

De bereiding van furfurylalcohol uit furfural door F.S.Jolles en J.A.Walkier.

Inleiding.

Voor de bereiding van furfurylalcohol uit furfural zijn drie technisch toegepaste processen te onderscheiden, t.w. (1)  
1.) Het proces van de "Quaker Oats", (2)  
en "Du Pont de Nemours". Bij dit proces wordt furfural bij een druk van 100 atm. en een temperatuur van 175 à 200 °C ladingswijze gehydrogeneerd. Sinds 1954 is bij de Quaker Oats ook een continue hogedruk proces in gebruik. Als katalysator wordt Koperchromiet gebruikt (Adkins).

Het rendement is 96-99%.

2.) Een continue hogedruk proces van "Imperial Chemical Industries"

Hierbij wordt een Cu katalysator gebruikt. Deze wordt gemaakt door uit een Cu-Al legering Al uit te logen.

Het rendement wordt niet gegeven.

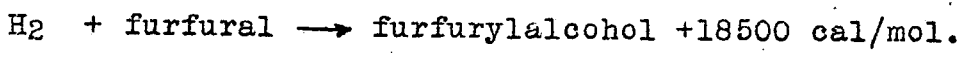
3.) Een continue lagedruk proces van "Les Usines de Melles". (3)

In tegenstelling tot de vorige processen is dit een dampphase hydrogenering. Dit proces werkt bij atmosferische druk en 140 °C.

Als katalysator wordt Cu gebruikt. Het rendement is ca. 100%.

II. Keuze van en toelichting op het proces.

Wij kozen het lagedruk proces. Hierbij wordt furfural in de dampphase met een grote overmaat waterstof gehydrogeneerd.



De katalysator bestaat uit Cu op puimsteen. Dit wordt bereid door reductie van CuO met H<sub>2</sub> (bij 135 °C). Als de temp. niet teveel boven de 140 °C stijgt is de structuur van de katalysator vrij "stabiel" en hebben we geen last van sinteren.

Bij 140 °C en Cu als katalysator wordt furfural kwantitatief tot furfurylalcohol gehydrogeneerd. Bij hogere temperatuur (170 °C) gaat de hydrogenering verder, b.v. tot methyلفuran.

Het rendement van de reactie onder genoemde omstandigheden is ca. 100%. Daar uitgegaan kan worden van zeer zuivere furfural (99,6%) is het niet nodig om de geproduceerde furfurylalcohol nog te destilleren.

De productiecapaciteit van de fabriek is 10 ton/dag, d.w.z. 1,2 gmol. furfurylalcohol/seconde.

#### De reactor.

De reactor is zodanig geconstrueerd dat de reactiewarmte zeer snel afgevoerd kan worden, zodat de temperatuur op ca. 140°C gehandhaaft blijft. De grote overmaat H<sub>2</sub> voorkomt bovendien plaatselijke oververhitting.

De katalysator bevindt zich in verticale pijpen. Aan de buitenkant van de pijpen is water van 140°C. De druk boven dit water wordt op de dampdruk van water bij 140°C gehouden (3,55 atm.).

De reactor werkt dus als een stoomketel, waarbij dus de reactiewarmte wordt omgezet in stoom van 140°C.

De contacttijd is ca. 1 seconde. De katalysator is enkele duizenden uren actief. Het mengsel van H<sub>2</sub> en furfural wordt bij 90°C in de reactor gevoerd.

#### De verdamper.

De stoom welke de de reactor produceert wordt gebruikt om de furfural te verdampen. Dit geschiedt in de verdamper welke bestaat uit een aantal verticale pijpen. Langs de binnenwand van deze pijpen stroomt de furfural in een film omlaag. Onder in de pijpen wordt koude waterstof gevoerd.

De pijpen worden aan de buitenkant verwarmd door: condenserende stoom. Hierdoor wordt zowel de H<sub>2</sub> opgewarmd (tot 90°C) als de furfural verdampt. De door de reactor geleverde stoom is hiervoor niet voldoende. Daarom moet extra stoom toegevoegd worden.

De gaskoeler.

Het uit de reactor komend gasmengsel van  $H_2$  en furfuryl-alcohol wordt door een gaskoeler gevoerd. Deze koelt het mengsel tot even boven het dauwpunt van furfuryl-alcohol. Het gasmengsel stroomt om horizontale gekoelde pijpen,

De koeler-condensor.

Vervolgens wordt de furfuryl-alcohol in een koeler-condensor gecondenseerd. Het gasmengsel wordt hierin om een aantal horizontale koelpijpen geleid.

De vloeistofafscheider.

Na de koeler-condensor gaat het gas door de vloeistof-afscheider. De hierin nog afgescheiden vloeistof gaat samen met de vloeistof uit de koeler-condensor via een vat met constant niveau naar een voorraadtank.

De  $H_2$  plus de niet gecondenseerde furfuryl-alcohol wordt door een blower weer naar de verdamper gevoerd. De door de reactie verbruikte  $H_2$  wordt na de blower aangevuld uit een gashouder.

III. Bereiding van de katalysator en het op gang brengen van het proces.

De katalysator wordt bereid door koperhydroxyde neer te slaan op puimsteen en dit te reduceren. Het reduceren gebeurt bij  $135^\circ C$  in de reactorbuizen. Alvorens dit te doen worden alle leidingen met  $N_2$  gevuld om  $O_2$  te verdrijven. De reactor wordt vervolgens met stoom opgewarmd tot  $135^\circ C$ . De  $N_2$  wordt langzamerhand door  $H_2$  vervangen waardoor de reductie gelijkmatig verloopt en geen sinteren optreedt. Tijdens de reductie worden de pijpen op de al eerder beschreven manier gekoeld tot  $135^\circ C$ . De op deze wijze bereide katalysator is zeer actief en selectief en geeft zodoende een zeer hoog reactierendement. Is de reductie van de katalysator voltooid, dan wordt via de verdamper furfural toegevoegd en kan de reductie hiervan beginnen.

## Berekeningen

### 1. De reactor

De grootte van de reactor is gebaseerd op literatuurgegevens. (3). De reactor bestaat uit 169 pijpen, elk 2,5 m. lang en met een inw. diameter van 76 mm. De pijpen zijn over een lengte van 2.10 m. gevuld met katalysator.

Aan de onderzijde van de pijpen komt het gasmengsel van  $H_2$ , furfural en een spoortje furfuryl alcohol bij een temperatuur van  $90^\circ C$  de pijpen binnen. De overmaat  $H_2$  en furfuryl alcohol vet laten de pijpen aan de bovenzijde bij een temperatuur van  $140^\circ C$ . De materiaal- en de warmtebalans voor de reactor staan in onderstaande tabel.

	In			Uit		
	mol/sec.	T °C	Enthalpie in W · 10 <sup>4</sup>	mol/sec.	T °C	Enthalpie in W · 10 <sup>4</sup>
furf. alcohol damp	0,03	90	-0,02	1,23	140	-0,59
furfural damp	1,20	90	8,17	-	-	-
H <sub>2</sub>	24,0	90	4,8	22,8	140	7,85
	kg/sec.	°C	kcal/kg	kg/sec.	°C	kcal/kg
H <sub>2</sub> O (4)	x	130	130,6	-	-	-
stoom (4)	-	-	-	x	140	652,3

De enthalpieën van H<sub>2</sub> bij 20°C; vloeibare furfural bij 20°C en water bij 0°C zijn nul gesteld. De enthalpie van furfuryl-alcohol is berekend m. b. v. de reactiewarmte. Deze laatste is 18,5 kcal/mol. (2)

Uit de tabel volgt:

$$\begin{aligned}
 x &= 0,026 \text{ kg. stoom/sec.} \\
 &= 26 \text{ g stoom/sec.}
 \end{aligned}$$

## 2. De furfuralverdamp(er).

De verdamp(er) heeft drie functies, te weten:

I het opwarmen van H<sub>2</sub> van 20°C tot 90°C

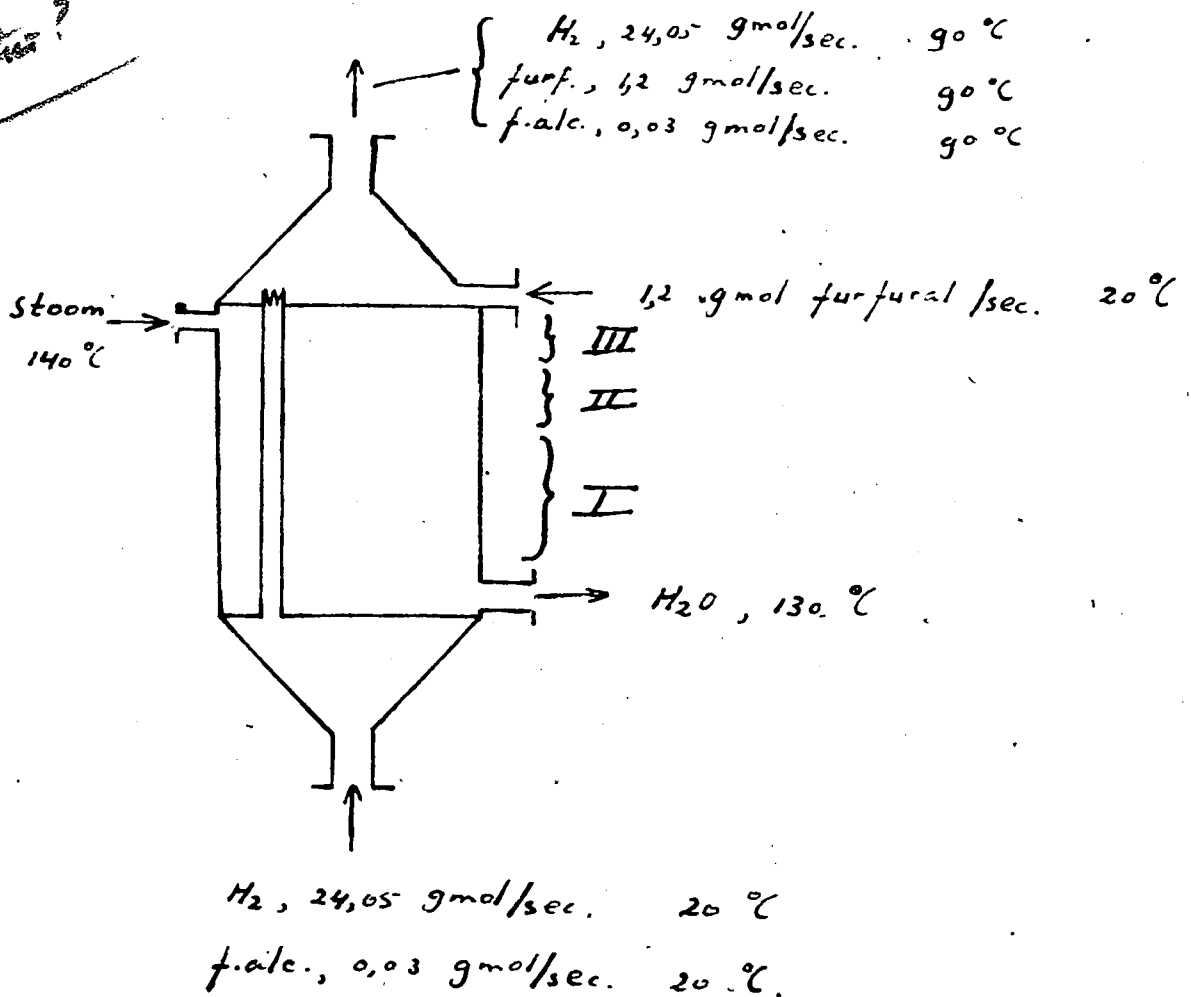
III het opwarmen van vloeibare furfural van 20°C tot 87°C (= dauwpunt).

## II het verdampen van furfural

De verdampert bestaat uit 50 verticale pijpen met een inwendige diameter van 1,5 inch. De buitendiameter van de verdampert is 430 mm.

Om de lengte van deze pijpen te berekenen denken we het toestel verdeeld in drie secties: I, II en III (zie fig.)

*Wat gebeurt er  
in ons drie secties?*



We berekenen nu achter eenvolgens de lengte van elk van de secties.

### Sectie I

We berekenen  $Re$  van de gasstroom en daaruit de warmte overdrachtscoëfficiënt  $h$  aan de binnenzijde van de pijpen. Deze  $h$  is niet constant over de lengte van de pijp, doch varieert met de plaats. We berekenen  $h$  op twee plaatsen, nl. onderaan en bovenaan sectie I.

Onderaan: Het gas bestaat uit  $H_2$  van  $20^\circ C$ . We verwaarlozen de furfuryl alcohol. De druk is 1,5 atmosfeer.

$$\text{de soortelijke massa} = \rho = 0,09 \cdot \frac{273}{293} \cdot \frac{3}{2} \text{ kg/m}^3 \quad (4)$$

$$\text{de viscositeit } \eta_{20} = 0,7 \cdot 10^{-6} \text{ N sec/m}^2 \quad (6)$$

$$\text{het debiet} = 24,03 \text{ g mol/sec.}$$

$$= \frac{24,03 \cdot 22,4 \cdot 2 \cdot 293}{3 \cdot 273} 10^{-3} \text{ m}^3/\text{sec.}$$

Hieruit volgt de snelheid  $v$  door te delen door het doorstromings oppervlak van de

$$\text{pijpen } A = 50 \cdot 1,76 \cdot 6,45 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2$$

$$\begin{aligned} \text{de diameter } D_i &= 1,5'' \\ &= 0,0381 \text{ m.} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Dus : } Re &= \frac{\rho v D_i}{\eta} \\ &= 3750 \end{aligned}$$

Uit grafiek  $P_{1,8}$  van lit. (6) volgt dan:

$$Nu (Pr)^{-1/3} = 16,5$$

$$\text{dus } \frac{h_i D_i}{k} = 16,5 \cdot \sqrt[3]{\frac{c_p \eta}{k}}$$

Bij  $20^\circ\text{C}$  geldt:

$$\text{het } \overset{\text{warmte}}{\text{geleidingsvermogen}} \quad k = 0,18 \text{ J/m }^\circ\text{C sec.} \quad (6)$$

$$\eta = 8,7 \cdot 10^{-6} \text{ N sec. / m}^2 \quad (6)$$

$$\begin{aligned} \text{de soort. warmte } c_p &= 3,39 \text{ cal./g} \\ &= 14,2 \cdot 10^3 \text{ J/kg }^\circ\text{C} \end{aligned} \quad (10)$$

Uit deze gegevens volgt:

$$h_i = 69 \text{ J/m }^\circ\text{C sec.}$$

Bovenaan: De temperatuur van het gas is nu  $90^\circ\text{C}$ . De temperatuurafhankelijke grootheden worden dan:

$$\rho = 0,09 \cdot \frac{273}{363} \cdot \frac{3}{2} \text{ kg/m}^3$$



$$\eta = 10^{-5} \text{ N sec/m}^2$$

$$v = \frac{24,03 \cdot 22,4 \cdot 2 \cdot 363 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 1,76 \cdot 6,45 \cdot 10^{-4} \cdot 3 \cdot 273} \text{ m/sec}$$

$$\text{dus : } Re = \frac{\rho v D_i}{\eta}$$

$$= 3260$$

$$\text{waaruit volgt : } Nu (Pr)^{1/3} = 15$$

bij  $90^\circ\text{C}$  geldt:

$$k = 0,209 \text{ J/m}^\circ\text{C sec}$$

$$\eta = 10^{-5} \text{ N sec/m}^2$$

$$\bar{c}_p = 3,42 \text{ cal/g} = 3,42 \cdot 4,19 \cdot 10^{-3} \text{ J/kg}$$

Dit ingevuld geeft:

$$h_2 = 72,5 \text{ J/m}^2\text{ }^\circ\text{C sec.}$$

Om de lengte  $l_I$  van de pijpen te berekenen gebruiken we nu de formule:

$$\frac{\phi_w}{A} = \frac{h_2 \Delta T_1 - h_1 \Delta T_2}{2,3 \log \frac{h_2 \Delta T_1}{h_1 \Delta T_2}}$$

De warmte overdrachtscoëfficiënten van condenserende stoom en van het pijp materiaal worden verwaarloosd t.o.v. de warmte overdrachtscoëfficiënt aan de binnenzijde van de pijpen.

$$\begin{aligned}
 \text{De totale warmtestroom } \phi_w &= c_p \phi_v (90-20) \\
 &= 28,5 \cdot 24,03 \cdot 70 \\
 &= 4,8 \cdot 10^4 \text{ J/sec.}
 \end{aligned}$$

het temperatuurverschil onderaan  $= \Delta T_1 = 110^\circ\text{C}$

het temperatuurverschil bovenaan  $= \Delta T_2 = 40^\circ\text{C}$

$$h_1 = 69 \text{ J/m}^2\text{ }^\circ\text{C sec.}$$

$$h_2 = 73 \text{ J/m}^2\text{ }^\circ\text{C sec}$$

het inwendig oppervlak  $A = 50 \pi D l_I$

$$D = 42,1 \text{ mm.}$$

Dit ingevuld levert:

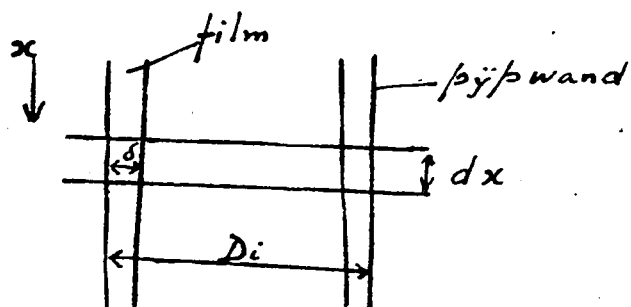
$$l_I = 1,63 \text{ m.}$$

## Sectie II

In deze sectie stroomt een naar onderen steeds dunner wordende vloeistof film omlaag.

