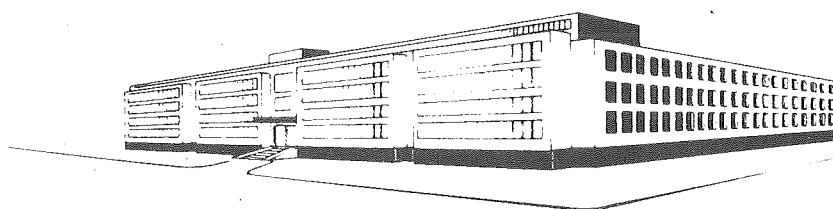


TECHNISCHE HOGESCHOOL DELFT

MODELBEREKENINGEN AAN TWEE XANTHOGENEER- REACTOREN

L.H.M. SMULDERS
AFSTUDEERVERSLAG
april 1966

(Handwritten signature)
H.M. Smulders



Laboratorium voor Technische Natuurkunde
LORENTZWEG
DELFT

M O D E L B E R E K E N I N G E N A A N T W E E

- X A N T H O G E N E E R R E A C T O R E N -

Laboratorium voor
Fysische Technologie
der Technische Hogeschool
Prins Bernhardlaan 6
Delft.

L.H.M. Smulders
april 1966

and I am very glad to hear of it.

Inhoudsopgave

	pag
Samenvatting.	1
Lijst van gebruikte symbolen.	2
1. Inleiding.	4
2. Het model	5
2.1 Het xanthogeneren.	5
2.2 Beschrijving van het model.	5
2.3 Supposities.	6
2.4 De kinetiek van de reactie.	6
2.5 De stofbalans.	7
2.6 De warmtebalans.	7
2.7 De dimensieloze grootheden die het model beschrijven.	9
2.8 De druk en de reactiesnelheidsconstante als functie van de temperatuur.	11
2.9 De bepaling van de parameters $g_1 - g_6$.	12
2.10 De waarde van δ .	14
3. Confrontatie van theorie en praktijk.	15
3.1 De praktijkmetingen.	15
3.2 De uitgevoerde berekeningen.	15
3.3 Essentiele verschillen tussen model en praktijk omstandigheden.	16
3.4 Resultaten en overeenkomst tussen model en praktijk.	17
4. Discussie over de invloed van V_g , αS en $M_{cel}^0 / M_{CS_2}^0$	20

	pag
5. Aanbevelingen.	22
6. Literatuurlijst.	23
Appendix, bepaling van de reactiesnelheids- constante uit de praktijkmetingen.	24
Tabel 1 - de voornaamste procesparameters	26
Tabel 2 - vergelijking van de gemeten en de theoretisch voorspelde waarden van de maximumtemperatuur en van de sulfidatietijden	26
Tabel 3 - de voorspelde invloed van de vul- lingsverhouding op de sulfidatie- tijden en de omzettingsgraad	27
Tabel 4 - vergelijking van de uit praktijk- metingen berekende en de door <u>Marrucci</u> bepaalde reactiesnelheden	28

Samenvatting.

Met behulp van een model, dat als onderdeel van dit onderzoek is opgesteld, worden berekeningen uitgevoerd aan twee xanthogeneerreactoren. In deze reactoren wordt alkaliceelulose door dampvormige CS_2 gesulfideerd; gedurende een gedeelte van het proces is ook vloeibaar CS_2 aanwezig. Het doel van de berekeningen is het voorspellen van de maximale temperatuur en de druk tijdens de sulfidatie, de duur van de periode waarin vloeibaar CS_2 aanwezig is, de omzettingsgraad van de cellulose na deze periode en de tijd waarin de reactie, na het verdampen van de laatste vloeibare CS_2 , volledig afloopt.

De uitkomsten van de berekeningen zijn vergeleken met de resultaten die langs experimentele weg gevonden zijn. De overeenkomst tussen theorie en praktijk is voor het temperatuur- en drukverloop redelijk. De voorspelling van de tijd dat er vloeibaar CS_2 aanwezig is, is goed; de omzettingsgraad van de cellulose in die tijd is ongeveer 90% van de eindomzetting. De tijd daarna waarin de reactie volledig afloopt is niet goed te voorspellen. De oorzaak hiervan is de slechte menging in de praktijk gedurende het laatste gedeelte van het proces tussen de CS_2 in de dampkamer boven de cellulose en het gas tussen de cellulosekruimel.

Hierdoor duurt het proces in de praktijk aanzienlijk langer dan voor de sulfidatie bij een goede menging nodig is; goede menging is in het model verondersteld.

Een suggestie zal worden gedaan waardoor de totale proces-tijd bekort kan worden.

Lijst van gebruikte symbolen.

c_p	soortelijke warmte	$\text{J/kg}^\circ\text{C}$
$g_1 - g_6$ g_{32}	} dimensieloze kentallen	-
ΔH	reactiewarmte	J/kg
$k(T)$	reactiesnelheidsconstante	$1/\text{atm sec}$
M	totale massa van de reactorinhoud	kg
$\bar{M}_{\text{CS}_2}$	moleculair gewicht van CS_2	kg/kmol
$\bar{M}_{\text{cel}}$	moleculair gewicht van een cellulose-eenheid	kg/kmol
N_{cel}	aantal kmolen zuivere cellulose	kmol
N_{CS_2}	aantal kmolen zwavelkoolstof	kmol
P_{CS_2}	dampspanning van de CS_2	atm
q	verdampingswarmte CS_2	J/kg
r	omzettingssnelheid CS_2	kmol/sec
$\bar{r}(y, U)$	dimensieloze omzettingssnelheid	-
r_A	reactiesnelheid van het CS_2	$\text{kgCS}_2/\text{kg sec}$
S	oppervlakte	m^2
$S(U)$	dimensieloos kental	-
T	temperatuur in de reactor	$^\circ\text{C}$
T'	referentietemperatuur	$^\circ\text{C}$
T_e	temperatuur van de omgeving	$^\circ\text{C}$
ΔT	temperatuurverschil tussen ingaand en uitgaand koelwater	$^\circ\text{C}$
t	tijd	sec
U	dimensieloze temperatuur	-
V	volume van de gasruimte in de reactor	m^3
y	fractie gereageerde CS_2	-

α	warmteoverdrachtscoëfficiënt	$W/m^2 \text{ } ^\circ C$
δ	verhouding $N^0_{cel} / N^0_{CS_2}$	-
ρ	dichtheid	kg/m^3
τ	dimensieloze tijd	-
ϕ_v	volumestroom	m^3/sec
AC	symbool voor alkalicellulose	
accent 0	slaat op de toestand op $t = 0$	
index d	slaat op dampvormige CS_2	
index vl	slaat op vloeibare CS_2	

1. Inleiding.

De enige fase in de rayonfabricage die nog niet continu kan worden uitgevoerd is het xanthogeneren: de reactie tussen alkalicellulose en zwavelkoolstof. Dit proces wordt uitgevoerd bij circa 30°C ; het CS_2 wordt in de huidige industriële uitvoering vloeibaar aan de cellulose toegevoegd, nadat de druk in de reactor eerst tot 0,1 bar is verlaagd, het verdampt en reageert in gasvormige toestand met de cellulose.

De xanthogeneertrommel draait tijdens het proces langzaam rond, waardoor een intensieve menging van de cellulose en een goed contact tussen de reactanten wordt verkregen. Een met water gekoelde mantel zorgt voor de afvoer van reactiewarmte.

Nadat door Marucci [1] de kinetiek van de reactie tussen CS_2 en cellulose in het laboratorium was onderzocht en nadat door Marrucci en Hellemans [2] de grootte van de warmteoverdrachtscoëfficiënt tussen het alkalicellulose en de trommelwand was bepaald, rees de vraag of met deze gegevens de werking van een industriële xanthogeneerre-actor voorspeld kan worden.

Het doel van dit onderzoek is het uitwerken van een model van een xanthogeneerre-actor zoals dit door Davis is aangegeven. Op de digitale rekenautomaat van de Technische Hogeschool zijn de berekeningen aan dit model uitgevoerd. Aan de metingen, die Hellemans [3] aan xanthogeneerre-actoren in de industrie heeft verricht, zijn de bedrijfsparameters zoals afmetingen van de reactor, koelwatertemperatuur, etc. ontleend.

2 Het model

2.1 Het xanthogeneren.

Omdat bij het xanthogeneren de AC^{*} reageert met CS₂ - damp moet men het model in twee gedeelten splitsen.

- 1) Zolang er vloeibaar CS₂ aanwezig is zal dit verdampen, opdat er evenwicht zal blijven tussen vloeistof en damp bij de heersende temperatuur.
- 2) Indien geen vloeibaar CS₂ meer aanwezig is zal de partiaalspanning van het CS₂ dalen onder de waarde, die de dampspanning bereikte op het moment dat de laatste zwavelkoolstof verdampte; uiteindelijk zal, bij een stoechiometrische vulling, alle CS₂ - damp verbruikt zijn en dus de CS₂ - dampspanning nul worden.

2.2 Beschrijving van het model.

Het model is gebouwd op de volgende twee behoudswetten:

- de vergelijking die de omzettingssnelheid van het CS₂ beschrijft

en

- de warmtebalans over het gehele systeem.

In woorden luiden deze relaties:

Het aantal kmolen CS₂ dat per seconde met de A C reageert is een functie van de temperatuur, de druk en de hoeveelheid zuiver cellulose, die in de reactor over is. De warmte die bij de reactie vrijkomt is gelijk aan de warmte die nodig is om de, door reactie uit de dampfase verdwenen CS₂, aan te vullen (deze term verdwijnt indien alle zwavelkoolstof verdampt is) + de warmte die aan het koelwater wordt afgestaan + de warmte die in de AC wordt opgeslagen. Deze stof- en warmtebalans moeten simultaan worden opgelost.

* AC = alkalicellulose.

2.3 Supposities

Met behulp van de volgende veronderstellingen wordt het model van de xanthogeneerreactor opgebouwd.

1. Alle actieve cellulosegroepen zijn toegankelijk voor de CS_2 - damp. De vloeibare CS_2 is uniform over de AC verdeeld; vloeibare CS_2 reageert niet met de cellulose.
2. In de reactor heerst een uniforme temperatuur T .
3. De CS_2 - damp mag als ideaal gas beschouwd worden.
4. De warmteuitwisseling met de omgeving (temperatuur T_e) is evenredig met het temperatuurverschil ($T - T_e$).

