

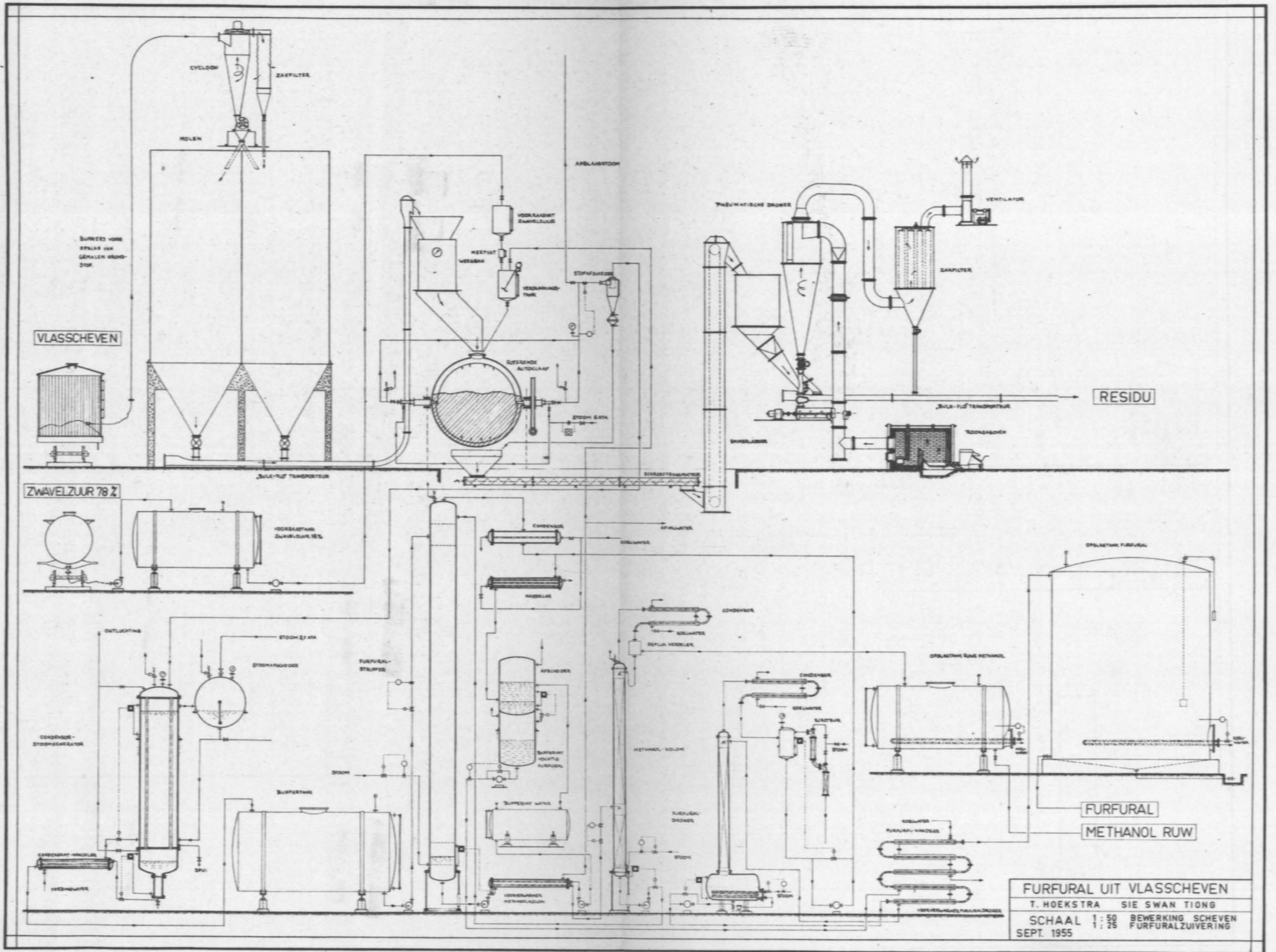
1553

SCHEMA FURFURALBEREIDING

UIT LANDBOUWAFVALPRODUCTEN.

Sie Swan Tiong.

T. Hoekstra.



FURFURAL UIT VLASSCHEVEN
 T. HOEKSTRA SIE SWAN TIONG
 SCHAAK 1:25 BEWERKING SCHEVEN
 SEPT. 1955 FURFURALZUIVERING

INDELING.

1. OPDRACHT.
2. INLEIDING.
3. MOGELYKHEDEN VOOR FURFURALFABRICAGE IN NEDERLAND.
4. KORTE BESCHRYVING VAN HET DOOR ONS GEKOZEN PROCES.
5. INVLOED VAN ENKELE REACTIEVARIABLEN OP HET PROCES.
6. NADERE GEGEVENS OVER DE ONTWORPEN FABRIEK.
7. SCHEMA'S VAN STOF- EN WARMTEBALANS.
8. BEREKENING VAN DE AFMETINGEN DER DESTILLATIE-
KOLOMMEN.
9. BIBLIOGRAFIE.
10. GRAFIEKEN.

1. OPDRACHT.

- a. Het maken van een literatuurstudie over de bereiding van furfural uit landbouwfvalproducten.
- b. Opstellen van een schema van een furfuralfabriek waarbij in de eerste plaats in beschouwing zullen worden genomen:
 1. stof- en warmtebalans,
 2. grootte der apparatuur.

2. INLEIDING.Historie.

Hoewel furfural reeds in 1821 werd ontdekt, bestond er tot het eind van de negentiende eeuw weinig belangstelling voor de productie op grotere schaal. Tussen 1910 en 1925 echter verschenen er verscheidene gepatenteerde processen, waarbij men uitging van houtafval en landbouwfvalproducten, zoals haverdoppen, maisspillen, rijstdoppen, geperst suikerriet, vlasscheven enz. Gedeeltelijk was dit een gevolg van de omstandigheid dat de Quaker Oats Company besloten had een markt voor furfural te scheppen, teneinde het overschot aan haverdoppen waarover zij beschikte, rendabel te maken. Omstreeks 1922 was men bij deze maatschappij zover dat de productie op commerciële schaal ter hand kon worden genomen.

Onafhankelijk van de Quaker Oats werd tezelfder tijd door La Forge en Mains (Lit. no 1) eveneens een proces tot op semitechnische schaal uitgewerkt, waarbij van maisspillen als grondstof werd uitgegaan.

Hoewel de prijs van furfural in de loop der jaren aanmerkelijk daalde (1922: 6½ dollar/lb., 1926: 15 cent/lb., 1930: 9 cent/lb., hetgeen zo bleef tot 1940), bleef de markt voor furfural beperkt. De productie steeg van 500 ton per jaar in 1928 tot 1500 ton per jaar in 1940, terwijl de capaciteit van de fabriek van de Quaker Oats in Cedar Rapids ongeveer 7000 ton per jaar bedroeg!

Gedurende de tweede wereldoorlog werd door de grote vraag naar furfural in verband met het regeeringsprogramma voor de bereiding van synthetische rubber in de Verenigde Staten een tweede fabriek gebouwd in Memphis (Tennessee), welke aanvankelijk

katoenzaaddoppen verwerkte. Door de waarde als veevoeder van dit product bleek het economischer over te gaan op maisspillen als grondstof, welke thans in de Verenigde Staten verreweg het belangrijkste uitgangproduct zijn geworden. Na uitbreiding van de capaciteit bedroeg deze in 1948 voor beide genoemde fabrieken 23000 ton per jaar. Sinds 1941 kon steeds op volle capaciteit gewerkt worden.

Ook na de tweede wereldoorlog bleef de vraag naar furfural stijgen, o.a. doordat Dupont bij de fabricage van nylon voor de helft van zijn grondstoffen overging van benzeen op furfural. Daarom werd in 1951 een derde grote fabriek gebouwd in Omaha (Nebraska). Samen produceerden deze fabrieken in 1952 ongeveer 40.000 ton furfural per jaar.

Daarnaast vindt men in Europa nog een aantal kleinere fabriekjes in Spanje, Zweden (400 ton/jaar), Frankrijk en Italië (750 ton/jaar), die samen vermoedelijk ongeveer 2000 ton per jaar produceren.

Toepassingen.

a. Op grond van de fysische eigenschappen.

1. als oplosmiddel.

Vele stoffen zijn zeer goed in furfural oplosbaar, zoals verbindingen met een aromatisch karakter, vinylverbindingen, cellulose-esters enz. Het totale verbruik van furfural als zodanig is echter relatief gering.

2. Furfural wordt voor een belangrijk deel gebruikt als selectief oplosmiddel in de petroleumindustrie, b.v. ter verbetering van smeeroilen. Daarnaast wordt de selectieve oplosbaarheid in furfural toegepast bij de zuivering en ontkleuring van plantaardige harsen, bij de raffinage van plantaardige oliën enz.

3. Furfural wordt gebruikt bij de afscheiding van butadiëen uit koolwaterstofmengsels door extractieve destillatie.

b. Op grond van de chemische eigenschappen.

1. Bereiding van kunstharsen.

In de bekende phenol-formaldehydharsen kan formaldehyde worden vervangen door furfural, waarbij dan dus phenol-furfuralharsen ontstaan. Deze zijn zeer resistent tegen hitte, zuur en alkali, en hebben goede elektrische eigenschappen. Behalve furfural kan ook de hieruit vervaardigde furfurylalcohol voor de bereiding van kunstharsen worden gebruikt. Mede gezien de gunstige eigenschappen der bekende furfuralharsen mag men verwachten dat de toepassingsmogelijkheden voor furfural op kunststoffen-gebied zich nog aanzienlijk zullen uitbreiden.

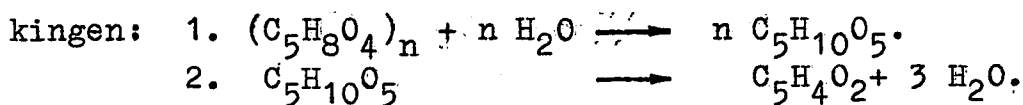
2. Nylon.

Na de oorlog is door Dupont een proces ontwikkeld om uitgaande van furfural hexamethyleendiamine te bereiden, zodat thans de helft van de voor nylon benodigde grondstoffen uit furfural bestaat.

Processen.

Wij zullen hieronder alleen processen in beschouwing nemen die op technische schaal worden uitgevoerd, of in de toekomst daarvoor in aanmerking komen.

Dit houdt in, dat we steeds uitgaan van plantaardige materialen, welke pentosanen bevatten. De pentosanen worden gehydrolyseerd en de eruit ontstane pentosen gedehydrateerd volgens de reactievergelijkingen:



De uitgevoerde processen zijn nu allereerst te verdelen in ééntraps en tweetraps processen. In het eerste geval vinden hydrolyse en dehydratatie plaats in één reactieruimte. In het tweede geval hydrolyseert men onder milde omstandigheden en verwijdert de opgeloste pentosen uit het reactiemengsel, waarna déhydratatie volgt. In de Verenigde Staten gaat men volgens het ééntraps proces te werk, terwijl in Europa wel het tweetraps proces wordt gevonden, namelijk in die gevallen, waar men behalve furfural ook andere producten, zoals alcohol, wil winnen.

Bij de ééntreps processen kunnen we de volgende typen onderscheiden:

1. De door Quaker Oats toegepaste werkwijze.

Hierbij hydrolyseert men met verzadigde stoom van 3.3 ata tot 6.6 ata, met zwavelzuur als katalysator. De gevormde furfural wordt met stoom afgevoerd. Dit geschiedt continu, hoewel het proces zelf discontinu is. De duur van een cyclus is ongeveer drie uur.

Men vindt in de literatuur varianten op dit proces, waarbij men bijvoorbeeld werkt met een hogere stoomdruk, en lagere zwavelzuurconcentratie.

2. Het zwavelzuur-keukenzout procédé van Seibel.

Bij dit Nederlandse proces voegt men keukenzout aan de katalysator toe, waardoor zoutzuur ontstaat. De corrosieproblemen worden hierdoor groter dan bij het reeds genoemde proces.

3. Het proces van (Prof.) Natta. (lit. no 3)

Dit Italiaanse patent houdt het volgende in:

In een verticale, cilindervormige reactor brengt men bovenin de grondstof, bevochtigd met 2-4% zoutzuur. Onderin de reactor blaast men continu oververhitte stoom van 250°-300°C.

Deze stoom neemt het zoutzuur mee naar boven, zodat de zoutzuurconcentratie midden in de toren hoger is dan onderaan, waar de verbruikte grondstof de toren volkomen droog en zoutzuurvrij verlaat. Het proces werd tot op semi-technische schaal uitgewerkt.

4. Een op laboratoriumschaal uitgevoerd proces van Dr. B.Hottenroth en Dr. Ing. A.Purr. (lit. no 4)

Men vermijdt hier de hoge kosten tengevolge van benodigde drukbestendige apparatuur door te verhitten in oliephase, en de gevormde furfural af te destilleren met stoom van 1 atm.

Er blijft toch water nodig van hoge temp. en druk?

3. MOGELYKHEDEN VOOR FURFURALFABRICAGE IN NEDERLAND.

Volgens mededelingen van de Quaker Oats (lit. no 57) is de productiecapaciteit van furfural de laatste vijf jaar meer gestegen dan de afname. Dit zou niet alleen voor Amerika, doch ook voor Europa gelden. Door de lage prijs van furfural in de Verenigde Staten is het daar alleen mogelijk het product tegen een concurrerende prijs te produceren in een fabriek van grote capaciteit. Ook in Europa geldt uiteraard, dat oprichting van nieuwe fabrieken alleen zin heeft wanneer men in staat is tegen concurrerende prijzen te leveren. Verder dienen wij ons bij de bouw van een furfuralfabriek in Nederland af te vragen, of er voldoende grondstoffen aanwezig zijn, maar ook, of er voldoende afzetmogelijkheden zullen bestaan.

Grondstoffen.

Ondanks het feit, dat men bij dit proces uitgaat van landbouwafvalproducten is toch de prijs van de grondstoffen naast de investeringskosten de voornaamste factor bij het bepalen van de economie van het proces. Zelfs in Amerika, waar men momenteel de beschikking heeft over een hoeveelheid maisspillen, veertig maal zo groot als nodig om de behoefte aan furfural te dekken, is dit het geval. De oorzaak ligt in het feit, dat we te maken hebben met zeer volumineus materiaal met een gering gehalte aan eindproduct. Hierdoor moet men bij het bepalen van de totale kostprijs van de grondstof in aanmerking nemen:

1. De kostprijs van de grondstof op de plaats waar ze ter beschikking komt.
2. Kosten voor het verzamelen.
3. Transportkosten.
4. Kosten tengevolge van opslag van grote hoeveelheden materiaal in de onmiddellijke omgeving van de fabriek.
5. Voorbewerkingskosten. (Malen)
6. Kosten voor de verwijdering van het afgewerkte materiaal. Soms is dit nog te verkopen.

In het hieronder volgende staatje vindt men een aantal grondstoffen met hun gehalte aan potentieel fur-

fural.

product	pentosaan- gehalte in %	furfuralopbrengst in %	
		bij opt. ren- dement of bij lab. onderzoek	in praktijk
maisspillen	22 - 24	19 - 24	10 - 16
haverdoppen	32 - 35	20 - 23	10 - 16
bagasse		17 - 20	
boekweitdoppen		17	
maisstengels		16 $\frac{1}{2}$	
vlasscheven		10 - 14	8 - 12
rijstdoppen, kaf, vlies		12 - 13	8 - 10
graanstro		9 - 12	6 - 8
naaldhout		3 - 4	

Van genoemde grondstoffen komen de meeste in Nederland niet in aanmerking. Haverdoppen hebben hier te lande een zo hoge waarde als veevoer, dat de eruit te vervaardigen furfural alleen aan grondstoffen reeds f 1,50 per kg zou kosten. De maiscultuur verkeert in Nederland nog slechts in een beginstadium, zodat de grondstoffen met het hoogste rendement hier niet in aanmerking komen.

Een mogelijke grondstof in ons land zouden vlasscheven kunnen zijn, waarvan per jaar ongeveer 25.000 ton beschikbaar komt. Wanneer mocht blijken dat ook bolkaf, afkomstig van vezelvlas en olievlas geschikt is, zou de grondstofvoorraad ~~per jaar~~ met nog ongeveer 20.000 ton per jaar vermeerderd worden. Uiteraard zal van deze bruto hoeveelheden slechts een gedeelte centraal ter beschikking kunnen komen voor furfural-fabricage. Zo worden vlasscheven meer en meer gebruikt voor stookdoeleinden bij het warmwaterroten en bij kunstmatige droging van geroot vlas. Afhankelijk van de bruikbaarheid van bolkaf zouden per jaar 8.000 à 15.000 ton vlasafvallen, b.v. in Zeeuws Vlaanderen, voldoende centraal ter beschikking kunnen komen. Dit quantum zou mogelijk kunnen worden aangevuld met kleine hoeveelheden boekweitdoppen en maisspillen.

Zonder nader onderzoek mag men er volgens lit. no 6 ^uhoogstens op rekenen dat 10.000 ton grondstoffen per jaar tegen voldoende lage prijs ter beschikking zullen komen.

Afzetmarkt.

Volgens een raming van Faith c.s. (lit. no 7) was het gebruik van furfural in de Verenigde Staten in 1947 als volgt over de verschillende toepassingsmogelijkheden verdeeld:

oplosmiddel	6%
selectieve raffinage	53%
kunstharsen	23%
chemische intermediaten	11%
diversen	<u>7%</u>
	100%

Med!

Het gebruik van furfural voor de nylonfabricage komt in dit overzicht nog niet voor, aangezien pas in 1947 met de bouw van de daartoe benodigde fabriek werd begonnen.

*Is ook geen nylon
hier enkele*

In Nederland wordt bij de fabricage van nylon niet uitgegaan van hexamethyleendiamine en adipinezuur, doch van caprolactam. Daar deze beide syntheses principieel verschillend zijn, moet het voorlopig uitgesloten worden geacht dat furfural hier voor de nylonfabricage zal worden toegepast.

