

TOELICHTING BY HET ONTWERP VOOR DE SYNTHETISCHE BEREIDING VAN AETHYLLACTAAT UIT ACEETALDEHYDE.

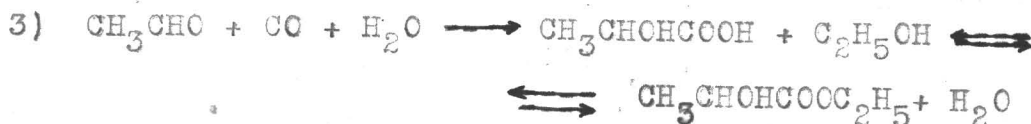
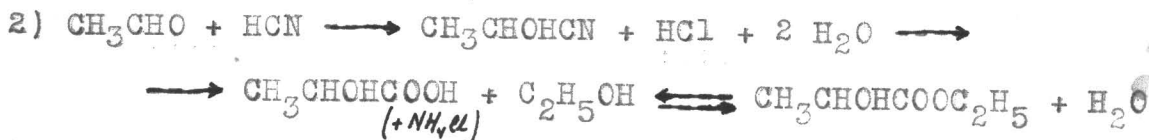
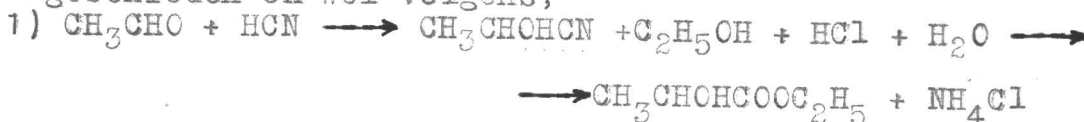
Mogelyke bereidingswyzen.

Uit de literatuur blykt, dat de esters van melkzuur, waarvan meestal methyl- en aethylactaat als voorbeeld worden genomen, op verschillende wyzen bereid kunnen worden. Hoewel in sommige gevallen slechts methylactaat wordt genoemd, kan men door de grote overeenkomst tussen methyl- en aethylactaat wel aannemen dat dergelyke bereidingswyzen voor beide esters geschikt zyn.

Er kan allereerst een hoofdingdeling naar grondstof worden gemaakt:

- a) uit aceetaldehyde.
- b) uit melkzure zouten.
- c) uit koolhydraten.

a) De bereiding uit aceetaldehyde kan nog op verschillende wyzen geschieden en wel volgens;



1) De bereiding van aethylactaat uit aceetaldehyde via het cyaanhydrine kan ineens worden uitgevoerd, zonder afscheiding van het cyaanhydrine (1). Men condenseert aceetaldehyde met blauwzuur in een water-alcohol milieu, waarbij NaCN als katalysator dienst doet. De temperatuur mag tydens de reactie niet boven 60°C stygen. Het gevormde lactonitril wordt niet geïsoleerd, maar meteen veresterd met de aanwezige alcohol, door droog HCl-gas in te leiden, en twee uur op 80°C te refluxen. Het ontstane NH₄Cl wordt afgefiltreerd en het filtraat wordt gedestilleerd, waarbij een opbrengst van 80% ontstaat van 99% zuiver aethylactaat. DE afgedestilleerde alcohol overmaat wordt gerecycled.

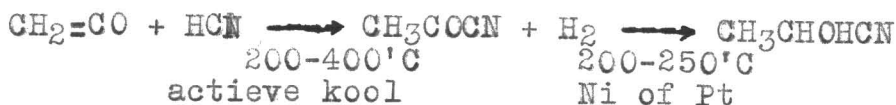
Het bereiden van cyaanhydrine uit aceetaldehyde is zeer goed bekend, en met hoge rendementen uitgevoerd. Onder invloed van een alkalische katalysator reageert aceetaldehyde met blauwzuur waarbij veel warmte ontstaat. Er treedt verlies op door polymerisatie van aceetaldehyde, en daarom moet men koelen. Volgens (2) geschiedt dit door te werken in een milieu van cyaanhydrine. Men voegt aan een hoeveelheid eerder bereid cyaanhydrine 0,1% NaCN toe en vervolgens aequimoleculaire hoeveelheden HCN en aceetaldehyde, als vloeistof of als gas. De reactietemperatuur moet 30-100°C zyn en tydens het toevoegen moet men koelen om de reactie in de hand te houden. De opbrengst aan zuiver product was 97,9%, maar by verdere verwerking is zuivering overbodig.

Volgens (3) wordt een organische N-base, zoals aniline of pyridine als alkalische katalysator gebruikt. Deze organische N-basen bevorderen de polymerisatie van aceetaldehyde niet, zodat er dus minder verliezen optreden dan by het gebruik van NaOH of NaCN als katalysator. De reactie wordt anhydrisch uit-

Just bedoeld 11

gevoerd door bijvoorbeeld gasvormig HCN te leiden in acetaldehyde Na verwijdering van de katalysator ontstaat een quantitative opbrengst van zeer zuiver cyaanhydrine. Ook kan men gasvormig HCN en acetaldehyde leiden in een organisch oplosmiddel zoals alcohol of dioxaan, waarin de katalysator reeds aanwezig is. Men krijgt dan het cyaanhydrine in oplossing en deze oplossing kan meteen verder veresterd of gehydrolyseerd worden.

Voor de volledigheid moet nog (4) worden vermeld. Men gaat echter niet uit van acetaldehyde en er worden ook geen rendementen opgegeven, zodat de methode nog wel niet technisch bruikbaar zal zijn. Het reactieschema is:



Deze methode zal verder niet worden beschouwd.

De omzetting van het cyaanhydrine in melkzure esters is ook uitgebreid in de patentliteratuur behandeld. De reactie wordt zo uitgevoerd, dat men in het cyaanhydrine, waaraan een aequimoleculaire hoeveelheid water en een overmaat alcohol is toegevoegd, droog HCl-gas leidt, terwijl men in een organisch oplosmiddel werkt waarin het ontstane NH_4Cl niet oplost, en de andere reactieproducten wel. Het NH_4Cl wordt afgefiltreerd en de oplossing van het aethylactaat wordt gefractionneerd gedestilleerd. Volgens (5) werkt men met benzeen als oplosmiddel, en wordt de opbrengst van meer dan 80 % verkregen; In (6), (7) en (8) wordt er de nadruk op gelegd, dat men op 1 mol. cyaanhydrine slechts 1 mol. water moet toevoegen, zodat inderdaad een directe verestering optreedt, en niet eerst het cyaanhydrine tot melkzuur wordt gehydrolyseerd, dat dan met de overmaat alcohol weer wordt veresterd.

Het reactieschema is dus:



en niet:



Een gemakkelijke uitvoeringvorm is om het HCl als alcoholische oplossing toe te voegen, waarvan men dus een voorraad kan aanleggen. De opbrengst na zuivering was circa 90 %.

Volgens (9) gebruikt men als mineraal zuur H_2SO_4 i.p.v. HCl, hetgeen echter geen voordelen biedt, en volgens andere patenten zelfs nadelen heeft. In (10) tenslotte wordt een methode beschreven waarbij toluen als oplosmiddel wordt gebruikt, waardoor men minder alcohol nodig schijnt te hebben. Het rendement van de reactie is 85 % maar door recycling van het destillatieresidu is het mogelijk om het rendement tot 94 % op te voeren.