2.4 De kinetiek van de reactie.

De omzettingssnelheid van de zwavelkoolstof is, op voorstel van Marrucci, als volgt gedefinieerd,

$$r = k(T) \cdot P_{\text{CS}_2} \cdot N_{\text{cel}}.$$

hierin is

- r : omgezette hoeveelheid CS_2 per tijdseenheid
[kmol/sec]
- P_{CS_2} : de evenwichtsdamppanning van het CS_2 zolang er vloeibaar CS_2 aanwezig is; de partiële spanning van het CS_2 indien alle vloeibare CS_2 verdampt is. [ata]
- N_{cel} : het aantal aanwezige kmolen zuivere cellulose. [kmol]
- $k(T)$: reactiesnelheidsconstante [1/ata sec]

2.5 De stofbalans

Omdat het CS_2 als damp reageert met de cellulose is, als N_{CS_2} het totaal aantal aanwezige CS_2 -kmolen voorstelt,

$$dN_{\text{CS}_2} = dN_{\text{CS}_2}^{\text{damp}}$$

Voor de omzetting van het CS_2 geldt dus:

$$\frac{dN_{\text{CS}_2}}{dt} = -k(T) \cdot P_{\text{CS}_2} \cdot N_{\text{cel}} = -r \quad (1)$$

De aanwezige CS_2 is, indien het volume van de gasruimte $V \text{ m}^3$ is, als volgt verdeeld over de gas - en de vloeistof-fase:

$$N_{\text{CS}_2}^{\text{vl.}} = N_{\text{CS}_2} - P_{\text{CS}_2} \cdot V / (R \cdot T) \quad \text{indien } N_{\text{CS}_2} > P_{\text{CS}_2} \cdot V / (R \cdot T) \quad (2a)$$

$$= 0 \quad \text{indien aan deze eis niet is voldaan} \quad (2b)$$

2.6 De warmtebalans.

Voor het gehele systeem kan de volgende warmtebalans worden opgesteld:

$$\alpha S (T - T_e) = M \cdot c_p \cdot \frac{dT}{dt} + (\Delta H \cdot r - q \cdot \frac{dN_{\text{CS}_2}^{\text{vl.}}}{dt}) \cdot \bar{M}_{\text{CS}_2} \quad (3)$$

hierin is ΔH : de warmte die per kg CS_2 vrijkomt bij de reactie:

CS_2 (gasvorming) + AC $\rightarrow$ xanthogenaat [j/kg]

q : de verdampingswarmte van het CS_2 [j/kg]

$\bar{M}_{\text{CS}_2}$: moleculairgewicht van CS_2 [kg/kmol]

M : totale massa van het systeem [kg]

Met behulp van (1) geldt voor het temperatuurverloop tijdens de reactie:

$$M_{c_p} \frac{dT}{dt} = \alpha S (T_e - T) - \Delta H \cdot \bar{M}_{CS_2} \cdot k(T) \cdot P_{CS_2} \cdot N_{cel} + \\ + q \cdot \bar{M}_{CS_2} \frac{dN_{CS_2 vl}}{dt} \quad (4)$$

De verandering van het aantal vloeibare kmolen CS_2 wordt met (2a) beschreven door:

$$dN_{CS_2 vl} = d(N_{CS_2} - P_{CS_2} \cdot V/RT) = d(N_{CS_2 d} - P_{CS_2} \cdot V/RT), \quad (5a) \\ \text{voor } N_{CS_2 d} > P_{CS_2} \cdot V/RT,$$

$$\text{en met (2b) door: } dN_{CS_2 vl} = 0, \text{ voor } N_{CS_2 d} = P_{CS_2} \cdot V/RT \quad (5b)$$

Hiermee wordt vergelijking (4), zolang er vloeibaar CS_2 aanwezig is

$$\left\{ M_{c_p} + \left(\frac{q \cdot \bar{M}_{CS_2} \cdot V}{R} \cdot \frac{dP_{CS_2}/T}{dT} \right) \right\} \cdot \frac{dT}{dt} = \\ = \alpha S (T_e - T) - (\Delta H + q) \bar{M}_{CS_2} \cdot r \quad (6a)$$

en indien alle CS_2 verdampt is:

$$M_{c_p} \cdot \frac{dT}{dt} = \alpha S \cdot (T_e - T) - \Delta H \cdot \bar{M}_{CS_2} \cdot r \quad (6b)$$

2.7 De dimensieloze grootheden die het model beschrijven.

De beide hoofdvergelijkingen van het model, die de omzettingssnelheid van het CS_2 (1) en het temperatuurverloop beschrijven ((6a) en (6b)) kunnen met behulp van de volgende kentallen, voor de verschillende termen, dimensieloos gemaakt worden.

1. De fractie, van het oorspronkelijke aantal kmolen CS_2 , die met AC gereageerd heeft, wordt gegeven door:

$$y = 1 - N_{\text{CS}_2} / N_{\text{CS}_2}^{\circ *}$$

2. De temperatuur in de trommel betrokken op de omgevingstemperatuur:

$$U = T/T_e$$

3. De tijdconstante van de reactie indien in de trommel de omgevingstemperatuur T_e heerst en de CS_2 partiaalspanning gelijk is aan de dampspanning bij deze temperatuur.

$$\tau = k(T_e) \cdot P_{\text{CS}_2}(T_e) \cdot t$$

4. De verhouding van het aantal kmol zuivere cellulose-eenheden en het aantal kmol CS_2 dat op $t = 0$ aanwezig is:

$$\delta = N_{\text{cel}}^{\circ} / N_{\text{CS}_2}^{\circ}$$

Het molecuulgewicht van een cellulose eenheid ($\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4\text{CH}_2\text{OH}$):

$$\bar{M}_{\text{cel}} \text{ is } 162 \text{ kg/kmol.}$$

Uit de punten 1 en 4 volgt dat: $\delta - y = N_{\text{cel}} / N_{\text{CS}_2}^{\circ}$

* $^{\circ}$ = toestand op $t = 0$

5. De omzettingssnelheid van het CS_2 betrokken op de omzettingssnelheid bij de omgevingstemperatuur T_e en de verzadigde dampspanning van het CS_2 bij deze temperatuur:

$$\bar{r}(y, U) = \frac{k(T) \cdot P_{\text{CS}_2}(T)}{k(T_e) \cdot P_{\text{CS}_2}(T_e)} (\delta - y)$$

waarden en
formule uit
factor 6.

6. De verandering van de verhouding (dampspanning : temperatuur) van het CS_2 met de temperatuur betrokken op de dampspanning bij T_e en de temperatuur T_e :

$$S(U) = \frac{P_{\text{CS}_2}(T_e)}{T_e^2} \cdot \frac{dP_{\text{CS}_2}/dT}{dT}$$

7. De fractie van de vrijkomende reactiewarmte die wordt afgestaan aan de omgeving betrokken op de fractie van de reactiewarmte, die in het systeem zou worden opgeslagen, als het adiabatisch zou zijn, wordt gegeven door:

$$g_3 = \alpha \cdot S / (M \cdot c_p \cdot k(T_e) \cdot P_{\text{CS}_2}(T_e))$$

8. De verhouding verdampingswarmte - reactiewarmte:

$$g_4 = q / \Delta H$$

9. De hoeveelheid warmte die bij een volledige omzetting van het CS_2 vrijkomt betrokken op de totale warmte-inhoud van het systeem bij temperatuur T_e :

$$g_5 = \Delta H \cdot \bar{M}_{\text{CS}_2} \cdot N_{\text{CS}_2}^0 / (c_p \cdot T_e \cdot M)$$

10. Het aantal kmol dampvormig CS_2 dat bij een temperatuur van T_e graden maximaal in de reactor aanwezig kan zijn, betrokken op het aantal oorspronkelijk toegevoegde kmolen CS_2 , wordt bepaald door:

$$g_6 = V \cdot P_{\text{CS}_2}(T_e) / (R \cdot T_e \cdot N_{\text{CS}_2}^0)$$

Invoering van de kentallen 1 - 10 in de stof- en warmtebalans voor de reactor (1), (6a) en (6b) geeft:

$$\frac{dy}{d\tau} = \bar{r}(y, U) \quad (7)$$

$$(1 + g_4 + g_5 + g_6 \cdot S(U)) \frac{dU}{d\tau} = g_3 (1-U) - g_5 (1 - g_4) \bar{r} \quad (8a)$$

$$\text{voor: } N_{\text{CS}_2} d > P_{\text{CS}_2} V/RT$$

$$\text{en} \quad \frac{dU}{d\tau} = g_3 (1 - U) - g_5 \cdot \bar{r}, \quad (8b)$$

$$\text{voor: } N_{\text{CS}_2} d = P_{\text{CS}_2} V/RT$$

2.8 De druk en de reactiesnelheidsconstante als functie van de temperatuur.

Voor de numerieke uitwerking van de beide vergelijkingen ((7) en (8)) is het noodzakelijk de druk en de reactiesnelheidsconstante als functie van de temperatuur te kennen.

Deze afhankelijkheid kan op de volgende wijze benaderd worden:

$$P_{\text{CS}_2}(T) = P_{\text{CS}_2}^*(T') \cdot \exp(-g_1 \cdot (B/U - 1)) \quad \text{en}$$

$$k(T) = k(T') \cdot \exp(-g_2 \cdot (B/U - 1)).$$

* T' is een referentietemperatuur. ($= 295.2^\circ \text{K}$)

Hierin is:

$$B = T'/T^0$$

De numerieke waarden van g_1 , g_2 , $P_{CS_2}(T')$ en $k(T')$ worden gegeven in de volgende paragraaf, waar ze worden gebruikt om de dimensieloze grootheden g_3 t/m g_6 te berekenen.

2.9 De bepaling van de parameters $g_1 - g_6$

$g_1 - g_2$ Uit literatuurgegevens [5] is g_1 te berekenen; g_2 volgt uit het werk van Marrucci [1] : indien $T' = 295.2^0$ K dan zijn g_1 en g_2 resp. 11.41 en 20.47. Dan is voorts :

$$P_{CS_2}(T') = 0.4142 \text{ atm}, k(T') = 3.10^{-4} \text{ 1/sec atm.}$$

g_3 Voor de berekeningen is g_3 als volgt omgewerkt.

Uit 2.7.7 volgt voor g_3 op $t = 0$:

$$g_3 = (\alpha S)^0 / \left(M_{AC}^0 \cdot c_{PAC} + M_{CS_2}^0 \cdot c_{PCS_2} \right) k(Te) \cdot P_{CS_2}(Te) =$$

$$= g_{32} / \left(1 + c_{PCS_2} \cdot M_{CS_2}^0 / c_{PAC} \cdot M_{AC}^0 \right)$$

$$\text{of } g_{32} = (\alpha, S)^0 / M_{AC}^0 \cdot c_{PAC} \cdot k(Te)$$

Aldus gedefinieerd is g_{32} onafhankelijk van de vullingsverhouding $M_{AC}^0 / M_{CS_2}^0$, waardoor bij de berekeningen de waarde van deze grootheid en van het product αS onafhankelijk van elkaar gevarieerd kunnen worden.

g_4 Uit gegevens van Beek [4] volgt voor g_4 :

$$g_4 = q / \Delta H = 369 / (-877) = -0.4208.$$

g₅ Als volgt omgewerkt is de parameter g_5 in het model ingevoerd:

$$g_5 = \Delta H \cdot \bar{M}_{CS_2} \cdot N_{CS_2}^0 / \left(c_{PAC} \cdot M_{AC}^0 + c_{PCS_2} \cdot M_{CS_2}^0 \right) T_e =$$

$$= \Delta H / \left(c_{PAC} \cdot M_{AC}^0 / M_{CS_2}^0 + c_{PCS_2} \right) T_e$$

In de modelberekening is gebruikt:

$$c_{PAC} = 4.10^3 \text{ j/kg}^0\text{C en}$$

$$c_{PCS_2} = 0.657 \cdot 10^3 \text{ j/kg}^0\text{C}$$

g₆ De waarde van g_6 hangt voornamelijk af van de grootte van het vrije volume dat door gasfase gevuld kan worden.

