apparatuur is niet zo omvangrijk en er is minder arbeid van nodig. Ze berusten alle op een absorptie van H_2S - het grootste deel der zwavelverbindingen - in een alkalische vloeistof, die geregeneerd wordt door verhitte of lucht doorleiden. Hierbij wordt echter ook Cl_2 en HCl gebonden, dat we na de omzetting van Cl_2 toch moeten verwijderen.

Generatorgas bevat $7\frac{1}{2}\%$ CO_2 en watergas tot 30% (10), zodat het synthese gas ca. 5% CO_2 kan bevatten, dat dus de zwavelzuivering belast. Willen we CO_2 bovendien terug winnen (16) dan gaat vrij veel CO_2 verloren. Het H_2S gehalte is veel geringer: $100\text{ gr}/100\text{ cuft}$. Bovendien is de temperatuur vrij hoog, zodat het gas gekoeld moet worden.

Het proces is nog op andere wijze uit te voeren. Het gas wordt geabsorbeerd en een bijgevoegd oxydatie middel zet het direct in zwavel om. In beide laatste gevallen wordt de zwavel als een waardeval bijproduct verkregen. Pieters en van Krevelen (44) beschrijven een proces waarbij na absorptie lucht stampend wordt, terwijl een remsstofoverdrager (Prussisch blauw) toegevoegd wordt.

Het Seaboard-proces (12, 14) werkt met een 3% ige oplossing van soda, waarbij $NaHSO_3$, $NaHS$ (en $NaCN$) ontstaat: Regeneratie met lucht. Een variant hierop is het toevoegen van pershydroxide, waardoor bij regeneratie vrij zwavel ontstaat, die na drogen in waszen waarde heeft, zelf de zuivering kan bekortigen, zoals bij het Thylox proces (14), dat met Na_2CO_3 , S , O_2 werkt. Het Girbotol proces (15) werkt met een 50% ige opt. van diaethanol amine.

Volgens Wasser en Bruckner (17), die een vergelijkings cijfer van het droge proces geven, zou men bij het natte proces tot minder dan 0.02% H_2S en $0.02 - 0.05\%$ organisch gebonden zwavel komen.

b Stof is ook uit den boze. Het generatorgas moet stofvrij zijn en dus stofkamers of Cottrell passeren ^{of vork}. Indien men het gas afkoelt door sproeien met water, wordt het reeds voldoende verwijderd. Is het gas afkomstig van een methode, die met vloeibaar gemaakt gasen werkt, dan is het daarom reeds gefiltreerd.

c Koolmonoxyde moet volledig verwijderd worden. Men kan dit gas als zodanig verwijderen, bv. met een ammoniakale koper oplossing en elders gebruiken. Toch zal men dit bij voorkeur niet doen, omdat CO , zoals reeds opgemerkt is, een potentiële waterstof bron is:



Het gas wordt daartoe verradigd met waterdamp, door bv. te koelen met water, en eventueel nog stoom toegevoegd. Men warmt van met gasen die de convertor reeds verlaten hebben. Daarna volgt de exotherme omzetting in de convertor over een ijzer oxyde katalysator. Men kan hierbij het ook met andere processen bekende procedé toepassen, dat men de reactie in twee delen laat verlopen: bij hoge temperatuur een groot deel omzetten, bij een lagere, om het evenwicht zo gunstig mogelijk te maken, zodat de omzetting zo volledig mogelijk gemaakt. Hierna blijft er nog 1 tot 3% CO in het gas,

die men by ca. 200 lb./sq.in. kan oplossen in een ammoniaakale koper-
formiaat of lossing, dan wel nogmaals met stoom kan onretten.
Bij enkele schenais kunnen we hierop nog terug.

Een goede verwijdering van CO is noodzakelijk, daar de katalysator
vergiftigd wordt. Heeft men de gasen vloeibaar gemaakt, dan is
het mogelijk het gehalte van CO tot 0.001% terug te brengen. Men
kan ook CO en H₂ laten reageren tot CH₄, dat onschadelijk is. (tot
0.0001% CO). Sporen CO zijn te verwijderen door wassen met loog.

Zuurstof vergiftigt de ijzer katalysator eveneens. Bij de onretting
van CO is dit tevens in water onoplosbaar. Bij electrolytische waterstof,
dat ong. 0.1% O₂ bevat, wordt het door verbranding met waterstof
verwijderd (vergel. 3)

d. water mag eveneens niet voorkomen. Het maakt de katalysator
minder werkzaam, en verstopt de pijpen in die delen van het
toestel waar een lage temperatuur heerst. Men droogt zo nodig
met silicagel, tot 0.06 g H₂O/m³) (17)

e. Koolruim kan op verschillende manieren verwijderd worden, en
eenvoudiger als CO, zodat dit mede een van de redenen is, om het
laatste om te zetten.

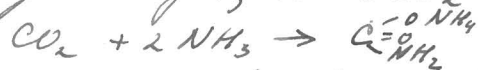
Het Girdal proces is hiervoor ook te gebruiken (5), echter met
moro ceethanol amine. Het seaboard proces kan eveneens dienst
doen, de overmaat CO₂ kan men uitschrijven door verhitten. Een
nieuw patent (10) noemt kalium tetra borat:



Ook in gewoon water is CO₂ op te lossen onder druk (25-30 atw.) Een
gedeelte van de energie kan men terug krijgen bij het ontspannen.
In een fabriek (53) te Belle, W. Va, U.S.A. leidt men het water onder druk
een helling op, waarbij CO₂, door de mindere druk, uit de oplossing
verdwijnt. Daarna vloeit men het terug, waarbij 60% van de energie
terug gewonnen wordt. De korten van aanleg en onderhoud van de
lange leidingen zijn hier aanrakenlijk

Het terug winnen van CO₂ van andere doeleinden kan belangrijk
zijn (16). Echter lost ook H₂ op en het vrij komende gas bevat 6 à 8%
H₂ wat aanleiding kan geven tot explosie's. Onder bijzondere voorzorgen
is dit terug te brengen tot 0.9%. Went men nl. kunstmest te
maken, bv. NH₄ NO₃, dan is bijmengen van NH₄ CO₂ noodzakelijk.
Dit laatste kan men goedkoop maken uit gips, door dubbele onretting
met CO₂ en NH₃. Het bleek in deze fabriek, dat het water slechts
tot 70% verkradigd wordt aan CO₂.

8
§ Carbanine zuurderivaten ontstaan dan het terug voeren van NH_3 houdende gasen in het versde synthegas, waar CO_2 aanwezig is:



Deze vaste stof dient men af te scheiden (5). dan inleiden van stromen wordt ze weer ontleed. Een goede koolzuur verwijdering is dus erg noodzakelijk.

§ Zuerte gasen. Hoewel geen verontreinigingen, dient men een opseehoping te voorkomen van koolwaterstoffen en edelgasen. Men dient daarom continue of periodiek gas af te laten uit het systeem. Edelgasen kunnen hieruit gemaakt worden, volgens Aleinikov (40) of een Noorse methode (49). Zoals reeds opgemerkt is door Pastorelli (47) de invloed van deze verdunning berekend. Beneden de 200 atm blijft de vermindering evenredig te zijn met het vierkant van de concentratie der verdunnende gasen, bij hogere druk is ze er evenredig mee. (zie ook inleiding van dit hoofdstuk)

C. Katalysator.

Vele katalysatoren zijn voorgesteld, maar tenslotte heeft, in diverse vormen, er maar één stand gehouden, nl. ijzer.

Ijzer kan in zuivere vorm dienst doen, maar is dan bij reeds betrekkelijk lage temp. (500°C) onwerkzaam. Men heeft echter moeilijk reduceerbare oxiden of amphotere toevoegd als Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO . De katalysator bleek met deze zg. "promoters" beter te werken. Een verdere ontwikkeling was, dat men bovendien nog een alkalische promotor toevoegde, bv. K_2O .

In het algemeen worden bij de bereiding de oxiden van ijzer en de promoters met elkaar gesmolten, en dan gereduceerd, waarbij de gereduceerde massa dan een groot actief oppervlak krijgt.

Het aantal verhandelingen en patenten over katalysatoren is zeer groot, en we zullen hier enkele grepen doen uit de literatuur der laatste jaren. Meer veel, meest onbereikbare, Russische literatuur is daar bij.

Kurin (20) smelt een massa, die Fe_3O_4 , Al_2O_3 en een weinig K_2O bevat op, en gaat na welke de beste wijze van reductie is. Bij constante volume snelheid wast de snelheid van reductie per groot bij hogere temperatuur. Bovendien wast de activiteit groter, indien men H_2 i.p.v. het synthesemengsel neemt. Als optimum waarde vindt hij 450° met grote volume snelheid.

Mur'ev heeft een thermokoppel geconstueerd voor de converter, dat beter en steviger is dan de gebruikelijke en de converter controle verbetert.

Korotjanski beschrijft een apparaat voor de ammoniak synthese,

helaas zijn deze patenten niet aanverig.

Pustovõt (31) deedde mee, dat de optimum temperatuur van de reductie van ijzer (met Al en K) $450-500^{\circ}$ is. De synthese zou van 75% plaats vinden in de eerste 25-30% katalysator massa.

Grimerich (32) beschrijft de bereiding van een katalysator uit bepaalde Russische ertsen. Het erts wordt mag netisch gescheiden van kwarts. Tot 2% stont het laatste niet met genoeg K_2O aanverig is. Men krijgt zuivere magnetiet kristallen. Het erts wordt twee maal mag netisch gescheiden, alkalisch smelt en dubbel schieding. Opbrengst 23%. Deze katalysator is te regenereren door oxidatie met KNO_3 .

Temkin en Pyshev (33) regenereren de katalysator buiten de converter in een speciaal apparaat. Men moet voorkomen de katalysator propheen wordt en daar door zijn werking verliest, waaron men ze koelt in een menpel van vloeibare stikstof en waterstof met 0.1 à 0.2 vol % zuurstof. Heeft men de katalysator geplaatst, dan verdwijnt de passiverende film door de temperatuur en de gassen in het apparaat.

Klyachko en Gurwich en Kobozov (34, 35) zijn van mening dat de activiteit van een katalysator hoofdzakelijk berust op zijn chemische samenstelling, terwijl de methode van bereiding van ondergeschikt belang is. Zij bereiden de ijzer katalysator op twee manieren:

1. Fe_3O_4 reduceren met houtskool; 2. asbest gedompeld in $Fe(CO)_5$.

Beide blijken dezelfde werking te hebben, indien het percentage p. aan ijzer laag genoeg is. Als v de smeltheid en x de NH_3 conc. in het gas is, is de werkzaamheid $k = x v^{\frac{1}{2}}$. k neemt toe met p. en $\frac{k}{p}$ gaat door een maximum, dat van houtskool ligt bij p = 0.006, 0.05-5 en 0, 55 van resp. 450, 400 en 350°, en van asbest bij p. 0.7 bij 400 en 450°. $\frac{k}{p}$ van asbest is ^{kleiner} groter dan van houtskool, omdat het laatste een groot oppervlak heeft. Als de kat op 500° gehouden wordt, neemt k af. en de afname is ongeveer hetzelfde van ijzer, en yzer op een der drapers, wat aantoonst dat het actieve deel bij alle drie typen gelijk is. Indien er y gewichts % zuurstof in het synthese gas zit, is $x y^{\frac{1}{2}}$ constant. en van zuiver ijzer en yzer op houtskool gelijk.

Dezelfde onderzoekers (35) patenteerden een methode om een katalysator te regenereren door behandelen met ijzercarbonyl, op een temperatuur waarbij de laatste stof ontleed wordt. Het metaal vormt een actieve laag.

Abbat (36) beschrijft een methode, om een katalysator te maken die Fe, Mg O, K_2O en SiO_2 bevat. Het ijzerpoeder wordt gemengd met kleine hoeveelheden K-silicaat, SiO_2 , Mg en K_2O en gepreest. Het gepreeste mengsel wordt met stoom behandeld boven 500° tot ten minste 0.5% van het ijzer geoxydeerd is, en minstens 60% van het yzer in ferroso-ferri-oxide. Men oxydeert daarna het

yzer oxyde tot metallisch ijzer met H_2 .

De werking van de katalysator is nog steeds een onderwerp van voortdurende studie. Hebaas is in Nederland een der nieuwste overzichten nergens aan wezig (27) Curtis, die zelf een actief aandeel in dit onderzoek gehad heeft, en zijn medewerkers hebben tot 1932 de resultaten vastgelegd in hun boek (18, p. 201 e.v.). Wij zullen hier niet in bijzonderheden treden, maar trachten een overzicht van hun inzichten te geven.

Hoewel er enorm veel werk verricht is, is het niet mogelijk de katalyse volledig te vervolgen bij ijzer katalysatoren. Zeer vele reacties zijn bekend, waarbij een of meerdere componenten uit een reactie mengsel een onstabiele verbinding vormen, die met de andere component kan reageren, terwijl de katalysator geregeneerd wordt. Men heeft hieraan zeer vroeg gedacht bij de ammoniak synthese. Men kon echter uit ijzer en stikstof geen Fe_2N maken.

Volgens Almqvist en Black berit het oppervlak atomen die in thermodynamisch opzicht zeer actief zijn. De sporen water in het synthese gas vormen ^{oxiden} op het actieve deel van het oppervlak, zelfs bij temperaturen, waarbij ijzer niet geoxydeerd wordt.

Frankenburger ontwikkelde dit verder, door het voor mogelijk te houden, dat dan ook oppervlakte nitriden gevormd zouden kunnen worden bij enkele atmosferen druk.

Er zijn aanwijzingen ~~aan~~ dat ook waterstof geactiveerd wordt. Frankenburger en Mayrhofer konden reeds de reactie tussen ijzer en waterstof zelfs bij vloeibare lucht.

Connet en Harkness toonden aan, dat een slechte ammoniak katalysator, in het synthese gas, honderden graden lager dan de synthese temperatuur para in ortho waterstof kan omzetten, waardoor het geschikt wordt voor binding met andere elementen. Hieruit moet men dus de conclusie trekken dat stikstof de beperkende factor is. Dixon en Steiner stelden vast, dat waterstof en stikstof, afzonderlijk geactiveerd, samen over een metaal oppervlak geleid, ammoniak vormen.

Hier is ondertussen nog niet zoveel materiaal byen gebracht dat een dissociatie van stikstof uit pastaten mag worden. De onderscheiding tussen geactiveerde moleculen en oppervlakte tussenproducten is meer formeel dan veel.

Het mechanisme, hoe de promotors werken, is niet erg duidelijk. Een der effecten is ongetwijfeld het vertragen van de groei van grote kristallen. (Wegeloff en Britenden.) Het oppervlak wordt dus groter. Dit is niet het enige. Vroegt men een alkalisch

oxyde toe aan een katalysator die reeds Al_2O_3 bevat dan wordt de activiteit beter bij hoge druk, niet bij lage. De promotor maakt dus de oppervlakte kinetica beïnvloeden. Een der functies kan zijn om de mate van adsorptie van geactiveerde N_2 stikstof te vergroten. Dit kan ook wel Brunauer en Emmet (37) bewezen dat beide promotors sterk geconcentreerd zijn aan het oppervlak. De alkali promotor is zeer sterk gemengd met ijzer. Omdat de kristalvlakken verschillend ontwikkeld zijn, is het oppervlak heterogeen.

Tenkis en Pyrkov (38) merken daarbij nog op, dat de meerderheid der auteurs van mening zijn, dat de stap, die de opbrengst bepaald, het proces van de binding van stikstof door ijzer in de vorm van een oppervlakte nitride (Frankenburger) is, of volgens de nit-drukingswijze van het proces der geactiveerde adsorptie van stikstof (Emmet c.s.) de volgende trappen van het proces, de vorming van een oppervlakte nitrid en de transformatie (direct of via anide) gaan veel sneller. In verband hiermee wordt aangenomen, dat de hoeveelheid van NH_3 die op ijzer uitbiedt, bepaald wordt door de vrijgelaten stikstof. Dit zijn moleculen en geen atomen, omdat de activerings energie van de laatste veel te hoog ligt (90.000 cal.). Ook de Baer (45) neemt zo'n standpunt in.

D. Systemen.

Er zijn verschillende manieren om Ammoniak te synthetiseren. Zou we twee methoden bespreken, die industriëel niet toegepast worden.

I. Reactie van geactiveerde gassen.

Kunsmann (18, p. 90 e.v.) geeft een overzicht van de mogelijk heden van geactiveerde gassen: in de elektrische boog en door α deeltjes. Aan deze methode niet van belang is, zullen we ze niet bespreken.

Venkateswara (19) heeft diverse katalysatoren onderzocht voor de ammoniak synthese met geactiveerde stikstof. Hij vond daarbij dat in afnemende mate werkzaam zijn: Sn - Pb alliage, Mg , W en Sn , dus geheel andere opbrengsten dan bij de gewone synthese. Opbrengsten worden niet vermeld in het referaat.

Shekhter (22) gaf een overzicht van het mechanisme van deze reacties. Op de fabricage zijn patenten genomen (20, 21) in de laatste jaren. In het patent van Bernet (20) vinden we een beschrijving van een apparaat, bestemd om Chemische synthesen in damp- of gasfase uit te voeren.

II Synthese in de vloeistofphase.

de Italiaan Medard heeft in Engeland en Frankrijk een methode gepatenteerd om de synthese in een vloeistof, al dan niet het eindproduct, waarin een katalysator gesuspendeerd kan zijn, uit te voeren (23). de gassen, die al dan niet geactiveerd ingevoerd worden, behoeven niet erg zuiver te zijn, druk beneden 50 atm., temperatuur wordt niet opgegeven.

III Gasmengsel over katalysator.

dit is het gewone proces, dat overal toegepast wordt en theoretisch door Haber, technisch door Bosch uitgewerkt is in het begin van deze eeuw.



waanbij, afhankelijk van de temperatuur 22.000 tot 26.500 cal. vrij komen. De factoren die de opbrengst beïnvloeden zijn:

- 1° samenstelling en zuiverheid van de gassen.
- 2° temperatuur (en dus warmte uitwisseling)
- 3° druk
- 4° activiteit van de katalysator

5° snelheid waarmee het gas langs de katalysator stroomt

Achtereenvolgens. zullen we enkele fabrieken en systemen bespreken om een en ander te demonstren.

a Haber-Bosch. Dit is het oudste proces en volledig beschreven (24, 10, p 229). de fabrieken zijn in Opper en Merseburg gevestigd en hadden in 1929 een productie van resp. 150.000 en 725.000 ton per jaar.

Het synthesegas wordt verkregen door mengen van water- en generatorgas, CO omgezet over een katalysator met stoom en CO_2 verwijderd door wassen met water, het restant CO wordt opgelost in een ammoniakale koperoplossing. Het zo gereinigde gas wordt samengeperst tot 200 atm. en wordt door warmte uitwisselaars gevoerd naar een converter met katalysator. Na doorlopen van de warmte uitwisselaars wordt de ammoniak in water opgelost en het resterende gas na droging, bv. met silicafol, terug gevoerd in de converter. Bij één doorgang wordt 5-10% ammoniak gevormd en in het totaal zet men 50% van het synthesegas om. de reiniging is niet ideaal, maar men zoekt het evenwicht, in economisch opzicht tussen opbrengst en zuiveringskosten.

b American Process. Dit sluit nauw aan bij het voorgaande. de verschillen zijn: 1° hoger druk, 2° lager temperatuur en 3° een actiever katalysator. Opmerkelijke verbeteringen zijn aangebracht.

Na de gewone zuivering leidt men het gas door een converter met oude katalysator massa, bij een hogere temperatuur, dan waarop de eigenlijke katalysator werkt. Er wordt wat ammoniak gevormd, dat door koelen af te scheiden is, en waarin verontreinigingen oplossen (zie zuivering). Het gas is veel zuiverder, en de katalysator blijft langer goed. De katalysator bevat twee promotors (zie katalysatoren). Dit proces is vooral in kleine fabrieken toegepast.

X C. H. E. C. proces. In grote trekken is dit gelijk aan het vorige. Zie schema zie bijlage II. Dit proces kunnen we aan de hand van dit schema wat uitvoeriger schetsen.

Watergas, dat op de gewone manier gemaakt wordt, wordt van zijn voelbare warmte ontdaan in een stoom ketel. In de jekelde, doch niet harde gassen vertruift men water, waardoor het water warmte opneemt en bovendien verdampingswarmte opgenomen wordt. Daarna wordt het gas verrijkt met warm water, en eventueel nog stoom toegevoegd.

In de warmte uitwisselaars wordt het op zo danige temperatuur gebracht, dat het CO in CO₂ overgaat (zie zuivering). Het gas wordt dan weer gekoeld in warmte uitwisselaars en koeltrens

Het synthese gas wordt nu uitgewassen met water bij 25 atm.

Het overgebleven CO (en O₂) worden geadsorbeerd in Ammonium koper formiaat, dat met stoom geregenereerd kan worden. Bij 300 atm wordt het nu gemengd met terug komende gassen uit de converter, van alie bereijst, ammoniak afgescheiden, en naar een converter gevoerd, waar het gas door een tegen stroom warmte uitwisselaar op temperatuur gebracht wordt. Daar koelen wordt een deel van het gas vloeibaar gemaakt. Schreve geeft als voorbeeld (26, p. 400) een katalysator, die 3 jaar gewerkt heeft bij 515°C en 4.400 lb druk. Het gas bevatte 72 à 75% H₂ en 15 à 24% NH₃ werd per omloop omgeret.

d. Mont Cenis proces.

Het Haber Bosch proces kan ook gewijzigd worden, zodat bij lagere druk, 100 atm., en een temperatuur van 400-425° gewerkt wordt. Katalysator is een ijzer cyanide complex (18: p. 289; 26 p. 404) Het wordt gebruikt in de fabriek van de Shell Chemical Co, Pittsburg, Calif.

e. Claude proces. Hier werkt men met veel hogere drukken. Dit zal de opbrengst ten goede komen, en zelfs schijnt het mogelijk te zijn bij 1000 atm. meer dan 80% om te zetten bij meerdere convertoren in serie.

In de praktijk werkt men met een volume snelheid van 100.000³, temperatuur 500 à 650°C, druk 100 atm in in een converter 40% omzetting. Hierbij moet dus een aanzienlijke hoeveelheid warmte vrijkomen

Volume snelheid = $\frac{\text{Volu Gas (N.T.P.)}}{\text{Vol. ket}}$

het warmte probleem is hier de warmteafvoer, niet de uitwisseling, waar door de constructie anders moet dan bij Haber-Bosch. In Bijlage 1 is een schets van zo'n fabriek aangegeven. Het synthese gas gaat door een aantal converters C, gevolgd door condensator R en afscheiders S. Ten slotte wordt het gas in W met water uitgewassen.

Het is nodig CO geheel te verwijderen, men past daarom een voor-converter toe. Methaan gedraagt zich als een inert gas, en omdat het gas niet teruggevoerd wordt, kan de hoeveelheid groot zijn. Zoals opgemerkt voeren Chelobova (4) deze synthese nog door met 15-30% methaan. Door de hoge druk scheidt ammoniak zich gemakkelijk af uit gas in een vloeibare vorm, maar zullen er echter ook veel gassen in oplossen.

Door de hoge druk is men gedwongen bijzondere voorzorgen te nemen bij de constructie van de apparaten. Men neemt er Cr en Ni-ijzer soorten voor. Dit maakt de apparaten duur. Door de grote ontzetting, komt er veel warmte vrij, waardoor de katalysator plaatselijk oververhit kan worden. Deze moet dan ook dikwijls vernieuwd worden, wat echter snel gaat.

En ander bezwaar is, dat de ontzettingssnelheid betrekkelijk laag wordt bij hogere ammoniak concentratie's. Bovendien levert de hoge druk meer gewaar op, is de Converter snel versleten en moet men 20% van het gas laten ontspinnen tot 1 atm.

f. Casale proces. De druk is hier lager, nl. 5 à 900 atm en 500°C .
(de temperatuur is)

men laat met opzet ammoniak in het synthese gas: de reactie wordt er door vertraagd, en de katalysator niet plaatselijk oververhit. de opleenging wordt dan echter 15% bij 600 atm. Het is daarom zeer de vraag of deze wijze van controle economisch verantwoord is: de katalysator, die bij het Claude proces 2 à 300 uren meegaat, blijft hier zes tot twaalf maanden actief. De wand van de converter koelt men met de binnenkomende gassen, waardoor ze onder 400°C blijft en dus geen kortbare alliasen nodig zijn.

g. Fauser Proces. Het gelijkt veel op het Haber-Bosch systeem en werkt bij 200 atm en 500°C . Waterstof wordt electrolytisch gemaakt en stikstof betrokken uit de afgewerkte gassen van de salpeterzeem-fabricage. De zuurstof verwijderd men, behalve met H_2 ook met koper. De warmte uitwisselaars zijn nog volledig geconstrueerd, en bijzondere zorg is besteed aan een gelijkmatige temperatuur in de katalysator te onderhouden.

Deze fabricage is uitvoerig beschreven van de fabrieken in Trail (52) (Flow sheet, zie Bijlage I). Men werkt er met elektrische cellen, die 3.140.000 cu ft H_2 en 1.574.000 cu ft O_2 produceren, terwijl volgens het Claude systeem per dag 1.340.000 cu ft N_2 gemaakt wordt, terwijl de totale

productie 47 ton watersrijke ammoniak bedraagt. Twee 6 traps compressoren geven bij 300 atm elk 150.000 cuft per uur met een motor van 2250 hp.

Na de olieafscheiders komt het in de pre-katalyse groep, waar ook zuurstof tot minder dan 0.2% verwijderd wordt. Dit is een kolom die met koperen Raschig ringen gevuld is, 25 ft hoog, 3 ft diameter, wanden van 6 1/2 inch, Ni staal. In een water koeler scheidt men water af. Men voert het dan door een water en een olie afscheider naar de convertoren, 50 ft hoog, 3 ft diameter, wand 6 1/2 in. Bij t aanwetten verhit men electrisch, verder werkt men met een warmte uitwisselaar. Het gas bevat 12 1/2% ammoniak met 23% conversie. Het reactie mengsel koelt men met water en 66% ammoniak wordt hier gecondenseerd in een toren van gelijke afmeting als die der pre-katalyse, geisoleerd door kurk echter. De vluchtbare ammoniak wordt opgelaten de de druk van 200 tot 15 atm verlaagd. Edelgasen, stikstof en waterstof zijn dan niet meer oplosbaar.

17. Plant Lake Charles (Mathieson Alkali Works). (Zie Bijlage V)

Zie heeft hiervan een beschrijving gegeven (5). Deze fabriek werkt met petroleum en natuurlijke stoffen, die 40 mijlen ver door buizen aangevoerd worden. De druk, die 300 lb bedraagt wordt produceerd tot 50 à 75 lb. Vergelijk het dan ons getekende flow sheet, bijlage VI. De gassen worden voorverwarmd en van zwavel gereinigd door buizen door torens met kankiet (zie zuivering). Men leidt dan de gassen door buizen (25% O₂, 20% Ni) die tevens als warmte uitwisselaars dienst doen. In de buizen, waar een katalysator aanwezig is en men stroom injecteert verloopt:



de buiswanden zijn 1700°F, de gassen bij t verlaten van het tussel 1300°F.

Men leidt men dit gas, met versgas en oververhitte stroom in explosie kamers, met zoveel lucht, dat uiteindelijk de verhouding van H₂ en N₂ goed is. De temperatuur is 2000°F, samenstelling gas: 40% H₂, 11% CO, 4% CO₂, 20% H₂O. Men sproeien koelt men het af tot 900°F. Op de gewone wijze wordt nu CO afgezet bij 800°F en de gassen weer met water gekoeld. CO minder dan 1%, 16% CO₂

Midden in het bedrijf heeft men een gas tander van 500.000 cuft. geplaat. Dit is zeer gemakkelijk bij storingen, waardoor we een soort buffer hebben.

De gassen worden in een vijf traps compressor samengeperst. Na de tweede trap en koelen tot 100°F past men een Gerbitol CO₂ absorptie toe. Bij 200 lb/sq.in. is het volume veel kleiner en de absorptie beter. Het mono ethanolamine regenerert men met stroom, de gassen moet men drogen. Bij de vierde trap is de druk 2100 lb/sq.in. en na koelen wordt het laatste CO opgenomen in cupro en cupriformiaat, waarbij tevens acetyleen gebonden wordt (gevaar voor explosie). Regenereren met stroom.

Na drogen, brengt de 5^o trap het tot 4000 lb/sq.in, en voert men het gas door warmte uitwisselaars, en voegt het circulerende gas toe. Dan zuivert men het van carbaninesuurderivaten, en leidt het in drie converters, die elk twaalf bedden met ijzerkatalysator bevatten, en bij 925^oF werken. Het gas wordt gekoeld tot 875^oF en met water tot 100^oF. 16% ammoniaak bevat het gas dan, dat bij 75^oF von 4 procentie deel vloeibaar wort, 4,5% blijft in het gas. De inerte gassen verwijderd men, door van tijd tot tijd gas af te laten. Na een compressorjessieus te zijn wort het gas teruggevoerd.

De gassen worden eventueel nog gekoeld tot 25^oF, dan vloeibare ammoniaak von reconvertor binnen gaan, an de bekende reden, 2 1/2% ammoniaak blijft er in.

De vloeibare ammoniaak wort opgeslagen in grote, bolvormige, gesoldeerde tanks, de sq. Horton sferes. De veiligheid wort op 75 lb/sq in aangepast. De middellijn is 30 ft, de isolatie bv. P ind kerk

i T. V. A. Ammonia plant. Miller en Jenkins (42) hebben deze fabriek in details beschreven, terwijl Brown en medewerkers (43) een beschrijving gegeven hebben van de analyses, die voor de bedrijfscontrole uitgevoerd worden.

Het betreft hier een fabriek mit de eerste wereldoorlog, ^(18, p. 307) die geheel gemoderniseerd is, en in bedrijf gebracht gedurende de tweede wereldoorlog. In beide publicaties vindt men vrij veel bijzonderheden. (zie Bijlagen III en IV)

De fabriek is in zes afdelingen georganiseerd, nl: water gas fabricage, omzetting van CO, compressors, gas zuivering, synthese en het opslaan van Ammoniaak

Cokes wort aangevoerd per trein, an de fijne stukjes ontfermd (dese gaan naar het phosphaat bedrijf), en in de vier water gas installaties gebruikt, die volledig automatisch werken. De gassen worden gewend door een ^{afgas} stoomketel, gekoeld met water, en zwavel verwijderd volgens Seaboard. Het gereinigde "semi" watergas wort opgeslagen in een gasholder van 1.000.000 cuft.

Het CO wort op de gewone wijze ontfest in H₂ met een grote overmaat stoom in twee trappen. Een speciale, zeer actieve katalysator is von dit doel gemaakt. Door Roots-blowers wort het gas doorgedreven met een overdruk van 5 lb. Het weg stromende gas wort gekoeld met water (direct!) en met dit warme water worden de hete koudte gassen overwarmd, en tevens verdrilgd met waterdamp. Stoom mit de "warte heat boilers" wort daarna geïnjecterd. Na nog een koeling wort het gas opgeslagen in een gasholder. Dese twee gas holders maken het mogelijk bij een onregelmatig bedrijf veelquop te slaan.