In het algemeen kan men dus zeggen, dat het reactieschema eenvoudig is, terwijl de rendementen hoog zijn. Ook de benodigde apparatuur is eenvoudig, zodat deze bereidingsmethode zeer aantrekkelijk is.

2) De bereiding van aethylactaat uit acetaldehyde via het cyaanhydrine en het melkzuur heeft t.o.v. de vorige methode het nadeel dat de weg langer is. Voor de synthetische bereiding van melkzuur zelf is deze methode wel geschikt, maar de verestering hiervan volgens de normale methode vindt slechts met een slecht rendement plaats.

Volgens (11) en (12) kan men het uit acetaldehyde en HCN verkregen cyaanhydrine zonder dit te isoleren, met verdund zuur hydrolyseren, waarbij echter een waterige oplossing van melkzuur ontstaat,

waarin het ontstane NH_4Cl ten dele oplost. By hydrolyse met geconcentreerd zuur treedt echter verregaande anhydridevorming op en zelfs verkoling. Daarom werkt men het best in een anhydrysch milieu, zoals dioxaan, waarin ook de voorafgaande cyaanhydrinesynthese kan worden uitgevoerd, en men hydrolyseert met droog HCl -gas. Het dioxaan wordt in vacuo afgedampt, en men krygt een 84 % opbrengst aan zuiver melkzuur.

Volgens (1), ook al genoemd by de directe esterbereiding, werkt men in een alcohol- of aethylactaat-milieu. In het eerste geval wordt dus de ester gevormd, die zonder afscheiden nog gehydrolyseerd moet worden. Men bereidt hier dus het melkzuur via het aethylactaat. In het tweede geval is het aethylactaat indifferent, en in zoverre nog gunstig, dat het by eventuele ontleding nog melkzuur geeft. Het rendement is 95 % aan melkzuur. De bereiding van melkzuur geeft dus geen grote moeilykheden.

De laatste trap is echter verre van eenvoudig. De normale verestering van melkzuur met alcohol is een evenwichtsreactie:



Om een goede opbrengst te krygen moet men het reactiewater afvoeren. Dit kan men door continue destillatie doen, maar de alcohol zou al eerder over destilleren, waardoor de reactie weer naar links zou verschuiven. Men moet dus een kunstgreep toepassen.

Volgens (13) voegt men aan het reactiemengsel benzeen toe en destilleert de ternaire azeetroop benzeen-alcohol-water by 64,8°C over. Om het laatste water te verwyderen voegt men tenslotte anhydrysch $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ toe. Nadat het water gebonden is wordt het $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ afgefiltreerd en de ester door destillatie gewonnen. De opbrengst is 94,5 %, terwyl by normale verestering zonder $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ het rendement slechts 71 % bedraagt.

Men kan ook het ontstaan van reactiewater geheel vermyden. Volgens (14) ontwatert men dan eerst het melkzuur geheel door verhitting in vacuo. Hierdoor vormt zich het lactide en zelfs ook polylactide. Dan voegt men alcohol toe en geconcentreerd H_2SO_4 als katalysator, en destilleert de ester met overmaat alcohol by 140°C over. Men blijft nu continu alcohol toevoegen met zodanige snelheid, dat de temperatuur constant blijft. Aangezien er geen water by de reactie ontstaat en men de ester afdestilleert ligt het evenwicht geheel rechts.

Volgens (15) bereidt men ontwaterd melkzuur continu in een toren en voert dit in dampvorm naar een andere toren, waar het met een overmaat alcohol continu wordt verestert. De uit de toren komende dampen worden gecondenseerd, en men scheidt de ester door destillatie van de alcohol. De opbrengst is 94 %.

Een voordeel van de methode om het melkzuur eerst te ontwateren is ook nog, dat de ester in een watervry milieu ontstaat zodat by de destillatie geen hydrolyse meer kan optreden. Een variant van de ontwatering tot lactide kan men verkrygen door melkzuur met een poly-alcohol zoals glycerol te veresteren tot hoogmoleculaire, niet vluchtige esters, die gemakkellyk watervry te maken zyn. Deze kan men dan met een lagere alcohol omesteren tot de lagere, vluchtige esters.

Samenvattend kan men zeggen, dat de onder 2) genoemde weg voor de bereiding van aethylactaat niet erg geschikt is, omdat men een tussenproduct (het cyaanhydrine) verkrygt, dat men beter volgens 1) direct kan veresteren. Voor de bereiding van melkzuur is deze weg wel geschikt, hoewel er een patent is, dat eerst aethylactaat maakt, en hieruit door hydrolyse weer het melkzuur bereidt, dat dan meteen gezuiverd is. Kan men echter over melkzuur als grondstof beschikken (b.v. uit de fermentatie-

*Vorm
krygt men?
variant?*

industrie), dan is het wel mogelijk om dit, zy het ook met een bepaalde kunstgreep, met een hoog rendement om te zetten in aethyl-lactaat. Dit laatste geval komt by dit ontwerp echter niet in aanmerking, omdat er een synthetisch proces moest worden uitgewerkt.

3) Volgens (16) kan men melkzuur bereiden uit acetaldehyde door reactie in een autoclaaf by 900 atm. en 130-200°C met CO in water, onder invloed van een zure katalysator, zoals H_2SO_4 . Deze methode lykt aantrekkelijk door de eenvoudige grondstoffen. Nadelen zyn echter de hoge druk, de corrosieve katalysator, en het feit, dat er geen rendement wordt opgegeven. Waarschynlyk is het proces technisch nog niet gerealiseerd, en doelt het patent slechts op laboratoriumproeven. Tevens moet men het zo verkregen melkzuur nog op een wyze onder 2) vermeld veresteren, zodat dit proces voor de aethyl-lactaatbereiding evenmin erg geschikt is, afgezien nog van technische bezwaren.

-.-----.

b) De bereiding van methyl- of aethyl-lactaat uit melkzure zouten wordt in de techniek veel toegepast. Dit is het gevolg van het feit dat technisch melkzuur in hoofdzaak nog gemaakt wordt door fermentatie, waarbij een melkzuuroplossing ontstaat, waaruit men het melkzuur meestal als Ca-zout, dat slecht oplosbaar is, afscheidt. Tevens biedt dit de mogelijkheid om door omkristallisatie, waarvoor vooral het Zn-zout geschikt is, een zuiver product te krygen. By dergelyke zuiveringen zyn lactaten dus steeds tussenproducten. Men kan uit deze lactaten zowel melkzuur maken volgens (17), door directe behandeling met verdund mineraal zuur en daarop volgende destillatie, als ook de esters meteen bereiden volgens (18) en (19). Hiertoe verestert men de lactaten met iets meer dan de aequimoleculaire hoeveelheid verdund mineraal zuur, en een overmaat alcohol. Primair vormt zich uit het zuur en het lactaat een metaalzout en melkzuur, dat secundair meteen met de overmaat alcohol wordt veresterd. De kleine overmaat mineraal zuur dient als katalysator. By de verestering komt weer water vry, wat den aflopende reactie tegengaat. Tevens heeft de gevormde metaalslurry de neiging om de ester in te sluiten. De gegeven patenten noemen methoden om het rendement te verhogen.