Dit bestaat uit het gasvolume boven de cellulose vulling dat eenvoudig is te meten en het volume gas in de cellulose (dat geschat moet worden). We zijn als volgt te werk gegaan;

Uit de gegevens van Hellemans is de samenstelling van de gebruikte AC de volgende:

33.5 gewicht % zuiver cellulose, 15.0 gew.% NaOH, 51.5 gew.% H₂O. Bij de berekening van het totale gasvolume in de reactor moet voor het soortelijk gewicht van de AC die van samengeperste -luchtvrije AC genomen worden.

Uit de gegeven samenstelling is geschat dat het soortelijk gewicht van luchtvrije AC 1000 kg/m³ bedraagt. Met deze waarde is uit het gegeven aantal kg AC waarmee de reactor gevuld is het vrije volume (op t = 0) te berekenen.

2.10 De waarde van δ

De waarde van δ die de verhouding geeft van het aantal kmol zuivere cellulose - eenheden en het aantal kmol CS_2 op $t = 0$ volgt uit

$$\delta = f \cdot s \cdot M_{\text{AC}}^0 / M_{\text{CS}_2}^0$$

Hierin is s de verhouding van de moleculaire gewichten:

$$\bar{M}_{\text{CS}_2} / \bar{M}_{\text{cel}} = 76/162 \text{ en } M_{\text{AC}}^0 / M_{\text{CS}_2}^0 \text{ de massa verhouding}$$

van de cellulose en de CS_2 aan het begin van het proces;

f is de gewichtsfractie zuiver cellulose in de AC.

Volgens [3] is deze gelijk aan $f = 0.335$.

Indien er stoechiometrische hoeveelheden worden gevuld

bij het begin is $\delta = 1$, omdat 1 mol CS_2 reageert met 1 mol - eenheid zuivere cellulose.

3 Confrontatie van theorie en praktijk

3.1 De praktijkmetingen.

Uit het werk van Hellemans [3], die metingen aan xanthogeenreactoren in de praktijk gedaan heeft, zijn 4 voorbeelden genomen.

In tabel 1 zijn de voornaamste gegevens over de omstandigheden waaronder de processen hebben plaats gevonden, te weten: de temperatuur van de AC op $t = 0$, de temperatuur van het koelwater en de verhouding $M_{\text{cel}}^0 / M_{\text{CS}_2}^0$, voor de vier beschouwde gevallen vermeld.

In de laatste twee kolommen van deze tabel zijn de geschatte en voor de berekening gebruikte waarde voor het volume van de gasfase en het product αS , gegeven. Een beschrijving van de xanthogeenreactor is in [3] te vinden; de getallen in de 2^o kolom van tabel 1 komen overeen met de codering van de processen in dit verslag.

3.2 De uitgevoerde berekeningen.

Met het in hoofdstuk 2 beschreven model voor de reactie tussen AC en CS_2 , zijn de volgende berekeningen uitgevoerd.

- a) Voor de vier praktijkgevallen zijn, onder de condities die in tabel 1 zijn vermeld, de druk in de reactor, de temperatuur van de AC en de hoeveelheid zuiver cellulose die momentaan aanwezig is, als functie van de tijd gedurende de reactie bepaald.
- b) Voor twee praktijkgevallen (I en II, zie tabel 1) is de invloed, van variaties in de waarde van αS en $M_{\text{cel}}^0 / M_{\text{CS}_2}^0$, met $\pm 10\%$, berekend.

- c) Voor één geval (II) is tevens de invloed van een verandering in het volume van de gasfase, eveneens met $\pm 10\%$ bepaald.

In de appendix is aangegeven hoe uit de praktijkmetingen van Hellemans de reactiesnelheid van het CS_2 , voor een gedeelte van het proces, is te schatten.

Deze waarden komen goed overeen met de door Marrucci op laboratoriumschaal gemeten en de in het model gebruikte waarde voor de reactiesnelheid van het CS_2 .

3.3 Essentiele verschillen tussen model en praktijk omstandigheden.

De consequentie van het invoeren van veronderstellingen bij het opzetten van een model is, dat hierdoor verschillen met het gebeuren in de werkelijkheid kunnen ontstaan.

Tussen het model, zoals dat in hoofdstuk 2 is opgezet, en de praktijkmetingen lopen de volgende verschillen het meest in het oog.

- a) De dampspanning van het CS_2 is in het model, ten tijde $t = 0$, gelijk aan de evenwichtsdampspanning bij T^0 ; in de praktijk wordt de CS_2 als vloeistof gedoseerd en moet deze dampspanning eerst worden opgebouwd, waardoor de temperatuur van de AC zakt.

Bovendien neemt de dosering van het CS_2 een eindige tijd in beslag (ongeveer 5 min) terwijl in het model alle CS_2 ineens op $t = 0$ wordt toegevoegd.

- b) In het model is de temperatuur van de AC op $t = 0$ gelijk genomen aan de temperatuur van de AC in de proeven op het moment dat de evenwichtsdampspanning is opgebouwd.

- c De koelwatertemperatuur, T_e , is in het model constant genomen, terwijl in de praktijk, tijdens het proces, variaties van ongeveer $\pm 0.5^\circ\text{C}$ voorkomen.
- d Bij de modelberekeningen is voor het product αS een constante waarde genomen totdat er geen vloeibaar CS_2 meer aanwezig is. Op dat moment is echter reeds 90% van de eindomzetting bereikt en de lading ongeveer tot de helft van het oorspronkelijke volume ingeklonken, zodat ook ruwweg de waarde van S gehalveerd is. Bovendien zal de α kleiner worden indien de hoeveelheid vloeibaar CS_2 aan de wand afneemt [4].

Met de verandering van de grootte van het product αS is in het model enigszins rekening gehouden door αS een factor 10 te verkleinen voor het laatste gedeelte van het proces (dat deel waarbij de CS_2 alleen dampvormig aanwezig is). Een dergelijke sprong in αS impliceert een verschil met de praktijk waar de waarde van het product αS geleidelijk, tijdens het proces, zal afnemen.

3.4 Resultaten en overeenkomst tussen model en praktijk.

Het hoofddoel van de berekeningen aan de xanthogeenreactor met behulp van het beschreven model is het bepalen van de maximale temperatuur die bij de reactie te verwachten is (in verband met de ontleding van het AC is de maximaal toegestane temperatuur ongeveer 43°C) en de totale tijd die met het sulfidatieproces is gemoeid. Bovendien is de duur van de beide perioden, waaruit de totale reactietijd is opgebouwd, van belang.

In tabel 2 zijn de sulfidatietijden en de maximale temperatuur voor de 4, theoretisch en experimenteel, beschouwde gevallen weergegeven.

De figuren 1 t/m 4 geven de resultaten van de berekeningen (vergelijk § 3.2).

Uit de resultaten van de modelberekeningen kunnen de volgende conclusies getrokken worden.

- 1) De maximale temperatuur die in de reactor tijdens het proces wordt bereikt, is goed te voorspellen.
- 2) De duur van de periode waarin vloeibaar CS_2 aanwezig is volgens de theorie klopt binnen 15% met de waarde uit de praktijk.
- 3) In het begin van het proces is er een verschil in het gemeten en voorspelde temperatuurverloop.
- 4) De tijd dat alléén dampvormig CS_2 aanwezig is, is met deze berekening niet nauwkeurig te voorspellen.

Het onder punt 3 genoemde verschil in het temperatuurverloop is een gevolg van de afwijkingen tussen het model en de praktijk, die in § 3,3 in de punten a t/m d reeds genoemd zijn.

De volgende verklaring kan gegeven worden voor het onder 4 genoemde verschil tussen de tijden dat er, volgens de theorie en de praktijk, alleen dampvormig CS_2 aanwezig is. Bij het opzetten van het model is verondersteld dat alle actieve cellulose groepen steeds voor de CS_2 damp toegankelijk zijn. In de praktijk is dit het geval zolang de dampspanning van het CS_2 door het verdampen van de, overal door de AC verspreide, CS_2 -druppels op peil wordt gehouden.

Na het verdampen van de laatste CS_2 -druppels kan echter alleen met de aan de oppervlakte van de AC aanwezige cellulose een reactie plaats vinden (alle aanwezige CS_2 bevindt zich nu in dampvormige toestand boven de AC).

De duur van het aflopende proces wordt nu bepaald door de mate waarin de gereageerde cellulose aan de oppervlakte wordt verversd, of de mate waarin de damp door de bewegende kruimel wordt meegenomen uit de dampruimte naar het hart van de cellulosevulling.

Daar in het model geen rekening is gehouden met deze transportweerstand is de berekende sulfidatietijd veel korter dan de gemetene.

Omtrent de omzetting van cellulose tot xanthogenaat tijdens het laatste gedeelte van dit proces kan het volgende gezegd worden. Daar het aantal kmolen CS_2 in de gasfase relatief klein is ten opzichte van het aantal kmolen dat op $t = 0$ is toegevoegd, zal ook het gedeelte van de cellulose dat in de laatste periode gesulfideerd wordt relatief klein zijn.

Indien nu de reactietijd, waarin slechts CS_2 -damp aanwezig is relatief lang is wegens de transportweerstand tussen de dampruimte en de "bulk" van de kruimels verdient het overwegin de reactor met een overmaat vloeibaar CS_2 aan het begin te vullen en het proces, na het verdampen van de laatste vloeibare CS_2 , stop te zetten. De totale reactietijd wordt dan verkort, waar echter tegenover staat, dat CS_2 moet worden teruggewonnen uit de afgassen, die aan het eind van het proces uit de reactor moeten worden gepompt. Of de terugwinning bekostigd kan worden uit de verkorting van de reactieduur is een economische kwestie; in § 5 worden hierover nog enkele opmerkingen gemaakt.

4. Discussie over de invloed van V_g , αS en $M_{cel}^0/M_{CS_2}^0$

Teneinde de invloed van een verandering in de voornaamste bedrijfsparameters, het volume van de gasfase, het product αS en de vullingsverhouding, op $t = 0$, na te gaan, zijn de berekeningen ook voor een variatie van $\pm 10\%$ in de waarde van deze parameters uitgevoerd.

De resultaten van deze berekeningen voor de gevallen I en II zijn in de figuren 1 t/m 6 weergegeven.

Uit figuur 6 blijkt dat de invloed van een verandering in V_g geen invloed heeft op het verloop van druk en temperatuur tijdens het eerste gedeelte van de sulfidatie.

Daar het aantal kmolen CS_2 , dat direct na deze periode in de gasfase aanwezig is, voor de drie gevallen verschillend is, constateert men volgens het rekenmodel in dit gedeelte van het proces een kleine verandering in de reactietijden. Deze verandering met het beschikbare gasvolume zal groter zijn in de praktijk, waar de menging tussen dampruimte en kruimels slecht is.