Dier zes traps compressoren (2500 pk.) leveren dit gas, na zuivering onder

350 atm af. Bij 17 atm wordt CO_2 (ong 20%) verwijderd door wassen met water (tusschen 3° en 4° trap). Met een Pelton waterrad wordt meer dan 50% van de energie terug gewonnen. Het koolzuur laat men in de atmosfeer gaan. Bij 12.1 atm wordt CO , CO_2 , resten CO_2 en andere gasen verwijderd met een koude ammoniakale koperformiaat oplossing. Het is mogelijk daarna nog te zuiveren met loog, doch daar de gasen slechts 0.7% CO_2 bevatten is het niet nodig geweest deze in bedrijf te stellen.

De gasen worden verder op normale wijze door de converter geleid, gehaald. enz. Op de schema's is dit voldoende duidelijk aangegeven, de temperatuur van de converter wordt niet vermeld. In het ene schema staan aangegeven, die punten waar de gasen geanalyseerd worden, en de oplossingen. CO wordt bepaald tot 2 delen per millioen, en CO_2 tot 0.05%. Het percentage Argon, maximaal 0.15%, wordt eveneens gecontroleerd, i. v. m. het aflaten der inerte gasen.

f. Belle Dupont plant (53). 70.000.000 cuft watergas wordt hier per dag verwerkt. Men gaat uit van cokes, dit is goedkoper dan een zuivering van cokesoven gas uit te voeren. Men gebruikt een 4-traps Compressor met resp. 25, 25, 320 en 1000 atm. Het watergas bevat 50% H_2 en 40% CO en op de normale wijze gereinigd. Het laatste CO wordt echter niet uitgewassen, maar in een Converter omgezet tot methanol. De meeste ammoniak wordt vloeibaar afgetapt; rest de gasen, die afgelaten worden, lost men de ammoniak in een stoom condensaat. Het "Mountain power recovery systeem" werd bij de zuivering reeds beschreven.

k. Mac Rae heeft, nog tijdens de tweede wereldoorlog, een overzicht gepubliceerd van de Canadese fabrieken te Trail, Calgary en Welland.

Bij het Fauser-proces (zie g) hebben we reeds de Fabriek in Trail behandeld, terwijl uit dit nieuwere artikel niet blijkt, dat er belangrijke wijzigingen aangebracht zijn.

In Calgary gaat men uit van methaanrijke gasen, die, na zuivering van zwavel, met stoom over een katalysator geleid worden bij 750°C en dan 75% H_2 en 13% CO geven. (vergel. h). Het laatste wordt op de bekende manier omgezet met stoom (blijft ten slotte 3% CO over).

Methaan verbrandt men ook met lucht, in een watergekoelde verbrandingsruimte: 25% H_2 , 11% CO_2 . Een mengsel van deze twee producten doet dienst als synthese gas.

In Welland en Trail gaat men ook uit van watergas. De lucht wordt rijker aan zuurstof gemaakt (Vergel. Cior en Bios rapporten) men rept het proces 200, dat men een goed synthese gas krijgt, en op de gewone wijze gereinigd van CO_2 (220 lb) en van 4% CO (1650 lb) en samen geperst tot 4500 lb. De hoeveelheid CO wordt gecontroleerd tot op

10 delen per millioen, opdat de katalysator niet vergiftigd worde.

L. Tauslotte zullen we nog enkele rapporten bespreken, gepubliceerd door de geallieerde commissie's in Europa. (55 en 54)

Gabel. (Bios 199) beschrijft het procedé om diverse sorten kool te vergassen door zuurstof (tot 24%) aan de lucht toe te voegen. Men ging echter verder. Bij de scheiding van N_2 en O_2 uit lucht voor Ammoniak synthese, blijft het laatste over. Men vermengt daarom de stroom met zuivere zuurstof, en de warmteontwikkeling is dan zodanig dat dit continue uitgedroogd kan worden. De kisten zijn hooper dan van het niet-continue proces (stroom en lucht afwisselend inblazen). De zuivering wordt hier zwaarder belast, immers alle zuurstof moet als Cl_2 twee verwijderd worden, echter is de zuivering niet belast met stikstof. De waterstof, zoo gefabriceerd, is geschikt ook voor harden. Hoewel men in Canada (zie L.) toegepast heeft, schijnt het ons toe, dat het van de Ammoniak synthese weinig waarde heeft, omdat: 1° goedkopere methoden bestaan (en in dien er salpetersuur gemaakt wordt) 2° zuurstof elders nodig is.

Indien goedkope brandstof te beschikking is (bruinkool), kan de Winkler-generator (Bios 333; Than, Oel und Kohle 8.6.42) gebruikt worden. De bruinkool wordt vernield tot kleine deeltjes (0.5-4 mm) en in de generator gevoerd, terwijl onderin een mengsel van stoom en zuurstof (20-50%) geblazen wordt. Zie bijlage VI

In de Bios rapporten V-30 en II-11 vinden we zeer oppervlakkig een paar Belgische Ammoniak fabrieken beschreven. Het rapport over de fabriek te Marley heb ik echter niet ter inzage kunnen krijgen. De fabrieken verwerken cokesovengas. In Tertre werkt een fabriek volgens Casale.

Mit gaande van bruinkool (Bios XXIII-21) maakt men in Lema Ammoniak, volgens Haber. Interessante bijzonderheden over de converter worden hierbij gegeven. Die fabriek is in 1916 gebouwd.

In Bios XXVII-55 wordt een Linde-schema beschreven voor de zuivering van H_2 en N_2 via vloeibare gassen.

In Bios XXXIII-24 wordt de bereiding van H_2 besproken bij de Brabag fabriek in Troglitz-Teitz, met Winklergenerators. Een en ander is hier reeds ter sprake geweest.

Met alle rapporten konden we ter inzage krijgen en daar er geen systematische index bestaat is het zeer wel mogelijk dat er bovendien nog enkele interessante stukken van onze aandacht ontsnapt zijn.

E de Converter

de voorwaarden waar een converter aan moet voldoen, worden beschreven door Wilke (50) en Curtis (10, p. 230). De tweede geeft een beschrijving, terwijl de eerste meer op de warmte problemen ingaat.

Het eerste probleem is de warmte uitwisseling. de reactie is exotherm, er komen grote hoeveelheden warmte bij vrij. Het zou economisch niet verantwoord zijn deze te verliezen in een proces dat zoveel energie kost.

De converter heeft een buitenwand, die in de eerste plaats de hoge druk moet weerstaan, terwijl een muur naar binnen gelegen wand de temperatuur weerstand biedt. Men leidt het koude gas tussen deze beide wanden door, waardoor deze de warmte opneemt, en er praktisch geen warmte verloren gaat. (vergel. Bijlage VI b.). We zullen verder een generator in gedachten houden, als aangegeven in Bijlage VII a. De gassen worden dan om de buizen van een warmte uitwisselaar geleid en om de buizen met katalysator, waardoor ze op temperatuur gebracht worden. Daarna wordt de richting omgekeerd en de gassen geleid door buizen met katalysator en door de buizen van de warmte uitwisselaar. De gegevens van Wilke zijn te vinden in Bijlage VI en behoeven hier niet te worden beschreven. Hij werkt met 200-220 atm.

In het Civo rapport XXIII-21 wordt een converter beschreven (vermeedelijk van een verouderd type. De binnendiameter van de converter is 900 mm, de lengte 12 m., Capaciteit 50 ton/dag., terwijl 6 ton ijzerkatalysator gebruikt werd, die van 100 dagen tot drie jaar actief was. Deze bevatte ^{het warmte} metalen ^{2% kob warmte} alkalische promotoren: 1/2% K en 1/2% Ca, en ^{naast} 9 m. van de converter in. De warmte uitwisselaar nam 2 1/2 m in. de druk was 140 atm. en de katalysator werd op 500° gehouden. Het constructie materiaal is S-2 staal

De gassen, 10°C, worden in de top geleid, en worden langs de buitenwand geleid, in de warmte uitwisselaar tot 400° verhit, en bij 500° door de katalysator geleid, die dan middelen van een elektrische verwarming, indien nodig, bij verwarmd werd. 10-14% NH₃ werd gevormd, en het gas verlaat de warmte uitwisselaar bij 150°C. De inrichting is dus gelijk aan de door Wilke gegeven, de tekening is gedetailleerder uitgewerkt, maar overigens gelijk aan Bijlage VII a. Reproductie is onmogelijk.

De regeling van de temperatuur is een grote zorg. Vergeeflijk bijlage VII, d waar de reactie snelheid, niet per se is tegen de temperatuur. Een 50° verschil kan de reactie zelfs geheel doen stoppen. We zullen dit later nog verder besien (41).

De Claude-converter (10, p 234) is van een geheel ander type. Ze is veel kleiner, diameter 9 in, van binnen 4 in, nikkel-chromstaal. Lengte 7 ft. De katalysator, die ²⁰⁰⁰ 2000 uren te gebruiken is, is eenvoudig te verwisselen.

De Casale converter heeft een gekoelde buitenwand, en is gelijk aan de eerste (beschrevene)

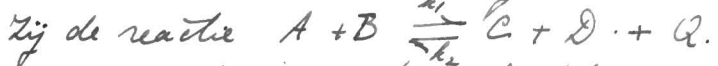
200 x 300
9 2230

de Converter, ontworpen door het Fixed Nitrogen Research Laboratory heeft de katalysator onderin de ruil geplaatst, in concentrische kamers. De warmte uitwisselaar komt er boven op.

Het is mogelijk diverse warmte invloeden te berekenen, maar zij waren niet in staat genoeg gegevens in de literatuur te vinden, om de converter te berekenen, i.v.m. de warmte overdracht in de katalysator buizen.

benoemen

Denbigh (41) heeft een methode aan gegeven om de hoogste temperatuur te bepalen, en de temperatuur van maximale omzetting. Tusschen deze twee temperaturen moet men de reactie laten verlopen. Door berekening komt men tot de conclusie, dat de temperatuur van de gasen bij het doorstromen van de katalysator moet afnemen.



de reactie snelheid $v = \frac{dc}{dt} = k_1 f_1(a, b) - k_2 f_2(c, d)$ (1)

men kan echter schrijven, als E_1 en E_2 activeringsenergieën zijn en dus $-\Delta H = E_2 - E_1$:

$v = p \cdot e^{\frac{-E_1}{RT}} f_1(a, b) - q \cdot e^{\frac{-E_2}{RT}} f_2(c, d)$ (2)

waarbij de concentraties a, b, c en d op een bepaald punt in 't reactie vat slaat. Zoo in evenwicht zij, moet de snelheid = 0 zijn

$\therefore \frac{p \cdot e^{\frac{-E_1}{RT_e}}}{q \cdot e^{\frac{-E_2}{RT_e}}} = \frac{f_2(c, d)}{f_1(a, b)}$ (3)

$\therefore \frac{p \cdot e^{\frac{-\Delta H}{RT_e}}}{q} = \frac{f_2(c, d)}{f_1(a, b)}$ (4)

$\therefore T_e = \frac{\Delta H}{R \log \left\{ \frac{p f_1(a, b)}{q f_2(c, d)} \right\}}$ (5)

Voor een maximum snelheid moet $\left(\frac{dv}{dT}\right)_{a, b, c, d} = 0$ zijn, zodat (2) wordt:

$\frac{p E_1}{R T_m^2} \cdot e^{\frac{-E_1}{R T_m}} f_1(a, b) - \frac{q E_2}{R T_m^2} \cdot e^{\frac{-E_2}{R T_m}} f_2(c, d) = 0$ (6)

$\therefore \frac{p E_1}{q E_2} \cdot e^{-\frac{\Delta H}{R T_m}} = \frac{f_2(c, d)}{f_1(a, b)}$ (7)

en dus is de temperatuur voor maximale omzettingssnelheid: $T_m = \frac{\Delta H}{R \log \left\{ \frac{p E_1 f_1(a, b)}{q E_2 f_2(c, d)} \right\}}$ (8)

De relatie tusschen T_e en T_m kunnen we uit vergelij (4) en (7) vinden:

$\frac{p}{q} \cdot e^{\frac{-\Delta H}{R T_e}} = \frac{p E_1}{q E_2} \cdot e^{\frac{-\Delta H}{R T_m}}$

$e^{\frac{\Delta H}{R T_m} - \frac{\Delta H}{R T_e}} = \frac{E_1}{E_2}$

$\frac{T_e - T_m}{T_e T_m} = \frac{R}{E_2 - E_1} \ln \frac{E_2}{E_1}$

literatuur

$\therefore T_m = \frac{T_e}{1 + \frac{T_e R}{E_2 - E_1} \ln \frac{E_2}{E_1}}$

De moeilijkheid bij het toepassen is, dat E_1 en E_2 niet nauwkeurig bekend zijn. We hebben dan ook de twee grensgevallen berekend, en verondersteld, dat de ware lijn hier ergens tusschen ligt, zoals Denbigh ook doet.

Zie Bijlage VII. We zijn hierbij uitgegaan van een gasmengsel bij 300 atm, en hebben berekend de temperaturen met de daarbij behorende opbrengsten aan ammoniak. Dit laatste nemen we aan, en berekenen dan de evenwichtsconstante

$$K_p = \frac{p_{NH_3}}{p_{H_2}^{1/2} \cdot p_{N_2}^{1/2}}$$

de daarbij behorende temperaturen, T_2 , berekenen we volgens Gillespie:

$$\log K_p = \frac{2172,6 + 1,990 \cdot 2 \cdot P - 5,2405 + 0,002155 \cdot p}{T}$$

p = druk in atm.

Mit de grafiek zien we duidelijk dat de temperatuur moet afnemen. Dit is duidelijk: bij hoge temperatuur is de reactie snelheid groot, maar bij lagere temperatuur loopt de reactie zover mogelijk af. We passen hier dus een principe toe, dat bij andere omzettingen, bv. CO tot CO₂, SO₂ tot SO₃, ook gebruikt wordt.

Bošnjaković (56) heeft een interessant diagram gepubliceerd, waarin de hoeveelheden NH₃, de temperaturen, de warmte inhoud bij drukken van 1 tot 600 atm te vinden zijn. (Zie Bijlage VIII). De coördinaten voor de warmte inhoud zijn onder 45° getekend, zodat de temperatuur coördinaten ongeveer horizontaal kunnen lopen. Heeft men een gasmengsel met een samenstelling $\xi = 0,2$, dan blijft men bij afkoeling op deze lijn. Bij 400°C bedraagt de warmte inhoud 830 kcal/kg, bij 100°C 590 kcal/kg. Bij koeling van 400 tot 100° zullen dus 830 - 590 = 240 kcal/kg gasmengsel afgevoerd moeten worden. Hebben we een gas van 500°C we leiden dit over een katalysator, en er ontstaat een gas met $\xi = 0,2$; trek een lijn // i kort door tot de coördinaat van 500° en i-as. De warmte inhoud bij 500° is 1060 kcal/kg bedragen. Voor koeling tot 500° (constante temperatuur) zal men 1060 - 910 = 150 kcal/kg moeten afvoeren van de reactie warmte. Het artikel geeft verder allerlei gevallen: voor koelen van de converter, tussen koelen, mengen, condenseren, terugvoeren van gas, condenseren van ammoniak, enz.

F. Warmte uitwisseling.

Zoals reeds opgemerkt werd, is de warmte uitwisseling van economisch standpunt gezien, noodzakelijk.

Indien de warmte doorgangs coëfficiënt U , en het temperatuurverschil ΔT , het oppervlak van uitwisseling F is, dan is:

Wort. 22. $q = \frac{Q}{\theta} = q \cdot \theta = F \cdot U \cdot \Delta T$ (1)

Wort. 23. Om de warmte doorgangs coëfficiënt h (29 film coëfficiënt) vinden we:

$$h = 22,6 (2L\rho)^{0,79} \left(\frac{c_p \cdot D}{k}\right)^{0,79} \left(\frac{L}{D}\right)^{-0,054}$$
(2)

- waarin: h [$\frac{kcal}{m^2 \cdot h \cdot ^\circ C}$] = film coëfficiënt
- k [$\frac{kcal}{m \cdot h \cdot ^\circ C}$] = warmte geleidbaarheid
- D [m] = diameter buis
- U [$\frac{m}{s}$] = stroomsnelheid gas
- ρ [$\frac{kg}{m^3}$] = soort. gew.
- c_p [$\frac{kcal}{kg \cdot ^\circ C}$] soort. warmte, p const.
- L [m] lengte van de buis.
- U = warmte doorgangs coëfficiënt [$\frac{kcal}{m^2 \cdot h \cdot ^\circ C}$]

Het blijkt dat h van binnen en buitenzijde praktisch gelijk is (50). Voor de

dikwandige buizen is :

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h_i} \frac{D_m}{D_i} + \frac{1}{h_a} \frac{D_m}{D_a} \quad (3)$$

Verklaring:
i = binnensijde D_m = gem. diameter (verwaarloosd is k)
a = buitensijde D = diameter. $h_i = h_a$.

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{h} \left(\frac{D_m}{D_i} + \frac{D_m}{D_a} \right) = \frac{D_m}{h} \left(\frac{1}{D_i} + \frac{1}{D_a} \right)$$

Mit (1) (2) en (3) kan men nu die grootheden elimineren, die niet te onze beschikking staan en zo de lengte der buizen berekenen.

$$Q_w = \pi \frac{h}{D_m \left(\frac{1}{D_i} + \frac{1}{D_a} \right)} D_m L \Delta t = \frac{\pi h}{\frac{1}{D_i} + \frac{1}{D_a}} \cdot L \cdot \Delta t$$

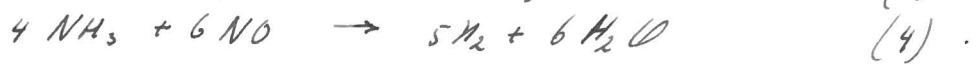
$$\begin{aligned} Q_w &= \frac{\pi \Delta t L}{\frac{1}{D_i} + \frac{1}{D_a}} \cdot 22,6 \frac{k}{D_i} (u_p)^{0,79} \left(\frac{c_p D_i}{k} \right)^{0,79} \left(\frac{L}{D_i} \right)^{-0,054} \\ &= \frac{22,6 \pi}{\frac{1}{D_i} + \frac{1}{D_a}} d_i^{0,264} k^{0,21} (u_p c_p)^{0,79} L^{0,946} \Delta t \\ L^{0,946} &= \frac{\left(\frac{1}{D_i} + \frac{1}{D_a} \right) Q_w}{22,6 \pi \cdot d_i^{0,264} k \left(\frac{u_p c_p}{k} \right)^{0,79} \Delta t} \end{aligned}$$

Het druk verval in de buizen kunnen we aflezen uit het betreffende nomogram in Perry. (p. 805), zodat we dit met elkaar in overeenstemming moeten brengen (bv. door het aantal buizen te wijzigen)

de hier gebruikte formules zijn aan het artikel van Wilke (50) ontleend. Hij zegt hierin dat berekeningen er mee tot 2% blijken te kloppen; maar geeft geen bronnen aan. De formules komen overeen met die in de bekende handboeken, bv. Badger en McCabe, met wijzigingen i. v. m. de hoge druk, dikte der buizen, enz.

I Ammoniak Oxidatie.

dit proces wordt beheert door de volgende vergelijkingen:



waarbij de eerste in de verbrandingsruimte, en de overige in de absorptietoren plaats vinden.

A. De Verbranding.

In het algemeen wordt een lucht-ammoniak mengsel, met ongeveer 10% NH₃ over een katalysator geleid, terwijl men meestal bij lage druk werkt (ong 1 atm). Meer dan 10% neemt men niet, omdat men dan onder de explosie grens blijft, terwijl een overmaat zuurstof overblijft van reactie (2).

Het Fauser (57) en Ore & Wu (58) procede om te oxideren onder aanvriensdelijke overdruk zullen we onder bij de schema's bespreken.

B. Katalysator.

Pt-Rh (10%)

Algemeen gebruikt men platina, maar ook andere materialen zijn voorgezeld, bv. yzer met 3 tot 4% Bi (Bayer). In de inwendige literatuur worden we vermeld: Pt met 0-2% Sb. (D.R.P. 743.001); 80% Pt, 10% Pd, 10% Rh (Brit. pat. 570.071); Co-oxide (Can. Pat. 401.109); Pt (tenminste 50%) en tenminste 1% van Rh, Os, Ir, Zr, Th, Ce, V, Ta, Cr, Mo, Mn of Re bij 900°; (U.S. pat. 2.267.753). De Staatsmijnen (S.B.B.) gebruiken Pt met 10% Rh.

De katalysator wordt men op een hoge temperatuur, omdat de werking dan het meest effectief is (ca. 850-900 °C). Ondanks de vele warmte die vrij komt, is het nodig de gassen van te verwarmen.

De reactie (1) is zeer langzaam, en daardoor is hiervoor een grote ruimte nodig. Men heeft hiervoor ^{veel} katalysator gezocht bv. bepaalde soorten houtskool en silica gel, maar geen schijnt er bereidigd te worden.

C. Absorptie

De absorptie van de stikstofoxyden vindt plaats in torens of in kolommen met platen. Hierbij komt NO vrij (vergel. 3) dat meer goed moet worden, en door de geringe snelheid daarvan moet men deze apparaten een groot volume geven. Doordat de reactie bovendien nog een negatieve temperatuurscoëfficiënt heeft, moeten deze torens hard gehouden worden (Vergel. Kans. pat. 69.359, koeling tot 5°)

Alle systemen hebben dezelfde grondslagen, zonder een groot wezenlijk verschil.

Kalms (Brit Pat. 565.720). brengt de stikstofoxyden in contact met met verdund HNO_3 , in te justron en blaast strom in in diverse stadia. Hij wil hiermee bereiken, dat zich in de condenserende druppeltjes HNO_3 vormt.

Wentlandot (U.S. pat 2.169.926). produceert HNO_3 van 70% of meer, waarbij hij eerst verdund HNO_3 afscheidt en daarna vloeibaar NO_2 .

Het verdunde zuur wordt nu met de berekende hoeveelheid vloeibaar NO_2 samengebracht in ^{een} vat boven atmosferische druk met O_2 . Het gecon.

HNO_3 wordt continu afgevoerd.

Beckhuis neemt een heel andere methode (U.S. pat 2.105.579). Hij behandelt NO_2 met een oplossing die Cl_2 bevat: Met de oxydatie van NO tot NO_2 en Cl_2 wordt er HNO_3 gevormd. Daardoor is het mogelijk zuur van meer dan 70% te maken (+0,5% Cl)

Het Engelse patent 527.037 legt er de nadruk op dat we moeten oxyderen, zodra het gas met HNO_3 in aanraking komt, waarbij een maximale NO_2 absorptie optreedt.

Kargin (60) berekent langs mathematische weg; dat de oxydatie het beste verloopt, indien 66.6% NO en 7% O_2 naast inerte gassen aanwezig zijn; indien niet, dan 66.6% NO en 33.3% O_2 . Het geringste volume krijgt men: bij oxydatie met lucht : 50% NO en 5.2% O_2 . bij oxydatie met zuurstof 50% NO en 50% O_2

D. Processen.

Fausser (57) heeft reeds mij reeds geweren op de voordelen van werken boven atmosferische druk. en dit ook uit gevoerd (Zie Bijlage I) De nadelen zijn vele. Op eenere wijze krijgt men een zuur sterker dan 50%, waarop dan een kostbare concentratie m.b.v. H_2SO_4 nodig is.

Fausser vergroot het gehalte aan Ammoniak en zuurstof bij hogere druk, en neemt de katalysator op $0^{\circ}45^{\circ}C$ te houden. (anders $7^{\circ}35^{\circ}C$). de productie van de toestellen neemt toe, terwijl de opbrengst (in %) gelijk blijft. Om de druk gaat de 2^o reactie echter veel sneller (de reactiesnelheid neemt toe met het vierkant van de druk); bovendien gaat de absorptie veel sneller. Boven $42^{\circ}Be$ (52.9%) loest N_2O_4 op zonder meer. Om de absorptie moet de temperatuur zo laag mogelijk zijn, terwijl om verdere oxydatie van NO_2 de temperatuur zo hoog moet zijn als nodig is ($50-70^{\circ}C$) Bij hogere druk is de warmte transmissie veel beter en de absorptie dus gemakkelijker, terwijl de absorptie ruimte veel kleiner behoeft te zijn.

Het schema van Fausser om geconcentreerd zuur is in Bijlage I opgenomen

Zhavoronkov beschrijft het vmdel van het gebruik van zuurstof. Hij gebruikt lucht, die 27-29% O_2 bevat en houdt het percentage 12 vwr Ammoniak aan. de conversie verbeterde van 93 tot 95.9% en de sterkte van het zuur van 54-56 tot 59-60%. Het gasmengsel had een temperatuur van 0° , de katalysator $0^{\circ}70-80^{\circ}C$.

Het N_2 gehalte in de afgewerkte gassen wa 0.3%, O_2 : 5-5.5%.

In Trail (1) oxydeert men bij 50 lb / sq in met lucht, verrijkt met zuurstof. Maple (Can. pat 417.196) neemt andere maatregelen. Hij oxydeert met lucht bij 5-15 atm, en koelt tot 35°, waarbij het verdunde zuur condenseert. Daarna wordt gekoeld tot -10°C, waarbij N_2 vloeibaar is. Het verschat gas en het verdunde zuur laat men reageren tot een van 40 à 60% (bij 5-15 atm). Bij dit sterkere zuur vreeft men nu N_2 en laat dit bij 70-150 atm. reageren, waarden HNO_3 90-97% ontstaat. In het Russische patent 55.902 gebruikt men zelfs 200 atm.

Het slupont proces maakt bij 110 lb. HNO_3 van 57%

Liljenroth (59) vreeft ^{of de omstand.} trags gewijze NH_3 toe. Dit is echter minder gewent daar dan volgens reactie (4) stikstof gevormd kan worden. In het andere patent gebruikt hij een grote overmaat zuurstof, zodat het mengsel niet explosief is. Men condenseert een verdund zuur, de rest vreeft men terug. Doch nu zal ammonium nitraat gevormd worden.

Zuiden zuurstof gemakkelijk en goed koop te krijgen is, kan men een overmaat zuurstof nemen. Het stikstof werkt als verdunning; de apparaten zullen dus met ~~water~~ zuurstof beter gebruikt worden, terwijl de 2° reactie sneller verloopt en daar dus tenens minder ruimte van nodig is.

Theoretisch zou het mengsel 2 delen O_2 op 1 deel NH_3 moeten bevatten. De eerste moeilijkheid leunt de katalysator, die maximaal 950°C mag ^{verhoren} worden. Bij vreegen van stoom is geen faaie methode: men moet het als water condensereren, hoewel het mogelijke explosies voorkomt. Het verdunde zuur laat men dikwijls weglopen en is dus een verlies. De tweede moeilijkheid is de explosiegrens; 10.5% NH_3 moet als het uiterste behandeld.

De en Wu (50) hebben dit alles overwogen, en zijn met het volgende voorstel gekomen (Bijlage XII):

De apparatuur blijft de normale, hoewel sommige delen kleiner kunnen worden. Het gasmengsel bevat minder dan 11.5% NH_3 .

De zuurstof wordt voorverwarmd, een ander deel der warmte wordt om stoomproductie benut. In een condensor wordt het verdunde zuur afgecheiden - dat in de absorptie kolom gevoerd wordt - , en het gas wordt naar een oxydatie tank gevoerd. Tenslotte worden de stikstof oxyden geabsorbeerd in een kolom of in een toren. Wil men de dure alliajes sparen, dan kan men een deel in loog absorberen. De zuurstof uit deze kolom bevat minder dan 1/2% stikstof oxyden.

Dondat wat inerte gassen meekomen, en wat N_2 gevormd wordt moet men gas aflaten. Bij gebruik van O_2 90%, een oxydatie van 95% kan men meer dan 80% verbruiken (zie Bijlage XI, fig 2). In fig 3 worden de kosten en de besparing, die aanvankelijk is, gegeven.

Wanneer?

En is in
niet te kort

IV. Selama Fabrick.

In Nederland zal men als grondstof in de eerste plaats aanjemen rijen op cokes, te meer daar algemeen aanjemen wordt dat dat het goedkoopste synthese gas levert. Bij een eventuele uitbreiding van het mogelijk zijn, het gas te reinigen, en daarnaast de H_2 stof te combineren met het stikstof uit de salpeterzuur fabriek. tot een nieuwe ammoniak fabriek, dan wel de stikstof uit de lucht te isoleren, en de salpeterzuur fabricage te bedrijven met een overmaat zuurstof (50). de zuurstof kan eventueel ook van een Winkler generator verkocht worden, daar bruin kool lagen in ons land geëxploiteerd worden (54355). Dit levert dan waterstof (via CO en stoom), de salpeterzuur fabricage dient dan met lucht te geschieden. Echter schijnt deze bruin kool generator duurder te werken dan de cokes generator.

Na de generator volgt een ruimte waar de verbranding volledig (van zo ver de laevellid gas het toelaat) te maken. Dan lucht daar toe te laten kan men samenstelling van het gasmengsel wijzigen (de zuurstof warmt met CO, CO₂, en er komt H_2 bij) de warme gasen moeten afgekoeld worden, en daar veel stoom nodig is, doet men ze door een "waste heat boiler" en koelt na met water, dat ook het stof weg neemt.

De zwavel in het gas, verwijderen we met het S. M. O proces. Het voordeel is hier, dat we zwavel terug winnen, en als een waardeval bij product kunnen verkopen, terwijl de wasvloei stof eenvoudig, met weinig lucht, te regenereren is, zonder bezwaar van de omgeving.

Het gas voert men nu naar een gasboudet. We hebben er hier twee geprojecteerd, om bij een onregelmatig bedrijfsen buffer te hebben.

De grote laevellid CO dient afgezet te worden met stoom in waterstof en koolruur. We koelen met water de hete gasen af en laten de inkamende gasen door het naar beneden druppen de water stromen, waardoor het verradigt wordt aan waterdamp, wat dus stoom spaart. Van grote laevelliden

moet dit in twee torens geschieden: één om te koelen, één voor ver-
radigen. Na eventueel ^{de} nodige stoom geïnjecteerd te hebben, gaan
de gassen eerst naar een converter die bij betrekkelijk hoge
temperatuur werkt (450 à 500°) waar een groot deel onferst
wordt, en daarna door een converter, ^{die} die bij een temperatuur
werkt, waarbij het evenwicht zich zo gunstig mogelijk
instelt.

Na nog een koeler doorlopen te zijn wordt het gas nogmaals
in een gashouder geleid, die voor de compressor aangebracht
is.

We persen het gas niet achter elkaar tot 330 atm, dit zou
verspilling van energie betekenen. We voeren de zuiveringen
uit bij een voor die bepaalde zuivering nodige minimum druk,
d.w.z. tussen twee trappen van de compressor. Koolzuur lost
bij 20-50 atm goed in water op en wordt ^{hier} verwijderd. Bij de
ontspanning kan men tot 60% van de energie terug krijgen.

Na compressie tot nog 150 atm wordt CO verwijderd (1-3%)
met behulp van Cu₂ en Cu₂ formaat, dat bij geringe druk te
regenereren is met stoom. Het vrijgemaakte CO gaat terug in het
proces. Wil men zeker zijn en de laatste sporen CO₂ en CO
verwijderen, dan wast men met loog, die m.b.v. kalk
gepneerd kan worden. Hierna droogt men het gas, b.v. met
silicagel, omdat vocht de katalysator bederft en perst het gas
samen tot 330 atm. Eventuele olie spatjes vangt men in een
filter op, nadat het gas, dat reeds door de converter geweest is, is
toegevoerd.

