

C

Laboratorium voor Chemische Technologie

Verslag behorende
bij het processchema
van

A. BLOKLAND.

onderwerp:

BEREIDING VAN

MONO-CHLOORBENZEE.

adres:

NIEUWE PLANTAGE 27
DELFT.

datum:



INLEIDING.

In het volgende zal een proces worden beschreven voor de bereiding van mono-chloorbenzeen. Het mono-chloorbenzeen werd in de eerste wereldoorlog op grote schaal bereid met het oog op de produktie van picrinezuur, een grondstof voor explosieven. Tegenwoordig wordt het produkt vooral toegepast als oplosmiddel en als grondstof bij de bereiding van diverse chemicaliën, b.v. fenol, aniline, D.D.T., kleurstoffen.

Bij de produktie van chloorbenzeen ontstaan als bijprodukten hoger ge-chloreerde verbindingen, vrijwel uitsluitend o. en p.dichloorbenzeen. Deze stoffen zijn door gefractionneerde kristallisatie goed te scheiden (LIT.1).

Het o.dichloorbenzeen wordt vooral toegepast als oplosmiddel, verdelgingsmiddel voor insekten, b.v. mieren, en als medium voor warmteoverdracht. p.Dichloorbenzeen vindt toepassing als motverdelger, middel voor luchtverversing en oplosmiddel.

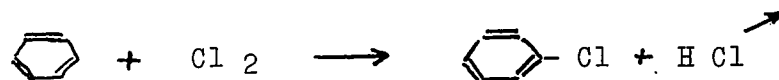
BEREIDINGSMETHODEN.

Chloorbenzeen wordt in de techniek verkregen door direkte chlorering van benzeen, of door chlorering met behulp van zoutzuur en lucht (oxychlorering).

Bij het eerstgenoemde proces wordt chloor door vloeibaar benzeen geleid.

Gemakkelijk worden dan een of meer H-atomen in de benzeenkern door Cl-atomen vervangen.

Reactie:



temp. 50 - 60°

Katalysator: chloriden van Al, Fe, Sb, Mn, Br, J, etc. (LIT.3).

Van meer recente datum is de oxychlorering. Deze werkwijze wordt echter uitsluitend als eerste trap in de bereiding van fenol toegepast.

Het chloorbenzeen wordt n.l. direkt weer gehydrolyseerd tot fenol. Het hierbij vrijkomende HCl wordt weer in het proces gebruikt voor chlorering van nieuwe hoeveelheden benzeen.

Reakties:



temp. 220°

Katalysator: Cu - Fe chloriden.



temp. 350°

Katalysator: actief SiO₂ (LIT.4).

Hier is als bereidingsmethode het direkte chloreringsproces gekozen, omdat het proces niet direkt op de synthese van fenol is gericht. De investeringskosten voor het oxychlorering-proces zijn zeer hoog, daar veel zeer corrosiebestendige materialen moeten worden toegepast. De grondstof, zoutzuur, is echter goedkoper dan het chloor, dat bij de direkte chlorering wordt gebruikt. Een analyse van de produktiekosten is echter zeer moeilijk. Dat chloorbenzeen in de industrie veelal door direkte chlorering wordt bereid is een aanwijzing, dat dit proces economisch meer verantwoord is dan het oxychloreringsproces.

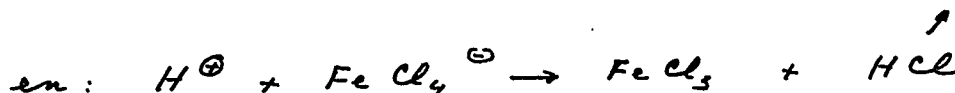
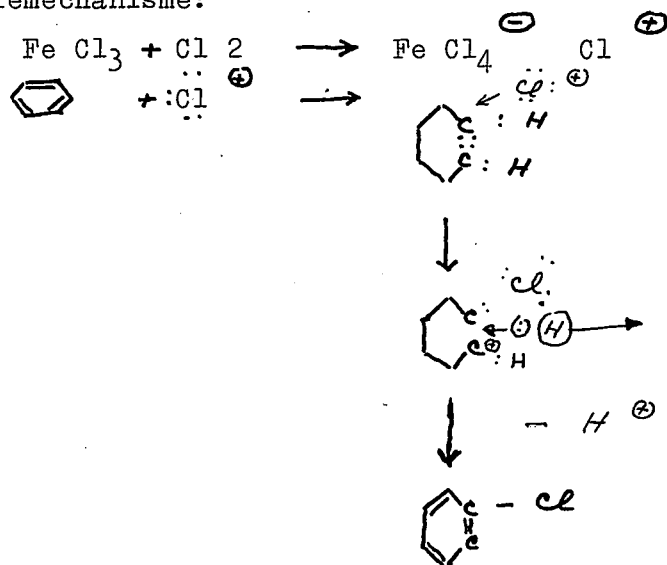
UITWERKING VAN DE DIREKTE CHLORERING.

