

J. P. Koderisch.

I. INLEIDING.

Furfural is een stof, die uit vele plantaardige materialen kan worden gevormd, welke vorming zo gemakkelijk gaat, dat het geen verwondering behoeft te verwekken, dat de eerste isolering van furfural reeds zeer lang geleden plaats vond (1821). Dit was lang voor Stenhouse de juiste formule ervan kon vaststellen. († 1850)

Niettegenstaande deze vroege ontdekking en overvloedige beschikbaarheid van furfural-producerende grondstoffen, heeft het tot de eerste wereldoorlog geduurd, alvorens de Quaker Oats Cy belang ging stellen in het scheppen van een markt voor deze stof om aldus de enorme hoeveelheid landbouwfalstoffen nuttig te kunnen verwerken.

Deze mogelijkheid van fabricage op grote schaal, naast de gunstige eigenschappen, hebben een stormachtige ontwikkeling van de furfuralfabricage tengevolge gehad, wat met markante prijsdalingen samenging (Tabel I).

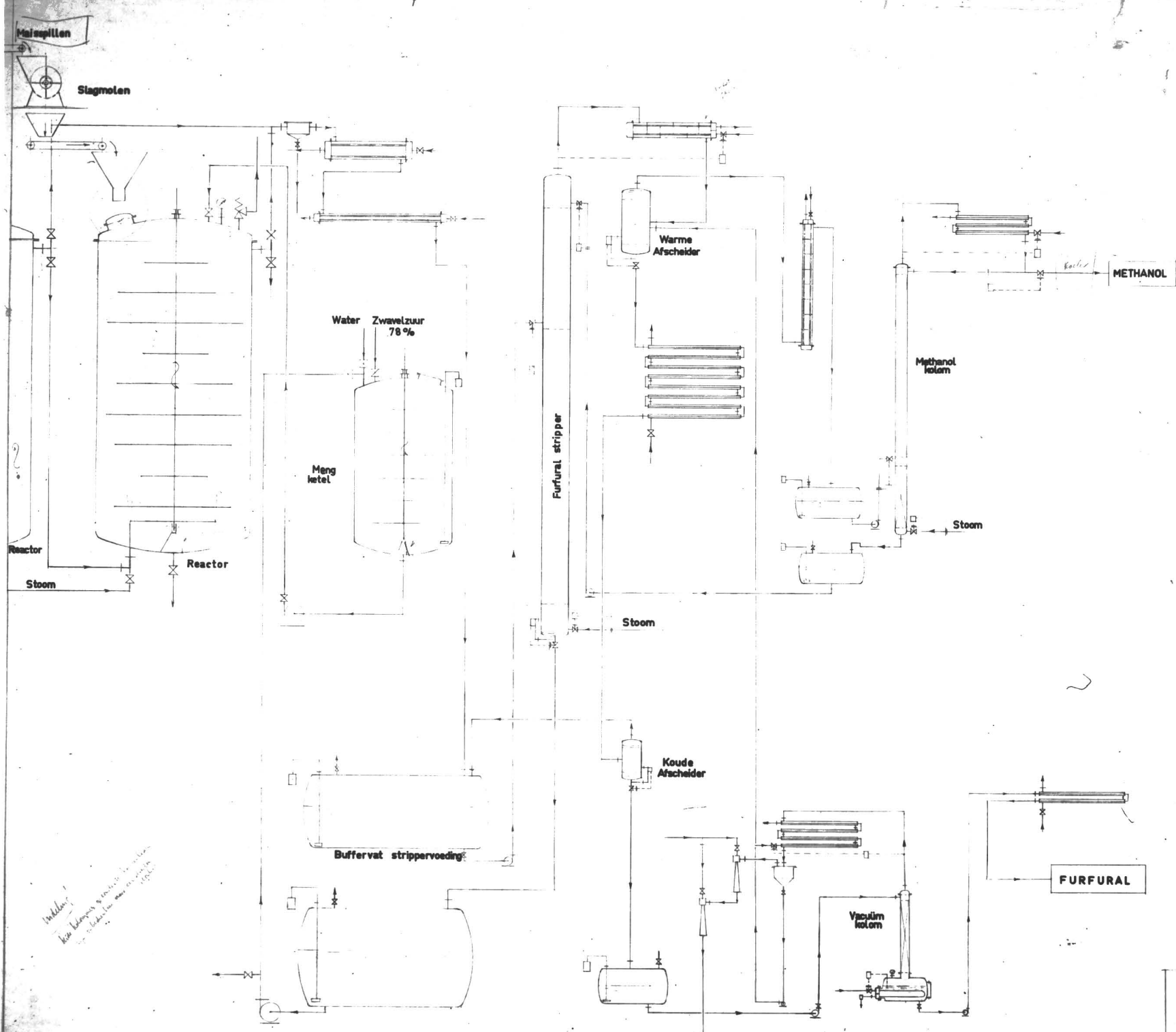
T a b e l I <sup>x</sup>

jaar	fabriek- opening	Capaciteit in tonnen	productie in tonnen	prijs in \$
1922	Cedar Rapids			6,5
1926				0,15
1928			500	
1930				0,09
1940		7000	1500	0,09
1943	Memphis	18000	18000	0,09 <sup>5</sup>
1948		23000	23000	
1951	Dupont	41000		0,10 <sup>5</sup>

<sup>x</sup> Alleen voor de Verenigde Staten van Amerika.

In Europa is slechts een geringe produktie in Italië, Frankrijk en Zweden, tezamen nog geen 2000 ton, hetgeen mede veroorzaakt wordt door het feit, dat furfural hier nog niet in het groot bij de synthetische rubber- en nylonfabricage wordt toegepast.

1690



*Handwritten note:*  
 Inleiding  
 naar de...  
 van de...  
 van de...

1630

Ook vinden we in Europa geen centrale verzamelplaats van zo'n geweldige hoeveelheid landbouwafvalstoffen als in de Verenigde Staten, zodat men hier eerst van hout uitging. (6/7)

Nog altijd wordt in Europa furfural dikwijls als bijprodukt van andere industrieën gewonnen, zoals in Duitsland bij de houtversuikering en bij de celstoffen-industrie gedurende de oorlog (8,9,10,11) en in Zweden bij de cellulose- en looistoffenfabricage.

## II. CHEMISCHE EN PHYSISCHE EIGENSCHAPPEN VAN FURFURAL.

Furfural is een kleurloze aromatisch ruikende vloeistof met een kookpunt van  $161,7^{\circ}\text{C}$ , welke in gesloten vaten goed houdbaar is, doch onder invloed van lucht en licht een rood-bruine verkleuring ondergaat.

Furfural kan door destillatie worden teruggewonnen en is chemisch tamelijk stabiel, niet giftig en weinig vuurgevaarlijk. Met de meeste gewone organische oplosmiddelen, zoals alcohol, aether, aceton, chloroform, benzeen en andere aromaten is furfural volledig mengbaar, terwijl het bij gewone temperatuur met de alifatische koolwaterstoffen bijna niet mengt. Deze selectiviteit heeft ook tot belangrijke toepassingen geleid.

De chemische eigenschappen hangen natuurlijk ten nauwste samen met de aanwezigheid van de  $\alpha$ -aldehyde-groep.

## III. DE BELANGRIJKSTE TOEPASSINGEN VAN FURFURAL.

### 1. Als oplosmiddel.

We zagen bij de eigenschappen van furfural dat mede door de geringe oppervlaktetensioning, vele stoffen er zeer goed in oplossen, waardoor het als schoonmaakmiddel kan dienen.

Kwantitatief is dit slechts van ondergeschikte betekenis.

### 2. Als selectief oplosmiddel.

Bijvoorbeeld in de aardolie-industrie voor de raffinage van smeeroïlen, extractie van zwavelverbindingen; wegens de onoplosbaarheid van de alifatische koolwaterstoffen. Van zeer groot belang is hier de butadiëen-isolering uit de  $\text{C}_4$ -fractie in de petroleumindustrie.

3. Als bevochtigingsmiddel bij de vervaardiging van slijpschijven, welke met kunstharsen zijn gebonden.
4. De bereiding van kunstharsen.

Vooraf van belang zijn hier de phenol-furfuralharsen, door zure of alcoholische condensatie ontstaan.

Deze harsen zijn zeer resistent tegen zuur, loog en hitte en hebben goede elektrische eigenschappen.

Voorbeelden van toepassingen zijn:

Bekleding van reactievaten, vaten om voedsel in te bewaren, busjes voor verf en vernis, biervaten, onderkanten van radiobuizen, wasmachineroeders en kitmiddel om zeer hete lampen aan de koperen fittingen te bevestigen.

Een goede thermohardende hars verkrijgen we uit furfural met dimethylolureum; deze is zeer waterresistent en geschikt voor het lamineren van papier en als lijm in de houtverwerkende industrie.

Verder hebben we de harsen, die we krijgen door polymerisatie van furfural en de hieruit te verkrijgen furfuralalcohol.

5. De vorming van tussenprodukten in de industrie.

Bij Dupont werd in 1947 een fabriek geopend, waar uit furfural hexamethyleen-diamine wordt gemaakt, hetgeen dient voor de nylonfabricage.

Eventueel zou ook het adipinezuur uit furfural kunnen worden gemaakt, doch daar is men nog niet toe overgegaan.

In Amerika en Duitsland heeft men echter nog grote verwachtingen voor de "Furan-chemie".

#### IV. GRONDSTOFFEN EN RENDEMENTEN.

De voor furfural-produktie in aanmerking komende grondstoffen met hun in de praktijk en met de laboratoriumbepalingen verkregen opbrengsten, zijn:

	praktijk	lab.meth. AOAC
Maisspillen	10 - 16%	22%
Haverdoppen	10 - 16%	22%
Katoenzaaddoppen		21,2%
Vlasscheven	8 - 12%	10 - 14%
Graanstro	6 - 8%	9 - 12%
Boekweitdoppen		17%
Rijstdoppen	8 - 10%	12 - 13%

De theoretische opbrengst, berekend op het pentosanengehalte, ligt nog aanzienlijk boven de laboratoriumcijfers; in hoeverre, wordt mede beïnvloed door de aard en hoeveelheid van de andere componenten in de grondstof.

Zo geeft de aanwezigheid van eiwitten aanleiding tot polymerisatie van furfural tijdens het koken in zure oplossing.

Een andere opbrengst-bepalende factor is natuurlijk het toegepaste procedé.

#### V. ENIGE BESCHOUWINGEN OVER DE PLAATS VOOR EEN FURFURAL-FABRIEK.

Enige primaire factoren, waarmee we rekening moeten houden, zijn:

- 1e. Aanwezigheid van voldoende grondstoffen;
- 2e. De grondstoffenprijs;
- 3e. Voldoende vraag naar gereed produkt om op lonende schaal te kunnen fabriceren.

ad 1. Alleen de aanwezigheid van grondstoffen is natuurlijk niet bepalend, daar deze ook tamelijk centraal ter beschikking zullen moeten komen.

Dit is vooral van belang bij deze landbouwafvalstoffen, die een zeer geringe vuldichtheid hebben, waardoor het vervoer per gewichtseenheid duur is.

