

TECHNISCHE HOGESCHOOL DELFT  
LABORATORIUM VOOR FYSISCH TECHNOLIE

DMT-KRISTALLISATIE

Verslag van een onderzoek aan continu werkende DMT-  
kristallisatoren, uitgevoerd in de DMT-fabriek van  
NV Petrochemie te Delfzijl

Afstudeerverslag;  
2<sup>e</sup> gedeelte  
J.C.C. Gleijm, N5  
oktober 1969.

SAMENVATTING

In het kader van het EVBE-project bleek een onderzoek naar het continu kristalliseren van Di-methyl-terephthalaat (DMT) slechts mogelijk te zijn door metingen te doen in een fabriek voor dit produkt van N.V. Petrochemie te Delfzijl.

Bij dit onderzoek is het volgende bepaald:

1. het kristalgehalte na een kristallisatiestap en het gehalte opgelost DMT aan de uitgang van een kristallisatiestap in vergelijking tot de oplosbaarheidgegevens.
2. de kristalgrootte-verdeling na een kristallisatiestap.

Een schatting voor de groeitijd van DMT-kristallen en een veronderstelling omtrent het mechanisme in de kristallisatoren, maakt het mogelijk de kristalgrootte-verdeling te verklaren.

Bovendien volgt uit deze veronderstelling dat de bestudeerde kristallisatoren beter te beschrijven zijn als ontspanningsverdampers.

GEBRUIKTE SYMBOLEN EN AFKORTINGEN

Symbol	Omschrijving	Eenheid
$c^{\#}$	oplosbaarheid	$\text{Kg/m}^3$
$\Delta c$	concentratieverschil tussen "bulk" en grensvlak (= oplosbaarheid)	$\text{Kg/m}^3$
D	diffusiecoëfficiënt	$\text{m}^2/\text{sec}$
d	roerderdiameter	m
$d_p$	karakteristieke deeltjesafmeting	m
f	massafractie deeltjes	
g	versnelling van de zwaartekracht	$\text{m/sec}^2$
k	stofoverdrachtsconstante	$\text{m/sec}$
n	toerental van de roerder	$\text{sec}^{-1}$ ; $\text{min}^{-1}$
$n^*$	kritisch toerental van de roerder	$\text{sec}^{-1}$
p	druk	$\text{N/m}^2$ ; bar = $10^5 \text{ N/m}^2$
T	temperatuur	$^{\circ}\text{C}$
t	tijd	sec
$v_r$	relatieve snelheid tussen deeltjes en vloeistof	$\text{m/sec}$
v	kinematische viscositeit	$\text{m}^2/\text{sec}$
$\rho$	dichtheid	$\text{Kg/m}^3$
$\Delta\rho$	dichtheidsverschil tussen deeltjes en vloeistof	$\text{Kg/m}^3$
$\tau$	verblijftijd	sec; min
DMT	Di-Methyl-Terephtalaat	
MMT	Mono-Methyl-Terephtalaat	
$\text{Me}_4\text{CBA}$	Methyl-4-CarboxylBenzAldehyd	

INHOUDSOPGAVE

	pag.
Samenvatting	1
Gebruikte symbolen en afkortingen	2
Inhoudsopgave	3
1. Inleiding; doelstelling van het onderzoek	4
2. Beschrijving van het onderzoek	
2.1. De procesomstandigheden	5
2.2. Het apparaat voor het nemen van monsters	6
2.3. Het bepalen van het kristalgehalte	8
2.4. Het bepalen van de kristalgrootte-verdeling	8
3. De resultaten van het onderzoek	
3.1. Het kristalgehalte	10
3.2. De kristalgrootte-verdeling	13
3.3. Bespreking van de resultaten	16
4. Conclusie	22
Literatuur	23

1. INLEIDING; DOELSTELLING VAN HET ONDERZOEK.

Dit verslag sluit aan bij het ontwerp, dat door de groep EVBE is gemaakt voor een continu werkende fabriek voor 50.000 ton/jaar di-methyl-terphthalaat (DMT) (zie lit. (1)). In dit ontwerp worden, voor wat betreft de kristallisatie van DMT, drie onderwerpen van onderzoek aangegeven (lit. (1), blz. 9b):

- a. Welke mate van oververzadiging en welke verblijftijd levert per kristallisatie-trap een optimaal produkt.
- b. Wat is de optimale wijze van roeren en recirculeren.
- c. Hoe kunnen gevormde "fines" technisch en economisch verantwoord uit de kristallisatoren verwijderd worden.

Het nabootsen van dit continu werkende industrieel kristallisatieproces op laboratoriumschaal leverde onoverkomelijke moeilijkheden op. De technische voorzieningen hiervoor zouden een te grote investering gevraagd hebben en de voor onderzoek beschikbare tijd was hiervoor te kort. Bovendien zijn de modelregels, welke bij kristallisatie in het spel zijn, onvoldoende bekend. Dit maakt het moeilijk de in het model gevonden resultaten te vertalen in een ontwerp met de daarbij behorende procescondities.

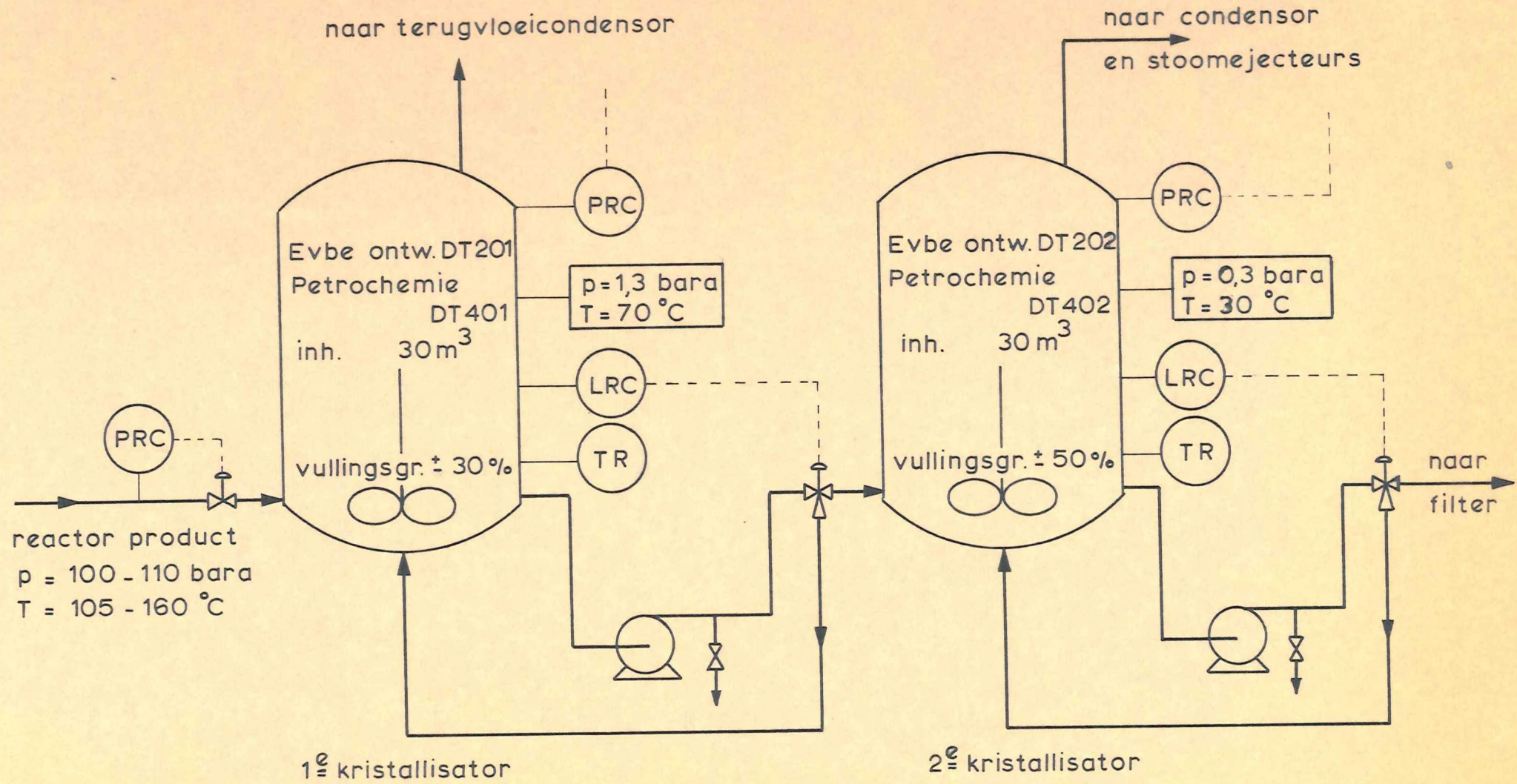
Om deze redenen is besloten een poging te wagen door een onderzoek in de DMT-fabriek van de N.V. Petrochemie te Delfzijl de kennis omtrent het op industriële schaal kristalliseren van DMT te vergroten.

