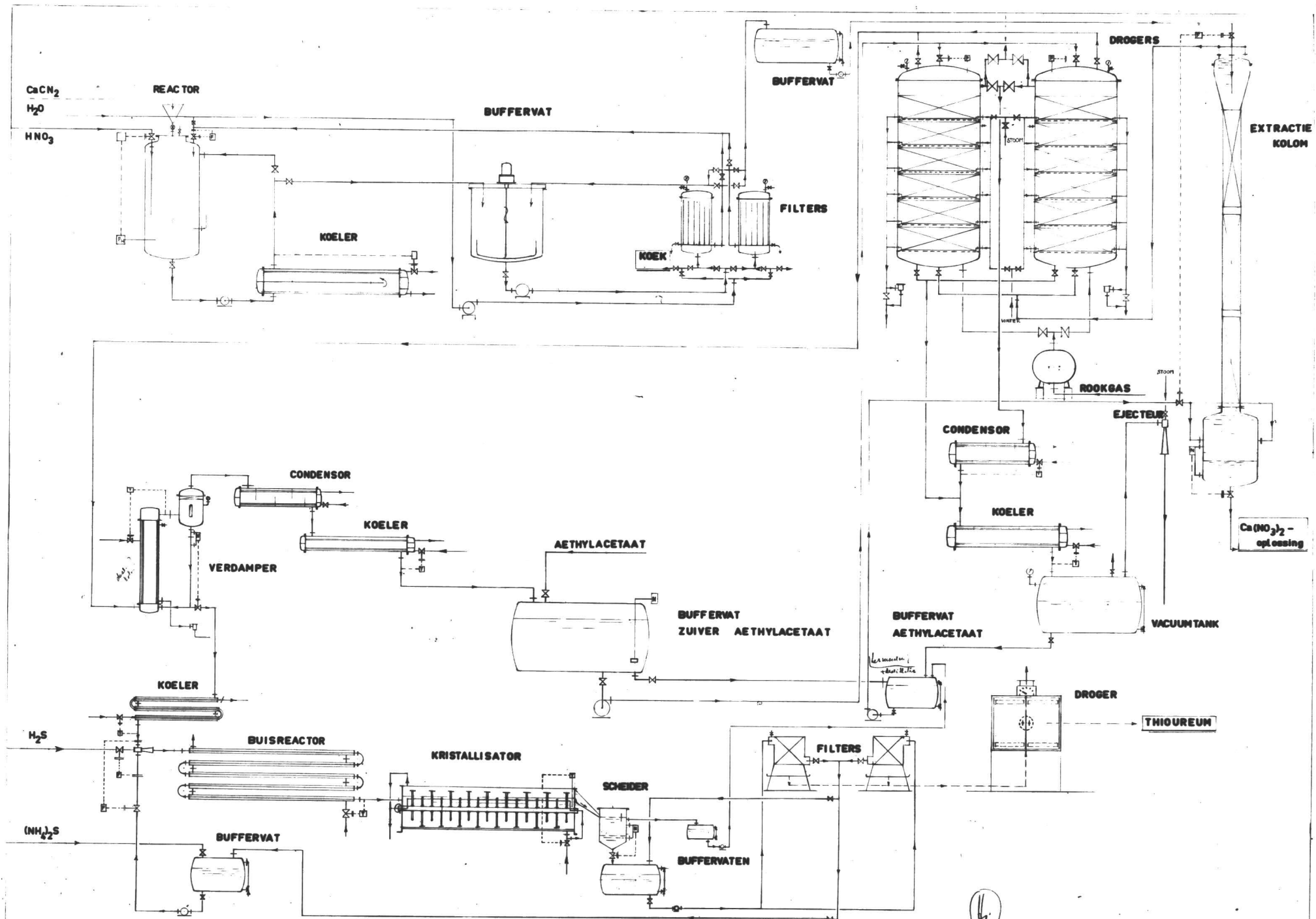


T. C. den Broer

De bereiding van Thiocureum

1468



THIOUREUM SCHAAAL 1:20
 MEI 1959
 F.C. den BOER



Aanvulling op fabrieksschema: De bereiding van thiouream.

a) Het scheiden van aethylacetaat en cyaanamide.

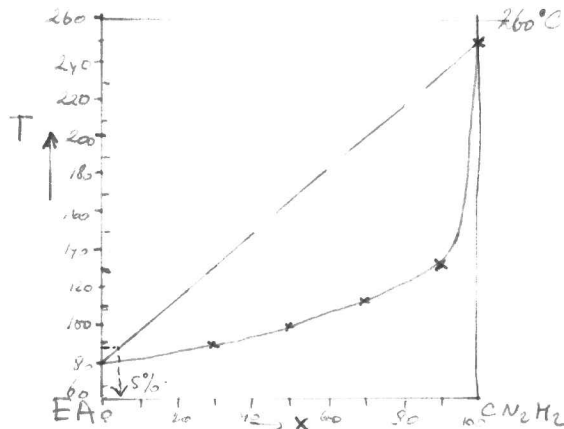
Het kookpunt van aethylacetaat is 77°C .

Het kookpunt van cyaanamide is

140 $^{\circ}\text{C}$ bij 19 mm druk (Lit. 1) (onder ontleding).
143- 144 $^{\circ}\text{C}$ bij 18 mm druk) Via Beilsteins Handbuch (Lit.2).
132- 138 $^{\circ}\text{C}$ bij 12 mm druk

Uit deze gegevens volgt een kookpunt van ca 250°C bij 760 mm druk, gesteld dat het cyaanamide niet ontleedt en dat de logarithme van de dampspanning als functie van de reciproke temperatuur een rechte lijn verband geeft.

De kookfiguur wordt nu ongeveer als in figuur 1.



Figuur 1. T-x diagram CN_2H_2 - aethylacetaat.

De vloeistoflijn volgt uit gegevens van Courtier (Lit. 3):

Concentratie CN_2H_2 (Gew.%)	Kookpunt
30	89°C
50	99 "
70	110 "
90	127 "

Bij 89°C bevat de damp ca 5 % CN_2H_2 (Een nauwkeuriger berekening vereist omrekening via mol-procenten).

Om zuivere aethylacetaat af te scheiden is het dus noodzakelijk de verdamer te vervangen door een destillatietoren.

b) Het aethylacetaat zal in alkalische oplossing gedeeltelijk ontleden. Het is daarom gewenst de aethylacetaat komende uit de scheider te behandelen met zwavelzuur en azijnzuur of aethylalcohol om de ontledingsproducten weer te veresteren tot aethylacetaat. Destillatie van het reactieproduct geeft voldoende zuivere aethylacetaat.

c) Literatuur.

1. C.D.Hodgman e.a. Handbook of Chemistry and Physics 39th ed. (1957)
2. Beilsteins Handbuch der Organischen Chemie 3 I 37.
3. A.J.Courtier Bull. Soc. Chim. France (1948) 528.