Volgens lit.5) moet een winstgevende fabriek voor furfural in Europa minimaal 7000 ton grondstoffen per jaar verwerken, terwijl andere opgaven (Prof.Natta) hiervoor 15.000 ton vermelden. Dit komt neer op een furfural-produktie van resp.700 en 1500 ton per jaar. De grondstoffenprijs moet dan onder de f 30.-per ton liggen.

In de Verenigde Staten liggen de verhoudingen tussen de kostenbepalende factoren, zoals lonen en investeringen, heel anders, zodat daar voor de minimum grootte een verwerkingscapaciteit van 30.000 ton grondstof wordt opgegeven door Professor Watta.

Al deze cijfers gelden voor zijn procedé (zie VI).

Voor het Quaker-Oats-proces geldt voor de minimum bedrijfsgrootte in de Verenigde Staten het dubbele, nl. 60.000 ton grondstof.

Voor de Verenigde Staten van Amerika moeten we dus minimaal een afzetgebied creëren voor resp. 3000 en 6000 ton furfural per jaar.

ad 2. De prijs der grondstoffen hangt af van de toepassingsmogelijkheden.

Zo zijn haverdoppen, ondanks de vrij geringe verteerbaarheid, in veeteeltgebieden zoals Nederland, een nog zo gewild veevoeder, dat de prijs ver uitkomt boven die, welke men voor furfural grondstoffen kan betalen (f 150/ton) zie ad 1

ad 3. Voor de vraag naar furfural is de ontwikkeling van de industrie in het betrokken gebied van groot belang.

Zo zien we (12), dat men in Australië voorlopig nog geen rekening houdt met een vraag die een continu-productie lonend kan maken, afgezien nog van de moeilijkheden, die dit door corrosie met zich meebrengt. (zie VI)

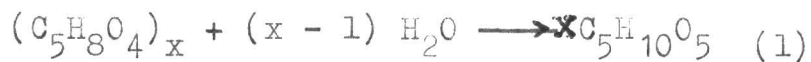
Ook in Europa is de marktpositie, ook door de grote productiecapaciteit in de Ver. Staten, zodanig, dat bij vestiging in een bepaald land, de export naar de andere landen grote moeilijkheden zal ondervinden.

Voor een furfuralfabriek komt dus een plaats in aanmerking, waar enerzijds veel graan en mais wordt verbouwd, en anderzijds een flinke industrie gevestigd is of tot ontwikkeling wordt gebracht.

Daar de vergroting van de capaciteit in de Ver. Staten de vraagvermeerdering heeft overtroffen, komt dit land niet in aanmerking. Mogelijkheden zijn wellicht Canada, Rusland of Japan (rijst). Voor Nederland is een economische exploitatie zeer dubieus en dus erg conjunctuurgevoelig.

## VI. PROCESSEN VOOR FURFURALFABRICAGE.

Furfural wordt uit pentosanen gevormd volgens de reacties



Het proces kan in één en in twee trappen worden uitgevoerd.

### A. Het Quaker Oats zwavelzuur-procedé.

In de inleiding bespraken we reeds de grote ontwikkeling, die de furfuralbereiding na 1920 onderging.

De eerste onderzoeken werden gedaan door La Forge, Mains en anderen, van het "National Bureau of Chemistry" (13 t/m 17). Deze onderzoeken hadden de eerste furfural-proeffabriek tot resultaat. (18 en 19).

Erst werkte men alleen met oververhitte stoom als reactiemiddel, doch later bleek een kleine hoeveelheid zwavelzuur katalytisch te werken.

De basis voor een economische winning van furfural uit het reactiemengsel is gelegd door Mains, die het systeem furfural-water intens bestudeerde. (20, en 21).

Tezelfdertijd ontwikkelden Liner en Brownlee een proces voor de produktie van furfural uit haverdoppen om aldus de grote hoeveelheden hiervan economisch te kunnen gebruiken. (22 t/m 25) Dit zwavelzuurprocedé is, wat de technische uitvoering ervan betreft, vastgelegd in patenten van Liner en Brownlee (26 t/m 30), terwijl een uitstekend onderzoek over de reactievariabelen werd verricht door Brown, Symons en Wilson (12).

De continue uitvoering van lit.29) bleek in de praktijk niet geschikt wegens de grote corrosie door het samengaan van mechanische en chemische aantasting ( $\frac{1}{4}$  inch per week!).

Men werkt bij 4 ata, 150 - 155 °C en 2 gew. %  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (t.o.v. grondstof).

*Van wat  
v. de boomdoorn?*

Dit hydrolyse-proces van de pentosanen kan ook in twee trappen uitgevoerd worden, waarbij eerst de pentosen ontstaan.

Deze uitvoeringsvorm wordt in Europa toegepast, doch heeft geen grote quantitatieve betekenis. ( 6,7,30,31,32,33,34)

Ook bij de in de oorlog tot ontwikkeling gekomen zijnde furfural-winning uit de resten van de houtversuikering en celstofbereiding in Duitsland, verloopt het proces in wezen in twee trappen ( 8,9, 10, 11 en 35).

#### Verbeteringen van het zwavelzuur-proces.

Het slechte rendement bij het Quaker Oats procedé heeft aanleiding gegeven tot industriële research, welke het produktiestadium echter nog niet heeft bereikt.

Het streven hierbij is bij "Quaker Oats" geweest de furfural zeer snel te verwijderen, zodat dit met zichzelf en de pentosen niet verder kan reageren tot harsachtige producten.

Mogelijkheden hiertoe zijn:

1e. Extractie, met een oplosmiddel dat hoger kookt dan furfural, niet mengbaar is met water en geen azcotroop met furfural vormt (33 en 34).

2e. Gebruik van suspensiemiddel, wat heet toegevoegd wordt, zodat de concentratie van het zwavelzuur toeneemt en furfuralvorming sneller verloopt.

Het hete toevoegen hiervan bevordert tegelijkertijd een goede verdeling van het materiaal.

Gunstige eigenschappen voor het suspensiemiddel zijn:

1e. Lage viscositeit, dus grote warmteoverdracht;

2e. Onoplosbaar in water.

Welke rol de oplosbaarheid in furfural speelt, is niet helemaal duidelijk ( 38 en 39).



Hottenroth en Furr zochten een verbetering door de kosten voor de drukapparatuur te drukken.

Het werken bij gewone druk werd mogelijk dankzij het werken in eenoliefase (36).

Bovenstaande verbeteringen hebben bij mijn weten nog geen van alle betekenis in produktie-eenheden.

#### B. Het zwavelzuur-keukenzout-procedé van Seibel.

Ook hier werken we bij atmosferische druk.

Dit door de firma A.Honig ontworpen proces werkt dus eigenlijk met zoutzuur, wat door de aanwezigheid van het keukenzout bij 110°C kookt.

Het furfural wordt met zoutzuur en waterdamp overgedestilleerd, waarna de zuivering plaats heeft.

#### C. Het continu zoutzuurprocedé van Prof. Natta. ( 40,41).

Dit proces is continu, waarbij het materiaal met 15% water en 3% zoutzuur wordt bevochtigd en van boven in de reactor wordt gebracht, terwijl in tegenstroom 200% stoom van 300°C van onder wordt toegevoerd.

Ook kan het zoutzuur, evenals de stoom door een pijp/<sup>onder</sup>in de reactor worden gevoerd, terwijl combinatie van beiden eveneens mogelijk is. Daar de oververhitte stoom het zoutzuur meevoert, is de concentratie hiervan in het midden van de reactor hoger (8 - 16%). Ook hier moet de furfural eerst nog van zoutzuur worden bevrijd. Een voordeel is bij deze methode het droog- en zoutzuurvrij zijn van de afgewerkte grondstoffen, zodat deze gemakkelijk te verwijderen en te verwerken zijn (bv. als brandstof).

Dit proces wordt op semi-technische schaal toegepast.

D. Het continue zoutzuurprocedé van Adr.Honig's kunstharsenfabriek.

(42)

Hier maakt men gebruik van de eigenschappen van de azeotropische stelsels zoutzuur-water en furfural-water om een zoutzuurvrij topproduct te verkrijgen en toch de voordelen van het tegenstroomprincipe te handhaven.

De reactor, gevuld met gemalen maisspillen ter grootte van 5 centimeter, werkt als rectificatiekolom, waardoor slechts weinig van het zoutzuur in de destillatiekolom komt. Het onder uit deze kolom komende zuur kan worden gebruikt om het onder uit de reactor komende geconcentreerde zuur tot op de juiste concentratie te verdunnen.

Binnenkort zal ook een publicatie plaats hebben van dit proces in "Industriëel eigendom".

VII. KEUZE VAN PROCES:

De uitvoeringen met zoutzuur als katalysator hebben naast de geringe gegevens en ervaring, die er mee is opgedaan, als nadeel de verontreiniging van de furfural.

Ook zijn de corrosieproblemen hier groter.

Deze zijn echter op te lossen door de temperatuur van de wand hoog te kiezen, zodat het zoutzuur niet op de wand kan condenseren. De reactor moet dan dus een stoommantel hebben.

*Wie?* Deskundigen zijn echter van mening, dat het corrosieprobleem nog niet geheel is opgelost, zodat we bij een verantwoorde keuze moeilijk tot een zoutzuurprocedé zullen kunnen besluiten.

Ook werkt hiertoe mede het nog niet beschikbaar zijn van nadere gegevens over het door de "Adr.Honig" Kunstharsenfabriek ontwikkelde schema ter voorkoming van zoutzuur in het destillaat.

---

Het proces van Seibel is in de literatuur in het geheel niet beschreven, slechts enige Russische octrooien wijzen op het gebruik van keukenzout en zwavelzuur.(43 en 44).

Hierop kan men ook geen fabriek baseren.

---

De keuze blijkt dus op het zwavelzuurproces te moeten vallen, zolang de andere procedé's nog niet verder zijn uitgewerkt. Ook de vele voorgestelde verbeteringen zijn fabriekseconomisch nog nooit getest, zodat deze niet uitgevoerd zullen worden in dit schema.

Daar continue werkwijze (zie VI) niet in de praktijk voldeed, zullen ook wij ons tot een ~~batch~~gewijze behandeling dienen te beperken, wat mede tot voordeel heeft de grotere flexibiliteit van het proces ten opzichte van produktie-capaciteit en grondstofgebruik.

Dit is vooral van belang op plaatsen, waar de hoeveelheid grondstoffen beperkt is.

Als reactie-omstandigheden kiezen we de optimum condities uit literatuur 12).

Wat de destillatie betreft zijn de gegevens tamelijk uitgebreid in de genoemde literatuur, zodat we hier het goed voldoende continue destilleren kiezen.

Vergelijken we de voor- en nadelen van vloeistofvoeding ten opzichte van dampvoeding, dan zien we dat de kolom bij dampvoeding meer schotels moet bevatten, terwijl er ook nog een speciale stripper nodig is om organische was te verwijderen, die anders de kondensator vervuult.

Het grootste voordeel van vloeistofvoeding is wel de meer constante samenstelling hiervan boven direct in de kolom gevoerde damp.

Dit zijn de redenen geweest om het stoomfurfural-mengsel eerst te condenseren, ondanks de warmteverliezen, die hiermee gepaard gaan. Deze warmte zal echter veelal kunnen worden benut in samenwerking met een stoomketel.