Spontjes verontreinigingen verwijderd men nu, door de
kleine hoeveelheden ammoniak vloeibaar te maken door koelen
met vloeibare ammoniak. Dit lukt gemakkeijk bij deze
hoge druk. Een pre katalyse met zijn kortbare apparatuur
is niet nodig nu.

De gassen worden nu verwarmd door heet water,
stromen langs de converter, dan de warmte uitwisselaar
en de katalysator ruimte en de koeling, als bij de
berekening is aangegeven. Een gedulte wordt afgelezen.

19
hu?

Alle vloeibare ammoniak wordt in een weeg tank samen gebracht om de productie te controleren. De druk wordt sterk vermindert in de ontgasser, het ontvappende gas wordt samen geprest, de ammoniak afgescheiden, gekoeld en nogmaals ammoniak afgescheiden. De rest van het gas gaat naar een absorptie toren, eventueel met het afjelaten gas, om de ammoniak in water op te lossen. Dit gas alleen kan verder verwerkt worden, bv. voor edel gassen (49), de afjelaten gassen moet men dan afzonderlijk behandelen.

De vloeibare ammoniak wordt in ballen (eg. sp. lues) opgeslagen, waarbij een veiligheidsklep zorgt, dat de druk niet te groot kan worden.

Een pomp, die een druk van ongeveer 7 atm. geeft, presteert de vloeibare ammoniak in een weeg tank en vandaar naar een stromen verhitte, waar door we gas krijgen, dat met voorverwarmingde lucht en eventueel stroom, over de katalysator (Pt gas), die electrisch verwarmd is, geleid wordt. De hete gassen worden daar warmte uitwisselaars gekoeld, en ten slotte met water, waardoor verdumd reuk condenseert, dat in de kolom geleid wordt, met het gas.

De kolom zelf wordt sterk gekoeld, omdat de reactie daardoor sneller verloopt. Onderin leidt men lucht, de afgewerkte lucht leidt met via een warmte uitwisselaar naar een pomp, waar een deel van de arbeid geprepareerd wordt.

Op de plaat is het schema, met een rode penit aangegeven, neemt men monsters voor bedrijfs analyses.

Lie bij lage XIII

T zoals getekend kan geen gas + olie stof in de kolom droogrek.

III Berekening van Warmte hoeveelheden.

Op blz. 10 en 19 hebben we reeds de temperatuur van de converter behandeld. Bij elke bespreking in de literatuur van de ammoniaal synthese, valt het op, dat, behalve de hoeveelheid katalysator en de doorstromingsnelheid, ontbreken essentiële gegevens, als druk en temperatuur. Het Cior rapport ~~XXIII~~ 21 vormt hierop een gunstige uitzondering, terwijl uit de gegevens en diagrammen van Wilke (50) nog wel wat te halen is. Het Cior rapport kwam ons te laat onder ogen, we hebben er derhalve geen rekening mee kunnen houden voor het onderstaande.

De katalysator kan op vele wijzen gemaakt worden, getuige de vele patenten op dit gebied, en als we de resultaten van Curtis o.s. (10) bekijken, niet geheel reproduceerbaar. Bij fabrieken is de bereiding van de katalysator een geheim. Van onze berekeningen dienen we daarom de eigenschappen van de katalysator vast te leggen, en wel:

- 1° niet actief boven 550°
- 2° niet voldoende actief beneden 500°

Van de temperaturen zullen we ons houden aan de uitkomsten van de berekeningen volgens den bijh. (zie bijlage 0). Het blijkt dan, dat we bij 20% NH_3 een juiste lijn vinden, die ons voldoet, nl: $T_g = 543^{\circ}C$, $T_m = 500^{\circ}$. Als druk hebben we aangenomen 300 atm, waarbij we voldoende materiaal uit de literatuur ter beschikking hebben, om een en ander te kunnen berekenen. De capaciteit der fabriek zij 30.000 m^3/h synthesegas, dat over de katalysator strijkt (temperatuur!).

Het schema van converter en warmte uitwisselaar denken we ons, zoals het van Wilke en het Cior rapport aangegeven is; het overige als bij de T.V.A. fabriek (42, 43).

Een grote moeilijkheid is verder, dat we nergens

maat
hijft op
de waarde

een opgave gevonden hebben, de drukverdeling in corwiter en
 warmte uitwisselaar betreffende. Wij hebben daarom deze
 verdeling vrijwillekeurig aangenomen, en naar ons later
 bleek bij een excursie naar het S.B.B. der Staatsmijnen
 is het verschil in druk wel heel groot genomen. De
 verandering in de warmte inhoud bij enkele atmosferen is
 zeer klein, terwijl de berekening een benaderend karakter
 heeft. De uitkomsten zijn dus bij benadering juist,
 ook indien de druk afwijkt van de aangenomene.

De samenstelling van het synthese gas, moet ook
 bekend zijn. Wij zullen uitgegaan van watergas en blaasgas
 gemengd. in de juiste verhouding. Hierin zijn dus ook de
 bestanddelen van lucht aanwezig. Bedenken we, dat
 bij vol bedrijf, ook teruggeverde gassen aanwezig zijn, dan
 moeten we rekening houden met $\frac{1}{2}$ % A. (eventueel andere
 edelgassen). Het teruggeverde gas wordt noemenswaardig afge-
 koeld (met ammoniak) tot -10°C . De dampspanning van
 ammoniaal is dan 2.2 atms. Bij een druk van 340 atms is dit
 dus $\frac{2.2}{3.4} = 0.7$ % NH_3 . Bovendien lossen hierin nog veront-
 reinigingen en inerte gassen op.

Stel dat bij de zuivering $\frac{1}{2}$ % CH_4 gevonden is.

In de meeste gevallen wordt een overmaat waterstof
 toegeweerd. Ter wille van de overrijchte lykheid hebben
 we echter equivalente hoeveelheden N_2 en H_2 verondersteld.
 We vinden dan de cijfers in Tabel I opgenomen.

stof.	mol. fou.	sg.	Pc atms	Tc °K	synthese gas.			reactie mengsel.		
					g mol	%	gew.(kg)	g mol.	%	gew.(kg)
H_2	2.016	0.0098	12.8	33.3	927.900	73.7	1.976.	664.767	59.1	1329.
N_2	20.02	1.2507.	33.5	125.9	329.300	24.6	9.221	221.509	19.7	6100
NH_3	17.03	0.7708	111.5	405.4	9.522	0.7	162			
CH_4	16.0	0.7104	45.8	190.5	6.734	0.5	100	6.734	0.6	100
A	39.91.	1.7828	40.0	151.	6.604.	0.5	267.	6.604	0.6	267.

De reactie warmte.

Weggebruikt
Molmen 14/11/2

aan wezig waren: 9.522 g mol. ammoniak, in het gas,
terwijl ~~daarna~~ daarna: 224.944 g mol. zijn, zodat er dus
gevormd zijn 215.422 g mol. ammoniak.

De gemiddelde reactie temperatuur is $\frac{520 + 543}{2} = 522^\circ C$.

De reactie warmte H bij 0°C. is -10.843 cal, en ~~is~~ te
berekenen bij andere temperaturen niet (vergel. Perry, blz. 742)

$$H_t = H_{273} - 5.464 \times t + 0.00268 \times t^2 - 0.395 \times 10^{-6} \times t^3$$

$$H_{295} = -13120 \text{ kcal./gmol.}$$

Totaal is er dus vrij gekomen bij de reactie:

$$215.422 \times 13.120 = 2.83 \times 10^6 \text{ kcal.}$$

De warmte inhoud, en doel de berekening.

De warmte inhoud berekenen we van het gas mengsel
op enkele plaatsen in de gang door de warmte wisselaar
en converter, zoals aangegeven is op bijlage IX A, punten
I & m V. Dan op elk der aangegeven plaatsen de
warmte inhoud te berekenen - waar we bij alle be-
rekeningen de warmte inhoud bepalen t.o.v. het
het zelfde mengsel bij 0°C en 1 atm druk - kunnen
de hoeveelheden warmte ~~worden~~ ^{bepalen}, die uitgewisseld,
afgevoerd of behouden moeten blijven. Met deze
gegevens, zullen we dan trachten een berekening
niet te voeren over aantal en afmeting der buizen in
de warmte wisselaars.

Berekening van de warmte inhoud van een gas mengsel.

De fundamentele constante van onze berekeningen
is c.p.: de soortelijke warmte bij constante druk, hier
steeds in g cal/gmol °C. uitgedrukt. Deze grootheid is
van de temperatuur afhankelijk, en het grote
temperatuur gebied, waarin we berekeningen zullen
niet voeren maakt, dat we de afwijkingen niet
mogen verwaarlozen.

als a, b en c constanten zijn, dan is de temperatuur afhankelijkheid van te stellen als:

$$c_p = a + bT + cT^2 \quad (1)$$

Voor n g mol. van een gas A. (jeen mengsel) is dus de warmte inhoud:

$$nc_p = na + nbT + ncT^2 \quad (2)$$

Bij een temperatuursverhoging van dT graden, wordt dus opgenomen (vergel. Perry blz. 726):

$$nc_p dT = na dT + nbT dT + ncT^2 dT \quad (3)$$

Geïntegreerd geeft dit de warmte inhoud van het gas A bij T°:

$$H_A = \int nc_p dT = naT + \frac{1}{2} nbT^2 + \frac{1}{3} ncT^3 + C \quad (4)$$

$\int_{T_0}^{T_1} \frac{1}{T} dT = \ln \frac{T_1}{T_0}$

(de integratie constante C bepalen we later).

Hebben we een gasmengsel, dan kunnen we voor elke component deze berekening uitvoeren en sommeren voor de totale warmte inhoud, analoog aan voorbeeld 2 in Perry, blz. 720. (emp. 768.)

$$H = \sum \int nc_p dT = \sum naT + \frac{1}{2} \sum nbT^2 + \frac{1}{3} \sum ncT^3 + C \quad (5)$$

De constanten a, b en c zijn echter niet een nauwkeurigheid van 1/2 à 3% bekend, wat dus voor technische berekeningen voldoende is. In Tabel I^a geven we de waarden, zoals we die in Curtis, Fixed Nitrogen p. 257, aantreffen (alles voor g. mol.)

Tabel I^a (constanten uit formule (1))

gas.	a	b x 10 ³	c x 10 ⁶
H ₂	6.85	0.20	0.22.
N ₂	6.76	0.606.	0.13
NH ₃	6.70	6.30	
CH ₄	5.90	9.60.	

Verder hebben we aangenomen dat de edelgasen, hier uitsluitend als Argon gedacht, een overanderlijke c_p hebben. (Vergel. Perry., blz. 515., opgave Argon).

We hebben met twee gasen te doen: het synthese gas en het reactie mengsel. Voor elk kunnen we voor een

formule afleiden, waarmede de warmte inhoud te berekenen is bij een bepaalde temperatuur.

Wullen we in vergel. (4) de waarden van de n 's uit tabel I, en de constanten a, b, c uit Tabel I^a in, dan kunnen we sommeren als in vergelijking (5) aangegeven staat. Uit prehend krijgen we dan:

a synthese gas:

$$H_{H_2} = 6.76 \times 10^6 T + 130.0 T^2 + 0.07 T^3 + C.$$

$$H_{N_2} = 2.23 \times 10^6 T + 99.5 T^2 + 0.01 T^3 + C$$

$$H_{NH_3} = 0.06 \times 10^6 T + 30.0 T^2 + C$$

$$H_{CH_4} = 0.04 \times 10^6 T + 32.0 T^2 + C$$

$$H_A = 0.03 \times 10^6 T$$

$$H_{synth} = 9.12 \times 10^6 T + 299.5 T^2 + 0.08 T^3 + C. \quad (6)$$

We zouden de warmte inhoud berekenen t.o.v. het gasmengsel onder 0°C en 1 atm, dus is hier $H_{synth} = 0$ en dus is $C = -2.51 \times 10^9$ gcal, en

$$H_{synth} = 9.12 \times 10^6 T + 299.5 T^2 + 0.08 T^3 - 2.51 \times 10^9 \text{ gcal.} \quad (6)$$

b reactiemengsel:

$$H_{H_2} = 4.55 \times 10^6 T + 92.9 T^2 + 0.01 T^3 + C.$$

$$H_{N_2} = 1.50 \times 10^6 T + 67.1 T^2 + 0.01 T^3 + C$$

$$H_{NH_3} = 1.51 \times 10^6 T + 70.9 T^2 + C$$

$$H_{CH_4} = 0.04 \times 10^6 T + 32.0 T^2 + C$$

$$H_A = 0.03 \times 10^6 T$$

$$H_2 = 7.63 \times 10^6 T + 262.9 T^2 + 0.02 T^3 + C. \quad (7)$$

Van $T = 273^\circ K = 0^\circ C$, is $H_2 = 0$, en $C = -2.10 \times 10^9$ cal.

$$H_2 = 7.63 \times 10^6 T + 262.9 T^2 + 0.02 T^3 - 2.10 \times 10^9 \text{ gcal} \quad (7)$$

We hebben nu een correctie voor de temperatuur aangebracht. Ook een correctie voor de druk is nodig. We doen dit volgens Perry., p. 754 e.v. (High Pressure) en gebruiken daar de grafiek van p. 765 vooral bij. Alle berekeningen voeren we naar de vorm dus uit volgens voorbeeld op p. 760. Daar we verschillende maten berekeningen moeten uitvoeren bij gasmengsels.

is dit de beste methode.

De correctie wordt voor elk der delen van het gasmengsel afzonderlijk berekend. In het diagram is P_2 (= druk gedeeld door de kritische druk) uitgezet tegen $\frac{\Delta H}{T}$, telkens voor gevallen, waarin T_2 (= temperatuur gedeeld door de kritische temperatuur) constant is.

We berekenen dus P_2 en T_2 , en zoeken in het diagram (blz. 765, Perry) de bij behorende waarde op van $\frac{\Delta H}{T}$. Zijn deze waarden resp. a, b, c, enz. van de componenten A, B, C, enz. van het gasmengsel, samenstelling (in mol.) m_A, m_B, m_C, \dots , dan is de correctie:

$$m_A \frac{\Delta H}{T} + m_B \frac{\Delta H}{T} + m_C \frac{\Delta H}{T} + \dots = \mathcal{E} \quad (8)$$

en dus $m_A \Delta H + m_B \Delta H + m_C \Delta H + \dots = T \mathcal{E} \quad (9)$

Zodat de totale warmte inhoud is (vergl. Perry blz. 769)

$$H_{T_2}' = H_{T_1}' - T \mathcal{E} \text{ of } H_{T_1}' - \sum [m \Delta H] \quad (10)$$

waarbij we H_{T_1}' berekenen uit de formules op de vorige pagina [(6) en (7)]

De kritische druk en temperatuur van elk der componenten vinden we in tabel I vermeldt, en steeds volgens het volgende schema verwerkt.

		H ₂	N ₂	NH ₃	CH ₄	A
T } waarbij we de R } berekenen uitvoeren.	T ₂	$\frac{T}{T_{CH_2}}$	$\frac{T}{T_{CN_2}}$	$\frac{T}{T_{CNH_3}}$	$\frac{T}{T_{ACH_4}}$	$\frac{T}{T_{CA}}$
	P ₂	$\frac{P}{P_{CH_2}}$	$\frac{P}{P_{CN_2}}$	$\frac{P}{P_{CNH_3}}$	$\frac{P}{P_{ACH_4}}$	$\frac{P}{P_{CA}}$
	$\frac{\Delta H}{T}$	a	b	c	d	e
$\Sigma \left[\frac{m a}{T} \right]_{\text{etc}}$	$= \frac{M \Delta H}{T}$	$\frac{m_A}{T}$	$\frac{m_B}{T}$	$\frac{m_C}{T}$	$\frac{m_D}{T}$	$\frac{m_E}{T}$

wat we verder uitwerken volgens de vergelijkingen (8), (9) en (10)

Zoals opgemerkt, verwijzen de Romeinse cijfers I t.e.m. V, die in de berekening naar de plaatsen die overeenkomstig aangegeven zijn in bijlage IX^A, en die de volgende betekenis hebben:

- I synthese gas bij het binnen komen van de warmte wisselaar onder in converter gebouwd.
- II synthese gas. id. bij het verlaten van de warmte wisselaar en intrede in de ~~converter~~.
- III bij de overgang van het synthese gas in de katalysator ruimte van de converter. (in het hooft deel).
- IV reactiemengsel bij het verlaten van de converter en intrede in de warmte wisselaar.
- V bij het verlaten van de warmte wisselaar.

De gang der berekeningen is de volgende:

Op bladzijden 4 t.e.m. 6 is een voorlopige berekening met jwaerd van de warmte hoeveelheden, de volumina, terwijl op blz. 6 en 7 de bij behorende lengten ~~l.~~ van de buizen van de in de converter gebouwde warmte uitwisselaar berekend is, aan de hand van de door ons uit de gegevens van Wilke. afgeleide formule.

Op blz. 7 vergelijken we dan het door ons aangenomen druk verval, met het diagram van onder druk stromende gassen in Perry, blz. 205.

Aan de hand van de resultaten, verkregen bij de berekening, bespreken we op blz. 8 de veranderingen die nodig zijn, om een betere oplossing te vinden, welke we op blz. 9 t.e.m. 11 uitvoeren.

Op blz. 12 t.e.m. 15 voeren we enkele berekeningen uit om een indruk te krijgen van de verdere koeling van het reactie mengsel, en de ^{voor} verwarming van het synthese gas.

Op blz. 15 geven we tenslotte een becijfering van de hoeveelheid gas, die afgelaten moet worden, om een te grote opeenhoping van inerte gassen bij het terugvoeren te voorkomen.

De vorm der berekeningen is door Wilke aangegeven. We vinden in dit artikel een aantal formules en opgaven van uitkomsten van berekeningen, benevens de mededeling dat deze methode een nauwkeurigheid tot 2% mogelijk maakt; de berekeningen zelf echter niet.

De berekening der warmte hoeveelheden, volumina, temperaturen, hebben we uitverreid aan de hand van gegevens en formules in Perry: Chemical Engineers' Handbook, 2nd ed., section 5.

Tenslotte hebben we enkele berekeningen van de koeler en de vormwasmachine, die geheel buiten de converter opgesteld zijn, gedaan volgens de opgaven The Pfandler Co., Rochester 4, N.Y., U.S.A., zoals deze staan aangegeven in haar manual no. P37, waar we tevens de gebruikte omrekeningsfactoren voor het Engelse systeem van eenheden vinden.

We hebben het drukverval in de pijpen bundel 5 atm. geteld. Het is mogelijk onze aanname te controleren. We gebruiken hierbij het nomogram op blz. 805 van Perry. Volgens tabel I hebben we 11706 kg gas per uur, waarin

1.124.710 g mol. Het gemiddelde mol. gew. is dus:

$$M_{\text{gem.}} = \frac{11.706.000}{1.124.710} = 9,44.$$

We moeten voor het gebruik onze eenheden in de Ingelse omrekenen; de factoren hiervoor zijn:

$$1 \text{ kg} = 2,2 \text{ lb.} \quad 1 \text{ cm} = 0,394 \text{ in.}$$

$$30,5 \text{ cm} = 1 \text{ ft}$$

$$a^{\circ} \text{C} = (32 + 1,8 \cdot a)^{\circ} \text{F.}$$

$$1 \text{ atm} = 14,7 \text{ lb./sq.in.}$$

Er zijn 62 pijpen. Per pijp gaatter dus doorheen:

$$w = \frac{11706}{62} \text{ kg} = \frac{11706 \times 2,2}{62} = 0,45 \times 10^3 \text{ lb./h gas.}$$

De binnen diameter is:

$$D_i = 1,6 \text{ cm} = 1,6 \times 0,394 = 0,640 \text{ in.}$$

Mit het nomogram lezen we af, dat het drukverlies is: $\frac{10}{300} \text{ lb./sq.in. per ft.}$, als de druk 300 atm is.

Omgekeerd. in atm. per gelede buis van 225 cm is dat:

$$\frac{10}{300} \times \frac{1}{14,7} \times \frac{1}{30,5} \times 225 = 0,017 \text{ atm.}$$

Op geheel dezelfde wijze kunnen we dit berekenen voor de bundel pijpen van 1,47 m lang.

III Berekening van warmte hoeveelheden.

Op bla. 10 en 11 hebben we reeds de temperatuur van de converter behandeld. Bij elke behandeling van het proces, valt het op, dat, behalve de hoeveelheid katalysator en de diameter van de converter, ontbreken essentiële gegevens, als druk en temperatuur. Het Cios rapport ~~XXXIII~~ - 21 vormt hierop een vrij gunstige mitigering, terwijl uit de diagrammen en gegevens van Wilke (p. 10) veel wat te halen is. Het Cios rapport kwam ons te laat onder ogen, we hebben er dus latere geen rekening mee kunnen houden voor deze berekeningen.

De katalysator kan op vele wijzen gemaakt worden, en als we de resultaten van Curtis c.s. (10) bekijken, niet reproduceerbaar. Voor onze berekeningen dienen we daarom de eigenschappen van de katalysator vast te leggen, en wel:

- 1° niet actief boven 550°
- 2° niet voldoende actief beneden 500°

Voor de temperatuur zullen we ons houden aan de uitkomsten van de berekeningen volgens Dlenhigh (zie bijlage 8). Het blijkt dan dat we bij 20% NH_3 een geschikte tijd vinden die ons voldoet.

$T_c = 543^{\circ}C$; $T_m = 500^{\circ}C$. Als druk hebben we aangenomen 300 atm, waarbij we voldoende materiaal hebben, om een en ander te berekenen. We denken ons de capaciteit van de fabriek ca. $30.000 m^3/h$, over de katalysator gaande gassen.

Voor het schema denken we ons dit, zoals Wilke (en het Cios rapport) dit geeft, voorover het de converter en de warmte uitwisseling aan gaat, overigens zoals de T.V.A.-plant (42.43) in gericht is. Een merkelijkheid is verder, dat we nergens een duidelijke verdeling hebben kunnen vinden. Wij hebben daarom deze vrijwillekeurig aangenomen, om een berekening van de warmte inzicht mogelijk te maken. De verschillen bij een variatie van enkele atmosferen is zeer klein, dus is het bij benadering juist, ook al zou de druk afwijken van die van de aangenomenen.

De samenstelling van het synthese gas is een andere factor. We gaan uit van watergas + blaasgas in de juiste verhouding samen. Hierin zijn dus ook de bestanddelen van lucht aanwezig.

Rekenende met terug gevorderde pressen, nemen we aan dat $\frac{1}{2}$ % A aanwezig is. Bij de zuivering wordt een weinig methaan gewonnen, stel $\frac{1}{2}$ %.

Het terug gevorderde, met het verse gas, wordt nogmaals sterk gekoeld (met ammoniak) tot -10°C . de dampspanning is dan 2.0 atm. Van het condenserend, op deze plaats, lossen vloeistoffen op in de vloeibare ammoniak, zodat dit de taaf van de pre-katalyse overneemt. stel dat de druk hier 340 atm is, dan is er.

$$\frac{2.0}{3.4} = 0.7 \% \text{ NH}_3 \text{ in het gas.}$$

In de meeste gevallen wordt een overmaat waterstof toegevoegd. Ten wille van de overvloedigheid veronderstellen we, dat we een mengsel in equivalente hoeveelheden $\text{N}_2 + \text{H}_2$ hebben.

Tabel I

	mol. gew	s.g.	P_c atm	T_c $^{\circ}\text{K}$	synthese gas			reactie mengsel.		
					g mol.	%	gew. kg	g mol	%	gew. kg
H_2	2.016	0.0008	12.0	33.3	907.900	73.7	1.976	664.767	59.1	1329
N_2	28.02	1.2507	33.5	125.9	329.300	24.6	9.221	221.509	19.7	6100
NH_3	17.03	0.7708	11.5	405.4	9.522	0.7	162	224.944	20.0	3030
CH_4	16.0	0.7104	45.8	190.5	6.734	0.5	108	6.734	0.6	108
A	29.91	1.7020	48.0	151	6.684	0.5	267	6.684	0.6	267

Op deze wijze vinden we dan de in Tabel I opgenomen cijfers.

De reactie warmte.

Aanvankelijk was 162 kg of 9.522 g mol. ammoniak

Daarna 3030 kg of 224.944 g mol.

gevonden. 3668 kg of 215.422 g mol.

De gemiddelde reactie temperatuur is: $\frac{500 + 542}{2} = 522^{\circ}\text{C}$.

De reactie warmte H_{100} is bij gewone temperatuur 10.893 cal.

Bij andere temperaturen:

$$H_2 = H_{100} - 5.464 \times t + 0.00260 \times t^2 - 0.395 \times 10^{-6} \times t^3$$

$$H_4 = -13120 \text{ kcal. } \cdot (t = 522^{\circ}\text{C})$$

Dit Johnson zijn er in totaal:

$$215.422 \times 13.120 = 2.83 \times 10^6 \text{ kcal.}$$

De Warmte inhoud

De warmte inhoud berekenen we op enkele plaatsen in de ontloop. (zie Bijlage IX A I & II), waarom we c_p nodig hebben. Alle berekeningen herleiden we t.o.v. 0°C en 1 atm. Nu verandert echter c_p met de temperatuur en de druk. Het eerste kunnen we aanpakken als:

$$c_p = a + bT + cT^2$$



De warmte inhoud wordt dan:

$$n \cdot c_p \cdot dT = n a dT + n b T dT + n c T^2 dT$$

als n = aantal gramol, en a, b en c constanten. Integreren levert dit:

$$n c_p T = n a T + \frac{1}{2} n b T^2 + \frac{1}{3} n c T^3 + C$$

en voor een mengsel

$$\sum n c_p T = \sum n a T + \frac{1}{2} \sum n b T^2 + \frac{1}{3} \sum n c T^3 + C$$

Voor het synthese gas wordt dit:

$\sum c_p$

$$H_{H_2} = 6.76 \times 10^6 T + 130.0 T^2 + 0.07 T^3 + C$$

$$H_{N_2} = 2.23 \times 10^6 T + 99.5 T^2 + 0.01 T^3 + C$$

$$H_{NH_3} = 0.06 \times 10^6 T + 30.0 T^2 + C$$

$$H_{CH_4} = 0.04 \times 10^6 T + 32.0 T^2 + C$$

$$H_A = 0.03 \times 10^6 T + C$$

Herleidt
aan 0°C

$$H_{\text{gas}} = 9.12 \times 10^6 T + 299.5 T^2 + 0.08 T^3 + C$$

$$\text{Voor } T = 273^\circ K, C = -2.51 \times 10^9 \text{ cal.}$$

$$H_{\text{gas}} = 9.12 \times 10^6 T + 299.5 T^2 + 0.08 T^3 - 2.51 \times 10^9$$

Voor het reactie mengsel is:

$$H_{H_2} = 4.55 \times 10^6 T + 92.9 T^2 + 0.01 T^3 + C$$

$$H_{N_2} = 1.50 \times 10^6 T + 67.1 T^2 + 0.01 T^3 + C$$

$$H_{NH_3} = 1.51 \times 10^6 T + 70.9 T^2 + C$$

$$H_{CH_4} = 0.04 \times 10^6 T + 32.0 T^2 + C$$

$$H_A = 0.03 \times 10^6 T + C$$

$$H_{\text{gas}} = 7.63 \times 10^6 T + 262.9 T^2 + 0.02 T^3 + C$$

$$\text{Voor } T = 273^\circ K, C = -2.10 \times 10^9 \text{ cal.}$$

$$H_{\text{gas}} = 7.63 \times 10^6 T + 262.9 T^2 + 0.02 T^3 - 2.10 \times 10^9 \text{ cal.}$$

De correctie van de druk zullen we aanpakken, zoals in Perry, p. 764 e.v., aangegeven staat (met de daarbij afgedrukte grafieken) de resultaten van deze warmte berekeningen, hebben we, als dan Wilke (Bijlage VI-c) aangegeven, in een diagram verwerkt (Bijlage IX.)

Warmte inhoud van de gassen, die bij de katalytor aanwezig (III)

	H ₂	N ₂	NH ₃	CH ₄	A	
T = 816°K	T ₂ 19.0	6.5	2.1	4.3	5.4	
P = 320 atm	P ₂ 15.4	9.56	2.87	6.99	6.66	
	$\frac{\Delta H}{T}$	-0.2	-0.1	+0.8	+0.2	0

$$M \frac{\Delta H}{T} = -222.500$$

$$M \Delta H = -0.18 \times 10^9$$

$$\mathcal{H} = 7.47 + 0.18 - 2.51 = \underline{5.14 \times 10^9 \text{ cal}}$$

W. J. van het reactiemiddel (IV)

	H ₂	N ₂	NH ₃	CH ₄	A	
T = 773°K	T ₂ 10.7	6.1	1.9	4.1	5.1	
P = 300 atm	P ₂ 14.4	8.96	2.69	6.56	6.35	
	$\frac{\Delta H}{T}$	-0.3	-0.1	+0.1	-0.1	0

$$M \frac{\Delta H}{T} = -200.800 ; M \Delta H = -0.15 \times 10^9 \text{ cal}$$

$$\mathcal{H} = 6.02 + 0.15 - 2.10 = \underline{4.17 \times 10^9 \text{ cal}}$$

Afgewend moet worden in de katalyse ruimte het verschil van III en IV + de reactie warmte, dus:

$$5.14 - 4.17 + 2.83 = 3.80 \times 10^9 \text{ cal}$$

Deze waart opgenomen door het aanstromende gas. Dit moet dus bij aankomst in de converter bevatten: (II)

$$5.144 - 3.80 = 1.34 \times 10^9 \text{ cal}$$

Hiervan kunnen we de temperature berekenen, als volgt:

	H ₂	N ₂	NH ₃	CH ₄	A	
T = 375°K	T ₂ 9.04	2.97	0.92	1.96	2.47	
P = 330 atm	P ₂ 15.07	9.05	2.96	7.21	6.00	
	$\frac{\Delta H}{T}$	-0.2	+0.4	+0.7	+1.3	+0.6

$$M \Delta H = 0.27 \times 10^9 \text{ cal}$$

$$\mathcal{H} = 3.45 + 0.27 - 2.51 = 1.21 \times 10^9 \text{ cal}$$

	H ₂	N ₂	NH ₃	CH ₄	A	
T = 475°K	T ₂ 23.2	14.5	4.19	2.54	3.20	
P = 330 atm	P ₂ 15.07	9.05	2.96	7.21	6.00	
	$\frac{\Delta H}{T}$	-0.2	-0.1	+4.0	+0.6	+0.3

$$M \Delta H = -0.90 \times 10^9 \text{ cal}$$

$$\mathcal{H} = 4.50 + 0.90 - 2.51 = 2.77 \times 10^9 \text{ cal}$$

Om de gewenste temperatuur vinden we door interpolatie.

$$373 + \frac{0.13}{1.56} \times 100 = 381,5 \text{ K} = 108,5 \text{ }^\circ\text{C}$$

We nemen aan dat het gas bij 0° in de warmte uitwisselaar (I) komt; de W.S. is dan:

		H ₂	N ₂	NH ₃	CH ₄	A.
T = 273°K	T ₂	6.62	2.17	0.67	1.43	1.01
P = 335	P ₂	16.10	10.00	3.01	7.32	6.99
	$\frac{\Delta H}{T}$	-0.2	+1.2	+9	+3.3	+1.9

$$M \frac{\Delta H}{T} = +0.009 \times 10^9 \text{ cal.}$$

$$H = -0.009 \times 10^9 \text{ cal.}$$

Het gas moet dus opnemen:

$$1.34 - (-0.09) = 1.45 \times 10^3 \text{ cal} \quad (\text{V})$$

Het reactiemengsel beris bij intrede 4.17 cal en heeft afgegeven 1.45, dus bij intrede heeft het nog $2.72 \times 10^3 \text{ cal}$.

