

De bereiding van Hexamethyleen diamine,

verslag behorend bij
Fabrieksschei.

1265

Inhoud.

J. M. Persijn
Juli 1951.

1. Inleiding.
2. Korte bespreking v.d. eerste twee stappen v/h proces.
 - a. 1^e trap: bereiding v. furan.
 - b. hydrogeneren v. furan tot tetrahydrofuran.
3. Materialen balans voor 1^e en 2^e trap.
4. Berekening v. destillatie kolom (furfaal-H₂O scheiding)
5. Litteratuur.

1. Inleiding

Hexamethyleen diamine, één v.d. 2 componenten ^Fwaarschijnlijk van nylon wordt nog in hoofdzaak bereid uit benzeen (of phenol), het zelfde geldt voor de andere component: adipine zuur.

In 1947 verschenen echter de eerste publicaties van "Dupont & Nemours", waarin werd meegedeeld, dat begonnen was aan de bouw van een nieuwe fabriek voor de bereiding van hexamethyleen diamine op basis van furfaal. Het spelt werk voor dit procédé had 12 jaar geduurd, kosten hiervan ± \$ 1.000.000.

Enkele hier voorgegeven getallen illustreren hoe belangrijk men dit nieuwe procédé acht. De "Gucker Oats Co" leverde volgens overeenkomst de benodigde furfaal. Men schatte destijds dat meer dan 100.000 ton landbouwafval verwerkt zou moeten worden om de benodigde furfaal te kunnen leveren. In het tijdschrift "Rayon and Synthetic textiles" van Mei 1950 wordt zelfs gesproken over 200.000 ton landbouwafval. Deze hoeveelheden komen ongeveer overeen met 10.000 resp. 20.000 ton furfaal. Neemt men aan dat 75% hiervan wordt omgezet

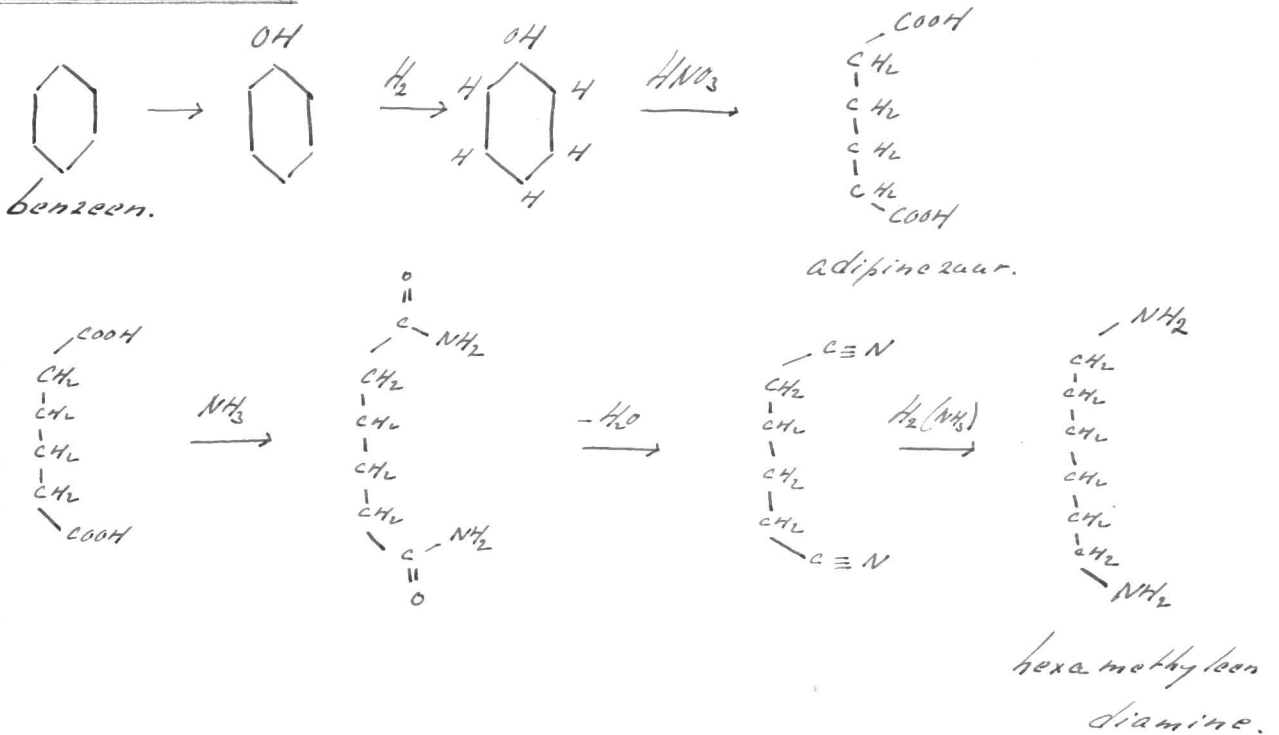
getal uit?

gebruikt voor de bereiding van hexamethyleen diamine en stellen we het totale rendement van de omzetting op 60%, dan komen we tot een jaarlijkse productie van \pm 5000 resp. 10.000 ton hexamethyleen diamine.

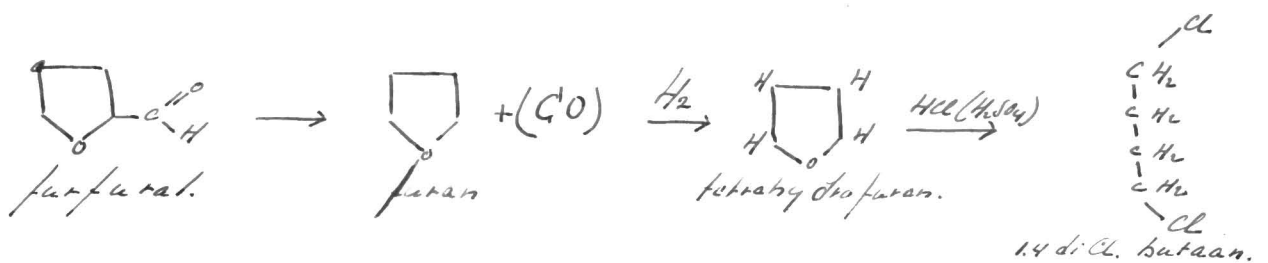
In 1948 bedroeg de productie van nylon in de V.S. 33000 ton. overeen komend met \pm 14000 ton hexamethyleen diamine. Leer globaal genomen zou dus \pm 35 resp. 70% $\frac{1}{2}$ het voor de fabricage van nylon benodigde hexamethyleen diamine uit furfural worden bereid.

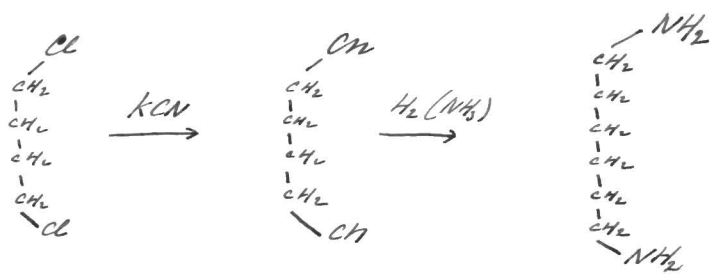
Alhoewel het mogelijk is om uit furfural eveneens adipine zuur te bereiden, maakt men althans voorlopig dit laatste nog uit benzoon. Volgens de oude methode werd ~~adipine zuur~~ hexamethyleen diamine bereid via het adipine zuur. De nieuwe methode "omzette" echter het adipine zuur.

Oude methode



Nieuwe methode





hexamethyleen diamine.

Het nieuwe proces strengt slechts een onbelangrijke prijsverlaging met zich mee, de voor delen van furfaal boven benzeen liggen op geheel ander terrein.

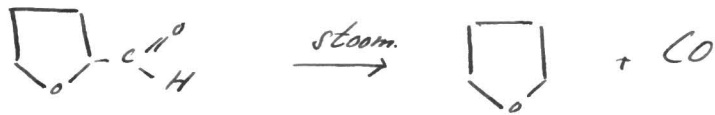
De benzeensituatie is precieus, steeds meer processen gebruiken benzeen als uitgangspunct. Het is dan ook niet te verwonderen dat men sinds de ontdekking v/d nylon gezocht heeft naar nieuwe methoden voor de bereiding van de grondstoffen. Furfaal heeft als voordeel boven benzeen dat het in onbegrijpde hoeveelheden te verkrijgen is. De grondstof waeruit furfaal wordt bereid, allerlei landbouwafval, groeit ieder jaar aan. Door geheel of gedeeltelijk over te schakelen op furfaal bereidt men dus dat de nylon situatie onafhankelijk resp. veel minder afhankelijk wordt van de benzeensituatie.

Een bijkomstig voordeel is, dat de toepassing van het nieuwe proces de verdere ontwikkeling van de ~~hyan~~ chemie in de hand werkt. Het ligt in de bedoeling om naast het hexamethyleen diamine verschillende nieuwe producten op basis van furfaal te bereiden.

De duidelijk moet te nemen, ten denz om in steeds sterkere mate furfaal als grondstof te gebruiken voor de bereiding van hexamethyleen diamine, zie hier de bovenge noemde voorstellen, was de aanleiding om voor het fabrieksschema uit te gaan van het nieuwe proces.

2. Korte bespreking v/d eerste twee stappen v/d proces.

1. 1^e trap. De bereiding van furan.



Het gehele schema is beruwend op een verbruik van 1000 kg furfural per uur (\pm 8500 ton per jaar)

Van het gehele proces is zeer weinig bekend, de eerste trap wordt in een patent beschreven, de belangrijkste punten hieruit zijn de volgende:

Furfural wordt gemengd met een overmaat stoom (mol. verh. Furf: stoom \pm 1:6) over een kat. geluid bestaande uit een gemengd chromiet van zink en Mangaan (of yzer). Het bij de afbraak van furfural vrijkomende CO reageert met de overmaat stoom onder vorming v. CO_2 en H_2 .

Daarna volgt de afscheiding van furan uit het mengsel van stoom, onverbruikt furfural, CO_2 en H_2 .

De katalysator wordt na enige tijd inactief, kan echter gereactiveerd worden. In de praktijk gebruikt men steeds twee reactoren naast elkaar, terwijl in de ene furfural wordt omgezet in furan, wordt in de andere de katalysator gereactiveerd.