De figuren 3 en 5 geven het temperatuur- en drukverloop voor het geval dat het product αS gevarieerd wordt.

Een verandering in de temperatuur van $0,5^\circ C$ tussen de beide extreme variaties is het gevolg. Een kleine verlenging van de sulfidatietijd bij een kleinere waarde van αS is aanwijsbaar.

De invloed van een verandering in de vullingsverhouding op $t = 0$ blijkt uit de figuren 1, 2, 4, 5.

Indien de hoeveelheid CS_2 verhoudingsgewijs toeneemt, zal er langer vloeibaar CS_2 aanwezig zijn en zal meer cellulose in deze periode worden omgezet.

De tijd waarin de reactie afloopt zal eveneens toenemen doordat de hoeveelheid, in dit gedeelte van het proces aanwezige, zuivere cellulose, door de grotere omzetting in de eerste periode, kleiner is geworden. Het van te voren vaststellen van de vereiste omzettingsgraad is dus belangrijk.

Bij de modelberekeningen is de verhouding $M_{\text{cel}}^0 / M_{\text{CS}_2}^0$ gevarieerd door M_{cel}^0 te veranderen. Het aantal kmolen cellulose dat in elk van beide periodes wordt omgezet is dus onafhankelijk van de vullingsverhouding op $t = 0$. De voorspelde invloed van de verhouding $M_{\text{cel}}^0 / M_{\text{CS}_2}^0$ op de sulfidatietijden wordt voor proces I in tabel 3 gegeven.

5. Aanbevelingen.

In 3.4 is vastgesteld dat in de laatste periode van de sulfidatie relatief weinig cellulose wordt omgezet; de tijd die hiermee in de praktijk gemoeid is bedraagt 30 tot 40% van de totale procestijd. Indien men echter de reactie met een overmaat CS_2 start, zal de periode dat er vloeibaar CS_2 aanwezig is langer worden en de omzetting in deze periode groter. Doordat in dit geval de CS_2 damp steeds overal aanwezig is, zal de totale sulfidatietijd aanzienlijk bekort kunnen worden, terwijl de uiteindelijke omzetting gelijk blijft; het proces kan dan na het verdampen van de laatste vloeibare CS_2 gestopt worden. Een nadeel van deze werkwijze is, dat de CS_2 uit de damp moet worden teruggewonnen. Uit bedrijfseconomisch oogpunt zal berekend moeten worden of deze omschakeling nuttig is. (Daar de totale sulfidatietijd, in geval I, met deze werkwijze van 76 tot ongeveer 55 minuten kan worden teruggebracht, betekent dit dat met 3 aldus gedreven reactoren dezelfde opbrengst als met vier "orthodox" werkende reactoren gehaald kan worden).

Met het oog op de slechte warmteoverdracht van de AC aan de wand en de geringe menging van de componenten aan het einde van het proces zouden de mogelijkheden voor het aanbrengen van een roermechanisme bestudeerd moeten worden.

Indien de reactie in een gefluidiseerd bed zou kunnen plaats vinden door stikstof (die aan CS_2 verzadigd is) door de AC te leiden, kan een goede temperatuurbeheersing en een groot contactoppervlak tussen de componenten verkregen worden. Een eis hiervoor is dat de AC goed gefluidiseerd kan worden. Het probleem van het terugwinnen van de CS_2 blijft dan echter, indien men van het gebruik van een gesloten gascircuit afziet, bestaan.

6. Literatuurlijst

- 1 G. Marrucci,
The sulphidization of cellulose, Juli 1965,
Intern Rapport, Lab. Fysische Technologie.
- 2 A.H.W. Hellemans
Warmte - overdracht in een roterende xanthogeneerreactor.
Afstudeerverslag Laboratorium voor Fysische Technologie
(deel I), januari 1966.
- 3 A.H.W. Hellemans
Metingen aan twee xanthogeneerreactoren,
Afstudeerverslag Laboratorium voor Fysische Technologie
(deel II), januari 1966.
- 4 W.J. Beek,
Intern rapport A.K.U. juli 1963.
- 5 Handbook of chemistry and Physics,
Chemical Rubber Publishing Co, Cleveland, 1963.

Appendix

Bepaling van de reactiesnelheidsconstante uit de praktijkmetingen.

Bij een beschouwing van het temperatuurverloop dat in de praktijk gemeten is, voor de gevallen II, III en IV, zie de figuren 3, 8, 10, valt het op, dat gedurende een gedeelte van de sulfidatietijd de druk en de temperatuur in de reactor ongeveer constant zijn. Bovendien blijkt ook het verschil tussen de ingangs- en uitgangstemperatuur van het koelwater, ΔT , nagenoeg constant te zijn [3]. De conclusie moet zijn dat er gedurende deze periode een evenwicht bestaat tussen de hoeveelheid CS_2 die verdampt en de hoeveelheid CS_2 die reageert met de cellulose.

De volgende warmtebalans kan voor deze periode worden opgesteld:

$$r_A \cdot M_{cel} \cdot \Delta H = r_A \cdot M_{cel} \cdot q + \phi_v \cdot \rho_w \cdot c_{p_w} \cdot \Delta T \quad (1) \quad \text{act.}$$

Hierin is r_A : de reactiesnelheid van CS_2 met de cellulose uitgedrukt in kg CS_2 per kg zuivere cellulose en per sec.

Uit (1) volgt voor r_A :

$$r_A = \frac{\phi_v \rho_w c_{p_w} \Delta T}{M_{cel} (\Delta H - q)}$$

Met de waarde van ϕ_v uit [3] : $\phi_v = 0.935 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{sec}$ kan r_A berekend worden indien de waarde van M_{cel} bekend is. Voor deze grootte is de gemiddelde waarde van het aantal aanwezige kg zuivere cellulose gedurende deze periode genomen. De resultaten van deze berekening staan in tabel 4.

Beziat men het temperatuurverloop dat in geval I, figuur 1, gemeten is dan blijkt dat de temperatuur van de AC, in de periode van de reactie tussen de 20 en de 50 minuten, praktisch lineair met de tijd toeneemt.

Voor deze periode luidt de warmtebalans:

$$r_A \cdot M_{cel} \Delta H + \phi_v \int_w c_{p_w} \Delta T = r_A M_{cel} q + M_{AC} \cdot c_{p_{AC}} \frac{dT}{dt}$$

hierin is $\phi_v = 2,73 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{sec}$.

$$\therefore r_A = \frac{M_{AC} c_{p_{AC}}}{M_{cel} (\Delta H - q)} \cdot \frac{dT}{dt} - \frac{\phi_v \int_w c_{p_w} \Delta T}{M_{cel} (\Delta H - q)}$$

het getal in de noemer kan voor de eerste 20 min. negatief zijn!

In tabel 4 zijn ook de resultaten van deze berekeningen gegeven. De overeenstemming met de, door Marrucci op laboratoriumschaal gemeten waarden voor r_A , is goed.

TABEL 1

26

DE VOORNAAMSTE PROCES PARAMETERS.

PROCES NR.		KOEL- WATER TEMP IN °C	TEMP. AC OP T = 0 IN °C	M ^o AC / M ^o CS ₂	VOLUME VAN DE CASRUIMTE IN m ³	α S IN W/°C
EIGEN CODE	CODE IN [3]					
I	5 ^B	34.5	26	8.25	8	3260
II	2 ^B	20.1	21.5	7.65	2.2	1150
III	3	20.3	22.1	7.12	2.1	1325
IV	1	20.0.	21.	7.65.	2.35	765.

TABEL 2.

VERGELIJKING VAN DE GEMETEN EN DE THEORETISCH
VOORSPELDE WAARDEN VAN DE MAXIMUM TEMPERATUUR
EN VAN DE SULFIDATIE TIJDEN.

PROCES NR.	T _{MAX} IN °C		PERIODE MET VL CS ₂ IN. MIN		PERIODE MET DAMP V. CS ₂ IN MIN.		TOTALE SUL- FIDATIE TIJD IN MIN.	
	THEORIE	PRAKTIJK	THEORIE	PRAKTIJK	THEORIE	PRAKTIJK	THEORIE	PRAKTIJK
I	42.5	40.5	40	46.5	7	30	47	76.5
II	22.5	23.3	174	162	25	77	199	239
III	23.6	23.3	193	163	23	96	216	259
IV	23.8	22.8	154	150	46.	175	200	325.

Tabel 4. Vergelijking van de uit praktijkmetingen berekende en de door Marrucci bepaalde reactiesnelheden.

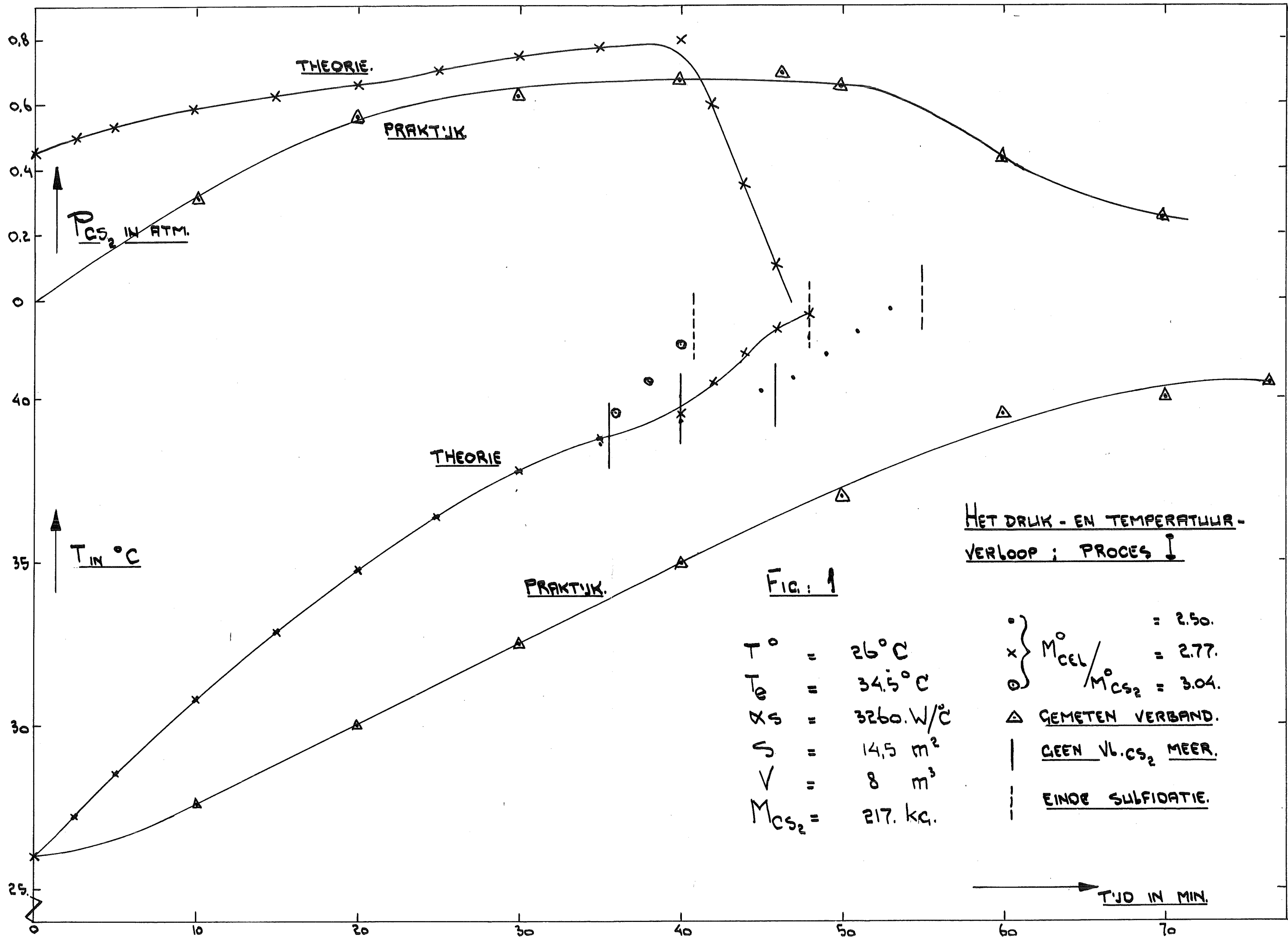
proces nr.	figuur nr.	beschouw- de periode in min.	$\bar{M}_{\text{cel}}$ in kg	ΔT in °C uit [3]	dT/dt in °C/sec	$\bar{T}$ in °C	$\bar{P}_{\text{CS}_2}$ in atm.	$r_A \cdot 10^5 \text{ kg}_{\text{CS}_2} / \text{kg sec.}$	
								uit de praktijk	uit <u>Marrucci</u>
I	1	20-50	300	0,75	$4,7 \cdot 10^{-3}$	32	0,6	14	11
II	3	50-140	55	0,20	—	21,4	0,41	2,8	3,8
III	8	70-160	61	0,35	—	22,3	0,42	4,4	4,0
IV	10	20-130	36	0,20	—	21,0	0,41	4,3	3,75