De bereiding van thiourem.

=====

Fabrieksschema.

F.C. den Boer,
Sportlaan 17,
Vlaardingen.

INHOUD:

1. Eigenschappen en gebruik van thiourem.
2. Enkele technische bereidingswijzen.
3. Keuze van het proces, van de productiehoeveelheid en van de plaats van de fabriek.
4. Beschrijving van het proces.
5. Enkele gegevens over materiaal voor en bouw van de apparatuur.
6. Materiaalbalans.
7. Energiebalans.
8. Berekening van een condensor.
9. Literatuur.

=====

1. Eigenschappen en gebruik van thiourem.

1.1. Eigenschappen.

Thiourem, $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, komt in eigenschappen veel overeen met ureum, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Dit volgt direkt uit de overeenkomst in structuur; het verschil in de structuur van beide stoffen is slechts de verandering van het zuurstofatoom in ureum door een zwavelatoom in thiourem.

Thiourem, in 1869 ontdekt door Reynolds (Literatuur 1), smelt bij $180 - 182^\circ\text{C}$, en ontleedt bij hogere temperaturen in giftige dampen (Literatuur 2).

Thiourem is in water en alcohol goed, in aether veel minder oplosbaar.

In zuivere toestand is thiourem gekristalliseerd in witte, schitterende kristallen, die bitter smaken.

1.2. Gebruik van thiourem.

In bijna alle gevallen waar ureum als grondstof voor plastieken dienst doet, kan thiourem worden gebruikt. De relatief hoge prijs van thiourem maakt de toepassing slechts voor speciale gevallen rendabel.

De polymerisatieproducten van thiourem met formaldehyde met lage polymerisatiegraad zijn veel minder oplosbaar in water dan de overeenkomstige ureumverbindingen. De aminoplasten kunnen dus in speciale gevallen bereid worden uit thiourem en formaldehyde.

In de organische chemie heeft thiourem ook veel toepassingen.

Het is één van de grondstoffen voor enkele medicijnen zoals vitamine B₁ en sulfamidepreparaten die de thiazoolkern bezitten, het komt voor in "permanent-wave"-preparaten, en voorkomt het geel worden van de ondergrond van papier, dat in de diazotypie wordt gebruikt.

Thiourem wordt verder gebruikt als vulcaniseermiddel voor rubber, als analytisch reagens op bismuth en seleen (waarmee het additieverbindingen vormt) en tenslotte als schuimmiddel in flotatieprocessen.

2. Enkele technische bereidingswijzen.

De bereiding van thiourem wordt in de techniek op twee in principe van elkaar verschillende methoden verwezenlijkt.

2.1. De eerste methode is het verhitten van ammoniumrhodanide, NH_4CNS , op ca. 170°C gedurende enige uren en daarna op 100°C gedurende 1 uur, waardoor het NH_4CNS zich in zijn isomeer, thiourem, omzet.

Het mengsel wordt nu bij -15°C met water uitgetrokken. Het thioureum gaat bij deze temperatuur niet meer in oplossing, het ammoniumrhodanide wordt dus uit het mengsel getrokken (Literatuur 7).

Het achtergebleven thioureum wordt nu gezuiverd door kristallisatie. Na twee maal kristalliseren bestaat de stof voor slechts 85% uit thioureum.

Een modificatie wordt in een Engels patent (Literatuur 3) vermeld; men extraheert de smelt van NH_4CNS dusdanig met water, dat het dubbelzout van thioureum met ammoniumrhodanide als kristallijn materiaal achterblijft. Hieruit kan men door rekristallisatie weer thioureum bereiden. Men vindt redelijke resultaten als men het NH_4CNS van het thioureum extraheert met b.v. xyleen.

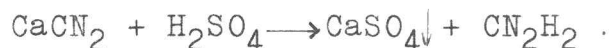
De grote moeilijkheden bij dit soort processen zijn het voorkomen van de vorming van nevenproducten en het terugwinnen van het ammoniumrhodanide uit de moederlogen van de kristallisatie van het thioureum. Door het gebruik van xyleen poogt men vooral de laatste moeilijkheid op te lossen.

2.2. De tweede hoofdgroep van bereidingswijzen is die waarbij men uitgaat van cyaanamide (in vrije vorm of als zout) en zwavelwaterstof dat als gas wordt aangevoerd of ook wel ter plaatse gemaakt wordt uit een sulfide.

Het cyaanamide (CN_2H_2) en het H_2S reageren onder vorming van thioureum, dat uit de waterige oplossing kristalliseert als men afkoelt.

Enkele uitvoeringsvormen zijn:

2.2.1. Men roert calciumcyanamide met water en zwavelzuur, terwijl men H_2S inleidt, gedurende enkele uren (Literatuur 4). De volgende reacties vinden plaats:



Het calciumsulfaat zal echter veel onzuiverheden en dus ook cyaanamide insluiten. Een ander bezwaar is de lange reactietijd en het ontstaan van gips als vrijwel waardeloos bijproduct.

In plaats van zwavelzuur kan men CO_2 gebruiken. Dit heeft het voordeel dat de pH van het reactiemengsel niet beneden de waarde 5,7 komt, waardoor een polymerisatie van tussenproducten wordt voorkomen.

2.2.2. Uitgaande van CaCN_2 en Na_2S in geconcentreerde waterige oplossing kan men na toevoeging van CaCl_2 , thioureum uit het reactiemengsel isoleren door afkoelen van het heet gefiltreerde mengsel, filtreren van het uitgekristalliseerde thioureum en uitwassen van de kristallen met (dure) wasvloeistoffen zoals alcohol (96%) en aether.

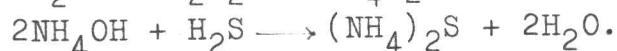
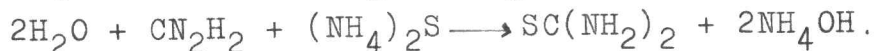
De overmaat Ca-ionen, die zich in het filtraat bevindt, is reeds voor de kristallisatie van het thiourem verwijderd door toevoeging van soda, terwijl lastige zwavelverbindingen tevoren door zwavelzuur zijn ontleed en als zwavel zijn afgefiltreerd (Literatuur 5).

2.2.3. Als grondstoffen kunnen ook dienen CaCN_2 en $\text{Ca}(\text{SH})_2$. CO_2 onder druk wordt gebruikt om de overmaat calcium te verwijderen, het CaCO_3 wordt afgefiltreerd en de thiourem ingedampt (Literatuur 6).

2.2.4. Als men volgens A.J. Courtier (Literatuur 8) te werk gaat om thiourem te bereiden, moet men vrij cyaanamide gebruiken, dat samengebracht met zwavelwaterstofgas, in de vorm van een oplossing van ammoniumsulfide in water, direct reageert tot thiourem.