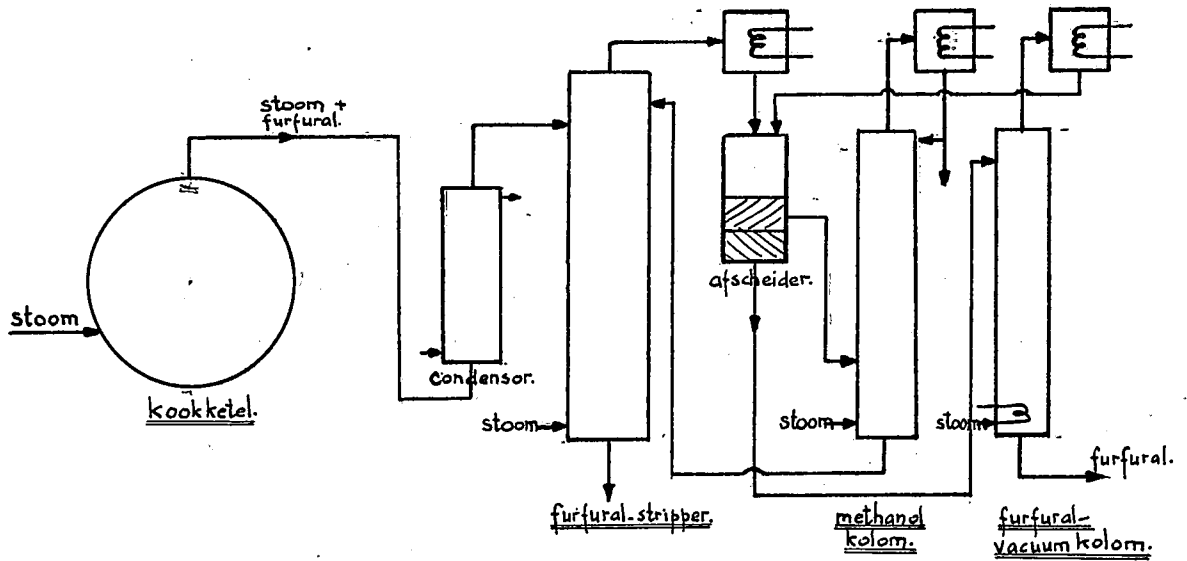
Synthetische rubber wordt in Nederland niet vervaardigd.

Nemen wij aan dat het verbruik van furfural als oplosmiddel, extractiemiddel voor plantaardige oliën, in kunstharsen, intermediaten en diversen in Nederland per hoofd van de bevolking bij een gelijk prijsniveau gelijk zou kunnen worden aan dat in Amerika in 1947, dan zou dit betekenen dat in Nederland een markt voor rond 750 ton furfural per jaar zou kunnen worden geschapen. De exportmogelijkheden voor furfural zijn moeilijk te ramen, doch in de naaste toekomst valt hiervan volgens lit. no 6 niet al te veel te verwachten.

4. KORTE BESCHRYVING VAN HET DOOR ONS GEKOZEN PROCES.

Besloten werd, het door de Quaker Oats toegepaste proces na te volgen. Hierbij wordt de grondstof na te zijn gemalen gebracht in bolvormige reactoren en gedrenkt in verdund zwavelzuur. De ketelinhoud wordt met stoom van 3.3 tot 6.6 ata gehydrolyseerd, waarbij

*Waarom?
Zie §
Profiervang
meeste telt erat nu?*



onder handhaving van deze druk zoveel stoom wordt doorgeleid, dat een stoomdestillaat met 4 - 6 % furfural ontstaat. Het dampmengsel wordt gecondenseerd, gekoeld tot 100°C en in een kolom gevoerd. Aangezien het stelsel water-furfural een azeetroop vormt, ontwijkt uit de top een dampmengsel met 20 - 25 % furfural. De verwarming van de kolom geschiedt met open stoom. Het topproduct wordt na condensatie en koeling in zijn geheel gevoerd naar een afscheider, waar de vloeistof zich in twee lagen splitst, een furfuralrijke en een waterrijke laag. De laatste wordt na verwijdering van een geringe hoeveelheid lichte producten (methanol, aceton, aceetaldehyde) teruggevoerd in de kolom om de nog aanwezige hoeveelheid furfural niet verloren te doen gaan. De furfurallaag, welke nog ongeveer 6% water bevat, wordt in een vacuumkolom gedroogd. Het ketelproduct bevat maximaal 0,1 % water. Het destillaat, bestaande uit 40% furfural en 60% water wordt gecondenseerd en naar de reeds genoemde afscheider gevoerd.

Bij de keuze van dit schema werd vooropgesteld dat de nadruk zou worden gelegd op de furfuralproductie. In dit geval is, zoals onder 5 nader zal worden uiteengezet, een ééntraps proces het meest economisch. Slechts in die gevallen, waar men naast furfural ook lignocellulose zou willen winnen, eventueel om daaruit weer alcohol te bereiden, heeft het zin een tweetraps proces te kiezen.

Het door v.d. Scheer (lit. no 6) voor Nederland aanbevolen proces van Prof. Natta, waarbij met zoutzuur wordt gehydrolyseerd lijkt ons door de daar optredende corrosieproblemen minder aantrekkelijk. Ook zou het niet verantwoord zijn met de tot nu toe hierover beschikbare gegevens tot de bouw van een fabriek op technische schaal over te gaan.

Voor het zwavelzuur-keukenzout procédé van Seibel gelden dezelfde bezwaren.

Het reeds vermelde Duitse proces, waarbij men verhit in oliephase, bij 1 atm., lijkt in bepaalde opzichten aantrekkelijk, doch ook hier geldt het bezwaar, dat slechts gegevens over proeven op kleine schaal beschikbaar zijn.

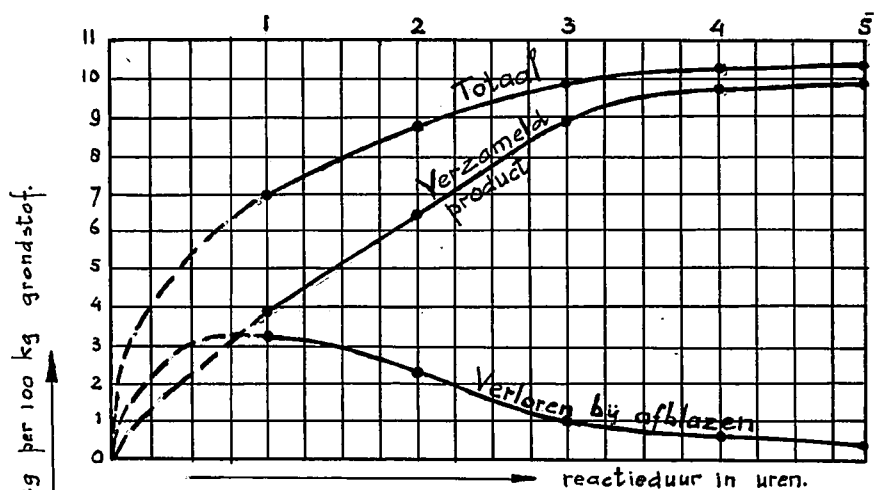
Wat de capaciteit van de ontworpen fabriek betreft, deze werd gesteld op 3 ton furfural per dag; dit komt neer op ongeveer 1000 ton per jaar, waarvoor in Nederland zoals gezegd waarschijnlijk een afzetmarkt gevonden zou kunnen worden. Bij de berekeningen is aangenomen, dat van vlasscheven als grondstof wordt uitgegaan. De voor een dergelijke fabriek benodigde hoeveelheid grondstoffen zou b.v. in Zeeuws Vlaanderen voldoende centraal ter beschikking komen.

Een overzicht van enkele door het Nederlands Vlasinstituut verstrekte gegevens over vlasafval is gegeven op blz. 35.

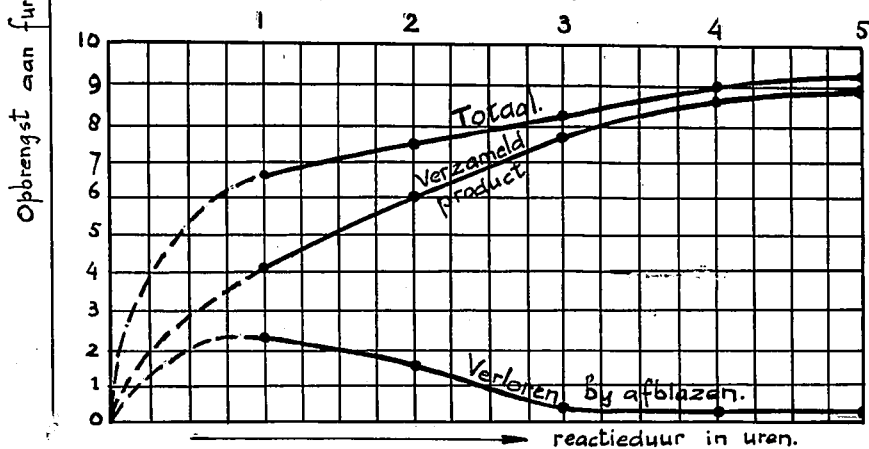
5. INVLOED VAN ENKELE REACTIEVARIABLEN OP HET PROCES.

Een uitgebreid overzicht hiervan wordt gegeven in lit. no 8, waaruit ook onderstaande grafieken zijn overgenomen, welke werden opgesteld aan de hand van proeven met een semi-technische apparatuur. Men dient hier te bedenken, dat hier gewerkt werd bij een druk van 8,6 ata, terwijl in ons geval de door Quaker Oats toegepaste reactieomstandigheden werden aangehouden. Er is dus niet direct uit af te lezen, wat de optimale omstandigheden zijn voor vlasscheven, te meer, daar deze proeven werden genomen met haverdoppen en maisspillen. Toch is het mogelijk, althans kwalitatief enig inzicht

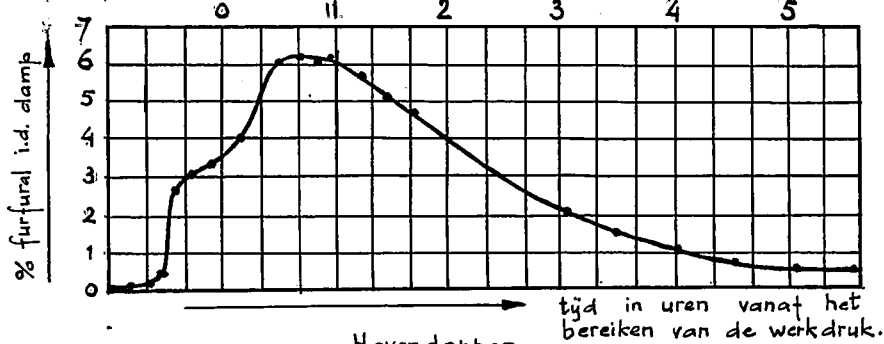
te verkrijgen.



Haverdoppen.



Maisspillen.



Haverdoppen.

Bij de uitwerking van het proces op technische schaal is een van de voornaamste problemen geweest de omstandigheid, dat bij meest economische productie slechts een rendement van 50-60% kon worden verkregen. Bij de pogingen, de oorzaak hiervan op te sporen, waartoe het dus allereerst noodzakelijk is de reacties pentosanen \rightarrow pentosen en pentosen \rightarrow furfural nader te bestuderen, stuit men op de volgende moeilijkheden.

Het blijkt dat men steeds te maken heeft met een mengsel van pentosanen, waarvan sommige sneller, andere langzamer hydrolyseren dan cellulose. Ook de aard van de ontstane pentosen is niet volledig bekend, zodat het niet mogelijk is, beide reacties exact te beschrijven. Men is daarom aangewezen op laboratoriumproeven, om de opbrengst aan furfural onder verschillende condities te bepalen. Een overzicht van verschillende dergelijke proeven wordt gegeven in lit. no 9. Men heeft daar getracht, beide reacties afzonderlijk te beschouwen, en is dus bij de reactie pentosen \rightarrow furfural uitgegaan van pentose-oplossingen, verkregen uit maiskolven en haverdoppen. De hieronder weergegeven grafieken zijn ontleend aan dit onderzoek. Men werkte achtereenvolgens bij 100°C , 135°C , 150°C en 180°C ; de invloed van de zuurconcentratie werd nagegaan, waarbij steeds een reactieduur werd gekozen zodanig, dat een maximale opbrengst werd verkregen.

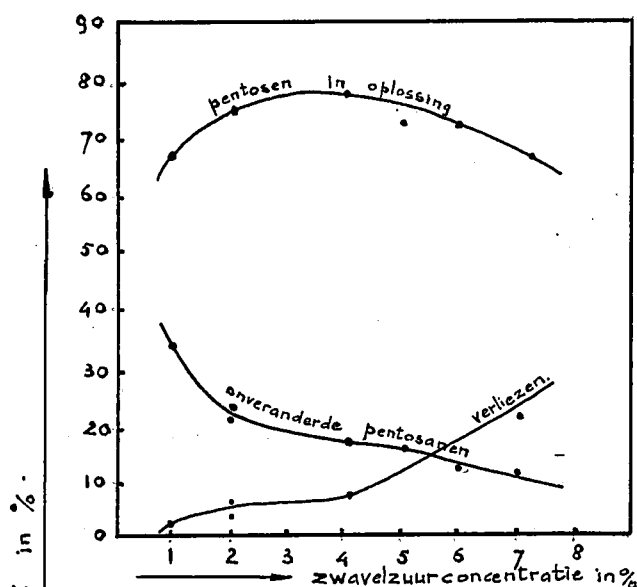


fig. 1. 2 uur op 100°C .

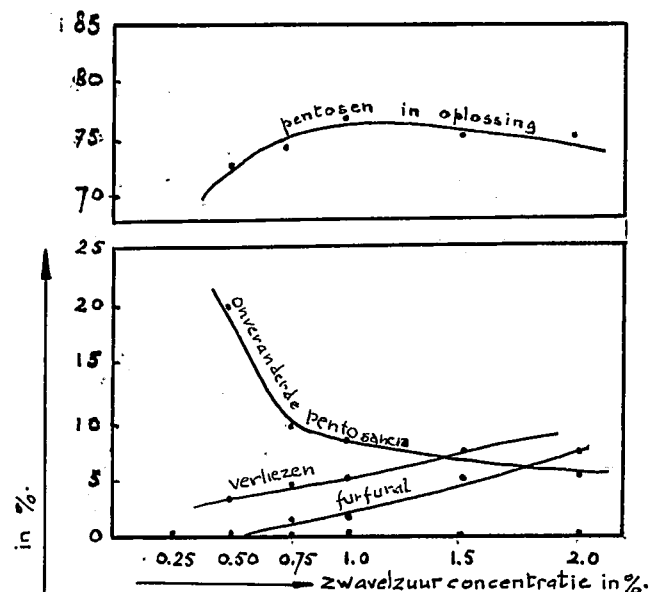


fig. 2. 2 uur op 135°C .

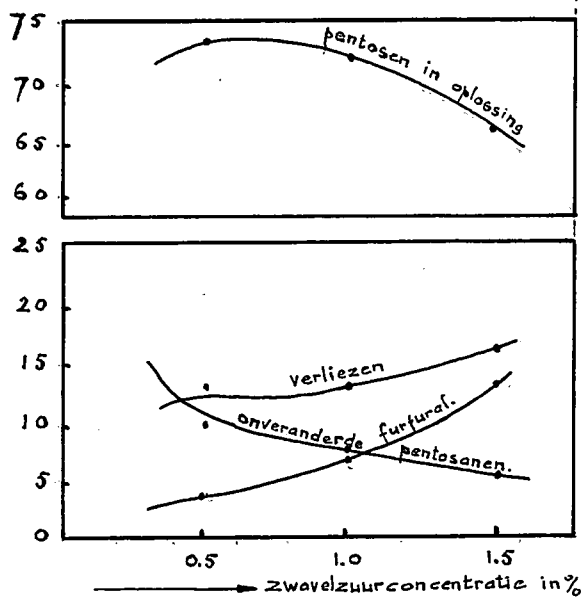


fig. 3. 1 uur op 150°C .

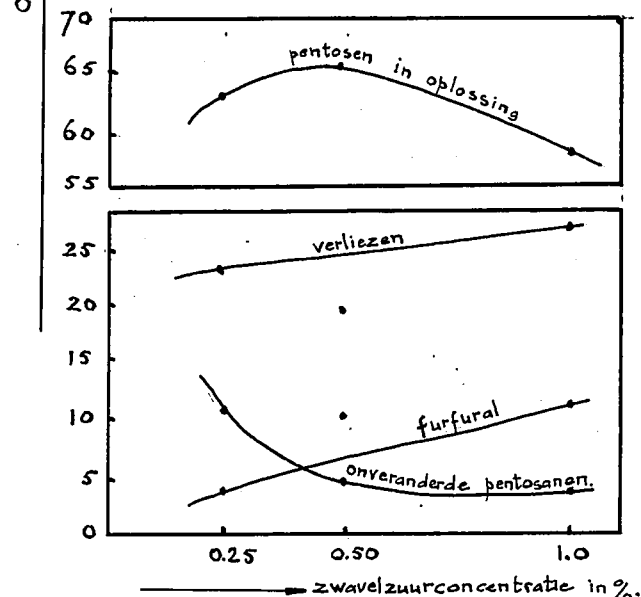
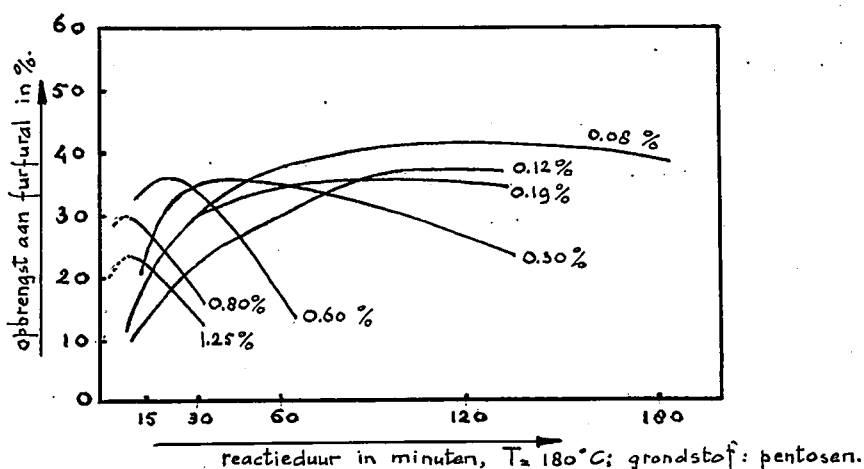


fig. 4. 15 min. op 180°C .

Uit deze grafieken werden de volgende conclusies getrokken. Het is niet mogelijk meer dan 75% van de pentosanen om te zetten in pentosen (en furfural). Wel wordt bij werken met geconcentreerder zuur nog een deel van de resistente pentosanen gehydrolyseerd, doch hier staat tegenover, dat de verliezen ook groter worden. Deze verliezen worden, zoals bij onderzoek van de tweede reactie bleek, veroorzaakt door een nevenreactie, waarbij pentosen worden omgezet in niet reactieve, caramelachtige stoffen.