1. Chemie van het proces. (LIT. 5 en 6).

Het chloreren van benzeen verloopt vlot bij verhoogde temperatuur, ca. 55°, normale druk en onder invloed van Friedel-Crafts katalysatoren.

FeCl₃ blijkt zeer geschikt te zijn. De watervrije katalysator wordt tot enkele tiende gewichtsprocenten in benzeen opgelost.

Reaktiemechanisme:



H wordt dus vervangen door Cl.

De katalysator bevordert het ontstaan van positieve chloordeeltjes.

Goede reactieomstandigheden zijn:

- chlorering in de vloeistoffase.
- temperatuur 55 - 60°. Koelen is noodzakelijk, anders loopt de reactie uit de hand.
- atmosferische druk.
- katalysator FeCl₃, ca. 0.2%, opgelost in benzeen.

cel/mms

*ork wel anders?
een? of meer?*

Uit economische overwegingen is hier een kontinu chloreringsproces gekozen, dat bij de gegeven omstandigheden in twee in serie geschakelde tankreactoren wordt uitgevoerd, zie ook punt 3. Uitgaande van deze aannamen is nu met behulp van de gegevens van Mac-Mullin (LIT.7) de dosering van chloor en benzeen en de produktverdeling in het reaktiemengsel te vinden.

De fraktie benzeen die in de reactoren moet worden omgezet, volgt uit een economische analyse. Van belang is hierbij b.v.: waar ligt het maximum in de chloorbenzeencurve, zie fig.I, de kosten van het zuiveren van het produkt, toepassingsmogelijkheid van bijprodukten, etc.

in 1948? welk land?

Het blijkt nu dat het benzeen zover gechloreerd moet worden, dat de hoeveelheid mono-chloorbenzeen 8 à 9 x zo groot is als de hoeveelheid dichloorbenzenen.

Met behulp van de door Mac-Mullin gegeven grafiek (die in fig.I is geschetst) wordt door proberen gevonden:

$$x = \frac{\text{molen Cl}_2}{\text{molen benzeen}} = 0,55.$$

De samenstelling van het reaktiemengsel na de tweede reaktor is dan:

benzeen	49,2	moll %	=	39,5	gew. %
chloorbenzeen	46,6	"	=	54	"
dichloorbenzenen	4,3	"	=	6,5	"
trichloorbenzenen	---		=	---	

$$\text{nu is: } \frac{\text{chloorbenzeen}}{\text{bijprodukten}} = \frac{54}{6,5} = 8,3 \times$$