Om de  $h$  van deze film te berekenen

leiden we a.v. een formule af:



Stel de massastroom furfural per pijp =  $\dot{M}_0$  kg/sec.  
 Over een hoogte  $dx$  stellen we de filmdikte  $\delta$   
 constant. De warmte overdrachtscoëfficiënt  $h$   
 voor dat stukje is dan: (8), blz. 44

$$\begin{aligned}
 h &= k_v \left( \frac{\rho \delta}{3 \nu \bar{T}_m} \right)^{1/3} \\
 &= k_v \sqrt[3]{\frac{\rho^2 \delta}{3 \eta}} \sqrt[3]{\bar{T}_m^{-1}} \\
 &= C \cdot \sqrt[3]{\bar{T}_m^{-1}}
 \end{aligned}$$

Het wandoppervlak van het stukje  $dx$  is:

$$dA = \pi \cdot D \cdot dx \quad m.$$

Er verdampst in dat stukje  $d\bar{M}$  kg/sec.  
 Dus moeten we in dat stukje aan warmte

toevoeren:  $d\phi_w = r_v \cdot d\bar{M}$

$r_v$  = verdampingswarmte

Verder geldt:

$$d\phi_w = dA \cdot h \cdot \Delta T$$

$$\text{dus: } r_v \cdot d\bar{M} = \pi \cdot D \cdot dx \cdot C \cdot \sqrt[3]{\bar{T}_m^{-1}} \cdot \Delta T$$

2  
 3  
 4  
 5  
 6  
 7  
 8  
 9  
 10  
 11  
 12  
 13  
 14  
 15  
 16  
 17  
 18  
 19  
 20  
 21  
 22  
 23  
 24  
 25  
 26  
 27  
 28  
 29  
 30  
 31  
 32  
 33  
 34  
 35  
 36  
 37  
 38  
 39  
 40  
 41  
 42  
 43  
 44  
 45  
 46  
 47  
 48  
 49  
 50  
 51  
 52  
 53  
 54  
 55  
 56  
 57  
 58  
 59  
 60  
 61  
 62  
 63  
 64  
 65  
 66  
 67  
 68  
 69  
 70  
 71  
 72  
 73  
 74  
 75  
 76  
 77  
 78  
 79  
 80  
 81  
 82  
 83  
 84  
 85  
 86  
 87  
 88  
 89  
 90  
 91  
 92  
 93  
 94  
 95  
 96  
 97  
 98  
 99  
 100

?

hitt?

We integreren deze vergelijking tussen de grenzen:

$$T_m = 0 \quad \text{en} \quad T_m = T_{m0}$$

$$l = 0 \quad \text{en} \quad l = l_{II}$$

Dit geeft:

$$\frac{3}{4} T_{m0}^{4/3} = \frac{\pi \cdot D \cdot c \cdot \Delta T}{2v} l_{II}$$

Hieruit volgt  $l_{II}$  met de volgende gegevens:

$$T_{m0} = \frac{1,2 \cdot 96 \cdot 10^{-3}}{50} \quad \text{kg/sec.} \quad (\text{mol. gew. furfural} = 96)$$

de inwendige diameter van de pijp  $D = 15,254 \cdot 10^{-2} \text{ m}$ .

het warmtegeleidingsvermogen van vloeibare furfural,

$$k_v = 0,26 \text{ J/m}^\circ \text{C sec.} \quad (9)$$

de dichtheid van furfural  $\rho_{87} = 1072 \cdot \text{kg/m}^3 \quad (9)$

$$\eta_{87} = 6,8 \cdot 10^{-4} \text{ N sec/m}^2 \quad (9)$$

$$r_{v,87} = 5,87 \cdot 10^5 \text{ J/kg} \quad (\text{berekend met de verg. v. Clapeyron})$$

het temperatuurverschil pijp - vloeistof  $\Delta T =$

$$130 - 87 = 43^\circ \text{C}$$

De stofconstanten zijn genomen bij  $87^\circ \text{C}$ .

Dit ingevuld geeft:

$$l_{II} = 0,087 \text{ m.}$$

Sectie III

Eerst berekenen we  $h$  uit:

$$h = k_v \sqrt[3]{\frac{\rho^2 \xi}{3\eta T_m}}$$

De stofconstanten zijn genomen bij een gemiddelde vloeistoftemperatuur van  $60^\circ\text{C}$ .

$$k_v = 0,26 \text{ J/m}^\circ\text{C sec} \quad (9.)$$

$$\rho = 1072 \text{ kg/m}^3 \quad (9.)$$

$$\eta = 6,8 \cdot 10^{-4} \text{ Nsec./m}^2 \quad (9.)$$

$$g = 10 \text{ m/sec.}$$

Dit ingevuld geeft:

$$h = 1700 \text{ J/m}^2\text{ }^\circ\text{C sec}$$

$l_{III}$  berekenen we dan uit:

$$\phi_w = h \cdot A \cdot \Delta T$$

$$\text{met } \phi_w = \bar{c}_p \cdot \phi_m \cdot \Delta T,$$

$$\bar{c}_p = 0,416 \text{ cal/g} \quad (9.)$$

$$\phi_m = 1,2 \text{ mol/sec.}$$

$$\Delta T_1 = 87 - 20 = 67$$

$$\rightarrow \phi_w = 1,34 \cdot 10^4 \text{ J/sec.}$$

$$A = 50 \cdot \pi \cdot D \cdot l_{III}$$

$$D = 1,5'' = 0,0381 \text{ m.}$$

Dit ingevuld geeft:  $l_{III} = 0,02 \text{ m.}$

De totale lengte van de verdamperspijpen moet dus zijn :

$$\begin{aligned}
 l &= l_I + l_{II} + l_{III} \\
 &= 1,63 + 0,09 + 0,02 \\
 &= \underline{\underline{1,74 \text{ m.}}} \quad \text{Het V.O. is } 10,5 \text{ m}^2
 \end{aligned}$$

Tenslotte berekenen we de vereiste hoeveelheid stoom ( $x$  kg/sec.) uit een materiaal- en een warmtebalans.

	In			Uit		
	kg/sec.	T °C	Enthalpie t.o.v. 20 °C in W.	kg/sec	T °C	Enthalpie t.o.v. 20 °C in W.
H <sub>2</sub>	$48,1 \cdot 10^{-3}$	20	0	$48,1 \cdot 10^{-3}$	90	$4,8 \cdot 10^4$
furfural	$1,12 \cdot 10^{-1}$	20	0	$1,12 \cdot 10^{-1}$	90	$0,17 \cdot 10^4$
f. alcohol	$2,94 \cdot 10^{-3}$	20	-	$2,94 \cdot 10^{-3}$	90	-
Water	-	-	-	$x$	130	$55 \cdot x \cdot 10^4$
stoom.	$x$	140	$273 \cdot x \cdot 10^4$			

Deze balans klopt als

$$x = \frac{1,3 \cdot 10^5}{218 \cdot 10^4} \approx 0,060 \text{ kg/sec.}$$

Opm. : de reactor levert 0,026 kg stoom/sec.

### 3. De gaskoeler

Deze wordt globaal berekend. De materiaalbalans luidt:

	In		Uit	
	mol/sec	T °C	mol/sec	T °C
H <sub>2</sub>	22,8	140	22,8	95
juuf. alc.	1,23	140	1,23	95
	kg./sec.	T	kg/sec	T
Koelwater	x	15	x	30

De af te voeren warmte per seconde is:

$$\phi_w = \bar{c}_{p_{H_2}} \cdot 22,8 \cdot \Delta \bar{T}_d + \bar{c}_{p_{f. alc.}} \cdot 1,23 \cdot \Delta \bar{T}_d$$

waarin:

$$\bar{c}_{p_{H_2}} = 28,6 \text{ J/mol } ^\circ\text{C} \quad (10)$$

$$\bar{c}_{p_{f. alc.}} = 37,7 \text{ J/mol } ^\circ\text{C} \quad (7)$$

$$\Delta \bar{T}_d = 45 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Dit ingevuld geeft:

$$\phi_w = 3,49 \cdot 10^4 \text{ J/sec.}$$

De waarde van x volgt dan uit:

$$x = \frac{\phi_w}{\bar{c}_{p_{H_2O}} \cdot \Delta T_{H_2O}}$$

waarin:

$$\bar{c}_{p_{H_2O}} = 4,19 \cdot 10^3 \text{ J/kg}$$

$$\Delta T_{H_2O} = 15 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Dit ingevuld geeft:

$$x = 0,555 \text{ kg/sec} = 5,55 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{sec.}$$

We nemen een "8-pass" condensor met 112 pijpen ( $8 \times 14$ ) en een uitwendige diameter van  $11'' = 28 \text{ cm}$ . De pijpen hebben een inwendige diameter van  $\frac{1}{2}'' = 0,0127 \text{ m}$ . en een uitwendige diameter van  $\frac{5}{8}''$  ( $D_u$ ).