Volgens een Duits patent (Literatuur 9) heeft het ammoniak hierbij een katalytische werking.

Het ammoniumsulfide reageert met het cyaanamide onder vorming van NH_4OH , dat weer direct met het zwavelwaterstofgas reageert onder terugvorming van het ammoniumsulfide:



Het vrije CN_2H_2 wordt het best aan het reactiemengsel toegevoegd in de vorm van een oplossing in een met water slechts weinig mengbare inerte vloeistof, zoals butanol of aethylacetaat. Het CN_2H_2 zal, zodra het uit de organische vloeistof in de waterige overgaat, reageren met het $(\text{NH}_4)_2\text{S}$. Er is in het medium waarin de reactie plaatsvindt dus altijd een overmaat H_2S . Hierdoor voorkomt men vorming van nevenproducten.

De aan thiourem verzadigde oplossing wordt nu afgekoeld, waardoor het thiourem uitkristalliseert; het kan afgefiltreerd worden. Na drogen van de kristallen heeft men zuiver thiourem. (Eventueel achtergebleven $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ontleedt bij het drogen).

Het cyaanamide is volgens Courtier gemakkelijk te verkrijgen in aethylacetaat-oplossing als men calciumcyaanamide met verdund salpeterzuur laat reageren onder vorming van een oplossing van CN_2H_2 en calciumnitraat in water (Literatuur 10). De hoge concentratie aan zouten maakt het n.l. mogelijk om het CN_2H_2 met aethylacetaat volledig uit de waterige oplossing te extraheren bij toepassing van continue tegenstroomextractie (Literatuur 11).

3. Keuze van het proces, van de productiehoeveelheid en van de plaats van de fabriek.

3.1. Keuze van het proces.

Op grond van de volgende overwegingen wordt het proces beschreven in 2.2.4. gekozen ter bereiding van thiourem:

*keuze van proces
keuze van plaats?*

3.1.1. Ammoniumrhodanide is, tenzij als bijproduct in gasfabrieken gewonnen, ongeveer even duur als thiouream, maar is in ieder geval niet zonder vorming van veel bijproducten rendabel in thiouream om te zetten.

3.1.2. De processen berustend op het principe van de reactie van CN_2H_2 en H_2S gecombineerd met het neerslaan van het calcium afkomstig van het ruwe calciumcyanamide in de vorm van onoplosbare zouten, hebben alle als nadeel dat de reactietijd lang is en dat de onoplosbare calciumzouten veel cyanamide kunnen insluiten.

3.1.3. Het CaSO_4 of het CaCO_3 dat als neerslag afgefiltreerd wordt, heeft hoegenaamd geen economische waarde.

3.1.4. Het bij de methode 2.2.4. gevormde $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ echter kan als meststof worden gebruikt (Literatuur 10).

3.1.5. De oplossing van de reactieve stof CN_2H_2 in aethylacetaat is gemakkelijk en goedkoop te verkrijgen en te concentreren en behalve voor de bereiding van thiouream ook voor andere syntheses te gebruiken.

3.1.6. Het verkregen thiouream is zuiver (minstens 99% zuiverheid) en wordt met practisch 100% rendement uit de grondstoffen CN_2H_2 en H_2S verkregen. Het rendement voor de bereiding van CN_2H_2 is groter dan 90%, onder andere omdat geen insluiting van CN_2H_2 in onoplosbare Ca-zouten meer kan plaatsvinden.

3.2. Keuze van de productiehoeveelheid en van de plaats van de fabriek.

Het gebruik van thiouream is, volgens gegevens van het Centraal Bureau voor de Statistiek, in Nederland ca. 30 ton per jaar. Dit thiouream kost Nederland ca. f. 2,25 per kg; het wordt geïmporteerd uit West-Duitsland en de Verenigde Staten. De prijs van thiouream in Nederland (Gebouw voor Scheikunde) is ca. f. 6,-- per kg; een handboek geeft voor Duitsland DM 6.30 aan (Literatuur 12).

De oorzaak van het prijsverschil ligt vermoedelijk in de graad van zuiverheid.

Een fabriek voor zuiver thiouream zal bij een productie van 400 ton per jaar in Nederland niet voldoende afzet vinden. De juiste plaats voor zulk een fabriek lijkt mij daarom ergens in de Verenigde Staten, waar de markt voor thiouream ongetwijfeld groot is in verband met de vele toepassingen van de stof. Het onder 3.1.5. genoemde geeft de fabriek een goede wendbaarheid.

*in de literatuur
argument?*

*keuze van
plaats*

4. Beschrijving van het proces.

4.1. Gebruikte grondstoffen.

4.1.1. Voor het benodigde water kan het best leidingwater voor de bereiding van het CN_2H_2 uit $\text{CaCN}_2 + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ en gedemineraliseerd water voor de ammoniumsulfide-oplossing worden gebruikt.

4.1.2. Het salpeterzuur dat Courtier gebruikt (Literatuur 10) is sterk zuur van $36,7^\circ\text{Bé}$, dat 54 gewichtsprocenten HNO_3 bevat (s.g. = 1,34).

4.1.3. Het calciumcyaanamide is technisch calciumcyaanamide, kalkstikstof, met een gehalte van ca. 20% N. Aangenomen is dat het de volgende samenstelling heeft:

CaCN_2	59,2 %
CaO	20,0 %
CaCO_3	6,4 %
C	11,6 %
metaal- oxyden	2,8 %
	<hr/>
	100,0 %

4.1.4. Het zwavelwaterstofgas kan worden betrokken uit de aardolieindustrie. Het wordt beschouwd zuiver te zijn.

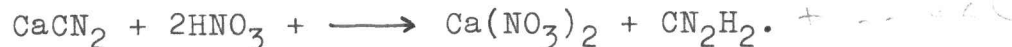
4.1.5. De ammoniumsulfide-oplossing wordt gemaakt uit H_2S -gas en zuivere ammonia.

4.1.6. De aethylacetaat is eveneens zuiver gedacht.

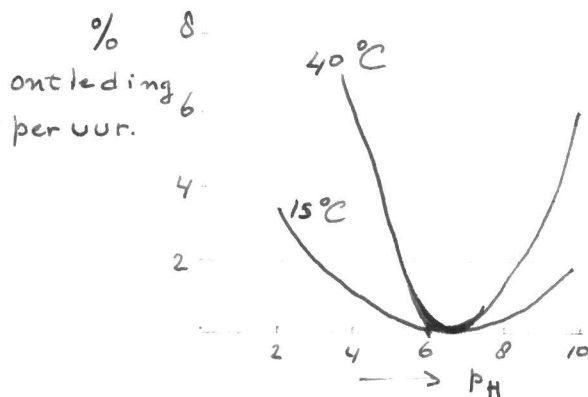
4.2. Beschrijving van het proces.