Het reactiveren gebeurt als volgt:

- 1) Apparaat uitspoelen met N_2
- 2) lucht doorleiden
- 3) uitspoelen met N_2
- 4) H_2 doorleiden

tendement v/d omzetting 90-95%

Het patent geeft praktisch geen bijzonderheden over de apparatuur. By het aflossen v/d apparatuur moeilijkheden is vaak gebruik gemaakt van onderdelen van andere bekende processen.

Furfural wordt uit de tank door een voorwarmer gepompt, een deel v/d warmte v/d Furfural uitlaatgassen afkomstig v/d reactor wordt hier furfural tot ~~aan~~ gebruikt. De benodigde stoom (\pm Beta) temp $\pm 160^\circ$ te 160° wordt via een ejector aan het systeem (verhitten) toegevoegd, de furfural damp wordt uit de verdamper aangezogen en mengt zich met de stoom. Het damp mengsel passeert dan een warmte uitwisselaar, ont vangt hier warmte v/d uitlaatgassen v/d reactor en wordt kanstotta volledig op temperatuur gebracht in een electrische voorverhitter (die tevens als starter gebruikt wordt).

De reactor is uitgevoerd als de reactor in de methanol synthese, ook hier hebben we te doen met een exotherme reactie, de vorming van "warme" plekken in de katalysator blokken kan worden tegengegaan door tussen de blokken "koude" damp toe te voegen.

Het proces kan bij atmosf. druk uitgevoerd worden.

Afscheiding van waterig furfural.

Het is volgens globale berekening mogelijk een zeer groot gedeelte v/d overgebleven stoom gemengd met het niet omgezette furfural te condensereren door af te koelen in trappen tot $\pm 5^\circ$. Er is geschat dat ongeveer 50 kg furfural per uur hier onveranderd terugkomt, het blok dus nodig om dit waterfurfural mengsel (± 5 gew. % furfural) door destillatie te scheiden.

Afscheiding van furan.

De a-fraction van furan wordt bemoeijkt door de aanwezigheid van grote hoeveelheden inert gas (ongeveer 1 mol. -uran op 2 mol. inert). Er zijn meerdere methoden om een damp uit een inert gas - damp mengsel af te zonderen. Men kan verschillende adsorptie systemen toepassen, uit wassen met een organische oplosmiddel, diepkoolen, comprimeren en koelen.

De ~~bet~~trekkelijk grote hoeveelheid water achtergebleven in het gasmengsel maakt het repressen van systemen met diepkooling bezwaarlijk. De keuze viel ten slotte op comprimeren en koelen, ook in het patent werd deze methode genoemd.

Het gasmengsel wordt door een 3 traps compressor samengeperst tot 4, 16, 50 atm. Na iedere trap volgt koeling, voor de berekening is aangenomen dat uiteindelijk gekoeld wordt op 0°.

De dampspanning van furan bij 0°C werd als volgt benaderd:

Met behulp v.d. vergelijking van Clapayron kon de dampspanning bij 0° worden berekend. Het zelfde werd gedaan voor dieethyl ether, een verbinding waarvoor de dampspanningen bij verschillende temperaturen experimenteel bepaald zijn. Voor ether was dus de correctie te berekenen, die op de waarde volgens Clapayron berekend moest worden aangebracht om de experimentele waarde te vinden. Daar furan ongeveer dezelfde verdampingswarmte en Lewis ongeveer het zelfde kpt heeft, werd deze correctie gebruikt om een benaderde waarde voor de dampspanning van furan te vinden.

Door nu het stelsel furan - water te beschouwen als ~~naar~~ een systeem van twee volkomen niet mengbare vloeistoffen, kon globaal berekend worden hoeveel furan na iedere trap werd afgescheiden.

De compressie werd doorgevoerd tot ± 50 atm, vooral tijdens de 3e trap wordt praktisch

Stel
furan - furan

adsorptie
chemische

furan - water
niet mengbaar
niet mengbaar

7.
Zuiver inert gas gecomprimeerd, 50% hier van is CO_2 , bij te sterke compressie (± 60 atm.) wordt na afkoelen ook CO_2 vloeibaar. Volgens het schema wordt het restgas na expansie tot 1 atm, niet verder van furan bereijdt. De hoeveelheid gas, bedraagt die per uur wordt afgewerd, bedraagt 450 m^3 , door dit gas wordt tevens per uur $\pm 5 \text{ kg}$ furan meegenomen. Uithoewel in het schema in het midden is geteken, het er met het restgas gebeurt, zal het in de praktijk waarschijnlijk de moeite waard zijn om zowel furan als waterstof uit het restgas te verwijderen.

Door destillatie (na drogen) wordt ten slotte het furan gereinigd. De samenstelling v/b bodemproduct is niet bekend.

2^e trap.

b) De hydrogenering van furan tot tetrahydrofuran.

Hier van werd alleen meegedeeld dat zowel discontinu als continu gehydrogeneerd werd. Verder bestaan er enkele gegevens betreffende de hydrogenering v. furan. Uit de litt. blijkt dat we hier te maken hebben met ~~hydrog. reactie~~ een normale hydrog. reactie, volkomen te vergelijken met de hydrogenering van benzeen tot cyclohexaan. Van daar het de apparatuur zoals die wordt gebruikt bij de continue hydrogen. v. benzeen ook hier werd toegepast. De druk heersend in de reactor bedraagt ongeveer 80 atm; temp. $180-200^\circ$; kat. Raney nikkel.

Met behulp van een hoge druk pomp wordt furan via een voorwarmer in de reactor gepompt. Onder in de reactor komt "koude" waterstof binnen, de over met waterstof verlaat de reactor aan de boven zijde, meegenomen damp condenseert in de koeler

en komt weer in de voeding terecht.

De overblijvende waterstof wordt teruggepompt, door de compressor wordt continue verse waterstof gesuppleerd.

Het katalytische systeem verlaat de reactor aan de onderkant, passeert een koeler en wordt daarna ontspannen. Het bij deze expansie vrijkomende waterstofgas kan weer in het systeem teruggevoerd worden.

3. Balans 1^e trap, hoeveelheden in kg/uur.

In :

| | |
|---------------|-----------------|
| 1000 kg | furfural |
| 1120 kg | stoom. |
| <u>totaal</u> | <u>2120 kg.</u> |

Uit:

| | | |
|------------------|------------------|------------------|
| a) <u>terug.</u> | 936,3 kg | H ₂ O |
| | 50 kg | furfural |
| | <u>986,3 kg.</u> | |

b) furan afscheiding:

| | |
|------------------|------------------|
| 668 kg | furan |
| 4,5 kg | H ₂ O |
| <u>672,5 kg.</u> | |

c) fastgas.

| | |
|------------------|------------------|
| 20 kg | H ₂ |
| 436 kg | CO ₂ |
| 5 kg | furan |
| 0,2 kg | H ₂ O |
| <u>461,2 kg.</u> | |

totaal. 2120 kg.

2^e trap:

In :

| | |
|----------------|----------------|
| 668 kg | furan. |
| 40 kg | H ₂ |
| <u>708 kg.</u> | |

Uit

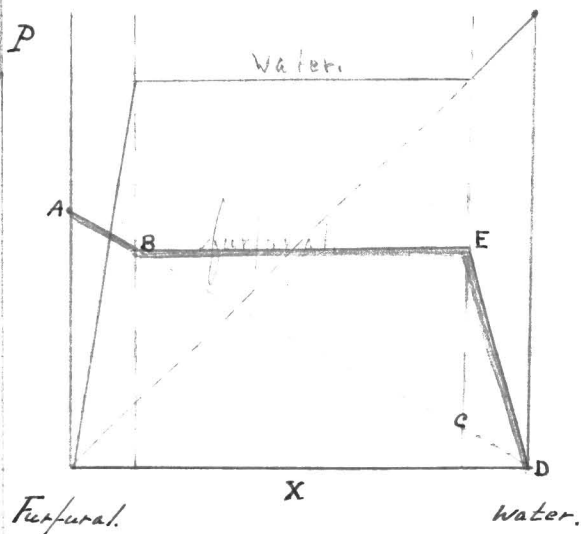
| | |
|---------------|--|
| 673 kg | tetrahydrofuran. |
| 35 kg | butanol (waarschijnlijk hot byproduct) |
| <u>708 kg</u> | |

9)

4. Berekening v. destillatie kolom voor de scheiding van furfural en water.

We hebben hier te maken met 2 componenten die als vloeistoffen slechts gedeeltelijk mengbaar zijn.

De figuur hieronder toont het verloop v/d dampspanningen van beide componenten in afhankelijkheid van de samenstelling

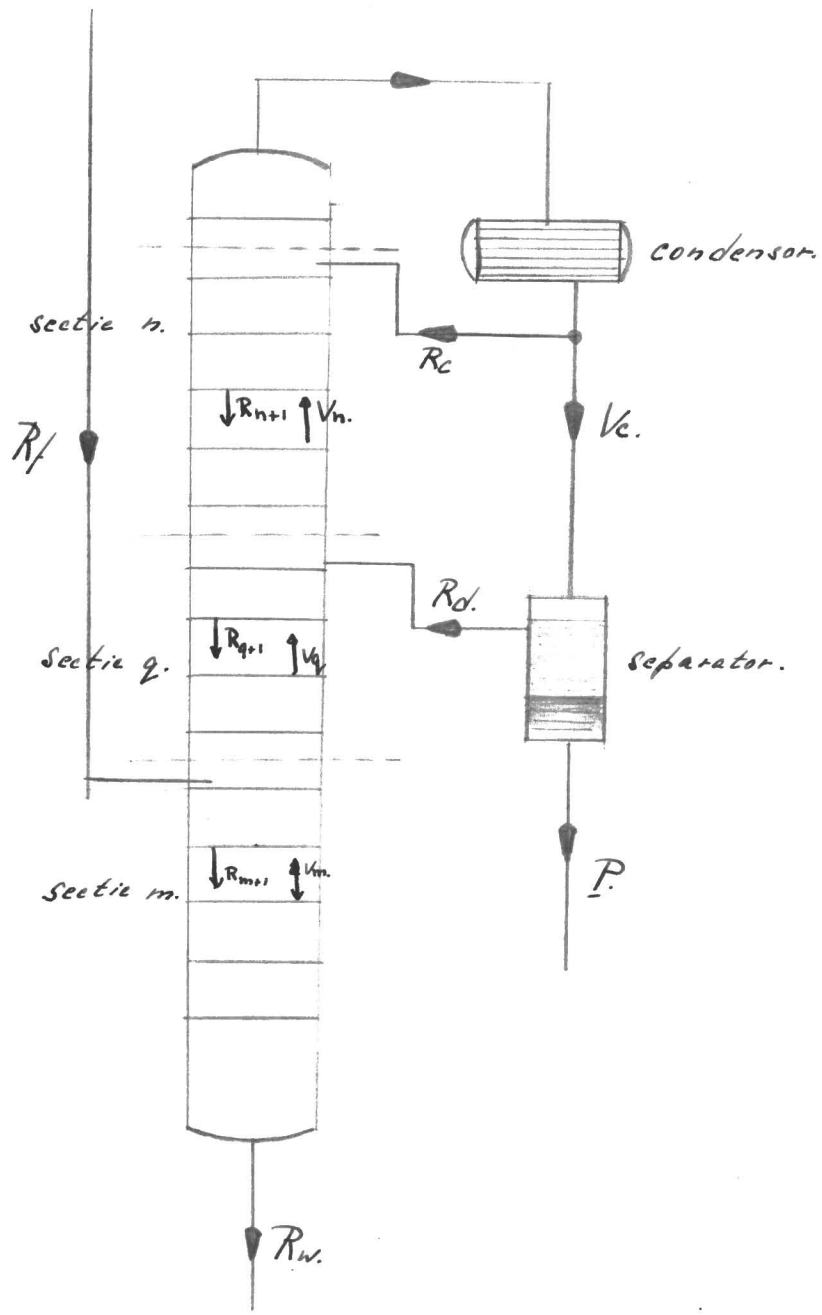


De grafiek is opgebouwd uit 3 gedeeltes:

1. oplossing van water in furfural, dampspanning van furfural over dit gedeelte wordt weergegeven door de lijn AB.
2. een 2 lagen systeem, hier is de dampspanning constant (gedeelte B-E)
3. oplossing van furfural in water, dampspanning van furfural over dit gedeelte wordt weergegeven door de lijn E-D.

Opvallend is de hoge dampspanning van furfural boven een oplossing van furfural in water.

Terwijl volgens de wet v. Raoult de dampspanning in dit gedeelte weergegeven zou worden door de lijn G-D, wordt deze in werkelijkheid weergegeven door de lijn E-D. Furfural heeft dus in dit geval een abnormaal hoge vluchtigheid, ondanks het vrij hoge kpt. Een wettige oplossing van furfural is door destillatie, gevolgd door decantatie zeer gemakkelijk in de componenten te scheiden.

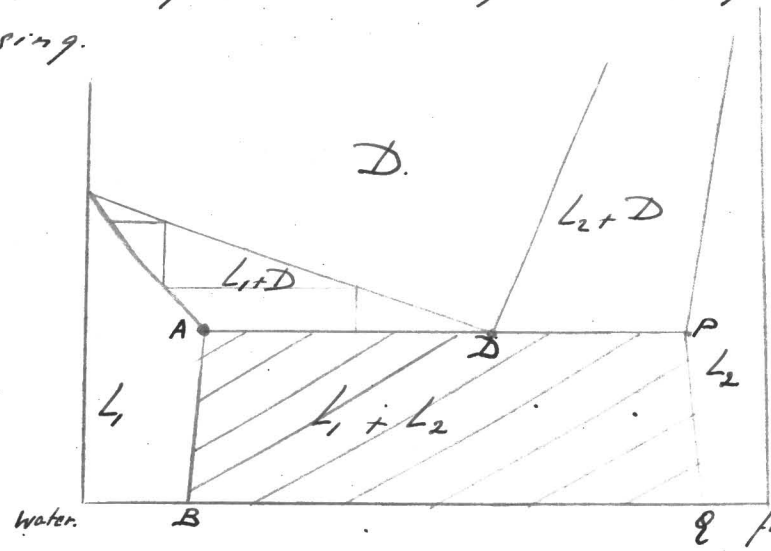


Uitvoering v/d. destillatie.

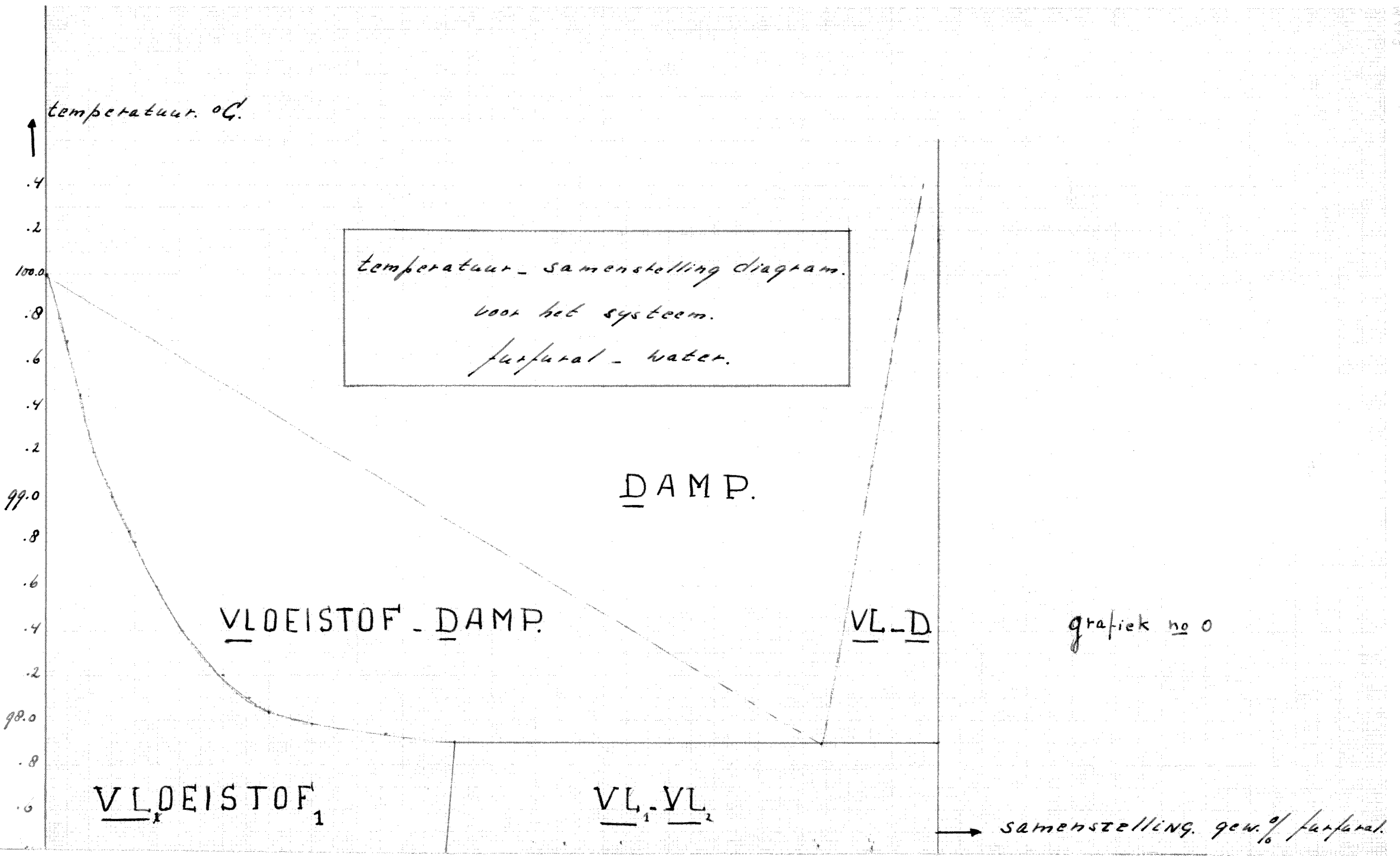
Het ligt in de bedoeling continu een waterige oplossing van furfural in de componenten te scheiden.

Hierbij wordt gebruik gemaakt van de volgende principes:

1^e De damp die in even wicht verkeert met de oplossing is steeds rijker aan furfural dan de oplossing.



2^e By rectificatie bereikt men de 3-fasenlijn ADP. De damp heeft hier een constante samenstelling D. Wordt deze damp gecondenseerd in de condensor,



11
dan ontstaat een tweelagen systeem. De samenstelling van de lichte laag ligt op de lijn AB, die v/d zware "furfural" laag op de lijn FG. De temp die bij condenseren en ev. koken wordt bereikt, bepaalt ten slotte de samenstelling v/d twee vloerstofflagen.

Een deel v/h vloerstoffmengsel wordt na veruit de condenser afvoerleiding teruggevoerd in de kolom. Deze hoeveelheid kan gevarieerd worden.

De rest v/h vloerstoffmengsel wordt in de separator gevoerd, hier vindt de scheiding in twee lagen plaats. De boven laag (verreduide oplossing van furfural in water) wordt teruggevoerd in de kolom, de onder laag wordt continu afgetapt. (± 95% zuiver furfural)

De berekening v/h theoretisch aantal benodigde platen.

G.H. Meier

De berekening wordt uitgewerkt volgens de methode van Lewis. (zie Chem. & Met. Eng. 31 309 1924) en valt uiteen in de volgende onderdelen: J. Ind. Eng. Chem 14, 492 (1924)

1. Berekening v/d theoretisch benodigde minimale terugloop. R.c. (zie tekening op bl. 10)
2. Het grafisch bepalen v/h theoretisch aantal benodigde platen voor 2 waarden v/d terugloop gelegen boven de volgens 1 bepaalde minimale terugloop.

Bepalingen.

- a) Het aantal molen damp, dat van iedere plaat opstijgt, is over de gehele kolom constant.
- b) Het aantal molen terugloop is over elke sectie constant en wordt in sectie 9 vermeerderd met de terugloop uit de separator, in sectie m met de voeding.
- c) Men neemt aan dat het vloerstoffdamp

Kennelien
v/die molen v/d kolom

30
28
26
24
22
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0

Differentieel
met behulp van
de vergelijkingen

evenwicht zich op de platen volledig instelt.

d) Geen rekening wordt gehouden met het feit, dat de terugloop R_c niet op kooktemperatuur ingevoerd wordt, het zelfde geldt voor de terugloop R_d .

Nomenclatuur.

R_f = hoeveelheid voeding uitgedrukt in molen per tyds eenheid.

R_w = bodemproduct idem.

R_c = terugloop boven in de kolom. id.