De kwaliteit van een kristallisatie-proces en het effect van veranderingen in de proces-omstandigheden is te beoordelen aan de hand van:

1. De kristalgrootte-verdeling en de structuur van de gevormde kristallen.
2. Het kristalgehalte en het gehalte opgeloste DMT aan de uitgang van een kristallisatie-trap, vergeleken met de oplosbaarheid van DMT in het gebruikte oplosmiddel (methanol).

Het hier beschreven onderzoek heeft tot doel de onder 1) en 2) genoemde gegevens te verzamelen. Op grond van deze kennis kan dan worden aangegeven welke de volgende stappen in dit onderzoek moeten zijn.

Fig. 1: vereenvoudigd processchema van de DMT-kristallisatiesectie.



## 2. BESCHRIJVING VAN HET ONDERZOEK.

### 2.1 De proces-omstandigheden.

Evenals in het EVBE-ontwerp wordt in de DMT-fabriek van de N.V. Petrochemie het uitkristalliseren van DMT uitgevoerd in twee geroerde tanks in cascade. Het verloop van het proces ter plaatse is in fig. 1 schematisch weergegeven.

Bij het verlaten van de reactie-sectie is het DMT geheel in oplossing. Dit blijkt uit de grafiek voor de oplosbaarheid van DMT in methanol (zie fig. 4) en het gegeven dat in het reactor-product, met een temperatuur van minimaal  $105^{\circ}\text{C}$ , de gewichtshoeveelheid DMT  $\pm 43\%$  van de gewichtshoeveelheid methanol is.

In de kristallisatie-sectie wordt door afkoeling een oververzadiging van DMT in methanol gecreëerd, waardoor kristallisatie optreedt.

In de eerste kristallisator wordt de produkt-stroom gekoeld tot  $\pm 70^{\circ}\text{C}$  door methanol uit de tankinhoud te verdampen. De methanoldamp wordt gecondenseerd in een terugvloeicondensor. De druk in deze tank is ongeveer gelijk aan de verzadigingsdampdruk van methanol bij  $70^{\circ}\text{C}$  ( $p = \pm 1,3$  bara). In de tweede kristallisator wordt de produktstroom op dezelfde wijze gekoeld tot  $\pm 30^{\circ}\text{C}$ . De gecondenseerde methanoldamp vloeit hier echter niet terug in de kristallisator.

De druk is hier ongeveer gelijk aan de verzadigingsdampdruk van methanol bij  $30^{\circ}\text{C}$  ( $p = \pm 0,3$  bara). Deze lage druk wordt in stand gehouden door een systeem van stoom-ejecteurs na de condensor.

Het transport van de eerste naar de tweede kristallisator en van de tweede kristallisator naar het filter vindt plaats d.m.v. een centrifugaalpomp.

De niveau-regeling van een tank bepaalt de stand van de wisselkraan aan de perszijde van de pomp ná die tank. De verpompte stroom gaat of naar de volgende eenheid of wordt in zijn geheel gerecirculeerd naar de tank van herkomst.

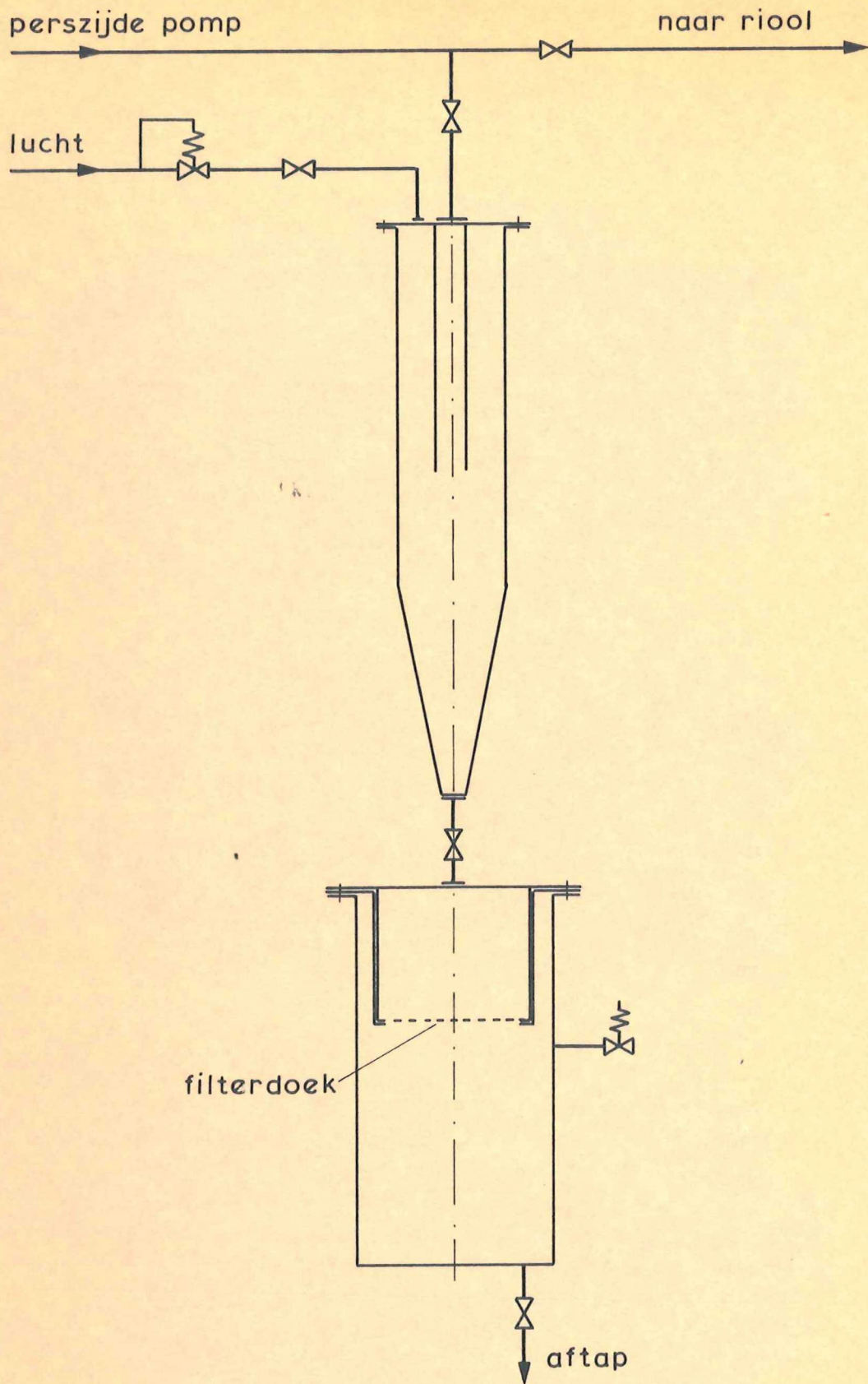


fig. 2: schets van het apparaat voor het nemen van monsters.



Aan de perszijde van beide pompen bevindt zich een monsterpunt.

## 2.2 Het apparaat voor het nemen van monsters.

Het beoogde doel is het scheiden van de kristallen en het oplosmiddel van een representatief monster bij de ter plaatse in de kristallisator heersende omstandigheden.