4.2.1. De bereiding van de oplossing van CN_2H_2 in water.

De reactie wordt voorgesteld door de vergelijking



Bij de reactie komt een aanzienlijke hoeveelheid warmte vrij. Deze warmte wordt afgevoerd in een warmtewisselaar buiten de reactor. Het circuleren van de vloeistof maakt een roerder in de reactor overbodig en voorkomt een plaatselijk te hoge temperatuur en dus ontleding of polymerisatie van CN_2H_2 omdat het reactiemengsel tevens als reactiemedium dienst doet. Zie figuur 1.



Figuur 1. Ontledingsnelheid van CN_2H_2 als functie van de pH en de temperatuur.

Om een voldoende lange reactietijd te garanderen wordt niet continu afgetapt. Telkens na drie kwartier wordt de toevoer van het CaCN_2 en het water gestopt gedurende 15 minuten, waardoor automatisch de salpeterzuurtoevoer wordt afgesloten. Na ca. 4 minuten wordt de productie van 45 minuten naar het buffervat voor de filtratie gepompt via de koeler. Om het product op 20°C te brengen moet dit ca. 11 minuten in beslag nemen.

Opnieuw kan nu gedurende 45 minuten worden geproduceerd. De ontleding van het CN_2H_2 wordt ook tegengegaan door een regeling van de pH op $6,0^2$ (figuur 1). Voor temperaturen beneden 50°C is bij deze pH een minimum ontledingsnelheid van het CN_2H_2 . Het reactiemengsel wordt nu gefiltreerd om de verontreinigingen (van de ruwe kalkstikstof afkomstig) te verwijderen.

De filterhoek bevat ca. 50% koolstof en kan worden verwerkt op 100% koolstof (Literatuur 10).

4.2.2. De extractie.

Uit een reservoir wordt de heldere oplossing gepompt naar de extractiekolom. De stroom wordt geregeld door een regeling met behulp van een meetflens (aangegeven door \boxed{F}).

De gepakte extractiekolom heeft aan de bovenzijde een constructie volgens Elgin (Literatuur 13) om het meevoeren van waterige vloeistof met de aethylacetaat te voorkomen.

Het CN_2H_2 wordt met aethylacetaat in tegenstroom geëxtraheerd uit de waterige fase. Het vloeistofscheidingsniveau wordt onder in de kolom gehandhaafd op constante hoogte door een contrôle op de afvoer van de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ -oplossing.

De kolom is geconstrueerd teneinde een extractie van 93% van het CN_2H_2 mogelijk te maken.

4.2.3. De drogers.

De oplossing van CN_2H_2 in aethylacetaat wordt gedroogd op bauxiet, Al_2O_3 . Het drogen is noodzakelijk om de ontleding van CN_2H_2 bij het indampen te voorkomen. Volgens Courtier (Literatuur 10) is het CN_2H_2 in aethylacetaat tot boven 100°C stabiel, echter niet in een waterige oplossing.

De drogers zijn gebaseerd op een werkduur van vier uur achtereen.

De absorptiewarmte wordt afgevoerd door waterkoeling.

4.2.4. De regeneratie van de drogers.

De bauxiet wordt geregenereerd door verhitting op ca. 180°C . Tevoren echter is de inhoud van de droger gewassen met zuiver aethylacetaat om het CN_2H_2 te verwijderen en met stoom verhit tot boven het kookpunt bij 1 atmosfeer van aethylacetaat (77°C) om het aethylacetaat dat aan het bauxiet gehecht was, terug te winnen. Het aethylacetaat wordt gecondenseerd en gekoeld. De laatste hoeveelheden worden weggezogen met behulp van een stoomejecteur.

De droger wordt nu met rookgassen tot ca. 180°C verhit, en daarna afgekoeld. De afkoeling daarna wordt versneld door zuiver aethylacetaat te sproeien in de drogers. De toevoer van deze aethylacetaat wordt afgesloten als de druk in de drogers te groot wordt. Het aethylacetaat wordt gecondenseerd en gekoeld.

4.2.5. In de verdamper wordt de oplossing van CN_2H_2 in aethylacetaat geconcentreerd tot 300 g CN_2H_2 per liter aethylacetaat. Een temperatuur- en niveauregeling handhaven constante werkcondities. De geconcentreerde oplossing wordt gekoeld tot 40°C en samen met een ammoniumsulfide-oplossing en zwavelwaterstofgas in een buisreactor tot reageren gebracht.

Koelwater voert de reactiewarmte af.

4.2.6. In een kristallisator (type Werkspoor) koelt het reactiemengsel af, waardoor thiourem uitkristalliseert.

In een scheider wordt het aethylacetaat van de waterfase gescheiden en teruggevoerd naar de aethylacetaattank. De kristallisator en de scheider zijn afgesloten van de lucht.

Het uitgekristalliseerde thiourem wordt in raamfilters van de verzadigde oplossing gescheiden en daarna in een droger met electrisch verwarmde lucht gedroogd.

De nog aan de kristallen hangende vloeistof wordt hierbij verdampt, het in de vloeistof aanwezige thiourem kristalliseert hierbij nog uit, en het ammoniumsulfide ontleedt.

De dampen uit de droger zijn vergiftig en dienen dus of met water gewassen of hoog in de lucht gespuid te worden.

*aethylacetaat
in waterfase?
temperatuur?*

5. Enkele gegevens over het materiaal voor en de bouw van de apparatuur.

De reactor kan gemaakt worden van aluminium of roestvrij staal.

De koeler bij de reactor heeft 12 passes voor het koelwater en wordt gemaakt van roestvrij staal.

Het buffervat voor de filtratie, compleet met roerder, is van aluminium of roestvrij staal, maar kan ook gemaakt worden uit constructiestaal met polyvinyl-chloridebekleding.

De niagarafilters zijn van roestvrij staal of, waar mogelijk, van gewoon staal met bekleding van PVC, het filtergas is monelmetaalgaas.

De extractiekolom (staal) heeft voor het systeem aethylacetaat - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - oplossing - CN_2H_2 de hoogte equivalent aan ongeveer 7 theoretische schotels.

De vulling met Raschig-ringen bevordert een goed contact tussen de beide fasen.

De drogers zijn geconstrueerd van constructiestaal.

De condensor (6 passes) en de koeler (12 passes) zijn van constructiestaal.

Hetzelfde materiaal kan worden gebruikt voor de verdamper, de daarbij horende condensor (4 passes) en koeler (10 passes).

De apparatuur die in aanraking komt met ammoniumsulfideoplossing moet van roestvrij staal gemaakt worden.

De buffervaten kunnen eventueel van constructiestaal gemaakt worden met een PVC-binnenbekleding.