R_d = " uit de separator "

P = product "

V_c = destillaat "

R_{g1} = theoretisch minimale terugloop vanaf plaat g_1 .

k_f = mol. fractie v/d. meer vluchtige component in de voeding

k_w = id. in het bodemproduct

y_c = id. in het destillaat.

k_d = id. in de terugloop uit de separator.

x_p = id. in het product

$\frac{dx}{dy}$ = toename in concentratie van plaat tot plaat, "rectificatiegraad".

K = theoretisch aantal benodigde platen
aantal in de praktijk benodigde platen.

Afleiding v/d basis vergelijkingen. (zie tek. bl. 10)

De voeding komt op kooktemperatuur in de kolom.

We hebben te doen met een stationneire toestand, dus:

$$R_f = R_w + P \quad (1a)$$

en. $P = V_c + R_d$.

hieruit volgt. $R_f = V_c - R_d + R_w$ (~~1a~~)

13)

$$P = V_c - R_d. \quad (1)$$

Omdat de hoeveelheid furfural die op een bepaalde plaats binnen komt per tijdseenheid, gelijk moet zijn aan de hoeveelheid, die weer verdwijnt geldt tevens:

$$x_p P = y_c V_c - x_d R_d.$$

$$\text{ook } x_p P = x_p V_c - x_p R_d.$$

~~$$x_p P = x_p V_c - x_p R_d.$$~~

$$0 = (x_p - y_c) V_c - (x_p - x_d) R_d.$$

$$\text{of } R_d = \frac{x_p - y_c}{x_p - x_d} V_c. \quad (2)$$

$$R_f = R_u + P.$$

$$x_f R_f = x_u R_u + x_p P$$

$$x_u R_f = x_u R_u + x_u P$$

$$(x_f - x_u) R_f = (x_p - x_u) P$$

$$\text{of } R_f = \frac{x_p - x_u}{x_f - x_u} P \quad (3)$$

Afleiding van de vergelijking voor de "actificatiegraad"

sectie n.

$$V_n = R_{n+1} + V_c.$$

$$y_n V_n = x_{n+1} R_{n+1} + y_c V_c.$$

$$\text{of: } y_n R_{n+1} + y_n V_c = x_{n+1} R_{n+1} + y_c V_c$$

$$x_{n+1} = y_n - \frac{V_c}{R_{n+1}} (y_c - y_n)$$

$$x_{n+1} - x_n = y_n - x_n - \frac{V_c}{R_{n+1}} (y_c - y_n)$$

Daar de toename in concentratie van plaat tot plaat meestal klein is, kunnen we de uitdrukking $x_{n+1} - x_n$ bij benadering vervangen door $\frac{dx}{dn}$, de helling v.d. kromme, verkregen door de vloerstof samenstelling af te zetten tegen het ~~plateau~~ aantal platen.

Dus:

$$\frac{dx}{dn} = (y_n - x_n) - \frac{V_c}{R_{n+1}} (y_c - y_n) \quad (4)$$

Op volkomen dezelfde wijze vindt men uitdrukkingen voor $\frac{dx}{dq}$ en $\frac{dx}{dm}$.

$$\text{nl. } \frac{dx}{dq} = (y_q - x_q) - \frac{P}{R_{q+1}} (x_p - y_q) \quad (5)$$

$$\frac{dx}{dm} = (y_m - x_m) - \frac{R_w}{R_{m+1}} (y_m - x_w) \quad (6)$$

De theoretisch benodigde minimale terugloop verkrijgt men bij een kolom met een oneindig groot aantal platen. $\frac{dx}{dn}$ resp. $\frac{dx}{dq}$ en $\frac{dx}{dm}$ naderen in dit geval tot nul.

De theoretisch min. terugloop is dus uit de vergelijkingen hierboven af te leiden door $\frac{dx}{dn}$ etc. tot nul te stellen.

Men vindt dan achtereenvolgens:

$$R'_{n+1} = V_c \frac{y_c - y_n}{y_n - x_n} \quad (7)$$

$$R'_{q+1} = P \frac{x_p - y_q}{y_q - x_q} \quad (8)$$

$$R'_{m+1} = R_w \frac{y_m - x_w}{y_m - x_m} \quad (9)$$

Gegevens voor de berekening. (zie grafiek no 0)

De hoeveelheid voeding bedraagt 986 kg per uur, samenstelling 5.07 gew. % furfural.

Hieruit $x_f = 0.0099$
 verder gegeven. $y_c = 0.0917$
 $x_p = 0.781$ (95% furfural)
 $x_d = 0.0178$
 $x_w = 0.00018$ (men neemt aan dat 2% v.d. in de voeding aan vezige hoeveelheid furfural in het bodem product terecht komt)

38×10^{-3}

↑ Samenstelling vd. oplossing
mol fractie furfural.

36.
34.
32.
30.
28.
26.
24.
22.
20.
18.
16.
14.
12.
10.
8.
6.
4.
2.

x-y. curve voor het systeem.
furfural - water.

grafiek no 1

→ samenst. $\frac{1}{4}$ des tillaat.

$$R_d = \frac{x_p - y_c}{x_p - x_d} V_c$$

Om de berekeningen te vereenvoudigen wordt de hoeveelheid distillaat aangenomen op 1 mol.

$$R_d = \frac{0.781 - 0.0917}{0.781 - 0.0178} \times 1 = 0.904 \text{ mol.}$$

Uit ② volgt: $P = 1 - 0.904 = 0.096 \text{ mol.}$

Uit ③ $R_f = 7.73 \text{ mol.}$

Uit ①a $R_w = 7.63 \text{ mol.}$

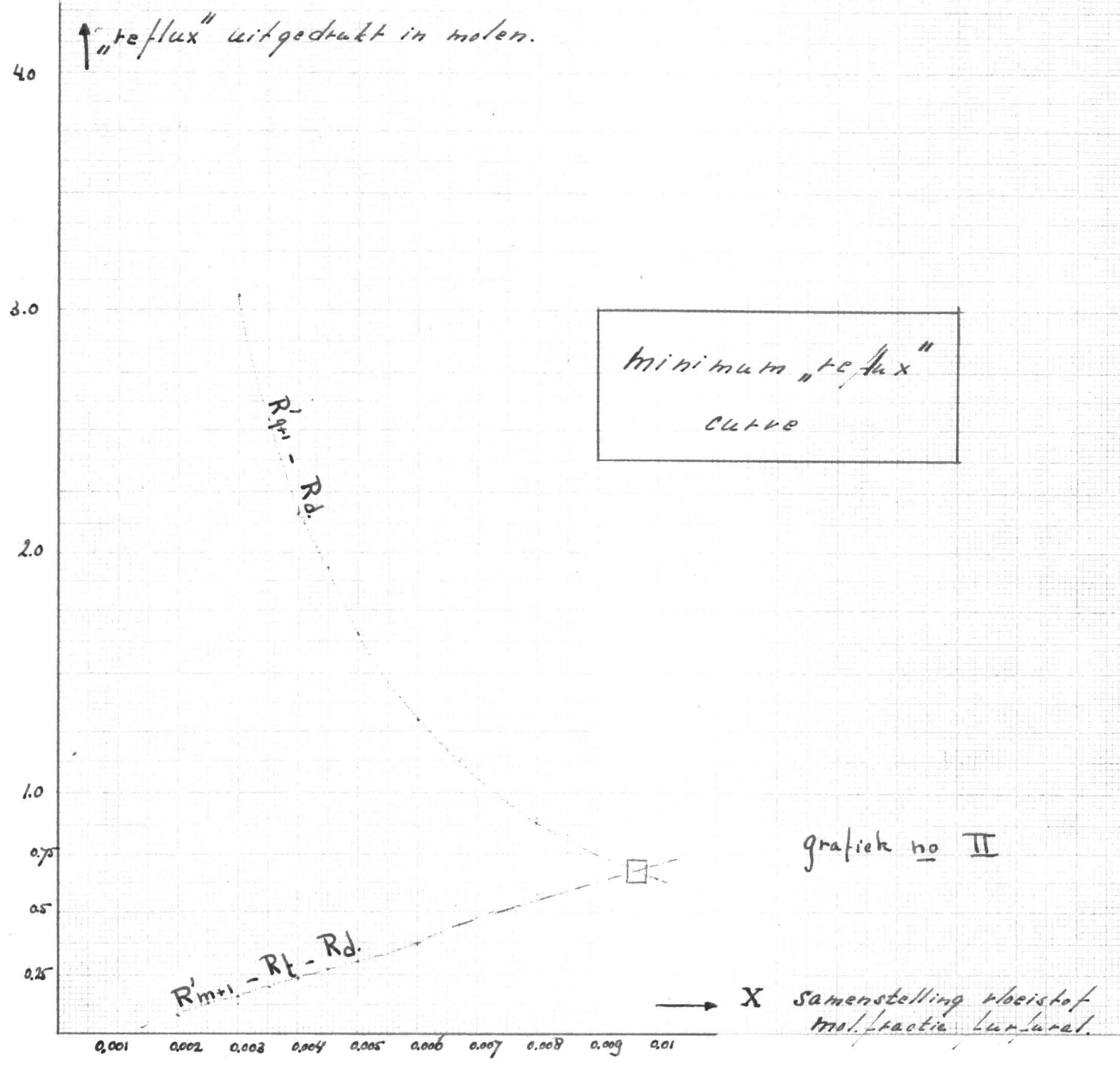
Berekening van de minimale terugloop.