Als een monster genomen is, mag dit niet afkoelen, omdat dan verdere kristallisatie optreedt.

Voor monsters uit de eerste kristallisator mag de druk vóór het filteren niet lager worden dan 1,3 bara, aangezien het oplosmiddel (methanol; kooktemperatuur bij 1 bara: 64 °C) dan gaat koken. Dit heeft sterke temperatuurdaling en dus ongewenste kristallisatie tot gevolg.

Tenslotte is het noodzakelijk dat de kristallen zo snel mogelijk worden gescheiden van het oplosmiddel. Zou namelijk blijken dat het oplosmiddel nog oververzadigd is met DMT als het monster wordt genomen, dan zet het normale kristallisatieproces zich voort in het apparaat. Deze overwegingen bepalen de opzet van het hierna te beschrijven apparaat voor het nemen van monsters en de daarbij behorende gebruiksaanwijzing.

Het apparaat bestaat uit twee gedeelten (zie fig. 2).

Het boven-gedeelte is de opvangkamer. Door de persdruk van de pomp zal deze ruimte steeds tot een zekere hoogte worden gevuld met het kristallisatieprodukt na het openen van de toevoerkraan. Dit vullen gebeurt terwijl de spuikraan, de persluchtkraan en de verbindingskraan met de filterkamer gesloten zijn. Als de opvangkamer gevuld is, wordt de toevoerkraan gesloten en de verbindingskraan met de filterkamer geopend. Het kristallisator-produkt komt dan in de filterbak. Door nu de persluchtkraan te openen wordt boven het monster een in te stellen druk in stand gehouden. Deze druk is instelbaar d.m.v. een reduceerventiel tussen de persluchtkraan en de werkluchtleiding uit de fabriek.

De ruimte in de filterkamer, na de filterbak, staat in ver-

binding met de buitenlucht via een veerbelaste veiligheidsklep. Afhankelijk van de ingestelde veerdruk wordt hiermee een zekere overdruk in de filterkamer gehandhaafd.

De ingestelde druk van de perslucht dient aanmerkelijk hoger te zijn dan de druk in de filterkamer, teneinde de kristallen in een zo kort mogelijke tijd van het oplosmiddel te scheiden.

Ter beperking van het warmteverlies aan de omgeving is het gehele apparaat omgeven met een isolatiemantel.

Bij het nemen van een monster uit de eerste kristallisator ( $T = 70^{\circ}\text{C}$ ) bestaat de mogelijkheid, dat teveel warmte aan het monster wordt onttrokken om het apparaat op te warmen. Om de versturende invloed hiervan zoveel mogelijk te beperken, dient het apparaat in dit geval vóór vertrek uit het fabriekslaboratorium te worden gevuld met heet water ( $T = \pm 80^{\circ}\text{C}$ ).

Na aansluiting in de fabriek, maar vóór het nemen van een monster, wordt dit water met perslucht uit het apparaat geblazen via de aftapkraan van de filterkamer.

Ter controle van de aansluiting aan de pomp is een spuumogelijkheid aanwezig. Na het aansluiten van het apparaat en het openen van de afsluiter boven de pomp kan, door de spui kraan naar het riool te openen, worden gecontroleerd of zich inmiddels geen verstoppingen hebben gevormd. Tevens worden hierdoor eventuele klonten in de aansluitpijp weggespoeld en wordt deze pijp opgewarmd.

Door de spui kraan te sluiten en tegelijkertijd de toevoerkraan te openen, wordt een monster genomen.

Het filtergedeelte bestaat uit een cilindrische bak, die met een aangelaste ring tussen de flenzen van de filterkamer en zijn deksel wordt geklemd. De bodem van de filterbak bestaat uit een geperforeerde plaat. Hierop ligt een passend stuk filterdoek (maaswijdte  $< 5 \mu\text{m}$ ). Langs de rand rust hierop een neopreen ring, die wordt aangedrukt op het filterdoek en de geperforeerde plaat door een cilindrische buis, welke aan het deksel van de filterkamer is vastgelast. Het genoemde filterdoek is het doek, dat in de fabriek wordt gebruikt op de roterende vacuümfilters voor DMT.

### 2.3. Het bepalen van het kristalgehalte

Na het opvangen van een monster wordt het apparaat in het laboratorium geopend. De vochtige kristalkoek en het filtraat worden daar uit het apparaat verwijderd. Vervolgens worden de kristalkoek en het filtraat gewogen. Door nu een kleine hoeveelheid van beide af te wegen, te drogen en weer te wegen, kan het percentage vocht in de kristalkoek, resp. het percentage opgeloste stof in het filtraat, worden bepaald. Uit het percentage vocht in de kristalkoek volgt voor de gehele kristalkoek de totale hoeveelheid vocht. Uit het percentage opgeloste stof in het filtraat volgt, ook voor de hoeveelheid vocht in de koek, de gewichtshoeveelheid opgeloste stof.

Het totaalgewicht van de gedroogde koek, verminderd met deze laatste hoeveelheid, levert het gewicht aan kristallen.

Het gewicht van het filtraat, vermeerderd met het gewicht van het vocht in de kristalkoek met de daarin opgeloste stof, levert het gewicht aan oplosmiddel.

Met de beschikbare analyse-methoden van het bedrijfs-laboratorium kan van de koek en van het filtraat de chemische samenstelling worden bepaald. De hierboven beschreven omrekening levert zo ook de chemische samenstelling van de kristallen en het oplosmiddel. De resterende koek is beschikbaar voor de analyse van de kristalgrootte-verdeling in het monster.

### 2.4. Het bepalen van de kristalgrootte-verdeling

De kristalgrootte-verdeling is bepaald d.m.v. zeefanalyses met micro-precisie-zeven. Deze analyses zijn uitgevoerd door een afdeling van C.T.I.-T.N.O.

De eerste monsters kristallen zijn direkt na het verwijderen uit het apparaat gedroogd. In deze monsters bleken veel conglomeraten voor te komen. De oorzaak hiervan is waarschijnlijk het feit, dat het vocht in de kristalkoek verzadigd is met DMT en bijproducten van de reactie. Bij

drogen kristalliseren deze stoffen uit en gaan fungeren als bindmiddel in de conglomeraten.

Van de daaropvolgende monsters is de vochtige kristal-koek meteen gesuspenderd in water. DMT lost niet op in water, voor zover bekend, terwijl methanol met water volledig mengbaar is.

Door deze verdunning ontstaan duidelijk minder conglomeraten. Verder bleken de kristallen kwetsbaar te zijn. Nat zeven in een waterbad met ultrasone trillingen bleek niet mogelijk; na enige tijd treedt dan vergruizing op (zowel bij 25 kc als bij 40 kc).

De volgende analyse-techniek is bruikbaar bebleken:

1. Een hoeveelheid kristallen wordt droog gezeefd op een zeef met openingen, welke groter zijn dan het grootste kristal in het monster (vooraf vast te stellen onder een microscoop). Aanwezige conglomeraten kunnen voorzichtig worden fijngemaakt. Een zeef met openingen van 500  $\mu\text{m}$  is voor dit doel geschikt gebleken. De doorval van deze zeef is het uitgangsmateriaal voor de zeefanalyse.
2. Een droog afgewogen hoeveelheid kristallen wordt in de te gebruiken zeef gedaan. Om de nog aanwezige kleine conglomeraten te vernietigen wordt deze zeef gedurende 10 - 20 sec. in een waterbad met ultrasone trillingen gehouden.  
Het verdere zeven gebeurt door de zeef te schudden en voortdurend te spoelen met water. Blijft het water na een zeker tijdsverloop helder dan mag worden aangenomen, dat alle kristallen met afmetingen kleiner dan de zeefopeningen door de zeef zijn gegaan.  
Het restant wordt gedroogd en weer gewogen.