De roosters in de droger voor thiourem moeten roestvrij staal worden gemaakt, de droger zelf kan van constructiestaal zijn.

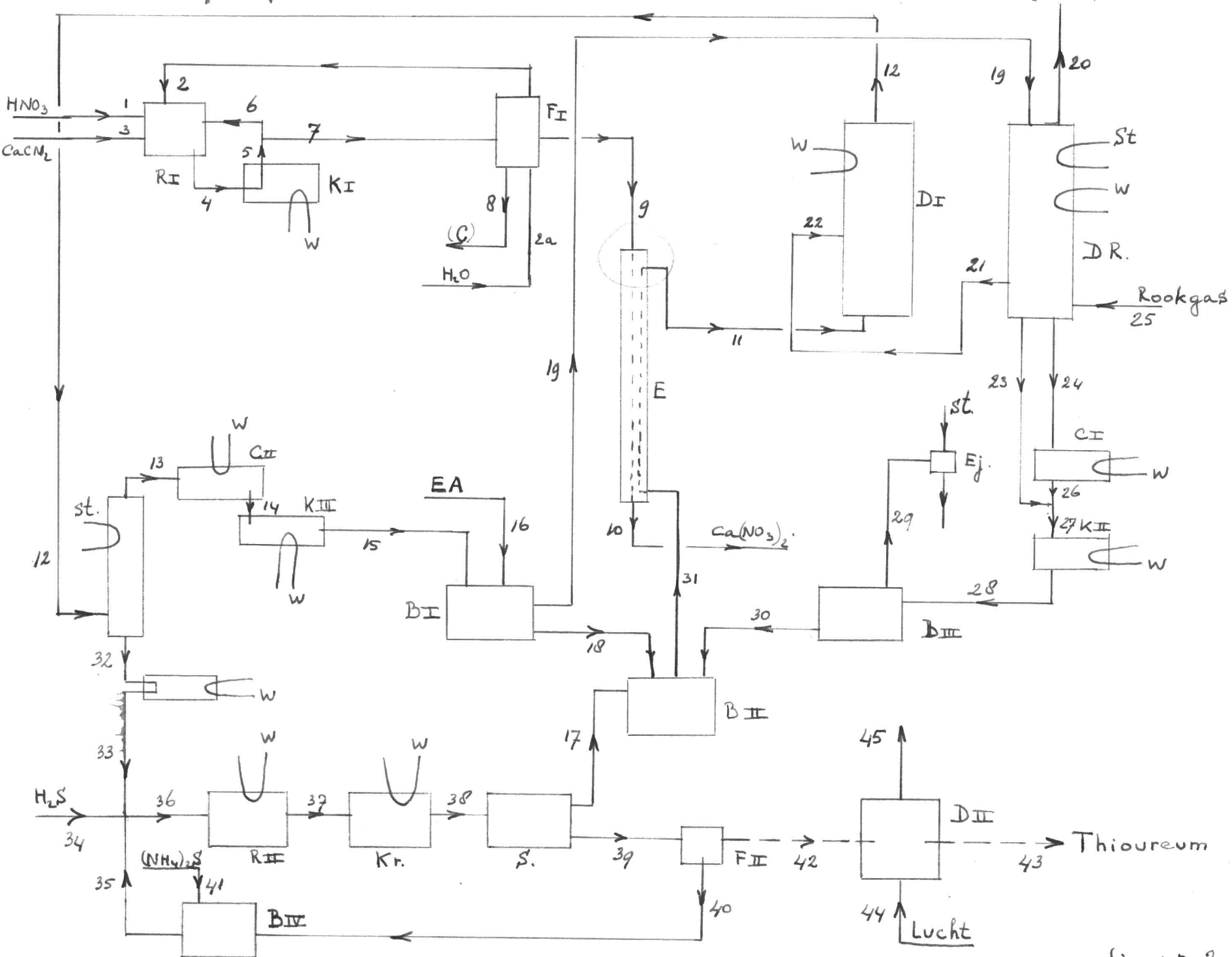
Alle koelers hebben koelbuizen van $\frac{1}{2}$ " doorsnede inwendig; alleen de buisreactor heeft een $\frac{3}{4}$ "-buis.

6. Materiaalbalans.

In figuur 2 is het proces schematisch aangegeven. De cijfers bij de geïnkte lijnen verwijzen naar de nummers in onderstaande tabel, waar de massa van de stofstromen is vermeld. (Tabel I).

Tevens is in tabel II een verklaring van de letters uit figuur 2 gegeven.

De hoeveelheden in tabel I zijn aangegeven als het gemiddelde aantal kilogrammen stof per uur.



figuur 2

Stof- stroom nr.	H ₂ O	Ca(NO ₃) ₂	CN ₂ H ₂	CaO	CaCO ₃	C	M ₂ O ₃	HNO ₃	totaal
1	142,0							160,0	302,0
2a	201,0							<u>CaCN₂</u>	201,0
2	201,0	1,4	0,2						202,6
3				23,2	7,4	13,5	3,3	68,5	115,9
4 x									3202,5
5 x									3202,5
6 x									2582,0
7	350,4	209,6	36,3		7,4	13,5	3,3		620,5
8	2,4				7,4	13,5	3,3		26,6
9	348,0	208,2	36,1					<u>EA +</u>	592,3
10	317,4	208,2	1,3					<u>5,3</u>	532,2
11	34,8		36,2					1124,7	1195,7
12			34,8					1124,7	1159,5
13								985,7	985,7
14								985,7	985,7
15								985,7	985,7
16								20,3	20,3
17	4,2							139,0	143,2
18		=====			=====			438,5	438,5
19		<u>Al₂O₃</u>			<u>Rookgas</u>			522,5	522,5
20	34,8				615,0				649,8
21	34,8	435,0	1,4					43,5	514,7
22		435,0						43,5	478,5
23			1,4					372,5	373,9
24								150,0	150,0
25					615,0				615,0
26								150,0	150,0
27			1,4					522,5	523,9
28=27			1,4					522,5	523,9
29 xx								15,0	15,0

x Zelfde samenstelling als 7;

+ EA = aethylacetaat;

xx Opmerking: De mate van het verlies van aethylacetaat in de vorm van damp, die door de ejecteur wordt meegesleurd, is moeilijk te bepalen,

omdat de werkduur van de ejecteur niet met zekerheid is vast te stellen. Gestreefd wordt naar een zo kort mogelijke werkperiode.