Uit onderstaande, aan lit. no 9 ontleende grafiek, welke werd opgesteld aan de hand van laboratoriumproeven, is te zien dat zelfs onder zeer milde omstandigheden (0,08% H_2SO_4) het rendement van de reactie pentosen → furfural slechts 45% bedroeg.



Dat de opbrengst aan furfural met de tijd sterk afneemt bij hogere zuurconcentraties wordt veroorzaakt door het feit dat men de furfural niet door stoomdestillatie uit het reactiemengsel verwijderde, waardoor dus in sterke mate polymerisatie kon optreden.

Met het Quaker Oats proces worden volgens de literatuuropgaven rendementen tot 65% behaald, zodat in de praktijk de nevenreacties blijkbaar een niet zo belangrijke rol spelen als zich uit genoemd laboratoriumonderzoek laat aanzien. Toch mogen we wel concluderen dat het rendement door toepassen van een tweetraps proces niet zoveel hoger zal kunnen worden dan bij het ééntrapsproces, dat de ongetwijfeld hogere investerings- en proceskosten hierdoor worden gerechtvaardigd.

Een tweetraps proces heeft, zoals gezegd, alleen zin, wanneer men de bedoeling heeft het ontstane lignocellulose verder te verwerken, hetzij als vulmateriaal voor kunststoffen, hetzij ter bereiding van aethanol. De eerstgenoemde mogelijkheid wordt nog niet in het groot toegepast, doch uit proeven is gebleven (lit. no 9) dat dit materiaal er zeer goed voor te gebruiken zou zijn.

6. NADERE GEGEVENS OVER DE ONTWERPEN FABRIEK.

Bij de berekening is aangenomen dat als gronstof vlasscheven worden gebruikt. De apparatuur is echter met kleine wijzigingen geschikt voor de verwerking van diverse andere plantaardige materialen. De capaciteit is gesteld op 3 ton furfural per dag. Verondersteld is, dat uit vlasscheven 7% furfural kan worden verkregen.

Vorbewerking.

Per dag worden 42,7 ton scheven verwerkt met een stortgewicht van 0,12 ton per m³. Veronderstellen wij een totale opslagcapaciteit van 1 maand, in verband met stagnatie in de aanvoer door b.v. ongunstige weersomstandigheden, dan kan volstaan worden met een loods met een capaciteit van 10 000 m³.

Vanuit deze silo worden de scheven pneumatisch getransporteerd naar een slagmolen die is opgesteld op een viertal bunkers met een gezamenlijke capaciteit van 170 m³ (opslagcapaciteit van 1 etmaal). Het malen dient om het stortgewicht te verhogen. Na malen neemt dit toe tot 0,25 ton per m³ (geraamd). Op deze wijze bereikt men dat het benodigde reactorvolume zo klein mogelijk blijft.

Hydrolyse.

Om te bereiken dat de destillatiekolommen gevoed worden met een voeding van zoveel mogelijk constante samenstelling, bestaat de hydrolyse-apparatuur uit een viertal drukketels die met een faseverschil van 1/4 cyclus werken. De ketels zijn bolvormig, met een diameter van 3½ meter. De afmetingen van apparaten in bestaande fabrieken stemmen hier vrijwel mee overeen. Vergroting van de capaciteit wordt daar gevonden in uitbreiding van het aantal, niet van de grootte der reactoren.

Het gemalen materiaal wordt met een "bulk-flo" transpor-

hoe f_g?

teur gevoerd naar een meetbak, waar de reactorvulling wordt afgewogen. Na vulling van de reactor met een afgewogen hoeveelheid gemalen product wordt uit een tank verdund zwavelzuur toegevoegd. De hieronder vermelde reactieomstandigheden en vullingsgraad zijn gekozen naar analogie van in genoemde literatuur vermelde gegevens.

Reactorvulling:

1. Luchtdroge, gemalen vlasscheven	2,05 ton.
2. Zwavelzuur 78% (10% vocht)	0,041 ton.
3. Water	0,615 ton.

Cyclus:

Vullen	20 minuten.	<u>Temperatuur:</u>
Opwarmen	30	157°C.
Stomen	3 uur	<u>Druk:</u>
Afblazen	20	5,83 ata.
Ledigen	20	
<u>Totaal</u>	4½ uur.	

Zodra de gewenste temperatuur en druk bereikt zijn laat men de reactor langzaam ronddraaien. Door de nu breiachtige consistentie van de vulling kost dit relatief weinig energie. De stoom toe- en afvoer geschiedt door twee concentrische buizen in de draaiingsas. De toevoerbuis wordt verlengd tot onderin de ketel, de afvoerbuis bevindt zich bovenin. Beide buizensystemen zijn vast opgesteld, zodat ze tijdens het langzaam rondwentelen van de reactor dienst doen als roerarmen. Dit laatste is nodig om te vermijden dat de stoom langs bepaalde kanalen in de massa te snel ontwijkt.

De furfural, meegevoerd tijdens het afblazen van de reactor gaat verloren. Terugwinning van deze geringe hoeveelheid zou namelijk gepaard gaan met te hoge kosten.

De verwerkte vlasscheven worden afgevoerd met een schroeftransporteur en gedroogd in een zgn. flash-dryer. waarna een deel wordt verbrand ter verkrijging van hete rookgassen voor de droging, een ander deel wordt opgestookt in de fabriek om de benodigde hoeveelheid stoom te leveren. De rest kan eventueel teruggeleverd worden aan roterijen.

Opwerking van het stoom-furfuralmengsel.

De stoomdoorvoer wordt zodanig geregeld, dat een dampmengsel met ongeveer 5% furfural wordt verkregen. Ter bevrijding

*hinderwet?
huvel?*

van meegesleurde deeltjes vaste stof wordt dit dampmengsel gevoerd door een cycloon.

Men kan overwegen of het voordeliger is de voeding in dampfase dan wel in vloeistoffase in de eerste kolom te brengen. Het blijkt bij nadere beschouwing, dat in het eerste geval weliswaar minder warmte toegevoerd hoeft te worden door de grotere warmteinhoud van de voeding, doch dat de dampbelasting in het bovenste deel van de kolom aanzienlijk groter wordt, terwijl ook het benodigd condensoroppervlak groter is. Tenslotte is het aantal benodigde schotels aanzienlijk groter dan wanneer men werkt met vloeibare voeding. Hierdoor is voeden met kokende vloeistof uiteindelijk te prefereren.

Na het passeren van de cycloon wordt het stoom-furfuralmengsel gecondenseerd bij een temperatuur van 155°C, waarbij de vrijkomende condensatiewarmte wordt gebruikt voor de productie van stoom. Aangezien het condensaat toch nog enkele organische verontreinigingen bevat is het gewenst de warmtewisselaar zodanig uit te voeren, dat condensatie optreedt aan de binnenzijde van de pijpen, hetgeen gemakkelijk reinigen bevordert. Om dezelfde reden koelen we het verkregen condensaat ($t=155^{\circ}\text{C}$) af tot 99,6°C in een nakoeler, zodanig, dat ook hier de koelvloeistof om de pijpen stroomt. Als koelvloeistof gebruikt men onthard water, dat na opwarmen naar de genoemde condensor wordt gevoerd en in stoom omgezet. Het tot 100°C afgekoelde water-furfuralmengsel wordt verzameld in een buffervat, van waaruit de stripper een constante voedingsstroom ontvangt. Het is wenselijk, doch niet in de tekening aangegeven, een reserve-buffervat op te stellen, zodat bij stagnatie in de destillatieafdeling het eerste deel van de fabriek kan blijven produceren.

Furfuralstripper.

Vanuit de buffertank wordt de voeding vrijwel bovenin de kolom gevoerd, en wel 2.68 ton per uur, met de volgende samenstelling:

water	2.550 ton/uur.	
furfural	0.1275 t/uur, d.i. 4.75% v.h. totaal.	
methanol +		0.04-0.08 %
aceetaldehyde, aceton, etc.		
azijnzuur		ca 1 %.

Een berekening van de dimensies van de drie kolommen wordt onder 8 gegeven. Hier volstaan we met het vermelden van de resultaten.

De furfuralstripper is uitgevoerd als schotelkolom. Het aantal praktische schotels bedraagt bij een schotelrendement van 0,7: 14. Kiezen we een schotelafstand van 50 cm dan wordt de hoogte van de kolom dus 7 meter. De diameter wordt in dat geval 0,5 meter. De voeding komt binnen op de 2^e schotel van boven. Op de 1^e schotel voert men de van lichte producten bevrijde waterlaag uit de afscheider in. Geheel onderin de kolom wordt open stoom geblazen. Het ketelproduct bevat alle tijdens de hydrolyse gevormd azijnzuur. De concentratie aan furfural in het ketelproduct is zodanig gekozen, dat 2% verloren gaat. Een deel van het bodemproduct (ongeveer 20 %) wordt teruggevoerd naar de zwavelzuur-verdunningstank, om de erin aanwezige warmte te benutten.

Het topproduct van de stripper bevat 23 gew.% furfural, door de optredende azeotropie van het stelsel water-furfural. Het condensaat wordt in zijn geheel afgevoerd naar de afscheider, na te zijn gekoeld tot 30°C. De ontstane waterlaag bevat nog 8,8 % furfural, terwijl het gehalte aan furfural in de furfuralrijke laag 94,2 % bedraagt.

Methanolkolom.

De waterlaag uit de afscheider kan niet zonder meer in de furfuralstripper teruggevoerd worden, aangezien eerst de tijdens de reactie gevormde lichte producten verwijderd moeten worden om accumulatie te voorkomen. Wanneer wij aannemen dat het stoomdestillaat 0,05% vluchtige producten bevat, komt dit neer op verwijdering van 0,0013 ton/uur. Aangezien dit voor ongeveer 80 % methanol is¹⁾, werd bij de berekening van de kolom het systeem water-methanol in beschouwing genomen. Als eis is gesteld, dat het gehalte aan vluchtige producten in de voeding kleiner dan 1 % dient te blijven. Het topproduct bestaat uit een 80 procentige oplossing van methanol in water. Het aantal schotels van de kolom, dat volgens McCabe-Thiele werd bepaald, wordt bij een refluxverhouding van 20:1 6,5. Door de geringe capaciteit is een gepakte kolom noodzakelijk. Bij aanne-

¹⁾ Volgens Brown, Symons & Wilson (lit. 8) bevat het condensaat uit de kookketels ca 0,05 % vluchtige bestanddelen, waarvan ca 80 vol.% methanol
15 vol.% aceton
2 vol.% acetaldehyde
2 vol.% furan
1 vol.% methylfuranen.

27m gekoppeld!

by de methanol letter?

Met

9

men van een H.E.T.P. van 24 inch (1 inch raschig ringen) wordt de hoogte 4 meter. De diameter wordt in dit geval 20 cm. De verwarming geschiedt met open stoom.

Furfuraldroger.

Het uit de afscheider komende furfuralrijke product wordt van water bevrijd door nogmaals te destilleren, nu bij een druk van ongeveer 80 mm Hg, om polymerisatie en ontleding van furfural te vermijden. Het bleek ook hier, dat alle²¹ een gepakte kolom in aanmerking kwam. Het aantal schotels bedraagt bij de gestelde eisen 4. De H.E.T.P. werd in lit. no 8 experimenteel bepaald voor 1 inch raschig ringen en bedraagt 24 inch. De kolomhoogte wordt derhalve 2,44 meter. De diameter is in dit geval 18 cm. Verwarming geschiedt indirect, met stoom.

Het bodemproduct bestaat voor minstens 99,9 % uit furfural. De warmteinhoud ervan wordt gedeeltelijk gebruikt ter opwarming van de voeding van 30°C tot 50°C. De rest van de warmte wordt onttrokken in een nakoeler, waarna het product in een tank van ongeveer 30 m³ wordt opgeslagen.

Afgewerkte scheven.

De afgewerkte scheven verlaten de kookketels met een vochtgehalte van 37,6 % betrokken op het totaal. Ze worden met een schroeftransporteur en emmerladder gevoerd naar een pneumatische droger.

Een gedeelte van het gedroogde residu (gedroogd tot ca. 20 % vochtgehalte) wordt gebruikt voor de warmtevoorziening van de fabriek. Het overschot kan verkocht worden hetzij als brandstof, hetzij voor andere doeleinden, b.v. als component voor kunstmest, of als grondstof voor de bereiding van actieve kool.

*Destillatie -
kolom*

7. STOF- EN WARMTEBALANS.

De berekening is uitgevoerd voor een dagproductie van 3,00 ton.

Enthalpieën van furfural-water en methanol-water mengsels werden berekend als aangegeven op pag. 28. De enthalpie van de zuivere vloeistoffen bij 0 °C. werd nul gesteld.

1. Kookketels.

<u>Vulling.</u>	per charge	per uur
gemalen scheven (10% vocht)	2,05 ton	1,82 ton
zwavelzuur 60 °Bé (78%)	0,041 ton	0,0364 ton
water	0,615 ton	0,546 ton
<u>Stoomverbruik.</u>		
<u>opwarmen:</u>	per charge	per uur
scheven ($c_p = 0,42 \text{ kcal/kg}^\circ\text{C.}$ van 20 °C. tot 157°C.)	117800 kcal.	105000 kcal.
water + zwavelzuur van 90°C. tot 157°C. :	43900	39000
staal reactor (ca. 7 ton) van 100°C. tot 157°C. :	45000	40000
isolatieverliezen (geraamd):	11300	10000
Totaal:	218000 kcal.	194000 kcal.
Benodigde stoom (6,14 ata; 159°C., W=657,6 kcal/kg; condensatiewarmte = 499,4 kcal/kg.):	0,437 ton	0,389 ton
<u>vullen reactorruimte:</u>		
ongeveer de helft van de reactorruimte is met stoom van 5,83 ata gevuld:	0,029 ton	0,026 ton
<u>stomen:</u>		
voor uitdrijven van furfural:	2,868 ton	2,550 ton
verdampingswarmte furfural: (13700 kcal/charge, 12200 kcal/u.)	0,028 ton	0,024 ton
Totaal stoom:	3,362 ton	2,989 ton

Nu is het enthalpieverschil tussen ingevoerde en uitgaande stoom 1,6 kcal/kg, terwijl bij de reactie een geringe hoeveelheid warmte vrij komt "). Deze warmteeffecten bedragen resp. 4580 en 4720 kcal/charge (4080 en 4200 kcal/uur). Hierdoor is het stoomverbruik iets lager dan aangegeven, en wel 0,019 ton/charge (0,017 ton/uur). Het stoomverbruik wordt derhalve: 3,343 ton/charge of 2,972 ton/uur.

afblazen:

totale watervermeerdering in de kookketels vóór afblazen is ingaande verminderd met uitgaande stoom, dus $3,343 - 2,868 = 0,475 \text{ ton/charge}$ ($0,422 \text{ ton/uur}$). Hiervan bevindt zich in de dampfase: $0,029 \text{ ton/charge}$ ($0,026 \text{ ton/uur}$). Gecondenseerd is dus: $0,475 - 0,029 = 0,446 \text{ ton/charge}$ ($0,396 \text{ ton/uur}$)

") De reactiewarmte werd berekend uit de verbrandingswarmten van furfural en xylan.

Bij het afblaasproces koelt de reactor + inhoud af van 157°C . tot 100°C ., waarbij aan warmte vrij komt:

	per charge:	per uur:
afkoelen water + zwavelzuur:	62814 kcal.	55700 kcal.
afkoelen scheven (- furfural):	45600	40100
afkoelen reactor:	45000	40000
Totaal vrijgekomen warmte:	153414 kcal.	135800 kcal.
Dit levert aan stoom van 1 ata (verd. warmte = 538,7 kcal/kg):	0,284 ton	0,251 ton
stoom in dampruimte:	0,029	0,026
Totaal afgeblazen stoom:	0,313 ton	0,277 ton

Vochtgehalte afgewerkte scheven:

Het oorspronkelijk vochtgehalte was 10%, d.w.z. per charge 1,845 ton droge stof + 0,205 ton water (per uur: 1,638 + 0,182 ton). Uit de kookketel komt 93% van de droge stof, d.i. 1,701 ton/charge (1,510 ton/uur). Hierbij wordt aan vocht afgevoerd:

	per charge:	per uur:
oorspronkelijk vocht:	0,205 ton	0,182 ton
verdund zwavelzuur:	0,656	0,582
gecondenseerde stoom (overgebleven na afblazen):	0,162	0,145
Totaal met scheven meegevoerd vocht:	1,023 ton	0,909 ton

d.w.z. het vochtgehalte van de afgewerkte scheven is 37,6% betrokken op het totaal, of 60% betrokken op de droge stof.

2. Condensatie en afkoelen van het stoom-furfural mengsel.

a. condensatiewarmte.

In de condensor komt 2,550 ton/uur stoom met 0,1275 ton/uur furfuraldamp met een totaal druk van 5,54 ata en een temperatuur van 155°C .

Enthalpie dampmengsel (4,75 gew.% furfural): 632,5 kcal/kg.

Enthalpie condensaat (4,75 gew.% furfural, 155°C .): 154,8 kcal/kg. Over te dragen warmte:

$$2,6775 \times (632,5 - 154,8) \cdot 10^3 = 1279041 \text{ kcal/uur.}$$

b. nakoelen van het condensaat (155°C .) tot $99,6^{\circ}\text{C}$. (kooktemperatuur bij 1 ata).

Enthalpie bij $99,6^{\circ}\text{C}$. (4,75 gew.% furfural): 98,01 kcal/kg.

$$\text{Over te dragen warmte: } 2,6775 \times (154,8 - 98,01) \cdot 10^3 = 152047 \text{ kcal/uur.}$$

In nakoeler en condensor wordt totaal overgedragen:

1431088 kcal/uur. Hiermee wordt verzadigde stoom van 140°C . (3,7 ata) geproduceerd ($W = 652,3 \text{ kcal/kg}$.).

Bij een voedingswatertemperatuur van 20°C . wordt aan stoom geproduceerd een hoeveelheid van $\frac{1431088}{632,3} = 2263 \text{ kg./uur}$.

In de nakoeler wordt het voedingwater $\frac{152047}{2263} = 67,3^{\circ}\text{C}$.

in temperatuur verhoogd. Het water treedt dus met een tem-

peratuur van $87,3^{\circ}\text{C}$. in de condensor-stoomgenerator.