Bij dit onderzoek zijn zeven gebruikt met achtereenvolgens de volgende zeefopeningen: 300  $\mu\text{m}$ ; 200  $\mu\text{m}$ ; 130  $\mu\text{m}$ ; 105  $\mu\text{m}$ ; 80  $\mu\text{m}$ ; 50  $\mu\text{m}$ ; 30  $\mu\text{m}$ .

Het verschil in percentage zeefrest tussen twee opeenvolgende zeven is gelijk aan het gewichtspercentage kristallen met afmetingen tussen deze beide zeefopeningen.

### 3. DE RESULTATEN VAN HET ONDERZOEK

#### 3.1. Het kristalgehalte

Teneinde een indruk te krijgen van de reproduceerbaarheid van de uitkomsten van een monster is drie maal achtereenvolgend een monster genomen uit de 2<sup>e</sup> kristallisator (monsters nr. 2, 3 en 4).

Daarna is een monster uit de 1<sup>e</sup> kristallisator genomen (monster nr. 1).

In tabel 1 zijn de procesomstandigheden ten tijde van de monstername vermeld.

tabel 1; proces omstandigheden

Monsternummer	1	2	3	4
Datum	11-9-1969	10-9-1969	11-9-1969	11-9-1969
Tijdstip (uur)	21.15	21.00	12.30	17.15
Methanolstroom (%)	79	80	81	80
Produktstroom (m <sup>3</sup> /hr)	39,7	40,1	40,4	40,1
Inhoud 1 <sup>e</sup> krist. (m <sup>3</sup> )	11,4	10,8	11,0	10,9
Inhoud 2 <sup>e</sup> krist. (m <sup>3</sup> )	15,8	14,3	19,6	14,8
$\tau$ 1 <sup>e</sup> krist. (min)	17,2	16,2	16,3	16,3
$\tau$ 2 <sup>e</sup> krist. (min)	23,9	21,4	29,1	22,1
T reactorprodukt (°C)	144,5	145	145	145
T 1 <sup>e</sup> krist. (°C)	71	71	71	71
p 1 <sup>e</sup> krist. (10 <sup>5</sup> .N/m <sup>2</sup> )	1,3	1,3	1,3	1,3
T 2 <sup>e</sup> krist. (°C)	31	31,5	32	31
p 2 <sup>e</sup> krist. (10 <sup>5</sup> .N/m <sup>2</sup> )	0,235	0,230	0,245	0,235

De grootte van de methanolstroom aan de ingang van het proces is opgegeven in procenten. Dit is de waarde die de stroommeter in de fabriek aangeeft. 100% komt overeen met 35 ton/uur water.

Door het afgelezen massastroom te vermenigvuldigen met  $\sqrt{\rho \text{ methanol} / \rho \text{ water}} = 0,89$  vindt men de massastroom methanol.

tabel 2; overzicht van de samenstelling van de monsters

Algemene gegevens van de monsters.

Monsternummer		1	1a	1c	2	3	4
Totaal gewicht monster	10 <sup>-3</sup> kg	1211	1258,5	1160	726	751	431
Gewicht natte kristalkoek	10 <sup>-3</sup> kg	345	345	345	270	275	160
Gewicht filtraat	10 <sup>-3</sup> kg	866	913,5	815	456	476	271
Gewicht kristallen	10 <sup>-3</sup> kg	254,1	254,1	254,1	206,9	212,8	122,5
Gewicht oplosmiddel	10 <sup>-3</sup> kg	956,9	1004,4	905,9	519,1	538,2	308,5
% kristallen	gew. %	21	20,2	21,9	28,5	28,3	28,4

Chemische samenstelling van de monsters.

1. Het gehele monster.

Monsternummer		1	1a	1b	1c	2	3	4
DMT	gew. %	28	26,9	30,5	29,3	29,4	29,3	29,8
Methanol	gew. %	62,3	63,7	59,0	60,7	61,1	61,2	60,4
Water	gew. %	5,4	5,2	5,9	5,5	5,4	5,3	5,3
MMT	gew. %	3,7	3,6	4,0	3,9	3,2	3,3	3,6
Me <sub>4</sub> CBA	gew. %	0,6	0,6	0,6	0,6	0,9	0,9	0,9

2. Kristallen.

Monsternummer		1	2	3	4
DMT	gew. %	99,64	98,7	98,8	98,5
MMT	gew. %	0,35	1,1	1,1	1,7
Me <sub>4</sub> CBA	gew. %	0,01	0,2	0,1	0,1

3. Oplosmiddel.

Monsternummer		1	1a	2	3	4
DMT	gew. %	8,8	8,4	1,1	1,2	1,9
Methanol	gew. %	79,0	79,9	86,3	85,9	85,0
Water	gew. %	6,9	6,6	7,5	7,5	7,4
MMT	gew. %	4,6	4,4	4,0	4,2	4,5
Me <sub>4</sub> CBA	gew. %	0,7	0,7	1,1	1,2	1,2

Vergelijking met de oplosbaarheid.

Monsternummer		1	1a	2	3	4
$\frac{\text{gew. DMT}}{\text{gew. Methanol}} \times 100\%$ in het filtraat						
		11,2	10,5	1,32	1,39	2,28
C* in gew. % DMT t.o.v. MeOH bij						
bedrijfstemperatuur (volgens Fig.4)		11,5	11,5	1,3	1,3	1,2

Uit een aantal metingen blijkt de massastroom reactorprodukt  $\pm 1,45$  maal zo groot te zijn dan de ingaande massastroom methanol.

Vermenigvuldigen met deze factor levert dus de massastroom reactorprodukt. Door nu te delen door de gemiddelde dichtheid van het reactorprodukt ( $\pm 900 \text{ kg/m}^3$ ) wordt een schatting gevonden van de volumestroom reactorprodukt.

Met deze waarde van de volumestroom produkt en het volume van de tankinhoud is een schatting te maken van de gemiddelde verblijftijd in een tank ( $\bar{\tau}$ ).

De 4 monsters zijn behandeld en geanalyseerd zoals is aangegeven in hoofdstuk 2.3. De resultaten zijn vermeld in tabel 2.

In de resultaten van het monster uit de 1<sup>e</sup> kristallisator zijn een aantal veranderingen aangebracht. Uit het proces-schema (zie hoofdstuk 2.1) blijkt dat de methanoldamp uit de 2<sup>e</sup> kristallisator na condenseren niet wordt teruggevoerd naar de tank. Om nu een vergelijking van de samenstelling van de inhoud van de 1<sup>e</sup> en de 2<sup>e</sup> kristallisator mogelijk te maken, moet de hoeveelheid methanol van het monster uit de eerste kristallisator verminderd worden met een zeker bedrag.

Uit de warmtebalans voor de hoeveelheid produkt van het 1<sup>e</sup> monster volgt dat dit bedrag gelijk is aan 98,5 gram. De hiermee corresponderende veranderde samenstelling is weergegeven in kolom 1b.

Volgens de massabalans moet de samenstelling van 1b nu overeenstemmen met desamenstelling van de drie overige monsters.

Nu blijkt dat er tussen kolom 1b en de kolommen 2, 3 en 4 een verschil is waar te nemen.

De monsters 2, 3 en 4 bevatten relatief méér methanol. Dit verschil is, wellicht slechts voor een deel, te verklaren met de ervaringen die met het verkrijgen en verwerken van monster nr. 1 zijn opgedaan.

1. Als het monster is opgevangen en wordt afgefiltreerd, is het criterium om vast te stellen of het filtratieproces is beëindigd een plotselinge doorbraak van de perslucht. Dit wordt geconstateerd aan de uitgang van de veiligheidsklep. Hierbij is vastgesteld, dat er met de perslucht methanol wordt meegeblazen. De invloed van dit effect is bij een monster uit de 1<sup>e</sup> kristallisator veel duidelijker waarneembaar, dan bij een monster uit de 2<sup>e</sup> kristallisator, aangezien de dampdruk van methanol hier een faktor 5 hoger is.
  