Het Re-getal voor het water is dan:

$$Re = 3810$$

Als we voor de totale warmteoverdrachtscoëfficiënt  $\bar{u}$  aannemen:

$$\bar{u} = 40 \text{ J/m}^2\text{oc sec} \quad (6)$$

dan vinden we m.b.v. de vergelijking:

$$\begin{aligned} \phi_w &= A \cdot \bar{u} \cdot \Delta T \\ &= \pi \cdot D_u \cdot l \cdot \bar{u} \cdot \Delta T \end{aligned}$$

voor de lengte  $l$  van de pijpen:

$$l = 1,75 \text{ m.}$$

Het v.o. is  $7,8 \text{ m}^2$

#### 4. De koeler-condensor.

De koeler-condensor heeft een diameter van  $10''$  en bevat 96 ( $4 \times 24$ ) horizontale pijpen welke in driehoeksverband geplaatst zijn. Het is een "4-pass" condensor. Om de  $20 \text{ cm}$  zijn schotten aangebracht. Uit de berekening volgt voor de pijplengte  $1,40 \text{ m}$ .

Algemene gegevens:

binnendiameter van de pijpen:  $0,5''$

buitendiameter van de pijpen:  $\frac{5}{8}''$

steek:  $\frac{13}{16}''$



inlaattemperatuur koelwater:  $15^{\circ}\text{C}$   
 uitlaattemperatuur koelwater:  $30^{\circ}\text{C}$   
 inlaattemperatuur gasmengsel:  $95^{\circ}\text{C}$   
 uitlaattemperatuur gasmengsel:  $30^{\circ}\text{C}$   
 druk: ca. 1 atmosfeer.

Berekening van de hoeveelheid koelwater

De partiëledruk van de furfurylalkohol in het binnenkomende gasmengsel is:

$$\frac{1,23}{24,03} = 0,05 \text{ atm.} = 38 \text{ mm. Hg}$$

Hieruit volgt voor het dauwpunt  $94^{\circ}\text{C}$  (7)

De eindtemperatuur van de damp is op  $30^{\circ}\text{C}$  gesteld. Dan is de partiëledruk van de furfurylalkohol  $1 \text{ mm Hg}$  (7).

Er condenseert dus  $\frac{37}{38} \cdot 1,23 = 1,2 \text{ g mol. f. alc. / sec.}$

	In		Uit	
	mol/sec	$T_{0\text{C}}$	mol/sec	$T_{0\text{C}}$
$\text{H}_2$	22,8	95	22,8	30
f. alc. damp	1,23	95	0,03	30
f. alc. vlb.	—	—	1,2	30
	kg/sec.	$T_{0\text{C}}$	kg/sec	$T_{0\text{C}}$
Koelwater	26	15		30

De materiaalbalaans is hierboven gegeven. Verdere gegevens zijn:

verdampingswarmte f. alc. bij  $94^{\circ}\text{C}$ :  $11,5 \text{ kcal/mol}$

Daar deze waarde niet bekend is, is hij met behulp van de vergelijking van Clapeyron bepaald:

$$Q_V = T \Delta V \frac{dp}{dT}$$

Hierbij volgt  $\frac{dp}{dT}$  uit grafiek I., en is gelijk

$$\text{aan: } \frac{60}{36,5} \cdot 133,3 \text{ N/m}^2 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$T = 367 \text{ } ^\circ\text{K}$$

$$\Delta V = 22,4 \cdot \frac{367}{273} \cdot \frac{760}{38} \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

De soortelijke warmte van furfurylalkohol is onbekend en wordt gelijk gesteld aan die van furfural.

$$\bar{c}_{p \text{ f.alc.}} \approx 0,55 \text{ cal/g.}$$

$$= 53,9 \text{ kcal/mol.}$$

(9)

$$\bar{c}_{p \text{ H}_2} \approx 3,4 \text{ cal/g}$$

$$= 6,8 \cdot 10^{-3} \text{ kcal/mol}$$

(10)

$$\bar{c}_{p \text{ H}_2\text{O}} = 1 \text{ cal/g.}$$

De soortelijke warmte van furfurylalkoholdamp is ook onbekend en wordt daarom gelijkgesteld aan 9 cal/mol., zoals uit de kinetische gastheorie voor een drie- of meeratomig gas volgt. Dus:

$$\bar{c}_{p \text{ f.alc. damp}} = 9 \text{ cal/mol}$$

$$= 37,8 \text{ J/mol}$$

De per seconde af te voeren warmte is nu:

$$1^\circ. \text{ Condensatie warmte f.alc.} = 12 \cdot 11,5 = 13,46 \text{ kcal/sec.}$$

$$2^\circ. \text{ afkoelingswarmte vloeib. f.alc.} = 12 \cdot 53,9 \cdot (94-30) = 4,10 \text{ kcal/sec.}$$

$$3^\circ. \text{ afkoelingswarmte f.alc. damp} = 0,03 \cdot 9 \cdot 10^{-3} \cdot (95-30) = 0,018 \text{ kcal/sec.}$$

$$4^\circ. \text{ afkoelingswarmte H}_2 = 6,8 \cdot 10^{-3} \cdot 22,8 \cdot (95-30) = 1,01 \text{ kcal/sec.}$$

$$\text{totaal } 18,588 \text{ kcal/sec.}$$

Het koelwater stijgt 15 °C in temperatuur, dus de

benodigde hoeveelheid koelwater is:

$$\frac{18,588}{15} = 1,239 \text{ kg./sec.}$$

Het <sup>15</sup> Re-getal voor dit water, stromend door 24 pijpen met een inwendige diameter van  $\frac{1}{2}$ "

wordt:  $Re = \frac{\rho v D_i}{\eta} = 5170$

$$\rho = 10^3 \text{ kg/m}^3$$

$$\eta = 10^{-3} \text{ N sec/m}^2$$

$$v = \frac{1,239 \cdot 10^{-3}}{24 \cdot \frac{1}{4} \cdot \pi \cdot [0,0127]^2} \text{ m/sec.}$$

$$D_i = 0,0127 \text{ m.}$$

De lengte van de condensor wordt berekend zoals aangegeven is in (8) bij de condensatie van een damp in aanwezigheid van een grote hoeveelheid inert gas. Daartoe moeten we eerst de partiële warmte overdrachtscoëfficiënten bepalen, nl.

A.  $h_d$  = part. w. overdr. coëff. v.d. laminaire damp laag

B.  $h_c$  = part. w. overdr. coëff. v.d. condensaatfilm

C.  $h_k$  = part. w. overdr. coëff. aan de koelwaterkant.

### A. Berekening $\bar{h}_d$

Om de gemiddelde warmte overdrachtscoëfficiënt  $\bar{h}_d$  te berekenen wordt  $h_d$  op twee plaatsen berekend, en wel:

a) aan het begin van de condensor =  $h_{d\beta}$  ( $90^\circ$ )

b) aan het' eind van de condensor =  $h_{d\epsilon}$  ( $30^\circ$ )

De methode voor de berekening is aangegeven

in (10)

a.) Voor  $h_d$  wordt de volgende formule gegeven

$$j_H = \frac{h_d D_e}{k} \left( \frac{c\mu}{k} \right)^{-1/3}$$

$j_H$  is een functie van een gemodificeerd Re-getal

$$Re_s = \frac{D_e G_s}{\mu}, \text{ waarin:}$$

$D_e$  = equivalent diameter in ft.