Stof- stroom nr.	EA	CN ₂ H ₂	H ₂ O	H ₂ S	Topl.	(NH ₄) ₂ S	Tvast	lucht	totaal
30	507,5	1,4							508,9
31	1130,0	1,4	4,2						1135,6
32	139,0	34,8							173,8
33=32									173,8
34				28,2					28,2
35	3,9		310,2		36,4	84,3			434,8
36	142,9	34,8	310,2	28,2	36,4	84,3			636,8
37	142,9		310,2		99,4	84,3			636,8
38	142,9		310,2		36,7	84,3	62,7		636,8
39	3,9		306,0		36,7	84,3	62,7		493,6
40	3,9		303,8		36,4	83,7			427,8
41			6,4			0,6			7,0
42			2,2		0,3	0,6	62,7		65,8
43							63,0		63,0
44								540,0	540,0
45			2,2		0,6	0,6		540,0	542,8

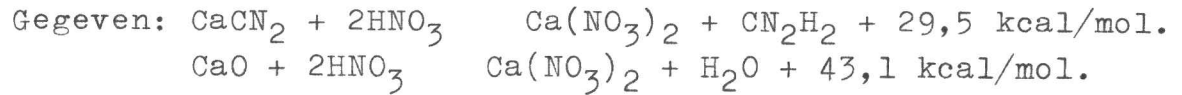
Tabel 2.

RI : eerste reactor	BI : buffervat voor zuiver aethyl- acetaat
KI : koeler	BII : buffervat voor aethylacetaat
FI : filters voor CN ₂ H ₂ -oplossing	BIII: vacuumentank
DI : droger	BIV : buffervat ammoniumsulfide- oplossing
DR : droger regenereren	KIV : koeler
CI : condensor	RII : buisreactor
KII : koeler	Kr. : kristallisator
E : extractiekolom	S : scheider
V : verdamper	FII : filters voor thiourem
CII : condensor	DII : drogers voor thiourem
KIII: koeler	St. : stoom
	w : water.

7. Energiebalans.

De energieinhoud van de stromen is opgegeven in het aantal kcal dat nodig is om, uitgaande van 20°C, de stof te brengen in de toestand waarin de stof zich bevindt.

7.1. De eerste reactor.



Reactiewarmte 42530 kcal/uur
=====

a. koeling tijdens recirculatie	34290 kcal/uur
b. koeling tijdens pompen naar buffervat	8240 kcal/uur
	<hr/>
Totaal	42530 kcal/uur
	=====

De reactieproducten worden gekoeld tot 20°C.

7.2. De drogers.

7.2.1. Drogen van CN_2H_2 -oplossing in aethylacetaat.

Warmte-inhoud bauxiet (50°C)	14924 kcal;	per uur: 3731 kcal
absorptiewarmte van het water aan het bauxiet	18792 kcal/uur	
	<hr/>	
	22523 kcal/uur	
	=====	

warmte-inhoud na drogen van de vloeistof (t = 35°C)	2396 kcal/uur
warmte-inhoud van het gedroogde aethylacetaat	7946 kcal/uur
koeling d.m.v. de spiralen	12181 kcal/uur
	<hr/>
	22523 kcal/uur
	=====

7.2.2. Het wassen van de droger.

Het wassen geschiedt in een half uur.

Warmte-inhoud bauxiet vóór wassen (35°C)	9584 kcal
idem na 't wassen (31°C)	7023 kcal
warmte-inhoud van het aethylacetaat (31°C)	2561 kcal
warmte-afvoer in de koeler	2561 kcal.

7.2.3. Het verwijderen van het aethylacetaat.

Het aethylacetaat moet in een uur worden verwijderd.

warmte-inhoud van het bauxiet (31°C)	7023 kcal
warmtetoevoer m.b.v. stoom	47016 kcal
	<hr/>
	54039 kcal
	=====

Reactiewarmte

*Warmte-inhoud
absorptiewarmte
d.m.v. de spiralen*

warmte-inhoud van het bauxiet (77°C)	31737 kcal
warmte-inhoud aethylacetaatdamp	22302 kcal
	<hr/>
	54039 kcal
	=====

warmteafvoer bij het condenseren van de damp	17748 kcal
warmteafvoer bij het koelen van het aethyl- acetaat	4554 kcal
	<hr/>
	22302 kcal
	=====

7.2.4. Het regenereren van het bauxiet.

Het regenereren kost twee uur tijd.

warmte-inhoud van het bauxiet (77°C)	31737 kcal
warmte-inhoud van de rookgassen (350°C)	194929 kcal
	<hr/>
	226666 kcal
	=====

warmte-inhoud van de gebruikte rookgassen (gemiddeld 140°C)	159850 kcal
warmte-inhoud van het bauxiet	66816 kcal
	<hr/>
	226666 kcal
	=====

7.2.5. Het koelen van de droger.

Het koelen moet in een half uur geschieden.

warmte-inhoud van het bauxiet (180°C)	66816 kcal
	=====
warmte-inhoud van het bauxiet (50°C)	14925 kcal
warmte-afvoer in condensor, koeler en koelspiralen	51891 kcal
	<hr/>
	66816 kcal
	=====

7.3. Het concentreren van de gedroogde oplossing van CN_2H_2 in aethylacetaat.

warmte-inhoud van de voeding (35°C)	7946 kcal/uur
warmtetoevoer met behulp van stoom (110°C)	128166 kcal/uur
	<hr/>
	136112 kcal/uur
	=====

warmte-inhoud van de geconcentreerde CN_2H_2 -oplossing (89°C)	5300 kcal/uur
warmte-inhoud van de aethylacetaatdamp (89°C)	130812 kcal/uur
	<hr/>
	136112 kcal/uur
	=====

warmteafvoer in condensor door koelwater	105032 kcal/uur
warmteafvoer in koeler na condensor	25780 kcal/uur
	<hr/>
	130812 kcal/uur
	=====

warmteafvoer in koeler van geconcentreerde oplossing	3760 kcal/uur
warmte-inhoud van de geconcentreerde oplossing	1540 kcal/uur
	<hr/>
	5300 kcal/uur
	=====

7.4. De buisreactor.

Gegeven: $\text{H}_2\text{S} + \text{CN}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{SC}(\text{NH}_2)_2 + 24,9 \text{ kcal/mol}$.

Dus: Reactiewarmte	20602 kcal/uur
warmte-inhoud van de voeding (40°C)	1540 kcal/uur
	<hr/>
	22142 kcal/uur
	=====

warmte-inhoud van het reactiemengsel	13944 kcal/uur
warmteafvoer door het koelwater	8198 kcal/uur
	<hr/>
	22142 kcal/uur
	=====

7.5. De kristallisator.

De kristallisatiewarmte per gramme molecuul thiourem bedraagt 5,3 kcal/mol. (Literatuur 16).

Kristallisatiewarmte	4370 kcal/uur
warmte-inhoud van de voeding (50°C)	13944 kcal/uur
	<hr/>
	18314 kcal/uur
	=====

Warmteafvoer door de bladen en door de wand	18314 kcal/uur
	=====

7.6. Het drogen van thiourem.

Het drogen neemt 4 uur in beslag.