De temperatuur berekenen we als volgt:

		H ₂	N ₂	NH ₃	CH ₄	A.
T = 473°K	T ₂	11.43	3.76	1.17	2.40	3.14
P = 295 atm.	P ₂	14.20	9.07	2.64	6.45	6.14
	$\frac{\Delta H}{T}$	-0.2	+0.1	+4.7	+0.7	+0.2

$$M \frac{\Delta H}{T} = 705.000 \quad M \Delta H = 0.33 \times 10^9 \text{ cal.}$$

$$H = 3.73 - 0.33 - 2.10 = 1.30 \times 10^3 \text{ cal.}$$

		H ₂	N ₂	NH ₃	CH ₄	A.
T = 573°K	T ₂	13.00	4.55	1.41	3.02	3.79
P = 295 atm	P ₂	14.20	9.07	2.64	6.45	6.14
	$\frac{\Delta H}{T}$	-0.2	+0.1	+2.2	+0.3	+0.3

$$M \frac{\Delta H}{T} = 380.000 \quad M \Delta H = 0.22 \times 10^9 \text{ cal.}$$

$$H = 4.45 - 0.22 - 2.10 = 2.13 \times 10^3 \text{ cal.}$$

Bij binnenkomst in de W.S. = $4.17 \times 10^3 \text{ cal}$. Daar, uitgestijgt tegen T een rechte leveret, kunnen we de temp. toch niet rekenen:

$$300 + \frac{0.59}{0.03} \times 100 = 371 \text{ }^\circ\text{C}$$

De volumes van de gassen zijn nu ook eenvoudig te berekenen. (vergel. Perry blz 757).

de gasconstante $R = 0.207 \times 10^{-5} \text{ atm m}^3/\text{oc}$

(de Romeinse cijfers corresponderen met de hierboven gegeven)

		H ₂	N ₂	NH ₃	CH ₄	A	
I	C	1.4	1.6	4.2	1.0	1.3	$V = \frac{TR}{P} n_c = 1.94 \times 10^6 \times 0.207 \times 10^{-5} \times \frac{273}{335} = 129.9 \text{ m}^3$
	n.c.	1.30	0.52	0.02	0.01	0.01 = 1.94 × 10 ⁶	
II	C	1.4	1.4	0.9	1.2	1.2	
	n.c.	1.39	0.46	0.03	0.01	0.01 = 1.90 × 10 ⁶	$V = 1.90 \times 10^6 \times 0.207 \times 10^{-5} \times \frac{271.5}{330} = 100.0 \text{ m}^3$
III	C	1.4	1.6	1.0	1.0	1.1	
	n.c.	1.39	0.53	0.01	0.01	0.01 = 1.95 × 10 ⁶	$V = 1.95 \times 10^6 \times 0.207 \times 10^{-5} \times \frac{276}{320} = 409 \text{ m}^3$
IV	C	1.2	1.1	1.0	1.0	1.1	$V = 1.26 \times 10^6 \times 0.207 \times 10^{-5} \times \frac{273}{300} = 266 \text{ m}^3$
	n.c.	0.80	0.24	0.22	0.00	0.00 = 1.26 × 10 ⁶	
V	C	1.1	1.1	0.9	1.1	1.0	$V = 1.28 \times 10^6 \times 0.207 \times 10^{-5} \times \frac{274}{295} = 227 \text{ m}^3$
	n.c.	0.73	0.24	0.20	0.01	0.00 = 1.28 × 10 ⁶	

Op blz. 19 en 20 beielden we reeds een formule af, om rekening houdende met de film coëfficiënten, de lengte van een buis te berekenen. De heetste gasen laten vloeien door de buizen stroom, de koude er om heen.

Laten we de gasen met 6 m/sec = 21.600 m/h. er doorheen stromen, dan is de totale doorsnede der buizen: $\frac{266}{21.600} = 123.4 \text{ cm}^2$
 id. met 2 m/sec: $\frac{266}{7200} = 370 \text{ cm}^2$

Tabel II. Buizen naar de uitwisselingslaar

D _a	=	1.1	1.6	2.3	mm.
D _i	=	0.6	1.0	1.6	mm.
Op. doorsnede (D _i ²π)		0.283	0.785	2.01	cm².
benodigde buizen n ₁ / sec		43.7	15.7	62.	
" " " " 2 m/sec		1301	469	104.	

De hier genoemde aantallen buizen kunnen opgeteld worden in een normale converter, middellijn 800 mm. Voor een stroom snelheid van 2 m/sec. is het wat groter, ca. 1000 mm. We zullen met onze snelheden dus dicht bij 6 m/sec. moeten blijven.

We zullen thans van D_i = 1.0 en 1.6 de berekening uit voeren van L
 $k = 0.107 \text{ cal/cm}^2 \text{ } ^\circ\text{C} = 30.7 \text{ kcal/m}^2 \text{ } ^\circ\text{C}$ (stalen buizen)
 $u = 6 \text{ m/sec} = 21.600 \text{ m/h}$ $\Delta T = 381^\circ$
 $D_i = 0.010 \text{ m}$ $D_a = 0.016 \text{ m}$ $\rho = \frac{1170.6}{266} = 44.0 \text{ kg/m}^3$
 $D_m = 0.013 \text{ m}$ $C_p = \frac{4.17 \times 10^6}{1170.6 \times 1000} = 0.71 \text{ kcal/kg } ^\circ\text{C}$
 aantal buizen n = 157.

Ingevoerd in de boven afgeleide formule:

$$L^{0.996} = \frac{\left(\frac{1}{0.010} + \frac{1}{0.016}\right) 1.45 \times 10^4}{22.6 \times \pi \times 0.010^{0.264} \times 38.7 \times \left(\frac{6 \times 44 \times 0.71}{30.7}\right)^{0.73} \times 381 \times 157} = 1.475 \text{ m.}$$

$$L = 1.47 \text{ m.}$$

Voor de wijdere buizen

$$L^{0.996} = \frac{\left(\frac{1}{0.016} + \frac{1}{0.023}\right) \times 1.45 \times 10^4}{22.6 \pi \times 38.7 \times 0.016^{0.264} \times \left(\frac{6 \times 44 \times 0.71}{30.7}\right)^{0.73} \times 381 \times 62}$$

$$= 2.254$$

$$L = 2.25 \text{ m.}$$

Wat de lengte aanpakt kan dit beide (zie opgave Cios rapport n. 46) in het tweede geval zijn veel minder buizen nodig, zodat de constructie goedkoper is, en men dus hieraan de voorkeur zal geven.

Gaan we nu echter de verandering in in druk bij het doorstromen der buizen dan blijkt die veel minder dan satm te bedragen (zie Perry blz 205)

Door iedere pijp gaat: $\frac{11706 \times 2.2}{62} = 0.45 \times 10^3 \text{ lb/h.}$ (zie aanvulling)

$$D_i = 1.6 \times 0.394 = 0.640 \text{ in.}$$

gem. mol gew $\frac{11706.000}{1.124.710} = 9.44.$

$$T = 500^\circ\text{C. } P = 300 \text{ atm.}$$

We vinden dan:

$$\frac{10}{300} \times \frac{1}{14.7} \times \frac{1}{30.5} \times 225 = 0.017 \text{ atm.}$$

En van de eerste:

$$\frac{11706 \times 2.2}{15.7} = 0.165 \times 10^3 \text{ lb/h.}$$

$$D_i = 1 \times 0.394 = 0.40 \text{ in.}$$

$$\frac{2.0}{300} \times \frac{1}{14.7} \times \frac{1}{30.5} \times 147 = 0.021 \text{ atm.}$$

Dit verschil is dus praktisch te overwaarden op 300 atm. Echter is het bedoelde nomogram in Perry vermoedelijk om lage druks berekend (een voorbeeld gaat uit van 120 lb/in), zodat de nauwkeurigheid klein is, en daar de warmte inhoud weinig verandert met de druk, zullen we deze als juist beschouwen. Bij onze volgende berekening kunnen we het dan in beschouwing nemen.

Vergelijken we thans ons warmte diagram (Bijlage IX A) met dat van Wilke (Bijlage VII C) Sadelijk valt dan op, dat wij zeer

veel meer warmte in de converter moeten inzetten. De oorzaak is hiervan de veel grotere ammoniak productie (resp. 20 en 10%) en de daarmee overeenredige reactie warmte. Wille laat de gasen bij 110° in de warmte uitwisselaar komen en versnelt ze tot 295°

Het gevaar is dat de warmte uitwisseling in de converter niet sterk belast wordt, en daar het standaard van de juiste temp. een eis is (vergel. Bijlage VI d) zal dit de uiteindelijke totale opbrengst over een langere periode gunstig beïnvloeden.

Het zal dus niet in het voordeel van een bedrijf zijn, een systeem als het hier berekende, uit te voeren.

We kunnen nu twee wegen in slaan van de oplossing:

1°. We kunnen de synthese over meerdere converters verdeelen, in de zin van het Claude systeem, en tusschen elke converter een deel van de warmte afvoeren. Hierbij zal echter in iedere converter de temperatuur snel oplopen, en dus een grotere apparatuur nodig zijn van gelijke opbrengsten.

2°. We kunnen de katalysator ruimte laden met stoom, dat dan meer naar de generator geleid kan worden.

Andere oplossingen zijn er ook, b.v.: meer ammoniak in het circulerende gas laten, maar van een gelijke productie moet de apparatuur meer omvangrijker zijn, o.m. dan de protese hoeveelheid circulerende gasen. We laten deze echter buiten beschouwing.

Bij de eerste oplossing krijgen we een zeer ingewikkeld systeem van warmte regeneratie. Bedenken we daarbij, dat de reactie van het grootste deel in de bovenste delen van de katalysator (1/4 in 1/4 deel der katalysator) verloopt, dan zal dit maar een zeer matige oplossing kunnen geven: we kunnen de warmte hoeveelheden niet willekeurig verdelen, en is dus de warmte uitwisseling maar zeer matig.

Bij het tweede proces is dit echter wel het geval. Hier kunnen we de temperatuur, te controleren met thermo koppels, veel eenvoudiger regelen, en dus de reactie leiden in een door ons gewilde zin. Derhalve heeft deze oplossing een grote aantrekkelijkheid.

Het meestelijke in de opzet van den bijg kunnen we daarmee behandelen:

- 1° Tot temp. verloop in de katalysator van 543 naar 500°C
- 2° de druk van 300 atm op het eind.

We zullen nu opnieuw de warmte hoeveelheden moeten berekenen, behalve voor III en IV, die we zo laten. Er moet dus in de converter 3.80×10^9 cal afgevoerd worden. We zullen nu 1.40×10^9 cal laten opnemen door het koude gas, en 2.40×10^9 cal op andere wijze verwijderen. (Zie Bijlage IX B).

Voor II geldt dan: $5.14 - 1.40 = 3.74 \times 10^9$ cal, druk 320 atm.

We berekenen de W.T. bij 300 en 400° en 320 atm, en vinden dan interpolatie dan de gemiddelde temperatuur:

		H ₂	N ₂	NH ₃	C ₂ H ₄	A
P = 325	T ₂	13.00	4.55	1.41	3.02	3.79
T = 300°C	P ₂	15.62	9.71	2.92	7.11	6.77
	$\frac{\Delta H}{T}$	-0.2	+0.1	+2.6	+0.3	+0.3

$M \Delta H_f = -136.000$; $M \Delta H = -0.00$

$H = 6.22 + 0.00 - 2.51 = 3.70 \times 10^9$ cal.

T = 673°K		16.30	5.34	1.62	3.53	4.45
P = 325 atm		15.62	9.71	2.92	7.11	6.77
	$\frac{\Delta H}{T}$	-0.2	+0.0	+1.9	+0.2	+0.1

$M \Delta H_f = 177.500$; $M \Delta H = -0.12 \times 10^9$ cal.

$H = 7.50 + 0.12 - 2.51 = 5.12 \times 10^9$ cal.

Voor 0.04×10^9 cal in het: $\frac{0.04 \times 10^9}{1.34 \times 10^7} = \frac{4}{1.34} = 3$.

De gezochte temperatuur is dus $573 - 3 = 570 \frac{1}{3} = 297^\circ C$.

Voor het volume:

C	1.14	1.10	1.76	1.02	1.03
nC	1.13	0.39	0.02	0.01	0.01

$V = 1.56 \times 10^6 \times 0.207 \times 10^{-5} = \frac{570 \times 10^3}{325} = 2.25 \times 10^3$

We stellen ons verder voor - naar analogie van Wilke, dat de gassen bij 0° in de generator komen, en bij stroom langs de buitenwand tot 90° verwarmd worden, en dan in de warmte uitwisselaar komen bij 326 atm druk

		H ₂	N ₂	NH ₃	CH ₄	A
T = 363°K	T ₁	0.0	2.89	0.90	1.90	2.40
P = 326	P ₂	15.87	9.05	2.96	7.21	6.88
	$\frac{\Delta H}{T}$	-0.2	+0.4	+9	+1.3	+1.0
	$M \frac{\Delta H}{T}$	= -0.65 × 10 ⁶		M ΔH = -0.24 × 10 ⁹ cal.		
	C	1.21	1.19	0.42	1.04	1.06
	nc	1.19	0.39	0.00	0.00	0.00 = 1.50 × 10 ⁶
	H	= 3.17 + 0.24 - 2.51 = 1.47 × 10 ⁹ cal.				
	V	= 1.50 × 10 ⁶ × 0.2207 × 10 ⁻⁵ × $\frac{363}{326}$ = 144 m ³				

(I)

Het gas moet in de warmteuitwisselaar
 $3.74 - 1.50 = 2.27 \times 10^9$ cal opnemen.

In rekening dienen we nu nog te brengen, de warmte die door de isolering naar buiten gaat, en die opgenomen wordt door het de generator binnen komende gas. We zullen hiervoor de cijfers van Wilke nemen. In het artikel (blz. 92) stelt hij deze hoeveelheid op 0.1×10^9 cal., in de grafiek (Bylage II b) echter op 0.9×10^9 cal. en het diagram op ong. 0.1×10^9 cal., dit schijnt dus nogal variabel te zijn. We stellen dit op 0.4×10^9 cal.

Op de plaats V in de W.J. :
 $4.17 - 2.27 = 1.90 \times 10^9$ cal.

Rekenen we de warmte afgifte in de mantel - in de convertoormantel (we deze), dan is dus W.J. :

$$4.17 - 2.27 - 0.10 = 1.80 \times 10^9 \text{ cal.}$$

Het drink water stellen we 1 atm (vergel. van jeand's berekening).

T = 473°K	T ₁	11.43	3.76	1.17	2.40	3.14
P = 299	P ₂	13.92	8.26	2.60	6.34	6.05
	$\frac{\Delta H}{T}$	-0.2	+0.2	+4.0	+0.6	+0.3
	$M \frac{\Delta H}{T}$	+0.817 × 10 ⁶		M ΔH = +0.39 × 10 ⁹ cal.		
	H	= 4.20 - 0.59 - 2.10 = 1.71 × 10 ⁹ cal.				

T = 573°K	T ₁	13.88	4.55	1.41	3.02	3.79
P = 299	P ₂	13.92	8.26	2.60	6.34	6.05
	$\frac{\Delta H}{T}$	-0.2	+0.2	2.1	+0.6	+0.3
	$M \frac{\Delta H}{T}$	= 0.390 × 10 ⁶		M ΔH = +0.22 × 10 ⁹ cal.		
	H	= 5.23 - 0.22 - 2.10 = 2.91 × 10 ⁹ cal.				

De temperatuur is dus : $\frac{9}{120} \times 100 = 8^\circ$
 of $200 + 8 = 208^\circ \text{C}$.

We hebben nu gegevens genoeg om de lengte der buizen van de warmte uitwisselaar te berekenen; het temp. verschil onder en boven is resp.

$\Delta t_1 = 500 - 298 = 202^\circ$ $\Delta t_2 = 208 - 90 = 118^\circ$

Gem. temp. verschil : $\Delta t = \frac{\Delta t_1 + \Delta t_2}{2} = \frac{202 + 118}{2} = 160^\circ$ in de warmte uitwisselaar

Berekenen we nu de buislengte van hetzelfde geval als op blz 6 en 7.

$$L \cdot 0.996 = \frac{\left(\frac{1}{0.010} + \frac{1}{0.016}\right) \cdot 2.27 \times 10^3 \times 10^{-3}}{22.6 \times \pi \times 0.010^{0.264} \times 30.7 \times 160 \times 157 \left(\frac{6 \times 44 \times 0.71}{30.7}\right)^{0.79}}$$

$$= \frac{162.5 \times 2.27 \times 10^6}{22.6 \times \pi \times 0.2965 \times 30.7 \times 160 \times 157 \times 3.54} = 5.09$$

$L = 5.06 \text{ m.}$

Dit is veel te lang. Nemen we nu de kleinste soort buizen :

$$L \cdot 0.996 = \frac{\left(\frac{1}{0.006} + \frac{1}{0.011}\right) \cdot 2.27 \times 10^3 \times 10^{-3}}{22.6 \times \pi \times 0.006^{0.264} \times 30.7 \times 160 \times 437 \left(\frac{6 \times 44 \times 0.71}{30.7}\right)^{0.79}}$$

$$= \frac{257.6 \times 2.27 \times 10^6}{22.6 \times \pi \times 30.7 \times 160 \times 437 \times 3.54 \times 0.259} = 3.32$$

$L = 3.30 \text{ m.}$

Het drukverval in 2000 buis is :

$D_i = 0.6 \text{ in} = 0.24 \text{ in.}$ $\frac{1706}{437} \times 2.2 = 57 \text{ lb./h./buis.}$

Volgens Perry is het drukverval $\frac{50}{300} = 0.167 \text{ lb./sq.in./ft.}$ (zie blz 7)

Dus totaal drukverval $\frac{0.167 \times 332}{14.7 \times 30.5} = 0.12 \text{ atm.}$

In het proces, wat we gekozen hebben, worden de gasen met vloeibare ammoniak afgekoeld tot -10°C en dan via een warmte uitwisselaar, die met (heet) water werkt, bij 90° in de converter geleid. Het water/100p.waart heet op een bundel met buizen papaten, terwijl stoom ontwijkt (zie foto's T. V.A. plant). Een gedeelte verdampst dus. Als we dit op 10% van het geïnjecteerde water stellen, terwijl het overige bij 90° door stroomt, dan kunnen we eenvoudig de benodigde hoeveelheid water en de gecondenseerde hoeveelheid

Ammoniak berekenen. Het liet druk verlies 1 atm, eindtemperatuur 20°C.
 Directe koeling met water is niet mogelijk, de ammoniak wordt in het water opgenomen. Bovendien moeten we de keten jeren in de schijven stoppen.

Bij 20°C (= 68°F) vinden we van ammoniak:
 spec. vol. = 0.1494 m³/kg, sp. 6.694 kg/m³ van de damp.
 druk · 124.4 lb/in² = 0.46 atm.
 latente warmte 510.5 Btu/lb.

Clamoring in het gehaalde gas $\frac{0.46}{298} \cdot 100 = 2.04\%$
 Er is dus secundairverd. $200 - 2.04 = 17.16\%$
 of $\frac{17.16}{100} \times 3850 = 3330$ kg/h. of $\frac{7.16}{20} \times 224.944 = 193.000$ gal.
 Hierbij komt mij (druk correctie in hier te nemen aanbrengen)
 $3.330 \times 2.205 \times 510.5 = 3.75 \times 10^6$ Btu/lb. = 0.95×10^9 cal.

We berekenen de W.T. analoog met het volgende.

$$\begin{aligned} H_{H_2} &= 4.55 \times 10^6 T + 92.4 T^2 + 0.01 T^3 + C \\ H_{N_2} &= 1.50 \times 10^6 T + 67.1 T^2 + 0.0 T^3 + C \\ H_{NH_3} &= 0.21 \times 10^6 T + 99.4 T^2 + C \\ H_{CH_4} &= 0.09 \times 10^6 T + 32.0 T^2 + C \\ H_A &= 0.03 \times 10^6 T + C \\ H_{H_2O} &= 6.33 \times 10^6 T + 291.4 T^2 + 0.02 T^3 + C \end{aligned}$$

T = 273 C = -7.75 × 10³
 $H_{H_2O} = 6.33 \times 10^6 T + 291.4 T^2 + 0.02 T^3 - 1.75 \times 10^9$

		H ₂	N ₂	NH ₃	CH ₄	A
P = 29.8 atm	P ₂	13.98	8.70	2.64	6.39	6.10
T = 293°K	T ₂	7.02	2.33	0.72	1.54	1.94
	$\frac{\Delta H}{T}$	-0.2	+1.4	+9	+3.1	+1.3

$M \frac{\Delta H}{T} = 0.409 \times 10^6$; $M \Delta H = 0.143 \times 10^9$ cal.

$H_{H_2O} = 1.90 - 0.14 - 1.75 = 0.01 \times 10^9$ cal.

Tabel III

	begin temp.	eind temp.
gas	200° C	20° C
water	25° C	95° C

Met bovenstaande gegevens kunnen we de hoeveelheid water berekenen, die we nodig hebben.

Stel we hebben x kg water nodig ($15^\circ C$) per uur
Voor het opwarmen is nodig:

$$x(95-15) = 80x \text{ kcal.}$$

10% verdampt, dus $\frac{1}{10} x$ kg., verdampings warmte:

$$\frac{1}{10} x \times 542 = 54.2x \text{ kcal.}$$

Dit moet gelijk zijn aan de afgevoerde warmte:

$$0.95 \times 10^9 + 1.80 \times 10^8 - 0.01 \times 10^9 = 2.74 \times 10^9 \text{ cal.}$$

$$80x + 54.2x = 2.74 \times 10^9 \text{ cal}$$

$$134.2x = 2.74 \times 10^9 \text{ kcal}$$

$$x = \frac{2.74}{134.2} \times 10^9 = \frac{274}{134.2} \times 10^4 = 2.04 \times 10^4 \text{ kg}$$

of $20.4 \text{ m}^3/\text{h}$.

We moeten nu nog de totale lengte (van de horizontale) bundel bepalen, nodig voor koeling. We moeten daarom eerst de warmte doorgevoers coëfficiënt bepalen; in zijn afhangende van: film coëfficiënt, warmte geleiding, dikte van de wand ($D_o - D_i$) en eventuele vervuiling op de buizen. In Pfundler's Manual (62) vinden we waarden aangegeven hiervoor:

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{1000} + \frac{1}{750} + \frac{\text{dikte wand}}{0.00024} + \frac{300}{1} = 0.00587 \text{ Btu/h/ft}^2/\text{F}$$

resp. voor: water condenserende ammoniak geleidbaarheid hard water

0.0004 0.00133 0.0024 0.00587

De buizen bij de ammoniak bereiding blijven schoon, we brengen daarom geen correctie hiervoor aan.

Het oppervlak F hiervoor nodig is dus:

$$\text{laggen temp. verschil} = 35^\circ C$$

$$F = \frac{2.74 \times 10^9 \times 0.00587}{(32 + 35 \times 1.8) \times 252} = \frac{2.74 \times 5.87 \times 10^6}{95 \times 252}$$

$(35^\circ C = (32 + 35 \times 1.8)^\circ F)$
 $(252 \text{ Btu} = 1 \text{ kcal})$

$$F = 542 \text{ sq. ft}$$

We nemen buizen van $1\frac{1}{2}$ " no 12., $D_i = 1.202$ in

Oppervlak dooreende is $\frac{1}{4} \pi \times 1.202^2$

$$\text{Contrek: } \pi \times 1.202 = 4.10 \text{ in} = 0.34 \text{ ft.}$$

Nodig is dus een buis lengte van:

$$\frac{542}{0.34} = 1968 \text{ ft}$$

Indien we dus buizen van 12 ft nemen, hebben we nodig:

$$\frac{1968}{12} = 164 \text{ buizen in de koeler.}$$

De maat die mag het aantal buizen bepalen van de stroomwaaier.

Het synthese gas komt bij 0° en 32,7 atm aan.

	H ₂	N ₂	NH ₃	CH ₄	A
T = 2173°K	I ₂ 6,62	2,17	0,67	1,43	1,81
P = 32,7 atm	P ₂ 15,27	10,06	2,93	7,50	6,31
	$\frac{\Delta H}{T}$ -0,2	+1,3	+9	+3,4	+1,8
	$M \frac{\Delta H}{T} = 0,349 \times 10^6$				
	$M \Delta H = -0,01 \times 10^9 \text{ cal.}$				
	$H = -0,01 \times 10^9 \text{ cal}$				

De maat die toevoeren $1,47 - (-0,01) = 1,48 \times 10^9 \text{ cal.}$

Het water is 95°C en hieraan 20,4 m³/h, waaraan $1,48 \times 10^9 \text{ cal}$ onttrokken worden. Stel een temperatuur x°

$$(95 - x) 20,4 = 1,48 \times 10^9 \times 10^{-6} = 1,48 \times 10^3$$

$$20,4 x = 1940 - 1400 = 460$$

$$x = \frac{460}{20,4} = 22,6 \text{ C.}$$

In werkelijkheid zal dit iets lager zijn dan hier, door warmte afgeeft aan de omgeving. Het is ondertussen duidelijk dat het water aangepompt kan worden, als het verdampende deel aangevuld wordt met vers water.

gasen	0°	90°
water	95°	22,6
lag. temp. verschil: 11,9°C = 21,4°F		

De warmteoverdrachtscoëfficiënt berekenen we naar volgens Pfandler (62)

$$\frac{1}{U} = \frac{1}{1000} + \frac{1}{150} + \frac{1}{0,00024} + 0,003 = 0,01424 \left[\frac{\text{h. sq ft. °F}}{\text{B.T.U.}} \right]$$

resp. voor: water gas. geleiding verzameling.

$$F = \frac{1,48 \times 10^9 \times 0,01424}{21,4 \times 252} = \frac{1,48 \times 14,24 \times 10^6}{21,4 \times 252}$$

$$= 3910 \text{ sq. ft.}$$

Dit is een groot oppervlak. Om het aantal buizen niet te beperken zullen we 2" nemen (no. 12) de onnaak ligt in het geringe temperatuurverschil.

Oppervlakte buis: $\pi \cdot D \cdot L$
 $\pi \cdot 2 \times \frac{1}{12} \times L$
 $\frac{1}{6} \pi L = 0.516 L \text{ ft}$

Dus: $0.516 L = 3910$
 $L = \frac{3910}{0.516} = 7590 \text{ ft}$

De pijpen van 12 ft, wordt dit dus $\frac{7590}{12} = 632$.

Van het synthetische gas is 10% inert gas aanwezig, in het reactie mengsel 1.2% Inertien het vers toegevoerde synthetische gas. 1/2% inert gasen bevat, dan kunnen we uit rekenen hoeveel gas we moeten aftalen.

Er is 17.7% NH_3 gecondeniseerd, dus blijft er 0.2.3% gas over.

x% laten we af, $(0.2.3 - x)\%$ gas blijft over met $\frac{100-x}{100} \cdot 1.2\%$ inert gas.

We vullen tot 100% aan met vers gas, dat $\frac{100 - 0.2.3 + x}{100 \cdot 2}$ % inert gas bevat (ongerekend). Dus moet:

$$\frac{100-x}{100} \cdot 1.2 + \frac{100 - 0.2.3 + x}{100 \cdot 2} = 1$$

$$1.2(200 - 2x) + 100 - 0.2.3 + x = 200$$

$$240 - 2.4x + 100 - 0.2.3 + x = 200$$

$$257.7 - 1.4x = 200$$

$$1.4x = 57.7$$

$$x = 40.6\%$$

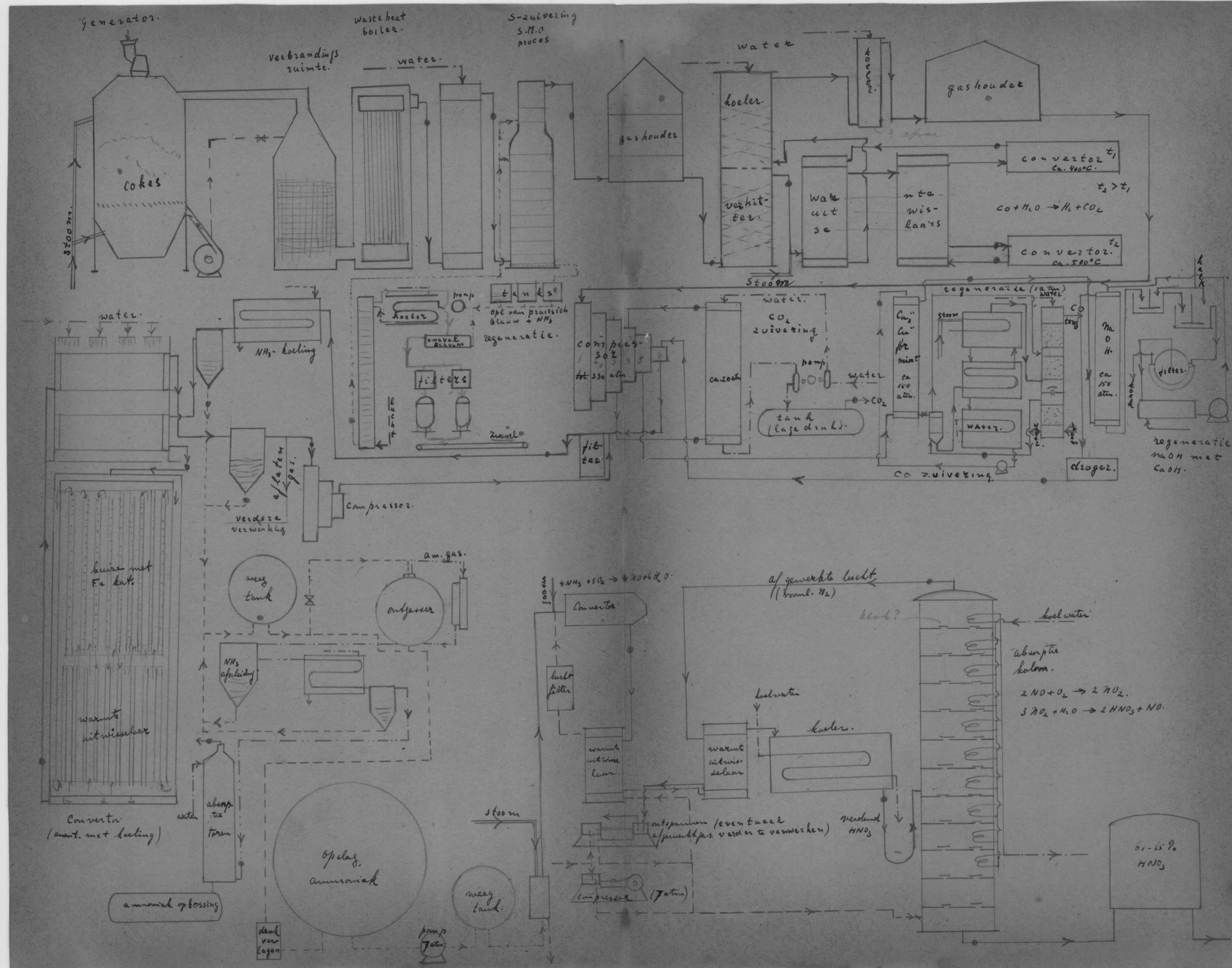
Dit hangt sterk af van de hoeveelheid inert gas in het reactie mengsel. Had dit nuil, 1% bedragen, dan was de vergelijking:

$$\frac{100-x}{100} + \frac{100 - 0.2.3 + x}{2 \times 100} = 1$$

$$200 - 2x + 100 - 0.2.3 + x = 100$$

$$x = 17.7\%$$

Men is er kans dat deze laatste waarde meer benaderd wordt dan de vorige, omdat we 4 feet verwaarloosd hebben, dat er inerte gasen (met N_2 en H_2) oplossen in vloeibare ammoniak. 20% kan als een normaal geval gelden.