3. Eerste furfuralkolom (furfural stripper).

	F ₁	F ₂	D	S	K
temperatuur $^{\circ}\text{C}$.	99,6	98,6	98,6	140	100
kmol/uur totaal	37,28	142,90	36,26	35,11	179,02
kmol/uur water	36,66	141,57	34,34	35,11	179,01
kmol/uur furfural	0,624	1,327	1,92	---	0,0125
kg/uur water	660,1	2550	718,4	632,3	3221,8
kg/uur furfural	59,9	127,5	184,6	---	2,5
kg/uur totaal	720	2677,5	803	632,3	3224,3
$x_{\text{furfural}} \cdot 100$	1,670	0,930	5,301	---	0,0146
enthalpie kcal/mol	1,874	1,836	11,621	11,732	1,804
warmtestroom Mcal/u	69,9	262,4	421,4	411,9	322,9

condensor.

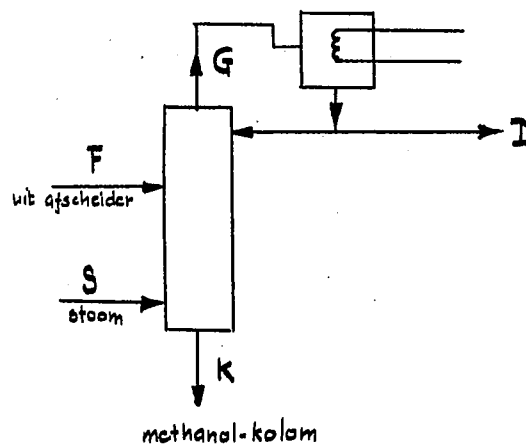
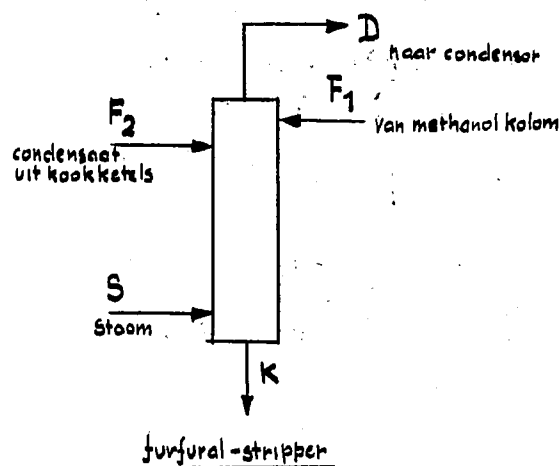
toptemperatuur kolom: $98,6^{\circ}\text{C}$. mol% furfural: 5,301
 Condensatietemperatuur: $97,9^{\circ}\text{C}$. Enthalpie condensaat:
 2013 cal/mol. Af te voeren warmte: $36,26 (11621 - 2013) =$
 $= 348410 \text{ kcal/uur}$.

nakoeling: (tot 30°C .)

temperatuursdaling: $67,9^{\circ}\text{C}$. Enthalpie bij 30°C . per mol
 mengsel: 625 cal/mol. Af te voeren warmte:
 $36,26 (2013 - 625) = 50330 \text{ kcal/uur}$.

4. Methanolkolom.

	F	S	G	D	K
temperatuur $^{\circ}\text{C}$.	80	140	77,5	69,0	99,0
kmol/uur totaal	37,50	2,394	1,208	0,0575	39,84
kmol/uur water	37,31	2,394	0,351	0,0167	39,69
kmol/uur methanol	0,19	---	0,857	0,0408	0,15
kg/uur water	671,9	43,2	6,3	0,30	715
kg/uur methanol	6,1	---	27,5	1,31	4,79
kg/uur totaal	678	43,2	33,8	1,61	720
$x_{\text{methanol}} \cdot 100$	0,0051	---	0,71	0,71	0,0037
gew.% methanol	0,90	---	81,3	81,3	0,665
enthalpie kcal/mol	1,439	11,732	10,256	1,258	1,785
warmtestroom Mcal/u	53,96	28,09	12,39	0,07	71,11



condensator

$$W_G = 10256 \text{ cal/mol.}$$

$$w_D = 1258 \text{ cal/mol.}$$

$$\text{In condensator afgestaan: } 1,208 (10256 - 1258) = \\ = 10869 \text{ kcal/uur.}$$

opwarmen voeding (van 30 °C. tot 80 °C.)

$$\text{Enthalpie bij } 80^\circ\text{C.: } 1439 \text{ cal/mol.}$$

$$\text{Enthalpie bij } 30^\circ\text{C.: } 580 \text{ cal/mol.}$$

$$\text{Over te dragen warmte: } 37,50. (1439 - 580) = \\ = 32000 \text{ kcal/uur.}$$

5. Furfural- vacuumkanal (furfural-droger).

	F	D	K
temperatuur °C.	50	50,5	97
kmol/uur totaal	1,802	0,502	1,30
kmol/uur water	0,447	0,447	0,00
kmol/uur furfural	1,355	0,055	1,30
kg/uur water	8	8	0,00
kg/uur furfural	130,3	5,3	125,0
kg/uur totaal	138,3	13,3	125,0
$x_{\text{water}} \cdot 100$	24,8	89	0,020
enthalpie cal/mol	2130	11315	3880
warmtestroom kcal/uur	3830	5679	5044

Warmtebalans voor kolom:

$$E w_F + Q = D \cdot w_D + K \cdot w_K$$

$$3830 + Q = 5679 + 5044$$

$$Q = 6893 \text{ kcal/uur.}$$

Stoomverbruik:

We verwarmen met verzadigde stoom van 140°C. Condensatiewarmte: 511,5 kcal/kg. Benodigd: 13,5 kg./uur.

Opwarmen van de voeding

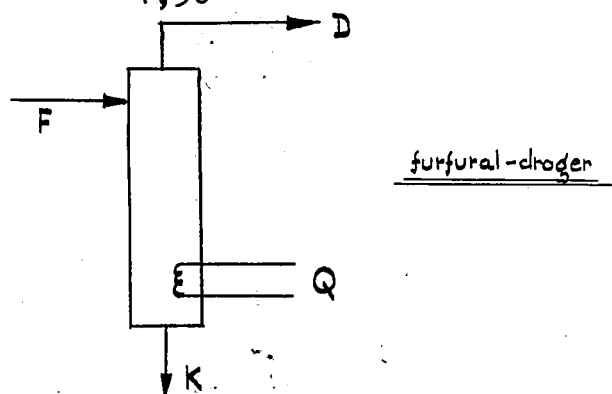
F wordt opgewarmd van 30 °C. tot 50 °C.

$$\text{Enthalpie bij } 50^\circ\text{C.: } 2130 \text{ cal/mol.}$$

$$\text{Enthalpie bij } 30^\circ\text{C.: } 1356 \text{ cal/mol.}$$

$$\text{Benodigde warmte: } 1,802. (2130 - 1356) = 1390 \text{ kcal/uur.}$$

Het ketelproduct heeft na de warmtewisselaar een enthalpie van $\frac{5044 - 1390}{1,30} = 2810 \text{ cal/mol.}$ De temperatuur is dan nog



70,5°C. Het ketelproduct wordt nu in een nakoeler afgekoeld tot 25°C. De enthalpie is dan 1000 cal/mol. Per uur wordt dit: $K.w_K = 1,30 \times 1000 = 1300$ kcal. In de nakoeler moet dus nog $3654 - 1300 = 2354$ kcal/uur worden onttrokken.

condensor.

condensatietemperatuur: 47,9°C. (azeetroop bij 85 mm Hg)

$W_D = 11315$ kcal/kmol. $w_D = 1074$ kcal/kmol.

Per uur met koelwater te onttrekken:

$D(W_D - w_D) = 5141$ kcal.

nakoeling van condensaat.

Dit gebeurt gezamenlijk met het condensaat van de furfuralstripper in dezelfde koeler. Koeling van het condensaat van de vacuumkanal:

enthalpie condensaat bij 47,9°C : 1074 kcal/kmol.

enthalpie bij 30°C : 673 kcal/kmol.

af te voeren warmte: $0,502 \times 1074 - 0,502 \times 673 = 200$ kcal/uur

Koeling van condensaat van de furfuralstripper:

50530 kcal/uur. Dus totaal moet in deze nakoeler afgevoerd worden: 50530 kcal/uur.

warmte-economie van de fabriek.

a. stoomverbruik.

Het stoomverbruik voor de reactoren bedraagt 2,972 t/uur (stoom van 6,14 ata en 159°C.) Bij condensatie van de damp uit de reactoren wordt geproduceerd 2,263 ton/uur stoom van 3,7 ata, 140°C. Hiervan wordt gebruikt:

voor furfuralstripper	0,6323 ton/uur.
voor methanolkolom	0,0432 ton/uur.
voor furfuraldroger	<u>0,0135 ton/uur.</u>
Totaal	0,6890 ton/uur.

Overschot aan verwarmingsstoom: $2,263 - 0,689 = 1,574$ t/u.

Dit kan gebruikt worden voor andere doeleinden, bv voor de verwarming van de fabriek en voorwarmen van het ketelvoedingwater. Indien de furfuralfabriek annex een warmwatervlasroterij is gebouwd kan het warmteoverschot volledig benut worden. Ook de voelbare warmte van het ketelproduct van de furfuralstripper kan dan nuttig gemaakt worden.

b. verbruik residu als brandstof.

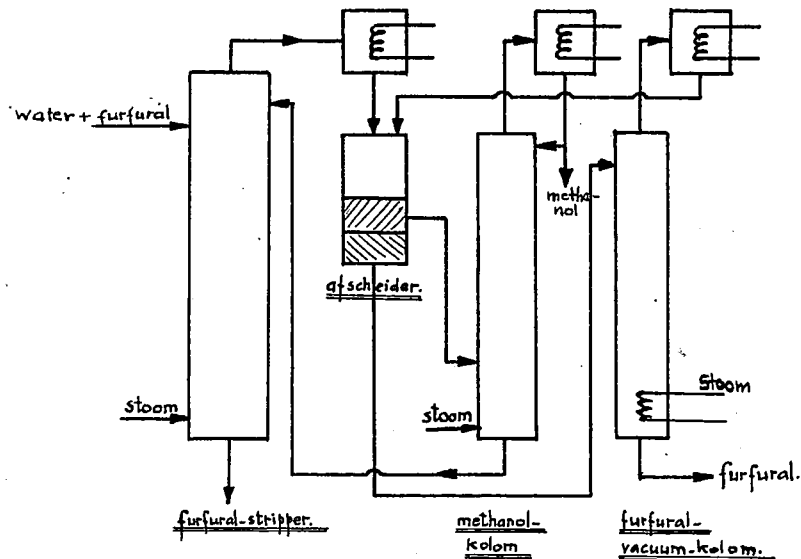
Het residu bevat 20 % vocht. De stookwaarde werd door raming bepaald op 3700 kcal/kg. Voor de productie van 3,0 ton/uur stoom van 6,14 ata ($W = 657,6$ kcal/kg)

is bij een voedingwatertemperatuur van 100°C nodig:
 1673 Mcal/uur. Bij een thermisch rendement van 75 % wordt
 voor de stoomopwekking gebruikt $\frac{1673}{75 \times 3700} = 0,62$ ton/uur
 aan residu.

Residu uit reactoren: 1,510 ton/uur droge stof + 0,909 ton/
 uur vocht. Te verdampen: 0,531 ton/uur vocht.

Indien de voor de droging benodigde warmte wordt verkre-
 gen door verbranding van het gedroogde residu wordt bij een
 thermisch rendement van 30 % gebruikt: $\frac{0,531 \times 539}{0,30 \times 3700} =$
 0,258 ton/uur residu.

Er is dus een overschot van $1,888 - 0,62 - 0,258 = 1,01t/uur$

8. BEREKENING VAN DE AFMETINGEN VAN DE DESTILLATIEKOLONNEN.

Gezien het feit dat de drie kolommen ten nauwste met elkaar samenhangen, werd besloten het gehele systeem te berekenen. Hierbij is als volgt te werk gegaan. Eerst wordt de furfural-vacuumkolom berekend.

Mit economisch!

Van deze kolom is de voedingssamenstelling volkomen vastgelegd wanneer de temperatuur in de afscheider na de eerste kolom is bepaald. Tevens stellen we aan het bodemproduct een bepaalde eis betreffende de zuiverheid. De samenstelling van het destillaat wordt zodanig gekozen dat een kolom met een redelijk aantal schotels gebruikt kan worden. Per uur wordt 0,125 ton bodemproduct afgetapt. Met behulp van de samenstellingen van voeding en destillaat is dan ook de grootte van deze beide stromen te berekenen.

Wanneer we thans de stofbalans over de afscheider willen opmaken blijkt, dat van de vier stromen er twee in samenstelling en grootte bekend zijn, terwijl de samenstelling van de waterfase eveneens is gefixeerd. Wanneer men nu nog één grootheid kiest, ligt het systeem vast. Wij namen de samenstelling van het topproduct uit de stripper. Deze moet zo gekozen worden, dat enerzijds het destillaat zo rijk mogelijk is aan furfural, dus zoveel mogelijk de azeotropische samenstelling benadert, anderzijds het aantal schotels van de kolom niet te groot wordt. In analogie met gegevens uit de literatuur werd aangenomen dat dit destillaat 23 gew.% furfural bevat. Uit de op te stellen materiaalbalansen over de afscheider zijn thans de stromen alle te berekenen.

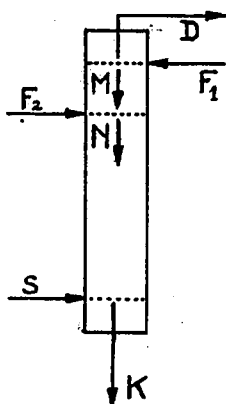
Vervolgens wordt allereerst de methanolkolom beschouwd. Het doel van deze kolom is, gevormd methanol en andere lichte producten (aceetaldehyde) te verwijderen. Accumulatie van deze stoffen zou namelijk de wederzijdse oplosbaarheid van beide fasen in de afscheider vergroten. Als eis is gesteld, dat het gehalte aan vluchtige producten in het systeem kleiner dan 1% dient te blijven. De zuiverheid van het topproduct van de methanolkolom behoeft niet groot te zijn. Voorwaarde is wel, dat niet te veel furfural in het destillaat terechtkomt. Als eis is hier aangenomen een gehalte aan methanol van 80 %, water 20 %.

Het blijkt dan dat hieraan een kolom met 6.5 schotels voldoet, bij een refluxverhouding van 20:1, en een voedingstemperatuur van 80°C. De constructie is uitgevoerd met behulp van een McCabe-Thiele diagram. Bij de berekening is een binair systeem (MeOH-H₂O) in beschouwing genomen, waarbij is verondersteld dat alle producten lichter dan methanol in het topproduct terechtkomen, en alle furfural met het ketelproduct wordt afgevoerd, dat dus in samenstelling en grootte bekend is.

In de praktijk verwarmt men met open stoom. Aangezien onder deze omstandigheden de benodigde hoeveelheid zeer klein is, kan men zonder grote fout veronderstellen dat voeden met open stoom geen merkbare invloed zal hebben op de werking van de kolom. Wij zullen veronderstellen dat de gebruikte stoom met het ketelproduct wordt afgevoerd.

Thans kan worden overgegaan tot de berekening van de furfuralstripper. We hebben van deze kolom reeds vastgelegd: grootte en samenstelling van het destillaat zowel als van het uit de methanolkolom komende ketelproduct.

We zullen evenals in de literatuur zo werken dat met het bodemproduct 2% van het geproduceerde furfural verloren mag gaan. Bij het bepalen van het aantal schotels is de methode van Ponchon en Savarit toegepast.



Uit de fasenvergelijking $F_1 = D + M$ is M als enige onbekende te berekenen. Hetzelfde geldt voor N in de vergelijking $F_2 = N - M$.

In principe is x_K nog enigszins te variëren, door de enthalpie van de stoom S te wijzigen. Heeft men echter de beschikking over stoom van bepaalde enthalpie, zoals in ons geval,

dan ligt daarmee zowel de grootte van S als van K vast, die met elkaar samenhangen volgens $S = K - N$.

Opmerking: Het blijkt bij het berekenen van het aantal schotels dat de kolom redelijk van afmetingen wordt. Dit was ook te verwachten, gezien de mat de literatuur overeenstemmende aannamen.

Alvorens over te gaan tot de berekening van de drie kolommen zij vermeld dat de daartoe benodigde fysische constanten die zonder meer in de literatuur vermeld waren, zijn verzameld in tabel no. 1. De afleidingen van grootheden, die daarnaast nog uit indirecte gegevens moesten worden verkregen zijn in de hier volgende tekst gegeven.

A. Berekening van de furfuralvacuumkolom.

Het is allereerst noodzakelijk te beschikken over het verband tussen vloeistof- en dampstamstelling van het systeem water-furfural, en wel bij de te kiezen druk. Hiervoor werd genomen: 85 mm Hg. Genoemd verband werd gevonden met behulp van gegevens, vermeld in lit. no 11 .

De wet van Raoult $P = P_1x_1 + P_2x_2$, die alleen geldt voor ideale, binaire systemen, moet hier uiteraard gecorrigeerd worden en is te schrijven als:

$$P = \gamma_1 P_1 x_1 + \gamma_2 P_2 x_2, \text{ met } \gamma_1 = \frac{\gamma_1 P_1 x_1}{P}.$$

P = de totaal druk in het systeem.

P_1 = verzadigde dampspanning van component 1 bij de heersende temperatuur.

P_2 = idem voor component 2.

γ_1 = correctiefactor voor component 1.

γ_2 = idem voor component 2.

x_1 = molfractie van component 1 in de vloeistoffase.

x_2 = idem voor component 2. y_1 = molfractie van component 1 in de dampfase.

De γ waarden nu werden in lit. no 11 experimenteel bepaald bij drie temperaturen: 100°F, 150°F, en 200°F, voor verschillende concentraties. Zie grafiek no 1.

Bij onze berekening is verondersteld dat de druk in de hele kolom 85 mm Hg bedraagt. In feite zal de druk bovenin de kolom iets lager, onderin iets hoger zijn. Gezien het geringe aantal schotels (vier) zal deze afwijking gering zijn, b.v. 1-2 mm per schotel.

Bij berekening van een bij bepaalde x horende y werd als volgt te werk gegaan:

Eerst werd een temperatuur geschat. De bijbehorende P_1 , P_2 , γ_1 en γ_2 werden opgezocht (de activiteitscoëfficiënten door interpolatie) en de term $P = \gamma_1 P_1 x_1 + \gamma_2 P_2 x_2$ berekend. Dit werd zo vaak herhaald, tot $P = 85$ mm werd gevonden. Met behulp van de in dit geval geldende P_1 , γ_1 en x_1 werd dan y_1 berekend. Het eindresultaat der berekeningen is weergegeven in tabel no 2. Zie ook grafiek no. 3.

De bepaling van het aantal theoretische schotels werd uitgevoerd zowel volgens de methode van McCabe-Thiele als volgens de methode van Ponchon en Savarit.