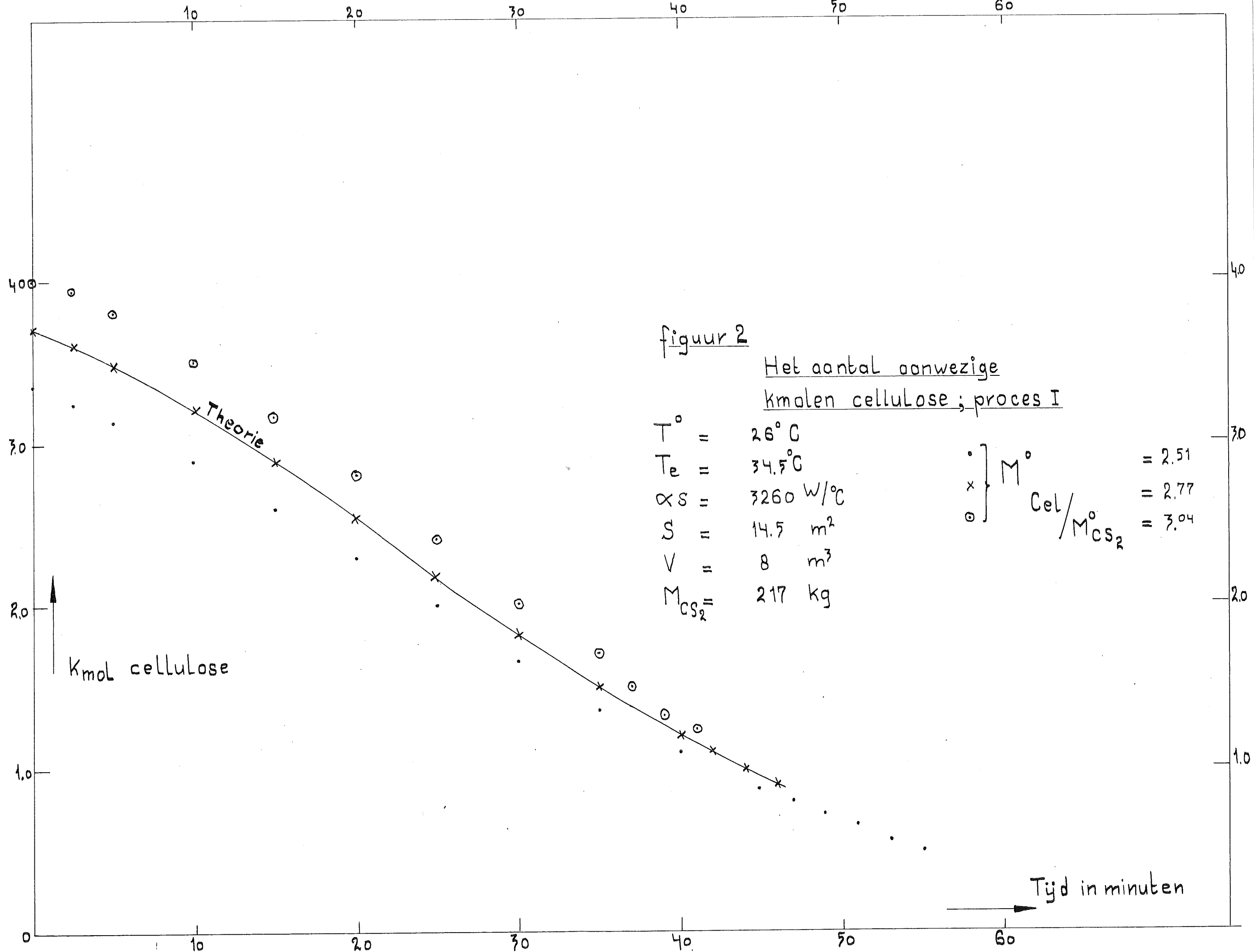
196

5. Marrucci
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500

Tabel 3 De voorspelde invloed van de vullingsverhouding op de sulfidatietijden en de omzettingsgraad.

$M_{\text{cel}}^{\circ} / M_{\text{CS}_2}^{\circ}$	N_{cel}	Periode waarin vloeibaar CS_2 aanwezig is			Periode waarin alleen gasvormige CS_2 aanwezig is			totale sulfidatie tijd in min.	totale omzetting in % van de beginconcentratie
		duur in min	aantal omgezet te kmolen	omzetting in % van de beginconcentratie	duur in min.	aantal omgezet te kmolen	omzetting in % van de beginconcentratie		
2,51	3,34	45,8	2,24	67	8,7	0,38	11,4	54,5	68,4
2,77	3,7	40	2,24	60,5	7	0,38	10,3	47	70,8
3,04	4,05	36	2,24	55,5	5,5	0,38	9,4	41,5	64,9





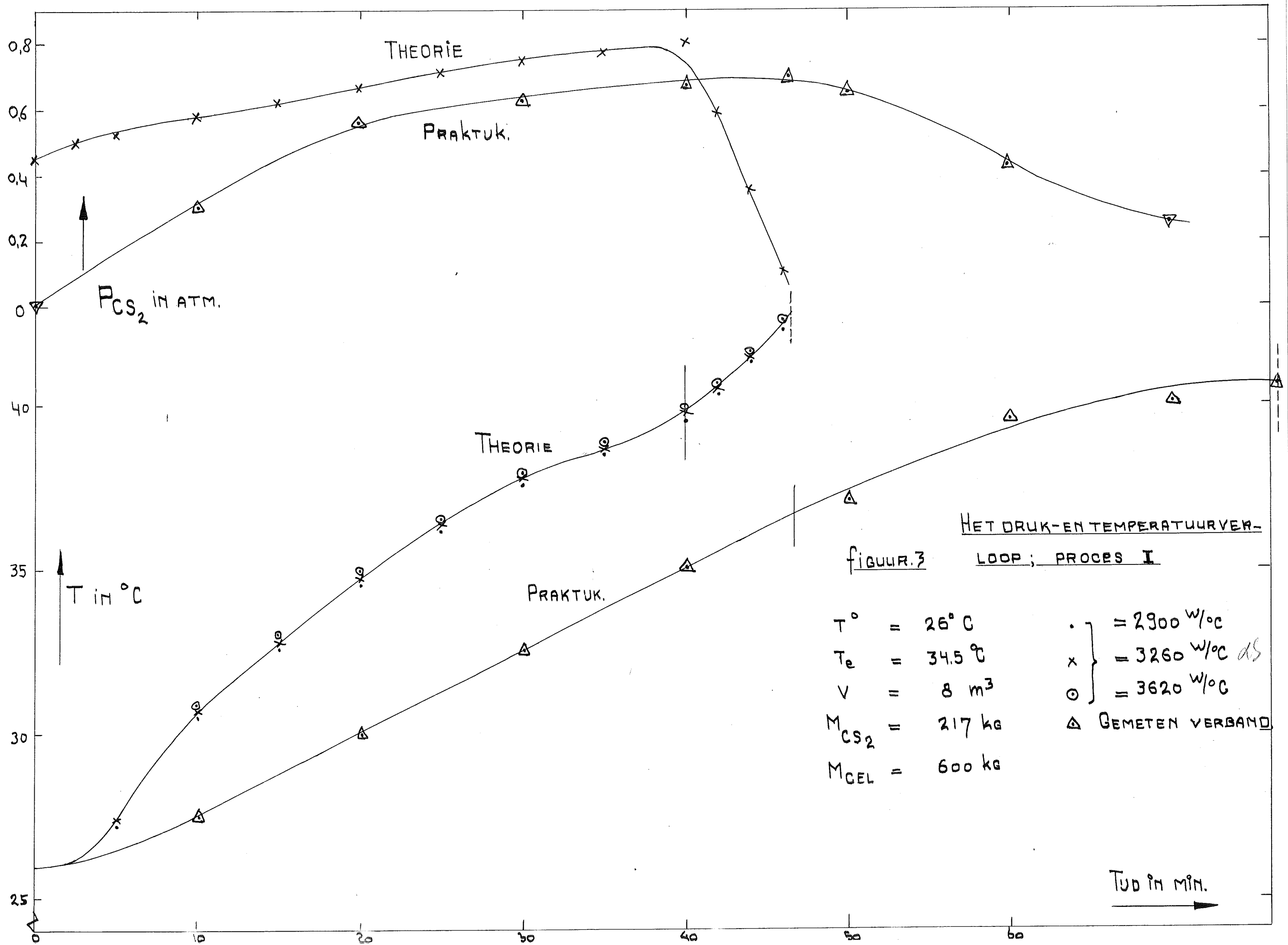
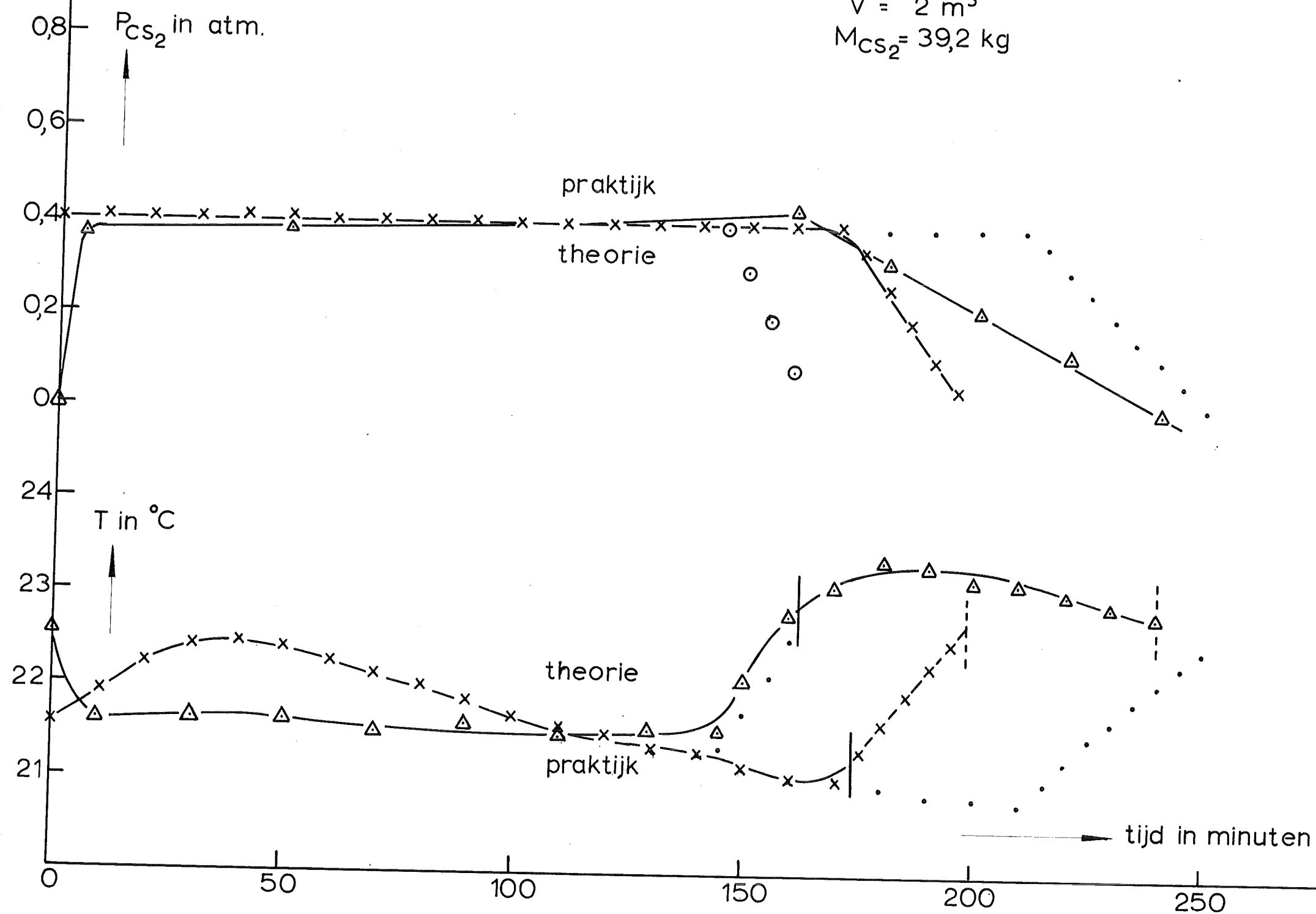