Voor de equivalent diameter in inch,  $d_e$ , wordt de volgende formule gegeven:

$$d_e = \frac{4 \left( \frac{1}{2} P_t - 0,86 P_t - \frac{1}{2} \pi d_o^2 / 4 \right)}{\frac{1}{4} \pi d_o}$$

Hierin is:

$$P_t = \text{steek} = \frac{13}{16} \text{ inch}$$

$$d_o = \text{uitw. diameter v.d. pijpen} = \frac{5}{8} \text{ ''}$$

Dit ingevuld geeft:

$$d_e = 0,53 \text{ inch} \rightarrow D_e = 0,0442 \text{ ft.}$$

$$G_s = \frac{W}{a_s} \text{ . Hierin is, voor het begin v.d. condensor:}$$

$W$  = massastroom in lbs/hr

$$= 22,85 \cdot 2 + 12,90 \text{ g/sec.}$$

$$= 1,29 \cdot 10^3 \text{ lb/hr.}$$

$$a_s = \frac{J.D. \cdot c' \cdot B}{144 P_t}, \text{ waarin:}$$

J.D. = inwendige diameter van de condensor

$$= 5 \text{ ''}$$

$$C' = \text{korste afstand v.d. pijpen} = \frac{13}{16} - \frac{5}{8} = \frac{3}{16}''$$

$$B = \text{afstand van de schotten} = 8''$$

Dit ingevuld geeft:

$$a_3 = 6,4 \cdot 10^{-2} \text{ sq. ft.}$$

$$\text{en dus: } G_3 = 2,0 \cdot 10^4 \text{ lb./hr. sq. ft.}$$

De viscositeit van het gasmengsel wordt gelijk gesteld aan die van  $H_2$ .

$$\begin{aligned} \mu_{H_2, 95^\circ} &= 1,01 \cdot 10^{-5} \text{ kg/sec.m} \\ &= 2,44 \cdot 10^{-2} \text{ lb./ft. hr.} \end{aligned} \quad (10)$$

We vinden hiermee:

$$Re_3 = 36210$$

Uit een grafiek in (10) volgt nu:

$f_H = 111$ . Dit ingevuld in de reeds gegeven formule geeft:

$$h_{de} = \frac{111 \cdot k}{De} \cdot \left( \frac{c \mu}{k} \right)^{1/3}$$

Hierin is:

$c$  = soortelijke warmte in Btu/lb van het gasmengsel. Deze wordt gelijk genomen aan de soortelijke warmte van  $H_2$ .

$$c_{H_2, 95^\circ} = 3,45 \text{ Btu/lb} \quad (10, 6/2, 805)$$

$k$  = thermische geleidbaarheid in Btu/hr. ft. °C

We nemen weer de waarde van  $H_2$ .

$$\begin{aligned} k_{H_2, 90^\circ} &= 0,21 \text{ J/m}^\circ \text{ sec} \quad (8, \text{grafiek P10}) \\ &= 0,127 \text{ Btu/hr. ft. }^\circ \text{F} \end{aligned}$$

De andere gegevens zijn allen reeds eerder vermeld.

Ingevuld vinden we:

$$h_{de} = 270 \text{ Btu/hr ft}^2 \text{ }^\circ \text{F}$$

b) Berekening  $h_{de}$  (bij een temp. van  $30^{\circ}\text{C}$ )  
 De groot heden die van de waarden onder a.)  
 gegeven afwijken zijn:

$$W = 22,8 \cdot 2 + 0,03 \cdot 98 = 48,6 \text{ g./sec.}$$

$$= 385 \text{ lb./hr.}$$

$$G = \frac{W}{a_s} = \frac{3,85 \cdot 10^2}{6,4 \cdot 10^{-2}} = 6,02 \cdot 10^3$$

$$\mu_{H_2 30^{\circ}\text{C}} = 2,12 \cdot 10^{-2} \text{ lb./ft. hr.} \quad (6)$$

Het gemodificeerd. Re-getal wordt nu:

$$Re_s = \frac{De G_s}{\mu} = 12500$$

Hieruit volgt voor  $j_H$ : (6)

$$j_H = 62$$

$$\text{Dus } h_{de} = \frac{62 k}{De} \sqrt[3]{\frac{c \mu}{k}}$$

waarin:

$$k = 0,185 \text{ J/m}^{\circ}\text{C sec.}$$

$$= 0,107 \text{ Btu/hr ft }^{\circ}\text{F}$$

$$c_{H_2 30^{\circ}\text{C}} = 3,45 \text{ Btu/lb }^{\circ}\text{F}$$

$$\mu_{H_2 30^{\circ}\text{C}} = 2,12 \cdot 10^{-2} \text{ lb./ft. hr.}$$

Alle gegevens ingevuld geeft:

$$h_{de} = 132 \text{ Btu/lb }^{\circ}\text{F ft}^2$$

Résumé :

$$\left. \begin{array}{l} h_{de} = 270 \text{ Btu/lb }^{\circ}\text{F ft}^2 \\ h_{de} = 132 \text{ Btu/lb }^{\circ}\text{F ft}^2 \end{array} \right\} \bar{h}_d = 200 \text{ Btu/lb }^{\circ}\text{F ft}^2$$

$$= 800 \text{ J/m}^2 \text{ }^{\circ}\text{C sec.}$$

B. Berekening  $h_c$ 

Voor  $h_c$  wordt de volgende formule gegeven  
(8 blz. 58)

$$h_c = 0,72 \left[ \frac{k_v^3 \rho^2 r_v g}{\eta D_u \mu (\bar{T}_c - \bar{T}_w)} \right]^{1/4}$$

Ter berekening van een gemiddelde  $\bar{h}_c$  worden de stofconstanten bij een gemiddelde temperatuur van  $60^\circ\text{C}$  genomen. In bovenstaande formule is:

$k_v$  = warmtegeleidingsvermogen van furfurylalcohol.  
Deze is onbekend en wordt daarom gelijk gesteld aan die van furfural bij  $20^\circ\text{C}$ . (9)

$$k_v = 0,153 \text{ Btu/hr.} \\ = 0,269 \text{ J/m}^\circ\text{C sec.}$$

$$\rho = \text{soortelijke massa} = 1,10 \text{ g/cm}^3 = 1100 \text{ kg/m}^3 \quad (7)$$

$r_v$  = verdampingswarmte. Deze is niet bekend en wordt daarom m.b.v. de vergelijking van Clapeyron berekend.

$$r_v = T \Delta V \frac{dp}{dT}$$

$$T = 333^\circ\text{K}$$

$$\Delta V = 22,4 \cdot 10^{-3} \frac{1000}{7,81} \cdot \frac{333}{273} \cdot \frac{760}{6,3} = 33,6 \text{ m}^3$$

$\frac{dp}{dT}$  wordt bepaald m.b.v. gegevens in (7) welke zijn uitgezet in grafiek I.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{20}{50,1} \frac{\text{mm Hg}}{^\circ\text{K}}$$

$$= \frac{20}{55,1} \cdot 133,3 \text{ N/m}^2 \text{ }^\circ\text{K.}$$

Dit ingevuld geeft:

$$r_v = 5,87 \cdot 10^5 \text{ J/kg.}$$

$g$  = versnelling van de zwaartekracht =  $9,81 \text{ m/sec.}$

$n$  = het aantal pijpen dat gemiddeld onder elkaar staat. Voor 96 pijpen in driehoeksverband geplaatst is dat: 4,5

$$D_w = \frac{5}{8}'' = 0,0159 \text{ m.}$$

$\eta$  = kin. viscositeit en die is bij  $25^\circ\text{C}$  =  $4,62 \cdot 10^{-3} \frac{\text{N sec}}{\text{m}^2}$   
(7)

Uit (9),  $P_3$  volgt dan ongeveer:

$$\eta_{60^\circ\text{C}} = 1,8 \cdot 10^{-3} \text{ N sec/m}^2$$

$T_c$  = temperatuur van de condensaatfilm

$T_w$  = temperatuur van de wand

Bij het begin van de condensor is  $T_c - T_w = 64^\circ\text{C}$

Aan het eind van de condensor is  $T_c - T_w = 30 - 15 = 15^\circ\text{C}$ .

Voor  $(T_c - T_w)$  wordt het logaritmisch gemiddelde genomen van 64 en 15.

$$(T_c - T_w)_{l.m.} = 34^\circ\text{C}$$

Voor een "4-pass" condensor moet dit gecorrigeerd worden met een factor  $F$ . Zie (10)

We vinden dan  $\Delta T_{l.m.} = 28^\circ\text{C}$ .

De bovenstaande gegevens ingevuld in de formule voor  $h_c$  geeft:

$$h_c = 1850 \text{ J/m}^2 \text{ }^\circ\text{C sec.}$$

### C. Berekening $h_k$

We berekenen al:  $Re = 5170$

Daaruit volgt (6), grafiek  $P_{18}$ :



$$(Nu) \cdot (Pr)^{-1/3} = 22$$

$$\text{Dus : } \frac{h_k \cdot D_i}{k} = 22 \left( \frac{\eta \cdot \bar{c}_p}{k} \right)^{1/3}$$

Waarin:

$D_i$  = inwendige diameter pijp =  $\frac{1}{2}$ " = 0,0127 m.