1. Methode van McCabe-Thiele.

In grafiek no 3 is de constructie weergegeven. Het ontbreken van een reflux komt tot uitdrukking door het horizontaal lopen van de eerste werklijn. De q-lijn loopt verticaal, aangezien we kokende voeding invoeren. Het blijkt dat bij de gekozen destillaatsamenstelling 4 theoretische schotels nodig zijn.

2. Methode van Ponchon-Savarit.

Hier is het nodig, een enthalpie-samenstellingsdiagram te construeren. De enthalpieën van een stelsel met A en B als componenten werden berekend volgens:

$$W_T^X = x \int_{T_{s0}^{\circ}}^{T_{sT}} (c_p)_{Avl} \cdot dT + (1-x) \int_{T_{s0}^{\circ}}^{T_{sT}} (c_p)_{Bvl} \cdot dT + Q_T^X$$

$$W_T^Y = y \cdot W_{T_A}^A + (1-y) \cdot W_{T_B}^B + y \int_{T_{sT_A}}^{T_{sT}} (c_p)_{Adamp} \cdot dT + (1-y) \int_{T_{sT_B}}^{T_{sT}} (c_p)_{Bdamp} \cdot dT$$

met $W_{T_A}^A = \int_{T_{s0}^{\circ}}^{T_{sT_A}} (c_p)_{Avl} \cdot dT + r_{T_A}^A$ en $W_{T_B}^B = \int_{T_{s0}^{\circ}}^{T_{sT_B}} (c_p)_{Bvl} \cdot dT + r_{T_B}^B$

waarin: w = enthalpie vlst. W = enthalpie damp
 T_A = kooktemp. A T_B = kooktemp. B
 c_p = soort. warmte bij constante druk.
 Q = mengwarmte.

De volgende grootheden zijn niet direct in de literatuur gemeten en werden m.b.v. formules berekend:

1. Verdampingswarmte van furfural bij verschillende temperaturen.

Hierbij werd gebruik gemaakt van een relatie, gegeven door Watson (lit. no 12) welke goed zou opgaan zowel voor polaire als voor niet polaire stoffen:

$$\frac{L}{L_1} = \left(\frac{1-T_R}{1-T_{R1}} \right)^{0,38} \quad \text{waarin:}$$

L = verdampingswarmte bij kookpunt, 1 atm. (bekend in lit.)

L_1 = verd. warmte bij T_1 en $P = P_1$.

T_R is de gereduceerde kooktemperatuur = $\frac{\text{kooktemp bij } 1 \text{ atm } ^{\circ}K}{\text{krit. temp. } ^{\circ}K}$

$$T_{R1} = \frac{\text{kooktemp bij } P = P_1}{\text{krit. temp. } ^{\circ}K}$$

*Answers
by Vermoede
hante is
niet toch
moet ik*

2. Mengwarmten van het systeem furfural-water.

De mengwarmten van dit stelsel werden bepaald door interpolatie van gegevens, vermeld in lit. no 11, die grafisch zijn weergegeven in grafiek no 2. De mengwarmten zijn niet direct calorimetrisch bepaald doch berekend uit de activiteitscoëfficiënten.

3. Soortelijke warmte van furfuraldamp.

Hiervoor werd gebruik gemaakt van een formule, gegeven door Dobratz (lit. no 13), waarmee met gegevens uit het infraroodspectrum van de betrokken stof $(c_v)_{P=0}$ kan worden gevonden.

$$(c_v)_{P=0} = 3R + \frac{aR}{2} + \sum q_i c_{v_i} + \frac{3n - 6 - a - \sum q_i}{\sum q_i} \sum q_i c_{\delta_i}$$

met a = aantal bindingen waarom vrije rotatie mogelijk is.

n = aantal atomen in het molecuul.

q_i = het aantal bindingen van het type i in het molecuul.

c_{v_i} en c_{δ_i} zijn Einsteinse functies voor de karakteristieke frequenties ν en δ uit het infraroodspectrum voor de betreffende binding i . Volgens Dobratz kan elke Einsteinse functie geschreven worden als $a + bT + cT^2$, waarbij a , b en c empirische constanten zijn.

Door ons werd als gemiddelde temperatuur in de vacuumkanal genomen 80°C .

We vinden zo voor $(c_v)_{P=0}$: $0,260 \text{ cal/graad } ^\circ\text{C/gram}$.

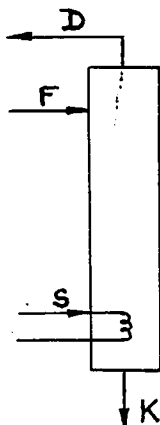
Om verband te leggen tussen $(c_v)_{P=0}$ en $(c_p)_{P=P}$ kan gebruik worden gemaakt van de vergelijking:

$$(c_p)_{P=P} = (c_v)_{P=0} + R \left[1 + \frac{81p}{32p_c} \left(\frac{T}{T_c} \right)^3 \right] \text{ (lit no 13.)}$$

p_c en T_c zijn resp. de kritische druk en temperatuur van de beschouwde stof. Deze vergelijking is afgeleid uit de toestandsvergelijking van Berthelot. Tenslotte vinden we:

$(c_v)_{P=1} = 0,287 \text{ cal/graad } ^\circ\text{C/gram}$. Zie voor de berekeningen tabel no 3. Het enthalpie-samenstellingsdiagram is weergegeven in grafiek no 4. Zie voor de berekeningen tabel no 4.

Bepaling van het aantal schotels.



De samenstelling van het topproduct is gekozen en gesteld op $39,8\%$ furfural. Aangezien zonder reflux wordt gewerkt komt D op de dampzak te liggen. Verder zijn samenstelling en enthalpie van de voeding F bekend. Hetzelfde geldt voor K . Uit de grafiek blijkt, dat de kolom 4 schotels telt, in overeenstemming met hetgeen onder 1 volgens McCabe-Thiele werd gevonden.

Berekening van de kolomdiameter.

Hiervoor werd gebruik gemaakt van een formule, gegeven door Brown in Unit Operations, blz 347.

$$G = C \cdot \sqrt{\rho_v (\rho_l - \rho_v)}$$

$$G = \text{lb/hr.sq.ft.}$$

ρ_l en ρ_v : dichtheden van vloeistof en damp onder de in de kolom heersende condities.

C = een constante, echter nog afhankelijk van de plaatafstand. Bij een plaatafstand van 20" (50 cm) is C=575.

en opp.
spanning

We vinden voor de top: benodigd opp. is 0,073 sq.ft.
Voor de bodem: 0,154 sq.ft.

Conclusie: Er zal een gepakte kolom moeten worden gebruikt

De diameter wordt nu gevonden met behulp van een eveneens

door Brown gegeven relatie tussen $\frac{L}{V} \sqrt{\frac{\rho_v}{\rho_l}}$ en $\frac{v^2}{g_c} \left(\frac{a}{X^3}\right) \frac{\rho_v}{\rho_l} \mu^{0,2}$, waarin

L = vloeistofstroom in lb/hr.

V = dampstroom in lb/hr.

v = stuwsnelheid ft./sec.

g_c = versnelling van de zwaartekracht ft./sec²

$\frac{a}{X^3}$ = factor, afhankelijk van de aard der pakking.

ρ_l = dichtheid van de vloeistof.

ρ_v = dichtheid van de damp.

μ = viscositeit van de vloeistof cp.

Bij gebruik van een pakking van 1" raschig ringen, met $\left(\frac{a}{X^3}\right) = 185$, volgt voor de stuwsnelheid $v = 13,6$ ft/sec, d.i. 4,15 m/sec.

Benodigd oppervlak: $v \cdot O = \phi_v$. $O = \frac{\phi_v}{v} = 0,80$ dm²

De minimale kolomdiameter wordt derhalve: 10,1 cm.

Bovenstaande berekening werd uitgevoerd voor de top van de kolom. Op de zelfde manier te werk gaand vinden we voor de bodem: minimum doorsnede is 13,2 cm.

Bij een belasting van 60 % van de hierboven gevonden "flooding"snelheid komt er (de bodem is bepalend) voor $O: \frac{1 \cdot 38}{0,6} = 2,3$ dm². De diameter wordt: 17,1 cm.

B. Berekening van de methanol kolom.

Het verband tussen vloeistof- en damp samenstelling van het systeem methanol-water werd overgenomen uit lit. no 14, zie tabel no 5. De mengwarmten werden gevonden in lit. no 15. Het blijkt bij de constructie (grafiek no 5) dat een kolom van redelijke afmetingen wordt verkregen

zeer hoog
voor MeOH

door een terugvloeiverhouding van ongeveer 20 te nemen, en de voeding niet op kooktemperatuur, maar b.v. bij 80°C in te voeren. Aangezien samenstelling van voeding, destillaat en ketelproduct bekend zijn, is het voor de constructie volgens McCabe-Thiele alleen nog nodig de helling van de q-lijn, $\frac{q}{q-1}$ te bepalen. Per definitie is $q = \frac{W-w_f}{W}$ met $W(w)$ de enthalpie van de damp (vloeistof) die ontstaat bij het hypothetisch splitsen van de voeding F in qF molen kokende vloeistof, in evenwicht met $(1-q)F$ molen verzadigde damp.

w_f = enthalpie van de voeding F . Bij de berekening is aangenomen dat de samenstelling van de kokende vloeistof gelijk is aan die van de voeding F , nl. 0,51 mol % MeOH, hetgeen ongeveer juist is, aangezien de temperatuur van de voeding F (80°C) dicht bij de kooktemperatuur ligt, (100°C), zodat slechts een kleine (negatieve) hoeveelheid damp ontstaat bij de splitsing. Deze damp bevat dan 3,6 mol % MeOH.

De enthalpie van damp en vloeistof werd gevonden met behulp van de betrekkingen, vermeld bij de berekening van de furfural-vacuümkolom, en is:

$$W = 11453 \text{ cal per mol.}$$

$$w = 1789 \text{ cal per mol.}$$

$$w_f = 1439 \text{ cal per mol.}$$

$$\text{We vinden voor } q : \frac{11453-1439}{11453-1789} = 1,0362.$$

$$\text{De helling van de q-lijn, } \frac{q}{q-1} \text{ wordt: } 29.$$

De bepaling van het aantal schotels is weergegeven in grafiek no 5. We vinden 6,5 schotels, hetgeen in een gepakte kolom exact is te verwezenlijken. Bij een (geschatte) H.E.T.P. van 24" wordt de hoogte: 3,95 m.

$$w_K = 1785 \text{ cal per mol. (} T = 99^\circ\text{C).}$$

Het stoomverbruik S volgt uit de betrekkingen:

$$F \cdot w_f + S \cdot W_S = K \cdot w_K + D \cdot W_D + Q \quad \text{en}$$

$$F + S = K + D.$$

Er wordt verzadigde stoom van 140°C gebruikt ($W = 11732 \text{ cal/mol}$)

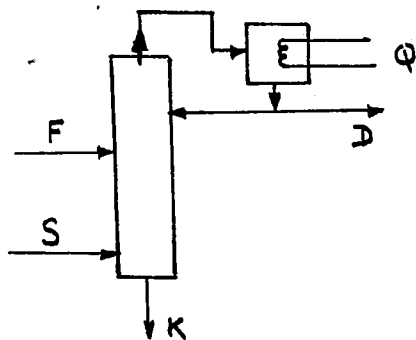
We vinden: $S = 2,394 \text{ kmol/uur}$, d.i. 43 kg/uur.

Berekening van de diameter van de kolom.

Bij gebruik van 1" raschig ringen als vulmateriaal vinden we, op geheel analoge wijze als bij de furfural-vacuümkolom te werk gaand, bij werken op 60 % van de stuwsnelheid,

$$\text{diam. top : } 11,3 \text{ cm. , diam. bodem: } 19,3 \text{ cm.}$$

De bodem is dus bepalend.

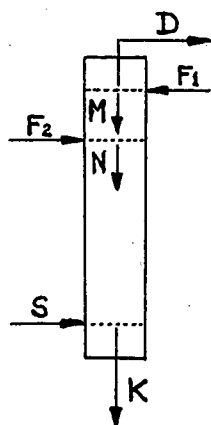


C. Berekening van de 1^e furfural-kolom.

Het damp-vloeistof evenwicht van het systeem furfural-water bij 1 atmosfeer wordt vermeld in lit. no 16, en is weergegeven in tabel no 6. De damp- en vloeistoflijnen in het $W(x,y)$ diagram zijn berekend zoals bij de vacuum-kolom.

De berekeningen zijn te vinden in tabel no 7, het resultaat is weergegeven in grafiek no 6.

$D = 0,803$ ton/uur, met 5,301 mol % furfural,
(zo gekozen), dat is totaal 26,26 kmol/uur.



D stelt voor verzadigde damp; de kolom werkt zonder reflux, dus D komt op de damptak.

$$W_D = 11621 \text{ cal/mol.}$$

$F_1 = 0,720$ ton/uur, met 1,670 mol % furfural,
dat is totaal 37,28 kmol/uur.

$$w_{F_1} = 1874 \text{ cal/mol.}$$

$$M = F_1 - D = 1,021 \text{ kmol/uur.}$$

$$M \cdot x_M = F_1 \cdot x_{F_1} - D \cdot x_D \quad x_M = -127 \text{ mol \%}$$

$$F_1 \cdot w_{F_1} = D \cdot w_D + M \cdot w_M \quad w_M = -344,3 \text{ kcal/mol}$$

$F_2 = 2,6775$ ton/uur, met 4,75 gew.% furfural, dat is
totaal 142,897 kmol/uur; $x = 0,930$ mol %.

$$w_{F_2} = 1836,5 \text{ cal/mol.}$$

$$N = F_2 + M = 143,918 \text{ kmol/uur.} \quad x_N = 0,018 \text{ mol \%}$$

$$w_N = -625 \text{ cal/mol.}$$

$S =$ verzadigde stoom van 140°C . $x_S = 0$.

$$W_S = 11732 \text{ cal/mol.}$$

$N \cdot x_N = K \cdot x_K = 0,026$ kmol/uur. (zo gekozen, nl 2% verlies)

$$S + N = K.$$

$$S \cdot w_S + N \cdot w_N = K \cdot w_K \quad w_K = 1804 \text{ cal/mol.}$$

Uit het bovenstaande volgt:

$$S = 35,11 \text{ kmol/uur, of } 0,632 \text{ ton/uur.}$$

$$K = 179,02 \text{ kmol/uur, of } 3,2243 \text{ ton/uur.}$$

Uit de constructie van het diagram (grafiek no 6) blijkt, dat de kolom 9,8 theoretische schotels telt.

Bij een schotelrendement van 0,7 wordt het aantal praktische schotels 14. Kiezen we een schotelafstand van 50 cm, dan wordt de kolomhoogte 7 meter.

Berekening van de kolomdiameter,

Er is weer gebruik gemaakt van de door Brown gegeven betrekking, die reeds bij de berekening van de diameter van de vacuümkolom werd vermeld. We vinden bij een plaatafstand van 20" (50 cm) voor de top (resp. bodem):

Benodigde doorsnede: 1,87 sq.ft. (resp. 1,70 sq.ft.)

Maatgevend is dus de top. De kolomdiameter wordt: 47 cm.

Aanvulling.

Kort voor het voltooiën van dit verslag werd een in het Japans gesteld artikel gevonden, dat- voor zo-
ver te ontcijferen- de moeite van het vermelden waard
is, aangezien de betrokken onderzoekers (lit. no 10)
proeven hebben gedaan met vlasscheven.

Ze werkten steeds met 200 gram grondstof, waaraan
2000 cc verdund zwavelzuur werd toegevoegd. Het gevorm-
de furfural werd met stoom afgedestilleerd. (Destil-
laat ca 2000 cc.) Hieronder volgen de uitkomsten van
enkele proeven.

Druk: 6 kg/cm²

Proef no.	gram H ₂ SO ₄ toegevoegd	reactie- duur in uren.	opbrengst aan furf.%
35	5,2	0,5	4,49
36	5,2	1,5	5,18
38	5,2	2,5	5,66
42	9,1	2,5	7,81
49	9,1	3,5	8,85
53	9,1	4,0	8,54
<u>Druk: 4 kg/cm²</u>			
55	9,1	4,0	4,14
56	10,4	4,0	5,33
57	13,0	4,0	6,77
58	14,3	4,0	6,90
61	15,6	4,0	6,41
60	16,9	4,0	5,37
68	20,0	4,0	5,61
69	40,0	4,0	6,54
70	60,0	4,0	7,04
66	80,0	4,0	6,14
<u>Druk 4 kg/cm²</u>			
78	45,0	4,0	6,84
79	45,0	2,0	8,00

Bovenstaande uitkomsten stemmen overeen met de door
ons gedane veronderstelling, dat het mogelijk zou zijn,
bij 6 atmosfeer en een reactieduur van ongeveer 3 uur
een rendement van 7 % te verkrijgen.

Enkele gegevens, verstrekt door het Nederlands
Vlasinstituut te Wageningen.

Geschatte totale productie in de jaren 1948-1953.
(in tonnen)

	totale prod. ongerepeld strovlas	export ongerepeld strovlas	in Ned.verw. gerepeld strovlas	opbrengst hiervan aan scheven
1948	157.600	10.300	94.200	44.600
1949	177.000	21.200	76.100	35.100
1950	134.300	12.600	41.200	19.500
1951	217.900	26.100	114.100	54.000
1952	271.300	33.500	117.800	55.700
1953	196.200	25.900	50.200	23.700
gemiddeld	---	---	73.500	40.000

Bij een geschatte jaarlijkse productie aan scheven in de vlasserijgebieden van 40.000 ton bedraagt de productie in de onderscheiden gebieden, berekend op het aantal turbines:

O. Zeeuws-Vlaanderen	8.300 ton.
W. Zeeuws-Vlaanderen	4.000 ton.
W. Noord-Brabant	11.900 ton.
Schouwen en Duiveland	700 ton.
Z. Holland	13.000 ton.
Rest van Nederland	2.000 ton.

De prijs van scheven wordt o.a. bepaald door de vraag als grondstof voor de bouwplatenindustrie, terwijl ze in sommige, voornamelijk grote vlasserijen waarde hebben als brandstof.

(calorische waarde ongeveer 4000 cal/kg.) In de praktijk worden prijzen van 1-2 cent per kg betaald.

Wanneer we een nuttig effect van 2000 cal/kg scheven veronderstellen bij gebruik als brandstof in vlasserijen, komen we op een verbruik van 26.000 ton scheven per jaar. Bij een gemiddelde totaalproductie aan scheven van 40.000 ton per jaar hebben we dus een overschot van 14.000 ton.