De x.y. figuur voor het systeem furfural-water geeft bij verschillende waarden van x_n de bijbehorende y_n (zie grafiek no 1). Met behulp van de vergelijkingen ⑦ ⑧ en ⑨ vindt men voor verschillende x_n gelogen tussen $x_w = 0.00018$ en $y_c = 0.0917$ de minimale terugloop voor de verschillende secties.

| x_n | y_n | $R'_{n+1} - R_d$ | | $R'_{n+1} - R_d - R_f$ |
|--------|---------|------------------|------------|------------------------|
| 0.0005 | 0.00388 | | | - |
| 0.001 | 0.00765 | | R'_{n+1} | - |
| 0.0015 | 0.0113 | | | - |
| 0.0020 | 0.0148 | | | 0.08 |
| 0.0025 | 0.0181 | 3.18 | | 0.13 |
| 0.0030 | 0.0214 | 3.06 | | 0.16 |
| 0.0035 | 0.0246 | 2.54 | | 0.20 |
| 0.0040 | 0.0276 | 2.16 | 2.72 | 0.23 |
| 0.0045 | 0.0304 | 1.88 | 2.37 | 0.27 |
| 0.0050 | 0.0331 | 1.65 | 2.09 | 0.30 |
| 0.0060 | 0.0384 | 1.30 | 1.65 | 0.37 |
| 0.0080 | 0.0475 | 0.88 | 1.12 | |
| 0.010 | 0.0552 | 0.64 | 0.807 | |
| 0.012 | 0.0617 | 0.38 | 0.603 | |

| <u>x.</u> | <u>y.</u> | <u>$R'_{n+1} - R_d.$</u> | <u>R'_{n+1}</u> |
|-----------|-----------|-------------------------------------|------------------------------|
| 0.014 | 0.0672 | 0.38 | 0.461 |
| 0.016 | 0.0718 | 0.32 | 0.357 |
| 0.018 | 0.0757 | 0.27 | 0.277 |
| 0.020 | 0.0792 | 0.23 | 0.211 |
| 0.025 | 0.0857 | 0.19 | 0.1989 |
| 0.030 | 0.0897 | | 0.0335 |
| 0.035 | 0.0912 | | 0.00889 |
| 0.0396 | 0.0917 | | 0.0000 |

~~De waarden voor R'_{n+1} zijn niet gegeven, deze bleven ik berekenen de twee gegeven waarden voor $R'_{n+1} - R_d$ en $R'_{n+1} - R_d = R_f$.~~
 Bovenstaande waarden zijn grafisch voorgegeven in grafiek II.



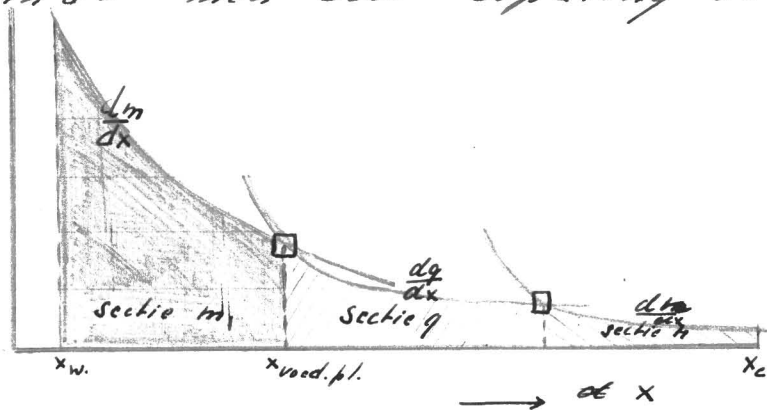
17. De minimale waarde voor R_c voldoende voor de gehele kolom bedraagt 0.68 mol.

Bepaling v/h. theoretisch aantal benodigde platen voor 2 verschillende waarden van R_c gelegen boven 0.68 mol.

Het aantal platen wordt grafisch bepaald. De waarde van $\frac{dx}{dn}$, $\frac{dx}{dq}$ en $\frac{dx}{dm}$ is voor verschillende waarden van x_n gelegen tussen $x_w = 0.00018$ en ($y_c = 0.0917$) $x_c = 0.0396$ te berekenen met behulp van de formules ④, ⑤ en ⑥.

Vervolgens zet men in een grafiek uit de reciproke waarden van $\frac{dx}{dn}$ enz. (dus $\frac{dn}{dx}$) tegen x . Men verkrijgt dan een 3 tal krommen, die elkaar snijden. Het snijpunt van de lijnen $\frac{dn}{dx}$ en $\frac{dq}{dx}$ geeft de meest gunstige "plaats" voor het invoeren van de voeding. Het snijpunt v/d lijnen $\frac{dq}{dx}$ en $\frac{dm}{dx}$ geeft de "plaats" v. invoer van de terugloop uit de separator. Het stelsel krommen wordt aan de linker kant begrensd door de lijn $x_w = 0.00018$, aan de rechter kant door de lijn $x_c = 0.0396$.

Het theoretisch aantal platen voor iedere sectie vindt men door bepaling van resp. oppervlakken



1. $R_c = 4.0 \text{ mol.}$

$$R_{m+1} = 4.0 + 7.73 + 0.90 = 12.63 \text{ mol.}$$

$$R_{q+1} = 4.0 + 0.90 = 4.90$$

$$R_{n+1} = 4.0.$$

2. $R_c = 2.0 \text{ mol.}$

$$R_{m+1} = 2.0 + 7.73 + 0.90 = 10.63$$

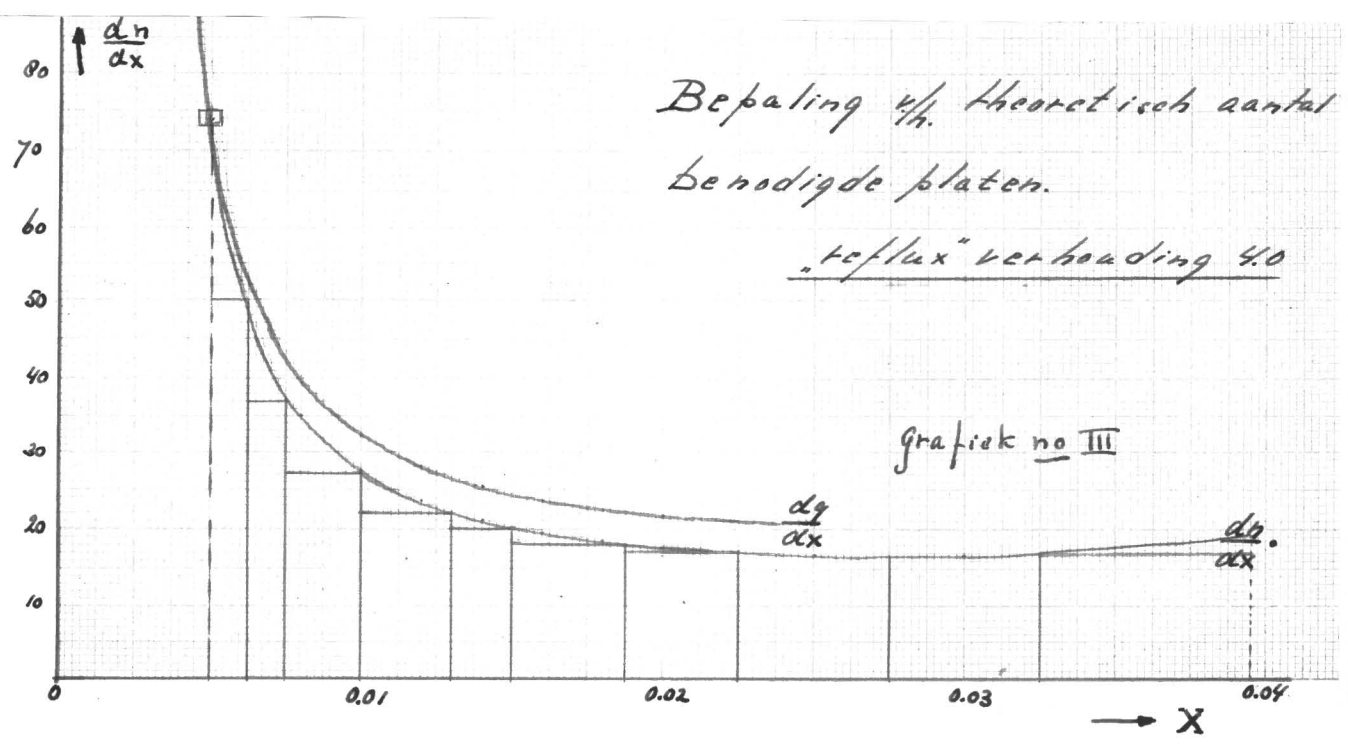
$$R_{q+1} = 2.0 + 0.90 = 2.90$$

$$R_{n+1} = 2.0$$

| x. | y. | $\frac{dn}{dx}$ | $\frac{dq}{dx}$ | $\frac{dm}{dx}$ | $\frac{dn}{dx}$ | $\frac{dq}{dx}$ | $\frac{dm}{dx}$ |
|---------|---------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| 0.00018 | 0.00080 | | | 4081 | | | 5714 |
| 0.0005 | 0.00388 | | | 869 | | | 1369 |
| 0.0010 | 0.00765 | | | 467 | | | 775 |
| 0.0015 | 0.0113 | | | 322 | | | 555 |
| 0.0020 | 0.0148 | | | 250 | | | 434 |
| 0.0025 | 0.0181 | | 1428 | 208 | | | 357 |
| 0.0030 | 0.0214 | 1250 | 277 | 178 | | | 312 |
| 0.0035 | 0.0246 | 232 | 156 | 156 | | | 277 |
| 0.0040 | 0.0276 | 131 | 112 | 142 | | | 256 |
| 0.0045 | 0.0304 | 94.3 | 88 | 129 | | 909 | 238 |
| 0.0050 | 0.0331 | 74 | 74 | 121 | | 294 | 222 |
| 0.0060 | 0.0384 | 52.3 | 55.8 | 107 | 172 | 126 | 200 |
| 0.0080 | 0.0475 | 35.0 | 39.6 | 91.7 | 57.4 | 65.3 | 178 |
| 0.0100 | 0.0552 | 27.7 | 32.1 | 83.3 | 37.1 | 46.9 | 172 |
| 0.0120 | 0.0617 | 23.6 | 28.0 | 79.3 | 28.8 | 38.4 | 178 |
| 0.0140 | 0.0672 | 21.2 | 25.4 | 78.7 | 24.3 | 33.7 | 192 |
| 0.0160 | 0.0718 | 19.6 | 23.8 | 79.3 | 21.8 | 30.8 | 222 |
| 0.0180 | 0.0757 | 18.6 | 22.6 | 82.6 | 20.1 | 29.0 | 277 |
| 0.0200 | 0.0792 | 17.8 | 21.9 | | 18.8 | 27.7 | |
| 0.0250 | 0.0857 | 16.8 | 21.1 | | 17.3 | 26.4 | |
| 0.0300 | 0.0897 | 16.8 | 21.6 | | 17.0 | 27.1 | |
| 0.0350 | 0.0912 | 17.8 | | | 17.8 | | |
| 0.0396 | 0.0917 | 19.1 | | | 19.1 | | |