Fig.4. Het druk en temperatuur-verloop;
proces II

$T_e = 20,1^\circ\text{C}$
 $T^\circ = 21,5^\circ\text{C}$
 $\alpha S = 1150 \text{ W}/^\circ\text{C}$
 $S = 5 \text{ m}^2$
 $V = 2 \text{ m}^3$
 $M_{\text{CS}_2} = 39,2 \text{ kg}$

$\cdot \left\{ \begin{array}{l} = 2,54 \\ M_{\text{cel}}^\circ / M_{\text{CS}_2}^\circ = 2,74 \\ \circ \end{array} \right. = 3,06$
 Δ gemeten verband



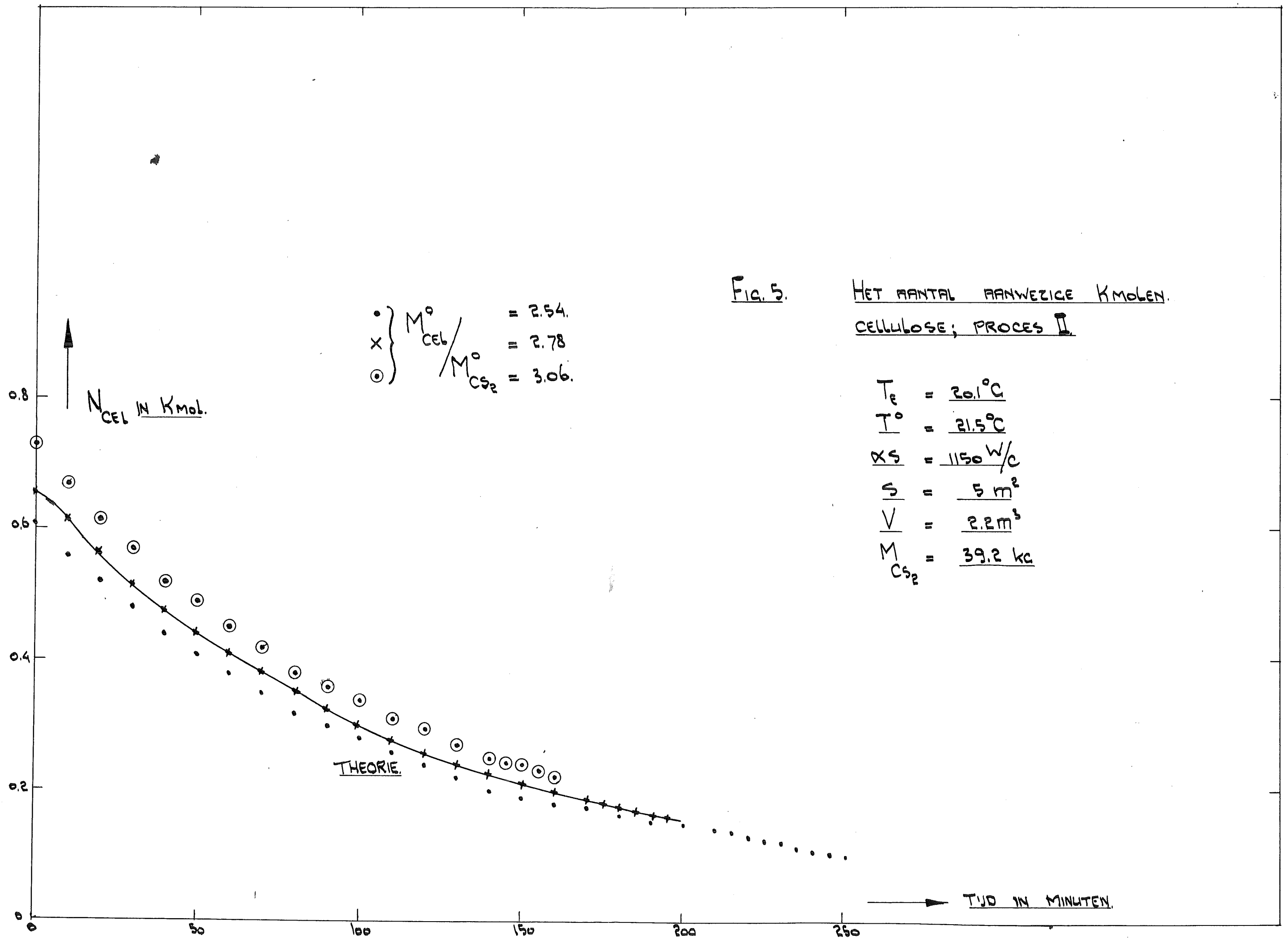
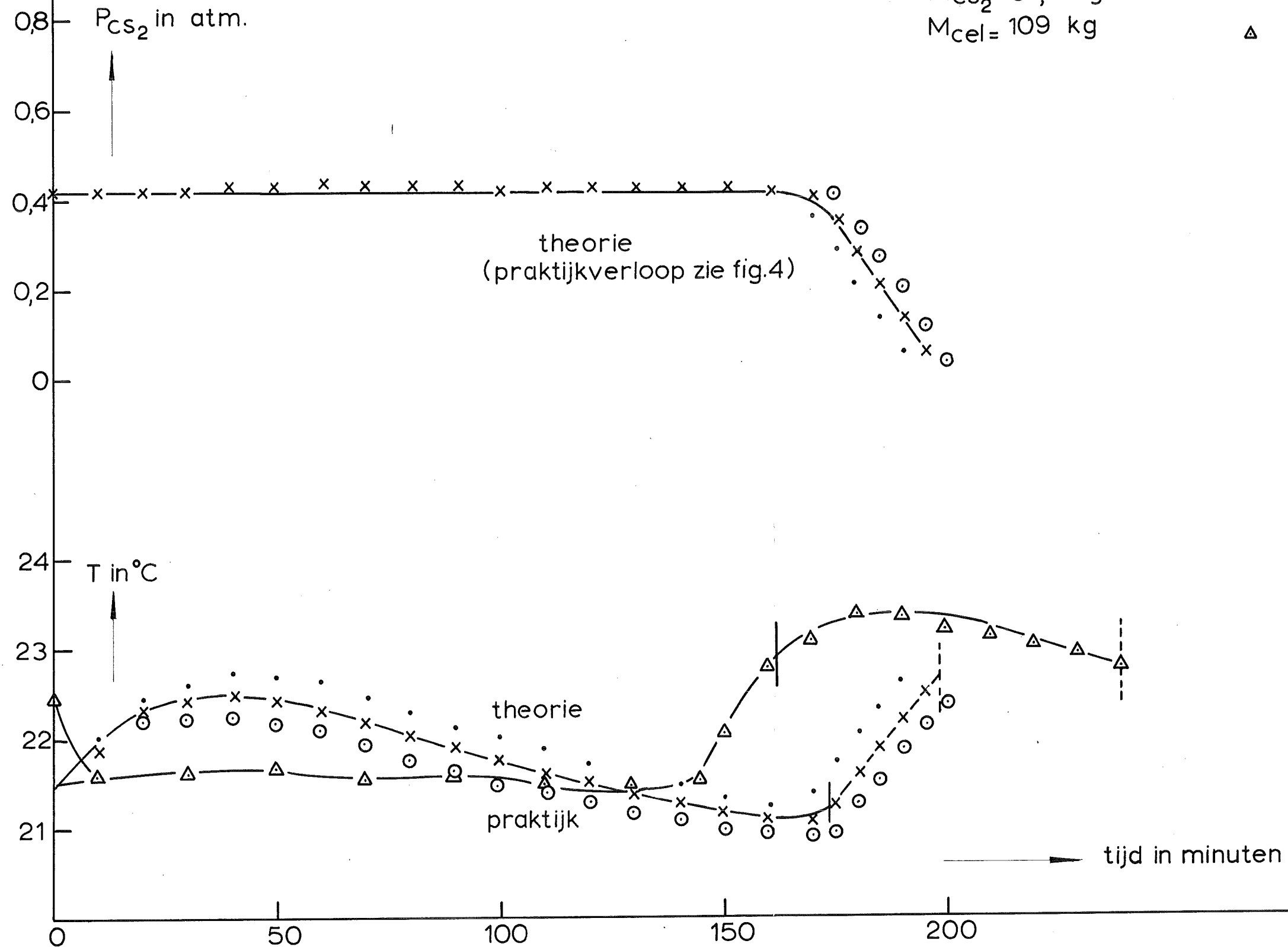