*Koe komen we aan de
profiel?
Wat voor berekening past hier
vrijwel?*

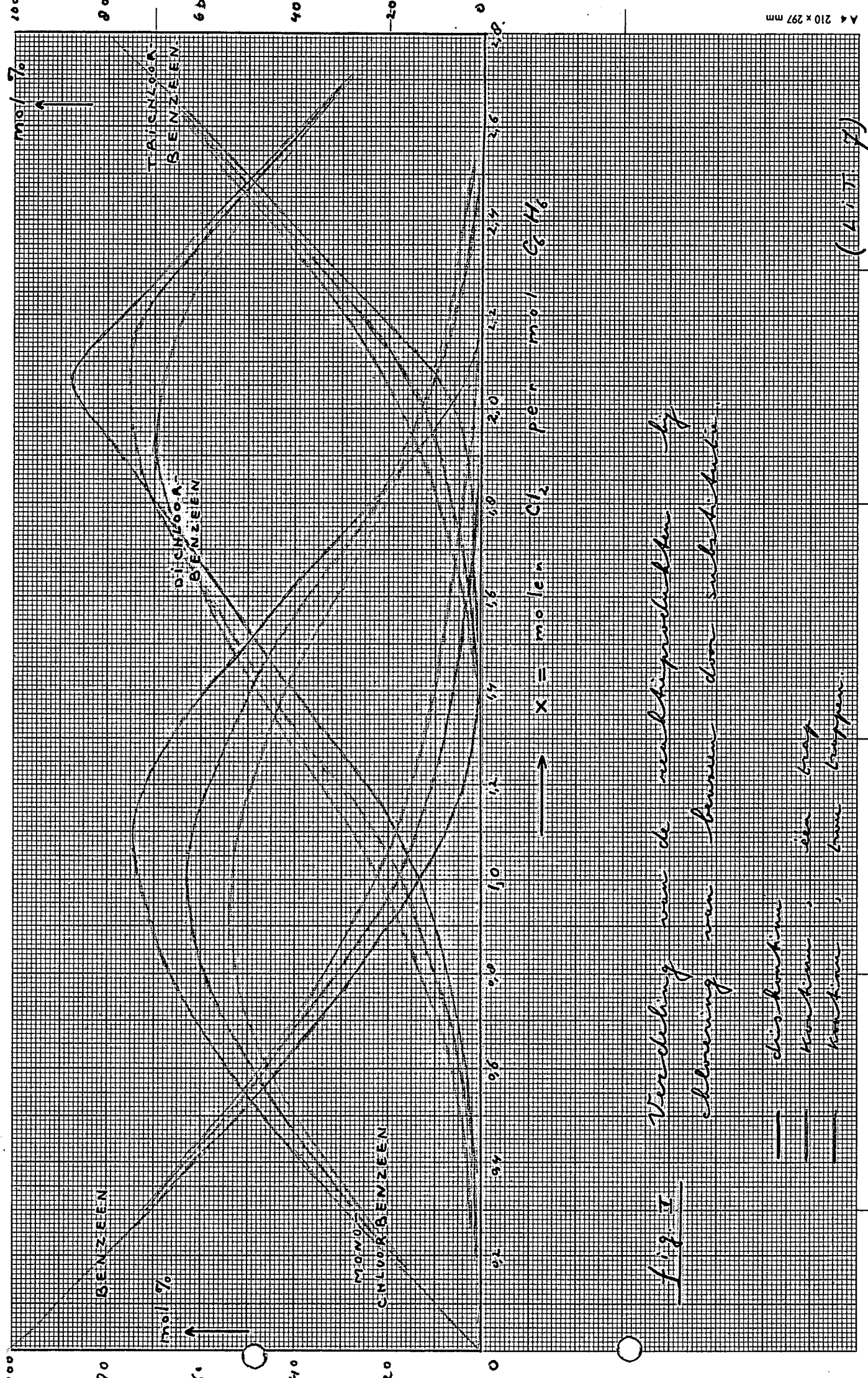


fig. I Verdeling van de reactieproducten bij chlorering van benzene door substitutie.