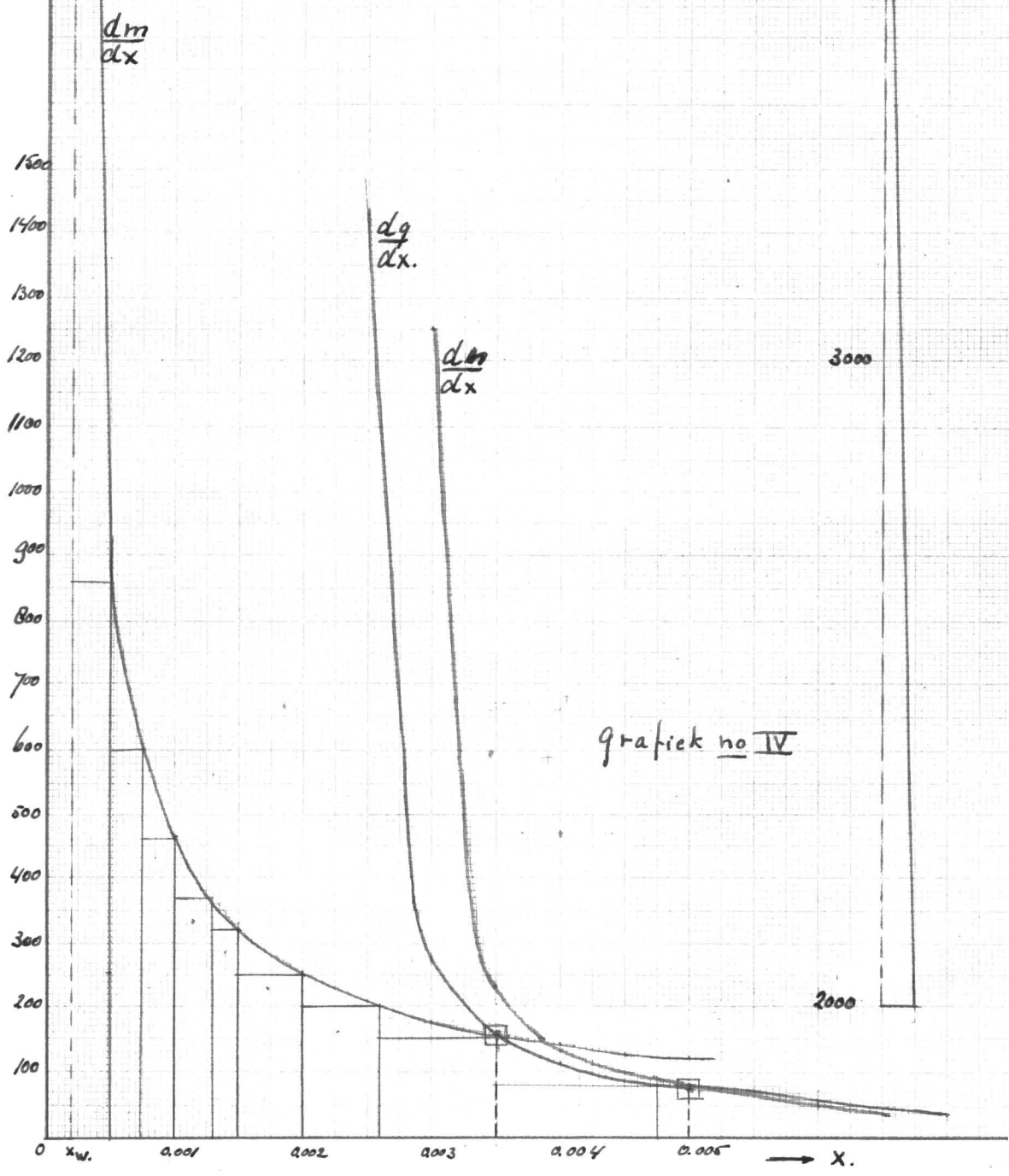
$Re = 40$

$Re = 2.0$



Bepaling v/h theoretisch aantal
benodigde platen.

"reflux" verhouding 4.0



Door bepaling v/h oppervlak (bepalen v/h aantal
bakjes) komt men tot de volgende waarden:
theoretisch aantal platen.

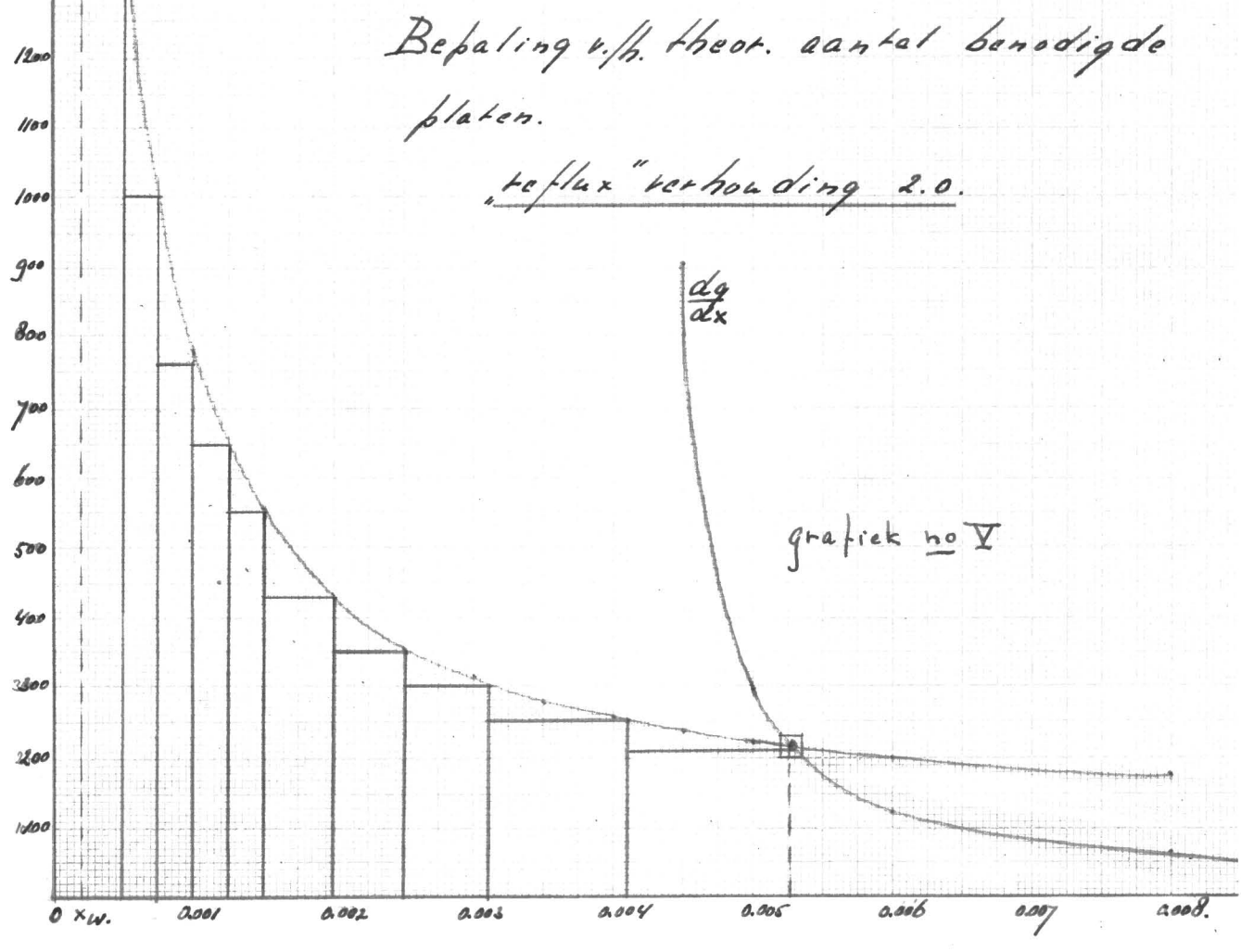
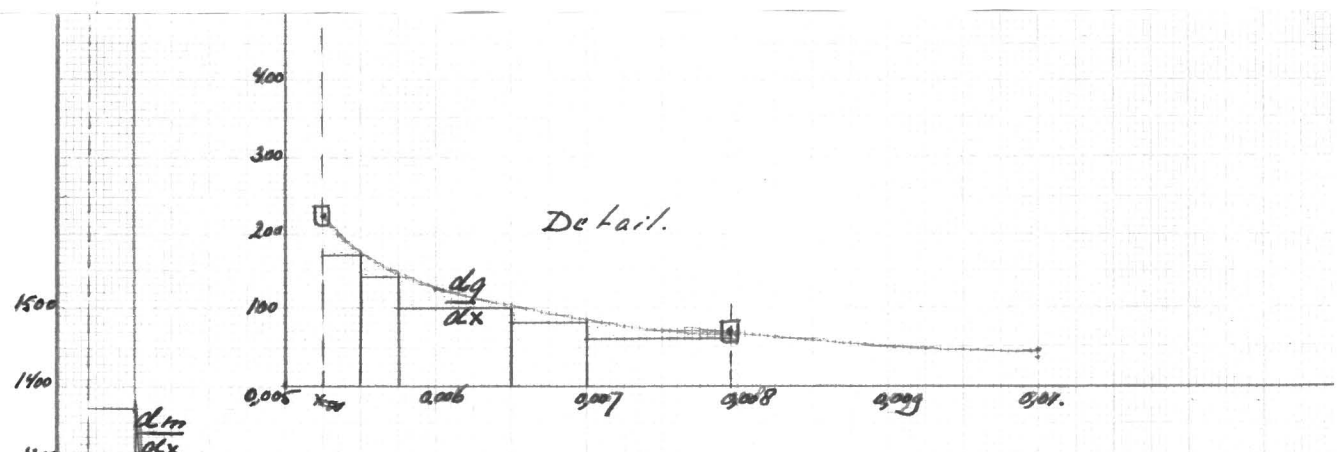
| | | |
|--------|----|------|
| sectie | m. | 1.19 |
| " | g. | 0.15 |
| " | n. | 0.74 |

topplaat meegerokend 1.74.