Daar niet elk jaar de gehele verwerkingscapaciteit van de vlasserijen benut wordt, is het volgens een mededeling van het vlasinstituut d.d. 3-3-55 het beste, op een beschikbare hoeveelheid scheven van ongeveer 10.000 ton per jaar te rekenen.

TABEL 1. Overzicht van gebruikte fysische constanten van furfural, methanol en water. (lit. no 14, 16, 17 en 18).

Grootheid	furfural	methanol	water
Mol. gewicht	96,08	32,04	18,016
Kookpt. 760 mm, °C	161,7	64,70	100,00
Soortelijke massa, g/ml	1,1598 20°C 1,1545 25°C	0,7917 20°C 0,7864 25°C	0,9982 20°C 0,9881 50°C
Krit. temp., °C	397	240,0	374,0
Krit. druk, atm	54,3	78,7	217,7
Verd. warmte bij kookpt., kcal/kg	95,96	262,8	539,6
Soortelijke warmte v.d. vloeistof cal/g°C	0,416 20-100°C 0,401 14-80°C	0,576 5°C 0,601 20°C 0,617 40°C	1,0080 0°C 0,9992 50°C 1,0076 100°C
Soortelijke warmte damp, cal/g°C	-----	0,390 77°C 0,4581 100°C	0,482 100°C 0,472 160°C
Warmtegel. coëff., Btu/hr ft °F, vlst.	1,525 100°F	0,124 68°F 0,114 122°F	0,330 32°F 0,398 176°F
Verbr. warmte vlst., kcal/mol	560,3 25°C	170,9 20°C	-----
Viscositeit van de vloeistof, cps.	2,84 0°C 1,49 25°C 1,35 38°C 1,09 54°C 0,68 99°C	0,82 0°C 0,597 20°C 0,456 40°C 0,403 50°C	1,7921 0°C 0,8937 25°C 0,5494 50°C 0,2838 100°C
Oppervlakte spanning, dynes/cm	43,5 0°C 40,7 29,9°C 41,1 30°C	22,6 20°C 20,9 40°C 15,7 100°C	72,8 20°C 66,2 60°C 58,9 100°C

Dampspanningslijn furfural: zie lit. no 16

in formule:

$$\log p_{\text{mm}} = 29,3265 - 6,9418 \cdot \log T - \frac{3,53052 \cdot 10^3}{T}$$

Dampspanningen water: zie lit. no 17

Dichtheid furfural bij t°C.: $d_4^t = 1,1811 \cdot (1 - 0,00895t)$

Mengbaarheid furfural-water: zie grafiek 7 en lit. no 16

Mengwarmten furfural-water: zie grafiek 2.

Mengwarmten methanol-water: zie lit. no 15

Evenwichten in het stelsel methanol-water: zie lit. no 14

Dichtheid furfural-water mengsels: zie lit. no 16

Dichtheid methanol-water mengsels: zie lit. no 17

Enthalpieën stoom en water: zie lit. no 17

Verdampingswarmte furfural bij verschillende temperaturen (berekend als aangegeven op pag. 28):

$$r = \begin{matrix} 10080 \text{ cal/mol} & (97^{\circ}\text{C}) \\ 10710 \text{ cal/mol} & (48^{\circ}\text{C}) \\ 7990 \text{ cal/mol} & (225^{\circ}\text{C}) \end{matrix}$$

TABEL 2. Berekening x,y-waarden voor het evenwicht vloeistof - damp bij P = 85 mm Hg. Stelsel: water - furfural.

x_w	x_f	$t^{\circ}\text{C}$	P_w mm Hg	P_f mm Hg	γ_w	γ_f	$P_{\text{tot.}}$ mm Hg	y_w
0,00	1,00	97,0	682,1	85	6,20	1,00	85,0	0,000
0,01	0,99	86,8	465,8	56	6,40	1,01	85,8	0,347
0,03	0,97	73,8	274,6	32	6,45	1,02	84,7	0,626
0,05	0,95	65,7	193,8	21,6	6,60	1,03	85,0	0,750
0,10	0,90	55,2	119,4	13,0	6,00	1,07	84,4	0,852
0,20	0,80	50,4	94,6	10,1	4,00	1,13	84,3	0,892
0,30	0,70	49,2	89,0	9,5	2,90	1,16	84,9	0,910
0,40	0,60	47,9	83,3	9,0	2,35	1,18	84,7	0,925
0,50	0,50	47,9	83,3	9,0	1,88	1,40	84,6	0,926
0,60	0,40	47,9	83,3	9,0	1,58	1,72	85,1	0,928
0,70	0,30	47,9	83,3	9,0	1,34	2,35	84,4	0,925
0,80	0,20	47,9	83,3	9,0	1,18	3,40	84,7	0,927
0,90	0,10	47,9	83,3	9,0	1,04	6,80	84,5	0,927
1,00	0,00	48,3	85,0	9,1	1,00	100	85,0	1,000

x_w = mol fractie water in vlst.
 x_f^w = mol fractie furfural in vloeistof.
 y_f^d = mol fractie water in damp.
 P_w^d = dampspanning water bij $t^{\circ}\text{C}$.
 P_f^d = dampspanning furfural bij $t^{\circ}\text{C}$.
 $P_{\text{tot.}}$ = totaal druk.
 γ_w^{tot} = activiteitscoëfficiënt water.
 γ_f^{tot} = activiteitscoëfficiënt voor furfural.

Tabel 3. Soortelijke warmte van furfuraldamp bij 80 °C, 130 °C en 190 °C. (zie pag. 29)

$$\begin{aligned}
 \text{C-C: } & c_v = -1,090 + 6,000 \cdot 10^{-3} T - 3,441 \cdot 10^{-6} T^2 & q = 2 \\
 & c_f = 0,730 + 3,414 \cdot 10^{-3} T - 2,577 \cdot 10^{-6} T^2 \\
 \text{C=C: } & c_v = -0,432 + 1,233 \cdot 10^{-3} T + 0,935 \cdot 10^{-6} T^2 & q = 2 \\
 & c_f = -1,140 + 7,254 \cdot 10^{-3} T - 4,936 \cdot 10^{-6} T^2 \\
 \text{C=O: } & c_v = -0,324 + 0,724 \cdot 10^{-3} T + 1,308 \cdot 10^{-6} T^2 & q = 2 \\
 & c_f = 0,730 + 3,414 \cdot 10^{-3} T - 2,577 \cdot 10^{-6} T^2 \\
 \text{C-O: } & c_v = -1,173 + 6,132 \cdot 10^{-3} T - 3,555 \cdot 10^{-6} T^2 & q = 1 \\
 & c_f = 1,461 + 1,633 \cdot 10^{-3} T - 1,414 \cdot 10^{-6} T^2 \\
 \text{C-H: } & c_v = 0,229 - 1,224 \cdot 10^{-3} T + 1,658 \cdot 10^{-6} T^2 & q = 4 \\
 & c_f = -0,938 + 3,900 \cdot 10^{-3} T - 1,342 \cdot 10^{-6} T^2
 \end{aligned}$$

$a = 1 ; n = 11$
 Voor 80 °C.: $\sum q_i c_{v_i} = 2,184$ $\sum q_i c_{f_i} = 10,879$
 Voor 130 °C.: $\sum q_i c_{v_i} = 3,058$ $\sum q_i c_{f_i} = 11,904$

Dit geeft voor $(c_v)_{P=0}$: 24,98 cal/mol^oC bij 80^oC
 27,33 cal/mol^oC bij 130^oC
 en door extrapolatie: 30,15 cal/mol^oC bij 190^oC.

Voor $(c_p)_{P=P}$ laat zich berekenen:

80^oC, 760 mm Hg : $c_p = 27,6$ cal/mol^oC = 0,287 cal/g^oC
 80^oC, 85 mm Hg : $c_p = 27,0$ cal/mol^oC = 0,281 cal/g^oC
 130^oC, 760 mm Hg : $c_p = 29,7$ cal/mol^oC = 0,309 cal/g^oC
 190^oC, 5,54 atm : $c_p = 33,3$ cal/mol^oC = 0,346 cal/g^oC.

TABEL 4. Berekening W (x,y) voor water-furfural bij 85 mm Hg.

x_w	x_f	$t^{\circ}\text{C}$	$x_f \cdot w_t^f$ cal/mol	$x_w \cdot w_t^w$ cal/mol	Q_t^x cal/mol	w_t^x cal/mol
0,00	1,00	97,0	3880	0	0	3880
0,01	0,99	86,8	3437	16	27	3479
0,03	0,97	73,8	2864	40	81	2983
0,05	0,95	65,7	2497	59	125	2681
0,10	0,90	55,2	1987	99	230	2316
0,20	0,80	50,4	1613	183	390	2186
0,30	0,70	49,2	1375	266	430 ¹	2071
0,40	0,60	47,9	1150	345	380	1875
0,50	0,50	47,9	957	431	320	1708
0,60	0,40	47,9	766	517	260	1543
0,70	0,30	47,9	575	603	200	1378
0,80	0,20	47,9	383	690	150	1223
0,90	0,10	47,9	192	775	90	1057
1,00	0,00	48,3	0	870	0	870

$t^{\circ}\text{C}$	y_w	$y_w \cdot w_t^w$ cal/mol	$y_f \cdot w_t^f$ cal/mol	$y_w (c_p)_{\text{wdamp}}$ · (t-48,3) cal/mol	$y_f (c_p)_{\text{fdamp}}$ · (t-97) cal/mol	w_t^y cal/mol
97,0	0,000	13960	13960	0	0	13960
86,8	0,347	3858	9116	+ 111	- 177	12908
73,8	0,626	6960	5221	+ 133	- 234	12080
65,7	0,750	8339	3490	+ 109	- 212	11726
55,2	0,852	9473	2066	+ 49	- 167	11421
50,4	0,892	9928	1508	+ 15	- 136	11315
49,2	0,910	10118	1256	+ 7	- 116	11265
47,9	0,925	10285	1047	- 3	- 99	11230
47,9	0,926	10296	1033	- 3	- 98	11228
47,9	0,928	10318	1005	- 3	- 96	11224
47,9	0,925	10307	1019	- 3	- 97	11226
47,9	0,927	10307	1019	- 3	- 97	11226
47,9	0,927	10307	1019	- 3	- 97	11226
48,3	1,000	11119	0	0	0	11119

w_t^w = enthalpie vloeibaar water bij $t^{\circ}\text{C}$. = $\int_{t=0^{\circ}\text{C}}^{t=t} (c_p)_{\text{wvlst}} dT$
 w_t^f = idem voor furfural.

w_t^f en w_t^w zijn enthalpieën van furfural- resp water-damp bij hun kooktemperaturen.

w_t^x = enthalpie vloeistof, samenstelling x, temp. t.

w_t^y = enthalpie damp, samenstelling y, temp. t.

Q_t^x = mengwarmte bij mengen van x molen water met 1-x molen furfural bij $t^{\circ}\text{C}$.

TABEL 5. Verband tussen vloeistof- en dampsamenstelling
van het systeem methanol-water. (p = 1 atm.)

vlst. mol%MeOH	damp mol%MeOH	vlst. mol%MeOH	damp mol%MeOH
0	0	55	80,4
1	7,1	60	82,1
3	18,3	70	85,7
5	27,1	75	87,4
10	41,8	80	89,6
15	53,2	85	91,8
20	61,2	90	94,2
25	66,6	95	96,85
30	70,6	97	98,07
35	73,3	99	99,37
40	75,5	100	100,0
45	77,2	65	83,9
50	78,7		

TABEL 6. Verband tussen vloeistof- en dampsamenstelling
van het systeem furfural-water. (p = 1 atm.)

vlst. gew%furf	damp gew%furf	vlst gew%furf	damp gew%furf
0,2	1,5	7,5	28,5
0,4	3,0	8,0	29,2
0,6	4,4	8,3	29,6
0,8	5,8	8,5	29,9
1,0	7,0	9,0	30,5
1,5	10,0	10,0	31,7
2,0	12,7	11,0	32,6
2,5	15,0	12,0	33,3
3,0	17,1	13,0	33,9
3,5	19,0	14,0	34,4
4,0	20,7	15,0	34,7
4,5	22,2	16,0	34,8
5,0	23,6	17,0	34,9
5,5	24,8	18,0	35,0
6,0	25,8	18,4	35,0
6,5	26,8	18,4-84,1	35,0
7,0	27,7		

Tabel 7. Berekening W(x,y)-diagram van het stelsel
furfural-water bij 1 atm.

t°C	$x_f \cdot 100$	$y_f \cdot 100$	$w_t^w \cdot x_w$	$w_t^f \cdot x_f$	Q_t^x	w_t^x (mengsel)	$y_w(t-100)$ (c) w.damp.	$y_f(t-161.7)$ (C) pFdamp	$y_w \cdot W_{tw}^w + y_f \cdot W_{tf}^f$	W_t^y cal/mol dampmengsel
99,90	0,0376	0,285	1800.9	1,5	+ 1,5	1804	-0,9	-5,2	11524	11518
99,82	0,0753	0,575	1799	3,0	3,0	1805	-1,6	-10,5	11534	11522
99,74	0,113	0,859	1796	4,5	4,5	1805	-2,3	-15,8	11546	11528
99,67	0,151	1,141	1795	6,0	6,1	1807	-2,9	-21,0	11558	11535
99,60	0,189	1,385	1793	7,5	7,6	1808	-3,5	-25,5	11569	11540
99,42	0,285	2,04	1788	11,0	11,5	1811	-4,9	-37,6	11596	11553
99,25	0,382	2,67	1783	15,0	15,5	1814	-6,4	-49,2	11622	11566
99,11	0,478	3,20	1778.5	19,0	19,4	1817	-7,5	-59,4	11645	11578
98,99	0,575	3,73	1775	22,8	23,2	1821	-8,5	-69,4	11663	11585
98,87	0,675	4,21	1771	26,7	27,3	1825	-9,4	-78,6	11687	11600
98,76	0,775	4,67	1767	30,6	31,4	1829	-10,3	-87,4	11706	11608
98,66	0,880	5,07	1763	34,8	35,6	1835	-11,1	-95,0	11723	11617
98,58	0,984	5,47	1760	38,8	39,8	1838	-11,4	-103	11739	11625
98,50	1,082	5,82	1758	42,7	43,8	1845	-12,2	-109	11755	11634
98,43	1,180	6,12	1754	46,4	47,7	1848	-12,8	-115	11767	11639
98,37	1,283	6,44	1751	50,5	51,9	1853	-13,3	-121	11780	11646
98,31	1,385	6,70	1748	54,4	56,0	1858	-13,7	-126	11791	11651
98,26	1,495	6,95	1745	58,8	60,4	1864	-14,1	-131	11801	11656
98,21	1,605	7,18	1742.5	63,1	64,9	1870	-14,4	-135	11811	11662
98,19	1,670	7,30	1741	65,6	67,5	1874	-14,6	-137	11816	11664
98,17	1,712	7,41	1740	67,2	69,1	1877	-14,7	-139	11821	11667
98,13	1,820	7,52	1737	71,5	73,5	1882	-15,0	-141	11825	11669
98,07	2,04	8,01	1732	80,1	82,5	1895	-15,4	-151	11846	11680
98,02	2,26	8,31	1727	83,7	91,4	1902	-15,8	-157	11858	11685
97,98	2,50	8,48	1723	98,0	101	1921	-16,0	-160	11865	11689
97,95	2,73	8,77	1718.	107,0	110	1935	-16,2	-165	11877	11696
97,93	2,95	8,96	1713	116,1	119	1948	-16,4	-169	11885	11700
97,92	3,20	9,05	1708	125,2	129	1962	-16,4	-171	11889	11702
97,91	3,45	9,12	1705	135,0	139	1979	-16,5	-172	11892	11703
97,91	3,70	9,14	1700	145,0	149	1994	-16,5	-173	11893	11703
97,90	3,96	9,16	1696	155,0	160	2011	-16,5	-173	11894	11704
97,90	4,02	9,16	1694	157,3	163	2013	-16,5	-173	11894	11704
97,90	4,02- 49,8	9,16			163		-16,5	-173	11894	11704

9. LITERATUUROPGAVEN.

1. La Forge, B.F. en Mains, G.H., Ind.Eng.Chem. 15(1923)823
2. Delfino, B.P., en Natta, G., Ital. Pat. 437,837(1948)
3. Delfino, B.P., en Natta, G., Ital. Pat. 423,409(1947)
4. Hottenroth, B., en Purr, A., Chem. Ing. Techn. 25(81-8)1953
5. Duffey, H.R., en Wells, P.A. Sr, Ind. Eng. Chem. 47(1955)1408
6. Orienterende beschouwing over de mogelijkheden voor furfuralfabricage in Nederland, door A.F. v.d. Scheer, rapport Centraal Instituut voor Industrieontwikkeling
7. Faith, W.L., Keyes, D.B., en Clark, R.L., Industrial Chemicals (J. Wiley + Sons,) New York 1950, p.349)
8. Brown, J., Symons, E.F., en Wilson, B.W., J. Council Sci. Ind. Research, Melbourne 20(1947)225.
9. Wilson, B.W., ibid. 20(1949)258.
10. Taniyama, M., en Kitayama, T., J. Chem. Soc, Japan, Ind. Chem. Sect. (Kogyo Kagaku Zasshi) 51(1948)78
11. Pearce, E.J., en Gerster, G.A., Ind, Eng. Chem. 42(1950)1418
12. Watson, K., Ind. Eng. Chem. 23(1931)362
13. Dobratz, C.J., Ind. Eng. Chem. 35(1943)639
14. Kirschbaum, E., Destillier- und Rektificiertechnik, 2^e Auflage, (Springer Verlag Berlin, 1950)
15. Bose, E., Z. Phys. Chem. 65(1909)458.
16. Bulletin 203a Quaker Oats Company (Physical data on Q.O. Furfural.)
17. Hodgman, G.D., Handbook Chemistry and Physics 33th edn, (Chem. Rubber Publ. Co., Ohio, 1951)
18. Int. Crit. Tables (Mc. Graw Hill, New York 1926)

BIBLIOGRAFIE.Furfural algemeen.

- Kirk, R.E. en Othmer, D.F., Encyclopædia of Chemical Technology, Vol. 6. (Interscience Publ. Inc., New York 1951)
- Elderfield, R.C., Heterocyclic Compounds Vol. 1, (J. Wiley, New York 1950)
- Dunlop, A.P., en Peters, F.N., The Furans. (Reinhold Publ. Co. New York, 1953)
- Ullmann, F., Encyclopædie der Technischen Chemie 2^e Auflage, Bd. 5. (Urban und Schwarzenberg, Berlin 1930, p.444)
- Bulletin 201 Q.O. Co., (General Information Quaker Oats Furfural)

Bereiding furfural uit diverse grondstoffen.