2. De isolatie van het apparaat, waarmee de monsters zijn genomen, is zo goed, dat bij openen van de filterkamer in het laboratorium, waarbij de overdruk wegvalt, het filtraat gaat koken. Het is niet te vermijden dat een zekere hoeveelheid methanol nu verdampt vóórdat het monster kan worden gewogen.  
Het verschil in samenstelling tussen monster nr.1 en de overige 3 monsters is genivelleerd als wordt aangenomen dat vóór het wegen 47,5 gram methanol uit dit monster verdampt (kolom 1c). Aannemend dat deze hoeveelheid inderdaad verdampt is, moet kolom 1 vervangen worden door kolom 1a. Ter vergelijking is kolom 1a ook verder in tabel 2 opgenomen.

### 3.2. De kristalgrootte-verdeling

Van 5 monsters is de kristalgrootte-verdeling bepaald. Hiervan zijn 3 monsters direkt gedroogd (zie hoofdstuk 2.3). Dit zijn de monsters A (uit de 1<sup>e</sup> kristallisator), B (uit de 2<sup>e</sup> kristallisator) en C (van het filter na de 2<sup>e</sup> kristallisator). De 2 overige monsters zijn zo snel mogelijk gesuspendeerd in water. Dit zijn de monsters D (van het filter na de 2<sup>e</sup> kristallisator) en E (van het filter na de 4<sup>e</sup> kristallisator).

De procesomstandigheden waarbij deze monsters zijn genomen, staan vermeld in tabel 3.



tabel 3; procesomstandigheden

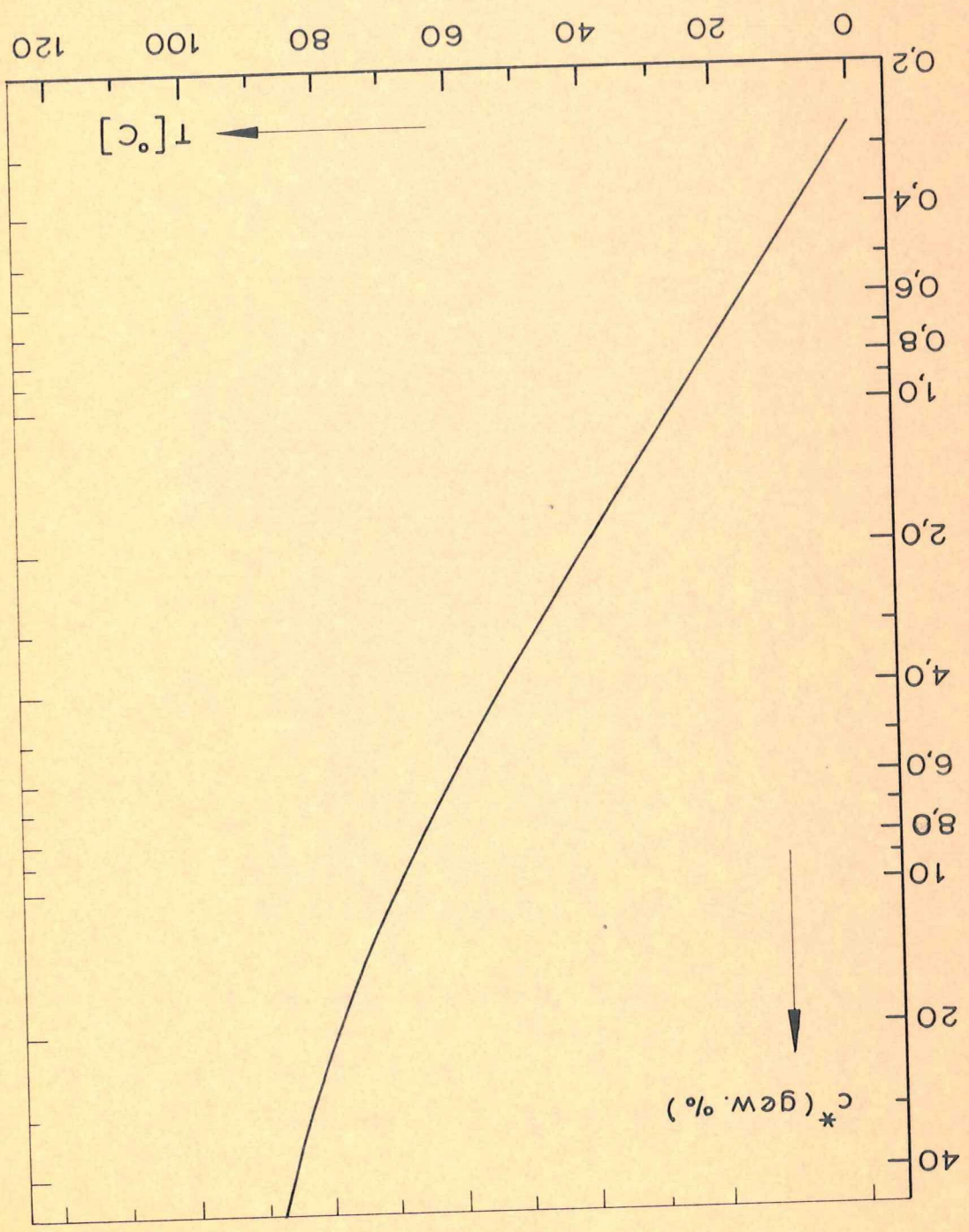
Monsternummer	A	B	C
Datum	25-6-1969	25-6-1969	25-6-1969
Tijdstip	15.30	22.00	22.00
Methanolstroom (%)	59	59	59
Produktstroom (m <sup>3</sup> /hr)	29,5	29,5	29,5
Inhoud 1 <sup>e</sup> krist. (m <sup>3</sup> )	13,5	13,5	13,5
Inhoud 2 <sup>e</sup> krist. (m <sup>3</sup> )	15,1	15,9	15,9
1 <sup>e</sup> krist. (min.)	27,5	27,5	27,5
2 <sup>e</sup> krist. (min.)	30,7	32,3	32,3
T reactorprodukt (°C)	110	110,5	110,5
T 1 <sup>e</sup> krist. (°C)	69	69,5	69,5
p 1 <sup>e</sup> krist. (10 <sup>5</sup> .N/m <sup>2</sup> )	1,22	1,22	1,22
T 2 <sup>e</sup> krist. (°C)	30	30	30
p 2 <sup>e</sup> krist. (10 <sup>5</sup> .N/m <sup>2</sup> )	0,225	0,225	0,225

De resultaten van de zeefanalyses zijn verzameld in tabel 4.

tabel 4; resultaten van de zeefanalyses

zeefopening (μm)	% zeefrest				
	A	B	C	D	E
300				0,1	2,3
200	0,6	0,3	0,4	4,3	25,9
130	17,9	13,0	15,6	30,7	52,7
105	39,7	36,1	38,0	49,5	66,7
80	69,9	65,8	62,5	68,9	80,8
50	80,3	76,0	77,2	76,9	89,0
30	87,0	83,7	83,5		

Fig. 4: de oplosbaarheid van DMT in methanol, uitgedrukt in gew.% t.o.v. methanol, als functie van de temperatuur.