Bij $k = 0.5$ vindt men na afronden op hele platen:

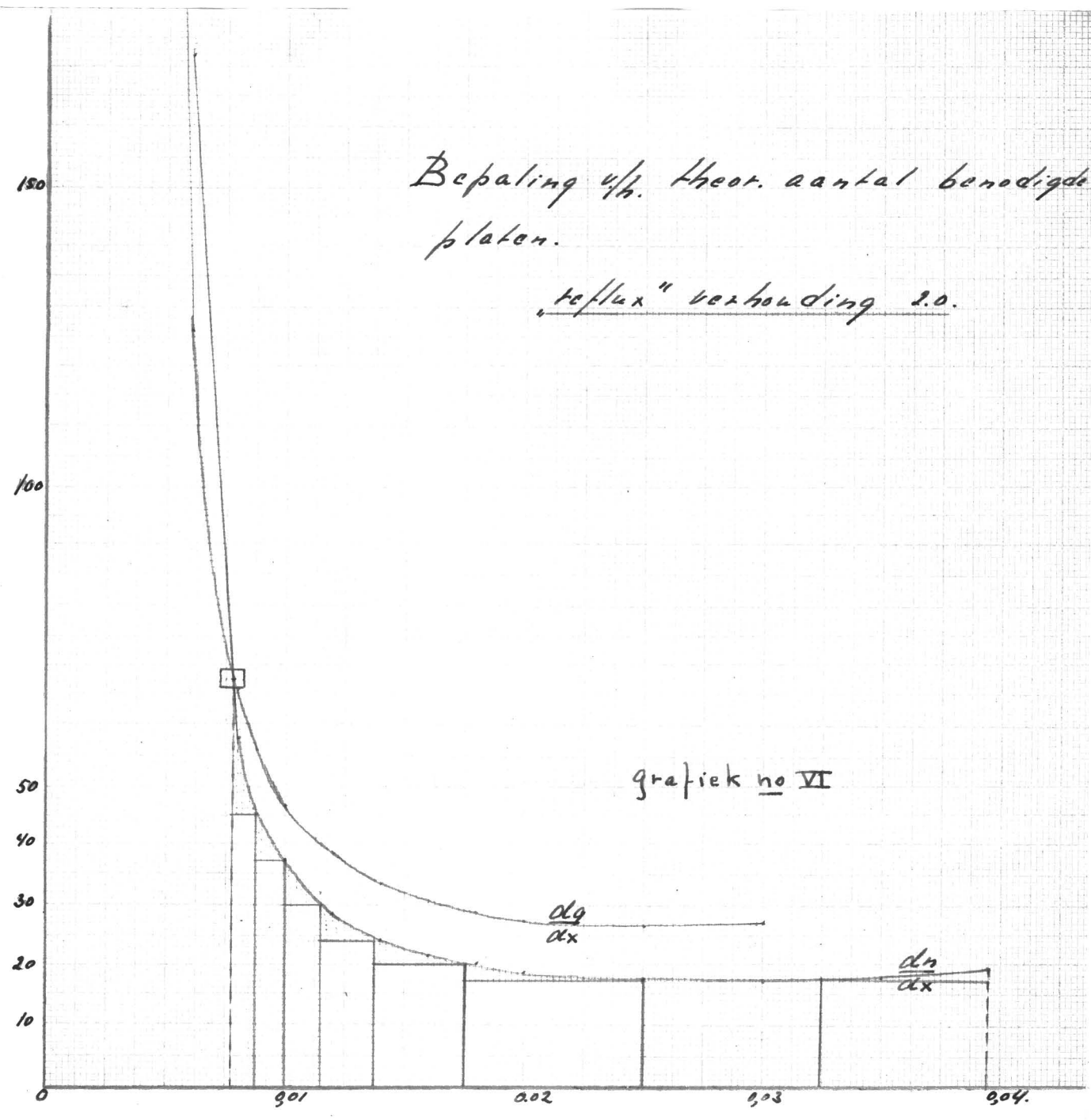
| | | | |
|--------|----|---|-----------|
| sectie | m. | 3 | } platen. |
| " | g. | 1 | |
| " | n. | 4 | |

totaal 8 platen.



Bepaling v/h. theor. aantal benodigde platen.

"reflux" verhouding 2.0.



theoretisch aantal platen. $R_c = 2.0$

| | | | |
|--------|---|------|--------------------|
| sectie | m | 3.0 | |
| " | g | 0.29 | |
| " | n | 0.70 | met topplaat 1.70. |

Bij $k = 0.5$ en na afronden op hele platen.

| | | | |
|--------|----|----|--|
| sectie | m. | 6. | |
| " | g. | 1 | |
| " | n. | 4. | |

totaal 11 platen.

Litteratur.

Antennas

| | | | |
|---------------------------------|------------|-------------|-------------|
| Génie civil. | <u>126</u> | 345 - 6 | (1949) |
| Intern. Indust. | | | |
| year book | | 116 | (1948) |
| Bios | <u>756</u> | 13 | |
| " | <u>350</u> | 13 | |
| Manufact. Chemist | June | 231 | (1946.) |
| Chem. Eng. | April | 100. | (1947) |
| Chem. Courant. | 11. Aug. | | (1949.) |
| Rayon and synth. | | | |
| textiles | Mei | 89 | (1950) |
| Modern plastics | April | 223 | (1947) |
| U. S. P. | | 2. 374. 149 | |
| U. S. P. | | 2. 218. 018 | (1940) |
| Hong. Pat. | | 132. 763 | (1944) |
| Br. Pat. | | 575. 362 | |
| Br. Pat. | | 586. 222 | (1947) |
| J. Am. Soc. | <u>60</u> | 440 - 450 | (1938) |
| J. Am. Soc. | <u>53.</u> | 3212 - 17 | (1931) |
| J. Phys. Chem. | <u>38</u> | 747 - 71 | (1934) |
| Ind. and Eng. | | | |
| Chem. | <u>28</u> | 755 - 9 | (1936) |
| Chem. Industries. | <u>60</u> | 612 - 13. | (1947) |
| Oil. paint and drug reporter | Met. | 5 | (1947) |
| <u>Berok:</u> | | | |
| Chem and Met. Eng. | <u>26</u> | 779 | (1922) |
| " | " | <u>31</u> | 309 (1924.) |

Aanvulling op het verslag behorend bij
het fabrieksschema

J. M. Persijn.

De afscheiding van furfural en water.

In de reactor komt binnen een mengsel van 1120 kg stoom en 1000 kg furfural per uur. Aangenomen dat 50 kg furfural niet wordt omgezet, en dat geen byreacties optreden.

Dan komt uit de reactor een mengsel van:

| | | | |
|----------------|-----------------|-------------|-------------|
| 673 | kg furan | 10 | kmd. |
| 50 | kg furfural | 0.5 | kmd. |
| 941 | kg water(stoom) | 52.3 | kmd. |
| 20 | kg H_2 | 10 | kmd. |
| 436 | kg CO_2 | 10 | kmd. |
| <u>totaal.</u> | <u>2120</u> kg | <u>82,8</u> | <u>kmd.</u> |

Dit mengsel wordt gevoerd door een warmte uitwisselaar, een voor warmer en een water koeler en koelt daarbij af van $425^{\circ}C$ - $90^{\circ}C$.

De totaal druk is 760 mm, voor de verschillende partiële drukken vinden we uit de samenstelling van het mengsel:

| | | |
|--------------|------------|------------|
| p furan : | 92 | mm |
| p furfural : | 4 | " |
| p H_2O : | 480 | " |
| p H_2 : | 92 | " |
| p CO_2 : | 92 | " |
| | <u>760</u> | <u>mm.</u> |

We hebben hier een 5 componenten systeem, waarvan geen gegevens bekend zijn, ook van het systeem furfural - furan - water is niets bekend. Er zal dus slechts zeer globaal berekend kunnen worden, en in de eerd der zaak met behulp van foutieve veronderstellingen, hoeveel water en furfural bij afkoolen van het gasmengsel wordt af-

2.
gescheiden.

1) Bij afkoeling van $90^\circ - 30^\circ$ in de grote condensor.

Bij de berekening werd furan beschouwd als "inert" gas.

Het mengsel werd gescheiden in:

inert; part. druk 276 mm
 H_2O + furfural. " " 484 mm

De dampdruk van water bij $30^\circ C$ bedraagt:
32 mm.

" " " zuiver furfural bij $30^\circ C$ bedraagt:
3 mm.

Bij afkoelen op 30° zal zich een verdende oplossing van furfural in water afscheiden.

Een 2 lagen systeem (furfural water) zou kan heeste bij een dampdruk hebben van

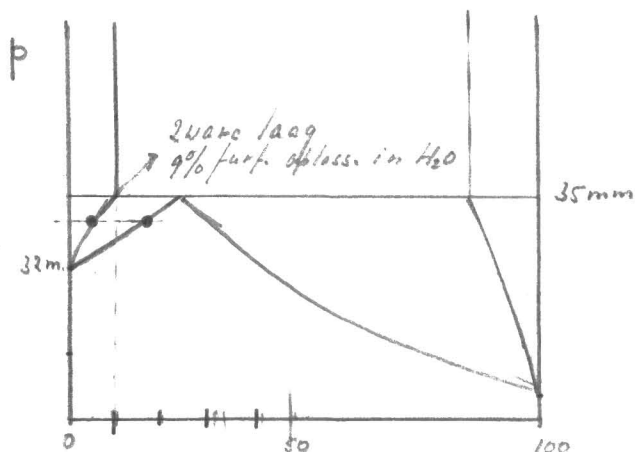
$$32 + 3 = 35 \text{ mm.}$$

Er ontstaat echter geen 2 lagen systeem.

De oplosbaarheid van furfural in water bedraagt bij $30^\circ \sim 9\%$. Berekent men nu hoeveel kmol. damp condenseert, en neemt men aan dat daarbij ontstaat een oplossing met 9 gewichtsprocenten furfural, dan blijkt dat de hoeveelheid furfural in totaal in de damp een weinig niet voldoende is om een oplossing van een dgl. concentratie te geven.

Aangenomen dat de dampdruk boven de onverzadigde oplossing 33 mm bedraagt.

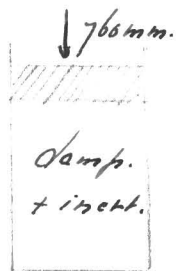
(zie p. x figuur, slechts schematische weergave!)



$t = 30^\circ C$

De totale druk van furfural + water damp valt terug van 484 mm op 33 mm. Verondersteld is verder,

dat t.g.v. de condensatie geen drukverhoging optreedt. Er is dus een zeer snelle aanvoer van damp. Een dgl toestel is mijns inziens te vergelijken met een systeem afgesloten met een zonder wrijving bewegende zuiger.



Wanneer het vat afgekoeld dan condenseert er damp, de totale druk blijft echter 760 mm. Hier wordt als het ware de

buitenlucht zo snel aangevoerd dat geen drukvermindering in het vat kan optreden.

Stel er condenseert a kmol furfaal-water mengsel.

Er blijft dan over een furfaal-water in de dampfase: $52.8 - a$ kmol.