Warmtetoevoer met behulp van een elektrische spiraal
10980 kcal.
=====

Warmte-inhoud van het thiourem	2170 kcal
warmte-inhoud van de afgevoerde lucht	3200 kcal
ontledings- en verdampswarmte	5610 kcal
	<hr/>
	10980 kcal
	=====

8. Berekening van de afmetingen van de condensor voor de aethylacetaatdamp die uit de verdamper komt.

8.1. Globale berekening.

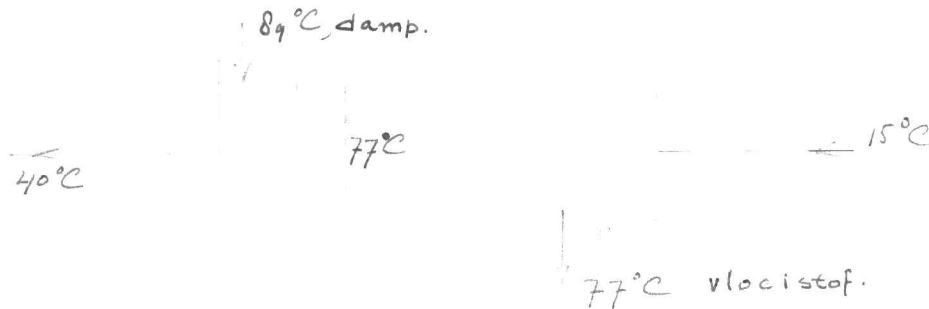
Voor de berekening is uitgegaan van de volgende gegevens:

De damp van aethylacetaat heeft een temperatuur van 89°C (Literatuur 10);

Er wordt per uur 986 kg. aethylacetaat aangevoerd. De damp wordt in de condensor eerst afgekoeld tot 77°C , het kookpunt van aethylacetaat bij 1 atmosfeerdruk.

Daarna wordt de damp gecondenseerd. Het condensaat verlaat de condensor bij dezelfde temperatuur en wordt daarna verder afgekoeld in een koeler.

Schematisch kan dit als volgt worden weergegeven:



Figuur 3.

In het eerste gedeelte wordt $986 \times 0,377 \times (89 - 77) = 4460$ kcal per uur afgestaan aan het koelwater.

In het tweede gedeelte bedraagt dit $986 \times 102 = 100572$ kcal

Totaal 105032 kcal
=====

Het koelwater moet per uur 105032 kcal afvoeren.

Het stijgt in totaal 25°C , zodat er $\frac{105032}{25} = 4200$ kg. koelwater nodig is.

Nemen we buizen met $\frac{1}{2}$ " inwendige doorsnede, dan is voor een snelheid van 250 kg. water per uur en per buis het getal van Reynolds voor deze stroom:

$$\text{Re} = \frac{Qvd}{\eta} = 8500.$$

Er is dus goede turbulentie.

Totaal zijn dus $\frac{4200}{250} = 17$ buizen per pass nodig.

Een ft bundellengte heeft dus een oppervlakte van
 $17 \times 0,163 \text{ ft}^2/\text{ft} = 2,77 \text{ ft}^2$.

Het oppervlak A van de condensor vinden we uit de formule

$$A = \frac{Q \times 1,163}{U (\Delta t)_{lm}}$$

als Q = afgevoerde warmte in kcal/uur;

U = totale overdrachtcoëfficiënt in $\text{J}/\text{m}^2 \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{sec}.$;

Δt_{lm} = het logaritmisch gemiddelde der temperatuurverschillen in $^\circ\text{C}.$;

1,163 = factor van kcal/uur naar J/sec.

*4 passes
1,163
1,163
1,163
1,163
1,163*

We vinden:

$$A_{\text{gaskoeling}} = \frac{4460 \times 1,163}{49 \times 40} = 2,65 \text{ m}^2.$$

Hierin is voor U globaal de waarde 40 aangenomen.

Vervolgens:

$$A_{\text{condensor}} = \frac{100296 \times 1,163}{50 \times 700} = 3,33 \text{ m}^2.$$

waarin U = 700 gekozen is.

Het totale oppervlak moet dus $2,65 + 3,33 = 5,98 \text{ m}^2$ bedragen.

De lengte van de condensor moet dus

$$\frac{4,98 \text{ m}^2 \times 3,28 \text{ ft}/\text{m}}{2,77 \text{ ft}^2/\text{ft}} = 7,10 \text{ m. zijn,}$$

als het koelwater 1 maal de condensor passeert.

De condensor krijgt normale proporties als we 4 passes voor het koelwater nemen: $l = 1,70 \text{ m}.$

Uit tabellen blijkt dat de doorsnede $10'' = 0,254 \text{ m}.$ wordt. In totaal zijn dus 68 buizen nodig.

8.2. Nauwkeuriger berekening van de afmetingen van de condensor.

8.2.1. Methode.

De partiële overdrachtscoëfficiënten worden nu uit de gegevens en met behulp van tabellen uit Literatuur 14 berekend. De totale overdrachtscoëfficiënten worden dan gevonden met behulp van de formule

$$U^{-1} = \alpha_1^{-1} + \left(\frac{\lambda}{d}\right)^{-1} + \alpha_2^{-1}.$$

λ is de warmtegeleidbaarheid van de wand van de buizen,
 d is de dikte van die wand. (Materiaal: staal).

8.2.2. Berekening van de warmte-overdrachtscoëfficiënt waterwand.

Voor de warmte-overdrachtscoëfficiënt van stromend water in pijpen geeft Mc Adams de formule (pag. 184, literatuur 14):

$$\alpha = 150 (1 + 0,011 t) \frac{(V^1)^{0,8}}{(D^1)^{0,2}}$$

Hierin is:

α de partiële overdrachtscoëfficiënt in B.T.U./hr.ft².°F.;

t de temperatuur in °F;

V^1 de snelheid van het water in ft/sec; en

D^1 de diameter van de buis in inches.

We vinden voor $t = 80^\circ\text{F}$, $V^1 = 1,9$ ft/sec. en $D^1 = 0,459$ ".

$$\alpha = 470 \text{ B.T.U./hr.ft}^2.\text{°F.}$$

Omgerekend in praktische eenheden: $\alpha = 2300 \text{ J/m}^2.\text{°C.sec.}$
====

8.2.3. De warmte-overdracht door de wand.

Staal heeft een warmtegeleidingsvermogen van $45 \text{ J/m}^2.\text{°C.sec.}$

De dikte van de buizen in de condensor is $0,00165$ m.

Het quotient $(\frac{\lambda}{d})^{-1}$ is dus $\frac{0,00165}{45} = 0,000037$.