- Miner, C.S., Tuckey, J.P. en Brownlee, H.J., Chem. + Met. Eng. 27(1922)299-362.
- Killefer, D.H., Ind. Eng. Chem. 18(1926)1217
Chem. + Met. Eng. 52(1945)132 (anoniem)
- La Forge, B.F., Ind. Eng. Chem. 15(1923)499

- Leibnitz, E., en Lange, G., Chem. Technik (Berlin) 5(1953)496-499 en 578-580.
- Wolf, S., Faserforschung u. Textiltechnik 4(1953)199-212.
- Narasaburo Inoue en Kazuyoshi Okui, J. Fermentation Technol. 31(1953)106-108 en 257-291.
- Kazuma Ichino, J. Fermentation Assoc. Japan 7(1949)155.
- Sorgato, I., Inds. agr. aliment 1950 369.
- Yagadish, T.V., J. Sci. and Technol. (India) 9(1949)42.
- Won, Y., Rept. Taiwan Sugar Expt. Sta. 7(1951)164.
- Villiere, A., 4th Meeting Tech. Comm. Wood Chem. Brussel (Food and Agr. Org. United Nations, Rome) 1949 52.
- Odinovs, P.N. en Korickkaya, Z.P., Latnijas P.S.R. Zinatme Akad. Vestes 1949 91-100.
- Setting, M., Amn. Chim. Applicata 39(1949)397.
- Borsodi, Z., Mayar Kim Lapja 6(1951)47-50.
- Hemani, F., en Itô, K., J. Agr. Chem. Soc. Japan 21(1946)5.
- Rigamonti, R. en Spaccamela, E., Chimica e Industria (Milan) 35(1953)787.
- Okamoto, S. en Hayakawa, S., J. Soc. Textile Cellulose Ind. (Japan) 6(1950)391.
- Magill, C.J.T. Congr. peruano. quim, Actas y Trabajos 1(1941)223.
- Goll, G., Agár tudomány 1(1949)47.
- Pearman, R.W., Raymond, T.W.D., en Squires, J.A., Colonial Plant & Animal Prod. (Brit.) 2(1951)209.
- Chem. and Met. Eng. (1951)196, anoniem.
- Hitchcock, L.B. en Duffey, H.R., Chem. Eng. Progress 44(1948)669.
- Natta, G. en Beati, E., Chimica e Industria (Milan) 33(1951)63-67.

.Zie verder Dunlop en Peters, The Furans, met 381 literatuurverwijzingen.

Octrooien over furfuralbereiding.

- Miner, C.S. & Brownlee, H.J., Am. Pat. 1,735,084 (1930)
- id. Am. Pat. 1,919,877 (1933)
- id. Am. Pat. 2,140,572 (1938)
- id. Brit. Pat. 203,691 (1923)
- Dunning, J.W., Feye, C.F., en Lathrop, E.C.
Am. Pat. 2,559,607 (1951)
- Plankenhorst, P., Ned. Pat. 72,193 (1953)
- Ockert, C.E., Am. Pat. 2,613,174 (1952)
- Sweeney, O.R., Brown, M.H. en Arnold, L.K.,
Am. Pat. 2,615,883 (1952)
- American Defibrator Inc. Duits Pat. 808,178 (1951)
- Groth, B.S., en Blomqvist, G.H., Am. Pat. 1,946,667 (1934)

Imperial Chem. Ind, of Australia and New Zealand,
 Austr. Pat. 130,160(1948)
 Japans Pat. 174,756(1947)
 Ital. Pat. 429,441(1947)

.Zie ook Dunlop en Peters, The Furans, pag.330, lijst
 van octrooien.

Technische toepassingen furfural.

Natta, G., Rigamonti en Beati, E., Chimica e Industria
 (Milan) 23(1941)117.

Peters, F.N., Ind. Eng. Chem. 28. (1936)755.

id. 31. (1939)778.

Wacek, A.V., Angew. Chem. 54(1941)457.

Wojcik, B.H., Ind. Eng. Chem. 40(1948)210.

Cass, O.W., Ind. Eng. Chem. 40(1948)216.

Kemp, L.C. Jr, Hamilton, G.B. en Gross, H.H.,
 Ind. Eng. Chem. 40(1948)220.

Gloyer, S.W., Ind. Eng. Chem. 40(1948)228.

Norton, A.J., Ind, Eng. Chem. 40(1948)236. (zie verder lit. opg.
 Dunlop + Peters)

Bereiding actieve kool uit residu furfuralfabricage.

Kotelkov, N.Z., Zhur Priklad Khim 25(1952)337.

id. , J. Appl. Chem U.S.S.R. 23(1950)1387.

Stelsel furfural-water.

Mains, G.H., Chem. & Met. Eng. 26(1922)779.

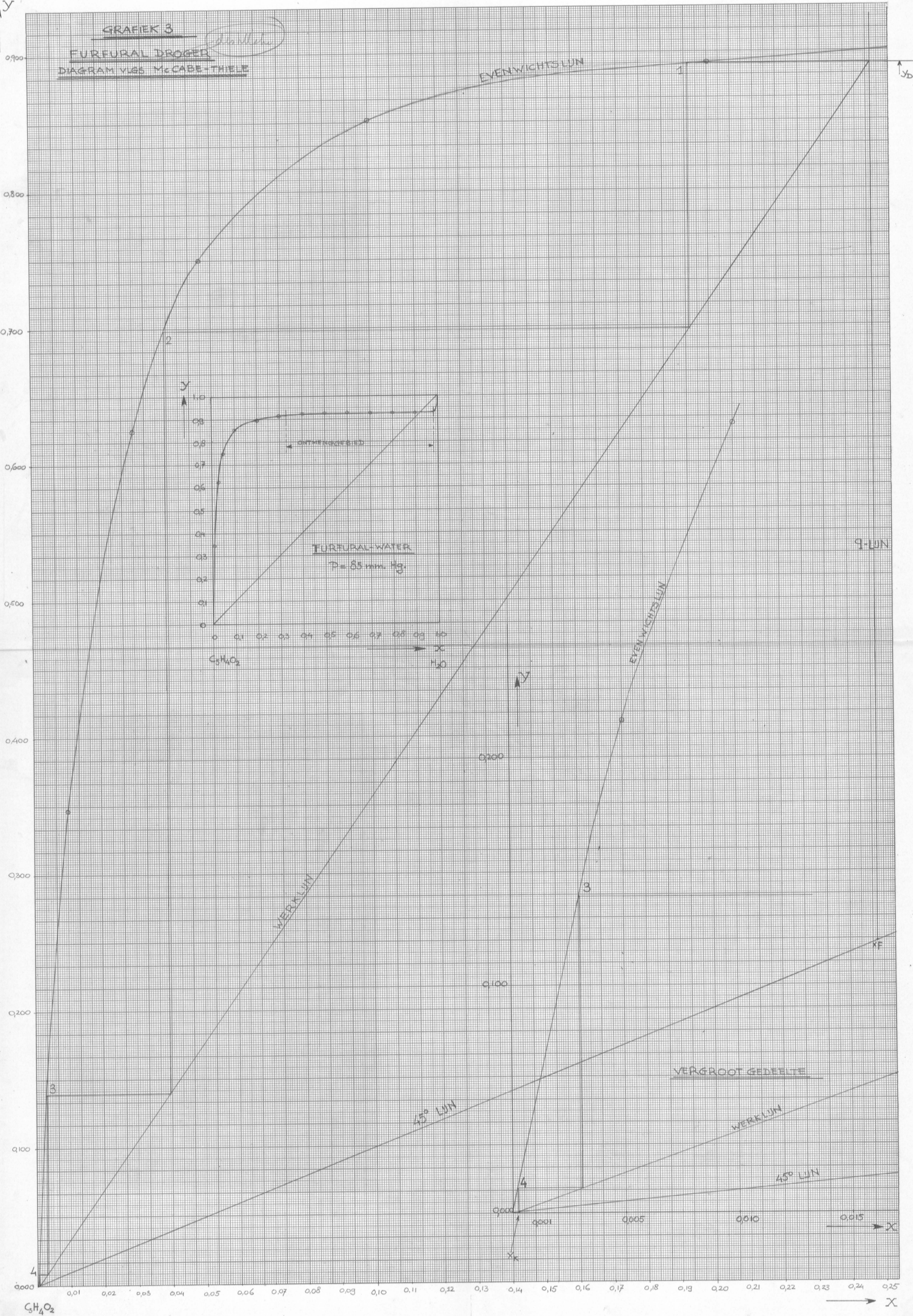
id. 26(1922)841.

id. 31(1924)307.

GRAFIEK 3

FURFURAL DROGER
 DIAGRAM VLGES MCCABE-THIELE

Stalleh



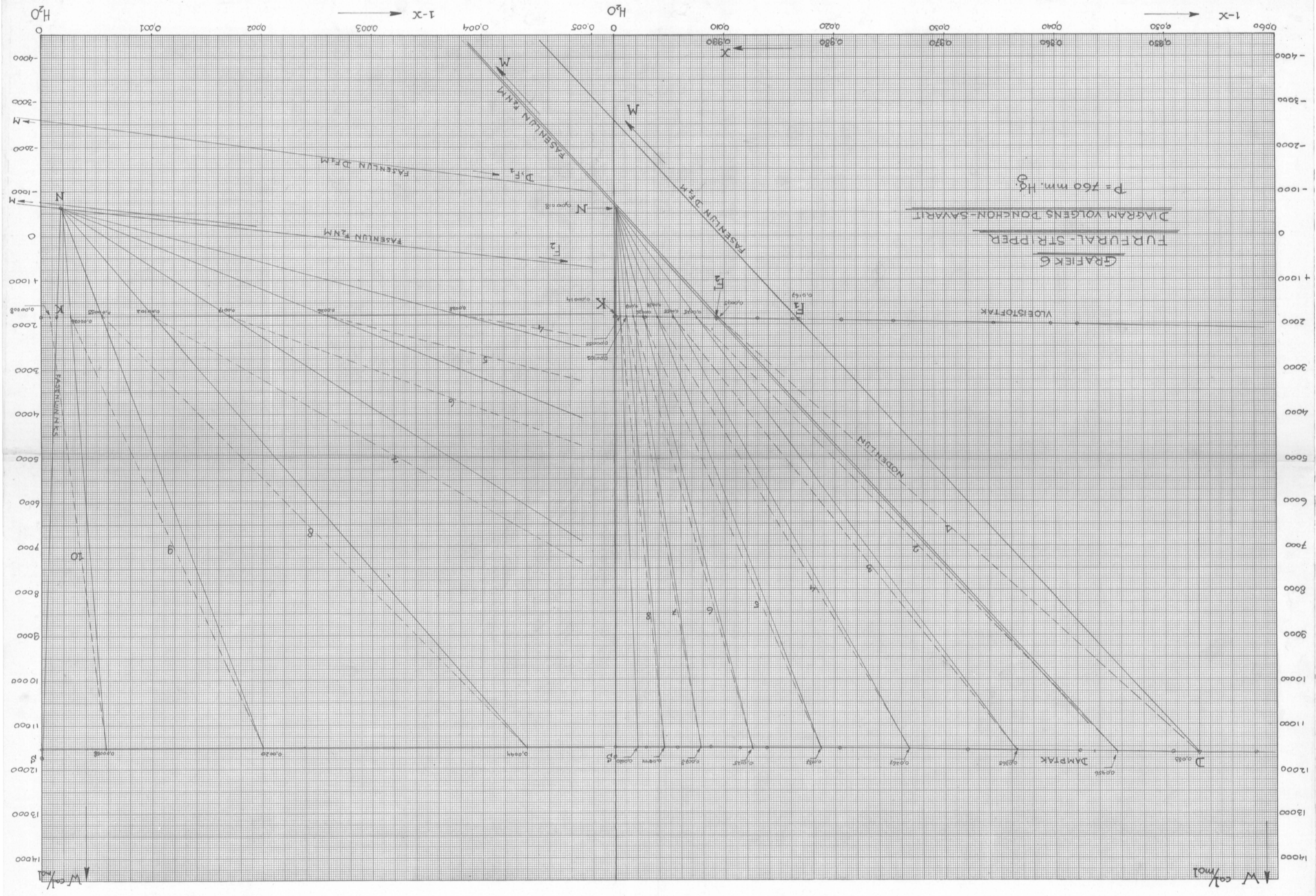


DIAGRAM VOLGENS PONCHON-SAVARIT
 GRAFIEK 6
 FURFURAL-STRIPPER

P = 760 mm. Hg.

H₂O
 0
 0.001
 0.002
 0.003
 0.004
 0.005
 0
 0.010
 0.020
 0.030
 0.040
 0.050
 0.060
 14000
 13000
 12000
 11000
 10000
 9000
 8000
 7000
 6000
 5000
 4000
 3000
 2000
 1000
 0
 -1000
 -2000
 -3000
 -4000

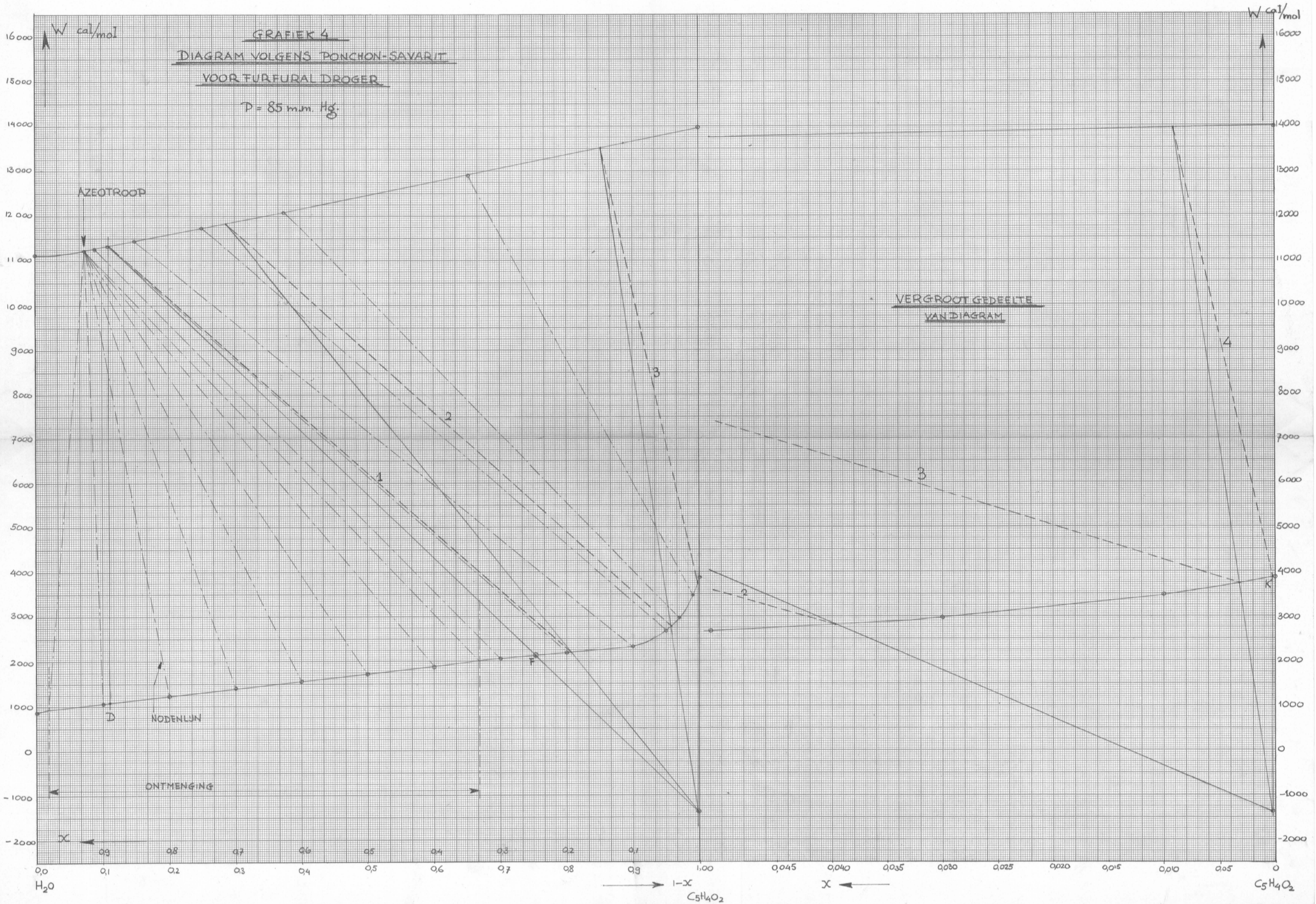
1-X
 0
 0.001
 0.002
 0.003
 0.004
 0.005
 0
 0.010
 0.020
 0.030
 0.040
 0.050
 0.060
 14000
 13000
 12000
 11000
 10000
 9000
 8000
 7000
 6000
 5000
 4000
 3000
 2000
 1000
 0
 -1000
 -2000
 -3000
 -4000