In totaal blijft over: $82.8 - a$ kmol. gas

Druk $\frac{1}{3}$ furfaal-water damp: 33 mm.

$$\text{Dus geldt: } \frac{52.8 - a}{82.8 - a} \times 760 = 33$$

Hieruit volgt: $a = 51.6$ kmol.

Nemen we gemakshalve aan dat er een 4% furfaal oplossing condenseert, dan vinden we:

hoeveelheid furfaal gecondenseerd: 0.4 kmol

" " water " 51.2 kmol

Over in de dampfase:

| | | | part. druk |
|-----------------|-----|-------|------------|
| furan | 10 | kmol. | 3 242 |
| furfaal | 0.1 | " | 30 3 |
| water | 1.1 | " | 24 30 |
| CO ₂ | 10 | " | 242 |
| H ₂ | 10 | " | 242 |
| | | | <u>759</u> |

Verdere afkooling tot 5°.

Volgens boven staande globale schatting condenseert F
 1/2 eenzijdig
 verreweg de grootste hoeveelheid furfaal en water bij afkoolen. Er wordt nu overwogen of het taalzaam zou zijn om in

van het koeler verder af te koelen. Dit om de voorlopige scheiding furan - furfural, welken zo volledig mogelijk te maken.

De vraag is daar bij, hoever moet men afkoelen of dat geen furan condenseert.

De dampdruk van furan bij 5°C bedraagt volgens berekening (Clapeyron) 278 mm.

$$\ln \frac{p_1}{p_0} = \frac{L}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_0} \right)$$

L = mol. verdamp. warmte = 6500 cal.

p_1 = 760 mm.

T_1 = 273 + 31 = 304°K

(kpt furan 760 mm)

T_0 = 273 + 5 = 278°K.

De zelfde berekening werd verricht voor diethylaether. L = 6640 cal.

T_1 = 308°K. T_0 = 278°K

De waarde die volgens deze berekening werd gevonden, werd vergeleken met de waarde die Perry opgeeft voor de dampdruk van aether bij 5°C. Het bleek dat de waarden een beetje gelijk waren.

Aangenomen werd nu, dat ook de waarde volgens berekening gevonden voor de dampdruk van furan niet gecorrigeerd behoeft te worden.

Er werd vergeleken met diethylaether, om dat deze verbinding praktisch hetzelfde kpt en ongeveer dezelfde verdampings warmte heeft.

Neemt men nu verder aan dat bij afkoelen tot 5°C zowel het furan als furfural ^{vollig} afgescheiden worden, dan moet de part. druk v/h furan $\frac{1}{3} \times 760 = 253$ mm. bedragen. De ~~part.~~ dampdruk van zuiver furan bedraagt bij 5°C 278 mm, dus m.a.w. bij afkoelen op 5°C condenseert volgens deze globale schatting geen furan.

De praktisch zou echter moeten uitmaken welke temp. de meest gunstige scheiding

geeft. Het is duidelijk dat het gecondenseerde
 furfaal-water mengsel niet volkomen vrij zal zijn
 van furan.

Het gaat van deze berekening was: het zeer
 globaal berekenen van de hoeveelheden waterstof
 in de verschillende koelers afgescheiden. Aan
 de hand ^{van} resultaten werd daarna de grootte
 van de apparatuur berekend. Volgens deze
 berekeningen is het afkoelen tot 5°C geoor-
 loofd. De mogelijkheid bestaat, dat afkoelen
 op 10°C betere resultaten geeft, maar is
 dit zeker niet.

Berekend werd voor de samenstelling ^{van gas} na afkoelen
 op 5°C: (dampdruk v. water bij 5°C: 6.5 mm.

Aangenomen verder dat al
 het furfaal condenseert)

| | | | |
|-------------------|--------|-----------|---------|
| waterdamp: | 4.7 kg | 0.3 kmol. | 6.5 mm. |
| furan : | 673 " | 10 kmol. | 252 mm. |
| H ₂ : | 20 " | 10 " | 252 " |
| CO ₂ : | 436 " | 10 " | 252 " |

1^e trap.

Dit gas mengsel wordt gecomprimeerd op
 4 ata. De compressie verhouding bedraagt 4,
 deze verhouding is vrij hoog, maar zeker te
 ver weerlijken. De temp. stijging bij deze com-
 pressie werd berekend. (Aangenomen dat
 adiabatisch wordt gecomprimeerd). Resultaat:
 De uitlaat temperatuur van gecomprimeerde
 gas bedraagt ongeveer 100°C.

In een gas koeler wordt het mengsel
 nu gekoeld op 30°. Hierbij scheidt zich
 een zeer groot gedeelte van furan af.
 Na comprimeren op 4 ata zijn de ver-
 schillende partiële drukken:

| | | |
|-------------------|---------|--------------------|
| p_{H_2O} = | 26 mm | |
| furan = | 1000 mm | dampdruk v. furan |
| H ₂ = | 1000 " | bij 30°C = 760 mm. |
| CO ₂ = | 1000 " | |

Stel er een dan sectie a kg mol furan.

Den geldt: (geen druk verhoging tge. condensatie)

$$\frac{10 - a}{30.3 - a} \times 3040 = 760.$$

Hieruit $a = 3.14.$

Samenstelling $\frac{1}{4}$ gas mengsel na condensatie van furan: ~~6.86 kmol~~

| | | | |
|-------------------|--------|-----------|--------|
| furan: | 458 kg | 6.86 kmol | 760 mm |
| H ₂ O: | ~ 5 kg | 0.26 kmol | 29 mm |
| H ₂ : | 20 " | 10 " | 1125 " |
| CO ₂ : | 436 " | 10 " | 1125 " |

Daarna volgt afkoelen in pekelt cooler tot 0°C.

Damp druk van furan bij 0°C = 200 mm (gecorr.)

" " water " 0°C = 5 mm.

Gemaks halve wordt met de aan verzigheid van water geen rekening meer gehouden.

Volgens globale berekening is de samenstelling $\frac{1}{4}$ gas na de pekelt cooler.

| | | |
|-----------------|--------|-----------|
| furan: | 95 kg. | 1.4 kmol. |
| H ₂ | 20 " | 10 " |
| CO ₂ | 436 " | 10 " |

Gecondenseerd in het geheel na de 1e trap: $673 - 95 = \underline{578}$ kg.

2e trap.

Het overblijvende gas mengsel wordt daarna gecompressieerd op 16 ata.

Voor de samenstelling van het gas na de pekelt cooler $\frac{1}{4}$ 2e trap vindt men:

| | | |
|-------------------|-------|----------|
| furan: | 20 kg | 0.3 kmol |
| H ₂ : | 20 " | 10 " |
| CO ₂ : | 436 " | 10 " |

Gecondenseerd in totaal na 2e trap: 45 kg.

De 3^e trap.

Zou men het gas comprimeren tot 64 ata, dan wordt de p. druk van de aan vorge CO_2 ten naaste bij 32 ata. De dampdruk van vloeibaar CO_2 bij 0° bedraagt echter ongeveer 35 ata. Dus gewaar voor condensatie van CO_2 . Daarom gecomprimeerd tot 50 ata.

De samenstelling $\frac{1}{2}$ gas mengsel na de jekel koeler bedraagt ten slotte:

| | | |
|-----------------|-------|-----------|
| Luften : | 7 kg. | 0.1 kmol. |
| H_2 : | 20 kg | 10 " |
| CO_2 : | 436 " | 10 " |

Gecondenseerd in totaal na 3^e trap:
13 kg.

De afscheiding van Luften verloopt over de verschillende trappen als volgt:

| | | |
|-----------------------|----------------|-------------|
| 1 ^e trap : | 578 kg. | 86 % |
| 2 ^e trap : | 75 kg. | 11 % |
| 3 ^e trap : | 13 kg. | 2 % |
| Totaal. | <u>666 kg.</u> | <u>99 %</u> |
| in restgas | <u>7 "</u> | <u>1 %</u> |
| | 673 kg. | 100 % |

De vraag is nu: Is het toepassen van de 3^e trap economisch verantwoord?

Als de prijs van furfaaral werd opgegeven ongeveer 70 ct per kg. Naar schatting zal de prijs van het luften ~~de~~ bedragen f1 per kg. In de 3^e trap wordt per uur afgescheiden: 13 kg luften \rightarrow f13.
De compressie energie bij adiabatische compressie is te berekenen met de hulp v/d formule:

$$A = \frac{k}{k-1} \cdot p_1 V_1 \left[\left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right]$$

Er wordt gecompressieerd een praktisch zuiver
mengsel v. H_2 en CO_2 (1:1), totaal 20 kmol.

Totaal volume bij 760 mm en $0^\circ C =$

$$20 \times 22.4 = 448 \text{ m}^3, \text{ t. } \frac{1}{2} \text{ gas bij intake 3e trap:}$$

$$0^\circ C. \quad p_1 v_1 = 760 \times 13.6 \times 448 = 463 \text{ 0000 kgm}$$

$$\frac{p_2}{p_1} = \frac{50}{16} = 3.1$$

$$k = 1.40 \quad \frac{k-1}{k} = \frac{0.4}{1.4} = 0.29 \quad \frac{k}{k-1} = 3.5.$$

$$\frac{p_2}{p_1} \frac{k-1}{k} = 1.39$$

$$A = 3.5 \times 0.39 \times 463 \text{ 000} = 632 \text{ 0000 kgm}$$

of: $\sim 17 \text{ kWh.}$

Stellen we het totaal rendement v/d compressor
op 80%, dan bedraagt de door de motor
afgeleverde energie: $\frac{5}{4} \times 17 = \sim 20 \text{ kWh.}$

Stellen we de prijs van 1 kWh op 5 ct,
dan bedragen de compressie kosten bij
de 3e trap: fl.

Dit bedrag wordt vermeerderd met
de afschrijvingskosten voor de benodigde
extra apparatuur. Daar het verschil echter
fl 2 bedraagt, is het duidelijk dat het
afvoeren v/d compressie tot 50 atm. wel
verantwoord is.

Opmerking: Bij doorrekenen van de vroegere bere-
keningen, bleek dat bij de berekening
v/d dampdruk van vloeibaar furan bij $0^\circ C$
een fout was gemaakt. Oorspronkelijk werd
geroepen met een dampdruk van 149 mm,
dit moest echter zijn 200 mm. Van daar
dat met het testgas 7 kg furan per
uur verduijnt en tricht zoals in de
materialen balans is aangegeven 5 kg.
Ook de hoeveelheden furan afgescheiden
in de koelers na iedere trap veranderen
hierdoor enigszins. De verschillen zijn echter
gering.