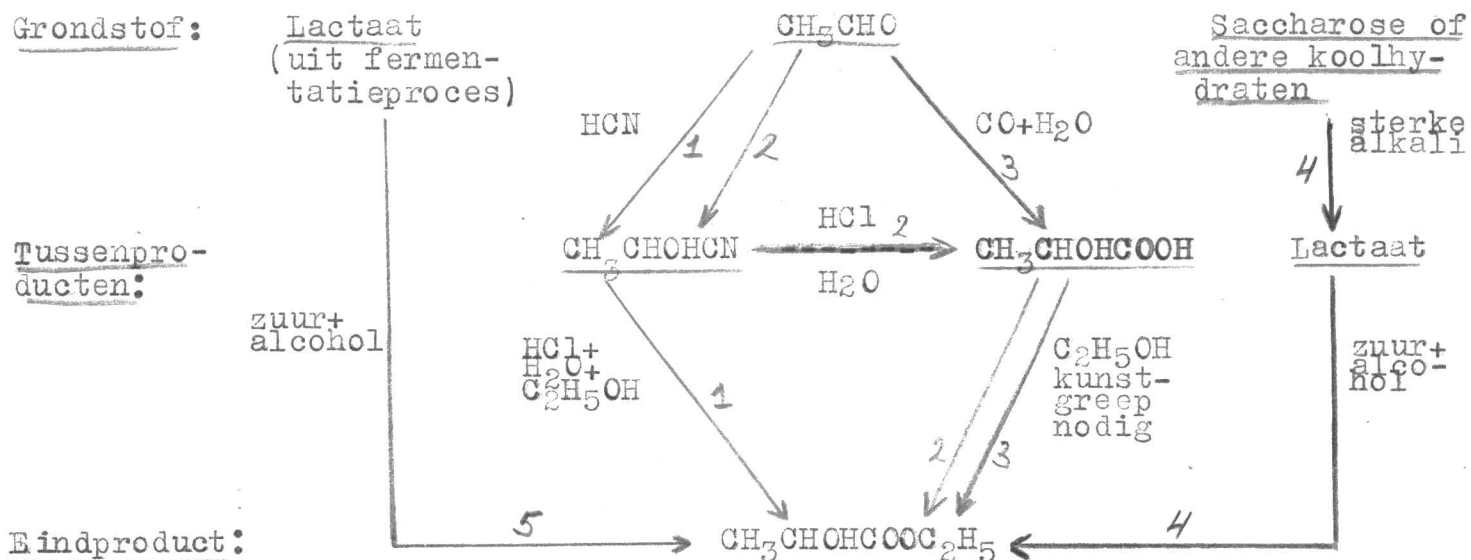
Volgens (18) maakt men uit de verkregen ester weer melkzuur door hydrolyse. Schynbaar maakt men dus een omweg. De opbrengst by recycling van onomgezette ester is echter 91 %, zodat dit toch voordelen blykt te hebben boven de directe omzetting van lactaat in melkzuur.

De onder b) genoemde methoden komen echter niet in aanmerking, omdat de lactaten slechts als tussenproducten by fermenteringsprocessen voorkomen (uitgezonderd het geval onder c), en de opdracht een synthetische bereiding voorschreef.

c) Deze methode, welke in (20), (21), en (22) wordt beschreven lykt aantrekkelijk door de goedkope grondstoffen, en de eenvoud van de reactie, waarbij geen tyd- en plaats-rovende fermentatie nodig is. Men gaat b.v. uit van een bietsuikeroplossing in water, die men met sterke alkali, zoals NaOH of $Ca(OH)_2$ verhit op 210-230°C in een autoclaaf by 25-30 atm. onder roeren. Het ruwe Na- of Ca-lactaat wordt uitgekristalliseerd en hieruit wordt aethyl-lactaat bereid volgens een onder b) genoemde methode. De omzetting van saccharose vindt echter slechts met een laag rendement plaats door het optreden van nevenreacties, zodat het rendement aan melkzuur ten slotte slechts circa 65 % bedraagt. Tot nu toe kan deze methode dus nog niet concurreren met anderemethoden.

Uiteindelyke keuze van de te volgen weg.

De verschillende uitgebreid behandelde bereidingsmethoden kan men dus in het kort in het volgende schema weergeven:



Uit dit schema ziet men meteen dat de wegen 3, 4, en 5 vervallen, respectievelijk wegens: Hoge druk, geen rendementsopgave, moeilijke verestering, ... Nevenreacties, laag rendement. ... Niet-synthetische bereidingswyze.

Ook de keus tussen de wegen 1 en 2 is niet moeilijk, daar weg 2 van hetzelfde tussenproduct (cyanhydrine) uitgaande een extra trap gaat maken, waarbij men het verkregen melkzuur slechts met een kunstgreep kan veresteren.

Uiteindelijk is dus weg 1 verreweg de beste!

Hierby dient nog het volgende te worden opgemerkt:

De opdracht vermeldde slechts dat aethylactaat synthetisch bereid moest worden. Over de te volgen weg bestond algehele vrijheid, aangezien geen bepaalde tussenproducten geïsoleerd behoeften te worden. Daar echter over de afzetmogelykheid van aethylactaat niet veel bekend is, en de vraag in Nederland slechts gering is lykt het beter om de fabriek niet te sterk te richten op een bepaald product. Men zou dus geneigd zyn om melkzuur als tussenproduct te willen isoleren, om dat eventueel te kunnen verkopen. Dat zou dus pleiten voor weg 2. Echter blykt nu, dat aethylactaat zeer gemakkelijk en zuiver gehydrolyseerd kan worden tot melkzuur (18), zodat men vaak melkzuur zuivert via de ester. Eventueel onverkoopbaar aethylactaat kan dus altyd makkelijk verwerkt worden op melkzuur. Verder kan ook het hele proces eenvoudig van weg op weg 2 (lopende tot melkzuur) worden omgeschakeld, daar hiervoor dezelfde apparatuur gebruikt kan worden, en men slechts andere chemicaliën moet gebruiken.

Uit het bovenstaande blykt dus, dat, hoewel de fabriek in eerste instantie is opgezet voor aethylactaat, de productie gemakkelijk is om te schakelen op melkzuur, hetgeen de flexibiliteit by veranderende markt vraag zeer ten goede komt. (Men zie hierover ook het gezamenlyk opgestelde verslag).

Keuze van de te gebruiken patenten.

Nadat de bereidingsmethode voor het aethylactaat was gekozen, moest nog een keus worden gedaan uit de beschikbare patenten. Over de grondstof acetaldehyde kan beschikt worden, daar hiervoor in coördinatie met dit ontwerp door T.C. van Hoek een fabrieksontwerp wordt uitgewerkt. Hierby wordt door hem uitgegaan van 96 % alcohol, waarvan wordt aangenomen dat deze in voldoende hoeveelheden te verkrygen is. De byde verestering benodigde alcohol is dus ook aanwezig, en waar mogelijk zal deze alcohol ook als organisch oplosmiddel gebruikt moeten worden, om het aantal grondstoffen te beperken. Het benodigde HCN wordt bereid uit NaCN en H₂SO₄, waarbij wordt aangenomen, dat HCN als zodanig aanwezig is. De keuze van de patenten wordt nu bepaald door hoog rendement, eenvoudige uitvoering van het proces en uitvoerigheid van technische gegevens. Hier zal nu gebruik worden gemaakt van (3) voor de bereiding van het cyaanhydrine, en van (6) voor de esterbereiding. Voor zover het by deze niet al te diepgaande studie kan worden beoordeeld geven deze patenten het beste resultaat.