Bijlage XIII

Schema Ammoniak fabriek
en oxydatie tot Salpetersuur
(61-65°)

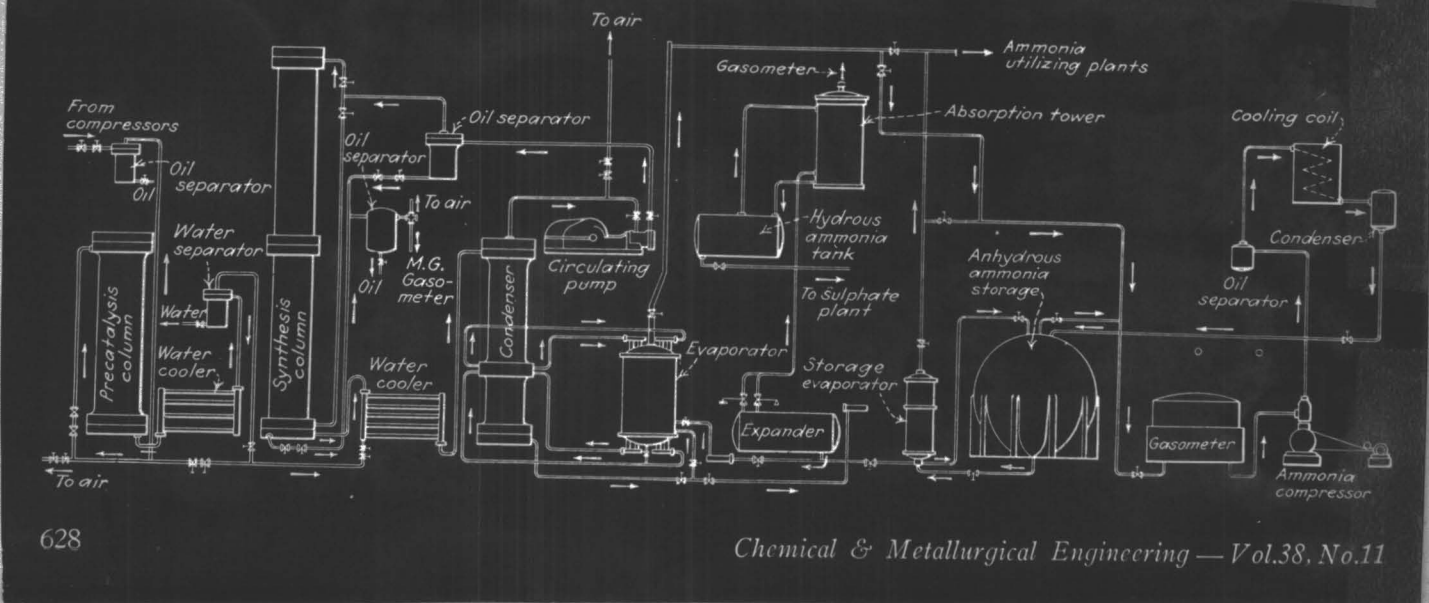
(bij product ruweel)

Literatuur.

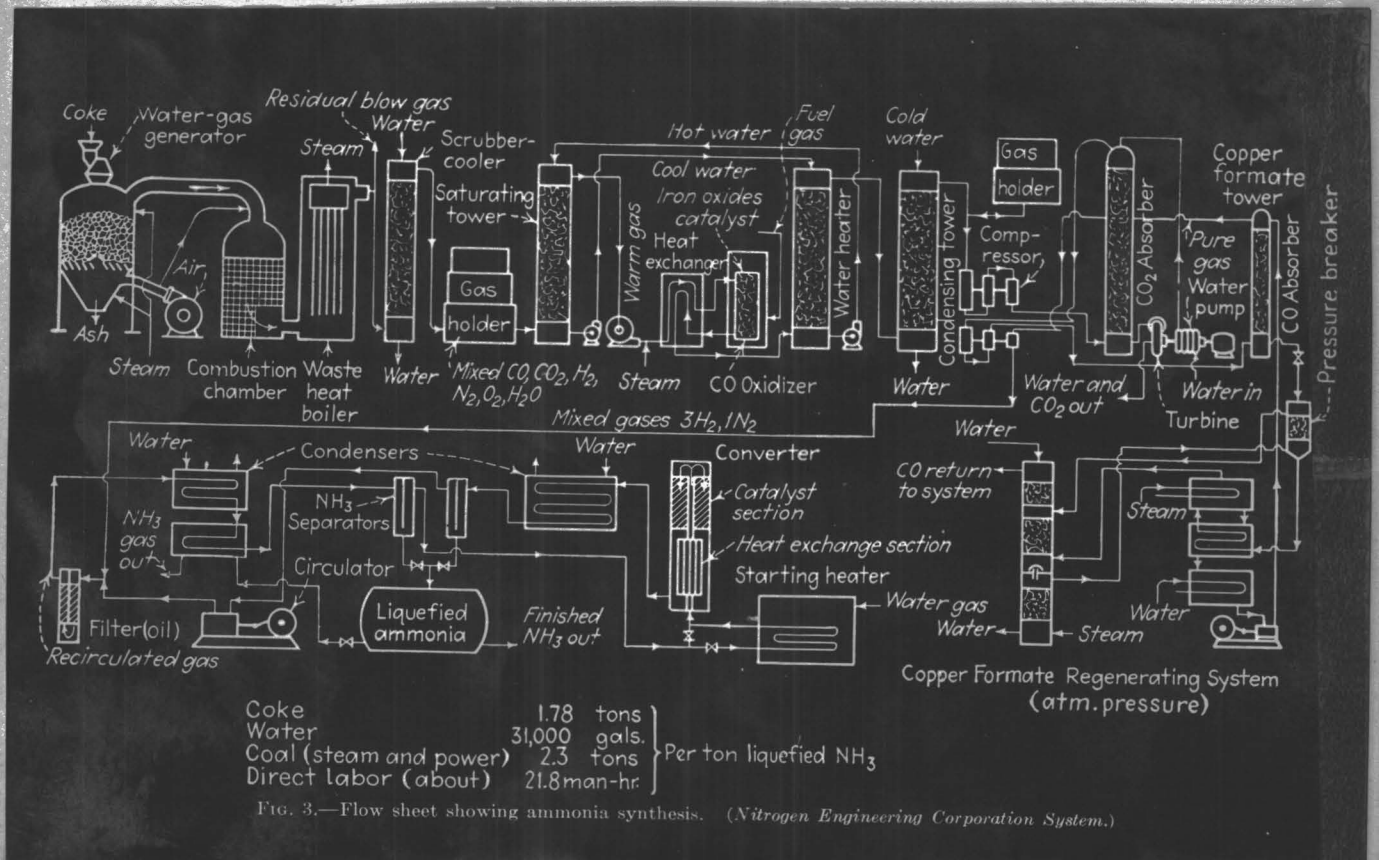
- 1 Mac Kee, Can. Chem. Proc. Inds. 28 592 (1944)
- 2 Stengel & Shreve, Ind. Eng. Chem. 32 1212 (1940)
- 3 Ortner & Robinson, Chem. Ind. 57 80 (1945)
- 4 Chelobova, Samarin & Mel'nikov, U.S.S.R. 64. 324 (Feb. '45), C.A. 40 4859⁷
- 5 Lee, Chem. Met. Eng. 52 no 12 94-6 (1945)
- 6 U.S. patent 2.301.696 (7 Aug. 1945), C.A. 40 433⁰ (1946)
- 7 Belg. " 447.237 (31 Oct. 1942), C.A. 39 1026⁰ (1945)
- 8 U.S. " 2.293.601 (10 Aug 1942), C.A. 37 1019³ (1943)
- 9 Shaponales & Teorigan, Prakt. Met. 130, no 11, 24-26, C.A. 34 971⁴ (1940)
- 10 Perry: Chemical Engineers' Handbook (2nd ed. 1941)
- 11 U.S. patent 2.395.564, 26 Febr. 1946.
- 12 Jacobsen, Chem. & Met. Eng. 36 508 (1929)
- 13 Frans Patent 849.527, 25 Nov. 1939
- 14 Powell, Ind. Eng. Chem. 31 789 (1939)
- 15 Chem. & Met. Eng. 47 no 1, 37 (1940)
- 16 Seifert & Ogilvie, Can. Chem. Proc. Inds. 28 665-70 (1944)
- 17 Waeser, Z. kompr. flüssige Gase 38 1 (1943)
- 18 Curtis, Fixed Nitrogen, New York 1932
- 19 Verikateswara, Proc. Indian Acad. Sci. 22A 239 (1945), C.A. 40 2593⁹
- 20 U.S. Patent 2.334.377.
- 21 D.R. " 736.568 (13 Mei 1943)
- 22 Shekhter, Acta Physicochim. U.S.S.R. 12 357 (1940), C.A. 40 7752³
- 23 Wedard, Brit. Patent 522.761 (26 Juni 1940), Frans 847.617.
- 24 Darlington, J. Soc. Chem. Ind. 40 144R (1921)
- 25 U.S. patent 1.726.000 (1930)
- 26 Shreve, Chem. Proc. Inds., New York 1945.
- 27 12th Report of the Committee on Catalysis, New York 1940
- 28 Kurin, C.A. 37 5560⁵
- 29 S.I. Yus'ev, C.A. 37 4117⁰, C. 1943I 2010
- 30 Korot'yanskiĭ, U.S.S.R. 57.018, C.A. 37 5051⁵
- 31 Cuslovit, C.A. 39 5410⁵
- 32 Grinevich, J. Applied Chem. U.S.S.R. 18 313-21 (1945); C.A. 40 3576²
- 33 Temkin & Pyshov, Russ. Pat. 64.607, 30 April 45, C.A. 40 5216³
- 34 Klyachko, Gurvich & Koborev, J. Phys. Chem (U.S.S.R.) 14 650 (1940); C.A. 36 4013⁰
- 35 " 15. U.S.S.R. 56.324
- 36 Abbat, U.S. pat. 2.276.679, 17 Maart 1942 (Dow Chem. Co)
- 37 Brunauer & Emmett, J. Am. Chem. Soc. 62 1732 (1940)
- 38 Temkin & Pyshov, Acta Physicochim. U.S.S.R. 12 327 (1940)
- 39 Emmett & Kummer, Ind. Eng. Chem. 35 677 (1940)
- 40 J. Applied Chem (U.S.S.R.) ; C.A. 34 2207¹

- 41 Klenbigh., Trans. Faraday Soc. 40. 352 (1944)
- 42 Miller & Jenkins, Chem. Met. Eng 50. no 11, 119, 152 (1943)
- 43 Brown. c.s., Ind Eng Chem., Anal. Ed., 17 273-284 (1945)
- 44 Pieters en van Krevelen, The wet purification of coal Gas; New York: A'dam (1946)
- 45 de Boer, Monomoleculaire lyen in de Chemische Industrie, Delft 1946
46. Stik stof bindings bedrijf, Jaarverslag T.G. no 40, p. 84.
- 47 Pastonesi, Chimica e industria 19 113 (1937); C.A. 33 5114⁵
- 48 Aleinikov, U.S.S.R. 51.564; C.A. 33 7050³
- 49 Noos. Pat. 57.331 en 57.332
- 50 Wilke, Z. Ver. deut. Ing., Verfahrenstechnik 90 (1940)
- 51 Eastman, Bur Mines, Techn. Paper no. 445 (1939).
52. Kirkpatrick, Chem Met. Eng. 30 620 (1931)
53. Belle-Dupont Plant, Ind. Eng. Chem. 22 433 (1930)
54. Cios. II-11; V-30; ~~XXIII~~-21; ~~XXVII~~-55; ~~XXVII~~-85; ~~XXXII~~-107; ~~XXXIII~~-24.
- 55 Bios. 199; 333.
- 56 Bošnjaković, Forschungsb. Ing. Wesens 10 256 (1939).
- 57 Fauser, Chem. Met. Eng 35 474 (1940).
58. Sze & Chin Wu, Chem. Met. Eng. 53. no 113 (1946).
59. Lilpenroth, U.S. pat. 1.663.914 en 1.744.652.
60. Kargin, Khim. Prom 1944, no 2, 20, C.A. 39 10247
- 61 Zhavoronkov. Kislrad 1944 no 4, 27, C.A. 40 3059⁴
- 62 Pfandler Heat Exchangers and Condensers Manual no 837-

Schematic Diagram and Flow Sheet for Ammonia Synthesis by the Fauser Process



Bijlage II
Schreier: *The Chemical Process Industries* (New York 1915)
p. 350



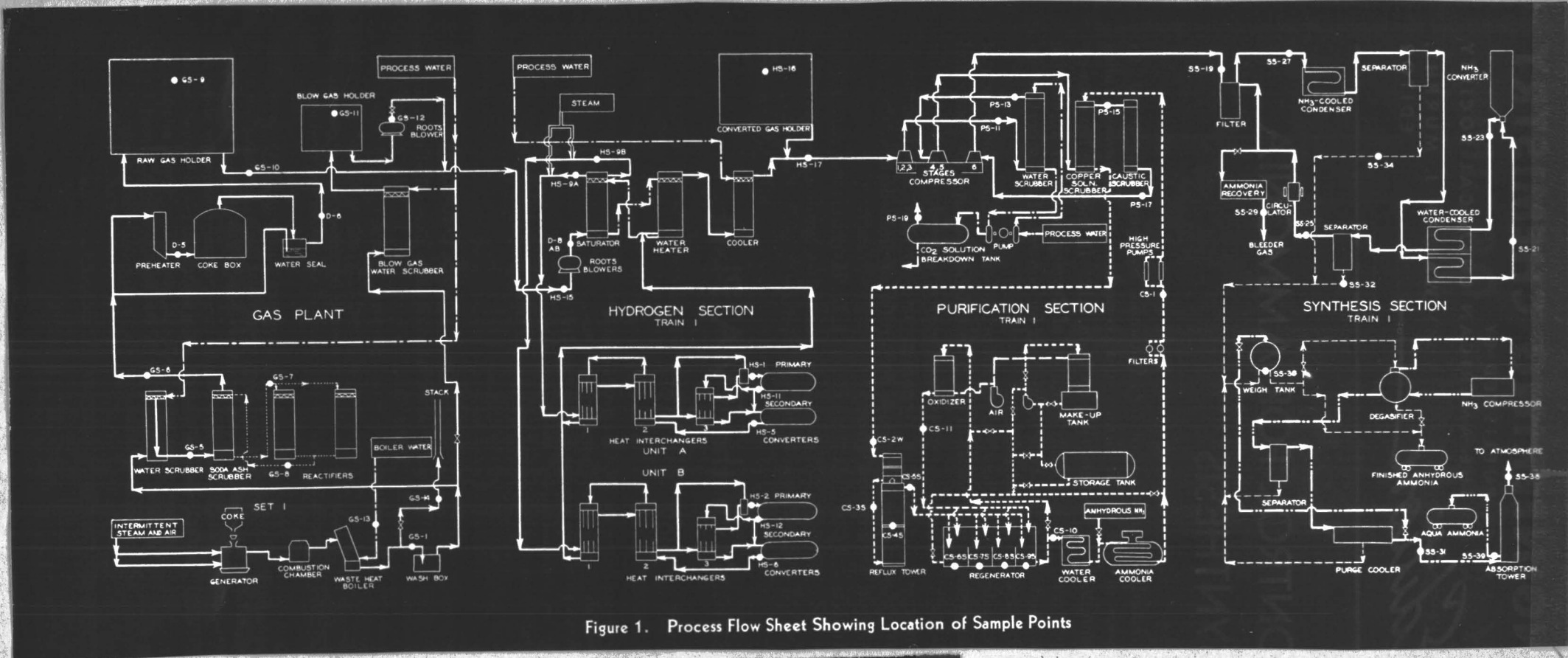


Figure 1. Process Flow Sheet Showing Location of Sample Points

LEGEND

AIR	→→→
AMMONIA GAS	→→→→
ANHYDROUS AMMONIA	→→→→→
AQUA AMMONIA	→→→→→→
COPPER SOLUTION	→→→→→→→
GAS FLOW	→→→→→→→→
SODA ASH SOLUTION	→→→→→→→→
STEAM	→→→→→→→→→
WATER	→→→→→→→→→→
SAMPLE POINT	→→→→→→→→→→→

Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.
17 274 (1945)

Bylage III
(43)

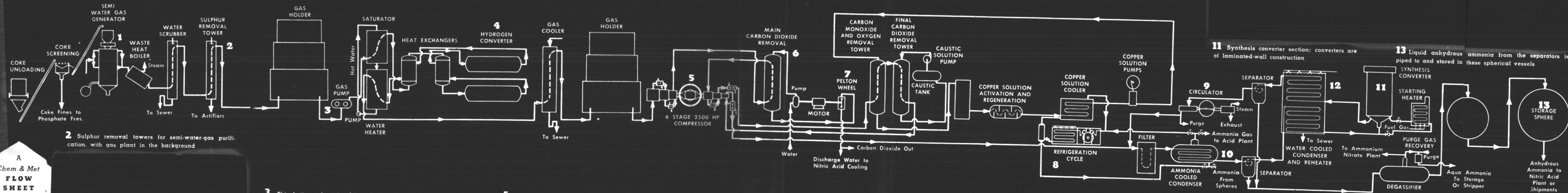
1 Interior of semi-water-gas plant, on level above generators, showing automatic scale and charger. There are four complete sets

4 These heat exchangers and converters are used in reacting a mixture of steam and semi-water gas so that over 90 percent of the CO is converted to hydrogen

6 First purification step is solution of CO, by water at 17 atm, in these towers

7 About half the power required for pumping water into the CO towers is recovered by exhausting through these Pelton wheels

9 Gas entering the synthesis section is mixed with recirculated gas from the converters which is re-pressured by these compressors



11 Synthesis converter section; converters are of laminated-wall construction

13 Liquid anhydrous ammonia from the separators is piped to and stored in these spherical vessels

2 Sulphur removal towers for semi-water-gas purification, with gas plant in the background

3 This battery of engine-driven hydrogen blowers forces the gas at 5 lb. pressure through the hydrogen conversion plant

5 These 2,500-hp., six-stage, synchronous-motor-driven compressors, of which there are four, compress the converted gas, first for purification, then for synthesis

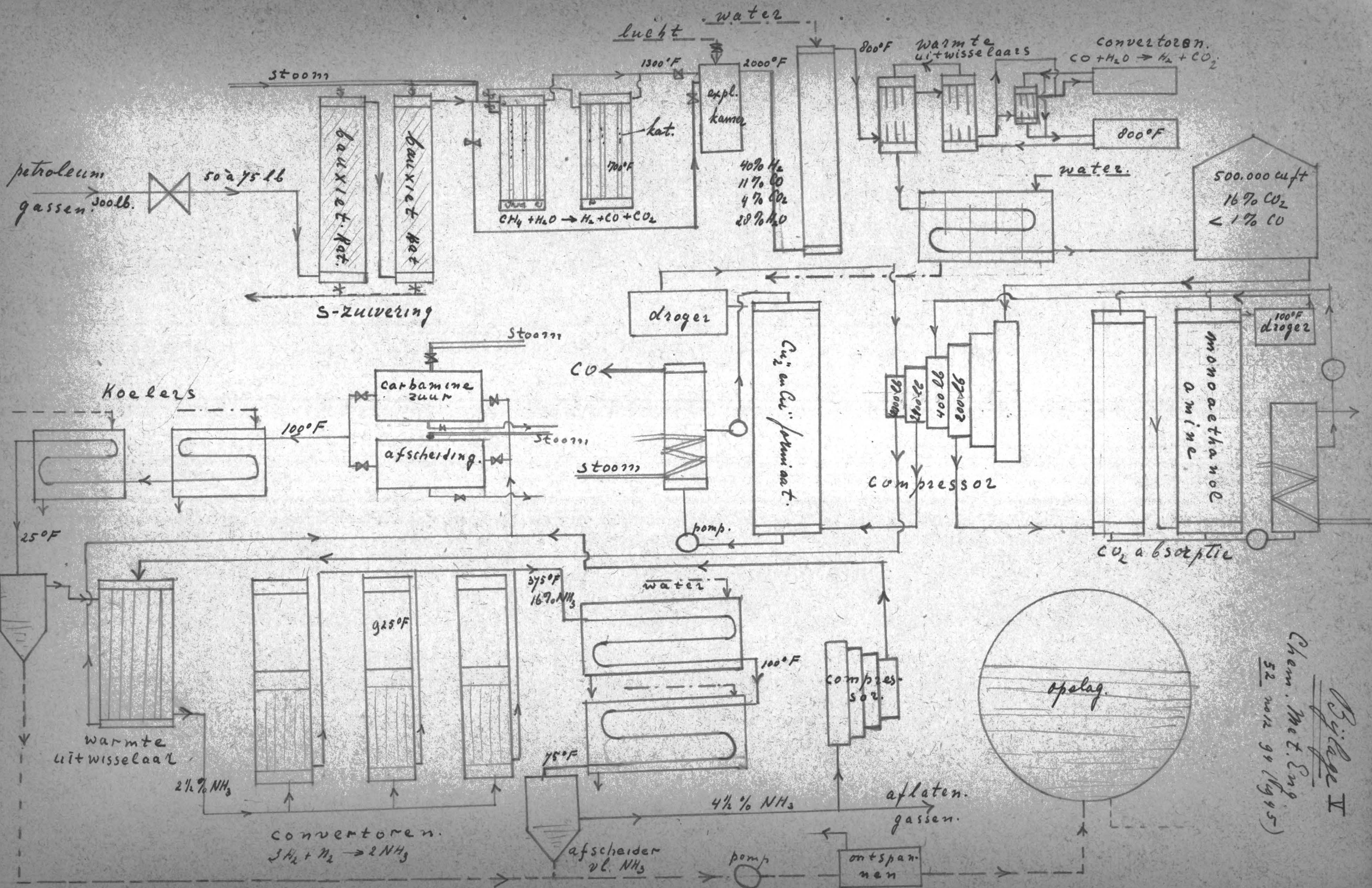
8 High-speed turbine-driven refrigeration machines are used to cool the ammoniacal copper formate solution which removes CO from the gas

10 The combined incoming and recirculated gases are filtered and then passed through this liquid-ammonia-cooled condenser

12 In this water-cooled condenser of the drip type, gases from the converter are cooled and their heat transferred to the cooled gas entering the converter

A
Chem & Met
FLOW
SHEET

By: Cape III
Met. Eng.
50 Nov. 11, 1943
(42)



Bijlage II
 Chem. Met. Eng.
 52 nov 99 (Pg 45)

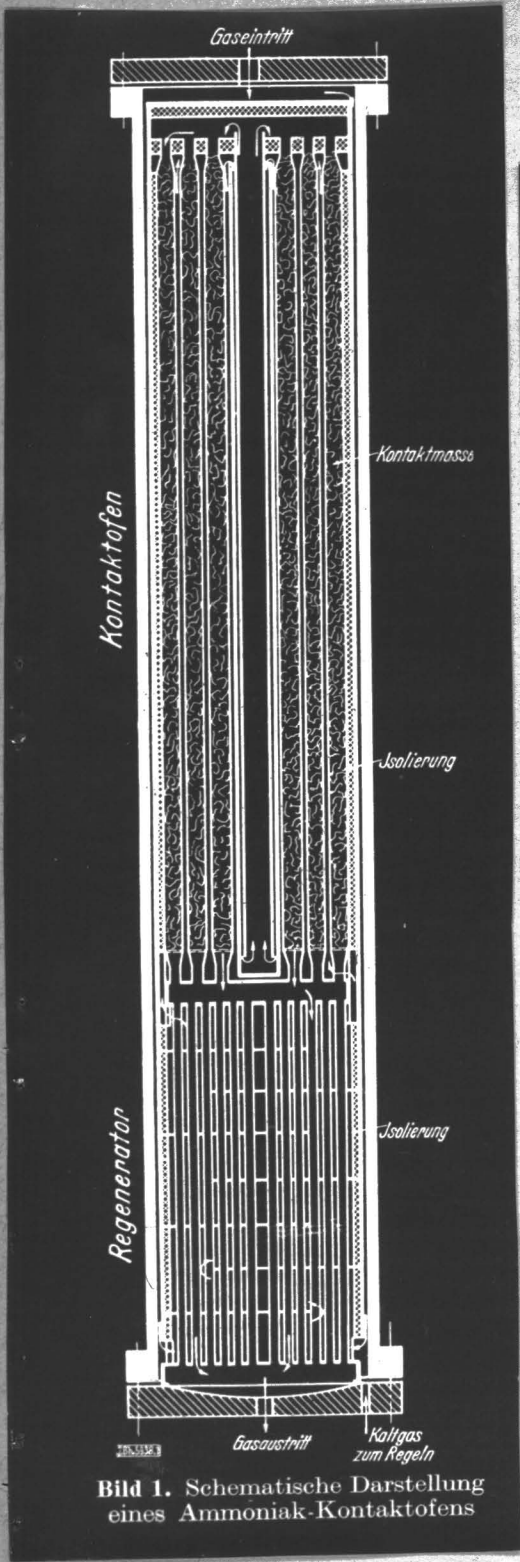


Bild 1. Schematische Darstellung eines Ammoniak-Kontaktofens

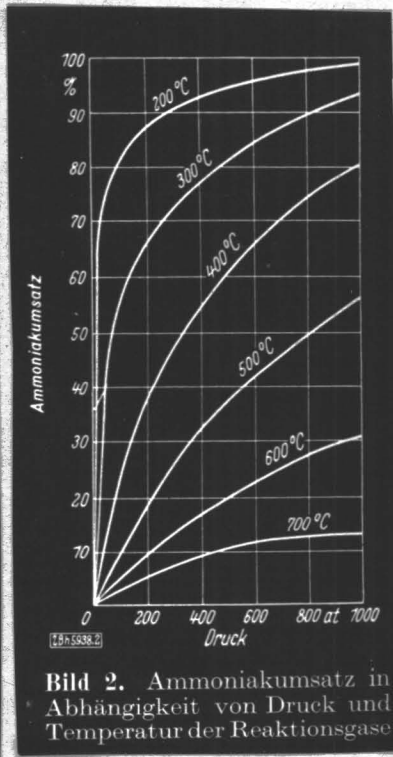
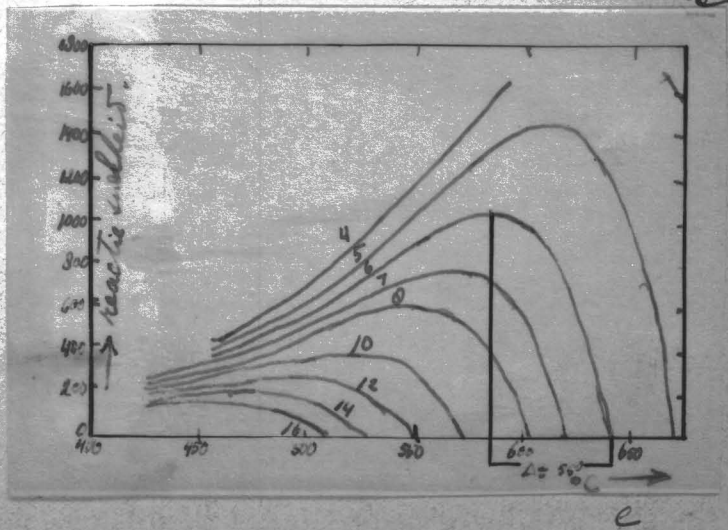
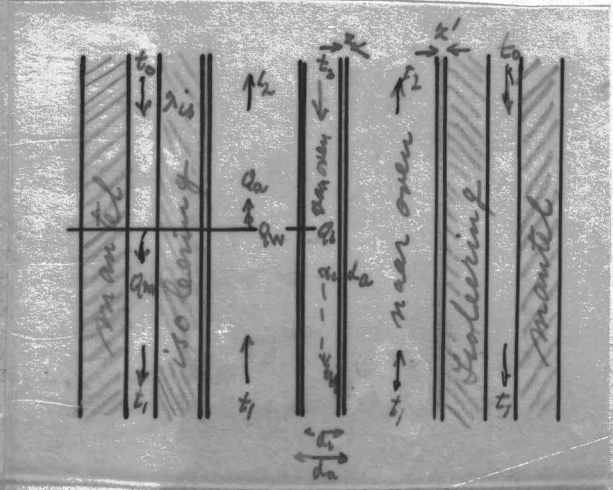
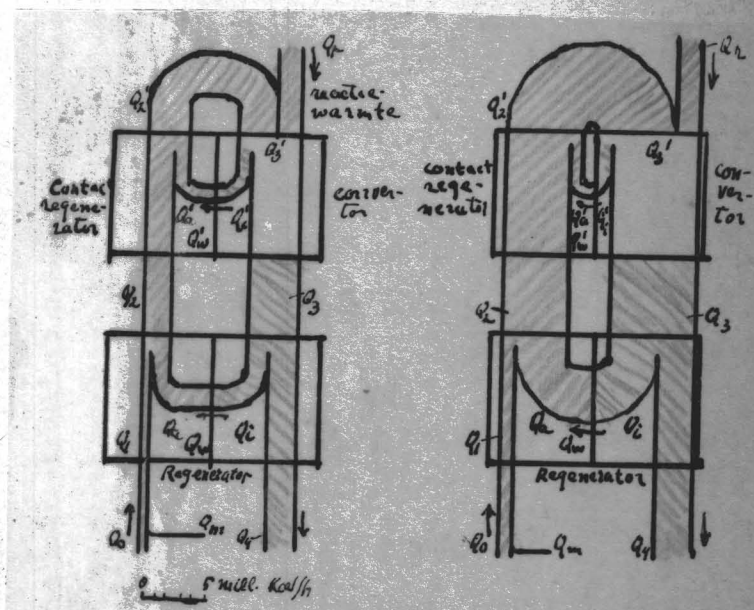
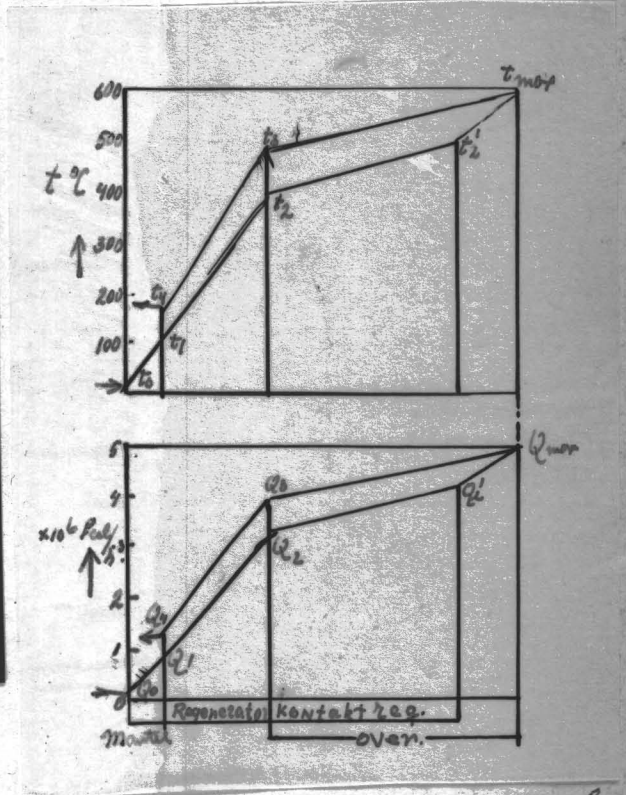