8.2.4. De warmte-overdrachtscoëfficiënt van aethylacetaatdamp naar de buiswand.

Volgens Kramers (Literatuur 15) wordt de partiële warmte-overdrachtscoëfficiënt het best bepaald met de formule (pag. 59) voor de stroming loodrecht op pijpenbundels:

$$\frac{\alpha D_v}{\lambda} = 0,18 \left(\frac{v_0 D_v}{\nu} \right)^{0,60} \left(\frac{\nu}{a} \right)^{1/2} \left(\frac{\eta}{\eta_w} \right)^{0,14}$$

Hierin is: α de partiële warmte-overdrachtscoëfficiënt;

D_v de uitwendige diameter van de buizen;

ν de kinematische viscositeit;

a de temperatuur-vereffeningscoëfficiënt = $\frac{\lambda}{c_p \rho}$

λ de warmtegeleidbaarheid van de damp;

η de dynamische viscositeit bij gemiddelde temperatuur van de vloeistof;

η_w idem bij wandtemperatuur.

Voor $D_v = 0,016$ m.

$\eta = 0,009$ centipoise

$c_p = 0,337$ kcal/kg.

$\lambda = 0,0088$ B.T.U./hr.°F.ft. = $0,0152 \text{ J/sec.°C.m.}$ en bij verwaarlozing van $(\frac{\eta}{\eta_w})^{0,14}$ wordt

$$\alpha = 40,6 \text{ J/m}^2.\text{°C.sec.}$$

8.2.5. De warmte-overdrachtscoëfficiënt aethylacetaat-wand bij het condenseren.

Volgens Mc Adams (Literatuur 14) geldt voor de partiële warmte-overdrachtscoëfficiënt bij condensatie van dampen de betrekking:

$$\frac{\alpha D_o}{\lambda} = 0,75 \left(\frac{D_o^3 \rho_w g C}{\lambda \eta_w N (\Delta t)_m} \right)^{1/4}$$

De symbolen hebben dezelfde betekenis als in 8.2.4.,

C is de verdampingswarmte van aethylacetaat;

N is het aantal buizen in een rij (verticaal gezien);

$(\Delta t)_m$ is het rekenkundig gemiddelde van de temperatuurverschillen, terwijl g de versnelling van de zwaartekracht is.

Invullen geeft voor α de waarde $1200 \text{ J/m}^2 \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{sec.}$,

als voor C = 102 kcal/kg

g = 9,81 m²/sec.

N = 6

en $(\Delta t)_m = 45^\circ\text{C}$.

$\lambda = 0,101 \text{ B.T.U./hr.ft}^2 \cdot (^\circ\text{F/ft}) = 0,175 \text{ J/m} \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{sec.}$

$\rho = 459 \text{ kg/m}^3$.

en voor $\eta_w = 0,283$ ingevuld wordt.

8.2.6. Berekening van de totale overdrachtscoëfficiënten.

Voor de gaskoeling volgt uit het voorgaande:

$$U^{-1} = \frac{1}{2300} + \frac{0,00165}{45} + \frac{1}{40,6} = 0,025073,$$

zodat $U = 40,9 \text{ J/m}^2 \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{sec.}$

Voor de condensatie geldt:

$$U^{-1} = \frac{1}{2300} + \frac{0,00165}{45} + \frac{1}{1200} = 0,001308,$$

zodat $U = 765 \text{ J/m}^2 \cdot ^\circ\text{C} \cdot \text{sec.}$

Het totale oppervlak van de condensor moet dus (zie ook 8.1)

$$= \frac{4460 \times 1,163}{40 \times 49} + \frac{100576 \times 1,163}{765 \times 50} = 5,71 \text{ m}^2 \text{ zijn.}$$

Dit correspondeert met een lengte van de bundel van

$$\frac{5,71 \text{ m}^2 \times 3,28 \text{ ft/m}}{2,77 \text{ ft}^2/\text{ft bundel}} = 6,78 \text{ m.}$$

We geven de condensor een overdimensionering van 10% voor eventualiteiten.

De condensor heeft 4 passes voor het koelwater en wordt dus 1,86 m. lang.

De doorsnede van de condensor was in de voorlopige berekening reeds gesteld op 0,254 m.

Op de tekening is de condensor 1,100 m. lang en heeft daar een doorsnede van 0,254 m.

De nauwkeurige berekende maten wijken van de voorlopige af omdat de invloed van de koeling van het gas was verdisconteerd in een overall-coëfficiënt van $U = 600$. Dit blijkt dus kennelijk een afwijking te geven.

9. Literatuur.

1. J.E. Reynolds; J. Chem. Soc. 22,2 (1869).
2. N. Irving Sax; Dangerous properties of industrial materials; Reinhold Publ. Corporation New-York 1957.
3. Koppers Co; British Patent 645701.
4. R.O. Roblin, Jr.; U.S. Patent 2,173,067.
5. Jacob v.d. Kamp; U.S. Patent 2,357,149.
6. Uhlmann, Encyclopädie der Technischen Chemie. 6 117, 2e aufl.
7. Kirk Othmer; Encyclopedia of Chemical Technology.
8. A.J. Courtier; U.S. Patent 2.521.778 (1947) en British Patent 634.463 (1947).
9. Merck; D.R.P. 452.025 (1924).
10. A.J. Courtier; Chimie et Industrie (1947)58, 545-7.
11. A.J. Courtier; Bull. Soc. Chim. France (1948) 528-9.
12. Hermann Römpf; Chemi Lexikon. 4e aufl. Stuttgart 1958.
13. R.E. Treybal; Liquid extraction 1e ed. Mc Graw-Hill Book Cy Inc. London. pag. 293 (1951)
14. W.H. Mc Adams; Heat Transmission (1942). Zelfde uitgever als 13.
15. H. Kramers; Physische Transportverschijnselen. Collegedictaat 1955/56.
16. Selected values of Chemical Thermodynamic properties (1952). F.D. Rossini et al.

F.C. den Boer

Thio ureum.

En ietwat academisch opgesteld betoog.

Bij het lezen valt op dat fysische constanten zo weinig genoemd worden, dat volledig kritisch moet antwoorden (b.v. het kookpunt van CaCN_2 is niet genoemd) zodat

Enkele punten:

H_2S is nooit zuiver. (p.7) waarom bij deze aanname des de zuiverheid van CaCN_2 in 0,1%?

p.8: Andere wijze vullen reactortijd (hoe lang eigenlijk?) is busreactor.

waarom 93% extractie?

p.9. De reactor is 4 geheel niet omschreven.

Howeel ethylacetat verdwijnt in de waterfase?

Regeneratie?

Warmte- en stofbalansen oncontroleerbaar door gebrek aan gegevens over temperaturen en constanten

Berekening condensat behoudzake.

rijmist is gebreke Δt_{\log} omdat er vier "passes" zijn.

Wel zorgvuldig bevestigd.

Anderszop is technisch niet onvondig, door gebreke gegevens. verslag had beschrijvende moeten zijn. Alternatieven niet beproben.

(C)

n