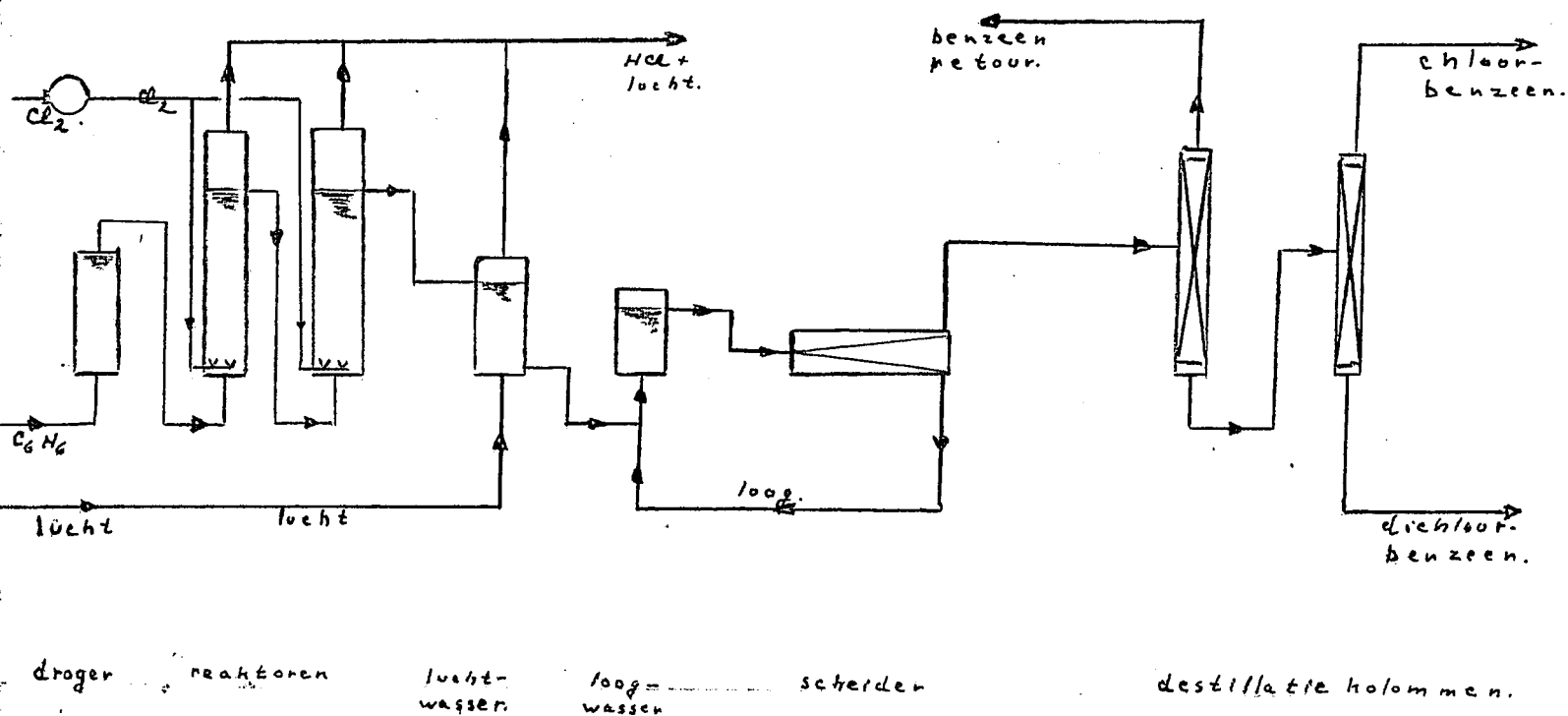
2. De bewerkingen, die nodig zijn om van grondstoffen tot eindprodukt te komen.

In de reaktoren worden kontinu benzeen en chloor ingevoerd en wordt voortdurend zoutzuur ontwikkeld. Het is nu voordelig om in een watervrij milieu te werken, omdat de corrosieve werking van droog zoutzuur gering is. (Protolyse kan dan niet optreden). Het benzeen wordt daarom via droogtorens naar de reaktor gepompt. De reaktor kan nu van goedkoop constructiestaal worden vervaardigd, inplaats van dure zoutzuur-bestendige materialen als hastelloy of monel toe te passen.

Een deel van het gevormde zoutzuur ontwijkt via terugvloeikoelers, die de mee-geleurde benzeendamp condenseren, het andere deel is opgelost in het reaktiemengsel. De vloeistofstroom wordt vervolgens met lucht "gewassen", om zoveel mogelijk zoutzuur te verwijderen. De laatste resten zuur en de opgeloste katalysator worden hierna verwijderd door uitwassen met loog.

Na scheiding van het loogbenzeen, chloorbenzeenmengsel wordt de loog gecirkuleerd, de reaktieprodukten worden gescheiden door destillatie. Benzeen wordt in het proces teruggevoerd, de gechloreerde produkten worden opgeslagen.