De reden waarom wij twee afscheiders, een warme en een koude, in het schema opnamen, ligt ook op warmte-economisch terrein. Nu behoudt de voeding voor de methanolkolom haar warmte.

Bij onze schotelberekening kwamen wij weliswaar tot de conclusie, dat de voeding koud moet worden ingevoerd, doch bij een andere keuze, bijvoorbeeld van het topprodukt, zal ook warme voeding mogelijk zijn.

(Bovendien is deze methanolkolom niet exact berekend met behulp van een enthalpie-samenstelling-diagram).

### VIII. NADERE GEGEVENS OVER DE ONTWERPEN FABRIEK.

#### A. Het reactorgedeelte.

Wij kozen als capaciteit van onze fabriek een internationaal gemiddelde van de minimum bedrijfsgrootte, welke nog lonende exploitatie mogelijk maakt, namelijk 1500 ton furfural per jaar, daar na de oorlog de capaciteitsvermeerdering de vraag naar furfural heeft overtroffen.

Ter berekening van de verwerkingscapaciteit gaan we uit van maisspillen als grondstof; daar deze zeer goed voldoen en omdat mais de tweede graansoort ter wereld is, vormen deze spillen een enorme bron.

Bij 300 arbeidsdagen per jaar produceren we per dag ongeveer 5 ton furfural, zodat we dan 48 ton grondstof moeten verwerken.

De maisspillen worden per lopende band aangevoerd, via een slagmolen, waar ze tot kleinere stukken worden geslagen.

Het zwavelzuur wordt uit een mengketel in de reactor gepompt. Onze reactie-omstandigheden zijn:

Katalysator-concentratie	:	1,25%	
Vloeistof ; vast	:	1,5	
Druk	:	8,8 ata	
Temperatuur	:	175 °C	
Tijdsduur:	:	7,5 uur	
Vullen	:	30 minuten	
Op druk komen	:	15 "	
Stomen	:	6 uur	
Afblazen	:	15 minuten	
Ledigen	:	30 "	

Wij kozen de reactieduur langer dan in de literatuur, in verband met het continue karakter van het doorstomen, terwijl in de literatuur steeds verse stoom wordt doorgeblazen. We hebben nu 5 reactoren nodig, waarvoor we een wanddikte van 2,5 cm kunnen berekenen.

Nemen we de verhouding van het reactievolume tot de verwerkingscapaciteit aan uit de literatuur, dan hebben we reactoren nodig met een inhoud van  $25 \text{ m}^3$ .

Als hoogte nemen we 5,5 meter en als diameter 2,5 meter.

Aan staal hebben we dan per reactor:

$$\left( Dh_s + \frac{1}{2} D^2 \times s \right) \rho = 9,5 \text{ ton staal}$$

(D = 2,5 meter; h = 5,5 meter; s = 2,5 cm)

De reactoren worden voorzien van een roerder en een stoomspiraal, waardoor de stoom goed met het reactiemengsel in aanraking komt.

Stof en Warmtebalans:

1. Zwavelzuurmengketel:

a. Materiaalbalans:

48,0 kg zwavelzuur 78% (goedkoop Gloverzuur).

De concentratie is dan 1,25% ten opzichte van de grondstof.

$\frac{3}{2} \times 2781 \text{ kg bodemproduct van de furfuralstripper} = 4171 \text{ kg.}$

329 kg water (Aanvulling tot 4,5 ton water).

b. Warmtebalans:

We stellen de temperatuur van de grondstoffen op  $15^\circ\text{C}$ .

De warmte-inhoud van het bodemproduct ten opzichte van  $15^\circ\text{C} =$   
354200 kcal.

De mengwarmte van zwavelzuur 45)  
 $18.400 - 8.500 \text{ kcal/kmol H}_2\text{SO}_4$

Vrij komen dus:	$\frac{37,5}{98} \times 9900 \text{ kcal}$	=	<u>3800 kcal</u>
	Totaal		358000 kcal

De temperatuurstijging is dus

$$\frac{358000}{4.548 \times 0,9923} = 79,3^{\circ}\text{C}.$$

De temperatuur is dus =  $94^{\circ}\text{C}$ .

Daar het azijnzuur bij deze kringloop van het ketelprodukt zich hierin ophoopt, kunnen we dit winnen door destillatie. We tappen af als een zekere concentratie is bereikt.

We verdunnen dan het zwavelzuur met water alleen (4500 kg).

## 2. De reactor:

(Tenzij anders vermeld, gelden deze hoeveelheden per vulling, dus om de  $1\frac{1}{2}$  uur).

Vulling: 3000 kg maisspillen ( $15^{\circ}\text{C}$ )

4548 kg verdund zwavelzuur ( $94^{\circ}\text{C}$ ).

Stoom van  $175^{\circ}\text{C}$  (condensatiewarmte  $484,7 \text{ kcal/kg}$ ):

1) Vullen van de reactor: ( $10 \text{ m}^3$  vrije ruimte)

$$10 \text{ m}^3 \times 4,621 \text{ kg/m}^3 = \underline{0,0642 \text{ ton}}$$

2) Opwarmen tot  $175^{\circ}\text{C}$  :

9,5 ton staal v.  $100^{\circ}\text{C}$  —  $9500 \times 0,107 \times 7,5 = 76200 \text{ kcal}$

4548 kg zwavelzuur v.  $94^{\circ}\text{C}$  —  $4548 \times 0,9923(175-94) = 365.550 \text{ ''}$

3000 kg maisspillen v.  $15^{\circ}\text{C}$  —  $3000 \times 0,43(175-15) = 206.400 \text{ ''}$

De benodigde stoom hiertoe is:

$$\frac{76,200 + 365.550 + 206.400}{1000 \times 484,7} \text{ ton} = \underline{1,337 \text{ ton.}}$$

We nemen aan dat het produkt na 5 reactoren 9% furfural bevat.<sup>28)</sup>

3) Ter verwijdering van de furfural:

$$\frac{91}{9} \times \frac{4,8}{24} = 2,02 \text{ ton/hr}$$

Verdamping van de furfural:

$$\frac{4,8}{24} \times 1000 \times 79 \text{ kcal/hr} = 15.800 \text{ kcal/hr}$$

$$\text{Dus aan stoom} \quad \frac{15800}{484,7 \times 1000} = 0,0326 \text{ ton/hr.}$$

Het totale stoomverbruik is dus:

$$2/3 (0,0462 + 1,337) + 2,02 + 0,0326 \text{ ton} = \underline{2,975 \text{ ton/hr}}$$

We hebben hierbij de reactiewarmte en het enthalpieverschil tussen in-en uitgaande stoom verwaarloosd, alsmede de verdampingswarmten van de andere componenten dan furfural.

De reacties zijn te gecompliceerd om de reactie-warmte te kunnen berekenen.

- (1e Zijreacties van pentosanen en pentosen;
- 2e " " furfural (geeft mierenzuur en polymerisatie;
- 3e Reacties van furfural met andere chemische verbindingen)

Het drukverlies stellen we bij de condensor van de reactor op 0,2 ata ter berekening van het hier benodigde oppervlak.

Uit de reactor verwijderen we:

2,02 ton stoom en 0,2 ton furfural per uur.

Bij het afblazen komt stoom van 1 ata vrij, met een calorische waarde van:

Afkoelen reactor tot 100°C :	76.200 kcal	76.200 kcal
Afkoelen zwavelzuur tot 100°C :	4548 x 0,9923 x 75 =	338.475 kcal
Afkoelen maisspillen (90%) :	2700 x 0,43 x 75 =	87.075 "
	Totaal	<u>501.750 "</u>

Dit komt overeen met  $\frac{501.750}{538,7}$  kg stoom = 0,931 ton stoom van 1 ata.

Bij het ledigen moeten we dus nog verwijderen:

2700 kg afvalstoffen

37,5 kg zwavelzuur.

$$4,5105 + 1,337 + 0,046 + 3/2 \times 0,0326 - 0,931 \text{ ton water} = \underline{5,0115 \text{ ton water}}$$

Samengevatte materiaalbalans: (per 1½ uur)

In: (3000 kg maisspillen  
(4548 kg verdund zwavelzuur  
4462 kg stoom 8,8 ata

12010 kg totaal

Uit: (2700 kg afvalstoffen  
( 37,5 " zwavelzuur  
5011,5 " water  
931 " stoom 1 ata  
3330 " product

12010 kg totaal

3. De Condensor:

Het stoomfurfural-mengsel bevat 9 gew.% furfural.

De snelheid is: 2220 kg/hr.

De condensatietemperatuur is 174°C.

We noemen de enthalpie van de damp W en van de vloeistof w.

Nu is:

$$W - w = 2020 \times 484,5 + 200 \times 94 - 200 \times 52,8 = \underline{989.000} \text{ kcal/hr.}$$

(52,8 kcal/kg is de mengwarmte van furfural-water mengsel met 0,018 Mol % furfural).

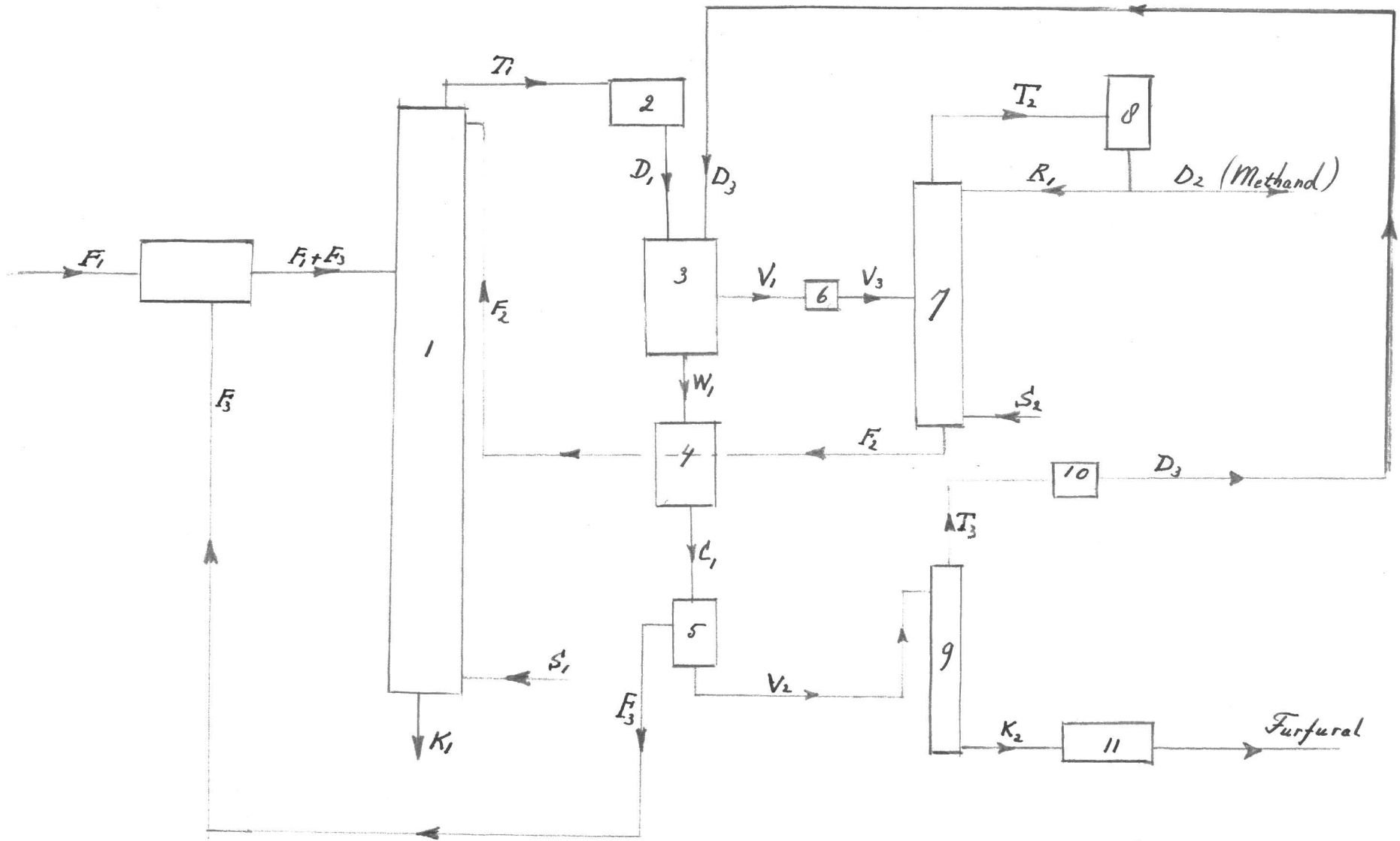
4. De koeler.