Bespreking van het schema (zie tekening)

Aangezien het lactonitril niet behoeft te worden afgescheiden, kan zowel de cyaanhydrinesynthese als de daarop volgende verestering in hetzelfde reactievat worden uitgevoerd.

(1), Dit is een met glas bekleed vat, voorzien van een roerder, een met water gekoelde terugvloeiakoeler (2), een mantel, die zowel voor koeling als stoomverwarming kan dienen, een thermometer, en de nodige aansluitingen.

In dit vat brengt men uit de er boven gelegen meettankjes, die uit voorraadtanks (niet getekend) worden gevuld, de berekende hoeveelheid alcohol, water met aniline katalysator, en vloeibaar acetaldehyde. Men laat dan onder heftig roeren en eventueel koelen langzaam het vloeibare HCN toelopen, waarbij de temperatuur op ongeveer 40-50°C wordt gehouden. Door de terugvloeiakoeler wordt echter verhinderd, dat er dampen ontsnappen. Nadat een aan het acetaldehyde aequimoleculaire hoeveelheid HCN is toegevoegd, wordt de temperatuur verhoogd tot 55-60°C, en men voegt dan een berekende hoeveelheid alcoholische HCl-oplossing (25% HCl) toe, zodat er een kleine overmaat HCl ontstaat. Dit toevoegen geschiedt langzaam, onder goed roeren, terwijl de temperatuur door koelen beneden 70°C wordt gehouden. Nadat al de alcoholische HCl-oplossing is toegevoegd, verhit men nog enige tyd op 82-85°C waarbij refluxen optreedt. Hierna is de reactie voltooid, en wordt het reactiemengsel afgelaten. De ketel kan dan opnieuw worden gevuld.

Men heeft hier dus met een discontinu proces te maken. De totale reactietyd wordt op ongeveer 5-5,5 uur geschat. Met vullen en leegmaken meegerekend wordt de totale duur van een charge op 6 uur gesteld. Er is nu een battery van 6 reactoren ontworpen, die steeds een uur in phase verschillen. De lading van elke reactor is nu juist gelyk aan de gewenste uurproductie, en als de fabriek op gang is komt er dus elk uur een ketelcharge gereed. Dit heeft het voordeel, dat men de opwerking tot het eindproduct verder continu kan uitvoeren, zoals verder zal blyken.

De inhoud van de reactor wordt nu afgelaten naar een neutralisatietank (3), waarin men onder roeren het enigszins zure reactiemengsel (door de kleine overmaat HCl) met NH₃ neutraliseert. Men controleert dit door een monster te trekken.

Het geneutraliseerde mengsel wordt afgelaten naar een buffertank(4) voorzien van een roerwerk, om de afzetting van NH_4Cl tegen te gaan. De buffertank waarin steeds een zekere voorraad op te werken product aanwezig moet zijn, doet dienst als buffer tussen de discontinue bereiding en de continue opwerking.

Uit de buffertank pompt men continu het verkregen reactiemengsel, bestaande uit vloeibaar aethylactaat, alcohol, en vast NH_4Cl , naar het filterstation (5). De capaciteit van de pomp moet dus zodanig zijn, dat de gewenste uurproductie hier ook per uur kan passeren.

De filtratie wordt uitgevoerd in "Niagara" drukfilters. Deze bestaan uit een gesloten vat, waarin opstaande schotten, bedekt met gaas of filterdoek, staan. Door de overdruk van de pomp wordt het filtraat via de op de schotten gevormde koek, aan de binnenkant van de schotten afgetapt. Zolang het filtraat niet helder is hetgeen aan het begin van de filtratie het geval zal zijn, omdat er dan nog geen koek gevormd is, voert men terug naar de buffertank. Ter controle is een kykglas aangebracht in de leiding. Is het filtraat helder, dan voert men het door naar de opslagtank(6). Na afloop van de filtratieperiode (als dus het filter vuil is) wast men de verkregen koek van NH_4Cl uit met 100% alcohol, die als topproduct van de eerste destillatiekolom wordt verkregen. Vervolgens perst men de ketel met perslucht leeg, waarbij men de vloeistof weer terugvoert naar de buffertank(4). Onderwijl wordt het andere filter ingeschakeld, zodat men continu door kan werken. Het filter wordt schoongemaakt door de deksel te lichten en de koek er af te spuiten via een afvoerleiding. Het voordeel van deze filters boven een filterpers is o.a. daarin gelegen, dat er geen lekkage en dus vervuiling en verlies op kan treden, terwijl ook het bedienen en schoonmaken veel eenvoudiger is.

In de opslagtank (6) bevindt zich dus het filtraat, in hoofdzaak bestaande uit aethylactaat en alcohol. Met een pomp voert men het filtraat continu via een voorwarmer (7) naar een destillatiekolom (8), waar de alcohol over de top wordt afgevoerd, en via een condensor (9) en een Koeler (10) wordt teruggevoerd naar de voorraadtank. Als bodemproduct tapt men continu het onzuivere aethylactaat af. Via een pomp en een buffervat wordt het continu naar een destillatiekolom (11) gevoerd. Hier wordt zuiver aethylactaat over de top afgevoerd en gecondenseerd in een condensor (12). Na koeling wordt het naar de opslag gevoerd. Als bodemproduct verkrijgt men hier een gering residu, dat nog gedeeltelijk uit lactide bestaat, zodat men het eventueel weer naar de reactor kan terugvoeren voor hernieuwde verestering. Hierdoor kan het rendement nog stygen.

Opmerkingen.

In het schema is de loop van het aethylactaat met een dikke lyn aangegeven. Niet getekend zijn de bereiding van HCN en alcoholische HCl-oplossing. Voor de bereiding van acetaldehyde zie men de tekening van T.C. van Hoek. De alcoholkringloop is wel aangegeven. De getekende voorraadtank bevat 100% alcohol die afkomstig is van de destillatiekolom, en die gedeeltelijk wordt gebruikt voor het uitwassen van de filterkoeken, en voor de rest verdund tot 96% alcohol, weer terug wordt gevoerd naar de reactor. Daar er door de reactie alcohol wordt verbruikt, moet er dus geregeld verse 96% alcohol worden gesuppleerd.

Op de transport- en opslagmoeilijkheden van HCN en acetaldehyde met de lage kookpunten resp. van 26°C en 21°C, wordt niet verder ingegaan. Waarschijnlijk kan men de voorraadtanks het beste ondergronds leggen. Door de grote giftigheid van HCN zijn zeer goede veiligheidsmaatregelen absoluut vereist.

Handwritten note: 96% alcohol

Berekening van de stofhoeveelheden.

De fabriek is opgezet voor een productie van 100 kg. aethyl-lactaat per uur, d.i. 2,4 Ton/dag of 876 Ton/jaar.

Volgens lit.opgave (3) is het rendement van de cyaanhydrine-synthese 98%.

Volgens lit.opgave (6) is het rendement van de verestering van het lactonitril 90%.

Er is dus nodig:

aan aceetaldehyde: $\frac{100}{118} \times 44 \times \frac{100}{98} \times \frac{100}{90} = 42,3 \text{ kg./uur.}$

aan HCN: $\frac{100}{118} \times 27 \times \frac{100}{98} \times \frac{100}{90} = 26,0 \text{ kg./uur.}$

aan katalysator aniline: 0,5% t.o.v.HCN dus 130gr./uur.