Bild 2. Ammoniakumsatz in Abhängigkeit von Druck und Temperatur der Reaktionsgase



NH₃ SYNTHESE

by 300 ATA

BEREKEND VOLGENS:

GILLESPIE

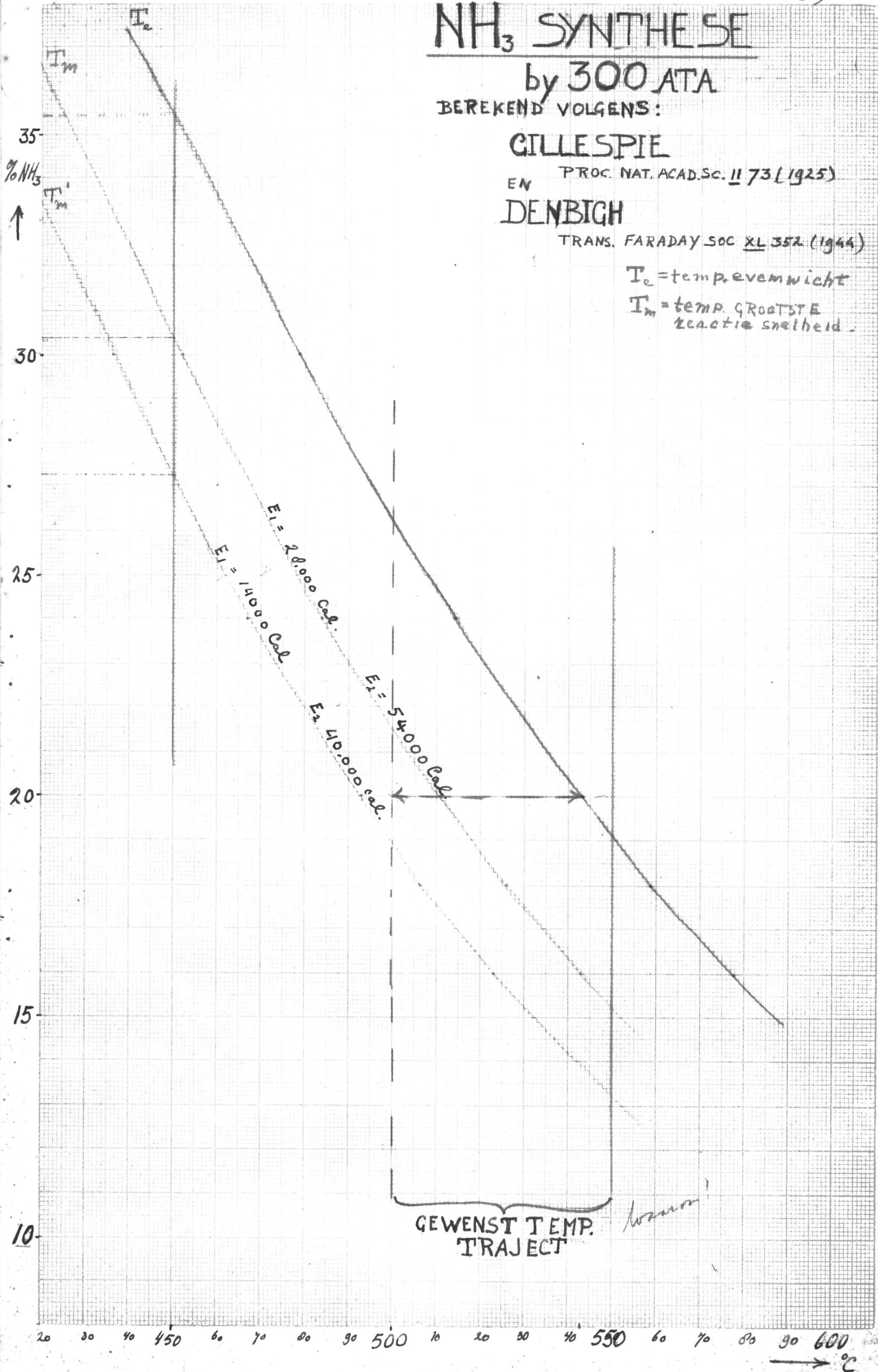
EN PROC. NAT. ACAD. SC. 11 73 (1925)

DENBIGH

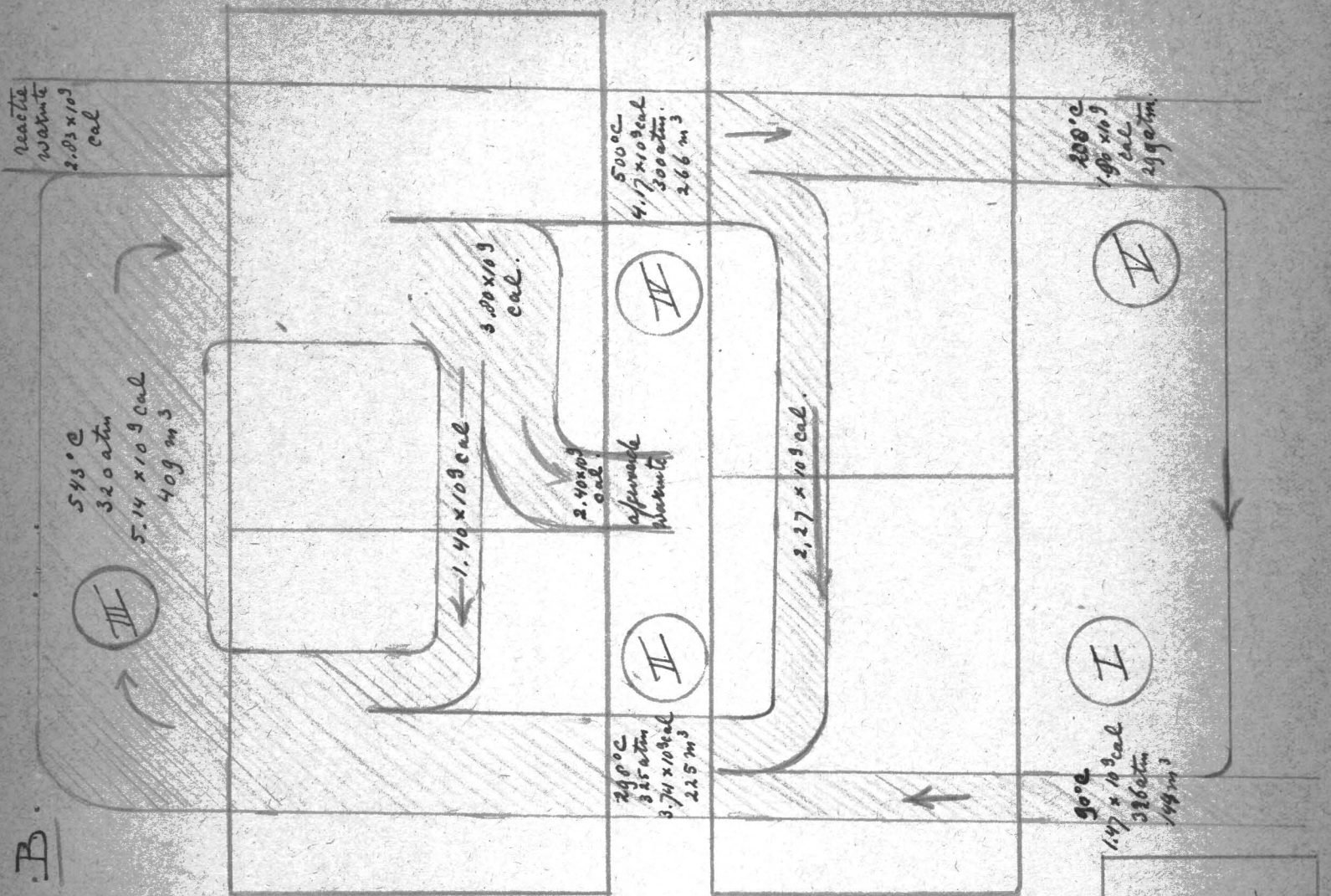
TRANS. FARADAY SOC XL 352 (1944)

T_e = temp. evenwicht

T_m = temp. GROOTSTE reactie snelheid.

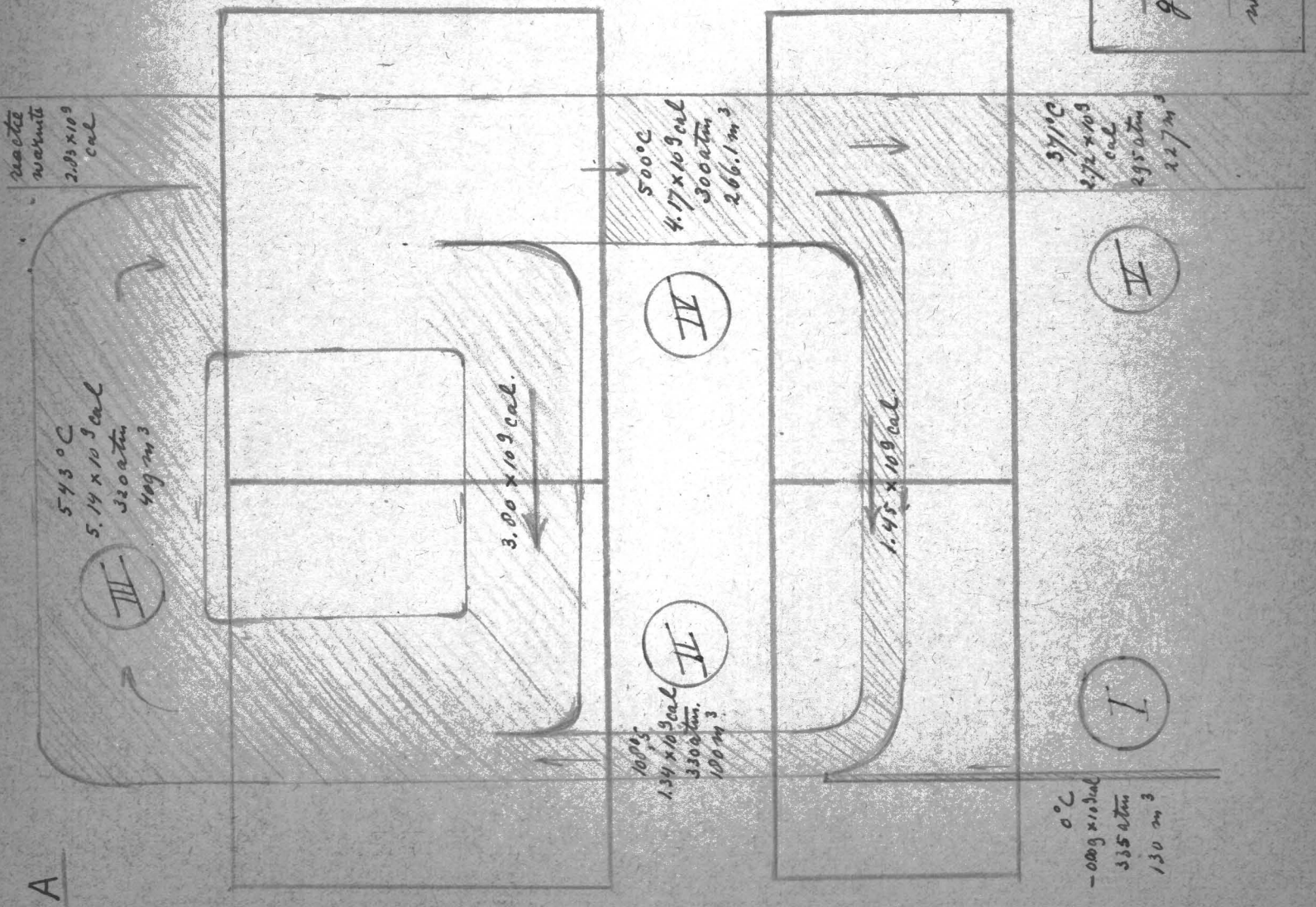


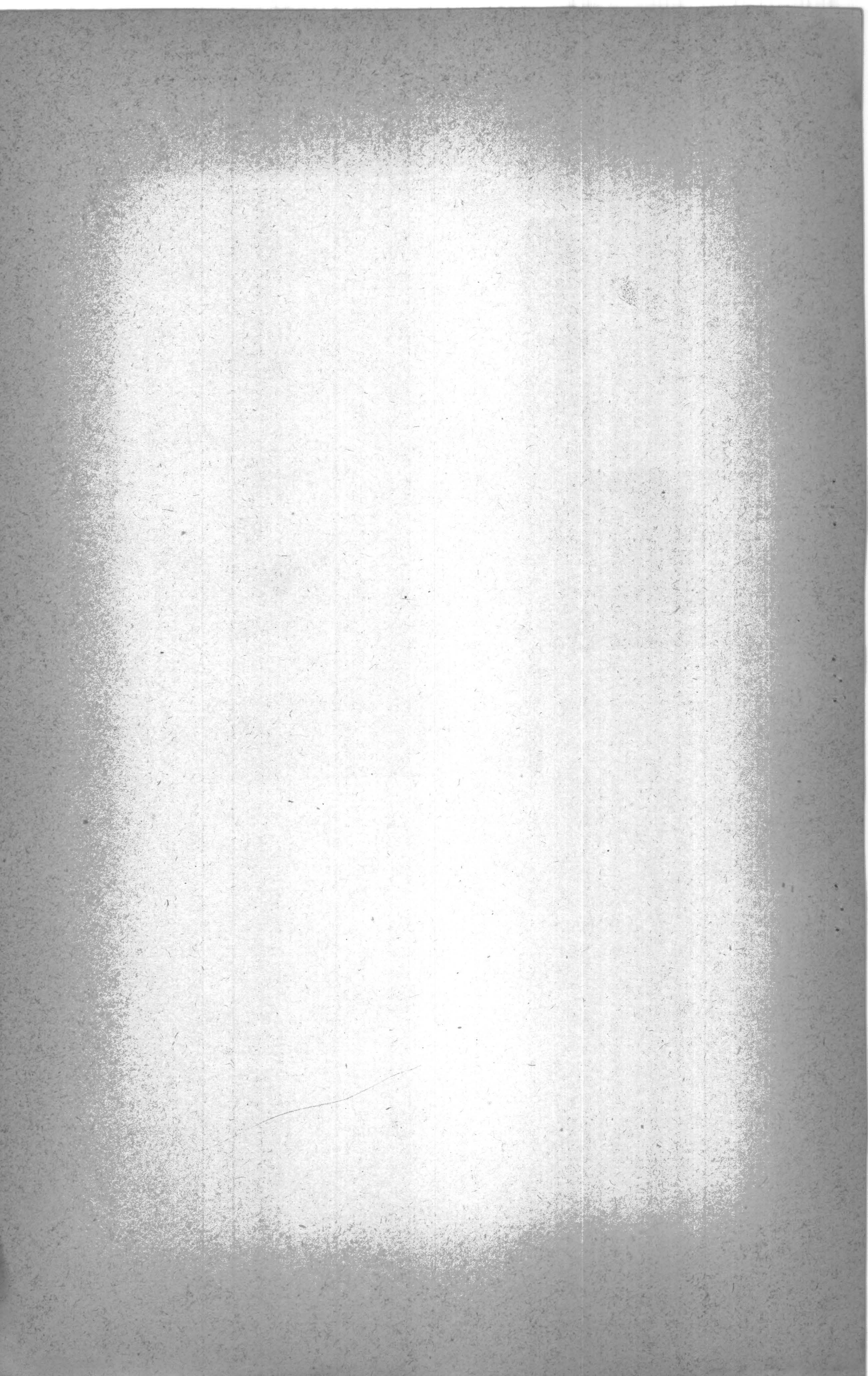
Bijlage IX.
 warmte diagrammen van
 Converter en warmte uitwisselaar



CONVERTOR

WARMTE UITWISSELAAR





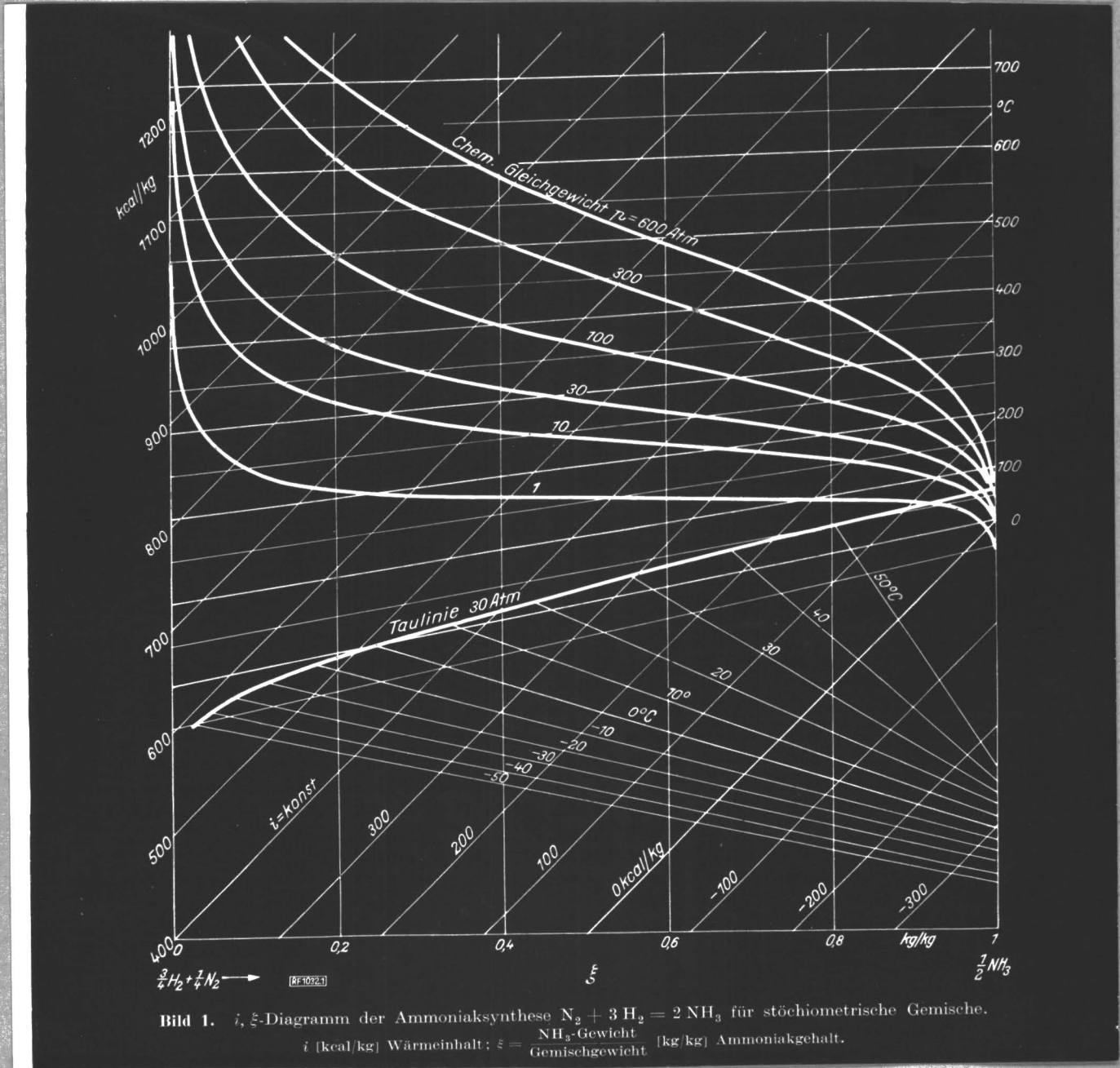


Bild 1. i, ξ -Diagramm der Ammoniaksynthese $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ für stöchiometrische Gemische.
 i [kcal/kg] Wärmeinhalt; $\xi = \frac{NH_3\text{-Gewicht}}{\text{Gemischgewicht}}$ [kg/kg] Ammoniakgehalt.

Forschung. Geb. Ing. Wesens.
 10 256 (1939)

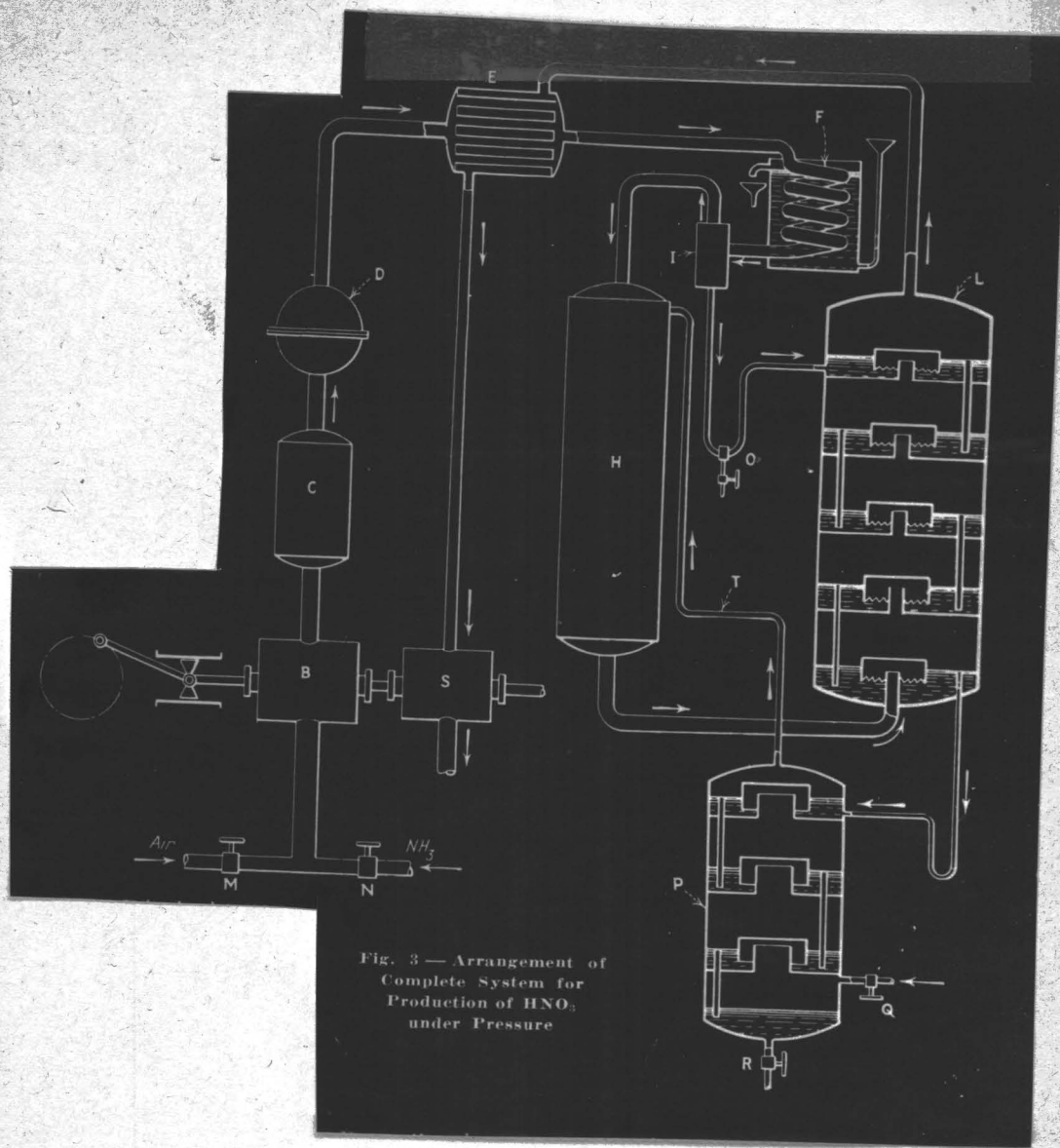


Fig. 3 — Arrangement of Complete System for Production of HNO₃ under Pressure

- B = compressor
- C = filter
- D = converter
- E = warmte uitwisselaar
- F = koeler
- I = gecondenseerd zuur wordt afgescheiden.
- H = oxydatie kamer
- L = absorptie kolom.

- P kolom van geconc. zuur
- Q inlaat van zuurstof onder druk
- T overmaat zuurstof wordt naar oxydatie kamer afgevoerd

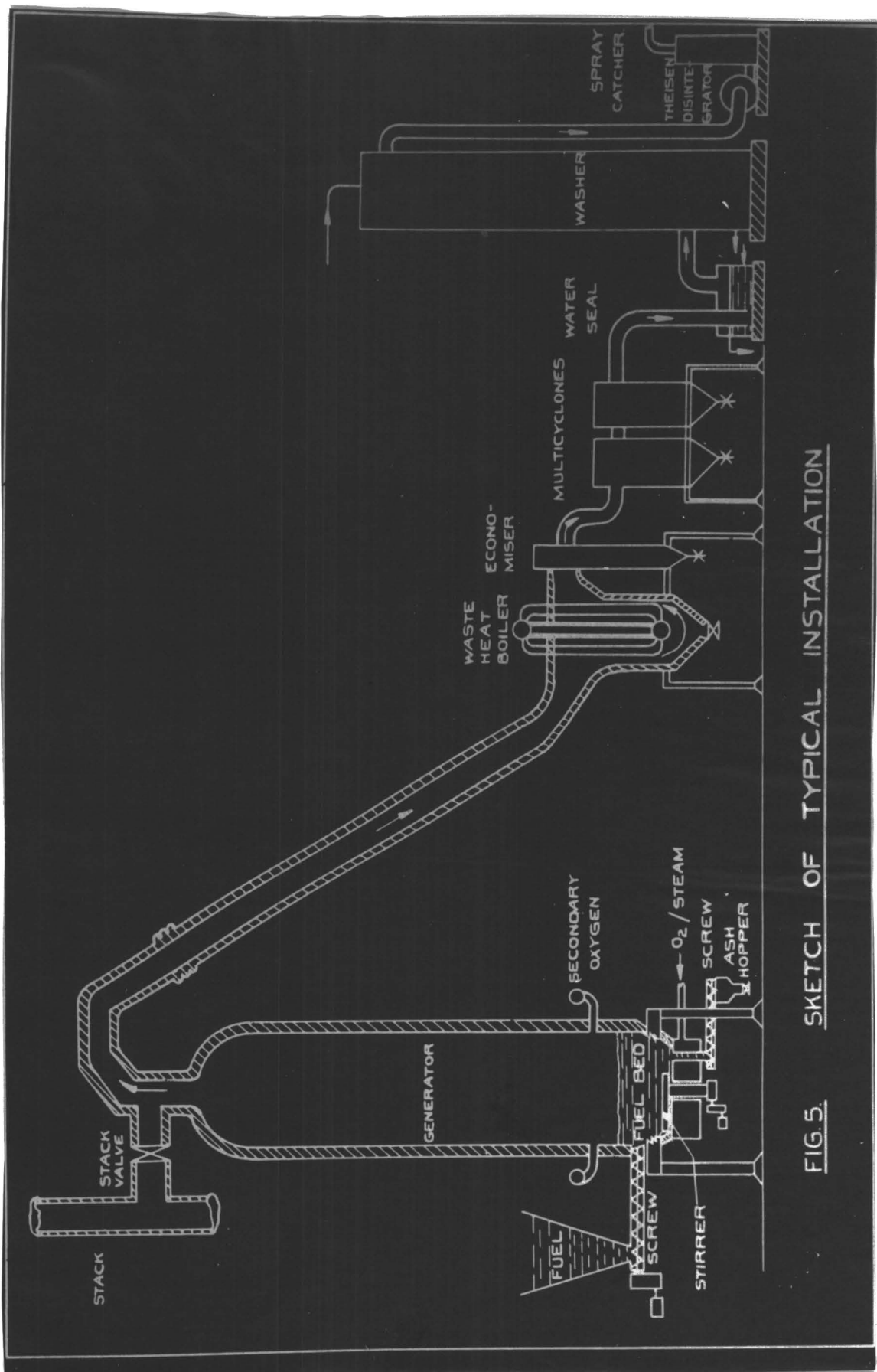


FIG. 5. SKETCH OF TYPICAL INSTALLATION

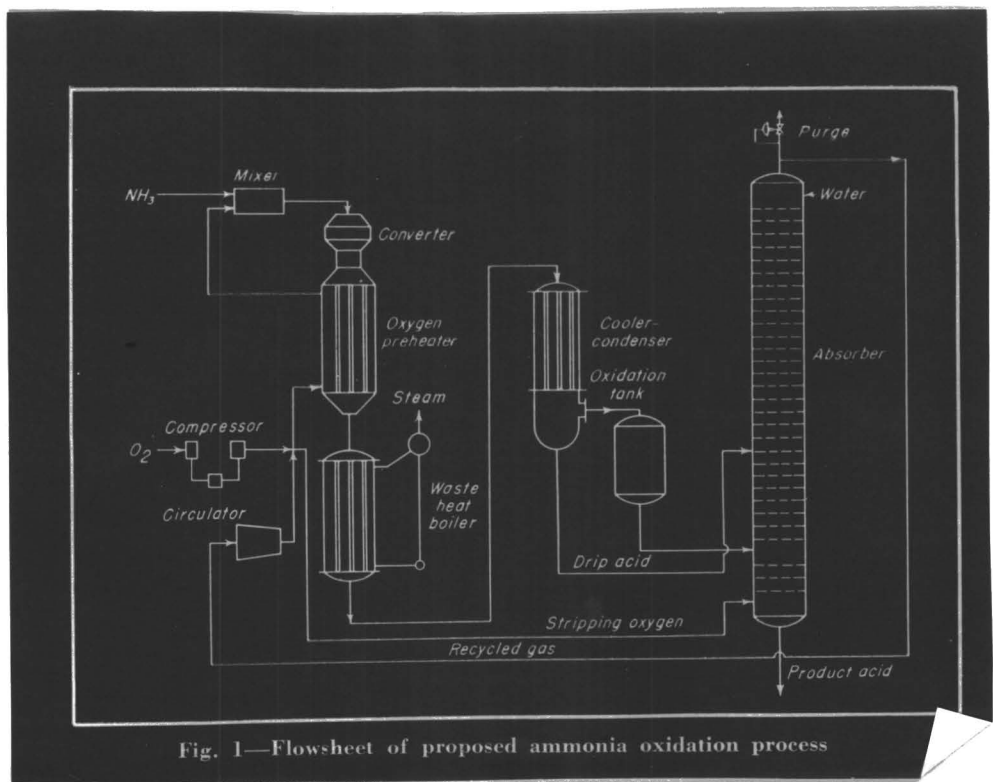
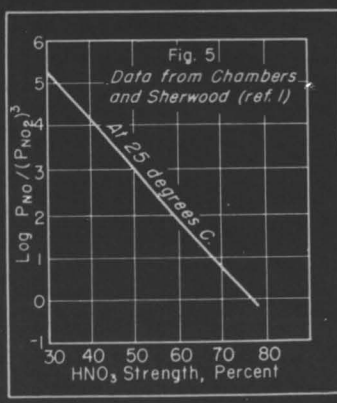
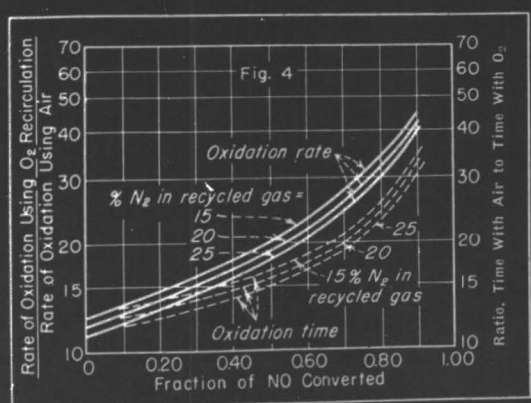
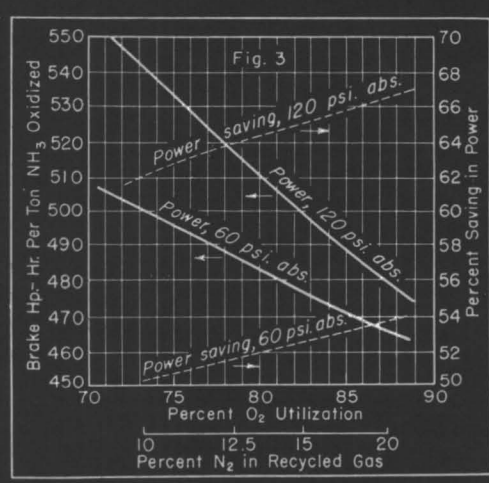
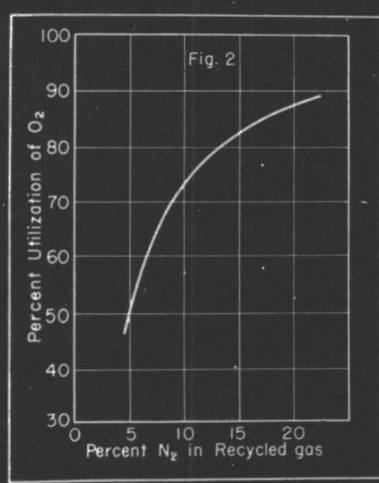


Fig. 1—Flowsheet of proposed ammonia oxidation process

- Fig. 2—Effect of nitrogen build-up on oxygen utilization.
- Fig. 3—Power required and power saved by recycling process
- Fig. 4—NO oxidation rate and time compared with air oxidation
- Fig. 5—Equilibrium data for nitric acid solutions



Wärmeaustausch und Wärmeschutz in der chemischen Hochdrucktechnik

Von Prof. Dr.-Ing. W. Wilke VDI, Ludwigshafen a. Rh.