Deze dient om de voeding tot de kooktemperatuur bij 1 ata af te koelen:

$$w_{174} - w_{98,1} = 2020(175,7-98,1) + 200 \times 0,42(174-98,1) + 200(52,8 - 41,2) = 165.500 \text{ kcal/hr}$$

(De laatste term omvat het verschil in de mengwarmten bij de verschillende temperaturen).





*Schema voor furfuralzuivering  
(Verklaring blz. 16)*

B. HET DESTILLATIEGEDEELTE.

- Schema: 1 = furfural stripper  
 2 = condensor van 1  
 3 = warme afscheider  
 4 = koeler vóór 5  
 5 = koude afscheider  
 6 = koeler vóór 7  
 7 = Methanolkolom  
 8 = condensor van 7  
 9 = vacuumkolom  
 10 = condensor van 9  
 11 = nakoeler van furfural.

Geheel bekend zijn:  $F_1$ ,  $K_2$  en  $D_2$ , alsmede de samenstelling van de producten uit de afscheiders. Hieruit zijn de balansen te berekenen, bij aannahme van de samenstelling van de top-producten van de kolommen.

1. Furfural stripper:

	$F_1$	$F_2$	$F_3$	$S_1$	$K_1$	$T_1$
Furfural kg/hr	200	131,84	2,57		4	330,41
Water "	2020	707,5	26,60	649,35	2776,16	627,29
Totaal "	2220	839,3	29,17	649,35	2780,16	957,7
Furfural	2,08	1,372	0,027		0,042	3,439
Water	112,12	39,4	1,48	36,075	154,28	34,82
Totaal	114,20	40,8	1,51	36,075	154,32	38,26
Gewicht, % furfural	9	15,6	8,8		0,144	34,5
Mol % "	1,8	3,5	1,8		0,027	9
Temperatuur °C	98,1	99,9	30	150	100	97,9
Enthalpie kcal/mol	1879	2010	577	11.790	1800	11630
Enthalpie kcal/kg	96,64	97,1	29,89	655	99,9	468
Warmtestroom kcal/hr	214550	82016	872	425324	277776	444964

Deze kolom is helemaal berekend in IX.

2. Condensor van de Furfural-stripper:

Warmtestroom  $T_1 = 444\ 964$  kcal/hr

"  $D_1 = 85\ 906$  "

Uit te wisselen: 359 058 "

3. Warme afscheider:

	$D_1$	$D_2$	$V_1$	$W_1$
Methanol kg/hr			6,4	
Furfural "	330,41	6,7	131,84	205,27
Water "	627,29	12,4	600,59	39,10
Totaal "	957,7	19,1	738,83	244,37
Methanol kmol/hr			0,200	
Furfural "	3,439	0,070	1,373	2,136
Water "	34,82	0,69	33,34	2,17
Totaal "	38,26	0,76	34,9	4,31
Gew.% Furfural	34,5	35	18	84
Mol % "	9	9,2	3,9	49,6
Temperatuur °C	97,9	49,8	96,1	96,1
Enthalpie kcal/kg	89,7	43,9	92,99	73,75
Enthalpie kcal/kmol	2245	1103	1969	4184
Warmtestroom kcal/hr	85 906	838,5	68713	18032

4. Koeler voor de koude afscheider.

Warmtestroom  $W_1 = 18032$  kcal/hr

"  $C_1 = 4858$  "

Uit te wisselen: 13174 "

J. P. Koderitsch  
Turfsaad.

Proceskeuze is aardig toegelicht. Alleen het keibel proces (p. 8) is onduidelijk. De keuze zelf is het belangrijkste ten aanzien van verbeteringen die niet elders in de lit. beschreven staan (p. 9)

De verdere toelichting op het proces bevat enkele zeer weiche punten:

a. de stoomproductie (p. 11 en 13): 1,33 ton in 15 minuten, om de  $1\frac{1}{2}$  uur. Dit is wèl onmogelijk.

b. De overred grondstof moet een jaar lang houdbaar zijn.

c. De berekening van de Nord - kolon is slecht (grafiek 1 en 2, p. 17 en 20). Het blijkt op het laatste moment een paar ston kolon te zijn.

d. Bij de stripper worden gegevens en lijnen. de calculatie is onjuist, de samenvatting is de goede koppel.

Grafiek is slecht in conclusie van de stoom-houdbaarheid en samenvatting niet juist. Slotverhaal niet juist behandeld.

Er is kennelijk veel werk aan het werk geweest, maar resultaat is nietig. Ook naar zelf iets moet bekend worden ingefist naar. Sluit een slechte ingefist. beoordelen de verbeteringen.

16.

1 Natuurwetenschap en technische wetenschappen algemeen

1358 C

Northwestern engineer, The; published quarterly by the students of the Northwestern Technological Institute, Northwestern University. Evanston, Ill., 1950- .  
30 cm, vol. 9- .

D.B 50 q

Organisation for European Economic Cooperation. Europe's growing needs of energy, how can they be met? a report prep. by a group of experts. Paris, 1956. 24 cm, 120 blz.

D.A 333

Overseas technical reports. London, Dept. of Scientific and Industrial Res., 1956- . 25 cm, no. 1- .

843 A

Pipes and pipelines for building, commerce and industry. London, Scientific Surveys, 1956- . 29 cm,  
vol. 1- .

877 D

Revue générale des sciences appliquées; bulletin technique de l'Association des Ingénieurs sortis de l'Université Libre de Bruxelles. Bruxelles, 1956- .  
30 cm, t. 3- .

1049 A 205

Schaarwächter, C. Über plastische Kupfer-Eisen-Phosphor-Legierungen. Köln, Westdeutscher Verlag, 1956. 30 cm, 25 blz., lit. opgn.  
Wirtschafts- und Verkehrsministerium Nordrhein-Westfalen. Forschungsberichte, no. 205.

5. Koude afscheider:

	$C_1$	$F_3$	$V_2$
Furfural kg/hr	205,27	2,57	202,7
Water "	39,10	26,60	12,5
Totaal "	244,37	29,17	215,2
Furfural kmol/hr	2,136	0,027	2,110
Water "	2,17	1,48	0,69
Totaal "	4,31	1,51	2,80
Gew.% furfural	84	8,8	94,2
Mol % Furfural	49,6	1,8	75,3
Temp. °C	30	30	30
Enthalpie kcal/kg	19,88	29,89	18,51
Enthalpie kcal/kmol	1126	577	1422
Warme stroom kcal/hr	4852	872	3980

6. Koeler vóór 7:

Of, en in welke mate deze koeler is ingeschakeld, hangt af van de wijze, waarop de methanolkolom opereert (zie blz. 11). Bij onze constructie en berekening hiervan wordt de uit te wisselen warmte gelijk aan het verschil van de warmtestromen  $V_1$  en  $V_3$ .

$$Q = 68713 - 20569 = \underline{48144 \text{ kcal/hr}}$$

We hebben hier een 4-pass koeler gekozen.

7. Methanolkolom:

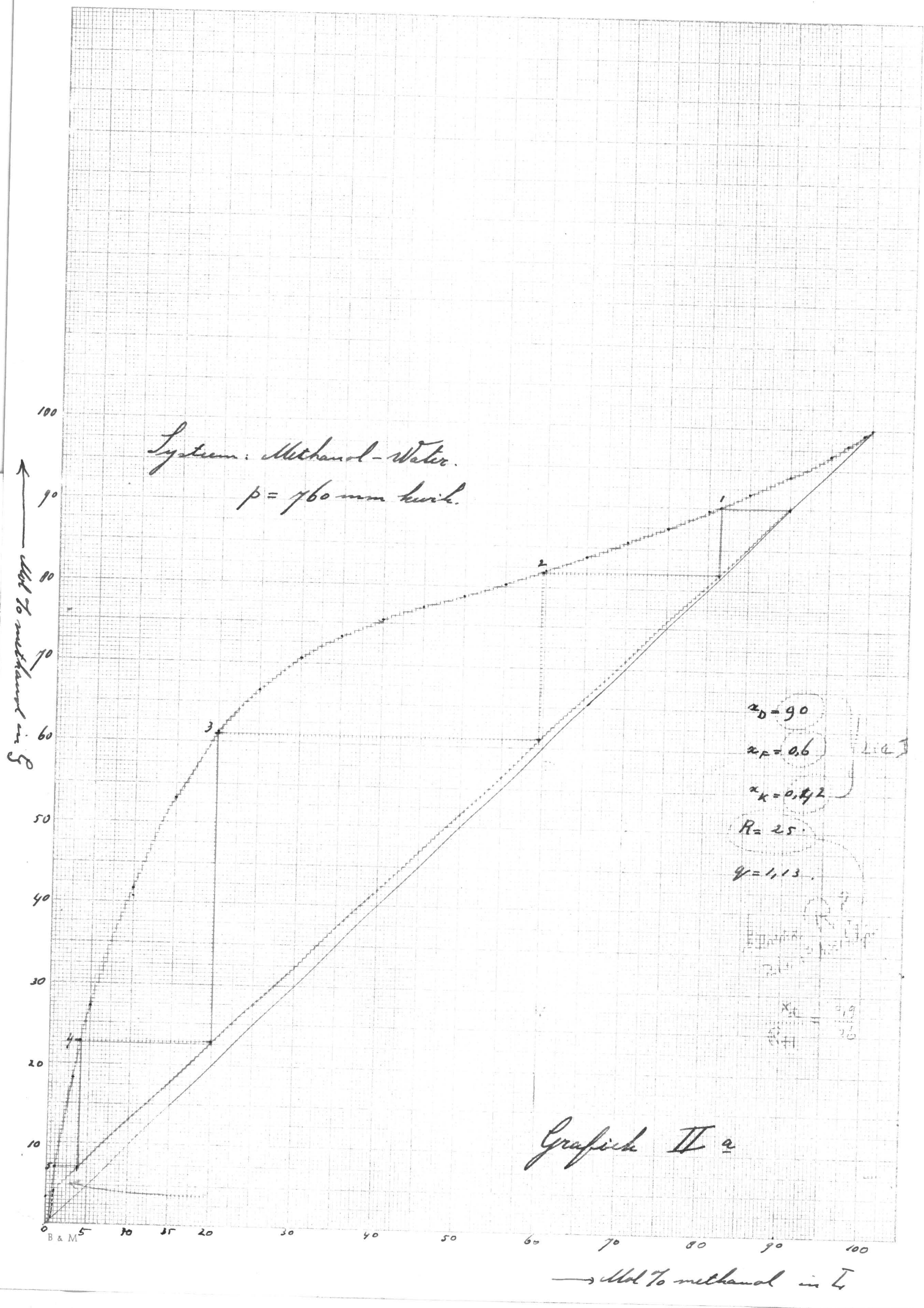
We verwijderen hier 0,05% vluchtige producten =  $0,05 \times 22,20 = 1,11 \text{ kg/hr}$ .