Fig.6. Het druk en temperatuur-verloop;
proces II

$T_e = 20,1^\circ\text{C}$
 $T^0 = 21,5^\circ\text{C}$
 $V = 2,2 \text{ m}^3$
 $M_{\text{CS}_2} = 39,2 \text{ kg}$
 $M_{\text{cel}} = 109 \text{ kg}$

$\cdot$ } $\alpha = 1020 \text{ W/}^\circ\text{C}$
 $\times$ } $\alpha = 1150 \text{ W/}^\circ\text{C}$
 $\circ$ } $\alpha = 1275 \text{ W/}^\circ\text{C}$
 Δ gemeten ver-
band



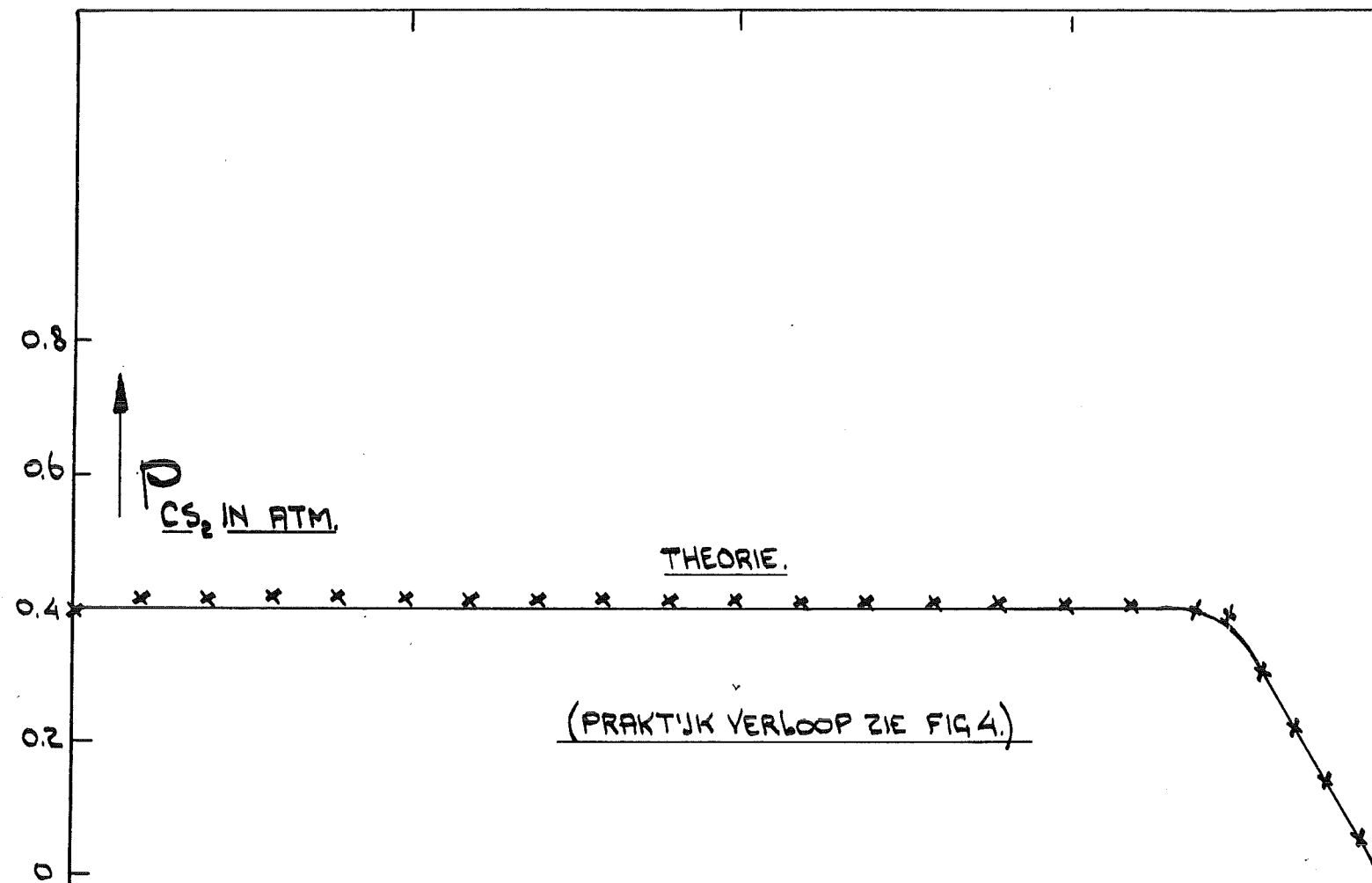


FIG. 7. HET DRUK-EN TEMPERATUUR VERLOOP;
PROCES II

$$T_E = 20.1^\circ\text{C}$$

$$T^0 = 21.5^\circ\text{C}$$

$$M_{\text{CS}_2} = 39.2 \text{ kg}$$

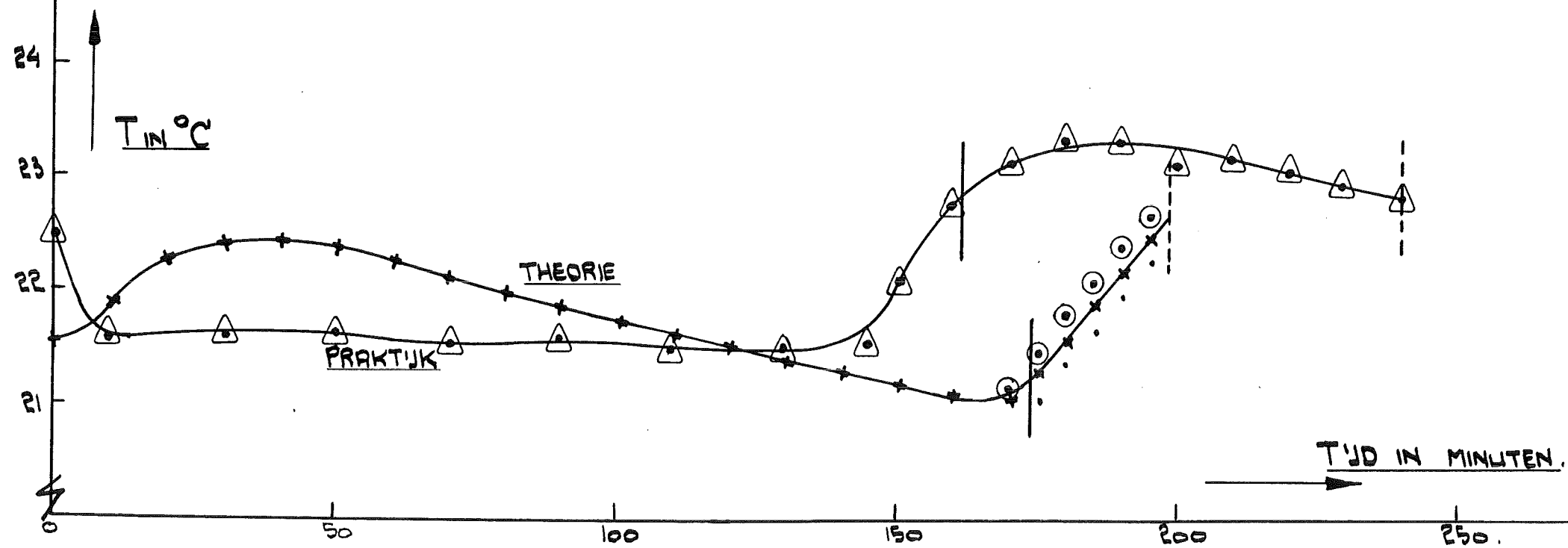
$$M_{\text{CEL}} = 109 \text{ kg}$$

$$\alpha_s = 1150 \text{ W/}^\circ\text{C}$$

$$S = 5 \text{ m}^2$$

$$\begin{aligned} \bullet &= 1.95 \text{ m}^2 \\ \times &= 2.2 \text{ m}^2 \\ \odot &= 2.44 \text{ m}^2 \end{aligned}$$

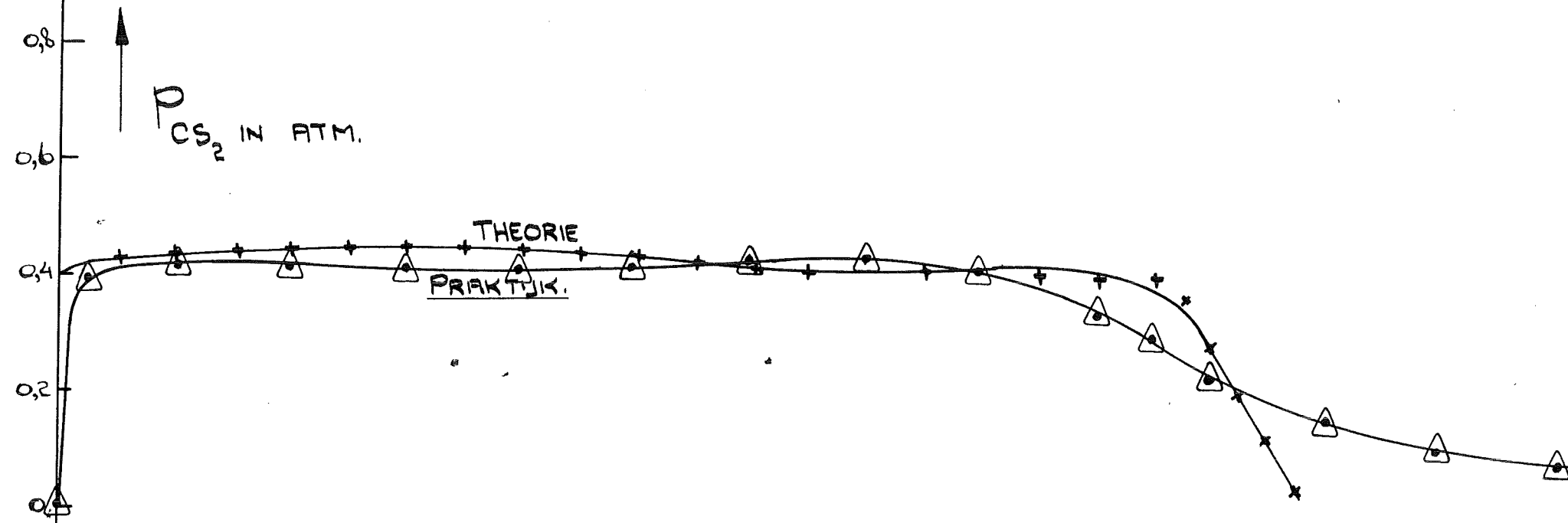
$\triangle$ CEMETEN VERBAND.