Hieruit ontstaat: $(42,3 + 26,0) \times 0,98 = 66,9 \text{ kg./uur cyaanhydrine}$
Verder is nodig:

aan H₂O : (1 mol.per mol cyaanhydrine), dus $\frac{66,9}{71} \times 1 \times 18 = 17,0 \text{ kg./uur.}$

aan 100% alcohol: (4,2 mol per mol cyaanhydrine), dus

$\frac{66,9}{71} \times 4,2 \times 46 = 182,1 \text{ kg./uur.}$

of aan 96%alcohol: $182,1 \times \frac{100}{96} = 189,7 \text{ kg./uur.}$

Hiermee wordt dus reeds $189,7 - 182,1 = 7,6 \text{ kg.H}_2\text{O}$ per uur toegevoegd.

Als water moet men dus nog slechts $17,0 - 7,6 = 9,4 \text{ kg./uur}$ worden toegevoegd.

aan HCl: (1,15 mol per mol cyaanhydrine), dus

$\frac{66,9}{71} \times 1,15 \times 36,5 = 39,6 \text{ kg./uur.}$

Het HCl wordt als alcoholische oplossing toegevoegd. Uit literatuurgegevens blijkt, dat de oplosbaarheid van HCl in alcohol by 85'C 26 gr./100gr.oplossing is. (lineair geëxtrapoleerd).

Daar de temperatuur niet boven 85'C stygt, wordt een 25% HCl-oplossing in alcohol genomen, zodat dus tydens de reactie zeker geen HCl ontwykt.

Om 39,6 kg.HCl op te lossen is dus nodig:

$3 \times 39,6 = 118,8 \text{ kg.100% alcohol of}$

$\frac{100}{96} \times 118,8 = 123,8 \text{ kg. 96% alcohol.}$

Er blyft voor de cyaanhydrine synthese dus over:

$189,7 - 123,8 = 65,9 \text{ kg./uur 96% alcohol.}$

Aangezieneen ketelcharge juist de uurproductie moet leveren, moet men hierin dus ook de hoeveelheden chemicaliën, die per uur nodig zyn, brengen, zodat het voorschrift wordt:

65,9 kg. 96% alcohol + 9,4 kg. H₂O + 130 gr. aniline in de reactor brengen. Dan toevoegen 42,3 kg. aceetaldehyde, en langzaam onder roeren en eventueel koelen 26,0 kg. HCN toe laten vloeian. Hierna by 55-70'C langzaam 163,4 kg. 25% HCl-oplossing in 96% alcohol toevoegen. Tenslotte gedurende enige tyd op 82-85'C houden, waarby NH₄Cl uitkristalliseert

Het totale volume van de toegevoegde chemicaliën, berekend uit de hoeveelheden en de dichtheden, bedraagt 300-350 liter.

De inhoud van de reactor wordt 500 liter genomen.

Er ontstaat:

by de eerste trap:

Evenwicht - spanning

$$\frac{42,3}{44} \times 71 \times 0,98 = 66,9 \text{ kg./uur cyaanhydrine.}$$

by de tweede trap:
100 kg. aethylactaat/uur.

$$\text{Hiervoor is nodig: } \frac{66,9}{71} \times 46 \times 0,90 = 39,0 \text{ kg./uur 100\% alcohol.}$$

Er blijft dus over:
 $182,1 - 39,0 = 143,1 \text{ kg./uur 100\% alcohol.}$

Aan H₂O blijft niets over.

Aan HCl wordt verbruikt by de reactie:

$$\frac{66,9}{71} \times 36,5 \times 0,90 = 31,0 \text{ kg./uur.}$$

Er blijft dus over:
 $39,6 - 31,0 = 8,6 \text{ kg./uur.}$

By de neutralisatie ontstaat hieruit:

$$\frac{8,6}{36,5} \times 53,5 = 12,6 \text{ kg./uur NH}_4\text{Cl}$$

By de reactie ontstaat reeds:

$$\frac{66,9}{71} \times 53,5 \times 0,90 = 45,4 \text{ kg./uur NH}_4\text{Cl}$$

Totaal ontstaat er dus:

$$12,6 + 45,4 = 58,0 \text{ kg./uur NH}_4\text{Cl}$$

De samenstelling van de buffertank is dus:
100 kg.aethylactaat op 143,1 kg.100% alcohol op 58 kg.NH₄Cl
Dit mengsel moet dus per uur gefiltreerd worden.

De samenstelling van het filtraat is dus:
100 kg.aethylactaat op 143,1 kg. 100% alcohol,waarby geen reke-
ning is gehouden met het uitwassen van de koek.
Bovenstaand mengsel komt dus samen met een klein residu in de
eerste destillatiekolom.

Stel de refluxverhouding is 2 Dan moet er dus per uur 3 x 143,1 =
429,3 kg.alcohol worden afgevoerd over de top. *gelendenseed*
Dit is dan:

$$\frac{429,3 \times 1000^2}{46 \times 3600} \times 22,4 \times \frac{760}{760} \times \frac{273}{273} = \frac{74650}{45160} \text{ cm}^3/\text{sec.}$$

Stel de dampnelheid is 1 ft/sec. = 30,48 cm/sec.

Dan is dus: $\frac{74650}{45160} = 30,48 \times 0,25 \pi D^2$
zodat de diameter van de kolom wordt:
 $D = 43,45 \text{ cm. } 56,85$

Als diameter wordt nu 60 cm aangehouden.

Over het aantal schotels en de kolomhoogte is niets te berekenen
daar van de evenwichtslyn van alcohol en aethylactaat geen
gegevens bekend zyn.

In de tweede destillatiekolom komt 100 kg aethylactaat per uur.
By een refluxverhouding van 1 moet er dus 2 x 100 = 200 kg/uur
over de top afgevoerd worden. *ide*

Dit is dus:

$$\frac{200 \times 1000^2}{118 \times 3600} \times 22,4 \times \frac{760}{760} \times \frac{273}{273} = \frac{16490}{6742} \text{ cm}^3/\text{sec.}$$

Stel de dampnelheid is 1 ft/sec. = 30,48 cm/sec.

Dan is dus: $\frac{16490}{6742} = 30,48 \times 0,25 \pi D^2$ Of $D = 16,79 \text{ cm}$

Als diameter wordt 30 cm aangehouden.

Med. →
Reacties halveert
met om 40%!
in is 200 liter
in 10 min

7

Berekening van de alcoholcondensator (9)

Zoals uit het voorgaande blijkt moet er in de alcoholcondensator per uur worden gecondenseerd:

429,3 kg/uur

Aangenomen wordt, dat de alcohol damp zuiver is en niet oververhit is. De temperatuur van de alcohol damp is dan dus :

78 °C of 172,9 °F.