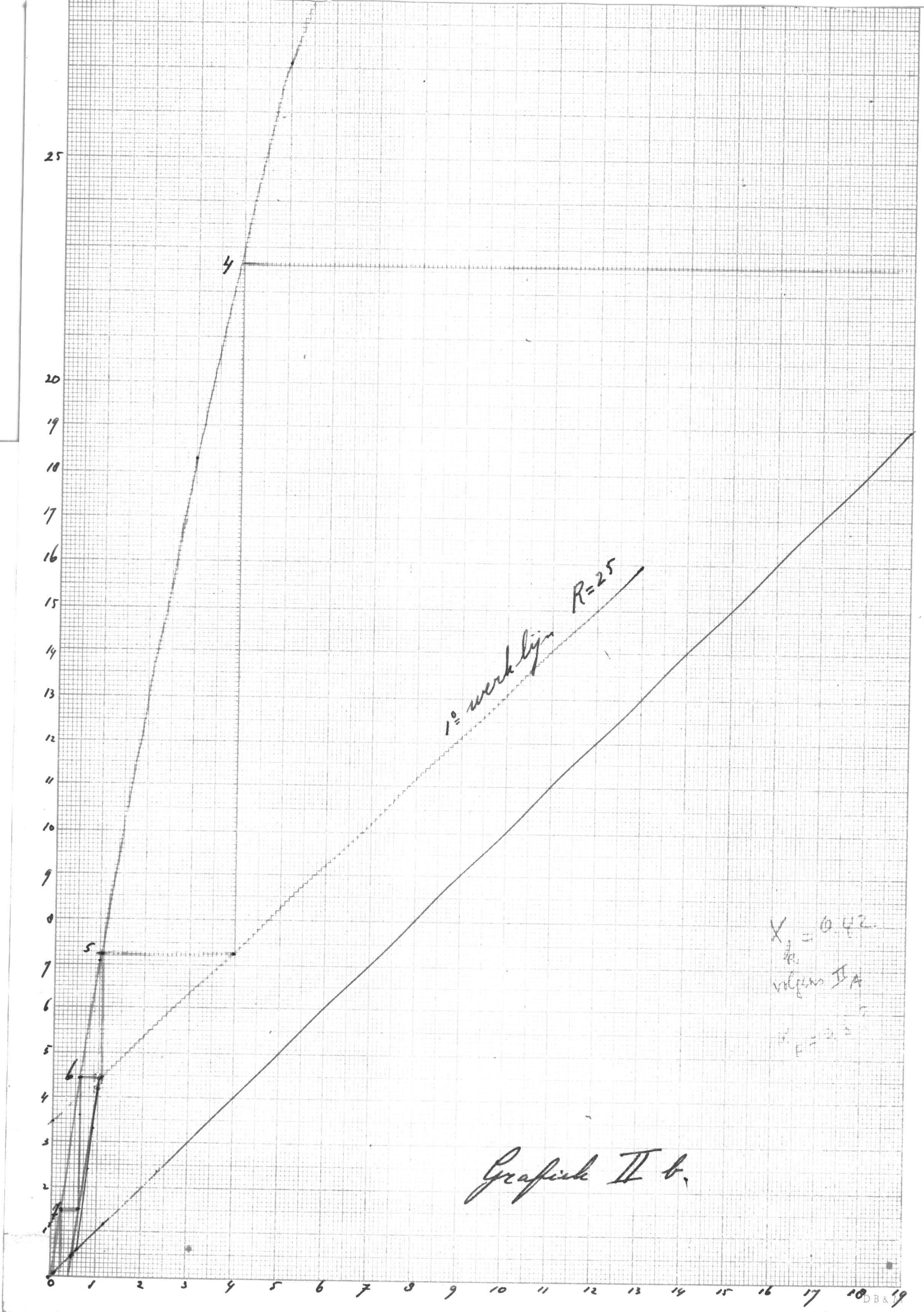
Dit is eigenlijk een destillatie met vele componenten (80% methanol, 15% aceton, 2% acetaldehyde, 2% furan en 1% methylfuranen).

Ook hebben we de furfural-aanwezigheid verwaarloosd, wat we dus geheel in het bodemproduct terugvinden.

Verder namen we een bepaalde hoeveelheid vluchtige producten aan, welke geoorloofd zijn in de stripper (0,75 gew.%).

Grafisch II a





Grafiek II b.



	V <sub>3</sub>	S <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	T <sub>2</sub>	R <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>
Methanol kg/hr	6,4		5,3	28,86	27,75	1,11
Furfural "	131,84		131,84			
Water "	600,59	107	707,5	1,82	1,75	0,07
Totaal "	738,8	107	844,7	30,68	29,50	1,18
Methanol kmol/hr	0,200		0,165	0,91	0,87	0,035
Furfural "	1,372		1,372			
Water "	33,34	5,94	39,3	0,101	0,097	0,004
Totaal "	34,9	5,94	40,8	1,01	0,97	0,04
Gew.% methanol	1,07		0,75	94,1	94,1	94,1
Mol % "	0,60		0,42	90	90	90
Ge.% furfural	18		15,6			
Mol% "	3,9		3,5			
Temperatuur °C	28	150	99,9	66	66	66
Enthalpie kcal/kg	27,90	655	97,1	319,94	39,046	39,046
Warmtestroom kcal/hr	20569	70085	82016	9797	1159	46,07

Bij de berekeningen van de enthalpieën is de mengwarmte van methanol verwaarloosd, alsmede bij V<sub>3</sub> en F<sub>2</sub> de aanwezigheid van methanol.

We construeerden het x-y diagram voor methanol-water (uit de gegevens van Kirchbaum), waaruit blijkt, dat we bij een reflux van 25 de voeding moeten koelen tot ongeveer 28°C om een redelijk aantal schotels te vinden ( $q = \frac{638,2 - 27,9}{538,7} = 1,13$ )

Het aantal schotels bedraagt dan 6,5 (Diagrammen II<sup>a</sup> en II<sup>b</sup>).  
Om nauwkeuriger het aantal schotels te vinden, hadden we een enthalpie-samenstelling-diagram moeten berekenen, doch gezien de vele componenten vinden we ook dan geen juiste waarde.

We namen in analogie met <sup>12)</sup> een H.E.T.P. van 24 inch aan. De hoogte van de kolom wordt dan 4 meter.

De diameter berekenen we uit de grafieken en formules van <sup>48)</sup> en vinden dan dat de diameter van de bodem bij deze open stoom - destillatie groter moet zijn dan die aan de top, n.l. 185 mm. De voeding voeren we in op  $\frac{1,5}{6,5} \times 4 \text{ m} = \underline{1 \text{ meter}}$  hoogte

8. Condensor van de methanolkolom.

De warmte-stromen van damp  $T_2$  en vloeistof  $R_1 + D_2$  bij  $66^\circ\text{C}$  zijn: 9797 en 1205 kcal/hr.

De over te dragen warmte is dus:  $(9797 - 1205) \text{ kcal/hr} = 8592 \text{ kcal/hr}$

9. Furfural vacuumkanal:

	$V_2$	$T_3$	$K_2$
Furfural kg/hr	202,7	6,7	196,0
Water "	12,5	12,4	0,1
Totaal "	215,2	19,1	196,1
Furfural kmol/hr	2,110	0,07	2,04
Water "	0,69	0,69	0,006
Totaal "	2,80	0,76	2,05
Gew.% furfural	94,2	35	99,5
Pol % "	75,3	9,2	97,4
Temperatuur $^\circ\text{C}$	30	49,8	79,6
Enthalpie kcal/kg	18,51	447,8	32,64
Enthalpie kcal/kmol	1422		
Warmtestroom kcal/hr	3980	8553	6398

We moeten dus aan warmte toevoeren:

$$8553 + 6398 - 3980 \text{ kcal/hr} = 10.971 \text{ kcal/hr.}$$

Dit doen we met behulp van gesloten stoomverhitting.

Ter bepaling van de afmetingen van deze kolom berekenden we het x- ij diagram voor furfural-water bij 95 mm Hg.