FIGUUR. 8.

HET DRUK - EN TEMPERATUUR VERLOOP;

PROCES II



$$T_E = 20.3^{\circ}C$$

$$T^{\circ} = 22.1^{\circ}C$$

$$\alpha_s = 1325 \text{ W/}^{\circ}C$$

$$S = 5.9 \text{ m}^2$$

$$V = 2.1 \text{ m}^3$$

$$M_{CS_2} = 58.8 \text{ kg}$$

$$M_{CEL} = 163.4 \text{ kg}$$

$\times$ THEORETISCH.
 $\triangle$ GEMETEN

VERBAND.

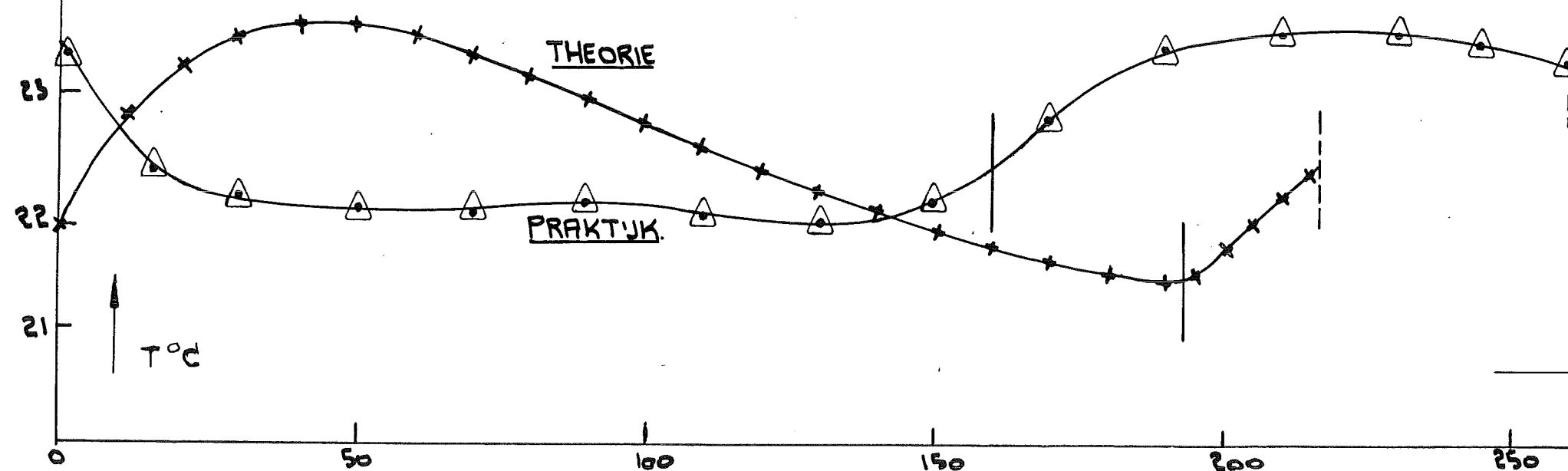


Fig.9. Het aantal aanwezige kmolen cellulose;
proces III.

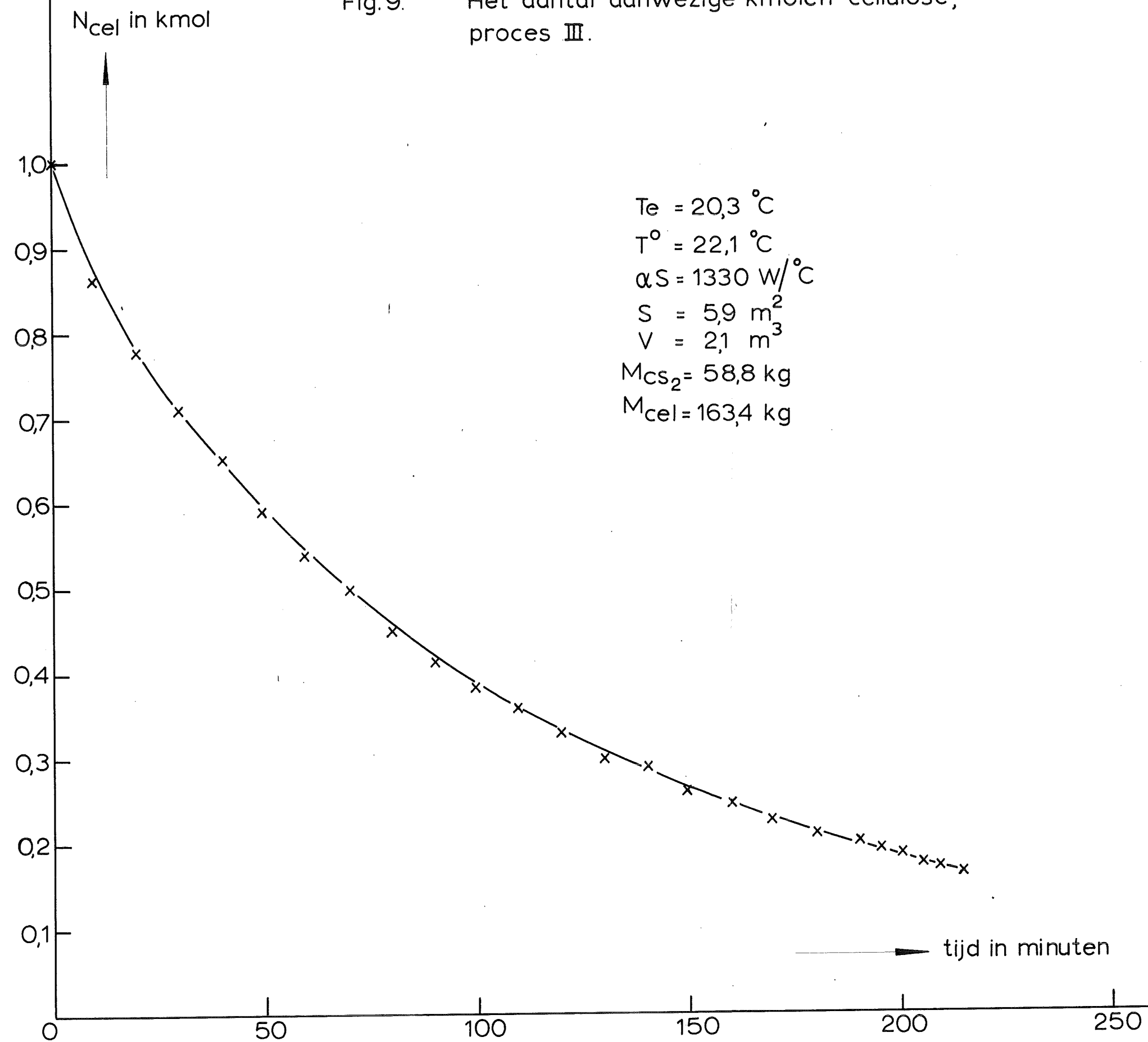


Fig.10. Het druk en temperatuur-verloop;
proces IV

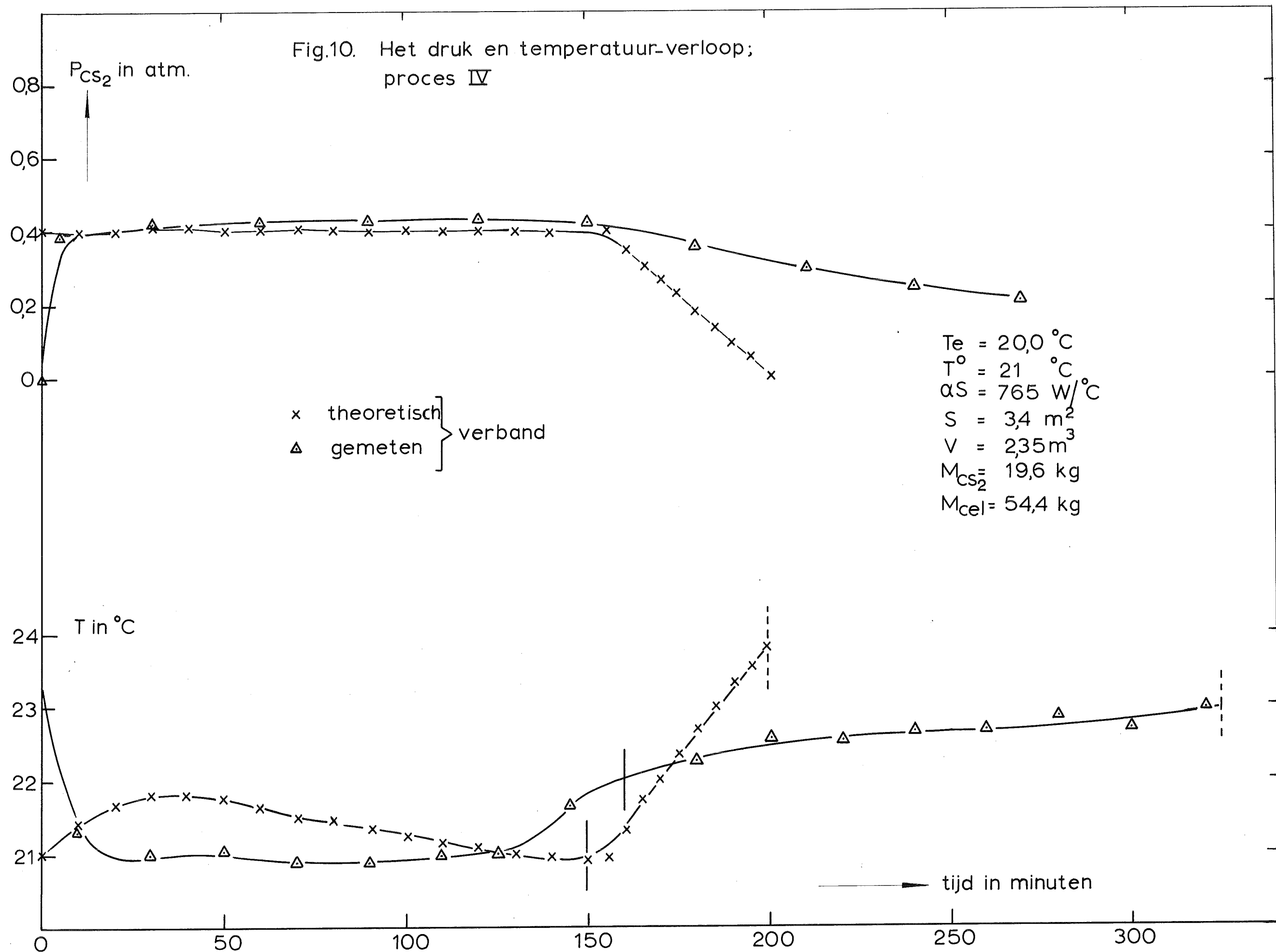


Fig.11. Het aantal aanwezige kmolen cellulose;
proces IV.