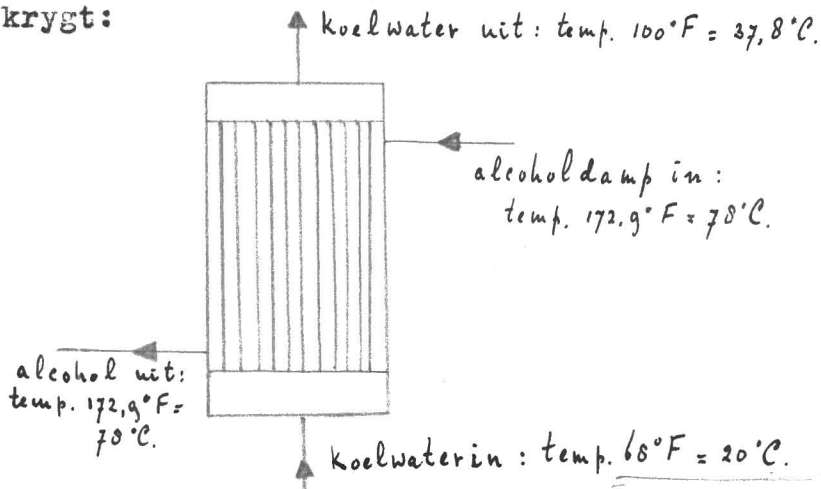
Verder wordt aangenomen, dat het koelwater de condensator binnengaat met een temperatuur van 68 °F en de condensator verlaat met een temperatuur van 100 °F.

Wijzen

Door deze aanneming ligt dus de koelwaterhoeveelheid vast, en kan men de afmetingen van de condensator berekenen. Neemt men een andere eindtemperatuur van het koelwater aan, dan verandert ook de hoeveelheid koelwater, maar uiteraard ook de condensatorgrootte. Aangezien de kosten van de condensator afhangen van zyn afmetingen, en dus van de eindtemperatuur van het koelwater, is het gunstig om een lage eindtemperatuur te kiezen, omdat dan het benodigde koelende oppervlak kleiner kan zyn, en dus de kosten lager zullen zyn. Aan de andere kant is by lage eindtemperatuur de koelwaterhoeveelheid hoog, zodat de kosten hiervan ook hoog zullen zyn. Door berekening kan men nu de meest gunstige eindtemperatuur van het koelwater vinden. Dit is echter door my niet uitgevoerd, en de gekozen eindtemperatuur van 100°F is dan ook willekeurig, hoewel geenszins onwaarschynlyk. Om de meest gunstige eindtemperatuur te vinden zou men de hieronder volgende berekening voor verschillende andere eindtemperaturen moeten herhalen, terwyl dan tevens gegevens over de koelwaterkosten en de kosten van de verschillende berekende condensators bekend moeten zyn.

Wijzen

Als condensortype wordt aangenomen dat men een verticale pypcondensator wil gebruiken. Het koelwater stroomt door de pypen en de alcohol condenseert dus buiten op de pypen, zodat men het volgende schema krygt:



Kanalen zijn 20"

De hoeveelheid over te dragen warmte is:

$$q = W \times r.$$

Wis gewichtshoeveelheid alcohol dus 429,3 kg/uur.
r is condensatiewarmte van alcohol dus 204,3 kgCal/kg.
Men vindt dus:

$$q = 87700 \text{ kgCal/uur} = 348000 \text{ BTU/hr.}$$

$$\text{De koelwaterhoeveelheid } W' = \frac{q}{c \times (t_e - t_b)}$$

c is soortelyke warmte van water en wordt gelyk 1 genomen.
t_e is eindtemperatuur van het koelwater en dus 100°F of 37,8°C.
t_b is begintemperatuur van het koelwater en dus 68°F of 20°C

Men vindt dus:
$$W' = \frac{87700}{1 \times 17,8} = 4927 \text{ kg/uur .}$$

By deze warmteoverdrachtsproblemen geldt nu de algemene formule:

$$q = U \times A \times (\Delta t)_m$$

waarin:

U is de warmteoverdrachts overall coëfficiënt

A is het oppervlak waarover warmte uitgewisseld wordt

$(\Delta t)_m$ is het logaritmische temperatuurgemiddelde dus:

$$\frac{(t_a - t_b) - (t_a - t_e)}{\ln. \frac{t_a - t_b}{t_a - t_e}}$$

t_a is de temperatuur van de alcohol damp dus 172,9°F.

In dit geval is $(\Delta t)_m = 87,9°F$.

De enige onbekenden zyn nu nog U en A.

Men lost nu het probleem zo op dat men uit literatuurgegevens een waarde voor U aanneemt. Men kan dan A berekenen en als men enkele aannemingen van de te gebruiken pypen doet, de gehele condensor vastleggen. Hierna gaat men voor deze globaal berekende condensor de werkelyke waarde van U berekenen en men vergelykt de zo gevonden waarde met de eerder aangenomen waarde. Is deze waarde niet goed dan doet men een nieuwe aanneming en herhaalt de berekening. Het is dus een "try and error" berekening. Uiteindelijk vindt men zo dan de goede waarden van U en A.

By een inleidende berekening werd voor U de waarde 60 aangenomen naar aanleiding van lit. opgave (28) en (30). Dit bleek echter te laag te zyn. Daar deze berekening analoog is aan de nu volgende is die hier weggelaten.

Befinitieve berekening.

Stel :

$$U = 80 \text{ BTU/hr.sqft.}^\circ\text{F.}$$

Uit de algemene vergelyking volgt dan:

$$A = \frac{348000}{80 \times 87,9} = 49,49 \text{ sqft.}$$

Aangezien A kleiner is dan 500 sqft. neemt men een pyp met een uitwendige diameter 5/8 " en een inwendige diameter 1/2 ".

Stroomt al het koelwater door 1 pyp dan is de snelheid:

$$4927 \text{ L/hr door een pyp met doorsnede } 0,25 \sqrt{1} \times 1,27^2 = 1,27 \text{ cm}^2$$

zodat dus
$$v = \frac{4927000}{1,27 \times 3600} = 1073 \text{ cm/sec.}$$

Het Reynoldsgetal van het water wordt nu:

$$Re = \frac{D \times \rho \times v}{\mu} = \frac{1,27 \times 1 \times 1073}{0,82 \times 10^{-2}} = 166200$$

Hierin is μ de viscositeit van water in poises by 29°C.

Daar men wenst dat het water in turbulente beweging is moet het Re-getal ongeveer de waarde 4000 hebben

Voor het aantal pypen vindt men dan:

$$\frac{166200}{4000} = 41,5.$$

Men stelt nu het aantal pypen op 42.

De watersnelheid wordt dan:

$$\frac{1073}{42} = 25,5 \text{ cm/sec}$$

*Ys niet altes
Awan!*

Uit een catalogus vindt men dat voor deze pyp $A = 0,16$ sqft/ft is, zodat de pyplengte dus wordt:

$$\frac{49,49}{42 \times 0,16} = 7,34 \text{ ft.}$$

Men neemt nu een 2-pass condensor, waarbij dus het water twee maal door de condensor stroomt. Men krijgt dan totaal 84 pypen met een lengte 3,67 ft.

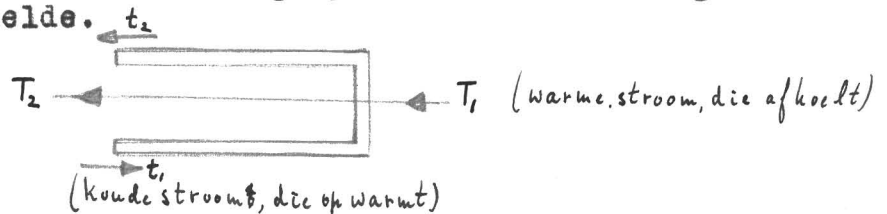
Opmerking.