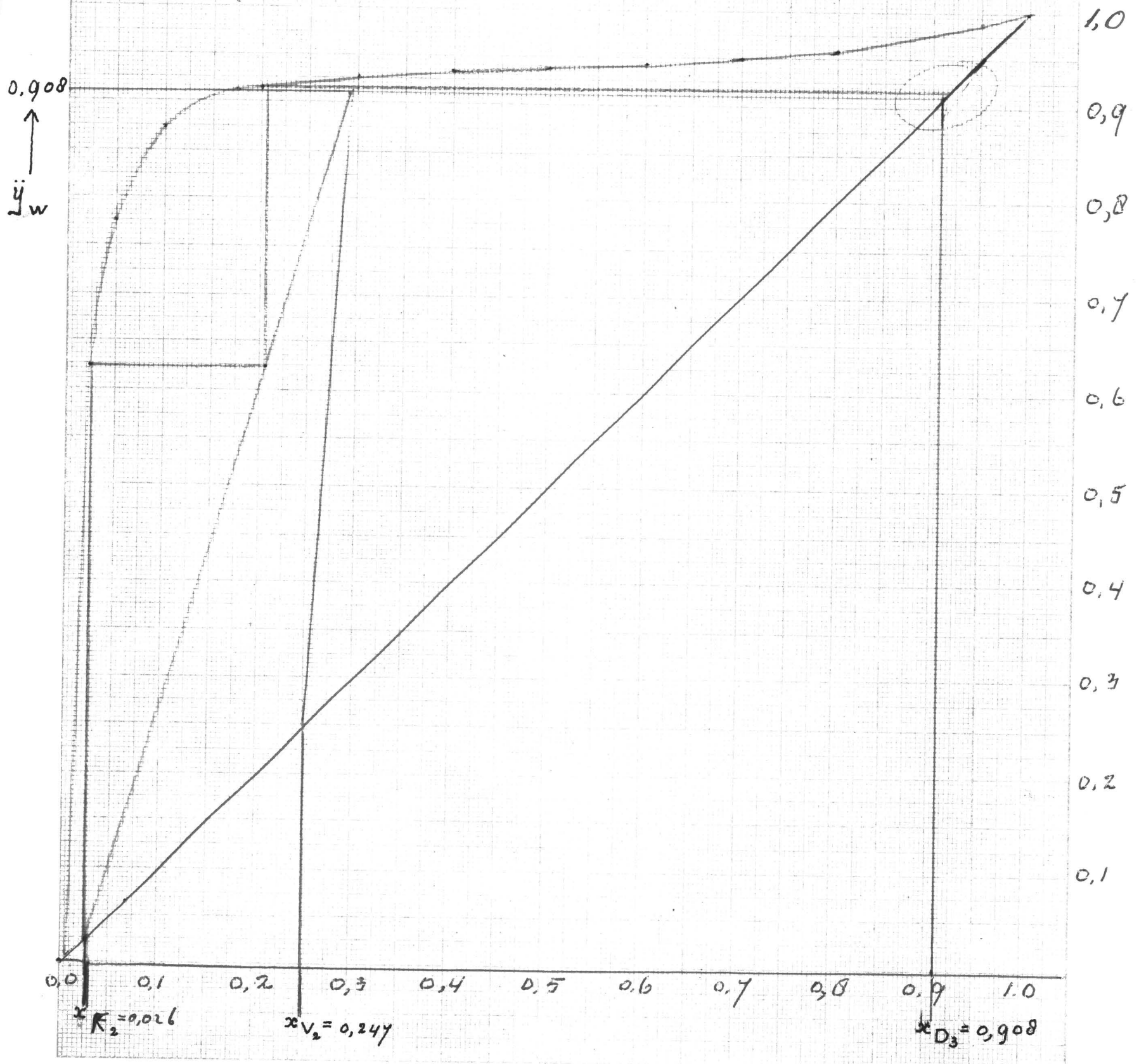
We gebruikten hierbij de gegevens van <sup>49)</sup>:

$$P = j_1 x_1 P_1 + j_2 x_2 P_2 \text{ en } ij = \frac{j x P}{P} \pm)$$

We stellen  $P = 95 \text{ mm Hg}$  door de hele kolom.

$\pm)$  j = activiteits-coëfficiënt.

x-y diagram III  
Stoff: furfural-wasser.  
Druck: 95 mm. Hg.



Graph III

Om  $P = 95$  te vinden bij een bepaalde samenstelling, moeten we de gegevens bij een geschatte temperatuur invullen, tot we de juiste temperatuur gevonden hebben.

$x_f$	$p_1$	$x$	$x_f$	$x$	$j_f$	$+ p_2$	$x$	$x_w$	$x$	$j_w$	$= P$	$K_{pt} \text{ } ^\circ\text{C}$	$i_{j_w}$
0,092	7,0	x	0,092	x	5,8	+91,59	x	0,908	x	1,1	=95,1	49,8	96,2
0,2	7	x	0,2	x	2,9	+94,85	x	0,8	x	1,2	=95,1	50,5	95,8
0,3	7,5	x	0,3	x	2,1	+97,2	x	0,7	x	1,33	=95,2	51,0	95,0
0,4	8	x	0,4	x	1,7	+100,6	x	0,6	x	1,48	=94,8	51,7	94,2
0,5	8	x	0,5	x	1,52	+100,6	x	0,5	x	1,77	=95,1	51,7	93,6
0,6	8	x	0,6	x	1,37	+100,6	x	0,4	x	2,2	=95,1	51,7	93,1
0,7	7,5	x	0,7	x	1,27	+96,75	x	0,3	x	3,05	=95,2	50,9	93,0
0,8	8,5	x	0,8	x	1,19	+103,6	x	0,2	x	4,2	=95,1	52,3	91,5
0,9	11,5	x	0,9	x	1,10	+132,9	x	0,1	x	6,3	=95,1	57,5	88,0
0,95	22	x	0,95	x	1,04	+225,7	x	0,05	x	6,5	=95,1	69,2	77,2
0,974	36,3	x	0,974	x	1,02	+349,4	x	0,026	x	6,5	=95,0	79,6	62,3

De  $q$ -lijn vinden we uit  $\frac{W-w_f}{W-w} = q = \frac{12270 - 1420}{12270 - 2110} = 1,068$

$$\frac{q}{q-1} = \frac{1,068}{0,068} = 15,7$$

Er blijken bij de constructie van diagram III slechts 2 scho-tels nodig te zijn.

Gebruiken we de gegevens van <sup>12)</sup> voor een gepakte kolom dan wordt de hoogte van de kolom:

$$2 \times 24 \times 25,4 \text{ mm} = \underline{1,22 \text{ m}} \quad (\text{H.E.T.P.} = 24 \text{ inch})$$

De kolomdiameter weer berekend als in <sup>48)</sup> wordt: 134 mm.

### 10. Condensor van vacuumkanal:

Bij de condensatie van dit dampmengsel moeten we eraan denken, dat er twee vloeistoffen ontstaan:

I : 10% furfural en 90% water

II: 92% " en 8% "

In gewichtspercentage van de oorspronkelijke damp is laag I:

69,6% en laag II: 30,4%.

De mengwarmten zijn:

$$Q_I = 3,3 \text{ kcal/kg}$$

$$Q_{II} = 7,2 \text{ kcal/kg.}$$

De warmte, die bij condensatie door het mengen wordt ge-  
absorbeerd, is dus:

$$0,304 \times 7,2 + 0,696 \times 3,3 \text{ kcal/kg} = \underline{4,5 \text{ kcal/kg.}}$$

Hiermee rekening houdende is de enthalpie van de vloeistof  
 $D_3$  43,9 kcal/kg.

De warmtestromen zijn nu:

$$T_3 : 8553 \text{ kcal/hr}$$

$$D_3 : \underline{838 \text{ kcal/hr}}$$

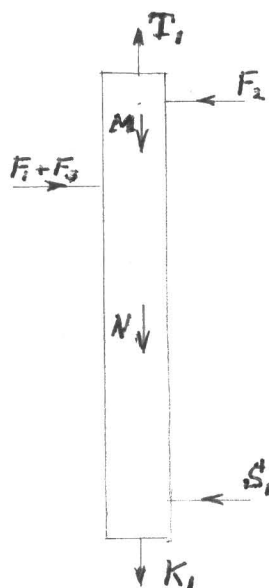
De over te  
dragen warmte: 7715 kcal/hr.

11. Nakoeler voor de geproduceerde furfural:

De warmte, die moet worden uitgewisseld, is:

$$196 \times 0,416 \times (79,6 - 30) = \underline{4050 \text{ kcal/hr}}$$

IX. BEREKENING VAN DE FURFURAL-STRIPPER.



Bij deze berekening hebben we geen rekening gehouden met de geringe hoeveelheid andere componenten (zie elders). Verder is de enthalpieval van 17 kcal/kg veroorzaakt door het voegen van  $F_3$  bij  $F_1$ , verwaarloosd, hetgeen, gezien de nauwkeurigheid van de berekeningen ten opzichte van de praktijk zeker geoorloofd zal zijn.

Om dezelfde reden hielden we vast aan de 9% furfural in de voeding ( $F_3$  komt overeen met 3,8% furfural).

$$M = F_2 - T_1 = 40,8 - 38,26 \text{ kmol/hr} = 2,54 \text{ kmol/hr}.$$

$$Mw_m = F_2 w_{F_2} - T_1 w_{T_1} = 40,8 \times 2010 - 38,26 \times 11630 \text{ kcal/hr} = -362.956 \text{ kcal/hr}$$

$$w_m = -142.896 \text{ kcal/hr}.$$

$$Mx_M = F_2 x_2 - T_1 x_{D_1} \rightarrow 2,54 x_M = 40,8 \times 3,5 - 38,26 \times 9$$

$$x_M = -79,3 \text{ Mol\%}.$$

$$N = F_3 + F_1 + M = 2,54 + 1,51 + 114,2 = 118,25 \text{ kmol/hr}.$$

$$Nw_n = -362.956 + 214.550 + 872 = -147.534 \rightarrow w_n = -1247,6 \text{ kcal/mol}$$

$$Nx_n = Kx_K = 0,042 \rightarrow X_n = 0,0355 \text{ mol \%}.$$

$$S_1 + N = K_1 \rightarrow S \times w_s - 147.534 = K \times w_k.$$

$$w_s = 11.790 \text{ kcal/kmol (stoom van } 150^\circ\text{C)}$$

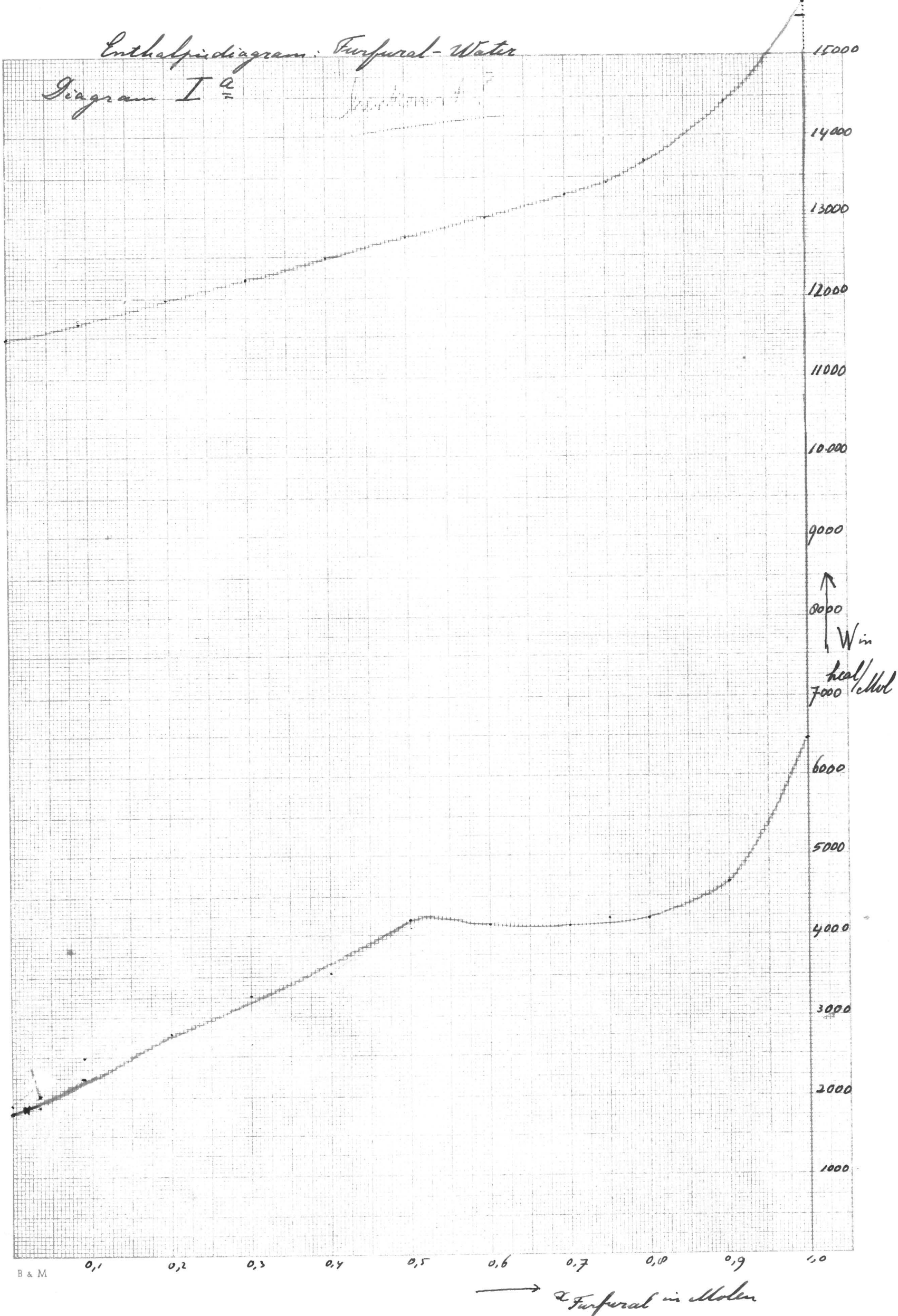
$$w_k = 1800 \text{ kcal/kmol}.$$

$$S \times 11790 - 147.534 = K \times 1800 \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} S = 36,075 \text{ kmol}$$

$$S + 118,25 = K \quad \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} K = 154,32 \text{ kmol}.$$

De constructie van het enthalpie-samenstelling-diagram is uitgevoerd in diagram I<sup>b</sup>.