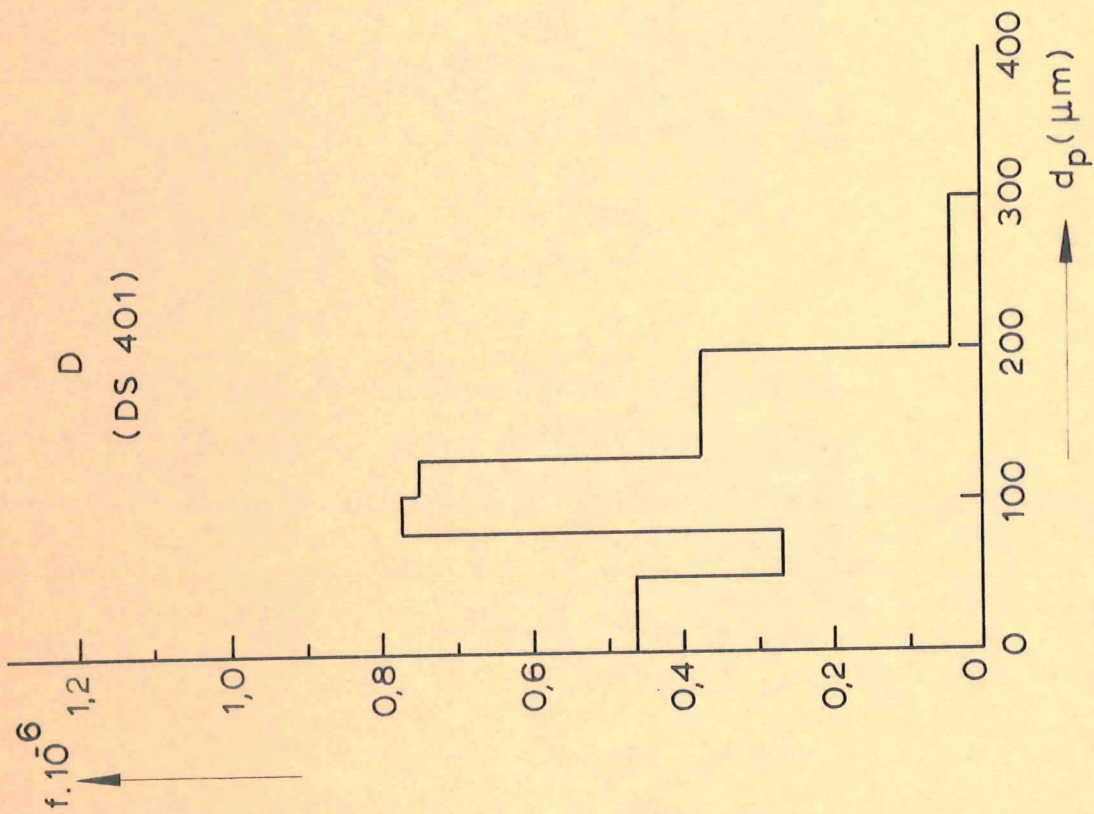
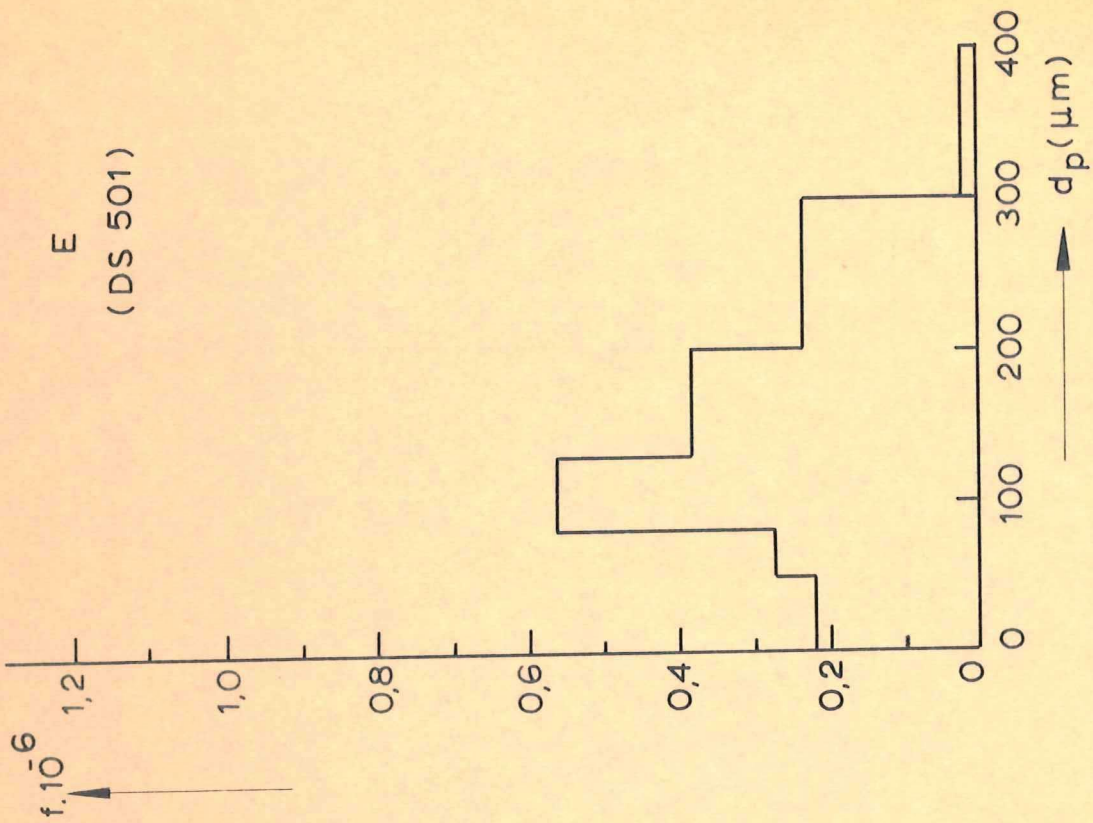
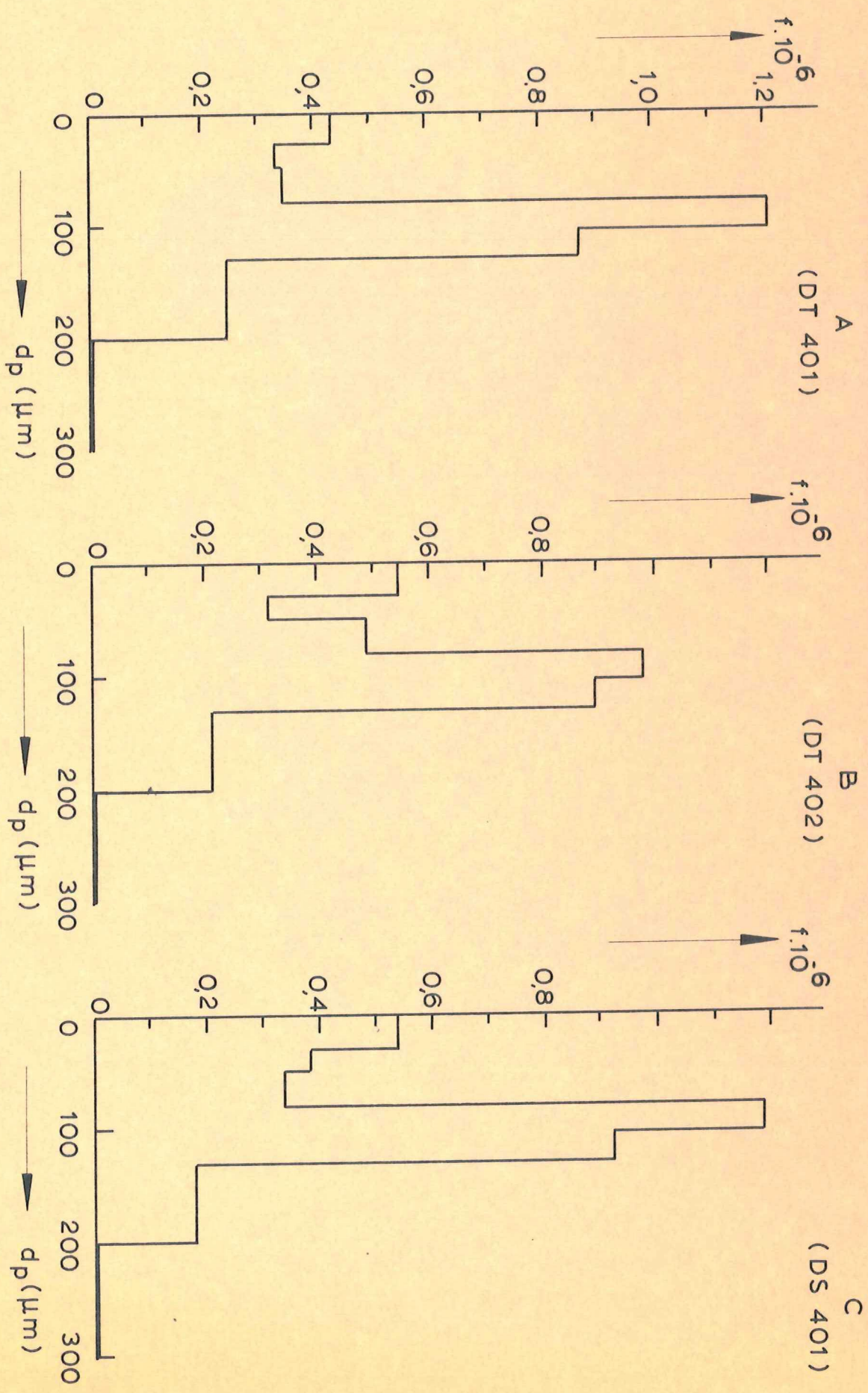


fig. 3b: de grootheid " $f$ ". $10^{-6}$  als functie van de deeltjesafmetingen.