By een 2-pass warmteuittwisselaar krijgt men dat de ene pass tegenstroom heeft en de andere pass gelykstroom.

Hierdoor mag men dan niet meer het log.temperatuurgemiddelde $(\Delta t)_m$ gebruiken, maar moet men het zogenaamde "true mean" Temperatuur verschil gebruiken dat wordt gedefiniëerd als

$$\frac{\sqrt{(T_1 - T_2)^2 + (t_2 - t_1)^2}}{\ln \left(\frac{T_1 + T_2 - t_1 - t_2 + \sqrt{(T_1 - T_2)^2 + (t_2 - t_1)^2}}{T_1 + T_2 - t_1 - t_2 - \sqrt{(T_1 - T_2)^2 + (t_2 - t_1)^2}} \right)}$$

By de condensor is echter $T_1 = T_2$, zodat het "true mean" temperatuur verschil toch weer gelyk wordt aan het log. temperatuurgemiddelde.



Uit de inleidende berekening bleek nu dat de alcoholfilm controleert en dat deze film een ongeveer 2 x zogrote weerstand heeft als de waterfilm.

Volgens lit.opgave(29) blz.160 kan men nu het temperatuurverval door de wand en de filmlagen als volgt schatten:

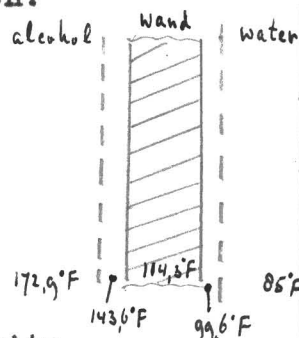
De temp.van de alcohol damp is 172,9°F

De temp.van het water is gemiddeld ~~172,9 - 87,9 = 85~~ 87,9°F

De temp.van de wand is dan:
 $85 + 87,9/3 = 114,3$ °F.

De temp.van de alcoholfilm is:
 $(172,9 + 114,3)/2 = 143,6$ °F.

De temp.van de waterfilm is:
 $(85 + 114,3)/2 = 99,6$ °F



Men berekent nu U volgens lit.opgave (29) blz.145 uit:

$$U = \frac{1}{D_o/D_i h_i + (15 D_o/k) \log D_o/D_i + 1/h_o + 1/h_{so} + D_o/D_i h_{si}}$$

Hierin geeft de index o aan de waarde voor de outside dus alcoholfilm aan en de index i de waarde voor de inside dus waterfilm.

D is de diameter.

h is de warmteoverdrachtscoëfficiënt.

k is de thermische geleidbaarheid van de wand.

De voor U gebruikte formule is beter dan de bekende formule waarin de verschillende A-waarden voorkomen, omdat in dit geval A slechts globaal bekend is.

Man heeft nu:

D_o is 0,625" of 0,05208 ft.

D_i is 0,5" of 0,04166 ft.

D_o/D_i is 1,25.

k is 65 BTU/hr.sqft.'F(perft). voor de te gebruiken Cu-legering volgens lit.opgave(29)

$h_{so} = h_{si} = 2000$ BTU/hr.sqft.'F,

Dit zyn de overdrachtscoëfficiënten van de zogenaamde "scale"- of vuilaanslag-lagen op de wand.

Voor de berekening van h_i wordt in het geval van een turbulente waterstroom aanbevolen de formule:

$$h_i = \frac{160(1 + 0,012 t_f) (v)^{0,8}}{(D)^{0,2}}$$

t_f is de filtemp. dus 99,6°F

v is de watersnelheid dus 25,5 cm/sec = 0,84 ft/sec

D is 0,5 inch.

Men vindt dan:

$$h_i = 351,8 \text{ BTU/hr.sqft.'F.}$$

Voor de berekening van h_o gebruikt men de op blz.260 van lit. opgave(28) genoemde formule:

$$h_o \left(\frac{\mu_f^2}{k_f \rho_f g} \right)^{1/3} = 1,47 \left(\frac{4 \Gamma}{\mu_f} \right)^{-1/3}$$

Filtemp. t_f is 143,6°F.

Viscositeit μ_f is 0,6 centipoise, of 1,452 lb/hr.ft. (Perry blz7795)

Thermische geleidbaarheid k_f is 0,080 BTU/hr.sqft.'Fperft. (Perre blz.956)

Dichtheid ρ_f is 0,75 gr/ml. of 47,03 lb/cuft.

De versnelling van de zwaartekracht g is $4,17 \times 10^8$ ft/hr².

Γ is de massasnelheid uitgedrukt in lb/hr.ft van het condensaat op het laagste punt van de pypen.

Voor een verticale pyp wordt dit dus:

$$\frac{W \text{ in lb/hr}}{\pi D \text{ in ft}}$$

In dit geval wordt het:

$$\Gamma = \frac{429,3 \times 2,205}{84 \times 3,14 \times 0,04166} = 85,96 \text{ lb/hr.ft.}$$

Men vindt dan:

$$h_o = 144,3 \text{ BTU/hr.sqft.'F.}$$

Vult men de aldus gevonden waarden in de formule voor U in dan vindt men uiteindelyk:

$$U = 85,49 \text{ BTU/hr.sqft.'F.}$$

Deze waarde wykt niet al te zeer af van de aangenomen waarde.

By invallen in de formule

$$q = U \times A \times (\Delta t)_m$$

vindt men dan voor A de waarde:

$$A = 46,3 \text{ sqft.}$$

$$\text{en voor de pyplengte de waarde: } \frac{46,3}{84 \times 0,16} = 3,5 \text{ ft.}$$

De condensor afmetingen zyn dus:

Pyplengte 3,5 ft of ongeveer 107 cm

Manteldiameter by 84 pypen is ongeveer 10 inch of 25 cm.

Volgens lit.opgave (29) blz.161 kan men ook een contrôle uit-
oefenen op het aangenomen temperatuurverval, over de filmlagen
en de wand. Deze wordt als volgt uitgevoerd:

val door de outside film (hier dus de alcoholfilm, is:

$$(\Delta t)_m \times \frac{1/h_o}{1/U}$$

val door de inside film (hier dus de waterfilm, is:

$$(\Delta t)_m \times \frac{1/h_i}{1/U}$$

Men vindt dus:

$$\text{Val door de alcoholfilm: } 87,9 \times \frac{0,006929}{0,011696} = 52,1 \text{ 'F.}$$

De temp. van de wand aan de alcoholzyde is dus:

$$172,9 - 52,1 = 120,8 \text{ 'F.}$$

$$\text{De temp. van de alcoholfilm is: } \frac{172,9 + 120,8}{2} = 146,8 \text{ 'F.}$$

Aangenomen was : 143,6 'F.

Dit kleine verschil heeft alleen invloed op de waarden van k_p en k_r . Deze worden resp. 0,58 centipoise i.p.v. 0,60, en 0,079 BTU/hr.sqft. 'F per ft i.p.v. 0,080. Deze verschillen heffen elkaar echter nog grotendeels op, zodat h_o nu wordt 144,1 BTU/hr.sqft. 'F i.p.v. 144,3.

$$\text{Val door de waterfilm : } 87,9 \times \frac{0,003553}{0,011696} = 26,7 \text{ 'F.}$$

De temp. van de wand aan de waterzyde is dus:

$$85,0 + 26,7 = 111,7 \text{ 'F.}$$

$$\text{De temp. van de waterfilm is: } \frac{85,0 + 111,7}{2} = 98,4 \text{ 'F.}$$

Aangenomen was : 99,6 'F.