Enthalpiediagram: Furfural-Wasser  
 Diagram I<sup>a</sup>



Graphik I<sup>a</sup>

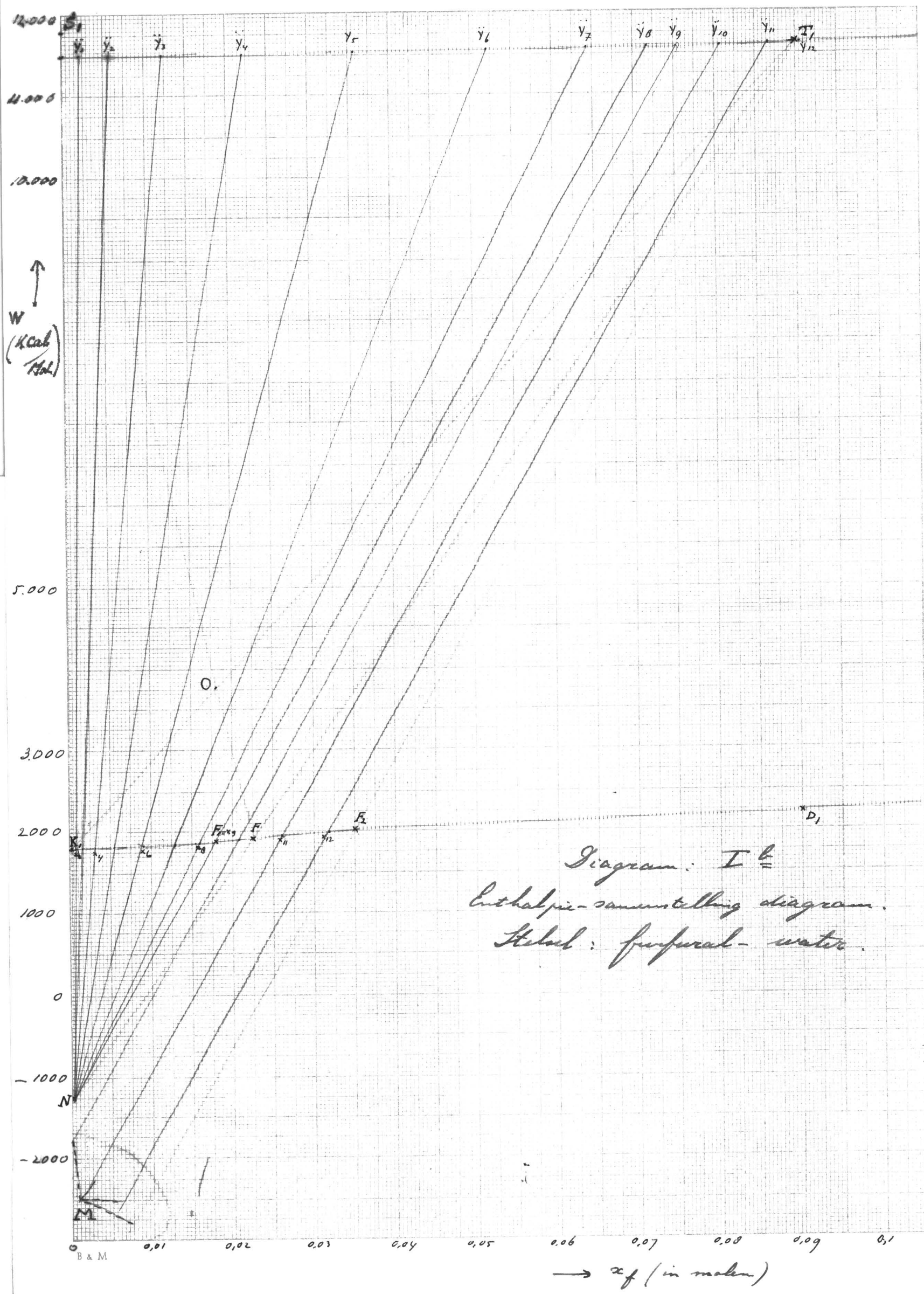


Diagram: I  $\bar{E}$   
 Enthalpie-sammeltelling diagram.  
 Stof: furfural-water.

Graphiek I  $\bar{E}$



Berekeningen bij de constructie (diagram I<sup>b</sup>).

S X : S F = 0,813

Constructiepunt N

	$x_k = 0,144$ gew.% k.o.m.	$ij_1 = 1,08$ gew.%	$= 0,204$ mol %
→ $x_2 = 0,075$ mol%	$= 0,40$ "	$ij_2 = 3,0$ "	$= 0,576$ "
→ $x_3 = 0,162$ "	$= 0,86$ "	$ij_3 = 6,2$ "	$= 1,225$ "
→ $x_4 = 0,315$ "	$= 1,66$ "	$ij_4 = 10,8$ "	$= 2,210$ "
→ $x_5 = 0,547$ "	$= 2,85$ "	$ij_5 = 16,5$ "	$= 3,58$ "
→ $x_6 = 0,910$ "	$= 4,67$ "	$ij_6 = 22,7$ "	$= 5,21$ "
→ $x_7 = 1,30$ "	$= 6,56$ "	$ij_7 = 26,9$ "	$= 6,43$ "
→ $x_8 = 1,60$ "	$= 7,99$ "	$ij_8 = 29,2$ "	$= 7,17$ "
→ $x_9 = 1,79$ "	$= 8,80$ "	$ij_9 = 30,3$ "	$= 7,53$ "

Constructiepunt M : helling  $ij_9 M = 100 : 178,5$

→  $x_{10} = 2,09$  mol% =  $10,25$  gew.% k.o.m.  $ij_{10} = 31,9$  gew.% =  $8,07$  mol%  
 helling  $ij_{10} M = 100 : 177.$

→  $x_{11} = 2,61$  mol% =  $12,51$  gew.% k.o.m.  $ij_{11} = 33,6$  gew.% =  $8,66$  mol%  
 helling  $ij_{11} M = 100 : 176.$

→  $x_{12} = 3,19$  mol% =  $14,95$  gew.% k.o.m.  $ij_{12} = 34,7$  gew.% =  $9,05$  mol%

We hebben dus 11,8 theoretische schotels nodig.

Stel de efficiency op 0,78, dan wordt het aantal

$$\frac{1}{0,78} \times 11,8 = \underline{\underline{15 \text{ schotels.}}}$$

Berekening van de kolomafmetingen:

We nemen de schotelafstand 0,5 meter.

De hoogte van de kolom wordt dan  $0,5 \times 15 = \underline{7,5}$  meter.

De diameter vinden we uit: <sup>48)</sup>

Top:  $G = 575 V c_v (c_1 - c_v)$

$$c_v = \frac{M}{359} \times \frac{273}{T} = \frac{45}{359} \times \frac{492}{672} = 0,0917 \text{ lb/cuft}$$

$$c_1 = 0,35 \times 1,0754 + 0,65 \times 0,958 = 999 \text{ kg/m}^3 = 62,50 \text{ lb/cuft.}$$

*Handwritten note:*   
 ↑   
 7  
 Aantal

$$\begin{aligned} \rightarrow G &= 1377 \text{ lb/hr sq ft} \\ G &= 960 \text{ kg/hr} = 2120 \text{ lb/hr} \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} \rightarrow G &= 1377 \text{ lb/hr sq ft} \\ G &= 960 \text{ kg/hr} = 2120 \text{ lb/hr} \end{aligned}} \right\} \text{Opp.} = 1,54 \text{ sq ft} = 14,3 \text{ dm}^2$$

De diameter is dan : 428 mm

Bodem:  $G = 575 \frac{V c_v (c_1 - c_v)}{}$

$$c_v = \frac{M}{359} \times \frac{273}{T} = 0,0373 \text{ lb/cu ft.}$$

$$c_1 = 0,958 \text{ kg/dm}^3 = 59,8 \text{ lb/cu ft.}$$

$$\begin{aligned} \rightarrow G &= 862,5 \text{ lb/hr sq ft} \\ G &= 1435 \text{ lb/hr} \end{aligned} \left. \vphantom{\begin{aligned} \rightarrow G &= 862,5 \text{ lb/hr sq ft} \\ G &= 1435 \text{ lb/hr} \end{aligned}} \right\} \text{Opp.} = 1,66 \text{ sq ft} = 15,5 \text{ dm}^2$$

De diameter is dus 450 mm.

We moeten de grootste waarde nemen en construeren dus een kolom met een

hoogte = 7,5 meter

diameter = 450 millimeter.

De voeding  $F_2$  wordt op de bovenste schotel ingevoerd.

De voeding  $F_1 + F_3$  wordt op de  $\frac{9}{11,8} \times 15 = 11^e$  schotel ingevoerd.

#### X. TOELICHTING OP DE BEREKENINGEN.

a) De enthalpieën: (t.o.v.  $0^\circ\text{C}$ ).

Deze werden als volgt berekend:

$$\underline{\text{Vloeistof}}: w_T^x = x (C_p)_A \cdot T + (1 - x) (c_p)_B \cdot T + Q \frac{x}{T}$$

$c_p$  = soortelijke warmte bij constante druk.

$Q \frac{x}{T}$  = mengwarmte.

Damp: Hier krijgen we de enthalpie door bij die van de vloeistof op het kookpunt de verdampingswarmte op te tellen en de mengwarmte af te trekken.