Fig. 3a: de grootheid  $n'' \cdot 10^{-6}$  als functie van de deeltjesafmetingen.



Het verschil in procenten zeefrest tussen 2 opeenvolgende zeven is gelijk aan het gewichtspercentage kristallen met afmetingen tussen deze beide zeefopeningen.

Door dit gewichtspercentage te delen door de bijbehorende interval-breedte ontstaat een grootheid "f".

Met deze grootheid "f" en de intervallen tussen de zeefopeningen is een histogram te tekenen.

Dit histogram geeft informatie over de verdeling van het gewicht over de deeltjes-afmetingen van een monster. Het oppervlak van een kolom gedeeld door het totale oppervlak van de kolommen is gelijk aan het gewichtspercentage dat bij dat gekozen interval behoort.

In tabel 5 is de grootheid "f" voor deze 5 monsters weergegeven voor de in tabel 4 voorkomende intervallen. De omhullenden van de hierbij behorende histogrammen zijn getekend in fig.3.

tabel 5; het gewichtspercentage per interval gedeeld door het interval  $\times 10^{-6}$  ( $= f \cdot 10^{-6}$ ).

Interval / monsternummer	A	B	C	D	E
300 - 400 $\mu\text{m}$	—	—	—	0,001	0,023
200 - 300 $\mu\text{m}$	0,006	0,004	0,003	0,042	0,236
130 - 200 $\mu\text{m}$	0,247	0,217	0,182	0,377	0,382
105 - 130 $\mu\text{m}$	0,873	0,897	0,925	0,752	0,560
80 - 105 $\mu\text{m}$	1,210	0,981	1,190	0,777	0,565
50 - 80 $\mu\text{m}$	0,347	0,490	0,340	0,267	0,273
30 - 80 $\mu\text{m}$	0,335	0,315	0,385		
0 - 30 $\mu\text{m}$	0,434	0,550	0,544	0,464	0,220

### 3.3. Bespreking van de resultaten

Een vergelijking van het kristalgehalte in de monsters 1c, 2, 3 en 4 met de totale hoeveelheid DMT, zoals die uit de analyses blijkt, laat zien dat in de eerste kristallisator kennelijk  $\pm$  74% van het DMT in de vaste fase overgaat. In de tweede kristallisator kristalliseert nog  $\pm$  22% uit en in het oplosmiddel blijft  $\pm$  4% van het DMT achter.

Het gehalte DMT in het oplosmiddel blijkt in beide kristallisatoren redelijk in overeenstemming te zijn met de gegevens over de oplosbaarheid van DMT in methanol.

Over de kristalgruote-verdelingen, welke zijn bepaald, is op te merken dat:

1. de bijdrage tot het totale gewicht van kristallen, kleiner dan  $50 \mu\text{m}$ , aanzienlijk is.
2. de kristalgruote-verdeling van het monster uit de 2<sup>e</sup> tank nagenoeg identiek is aan die van het monster uit de 1<sup>e</sup> tank.

Er is geen sprake van kristalgroei.

De aanwezigheid van veel kleine kristallen geeft aan, dat relatief veel kiemen worden gevormd.

Er zijn een aantal factoren in de proces-omstandigheden aan te wijzen, waardoor ongewenst veel kiemen kunnen ontstaan.

1. Het snel afkoelen van de produktstroom over een vrij groot temperatuur-traject in de kristallisatoren d.m.v. het verdampen van methanol gaat gepaard met de vorming van enorme dampbellen.

Dit is te zien door een kijkglas boven in de tanks. Aan een belwand wordt, doordat hier methanol verdampt, een grote oververzadiging van DMT gecreëerd. Hier treedt zeker spontane kiemvorming op.

2. De gecondenseerde en gekoelde methanol uit de 1<sup>e</sup> kristallisator stroomt rechtstreeks terug in de tank. De temperatuur van deze "koude plons" is  $\pm 50$  °C. Waar deze relatief koude methanol in de tankinhoud terecht komt, zal lokaal een behoorlijke temperatuur-gradiënt voorkomen.

3. De snelheid waarmee in de tank wordt geroerd is veel hoger, dan noodzakelijk is. Voor het minimaal benodigde toerental om deeltjes te suspenderen vindt Zwietering (zie (2) - blz.99) de relatie:

$$\frac{n^* d}{\left(\frac{\Delta p}{\rho} d\right)^{\frac{1}{2}}} = C \left(\frac{d_p}{d}\right)^{1/6} \cdot f^{0,13} \quad (1)$$

Hierin is:  $n^*$  = het minimale toerental

$d$  = de roerderdiameter = 1,142 m

$g$  = de versnelling van de zwaartekracht =  
= 10 m/sec<sup>2</sup>

$\Delta p$  = het dichtheidsverschil tussen deeltjes  
en vloeistof = 400 kg/m<sup>3</sup>

$\rho$  = de dichtheid van de vloeistof = 800 kg/m<sup>3</sup>

$C$  = een constante van de orde 1

$d_p$  = de afmeting van de deeltjes = 1,142 · 10<sup>-4</sup> m

$f$  = de massafractie deeltjes = 0,21

Hieruit volgt  $n^* = 0,364 \text{ sec}^{-1} = 22 \text{ min}^{-1}$ .

In de fabriek is het toerental van de roerder 100 min<sup>-1</sup>.

4. De transportpomp na de 1<sup>e</sup> kristallisator caviteert. Dit komt door een te hoge stromingsweerstand in de zuigleiding.

De structuur van de gevormde kristallen zoals die onder de microscoop wordt waargenomen, is niet regelmatig. Het materiaal lijkt poly-kristallijn te zijn.

De vorm van de kristallen komt overeen met een rond schijfje met onregelmatige randen en een ruw oppervlak.

Enig inzicht in de werking van de kristallisatoren is te verkrijgen door er van uit te gaan dat het proces te beschrijven is met het model van de stofoverdracht in een suspensie (zie lit.(2)- hoofdstuk IV.4).

Met de in lit.(2) gegeven relaties is een schatting te maken voor de tijd, die benodigd is om een deeltje met een afmeting van  $100 \cdot 10^{-6}$  m te vormen, als alleen de stofoverdracht naar het oppervlak van het deeltje bepalend is voor de groeisnelheid van dat deeltje (m.a.w. de stofoverdrachtsweerstand die optreedt bij het inpas- sen in de kristalstructuur is klein t.o.v. de stofover- drachtsweerstand bij het stoftransport naar het opper- vlak).

In de volgende relaties komen onderstaande gegevens en stofconstanten voor. De aangegeven getalwaarden zijn ge- geven òf geschat.