Hierdoor wordt de waarde van h_i nu 348,8 BTU/hr.sqft. 'F. i.p.v. 351,8.

De temperatuurval over de wand is:

$$120,8 - 111,7 = 9,1 \text{ 'F.}$$

Hierin zyn tevens de temperatuurvalen over de twee "scale" lagen begrepen. Aangezien de twee h-waarden hiervan gelyk zyn, kan men voor de wandtemp. de waarde aannemen:

$$\frac{120,8 + 111,7}{2} = 116,3 \text{ 'F} \quad \text{i.p.v. de aangenomen } 114,3 \text{ 'F.}$$

Berekent men nu U met deze nieuwe waarden voor h_o en h_i dan vindt men :

$$U = 85,17 \text{ BTU/hr.sqft. 'F i.p.v. } 85,49.$$

Deze afwyking is zo gering dat die te verwaarlozen is.

Opmerking.

Byde bovenstaande berekening is aangenomen dat U constant is. Dit is vooral by lange condensors niet meer het geval, doordat dan het temperatuurverschil tussen inlaat en uitlaat van het koelwater een rol kan gaan spelen.

Δt

In de meeste gevallen kan men echter wel aanemen dat U lineair verandert met de koelwatertemperatuur. In dat geval kan men op analoge wijze als dit voor de formule

$$q = U \times A \times (\Delta t)_m$$

is geschiedt afleiden dat de formule

$$q = A \times \frac{U_1 (\Delta t)_2 - U_2 (\Delta t)_1}{\ln. \frac{U_1 (\Delta t)_2}{U_2 (\Delta t)_1}} = \text{geldt.}$$

Hierin is U_1 de waarde van U aan de inlaatzyde van het koelwater en U_2 de waarde aan de uitlaatzyde. Deze U-waarden zyn op analoge wyze te berekenen als boven is geschiedt. Men krygt alleen andere waarden voor de koelwatertemp. en voor het temperatuurverval door de filmlagen en de wand, en hierdoor dus andere waarden voor h_o en h_i . Op deze wyze werd voorde gegeven condensor gevonden:

$$U_{22} = 84 \text{ BTU/hr.sqft.'F.}$$

$$\text{en } U_{21} = 86,7 \text{ BTU/hr.sqft.'F.}$$

$$(\Delta t)_1 = 172,9 - 100 = 72,9 \text{ 'F.}$$

$$(\Delta t)_2 = 172,9 - 68 = 104,9 \text{ 'F.}$$

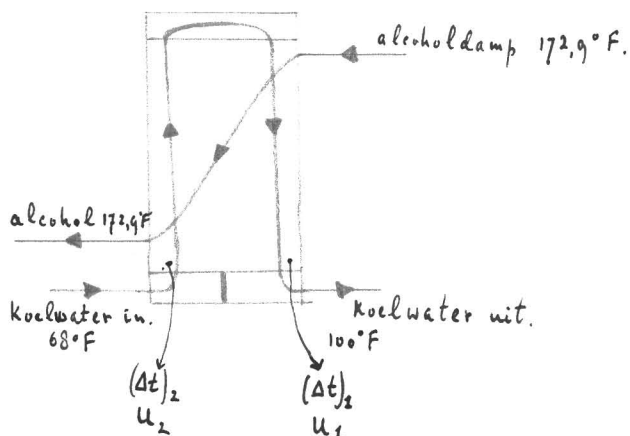
Vult men deze waarden in de formule in dan krygt men :

$$A = 46,34 \text{ sqft.}$$

By de eerste berekening was gevonden :

$$A = 46,3 \text{ sqft.}$$

zodat het geen verschil geeft en men dus U constant mag veronderstellen.



Juni 1949.
J.R.Jansen.

LITERATUURLIJST.

- | | | |
|---|-------------------------------|----------------------|
| <u>1.</u> I.C.I. en W.R.Hurtley | E.P.341,961 | 25 Oct. 1929. |
| <u>2.</u> A.D.Macallum | U.S.P.1,984,415 | 18 Dec. 1934. |
| <u>3.</u> I.G.Farben | E.P.359,262 | 23 Oct. 1931. |
| <u>4.</u> G.C.Ray | U.S.P.2,396,201 | 5 Mrt. 1946. |
| <u>5.</u> O.Schmidt,G.Niemann | D.R.P.544,499 | 25 Sept.1925. |
| <u>6.</u> H.W.Matheson,K.G.Blaikie. | E.P.257,907 | 3 Sept.1925. |
| <u>7.</u> H.W.Matheson,K.G.Blaikie. | E.P.264,143 | 11 Jan. 1926. |
| <u>8.</u> H.W.Matheson,K.G.Blaikie. | Can.P.263,186 | 3 Aug. 1926. |
| <u>9.</u> Akt.Gesellschaft für Stickstoffdünger. | F.P.699,675 | 18 Febr.1931. |
| <u>10.</u> L.J.Christmann | U.S.P.1,790,262 | 27 Jan . 1931. |
| <u>11.</u> W.Michael,W.Haag | D.R.P.499,523 | 25 Aug. 1927. |
| <u>12.</u> I.G.Farben | E.P.300,040 | 28 Dec. 1927. |
| <u>13.</u> W.J.Bannister | U.S.P.1,695,449 | 18 Dec. 1928. |
| <u>14.</u> W.J.Bannister | U.S.P.2,029,694 | 4 Febr.1936. |
| <u>15.</u> E.M.Filachione,C.H.Fischer | U.S.P.2,405,646 | 13 Aug. 1946. |
| <u>16.</u> D.J.Loder | U.S.P.2,265,945 | |
| <u>17.</u> O.M.Urbain | U.S.P.2,009,753 | 30 Juli 1935. |
| <u>18.</u> S.M.Weisberg,E.G.Stimpson | U.S.P.2,290,926 | 28 Juli 1942. |
| <u>19.</u> S.M.Weisberg,E.G.Stimpson | U.S.P.2,390,140 | 4 Dec. 1945. |
| <u>20.</u> G.Braun. | U.S.P.2,024,565 | 17 Dec. 1935. |
| <u>21.</u> R.H.Lock | U.S.P.2,382,889 | 14 Aug. 1945. |
| <u>22.</u> Stand.Brands Inc. | E.P.400,413 | 26 Oct. 1933. |
| <u>23.</u> L.T.Smith,H.V.Claborn | Ind.Eng.Chem. | <u>32.</u> 692 1940. |
| <u>24.</u> G.T.Peckham jr. | Chem.Eng.News | <u>22.</u> 440 1944. |
| <u>25.</u> R.Grüter | Chem.Ztg. | <u>65.</u> 84 1941. |
| <u>26.</u> E.M.Filachione,J.H.Lengel,
C.H.Fischer. | Ind.Eng.Chem. | <u>37.</u> 388 1945. |
| <u>27.</u> E.M.Filachione,C.H.Fischer | Ind.Eng.Chem. | <u>38.</u> 228 1946. |
| <u>28.</u> Mc.Adams | Heattrans mission. | |
| <u>29.</u> Brown en Marco | Introduction to heattransfer. | |
| <u>30.</u> Perry | Chem.Eng.Handbook. | |