$\eta_{25}$  = dyn. viscositeit =  $10^{-3}$  N sec / m<sup>2</sup>

$k_{25}$  = warmte geleidingsvermogen = 0,604 J/m<sup>2</sup> °C sec (4)

$\bar{c}_p$  = soortelijke warmte = 1 cal/g °C =  $4,19 \cdot 10^3$  J/kg °C

Dit ingevuld geeft:

$$\bar{h}_k = 2000 \text{ J/m}^2 \text{ °C sec.}$$

Résumé :

$$\left. \begin{aligned} \bar{h}_d &= 800 \text{ J/m}^2 \text{ °C sec} \\ \bar{h}_c &= 1850 \text{ J/m}^2 \text{ °C sec} \\ \bar{h}_k &= 2000 \text{ J/m}^2 \text{ °C sec} \end{aligned} \right\} \frac{1}{\bar{u}} = \frac{1}{\bar{h}_c} + \frac{1}{\bar{h}_k}$$

$$\rightarrow \bar{u} = 934 \text{ J/m}^2 \text{ °C sec}$$

De pijplengte wordt nu berekend m.b.v. de formule (8)

$$z = \frac{\dot{Q}_{\text{mol}} \bar{c}_p}{\bar{u} \cdot n \cdot D_i \cdot h_d} \int_{W_i}^{W_2} \frac{dw}{W - W_f}$$

De integraal wordt grafisch bepaald uit een grafiek van  $(W - W_f)^{-1}$  tegen  $W$ . Om de bij elkaar behorende waarden van  $W$  en  $W_f$  te vinden zetten we  $W$  tegen  $T$  uit. We maken dan gebruik van de vergelijking:

$$(W - W_f) = \frac{\bar{u} \bar{c}_p}{h_d} (T - T_k)$$

Dit is een rechte lijn met richtingscoëfficiënt

$\frac{\bar{u} \cdot \bar{c}_p}{h_d}$  M. b. v. de W-T grafiek en de vergelijking:  $W = \bar{c}_p T + y A$  is tabel 1 opgesteld en m. b. v. die tabel is vervolgens de  $(W - W_f)^{-1} - W$  grafiek gemaakt.

Betekenis der symbolen:

$y$  = molfractie f. alc. in de dampfase =  $\frac{p_{f. alc}}{760}$

$p_{f. alc.}$  = partiaal druk f. alc. in mm. Hg. (7)

$A$  = verdampingswarmte f. alc.  $\approx 57000$  J/mol

$W$  = enthalpie van het gasmengsel bij temp.  $T$

$T$  = temperatuur van het gasmengsel.

$T_f$  = temperatuur van het gasmengsel bij het koelend oppervlak.

$W_f$  = enthalpie van het gasmengsel bij temp.  $T_f$

$T_k$  = gemiddelde temp. van het koelwater =  $22,5$  °C

$\bar{Q}_{mol}$  = gemiddelde molenstroom gas =  $23,43$  mol/sec.

$n$  = aantal pijpen = 96

$D_u$  = uitwendige diameter van de pijpen

$$= \frac{5}{8}'' = 0,0159 \text{ m.}$$

$c_p$  = soortelijke warmte van het gas =  $28,5$  J/mol °C.

$z$  = pijplengte in m.

De richtingscoëfficiënt van de rechte lijn uit grafiek II is:

$$\frac{\bar{u} \cdot \bar{c}_p}{h_d} = \frac{934 \cdot 28,5}{800} = 33,3$$

tabel 1

$T$	$P_{calc}$	$y$	$W$	$W_f$	$T_f$	$W-W_f$	$(W-W_f) \times 10^4$
29,5	-	-	905	790	26,0	115	87
32,3	-	-	1000	840	27,5	160,0	62,5
31	1	0,0013	957,6	-	-	-	-
37,3	-	-	1170	910	30	260	38,5
40	1,8	0,024	1276,8	-	-	-	-
45,8	-	-	1520	1100	35	420	23,8
50	3,5	0,0046	1687,2	-	-	-	-
54	-	-	1860	1280	40	580	17,2
60,5	-	-	2220	1480	45	740	13,5
60	6,4	0,0084	2188,8	-	-	-	-
65	8,5	0,0118	2525,1	-	-	-	-
66,8	-	-	2600	1690	50	910	11,0
72,5	-	-	3000	1920	55	1080	9,26
70	11,0	0,0145	2821,5	-	-	-	-
75	14,7	0,0193	3237,6	-	-	-	-
77,3	-	-	3430	2190	60	1240	8,1
80	19,0	0,0250	3705,0	-	-	-	-
81,7	-	-	3880	2480	65	1400	7,1
85	25	0,0329	4297,8	-	-	-	-
86	-	-	4400	2820	70	1580	6,3
90	32	0,0421	4964,7	-	-	-	-
94,5	-	-	5600	3700	80	1900	5,3
95	40	0,0526	5705,7	-	-	-	-
99,0	-	-	6400	4300	85	2100	4,8
100	51	0,0671	6674,0	-	-	-	-

We berekenen nu  $z$  uit:

$$z = \frac{\bar{\Phi}_{\text{mol}} \bar{c}_p}{\bar{c}_p n D_u \bar{h}_d} \int_{w_1}^{w_2} \frac{dw}{w - w_f}$$

$$w_1 = 960 \text{ J/mol.}$$

$$w_2 = 5700 \text{ J/mol.}$$

$$\begin{aligned} \text{De factor} &= \frac{23,43 \cdot 28,5}{3,14 \cdot 96 \cdot 1,59 \cdot 10^{-2} \cdot 8 \cdot 10^2} \\ &= 1,75 \cdot 10^{-1} \text{ m.} \end{aligned}$$

de integraal = 8,02 (grafiek III)

$$\text{Dus } z = 8,02 \cdot 1,75 \cdot 10^{-1}$$

$$= 1,40 \text{ m}$$

Het v.o. is  $6,7 \text{ m}^2$ .

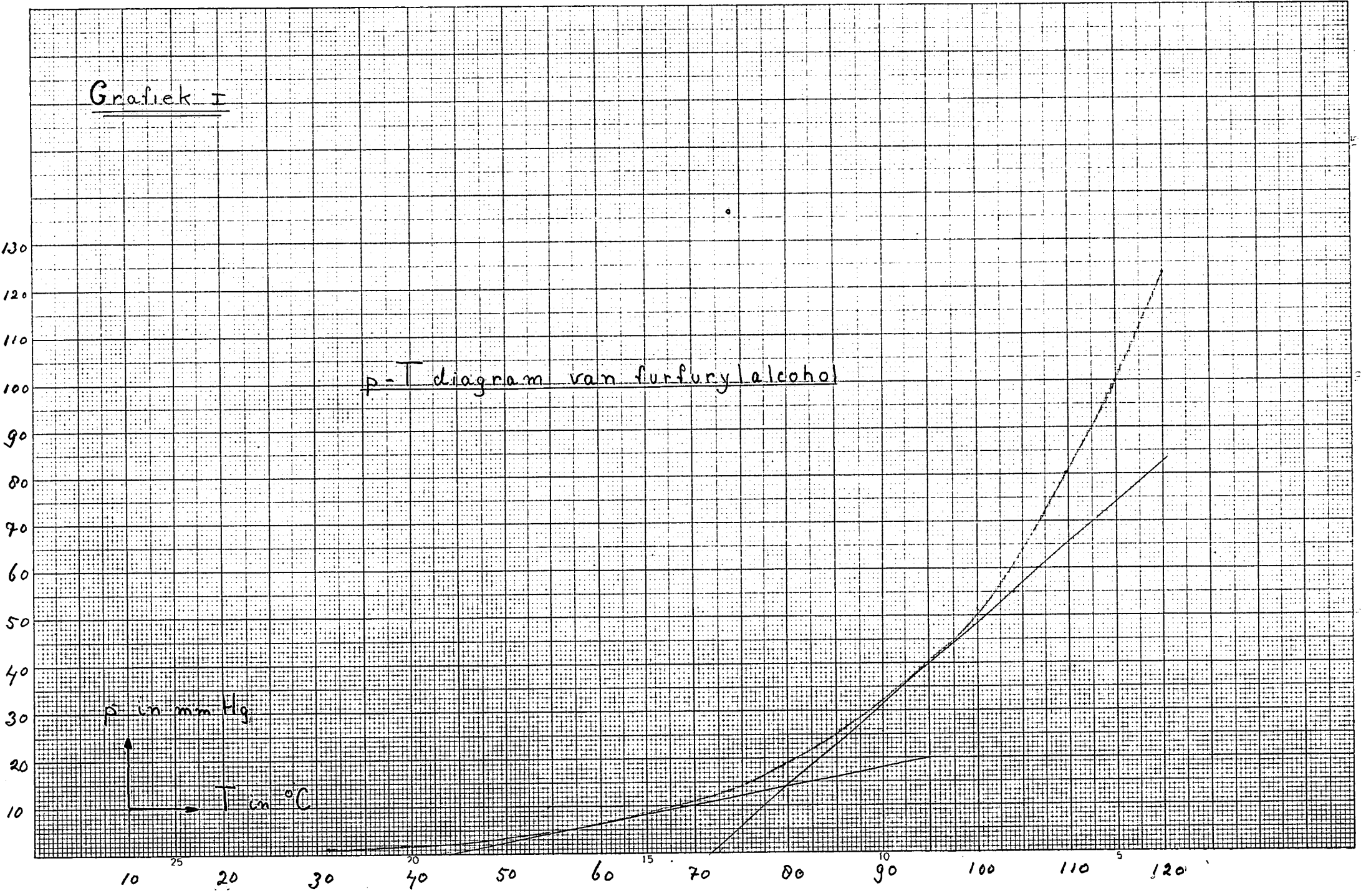
Delft, November 1955

Literatuur.