Die Wärmeaustauscher und deren Isolierungen mußten den Anforderungen der Hochdrucktechnik angepaßt werden. Im folgenden werden an Beispielen, denen Betriebsergebnisse zugrunde liegen, die besonderen Verhältnisse des Wärmeaustauschers und vor allem der Einfluß des Rohrdurchmessers von Regeneratoren auf den Wärmeübergang und den Druckabfall aufgezeigt. Die Anforderungen an die unter Höchstdruck stehenden Isolierungen werden besprochen. Es werden Meßergebnisse mitgeteilt, die an solchen Isolierungen in Stickstoff und in Wasserstoff unter hohem Druck in einer Versuchsanordnung gewonnen sind.

Die in der Hochdrucktechnik heute ausgeführten Prozesse sind hauptsächlich die Ammoniaksynthese, die Methanolsynthese und die Hydrierung von Steinkohle, Braunkohle, Teeren, Erdölen und Erdölfractionen. Auch die erstgenannten Prozesse sind Hydrierungen; denn bei ihnen wird Wasserstoff angelagert. Doch gibt es auch andere Hochdruckprozesse, wie die Herstellung von Eisenkarbonyl und Nickelkarbonyl, und die Chemie, wie z. B. die neuzeitliche Azetylenchemie, bedient sich in steigendem Maße der Hochdrucktechnik.

Für die Apparate und Werkstoffe brachten die Hochdruckverfahren neue Gesichtspunkte mit sich. Für die Wärmeaustauscher ergaben sich besondere Verhältnisse, und an die Isolierungen wurden durch die hochgespannten Gase ganz neue Anforderungen gestellt.

Wärmeaustausch Allgemeines
Die Hochdruckreaktionen gehen durchweg bei höherer Temperatur vor sich, und es besteht einmal die Aufgabe, die umzusetzenden Stoffe zu erwärmen sowie sie früher oder später, schneller oder langsamer abzukühlen. Als zweites wärmetechnisches Problem ergibt sich sodann die Bewältigung der Wärmetönung. Meist sind die Hochdruckprozesse exotherm, und in der Regel müssen beträchtliche Mengen von Reaktionswärme abgeführt werden. Doch können auch endotherme Reaktionen vorkommen; dann muß die Reaktions-

wärme von außen zugeführt werden. Ganz allgemein bietet das Hochdruckverfahren besondere Vorteile, wenn bei der Reaktion eine Kontraktion vorhanden ist wie bei der Ammoniaksynthese, wo 1 Raumteil Stickstoff und 3 Raumteile Wasserstoff zu 2 Raumteilen Ammoniak zusammentreten.

Bei den großen Stoffmengen, die bei der technisch industriellen Ausführung der Hochdruckprozesse umgewälzt werden müssen, sind für die Aufheizung große Wärmemengen aufzubringen und bei der Abkühlung ebensolche abzuführen. Der regenerative Wärmeaustausch ist hierbei eine wirtschaftliche Notwendigkeit.

Die Wärmebewegung bei solchen Reaktionen soll im folgenden am Beispiel der Ammoniaksynthese erläutert werden. Bild 1 zeigt das Schema eines Ammoniakofens mit Regenerator, das aber grundsätzlich für jede Art eines solchen Systems gilt¹⁾. Das Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch tritt nach Durchströmen eines Ringraumes am Hochdruckmantel in den äußeren Raum des Regenerators ein und strömt, durch Leitbleche geführt, durch das Rohrbündel hindurch, wobei es sich erwärmt. Danach tritt das Gas in den eigentlichen Ofen ein, der aus einzelnen mit Kontaktmasse gefüllten Rohren besteht. Das Gas strömt zwischen diesen Kontaktrohren aufwärts und erwärmt sich dabei weiter. Am Kopfende des Ofens tritt es in die Kontaktrohre ein, wo die Reaktion $N_2 + 3H_2 = 2NH_3$ vor sich geht. Die hierbei entstehende Reaktionswärme wird zu einem gewissen Teil, wie eben beschrieben, durch die aufwärtsströmenden Gase, zum anderen Teil innerhalb des Kontaktes durch Erhöhung der Temperatur der durchströmenden Gase abgeführt. Die Reaktion ist keine totale, es werden nur rund 10% des Gasgemisches zu Ammoniak umgesetzt.

Für die Betriebsführung ist die Innehaltung der richtigen Temperaturen von größter Wichtigkeit, da sich mit den Temperaturen Gleichgewicht und Umsatz verschieben. Bild 2 zeigt die möglichen Umsätze an Ammoniak, abhängig von Druck und Temperatur. Wenn auch bei niedriger Temperatur der Umsatz größer wird, so zeigt doch Bild 3²⁾, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten und

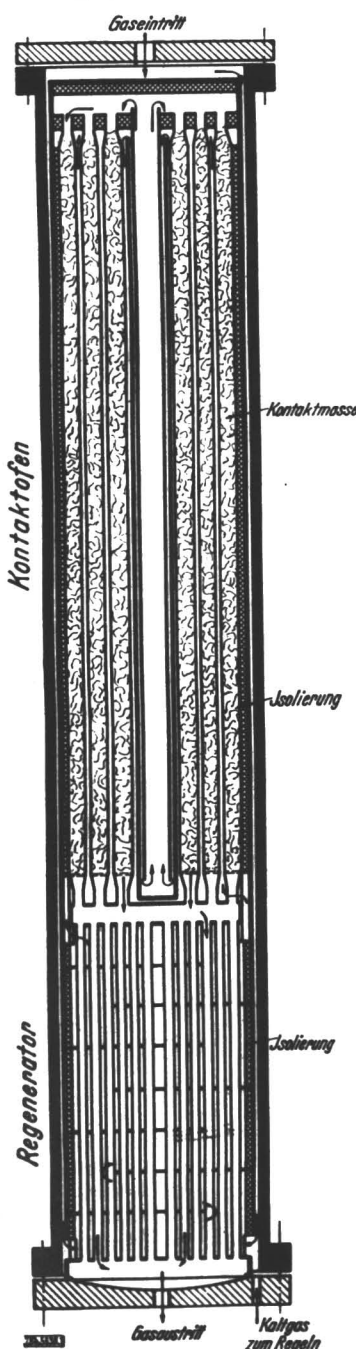


Bild 1. Schematische Darstellung eines Ammoniak-Kontaktofens

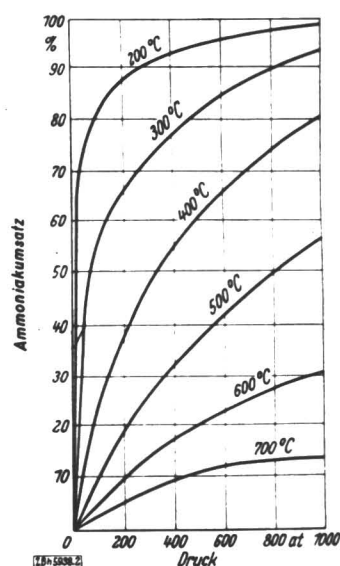


Bild 2. Ammoniakumsatz in Abhängigkeit von Druck und Temperatur der Reaktionsgase

¹⁾ Vgl. a. W. Klempt, Z. VDI Beih. Verfahrenstechnik 1939 S. 122.

²⁾ Die Darstellung ist mehr grundsätzlicher Natur und soll hier nur die Zusammenhänge klarlegen.

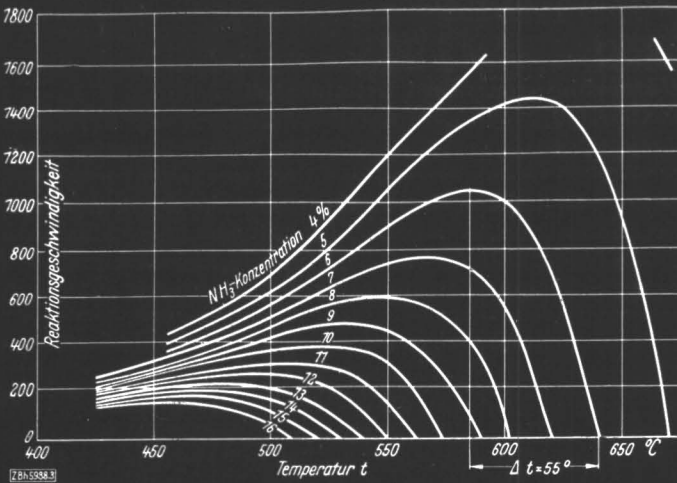


Bild 3. Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von Ammoniakkonzentration und Temperatur

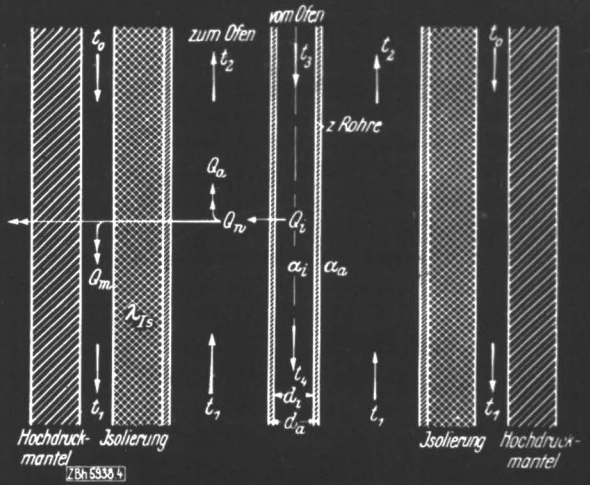


Bild 4. Zur Berechnung des Wärmeaustausches in einem Regenerator

damit auch die Durchsatzgeschwindigkeiten bei den niederen Temperaturen sehr gering werden. Es hat sich als günstig erwiesen, mit einer Temperatur von etwa 500° zu fahren. Wie stark die Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur abhängt, sieht man daran, daß z. B. bei 6% Ammoniakkonzentration eine Erhöhung der Temperatur um 55° C vom Bestwert aus die Reaktionsgeschwindigkeit zu null macht, d. h., wenn der Ofen diese Temperatur erhält, kommt die Reaktion zum Stillstand. Die Innehaltung der Temperatur hängt mit den Abmessungen der Regenerationsflächen eng zusammen. Um bei einer gewünschten Gasmenge den Höchstumsatz zu erhalten, darf das Gas weder zu schwach noch zu stark erhitzt in den Kontakt eintreten.

Wirklichkeit tritt aber durch die Isolierung eine Wärmemenge Q_m über, die jedoch kein Verlust ist, sondern zur Temperaturerhöhung der außen an der Isolierung entlang strömenden Gase dient. Die durch den Hochdruckmantel entweichende Verlustwärmemenge ist praktisch zu vernachlässigen. Es ist also

$$Q_w = Q_a + Q_m \dots \dots \dots (2).$$

Andererseits läßt sich die durch die Rohrwand übergegangene Wärmemenge Q_w nach der Gleichung berechnen

$$Q_w = F \cdot k \cdot \Delta t \dots \dots \dots (3),$$

wobei k die Wärmedurchgangszahl und Δt den Temperaturunterschied bedeuten.

In neuerer Zeit hat man den Kontaktraum mehr und mehr unterteilt bzw. aufgeteilt¹⁾. Dies geschah in erster Linie, um eine gleichmäßige Beaufschlagung der gesamten Kontaktfüllung zur Vermeidung von Hitzezentren zu erreichen, die zu einer Störung des Reaktionsganges führen würden. Der Kontaktraum ist dann von Räumen durchsetzt, die die entstandene Reaktionswärme sofort aufnehmen und entweder an fremde Medien (Dampf, Stickstoff usw.) oder an den regenerativen Kreislauf des eigenen Systems abgeben. Hierdurch wird die Temperatur des Kontaktraumes erniedrigt bzw. das Temperaturgebiet der Reaktion eingengt, das Gleichgewicht wird stabiler.

Durch die doppelte Bestimmung von Q_w ist eine gute Kontrolle der Rechnung gegeben. Es ist hierdurch möglich, Regeneratoren bzw. ganze Systeme vorzuberechnen, und tastende Versuche sind nicht mehr nötig. So ist es insbesondere auch gelungen, auf rechnerischem Weg einen Ofenregenerator zu entwerfen, der den früheren Ofenregenerator und zwei weitere, außenstehende Hoch-

Berechnung des Regenerators

Die Größe der Reaktionswärme ist bestimmend für die Wärmeaustauschflächen. Je mehr Reaktionswärme zur Verfügung steht, desto kleiner können die Regenerationsflächen gehalten werden, da damit die Temperaturspanne größer wird. Betrachtet man nur den eigentlichen Regenerator, so stellt sich seine Berechnung wie folgt dar:

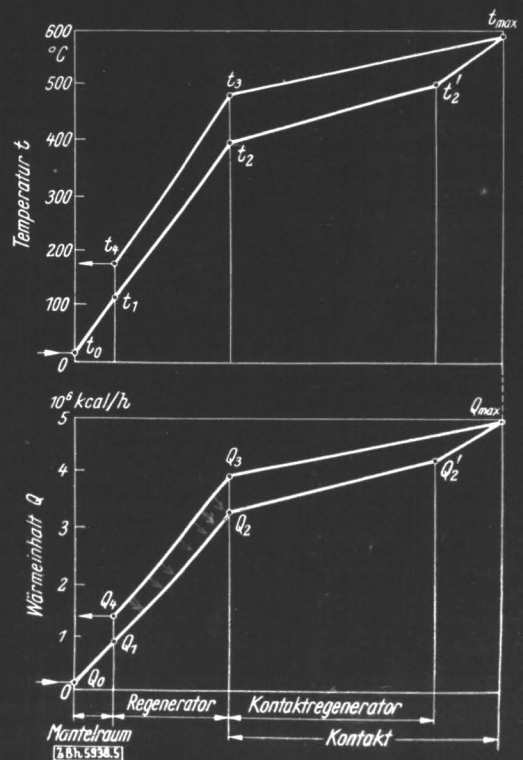


Bild 5. Verlauf der Temperatur und des Wärmeinhalts in einem Ofensystem

Der Regenerator nach Bild 4 bestehe aus z Rohren mit dem lichten Durchmesser d_i , dem äußeren d_a und dem mittleren d_m und der Länge L . Die Wärmeaustauschfläche F sei auf d_m bezogen. Die zum Ofen strömenden Gase erwärmen sich an der Außenseite der Rohre von t_1 auf t_2 , ihr Wärmeinhalt erhöht sich dabei um Q_a kcal/h. Die vom Ofen zurückkommenden Gase kühlen sich an der Innenseite der Rohre von t_3 auf t_4 ab, ihr Wärmeinhalt nimmt dabei um Q_i ab. Die durch die Rohrwand von den inneren auf die äußeren Gase übergegangene Wärme sei Q_w . Dann ist praktisch

$$Q_w = Q_i \dots \dots \dots (1).$$

Dieser Wärmebetrag geht zunächst an die außen strömenden Gase über und würde bei vollkommener Isolierung sich in der fühlbaren Wärme der Gase wiederfinden. In

Ferner ist die Auswirkung eines bestimmten Druckabfalles bei hohem Druck weit geringer als bei niedrigem Druck. Arbeitet man z. B. zwischen 200 und 220 at, also mit 20 at Druckabfall, so besteht für die Umlaufpumpen das Verdichtungsverhältnis $220:200 = 1,1$. Auf das gleiche Gasgewicht bezogen, ist dabei die Verdichtungsarbeit gerade so groß, wie wenn beispielsweise von 2,0 auf 2,2 ata verdichtet würde, wobei der Druckabfall nur 0,2 at betrüge. Es gilt also, solche Rohrabmessungen zu finden, daß bei möglichst kleiner Fläche und möglichst kleiner Umwälzarbeit eine möglichst große Gas- und Wärmemenge umgesetzt wird.

Im folgenden sind nun grundlegende Rechnungen hierüber angestellt. Diesen Rechnungen sind wiederum Zahlen des Betriebes zugrunde gelegt, um sie anschaulicher zu gestalten und an wirklich vorhandenen Verhältnissen zu erläutern. Ihre allgemeine Anwendung ist hiernach ohne weiteres möglich.

Als Kreislaufgasmenge, die den Regenerator und den Ofen durchströmt, sind $30000 \text{ m}^3/\text{h}$ (15°C , 1 ata) angenommen. Der Druck im Ofen beträgt rd. 220 at. Als Regeneratorrohre sind angenommen Stahlrohre von 16/23 mm Dmr., 10/16 mm Dmr. und 6/11 mm Dmr. Die Anzahl der Rohre ist für jede Rohrabmessung verschieden gewählt. Die größte Anzahl ist so festgelegt, wie sie sich in ein und demselben Ofenmantel unterbringen läßt. Es soll nun die Länge des Rohrbündels berechnet werden, die nötig ist, um die Gase im Regenerator von 110°C auf 385°C zu erwärmen, während sich die wärmeren Gase von 475°C auf 175°C abkühlen. Durch die Rohre strömen die wärmeren Gase.

Während sich für die Strömung im Innern des Rohres eindeutige Verhältnisse ergeben, ist dies für die Leitblechströmung an der Außenseite der Rohre nicht der Fall. Die Gleichung des Querstromes an Rohrbündeln³⁾ läßt sich nicht anwenden, weil kein reiner Querstrom vorhanden ist. Die vielfältigen Rechnungen, die über den Wärmedurchgang an ausgeführten Apparaten angestellt wurden, haben nun stets gezeigt, daß man mit befriedigender Genauigkeit für die hier zu betrachtenden Verhältnisse die äußere Wärmeübergangszahl α_a gleich der inneren Wärmeübergangszahl α_i setzen kann.

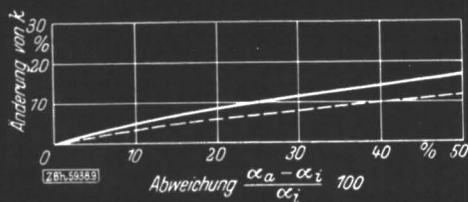


Bild 9. Änderung der Wärmedurchgangszahl k mit der äußeren Wärmeübergangszahl α_a

Die ausgezogene Kurve gilt für dünnwandige Rohre, die gestrichelte Kurve für dickwandige Rohre von 6/11 mm Dmr.

Der mögliche Fehler, der in der Annahme von α_a hierbei entsteht, wirkt sich auf die Wärmedurchgangszahl k insofern weniger aus, als α_a in der Regel größer ist als α_i und somit auf k einen entsprechend kleineren Einfluß nimmt. Bei Vernachlässigung des Wärmewiderstandes der Rohrwand, der selbst bei dickwandigen Rohren erst 2 bis 3 % von α_i beträgt, ist für dünne Rohre

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_i} + \frac{1}{\alpha_a} \dots \dots \dots (6).$$

Die Änderung von k ist in Bild 9 dargestellt. Man sieht, daß ein Fehler von 25 % in der Annahme von α_a erst eine Änderung von 10 % in der Größe von k hervorruft.

³⁾ Vgl. E. Hofmann, Z. VDI Bd. 84 (1940) H. 6 S. 97.

Für die dickwandigen Rohre der Hochdrucktechnik wird dieses Verhältnis noch günstiger. Es gilt hierfür

$$\frac{1}{k} = \frac{1}{\alpha_i} \cdot \frac{d_m}{d_i} + \frac{1}{\alpha_a} \cdot \frac{d_m}{d_a} \dots \dots \dots (7).$$

Für ein Rohr von 6/11 mm Dmr. sind die Verhältnisse ebenfalls in Bild 9 dargestellt. Die Änderung von k beträgt bei 10 % Fehler in α_a nur 3,4 % und bei 25 % erst 6,9 %. Und selbst wenn $\alpha_a = 2\alpha_i$ würde, d. h. bei einem Fehler von 100 %, ist doch die Änderung von k erst 18 %.

Diese Betrachtungen allgemeiner Art für die Regeneration in Rohrbündeln gelten jedoch nur so lange, als α_a größer ist als α_i , wie es bei der Hochdruckapparatur durchweg der Fall ist und auch sonst immer erreicht werden kann. Es kommt hier eben darauf an, den größeren Wärmewiderstand zu verbessern, da dieser stets auf die Regeneration entscheidenden Einfluß hat.

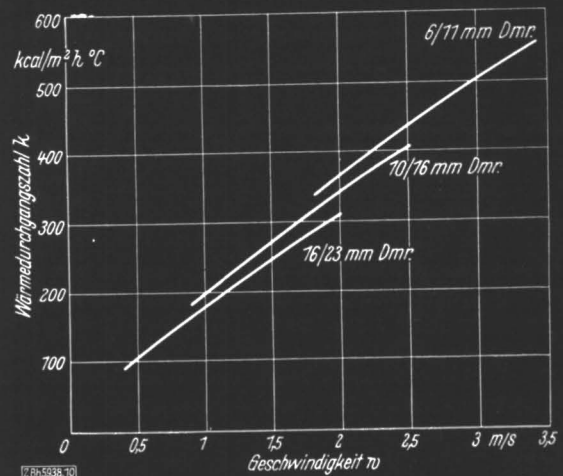


Bild 10. Änderung der Wärmedurchgangszahl k mit der Geschwindigkeit w für verschiedene Rohrdurchmesser

Für die Rechnung in der Hochdruckapparatur erhält die Anwendung dieser Gleichungen insofern noch eine erhöhte Sicherheit, als die Rohre bei der Ammoniak-synthese vollständig sauber sind. Dadurch entfallen all die Schwierigkeiten, die so häufig bei der Berechnung von Regeneratoren mit unreinen Stoffen vorhanden sind, da die Art und die Stärke der Ansätze auf den Rohren gewöhnlich unbekannt sind.

Die Ergebnisse der Rechnung sind in Bild 10 bis 14 dargestellt. Bild 10 zeigt abhängig von der Geschwindigkeit die Wärmedurchgangszahl k für die drei verschiedenen Rohre. Da α proportional $w^{0,79}$ ist, so erscheint die Abhängigkeit der Wärmedurchgangszahl k von der Geschwindigkeit w nahezu linear. Der Durchmesser ist nur in geringem Maß von Einfluß auf die Verbesserung des Wärmedurchgangs. Entscheidend ist vielmehr die Geschwindigkeit. Bei gegebenem Ofen und gegebener Gasmenge läßt sich aber eine hohe Geschwindigkeit bei möglichst großer Austauschfläche nur mit engen Rohren erreichen⁴⁾. Das kommt in Bild 11 bis 14 zum Ausdruck, in denen über der Rohrzahl die Wärmedurchgangszahl k , die Rohrlänge L , das Gewicht G und der Druckabfall Δp aufgetragen sind. Hier sieht man, daß die engen Rohre einen bedeutend besseren Wärmedurchgang ergeben. Der Vorteil der hohen Wärmeübergangszahl kommt in der Rohrlänge bzw. in der Fläche zum Ausdruck. Bemerkenswert ist, daß, je kleiner der Durchmesser der Rohre ist, desto geringer der Einfluß der Rohrzahl auf die Rohrlänge ist, oder, mit

⁴⁾ Natürlich läßt sich eine hohe Geschwindigkeit auch bei weiten Rohren durch Verringerung der Rohrzahl erreichen. Dann aber verkleinert sich die Wärmeaustauschfläche, die schneller abnimmt, als der Wärmedurchgang zunimmt. Die Austauschfläche würde direkt mit der Geschwindigkeit abnehmen, während die Wärmedurchgangszahl mit der Potenz 0,79 der Geschwindigkeit zunehmen würde.

druckregeneratoren in sich vereinigt. Die Betriebsergebnisse bestätigten die Richtigkeit dieser Rechnungen.

Am klarsten werden die Verhältnisse an einem Zahlenbeispiel, das die Wärmeberechnung eines Ammoniaksyntheseofens nach Bild 1 darstellt. Hierbei ist der Rechnung eine umlaufende Gasmenge von 30000 m³/h (15° C, 1 ata) zugrunde gelegt, wobei der Umsatz 10 % beträgt. Den Temperaturverlauf der Gase zeigt Bild 5, wobei auf der Abszisse die einzelnen Ofenteile erscheinen. Danach lassen sich die ausgetauschten Wärmemengen errechnen, die ebenfalls in Bild 5 dargestellt sind. Die Wärmedurchgangszahl *k* ergibt sich zu 360 kcal/m²h°C, und damit

die umzuwälzende Wärmemenge ist jedoch nunmehr auf das 2½fache gestiegen.

Wärmeübergang und Druckabfall

Ganz allgemein wird für die Ausbildung der Regeneratoren einerseits verlangt, daß der Wärmeübergang möglichst hoch ist, andererseits, daß der Druckabfall möglichst gering ist. Beide Forderungen stehen in einem gewissen Gegensatz, und es besteht die Aufgabe, hier günstigste Gesamtwirkungen zu erzielen. Im allgemeinen kann man sagen, daß einer Erhöhung des Druckverlustes eine Verbesserung des Wärmeüberganges entspricht, sofern der Druckverlust nicht durch Wirbelbildung bedingt ist. In der Hochdrucktechnik erreicht man, eben wegen des hohen Druckes, für die Gase außerordentlich günstige Wärmeübergangszahlen, die denen in Flüssigkeiten nahekommen und z. B. die Größenordnung von 1000 kcal/m²h°C erreichen, während sie sich bei atmosphärischem Druck um 10 bis 30 kcal/m²h°C bewegen.

Für die Wärmeübergangszahl α im geraden zylindrischen Rohr ist

$$\alpha = 22,6 \frac{\lambda}{d} (w \gamma)^{0,79} \cdot \left(\frac{c_p d}{\lambda}\right)^{0,79} \cdot \left(\frac{L}{d}\right)^{-0,054} \quad (4)$$

Hierin bedeuten λ [kcal/m h°C] die Wärmeleitfähigkeit, *d* [m] den Rohr-Dmr., *w* [m/s] die Strömungsgeschwindigkeit, γ [kg/m³] die Wichte, *c_p* [kcal/kg°C] die spez. Wärme bei gleichbleibendem Druck und *L* [m] die Rohrlänge. Da γ in erster Annäherung dem Druck verhältnismäßig ist, so erkennt man, daß der Druck den Wärmeübergang entscheidend beeinflusst.

Der Druckabfall Δp ist

$$\Delta p = \xi \cdot \frac{w^2}{2g} \cdot \gamma \cdot \frac{L}{d} \dots \dots \dots (5)$$

wobei ξ die Widerstandszahl und *g* [m/s²] die Erdbeschleunigung bedeuten. Der Druckabfall wächst also mit γ stärker als der Wärmeübergang. Insofern würde demnach die durch hohen Druck erzielte Verbesserung des Wärmeüberganges mehr oder weniger beeinträchtigt durch die Vergrößerung des Druckabfalles. Dem wirken jedoch zwei Umstände günstig entgegen.

Der Druckabfall Δp wächst angenähert mit der zweiten Potenz der Geschwindigkeit *w*, die Wärmeübergangszahl α nur mit der 0,79ten Potenz, Bild 8. Hat man die Möglichkeit, *w* zu verkleinern, so kann man das Verhältnis $\Delta p : \alpha$ günstig beeinflussen. Fährt man denselben Regenerator mit gleichbleibender Gasmenge einmal bei 1 ata, das andere Mal bei 200 ata, so würde, da das Produkt *w* · γ in erster Annäherung konstant bleibt, die Wärmeübergangszahl α gar nicht geändert, der Druckabfall Δp jedoch auf den 200ten Teil verkleinert. Man ist dann in der Lage, die Strömungsquerschnitte ganz beträchtlich zu verkleinern, den Apparat also kleiner und billiger zu bauen bzw. in demselben Hochdruckmantel mehr Wärmeaustauschfläche unterzubringen, und erhält hinsichtlich des Druckabfalls trotzdem noch einen Vorteil. In der Praxis liegen die Verhältnisse so, daß

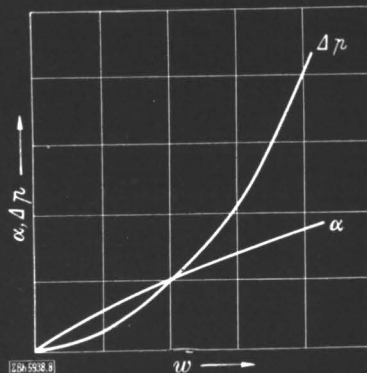


Bild 8. Änderung der Wärmeübergangszahl α und des Druckabfalls Δp mit der Geschwindigkeit *w*

Bild 6. 10% ige Ammoniakausbeute Bild 7. 4% ige Ammoniakausbeute
Bild 6 und 7. Wärmefluß im Ofensystem

wird bei einem mittleren Temperaturunterschied von $\Delta t = 77^\circ \text{C}$ der Wärmedurchgang durch die Rohrwand $Q_w = 2,46$ Millionen kcal/h. Die Wärmeabgabe der abziehenden Gase beträgt $Q_i = 2,51$ Millionen kcal/h. Die Übereinstimmung zwischen beiden Rechnungen ist befriedigend, der Unterschied beträgt 2 %. Die Temperaturerhöhung der ankommenden Gase entspricht einer Wärmemenge $Q_a = 2,31$ Millionen kcal/h. Die Wärmeabgabe an das am Mantel entlang strömende Gas ist $Q_m = 0,1$ Millionen kcal/h; auch hier ist der Unterschied zwischen der durchtretenden Wärmemenge Q_w und der nachweisbar aufgenommenen Wärmemenge $Q_a + Q_m$ gering.