W
 g/mol

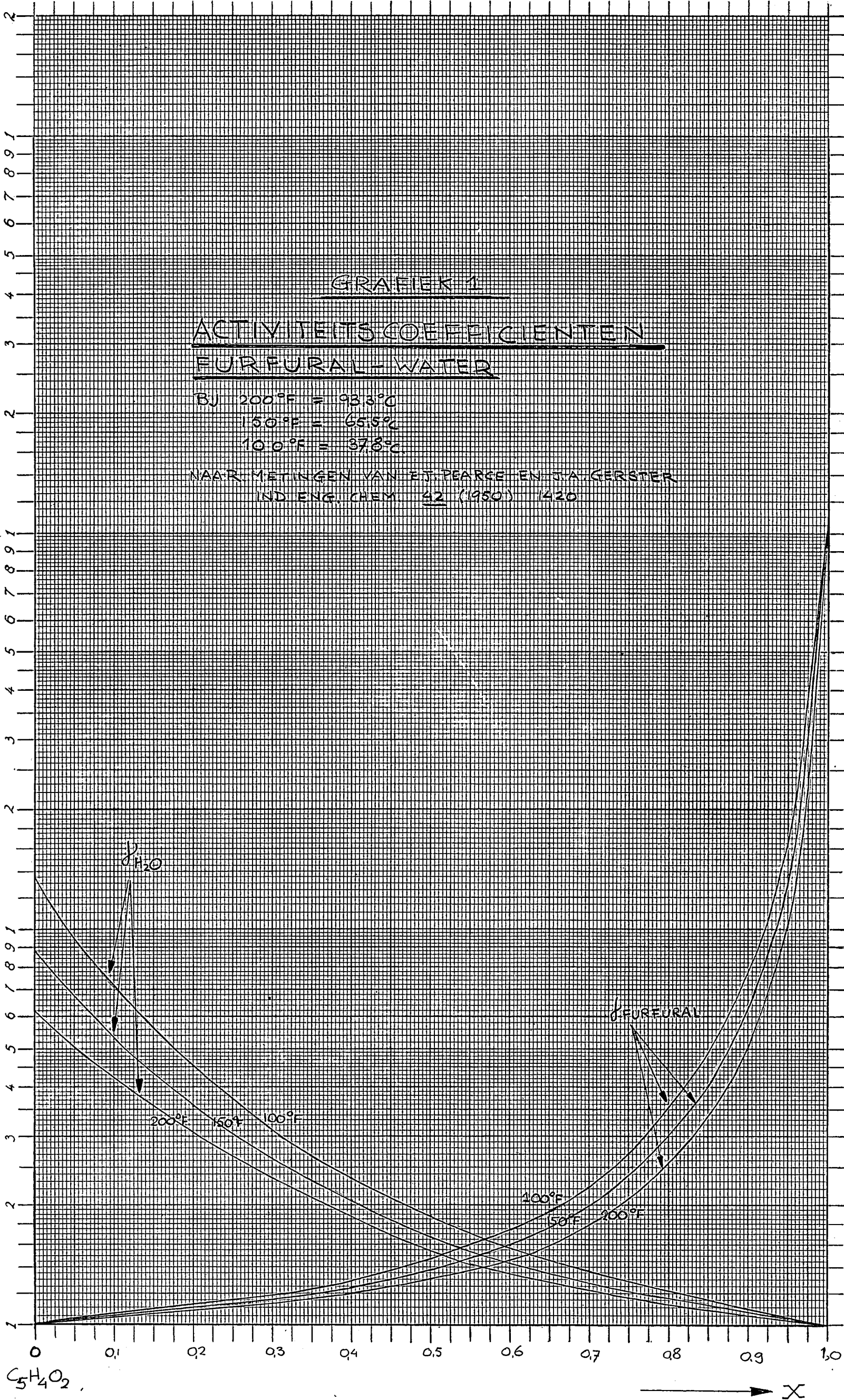
W
 g/mol

GRAFIEK 4
DIAGRAM VOLGENS PONCHON-SAVARIT
VOOR FURFURAL DROGER

$P = 85 \text{ mm. Hg.}$



1000

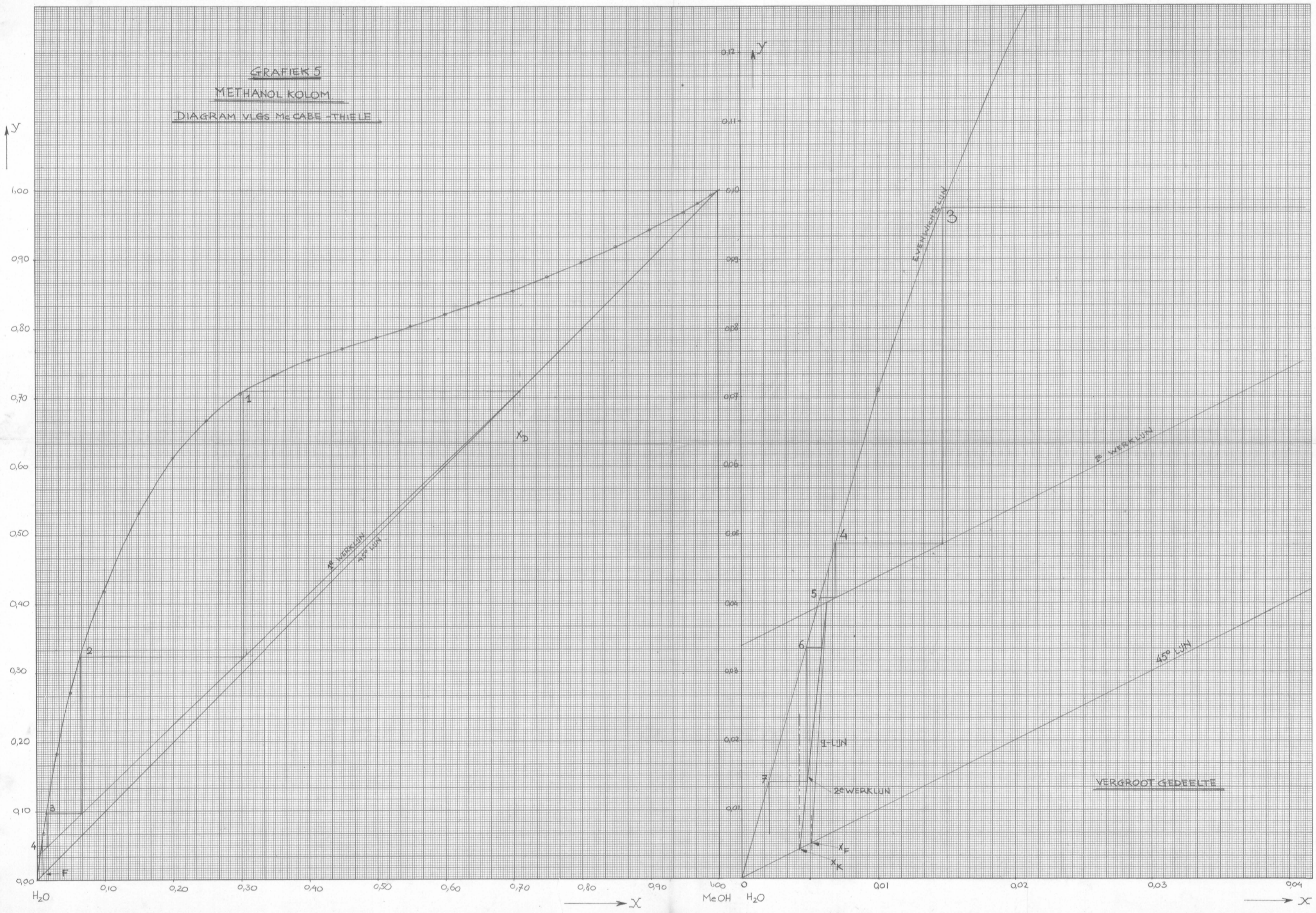


100

10

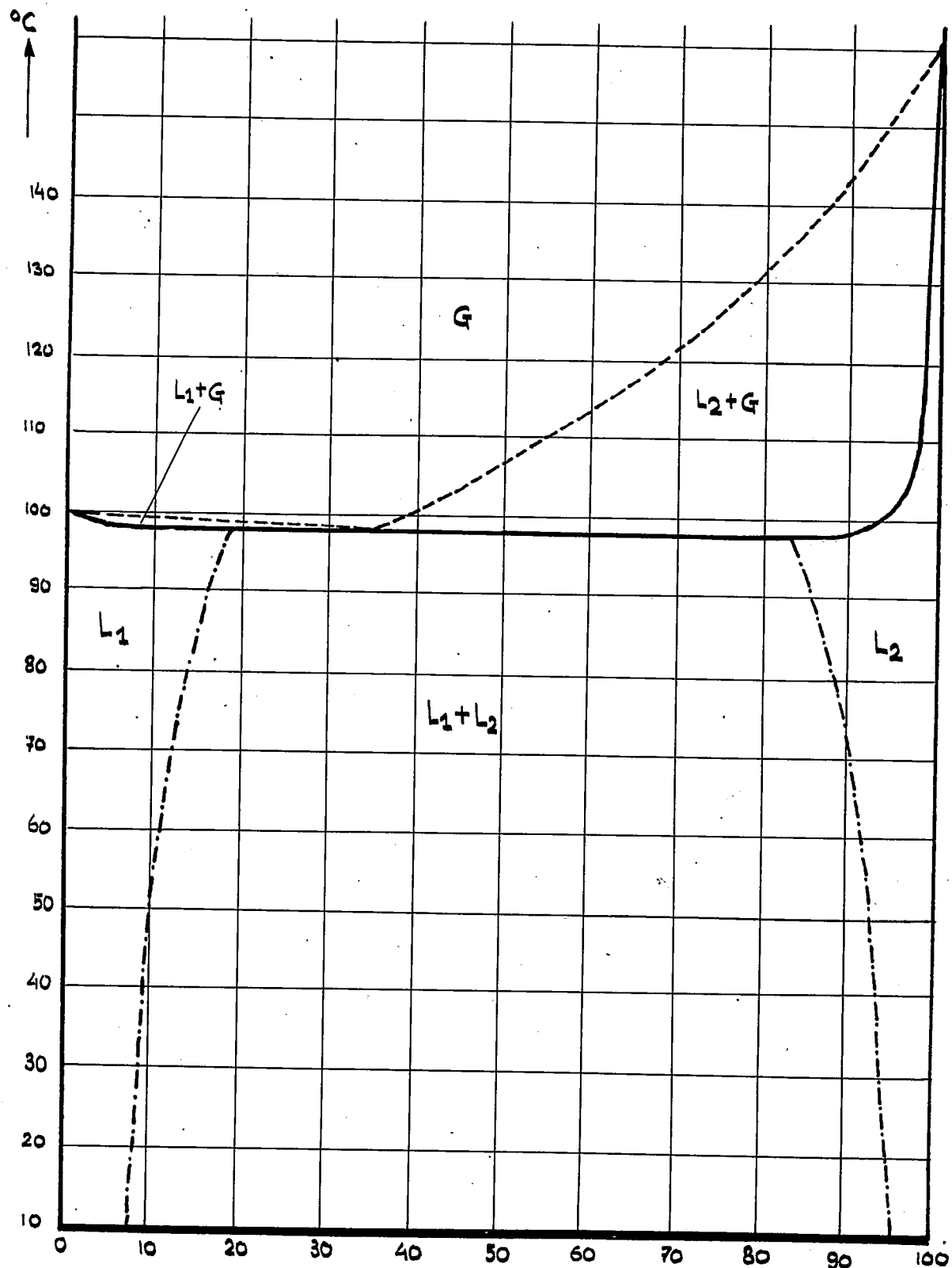
$C_5H_4O_2$ H_2O
 ← → X

GRAFIEK 5
 METHANOL KOLOM
 DIAGRAM VLGS Mc CABE - THIELE



TEMPERATUUR - SAMENSTELLINGSDIAGRAM
 VOOR HET FURFURAL-WATER SYSTEEM

$P = 760 \text{ mm. Hg}$



GRAFIEK No 7

→ GEWICHT % FURFURAL

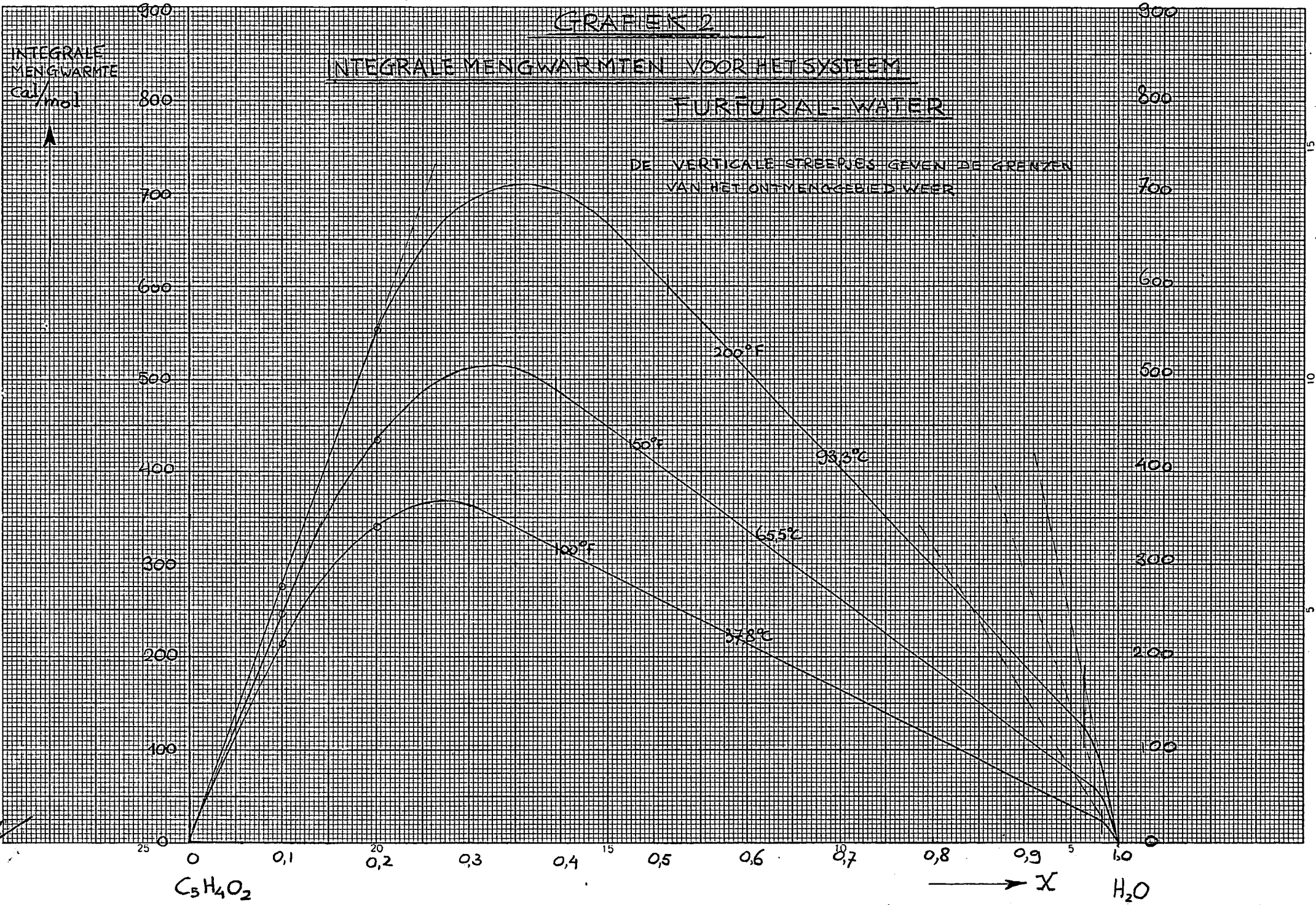
GEGEVENS ONTLEEND AAN: MAINS, G.H., CHEM. AND MET. ENG. 26, 779 (1922)

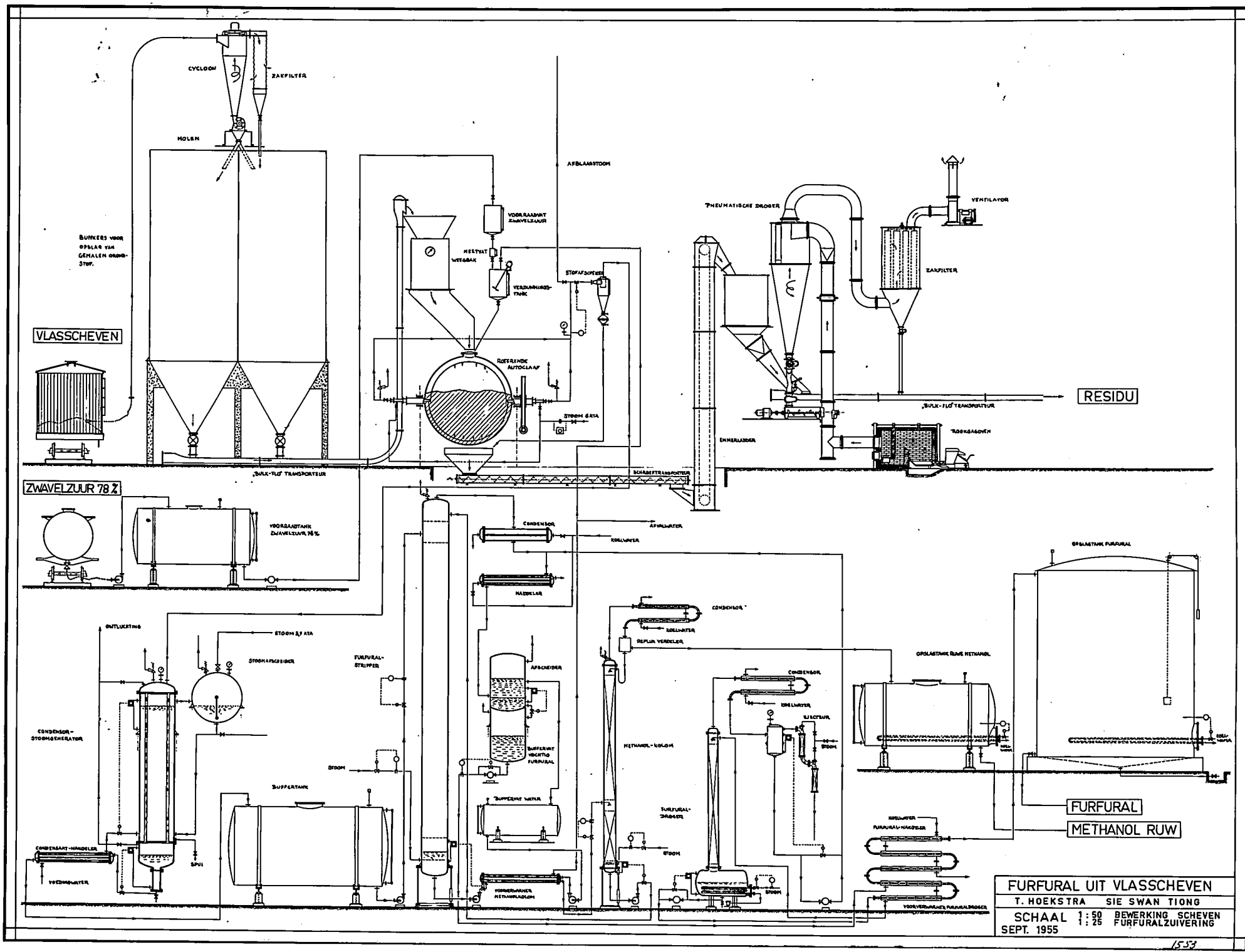
GRAFIEK 2

INTEGRALE MENGWARMTEN VOOR HET SYSTEEM

FURFURAL-WATER

DE VERTICALE STREEPES GEVEN DE GRENTEN
VAN HET ONTMENGGEBIED WEER





FURFURAL UIT VLASSCHEVEN
 T. HOEKSTRA SIE SWAN TIONG
 SCHAAAL 1:50 BEWERKING SCHEVEN
 SEPT. 1955 FURFURALZUIVERING