- (1) M. Mention. Chimie et Industrie. 73, no. 4,  
724-725, (1955)
- (2) A.P. Dunlop en F.N. Peters. The Furans.
- (3) Les Usines de Melle. F.P. 973.322. 13 Sept. 1950.
- (4) C.D. Hodgman. Handbook of Chemistry and  
Physics. 33, (1951-1952).
- (5) J.H. Perry. Chemical Engineers Handbook.
- (6) H. Kramers. Collegedictaat Physische Werk-  
wijzen I.
- (7) Quaker Oats Furfuryl alcohol. Bull. 205.
- (8) H. Kramers. Collegedictaat Mechanismen  
van Verdampen en Condensatie.
- (9) Physical Data on Quaker Oats Furfural.  
Bull. 203A.
- (10) D. Q. Kern. Process Heat Transfer.

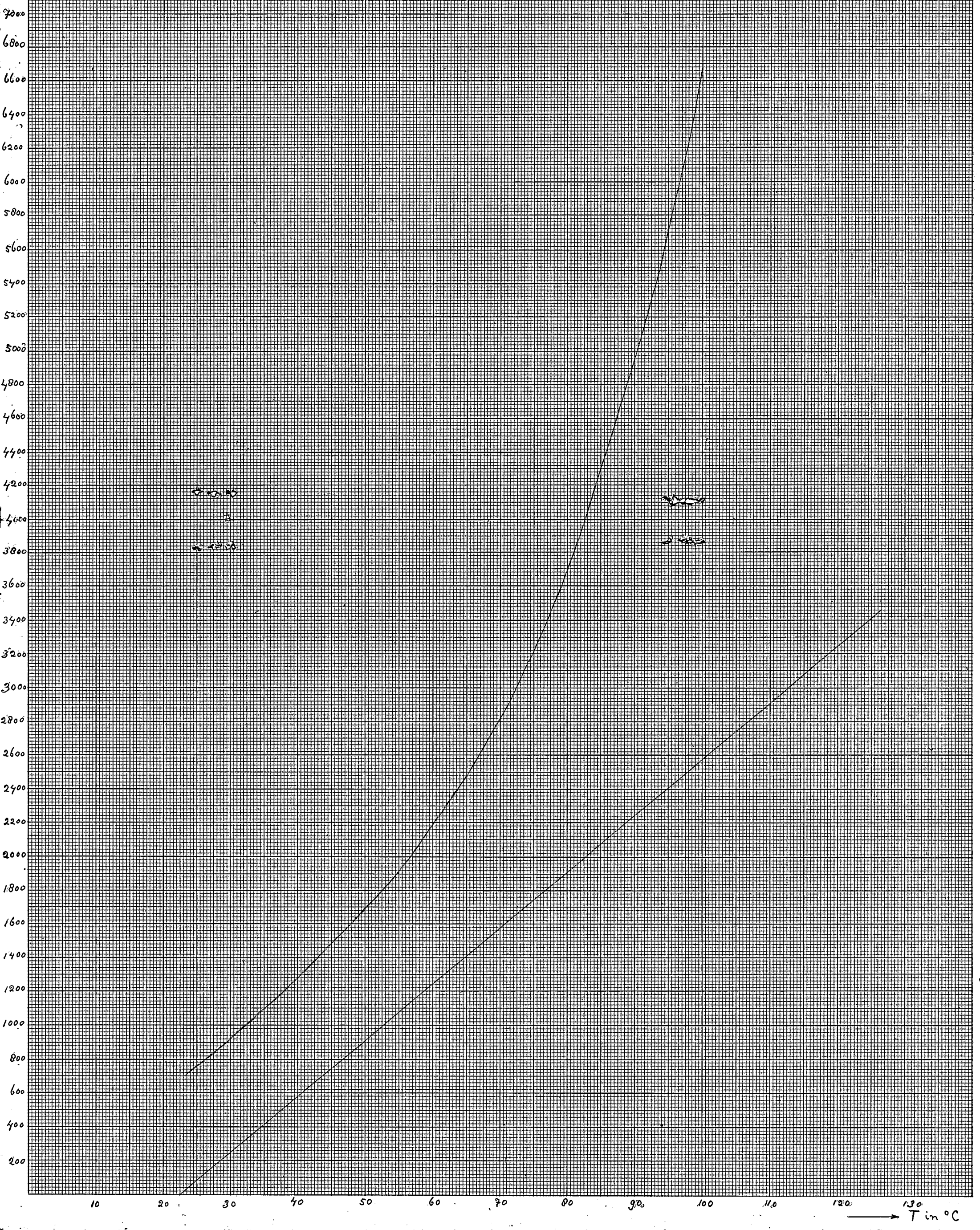
# Grafiek I

p-T diagram van furfuryl alcohol



Grafiek II

W in J/mol

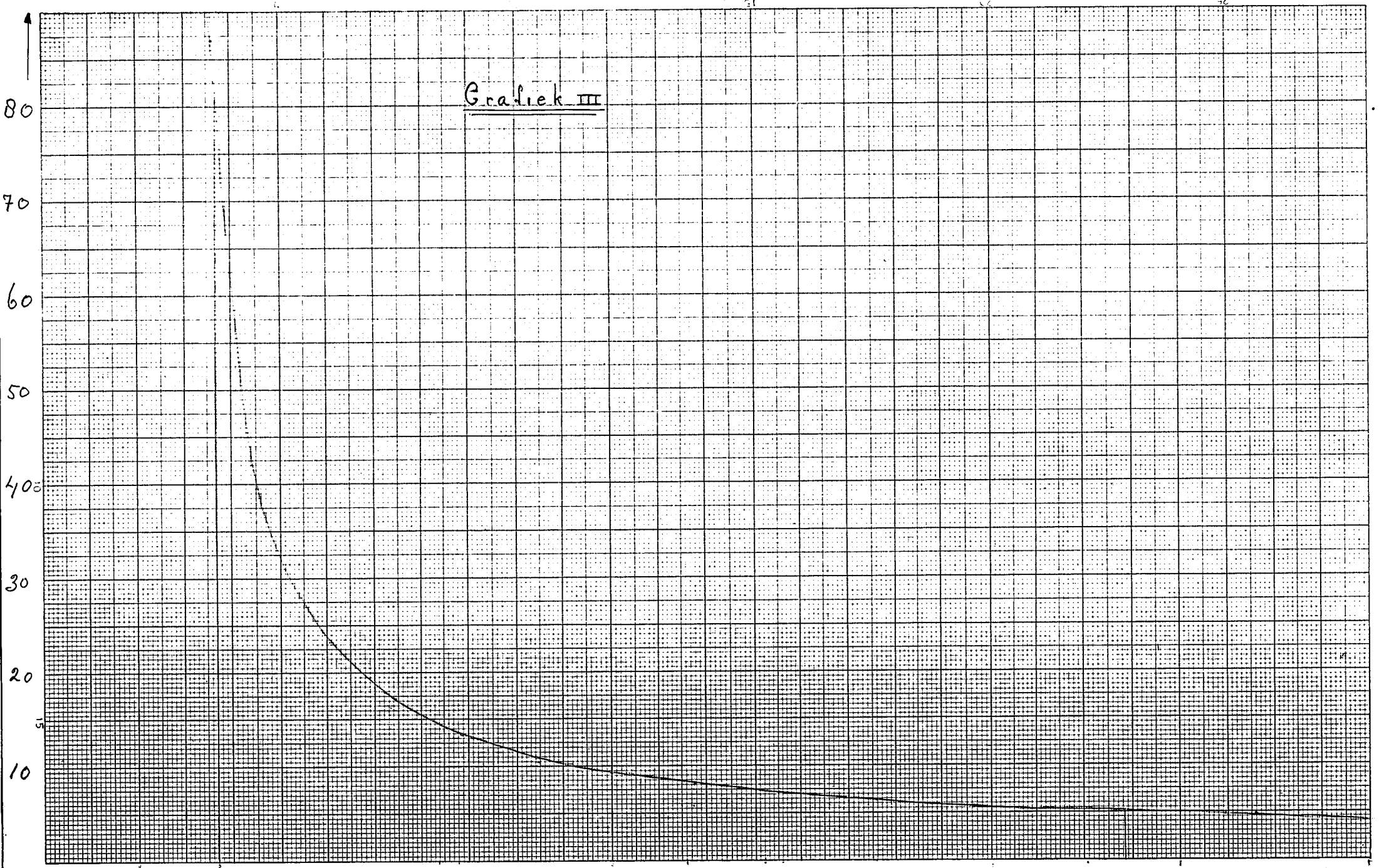


$1/W - W_f \cdot 10^4$  in mol./Joule

6. 10. 50

6. 10. 50

Grafiek III



→ W in J/mol

1000

2000

3000

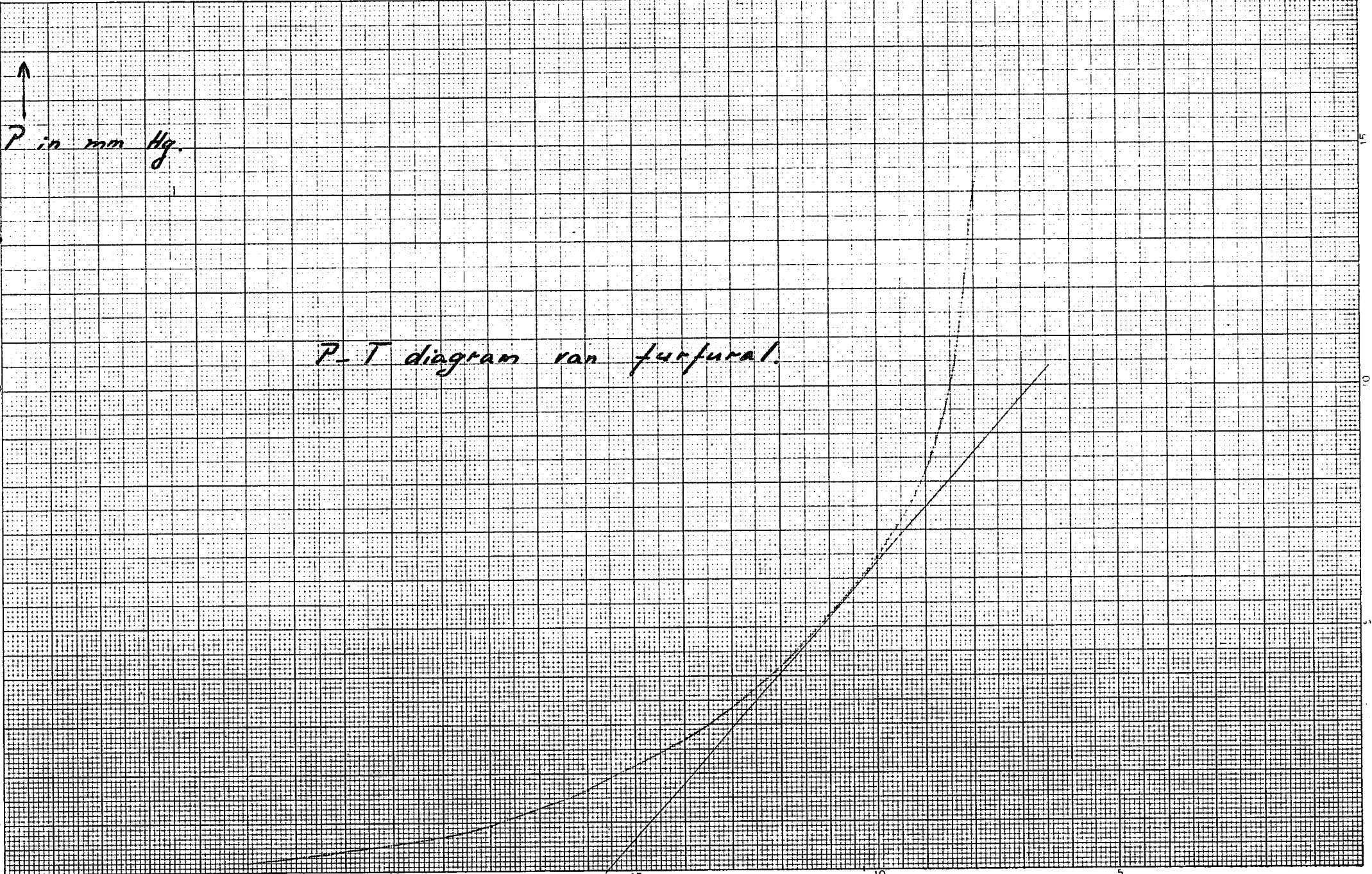
4000

5000

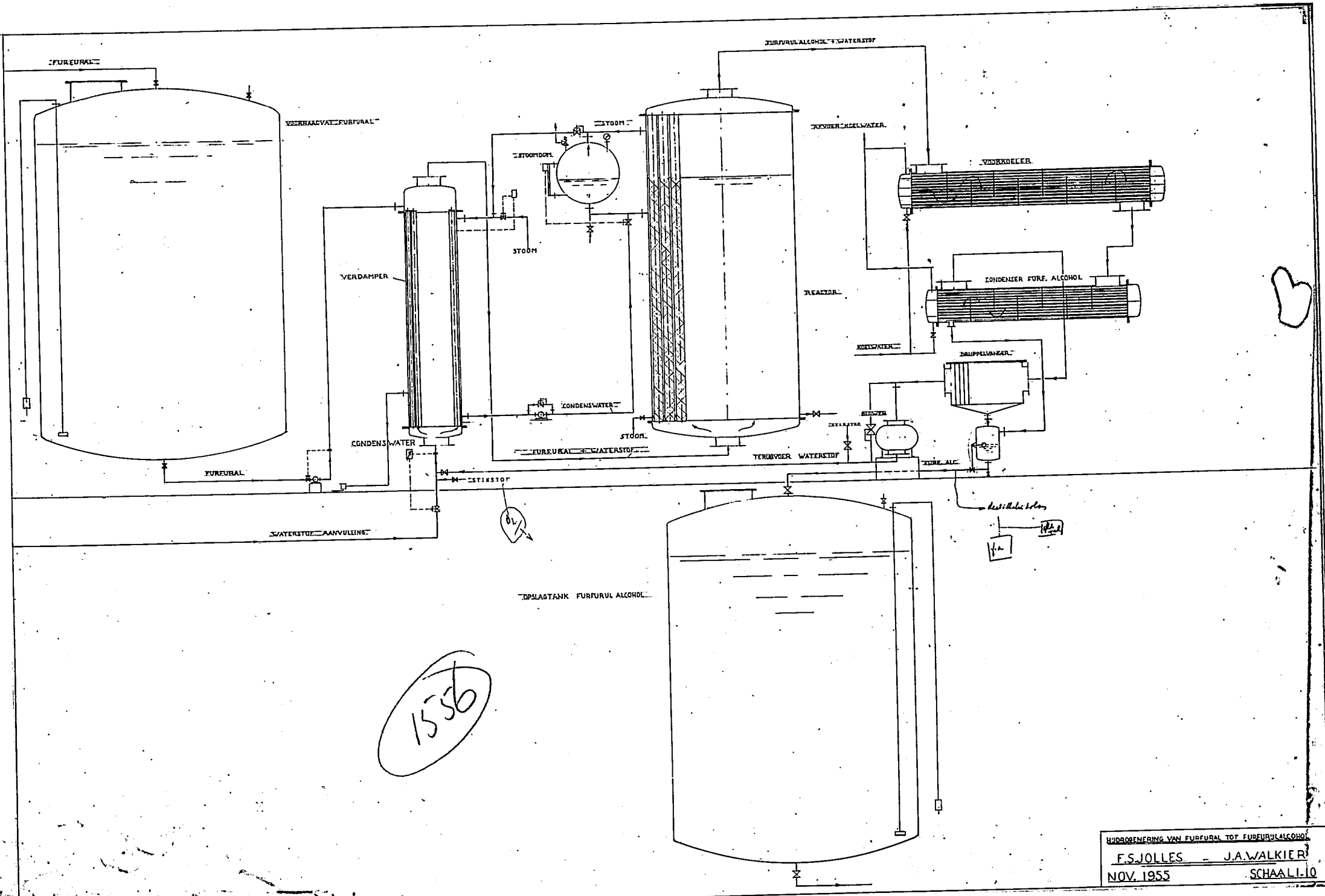
6000

7000





10 25 20 30 40 50 60 15 70 80 90 10 100 110 5 T → °C



1556