Die Wärmebewegung im ganzen Ofensystem ist in Bild 6 dargestellt. Das ankommende Gas von der Temperatur *t₀* erwärmt sich im Mantelraum von *t₀* auf *t₁* und besitzt jetzt den Wärmeinhalt $Q_1 = Q_0 + Q_m$. Das Gas nimmt im Regenerator die Wärmemenge Q_a auf und weiter im Kontaktregenerator die Wärmemenge Q_a' . Zu diesem Wärmeinhalt kommt nun im Kontaktraum noch die Reaktionswärme Q_r . Während dieser Aufnahme wird schon die Wärmemenge Q_i' durch die Wand der Kontaktrohre abgegeben. Die abziehenden Gase geben weiter im Regenerator die Wärmemenge Q_i ab und verlassen den Regenerator mit einem Wärmeinhalt Q_i , der praktisch gleich ist der Reaktionswärme Q_r und dem Wärmeinhalt der ankommenden Gase Q_0 . Die Wärmeverluste an die Umgebung sind vernachlässigbar klein.

Die umzuwälzende Wärmemenge, bezogen auf gleiche Ammoniakherzeugung, wird um so größer, je kleiner die prozentuale Ausbeute ist. Bild 7 zeigt den Wärmefluß bei einer Ausbeute von 4 % gegenüber 10 % im vorhergehenden Beispiel; dabei ist die gleiche Ammoniakherzeugung angenommen, d. h. die Reaktionswärme ist gleich geblieben,

die Geschwindigkeiten bei 200 at ungefähr den fünften bis zehnten Teil derjenigen bei 1 ata betragen.

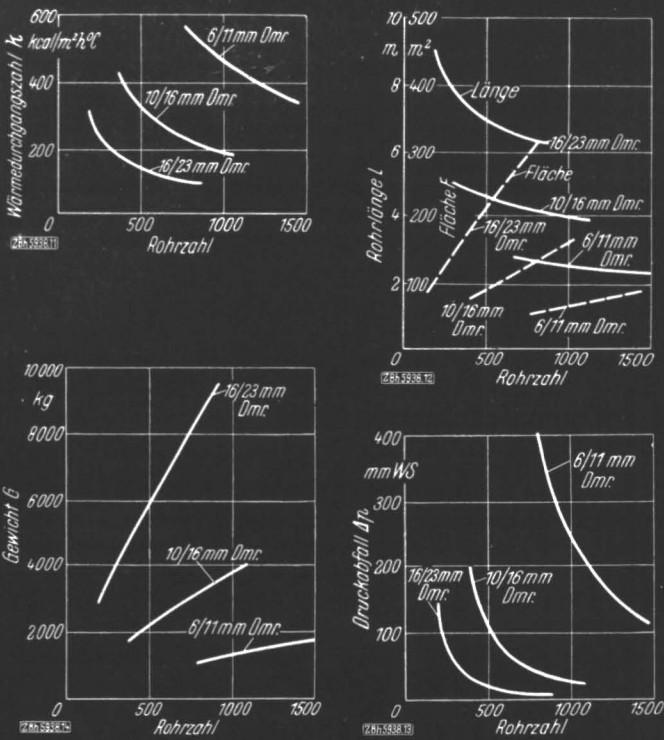


Bild 11 bis 14. Einfluß der Rohrzahl und der Rohrdurchmesser auf die Wärmedurchgangszahl, die Rohrlänge, das Rohrgewicht und den Druckabfall eines Regenerators

anderen Worten ausgedrückt, bei dem kleinen Durchmesser hat man einen größeren Spielraum in der Rohrzahl, was für die Konstruktion von Bedeutung sein kann. Ganz entscheidend sind die Unterschiede im Gewicht, das sich in weit stärkerem Maße verändert, da hier außer der Rohrlänge auch noch die Wanddicke zu berücksichtigen ist. Bei den engen Rohren ist das Gewicht nur ein Bruchteil desjenigen bei den weiten Rohren.

Der Widerstand steigt gemäß den früheren Betrachtungen viel stärker als sich der Wärmeübergang verbessert. Nun beträgt aber der Widerstand des Ofens allein nur einen Bruchteil des gesamten Widerstandes. Dazu kommt weiter noch, daß die Umlaufarbeit selbst nur ein Bruchteil der Verdichtungsarbeit für die Frischgase ist.

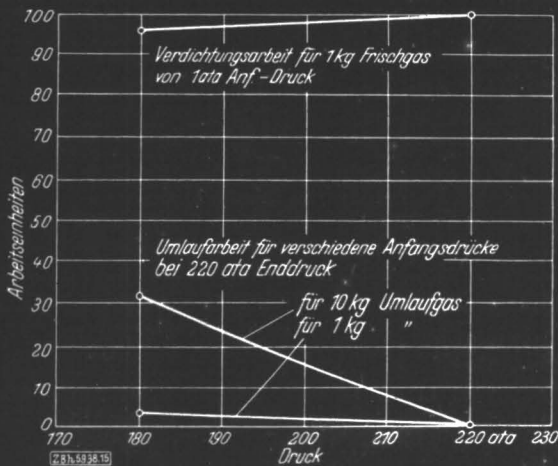


Bild 15. Verdichtungs- und Umlaufarbeit in einem Ofensystem

Die Verdichtungsarbeit für 1 kg Frischgas von 1 ata auf 220 ata ist gleich 100 gesetzt

In Bild 15 ist über dem Verdichtungsdruck die Arbeit aufgetragen, die zur Verdichtung von 1 kg Frischgas von 1 ata bis auf Enddrücke von 180 bis 220 ata nötig ist, wobei die zum Enddruck 220 ata gehörige Arbeit gleich 100 gesetzt ist. Man sieht, daß sich diese Arbeit ganz wenig, und zwar um 3% verringert, wenn der Enddruck von 220 auf 180 ata zurückgeht. Im gleichen Bild ist die

Umlaufarbeit für 1 kg Kreislaufgas zwischen verschiedenen Anfangsdrücken und dem Enddruck 220 ata aufgetragen; sie beträgt bei dem Anfangsdruck 200 ata etwa 1,6% der Verdichtungsarbeit von 1 ata auf 220 ata. Da nun auf 1 kg Frischgas rund 10 kg Kreislaufgas umgewälzt werden müssen, so beträgt die gesamte Umlaufarbeit rd. 16% der gesamten Verdichtungsarbeit, d. h. die Erhöhung des Widerstandes um je 1 at würde den Anteil der Umlaufarbeit nur um 0,8% der gesamten Verdichtungsarbeit steigern.

Änderung der Regeneration mit der Belastung

Ferner sei noch die für den Betrieb wichtige Untersuchung durchgeführt, wie sich die Gastemperaturen mit der Belastung ändern. Dieser Berechnung liegen Gl. 1 bis 7 zugrunde. Es ist für diese Betrachtung der Einfachheit halber $Q_m = 0$ gesetzt, so daß $Q_i = Q_w = Q_a$ wird. Es sollen die Eintrittstemperaturen t_1 und t_3 der beiden Gasströme als bekannt und festliegend angenommen werden, und es sollen die Austrittstemperaturen t_2 und t_4 berechnet werden, s. Bild 16, die sich bei einer bestimmten Gasmenge G [kg/h] in einem bestimmten Austauscher ergeben. Das wirksame Temperaturgefälle Δt im Austauscher ist

$$\Delta t = \frac{t_3 + t_4}{2} - \frac{t_1 + t_2}{2} \quad (8).$$

Für die Wärmebeträge Q_i und Q_w gelten dann die Gleichungen

$$Q_i = G c_p (t_3 - t_4) \quad (9)$$

und

$$Q_w = \text{konst} \cdot G^{0,79} \cdot \Delta t \quad (10).$$

Wird die Belastung des Regenerators, d. h. die durchströmende Gasmenge geändert von G in G' , so ändern sich bei gleichbleibenden Eintritts-

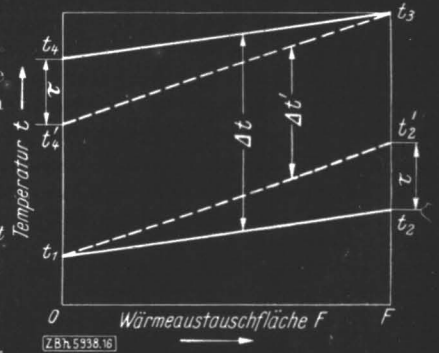


Bild 16. Änderung der Regeneration mit der Belastung

temperatur t_1 und t_3 der beiden Gasströme deren Austrittstemperaturen t_2 und t_4 in t_2' und t_4' sowie Δt in $\Delta t'$ um den Betrag τ , der als Änderung der Regeneration bezeichnet wird, Bild 16. Es ist angenähert

$$\tau = t_2' - t_2 = t_4 - t_4' \quad (11)$$

und $\tau = \Delta t - \Delta t' \quad (11 a).$

An Stelle von Gl. 9 und 10 treten die Gleichungen

$$Q_i' = G' c_p (t_3 - t_4') \quad (9 a)$$

und $Q_w' = \text{konst} \cdot G'^{0,79} \cdot \Delta t' \quad (10 a).$

Aus Gl. 8 bis 11 ergibt sich dann für τ die Beziehung

$$\tau = \left(\frac{G'}{G} \right)^{0,21} - 1 \cdot \frac{1}{\Delta t + \frac{1}{t_3 - t_4}} \quad (12).$$

In Bild 17 sind die Änderungen τ der Regeneration in Abhängigkeit von der Belastung für verschiedene Temperaturgefälle Δt aufgetragen. Dabei ist für die Abkühlung der heißen Gase der Wert $t_3 - t_4 = 300^\circ \text{C}$, wie er sich aus dem praktischen Betrieb ergibt, angenommen. Die Kurven haben einen schwach hyperbolischen Verlauf. Bei schwächerer Belastung, also für $G' < G$, sind die τ -Werte positiv, d. h. die Regeneration wird besser. Bei stärkerer Belastung, also für $G' > G$, sind die τ -Werte negativ, d. h. die Regeneration verschlechtert sich. Sämtliche Änderungen werden mit zunehmendem Δt größer.

Die Größe der Abkühlung der heißen Gase, die hier zu 300°C angenommen ist, spielt nur eine untergeordnete Rolle; bei einer Abkühlung um 350°C z. B. verändert sich τ erst um rd. 2%, die Regeneration $t_2 - t_1$ oder $t_3 - t_4$ ändert sich erst um $1/4\%$, d. h. praktisch nicht merkbar.

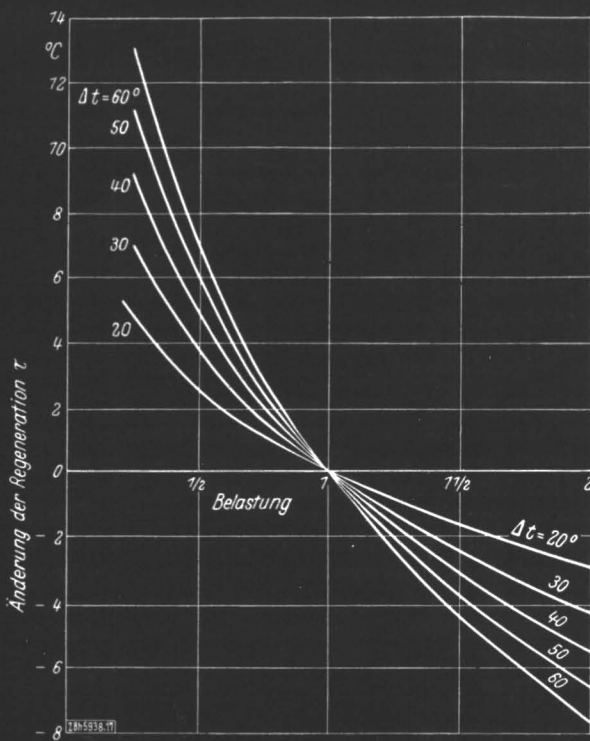


Bild 17. Änderung der Regeneration mit der Belastung für verschiedene wirksame Temperaturgefälle Δt

Der Wert τ in $^{\circ}\text{C}$ gibt an, um wieviel die kälteren Gase mehr oder weniger erwärmt werden, wenn die Belastung gegenüber der Normallast verändert wird. Entsprechend ändert sich die Abkühlung der heißeren Gase

Der Temperaturbereich der Abkühlung der heißen Gase ist zu 300°C angenommen. Eine Änderung selbst von 100°C ist praktisch zu vernachlässigen

Isolierung der Hochdrucköfen

Allgemeines

Für die Isolierung der Hochdrucköfen liegen besondere Verhältnisse vor. Die aus hochwertigen, für diese Zwecke besonders geschaffenen Sonderstählen bestehenden, dickwandigen, auf hohen Druck beanspruchten Ofenmäntel sollen auf möglichst niedrigen Temperaturen gehalten werden. Dies wird am wirksamsten erreicht, wenn die gesamte Isolierung in das Innere des Ofens gelegt wird. Damit ist sie allseitig dem hohen Gasdruck ausgesetzt, wobei die Gasatmosphäre nicht wie sonst aus Luft, sondern aus irgendwelchen Gasen oder Gasgemischen besteht. In der Hydrierung handelt es sich dabei vorwiegend um Wasserstoff. Weiter wird von diesen Isolierungen eine höhere Festigkeit verlangt, nicht sowohl wegen des hohen Druckes, als vielmehr wegen des Einbaues und der Gasströmung. Schließlich müssen die Isolierungen auch chemisch widerstandsfähig und indifferent sein.

Die Baustoffe und ihre Untersuchung

Die anfänglich benutzte Schamotteisolierung schied wegen ihrer geringen Wärmeschutzwirkung bald aus und wurde durch Diatomite ersetzt. Nun werden diese gebrannten Kieselgursteine in verschiedenen Kieselgur-Tonmischungen, mit verschiedenen vielen und verschiedenen großen Trocken- und Brennporen hergestellt, woraus sich wechselnde Festigkeiten und Wärmeleitfähigkeiten ergeben, so daß ein Stein von größerem Raumgewicht im allgemeinen eine höhere Festigkeit, jedoch auch eine höhere Wärmeleitfähigkeit besitzt. Alle diese Umstände gaben Veranlassung, diese Isolierstoffe eingehend unter hohen Drücken und in verschiedenen Gasen zu untersuchen, wofür eine besondere Versuchsanordnung entwickelt wurde.

Die Versuchsanordnung nach Bild 18 besteht aus einer Nußeltschen Kugelbombe aus geschmiedetem Stahl mit

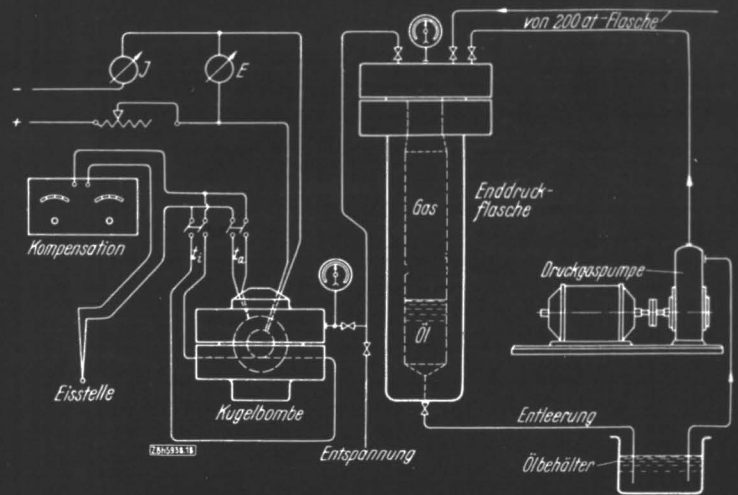


Bild 18. Apparatur zur Bestimmung der Wärmeleitzahl von Hochdruckisulierungen bis 1000 at

einer lichten Weite von 200 mm. Zentral in diesem Kugelhohlraum befindet sich eine Kugel von 100 mm äußerem Durchmesser, in der ein elektrischer Heizkörper untergebracht ist. Zwischen den beiden Kugelflächen wird die Probe genau eingepaßt. An den beiden Flächen der eingebauten Hohlkugel werden durch Thermoelemente die Temperaturen t_i und t_a gemessen. Hieraus und mit der zugeführten elektrischen Heizleistung Q wird die Wärmeleitfähigkeit λ gefunden nach der Gleichung

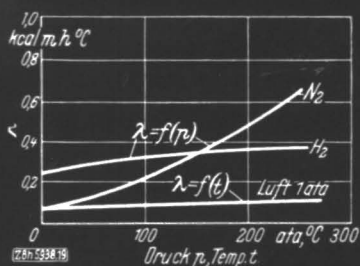
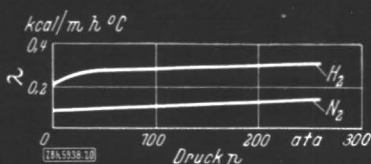
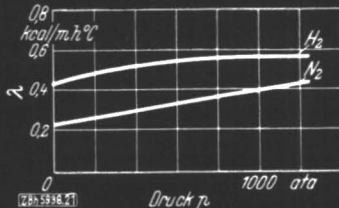
$$\lambda = \frac{Q}{4\pi} \cdot \frac{r_a - r_i}{r_a \cdot r_i} \cdot \frac{1}{t_i - t_a} \quad (13)$$

Das Gas wird bei Drücken bis ≈ 200 at aus den üblichen Flaschen in die Kugelbombe eingefüllt. Für höhere Drücke bis zu ≈ 1000 at wird aus der Flasche das Gas in die Enddruckflasche eingelassen, wobei sich ein Druck von 150 bis 200 at einstellt. Hierauf wird durch die Preßpumpe ein mittelschweres Öl in die Enddruckflasche gepreßt, bis der gewünschte Enddruck (≈ 1000 at) erreicht ist. Nunmehr kann die Kugelbombe aus der Enddruckflasche gespeist werden. Als Pumpe hat sich eine Dieseleinspritzpumpe von Bosch mit einer Stundenleistung von 10 l gut bewährt.

Größte Sorgfalt ist darauf zu verwenden, daß kein falsches Gas, vor allem keine Luft, in der Anlage, insbesondere in den Isolierstoffporen, zurückbleibt. Die Apparatur wird zu diesem Zweck mehrmals mit Gas gefüllt und entspannt.

Bild 19 zeigt das kennzeichnende Verhalten eines normalen Diatomits in den verschiedenen Gasen für Drücke bis 200 at. Das gleiche Bild zeigt die Temperaturabhängigkeit desselben Isoliermaterials in atmosphärischer Luft, d. h. drucklos. Rein äußerlich fällt sofort die große Steigerung auf, die die Wärmeleitfähigkeit des Diatomits bei hohen Drücken erfährt; die Wärmeleitfähigkeit in Stickstoff steigt von etwa $0,08 \text{ kcal/m}^{\circ}\text{C}$ auf den fünffachen Betrag bei 200 at. Bemerkenswert ist das Überschneiden der λ, p -Kurven für die verschiedenen Gase, das bei jedem Isoliermaterial auftritt. Bei atmosphärischem und geringem Druck liegen die λ -Werte für Stickstoff wesentlich niedriger als die für Wasserstoff. Die λ, p -Linie für Stickstoff zeigt nach anfänglich flacherem Verlauf mit zunehmendem Druck einen steileren Anstieg, beim Wasserstoff ist es umgekehrt. Bei 200 at liegt die Wärmeleitfähigkeit in Wasserstoff schon unter derjenigen in Stickstoff. Das Verhalten der Isolierstoffe in Ammoniak-Synthesegas gleicht mehr demjenigen in Wasserstoff.

Die gemessenen λ -Werte sind keine Wärmeleitfähigkeiten im rein physikalischen Sinne, da die Isolierstoffe keine einheitlichen Stoffe sind, sondern eine Art Gefüge aus kleinsten festen Bauteilchen und kleinsten gasgefüllten Räumen zwischen den festen Wänden. Während ein Teil des

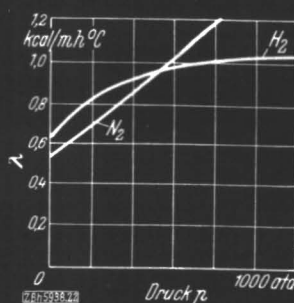
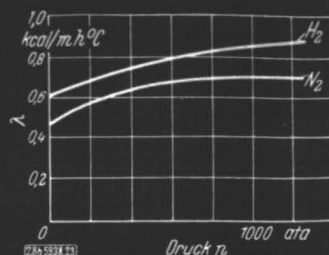
Bild 19. Wärmeleitfähigkeit λ eines normalen DiatomitesBild 21 (rechts). Wärmeleitfähigkeit λ eines schweren SonderdiatomitesBild 20. Wärmeleitfähigkeit λ eines leichten Sonderdiatomites

Wärmetransportes durch eigentliche Leitung in den festen Teilchen bzw. Wänden vor sich geht, wird ein anderer durch das Gas in den Poren übernommen. Da die Wärmeleitfähigkeit der Gase bei höheren Drücken praktisch vom Druck unabhängig ist, so muß man das Anwachsen der gemessenen Wärmeleitgröße λ mit dem Druck durch Annahme von Konvektion in den Poren, vielleicht auch von einer Pore zur anderen, erklären⁵⁾. Die Größe der Konvektionseinflüsse würde dann abhängen von der Gesamtporosität, der Größe der Einzelporen und dem Temperaturgefälle in der Isolierung, in schwächerem Maße vom Temperaturniveau und etwaigen Verbindungen zwischen den einzelnen Poren. Diese Einflüsse verhalten sich bei den einzelnen Gasarten verschieden.

Sonderdiatomite und Zementasbeste

Solche an Hand der Meßergebnisse angestellten Überlegungen führten u. a. dazu, nicht nur schwerere Diatomite ($\gamma > 500 \text{ kg/m}^3$) zu verwenden, sondern auch Diatomite mit besonders feinen Poren zu schaffen. Als Leitsatz galt dabei: notfalls weniger Poren, aber auf alle Fälle möglichst kleine Poren. Die Wärmeleitfähigkeit eines solchen Sonderdiatomits zeigt Bild 20. Die Wärmeleitfähigkeit in Stickstoff ist hier durch Steigerung des Druckes von 1 auf 200 at nur von 0,09 auf 0,14 kcal/m h °C gestiegen, die in Wasserstoff von 0,22 auf 0,31 kcal/m h °C. Ein anderer Sonderdiatomit mit größerer Festigkeit, s. Bild 21, zeigt bei 700 at in Stickstoff eine Wärmeleitfähigkeit von

⁵⁾ Die Strahlung spielt bei den kleinen Temperaturunterschieden in den Poren keine Rolle; sie würde sich, falls sie merkbar wäre, mit Temperatur, Porengröße und Porenanzahl ändern.

Bild 22. Wärmeleitfähigkeit λ eines ZementasbestesBild 23. Wärmeleitfähigkeit λ eines ölgetränkten Zementasbestes

0,34, in Wasserstoff von 0,55 kcal/m h °C. Man sieht also, daß die Wärmeleitfähigkeit solcher Sonderdiatomite mit steigendem Druck nur schwach zunimmt. Der erwähnte kennzeichnende Verlauf der λ, p -Kurven für Stickstoff und Wasserstoff ist auch hier erkennbar; jedoch findet die Überschneidung beider Kurven erst bei sehr hohen Drücken statt. Der Einfluß der Konvektion ist weitgehend zurückgedrängt. Wenn also auch zwischen λ und γ fester, poröser Körper ein gewisser Zusammenhang besteht, so läßt sich dieser doch für Zwecke der Hochdruckisolierung beeinflussen.

Als Nachteil hat sich bei der Hochdruckhydrierung erwiesen, daß die Isolierung in einzelnen Teilen aufgemauert werden muß und daher zahlreiche Mörtelfugen aufweist, die Anlaß zu örtlichen Erhitzungen geben. Es wird daher auch vielfach eine Zementasbestisolierung angewandt. Diese besteht aus Zement und Asbest in verschiedenen Mischungen, die mit Wasser angerührt werden. Die Masse wird in mehr oder weniger teigigem Zustand in den Ofenmantel eingebracht und teils durch ihr eigenes Gewicht, teils durch Stampfen verdichtet.

Die Untersuchung eines Zementasbestes zeigt Bild 22. Die Wasserstofflinie liegt wie bei den anderen Kurven zunächst höher als die Stickstofflinie, wird aber bei höheren Drücken von dieser geschnitten. Die Wärmeleitfähigkeiten liegen höher als die von Diatomit, aber man nimmt diesen Nachteil wegen der Reißfestigkeit in Kauf.

Bei der Hochdruckhydrierung werden die Isolierstoffe im Laufe der Zeit mehr oder weniger mit Öl durchtränkt. Hierdurch wird die Wärmeleitfähigkeit der Isolierung nur wenig beeinflusst. Bild 23 zeigt die Ergebnisse einer solchen Untersuchung. Die Ausfüllung der Poren mit Öl erweist sich hier eher als günstig, die Einflüsse von Gasart und Druck treten zurück. [Bh 5938]

Die Ausbildung von Chemie-Ingenieuren in den Vereinigten Staaten von Amerika

Von Prof. W. L. Badger, Ann Arbor USA.

Der Verfasser, der im Jahre 1938 auf Einladung des Vereines deutscher Ingenieure eine Vortragsreise durch Deutschland unternommen hat, berichtet im folgenden über eines der auf dieser Reise behandelten Themen. Der Chemie-Ingenieur oder der Verfahrensingenieur (die in Deutschland geprägte Bezeichnungswiese) ist auch in Amerika noch ein junger Berufszweig; dennoch bilden bereits 28 Hochschulen Chemie-Ingenieure aus; einheitliche Lehrpläne bestehen noch nicht, wenn auch die Lehrfächer einem von dem American Institute of Chemical Engineers aufgestellten Durchschnittslehrplan angepaßt sind. Durch nähere Beschreibung des Studiums an der Universität Michigan wird ein Einblick in die amerikanische Hochschulausbildung gewährt.

Was ist ein Chemie-Ingenieur?

Im weitesten Sinne ist ein Chemie-Ingenieur ein Ingenieur, der außer der regelmäßigen Ingenieurausbildung auch eine Ausbildung in Chemie erhält. Die allgemeine Grundausbildung aller Ingenieure besteht aus Mathematik und Physik. Das Chemie-Ingenieurwesen ist auf dieselben Fächer angewiesen, aber auch auf Chemie.

Im engeren Sinne ist das Chemie-Ingenieurwesen durch die Grundverfahren gekennzeichnet. Der Begriff Grundverfahren stammt von A. D. Little¹⁾. Dessen Begriffsbestimmung ist allerdings nicht völlig zutreffend. Aus ihr kann man leicht den Fehlschluß ziehen, daß das

¹⁾ Vgl. S. Erk, Z. VDI Beihft Verfahrenstechnik 1937 S. 56.

de Klüger

Berekening warmte haerelheid

6 Berekening Δt ?

Schema fabriek II

Waarom geen n_2 bij de apparaten met verwijzing?

17 Wat een zin!

= Wat ook het stof meeneemt "Haerel gr. stof mager
" in het gas blijven.

= We hebben er hier 2 geprojecteerd. - niet "hier" maar
1 na het S.M. 0 proces en 1 na koolend en verbitters

i.p. na nog een kanten doorlopen te hebben.

= koolruur lost bij 20-50 at in water op. (25 at)

= Dan worden meer temp. opgegeven en dan met

10 Gr. koolvormige gashouders - druck

+ Zoals getekend kan geen gas + vloeis tref in de
kolaten stromen.

de Vliiger

13/2. na een compressor gepasseerd te zijn, wordt het gas terug-
gevoerd. Door een compressor...
middel van

14 de isolatie b.v. in kook
11

De fabriek is in 6 afdelingen georganiseerd.
De gassen worden gevoerd door een afgasstroomketal
Het CO wordt op de gewone wijze omgezet in H₂ met
een grote overmaat stoom.

15/2. 5 proeven van een goede verwijdering van CO is nood-
zakelijk door andere de katalysator vergiftigd wordt.
Blijft ten slotte 3% CO over.

17 We zullen verder een generator in gedachten houden
"moet zijn converter."

19 } Warmte uitwisseling - waarvan en op welke plaats?
} warmte doorgangscoeff. u - stroomv. velk. w
Het blijft (waarmee) dat b. voor binnen en buiten
zijde gelijk is.

Er worden geen dikwandige buizen gebruikt! nie t.b.s.b
verwantslood is te "waarom" boukennig
warmte hoes.

De four komen overeen met met wijzigingen in
... enz.

21 De katalysator houdt men op hoge temp. Hoe?

22 De modellen zijn alle "niet gemiddeld!"

de Kluiger
Ammoniak fabriek

3la
- 1 Bij het scheiden van N_2 volgens kinde wordt er aanzien-
lijk op de zuivering bespaard
Kracht verbruik zeer laag

= 1 Zuivering? ~~toeiding~~! zal hieronder nog nader
besproken worden zie 3la.4

= 1 De waterstof is met de carbonoxengassen te winnen.
ook de N_2 !

- 2 kan bij een grote HNO_3 installatie konst NO ontbraken
worden?

" 2 H_2 is handig?

= 2 dan moet het gas in de ene gashouder ten een antonust
heratten, met het andere gas te kort heeft

= 2 met behubbing op de kokers van het proces, die hier en
daar vermeld worden, is het water gas bedrijf met
suppletie van O_2 goedkoper? zijn er dan enige generatoren
afwisselend in bedrijf als er bij de gas gang O_2 wordt
koezevraagd of heeft dit toevoegen van de O_2 in een
aparte generator plaats?
percentages 5 in kolen en petroleumgassen?
 O_2 0-20% 1/2 - 1% gew %

= 4 Hoe wordt de stof door bespreide.
De stof wordt door bespreiden met water verwijderd!
Hoe - (zie autografic bronnen)
Is een coepell in installatie voor stof scheiding niet te duur?
Hoeveel gram stof wordt men terugkregen?

Xp ?
10 Wassen met water onder druk (es at.)

" 11 Lage temp. de temperaturen zijn bij het Haber-Bosch
proces niet opgezien tenminste de druk!

" 11 Veelbere warmte - bronnen die niet dampig warmte
opgenomen wordt. het
of er komt van een bespreking van de spanten niet veel berecht!

" 1 het ~~op~~ synthese gas wordt nu liet gewonnen met water.
het

= volume wasser
12 met plantelijk. - Met geteel?

13 men ruert het dan...
Geisoleerd door lucht echter
door spinnen met water
opname PK eng. 2.0.2
Pijk op tekening / in een
van compressor naar af-
scheidings apparaat
hoe explosie gevaar voorkomen?

Erst een tweede maal het gas halen in water hielden
mengen met gas van een ander via condenser en pomp
en mengzaam een alie afscheiden maar kon niet

10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200