$\lambda$	= schaal van de energierijke wervels	m
$n$	= toerental van de roerder	$1,67 \text{ sec}^{-1}$
$d$	= diameter van de roerder	$1,142 \text{ m}$
$\nu$	= kinematische viscositeit van de vloeistof	$10^{-6} \text{ m}^2/\text{sec}$
$v_r$	= relatieve snelheid tussen deeltjes en vloeistof	m/sec
$d_p$	= karakteristieke deeltjesdiameter	m
$K$	= stofoverdrachtscoëfficiënt	m/sec
$D$	= diffusie-coëfficiënt van DMT in methanol	$10^{-9} \text{ m}^2/\text{sec}$
$Sh$	= $\frac{K \cdot d_p}{D}$ = kengetal van Sherwood	
$Re$	= $\frac{v_r \cdot d_p}{\nu}$ = kengetal van Reynolds	
$Sc$	= $\frac{\nu}{D}$ = kengetal van Schmidt	1000
$\Delta C$	= verschil in concentratie tussen de "bulk" en het grensvlak (=oplosbaarheid)	$\text{kg}/\text{m}^3$

Voor  $\lambda$  geldt:

$$\lambda = (n^3 \cdot d^2)^{-1/4} \cdot \nu^{3/4} \quad (2)$$



Met de gegeven getalwaarden volgt hier  $\lambda = 20 \cdot 10^{-6}$  m.  
 Voor de relatieve snelheid tussen deeltjes en vloeistof geldt:

$$v_r = n \cdot d^{2/3} \cdot d_p^{1/3} \quad (d_p > \lambda). \quad (3)$$

$$v_r = n^{3/2} \cdot d \cdot d_p \cdot v^{-1/2} \quad (d_p < \lambda). \quad (4)$$

Voor deze situatie geldt:

$$v_r = 1,83 \cdot d_p^{1/3} \quad (d_p > \lambda). \quad (5)$$

$$v_r = 2,5 \cdot 10^3 \cdot d_p \quad (d_p < \lambda). \quad (6)$$

Voor de stofoverdrachtscoëfficiënt geldt nu:

$$\frac{K \cdot d_p}{D} = 0,68 \cdot \left( \frac{v_r \cdot d_p}{\nu} \right)^{1/2} \cdot Sc^{1/3}, \quad (7)$$

mits  $Sc > 1$  en  $\frac{v_r \cdot d_p}{\nu} = Re > 10$ .

Voor een deeltje met  $d_p = 100 \cdot 10^{-6}$  m volgt  $v_r = 8,5 \cdot 10^{-2}$  m/sec, en  $Re = 8,5$ . Hoewel het  $Re$ -getal eigenlijk buiten het tolerantiegebied ligt, is (7) toch bruikbaar om een schatting te maken van de stofoverdrachtscoëfficiënt.

Invullen van de getalwaarden levert voor een deeltje met  $d_p = 100 \cdot 10^{-6}$  m:  $K = 2 \cdot 10^{-4}$  m/sec.

De momentane massabalans voor één bolvormig deeltje luidt:

$$\rho \cdot \frac{d}{dt} \cdot \frac{\pi}{6} d_p(t)^3 = K \cdot \Delta C \cdot \pi d_p(t)^2. \quad (8)$$

Als verder verondersteld wordt, dat alle deeltjes dezelfde vorm en dezelfde afmetingen hebben, dan geldt (8), gesommeerd over alle deeltjes, voor de gehele kristallisatorinhoud.

Vereenvoudiging van (8) levert:

$$\frac{d}{dt} \cdot (d_p(t)) = 2 \cdot K \cdot \Delta C / \rho \quad (9)$$

Een schatting voor het tijdsverloop  $t$ , dat benodigd is om een deeltje te vormen met  $d_p = 100 \cdot 10^{-6}$  m is nu mogelijk als nog wordt aangenomen dat:

1.  $K = 2 \cdot 10^{-4}$  m/sec., conform de hierboven gegeven berekening. Deze waarde geldt maar voor één waarde van  $d_p$ . Over het hele traject gemiddeld is deze schatting voor  $K$  waarschijnlijk aan de lage kant.
2.  $C = 280$  kg/m<sup>3</sup>.; dit is de situatie in de 1<sup>e</sup> kristallisator, mits wordt verondersteld dat  $\Delta C$  niet afneemt met de tijd. Deze schatting is hierdoor aan de hoge kant.

Deze waarden ingevuld in (9) levert voor deeltjes met  $d_p = 100 \cdot 10^{-6}$  m een groeitijd  $t = 1,07$  sec.

Deze geschatte groeitijd is een factor  $10^3$  kleiner dan de gemiddelde verblijftijd in een kristallisator.

Uit deze schatting van de groeitijd en vergelijking hiervan met de gemiddelde verblijftijd, zijn, met enige reserve, de volgende conclusies te trekken:

1. Het feit dat de hoeveelheid DMT, welke is opgelost in de methanol aan de uitgang van een kristallisator, overeenstemt met het gegeven uit de oplosbaarheidscurve is met het bovenstaande te begrijpen.
2. Het feit dat de kristalgrootte-verdeling in de 1<sup>e</sup> en de 2<sup>e</sup> kristallisator nagenoeg identiek zijn, laat zich nu wellicht verklaren met de volgende veronderstelling:

Stel dat de produktstroom, die een kristallisator binnenkomt, niet terstond gemengd wordt met de in de tank aanwezige "bulk", maar door de "bulk" heenschiet, in-tussen dampbellen methanol vormt, waardoor de genoemde

fonteinen ontstaan, en dan de kokende bovenlaag van de "bulk" gaat vormen om tenslotte van daaruit met de gehele tankinhoud gemengd te worden. In het tijdsverloop tussen het binnenkomen en gemengd worden kan volgens de tijdschatting het grootste gedeelte van het te doorlopen concentratie-verschil reeds vereffend zijn door de zelfstandige vorming van kristallen, zonder dat is bijgedragen aan de groei van de reeds aanwezige deeltjes.

Dit mechanisme is op beide kristallisatoren van toepassing en verklaart de gelijkheid van de kristalgrootte-verdelingen en bovendien de relatief grote hoeveelheid kleine kristallen.

De mogelijke fout in de in dit verslag beschreven resultaten is niet nauwkeurig aan te geven. De meeste gegevens zullen betrouwbaar zijn tot op 10%.

#### 4. CONCLUSIE

1. In de 1<sup>e</sup> kristallisator gaat  $\pm$  74% van de hoeveelheid DMT in de vaste fase over en in de 2<sup>e</sup> kristallisator slechts  $\pm$  22%. Er zal moeten worden nagegaan of een betere verdeling van het kristallisatie-proces over de beide tanks een beter product oplevert. Bij een gegeven samenstelling van de productstroom en gegeven apparatuur houdt dit in, dat de bedrijfstemperatuur van de 1<sup>e</sup> kristallisator  $\pm$  80 °C moet zijn.
2. De hoeveelheid opgeloste DMT in de methanol in het eindproduct van beide kristallisatoren stemt overeen met de oplosbaarheidsgegevens. Op grond van een schatting van de groeitijd van DMT-kristallen, kan niet anders verwacht worden.
3. De structuur van de gevormde kristallen lijkt poly-kristalijn. De kristallen zijn kwetsbaar. De vorm van de kristallen komt overeen met een gerafeld en ruw cirkelvormig plaatje.
4. De kristalgrootte-verdeling is in beide kristallisatoren nagenoeg gelijk. Op grond van een schatting voor de groeitijd van DMT-kristallen en een veronderstelling over het mechanisme in de kristallisatoren is een verklaring hiervan te geven.
5. Als onder 4. aangegeven veronderstellingen juist zijn, mag slechts een klein effect van veranderingen in de procesomstandigheden verwacht worden. Volgens het gegeven model zijn niet het kristalmechanisme en niet de hydraulica in de kristallisatoren van het eerste belang, maar is het gedrag als ontspanningsverdamp(er) in eerste instantie bepalend voor de werking hiervan.

LITERATUUR

1. Afd.Proc.Eng.EVBE NV.                   Ontwerp continu DMT-proces  
Laboratorium voor Fysische  
Technologie  
Delft, 1 maart 1969; (gezamenlijk  
afstudeerverslag 1<sup>e</sup> gedeelte)
  
2. Prof.dr.ir. W.J. Beek                   Stofoverdracht met en zonder che-  
mische reactie, uitgave VSSD,  
Delft 1969
  
3. Dr. G. Matz                            Kristallisation  
Springer Verlag, Berlin Heidelberg  
New York, 1969
  
4. R.F. Strickland-Constable           Kinetics and mechanism of  
crystallization  
Academic Press, London New York,  
1968
  
5. A.W. Bamforth                        Industrial Crystallization  
Leonard Hill, London, 1965