Wordt de damp nog oververhit, dan moet natuurlijk ook deze warmte erbij worden opgeteld.

$$\text{Dus } W \frac{Y}{T} = w_{T_{Kpt}}^X + r + y \times (c_p)_{\text{damp } A} \times (T - T_{Kpt}) + (1-ij) \times x(c_p)_{\text{damp } B} (T - T_{Kpt})$$

(r = verdampingswarmte van het mengsel).

b) De verdampingswarmte:

Deze werd gevonden met behulp van de formule:

$$\frac{L}{L_1} = \left( \frac{1 - T_R}{1 - T_{R_1}} \right)^{0,38}$$

L = verdampingswarmte bij het kookpunt bij 1 ata

L<sub>1</sub> = " " bij T<sub>1</sub> en P<sub>1</sub>

T<sub>R</sub> =  $\frac{\text{kooktemperatuur bij 1 ata in } ^\circ\text{K}}{\text{kritische temperatuur in } ^\circ\text{K}}$

T<sub>R1</sub> =  $\frac{\text{kooktemperatuur bij P}_1 \text{ in } ^\circ\text{K}}{\text{kritische temperatuur in } ^\circ\text{K}}$

Voor L namen we 96 kcal/kg

(Lit.1) → 95,96 kcal/kg

Lit.47) → 107,5 " )

→ L 97,9°C = 105 kcal/kg

L 50°C = 111 kcal/kg

L 175 = 94 kcal/kg.

c) De mengwarmte voor furfural-water:

Hiervoor gebruikten we de reeds eerdergenoemde publikatie van Pearce en Gerster.<sup>49)</sup>

Door voor verschillende waarden van de concentratie x grafisch

$\frac{d \lg j}{d(1/T)}$  te bepalen vinden we de mengwarmte bij verschillende

temperaturen  $\frac{d \lg j}{d(1/T)} = \frac{L}{2,303 R}$

R = gasconstante 1,987 Btu/lbmole<sup>o</sup>R

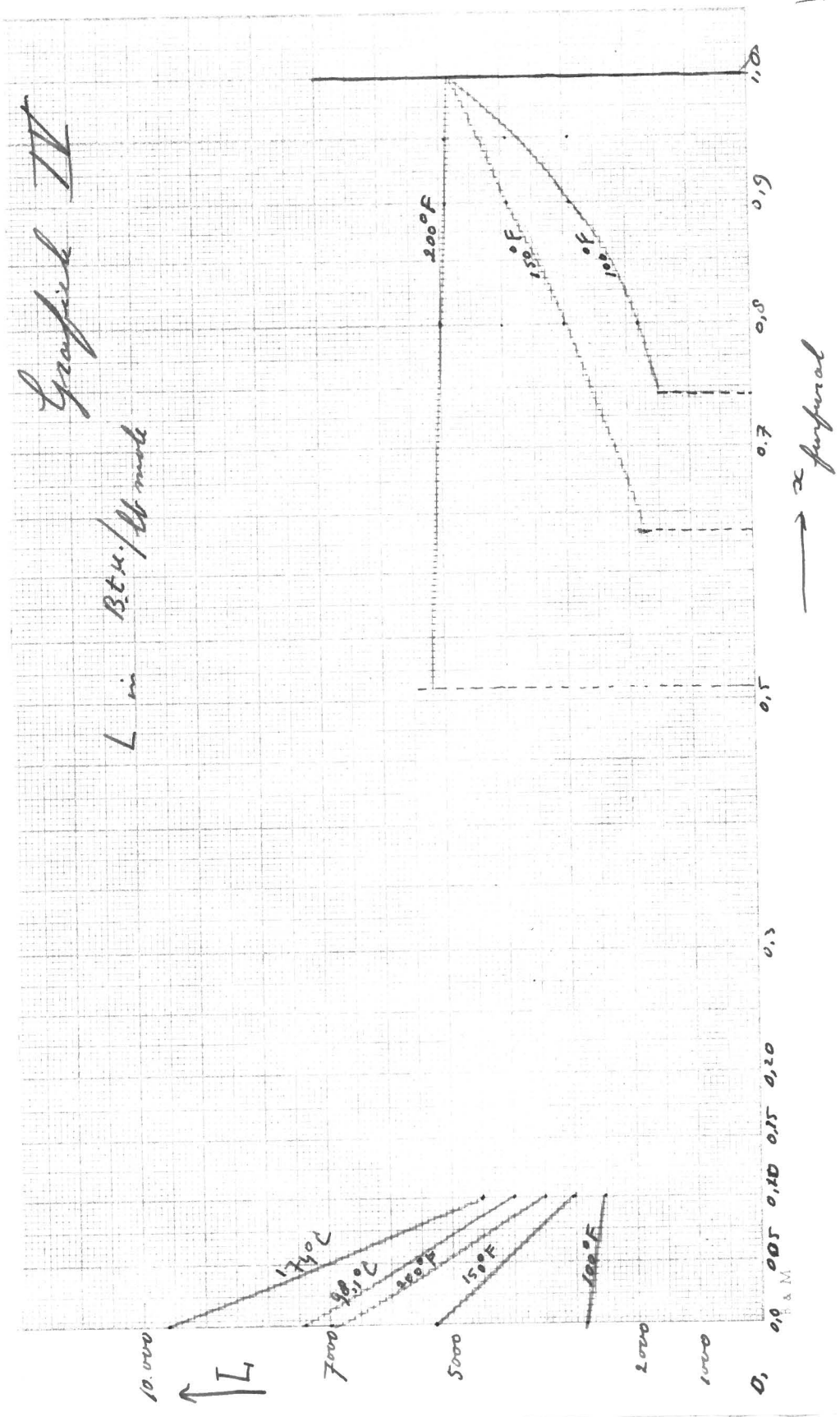
j = activiteits-coëfficiënt

L = differentiële mengwarmte.

# Grafiek IV

Grafiek III

L in B.t.u./lb mole



Zetten we nu deze mengwarmte uit tegen de concentratie  $x$ , dan krijgen we de bijgaande grafiek IV.

Om de mengwarmte te berekenen gaan we als volgt te werk:

$$\begin{aligned} x = 0,018 \quad t = 174^{\circ}\text{C} &\longrightarrow 9100 \times 0,0058 = 52,8 \text{ kcal/kg} \\ x = 0,018 \quad t = 90^{\circ}\text{C} &\longrightarrow 7100 \times 0,0058 = 41,2 \quad " \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} (1 \text{ Btu/lbmole furfural} &= \frac{252}{1000 \times 96 \times 0,453} = 0,0058 \text{ kcal/kg} \\ 1 \text{ Btu/lbmole water} &= \frac{252}{1000 \times 18 \times 0,453} = 0,0309 \quad " ) \end{aligned}$$

d) De soortelijke warmte van mais:

Voor droge cellulose vinden we  $0,37 \text{ kcal/kg}$ .

Stellen we 10% water aanwezig, dan wordt de soortelijke warmte:  $0,9 \times 0,37 + 0,1 \times 1 = 0,43 \text{ kcal/kg}$ .

Alle overige waarden van physische constanten werden in de genoemde literatuur aangetroffen.

LITERATUUR.

1. Dunlop A.P. en Peters F.N. "The Furans" New York (1953)
2. Uhlmann, Encyklopädie der technischen Chemie 7 München Berlin (1956)
3. Kirk R.E. en Othmer D.F., Encyclopedia of chemical technology Vol 6  
New York (1957)
4. Wolf S, Faserforschung und Textiltechnik 4 (1953), 199-212.
5. v.d. Scheer A.F., Oriënterende beschouwing over de mogelijkheid voor  
de fabricage van furfural in Nederland (CIWI 1952).
6. Raisin V. Frans Patent 446871 (1911)
7. Bergström H.O.V. Zweeds Patent 40.842 (1916)
8. Färber E. en Koch H., D.R. Patent 663997 (1935)
9. Koch F, Koch H. en Urban H, D.R. Patent 647913 (1931)
10. Warth C., D.R. Patent 737710 (1940)
11. D.R. Patent 748983 (1940) (Ontbreekt op Octrooiraad)
12. Brown I., Symons E.F. en Wilson B.W., J. Council Sci. Ind. Res. 20 (1947),  
225.
13. La Forge F.B. en Hudson C.S., Ind. Eng. Chem. 10 (1918), 925
14. La Forge F.B., Ind. Eng. Chem. 13 (1921), 1024
15. La Forge F.B., Ind. Chem. Chem. 16 (1924), 130
16. La Forge F.B., Tooke C.W., Mains G.B. en Clarke W.F. Br. Patent  
207.116 (1923)
17. Dunlop R.V. en Fischlowitz F.P., Chem. & Met. Eng. 22 (1920), 774
18. La Forge F.B., Ind. Eng. Chem. 15 (1923), 499
19. La Forge F.B. en Mains G.B., Ind. Eng. Chem. 15 (1923), 823, 1057
20. Mains G.B., Chem. & Met. Eng. 26 (1922), 779, 841
21. Mains G.B., Chem. & Met. Eng. 31 (1924), 307
22. Killefer D.H., Ind. Eng. Chem. 18 (1926), 1217
23. Brownlee H.J., Ind. Eng. Chem. 19 (1927), 422
24. Peters F.N., Ind. Eng. Chem. 28 (1936), 755
25. Brownlee H.J. en Miner C.S., Ind. Eng. Chem. 40 (1948), 201
26. Miner C.S. en Brownlee H.J. U.S. Patent 1.735.084 (1930)
27. Miner C.S. en Brownlee H.J. Br. " 203.691 (1923)
28. Brownlee H.J. U.S. Patent 1.919.877 (1932)
29. " " 1.918.878 (1933)
30. " " 2.140.572 (1938)
31. Wilson B.W., J. Council Sci. Ind. Res. 20 (1947), 258
32. Sorgato I., Ind. agr. aliment (1950), 369-374
33. Dunlop A.P. U.S. Patent 2.536.732 (1950)
34. Dunning J.W., Frye C.F. en Lathrop E.C. U.S. Patent 2.559.607 (1951)

(vervolg literatuur)

35. Ogait A., Papier 6 (1952), 7
  36. Hottenroth B. en Purr A., Chem. Ing. Techn. 25 (1953), 81
  37. Faith W.L., Keyes D.B. en Clark R.L., Industrial Chemicals  
(J.Wiley and Sons inc.) New York (1950)
  38. Dunlop A.P. Ind. Eng. Chem. 40 (1948), 204
  39. William en Dunlop A.P. Ind. Eng. Chem. 40 (1948), 239
  40. Natta G. U.S. Patent 2.689.250 (1954)
  41. Natta G. Beati E., Pegoraro M. en Guglielmi G. Chimica e industria  
(Milan) 38 (1956), 6 - 10
  42. A.Honig's Kunstzars Industrie N.V. Belg. Octrooi 534.133 (1954)
  43. Mirliss D.I., S.R. Patent 27049
  44. Mirliss D.I. en Sergel L.M., S.R. Patent 31435
  45. Mellor J.W., A comprehensive treatise on inorganic and theoretical  
chemistry, 10 (1930), 406
  46. Watson K. Ind. Eng. Chem. 23 (1931), 362
  47. Hodgman, Handbook of chemistry and physics (39<sup>th</sup> ed.) 1957-1958
  48. Brown G.G., Unit Operations (J.Wiley and sons inc.) New York (1950)
  49. Pearce E.J. en Gerster G.A. Ind. Eng. Chem. 42 (1950), 1418
-