Schematisch ziet het proces er dan als volgt uit:



3. Aannamen en gegevens i.v.m. de berekening van het proces.

De grootte van de produktie, die door de heersende vraag wordt bepaald, is hier aangenomen op 20 ton/dag, of ca. 6500 ton/jaar. Daarom is voor het proces de continue werkwijze gekozen. In het algemeen is n.l. het meer gekompliceerde continue proces voordeliger dan de diskontinue werkwijze indien meer dan 3000 ton/jaar wordt geproduceerd. (LIT.8).

Een volgende beslissing moet worden genomen over het aantal reaktoren, dat dient te worden gebruikt. In verband met de spreiding in de verblijftijd, zal in één reaktor minder benzeen kunnen worden omgezet dan met behulp van meerdere reaktoren. Batch chlorering geeft de grootste economisch verantwoorde omzetting. (LIT.7).

dit
heeft
ve
tel
mit
Macmillan?

Het aantal toe te passen reaktoren is weer een economische kwestie. In de industrie worden 1, 2 en meerdere trappen toegepast. Hier is een tweetraps-proces gekozen.

Zie v a n d e r t a b e l I

B	BENZEEN	CHLOORBENZEEN	O.DICHLOORBENZEEN	P.DICHLOORBENZEEN
MOLECUULGEWICHT	78	112,5	147	147
KOOKPUNT	80°C.	132°C.	179°C.	173°C.
SMELTPUNT	5,5°C.	-45,2°C.	-16,7°C.	53,2°C.
DICHTHEID bij 20°C.	880 kg/m ³	1110 kg/m ³	1300 kg/m ³	1250 kg/m ³
VISCOSITEIT()	6.10 ⁻³ poise	7.7 10 ⁻³ poise		
SOORTELIJKE WARMTE K Cal/kg	0,41	0,30+0,00074 t	0,27+0,0003 t	0,27+0,0003 t
VERDAMPINGS- WARMTE	94,2 $\frac{\text{K Cal}}{\text{KG}}$	75,5 $\frac{\text{K Cal}}{\text{KG}}$	64,5 $\frac{\text{K Cal}}{\text{KG}}$	63 $\frac{\text{K Cal}}{\text{KG}}$
	7,35 $\frac{\text{K CAL}}{\text{mol}}$	8,50 $\frac{\text{K Cal}}{\text{mol}}$	9,5 $\frac{\text{K Cal}}{\text{mol}}$	9,3 $\frac{\text{K Cal}}{\text{mol}}$
OPLOSBAARHEID VAN H Cl in: (20°C.)	19,2 gr/KG	10,4 gr/KG	-	-
OPLOSBAARHEID VAN H ₂ O in:	1,2 - 1,8 gr/KG (20 - 100°C.)	zeer weinig	0,1 gr/KG	0,07 gr/KG
PARTIAALSPANNINGEN (mm kwik)	T. 10°C. 47	6,3	komt	-
	30 124	17,4	overeen	-
	50 275	44,4	met	8
	75 650	120	p.dichloor-	25
	100 1400	302	benzeen	70
	120 -	547		160
	140 -	935		200
	160 -	1520		530
	180 -	-		900

De reaktiewarmte bedraagt 40 K Cal. per mol. ingevoerd chloorgas.

C_p lucht = 0,24

C_p H Cl = 0,19.

TABEL I

4. Berekening van de apparatuur.

De hoofdstromen: Eis: uit de reaktor stroomt 20 ton/dag chloorbenzeen,
is 0,232 kg/sec.

Met behulp van de produktverdeling (zie blz. 4) wordt be-
rekend: totale produktstroom $\frac{100}{54} \times 0,232 = 0,428$ kg/sec.

Samenstelling: 0,169 kg/sec. benzeen

0,232 " chloorbenzeen

0,028 " dichloorbenzeen

$Cl_2 = 0?$

Hieruit volgt: benzeeninvoer in de reaktor 0,345 kg/sec.

Cl₂-invoer " " " 0,173 "

H Cl-ontwikkeling " " 0,089 "

Voorraad tanks.

De opslagruimte dient voldoende te zijn om het proces een week van grondstof te kunnen voorzien.

Grondstoffen.

Chloor: wordt vloeibaar opgeslagen in bolvormige, stalen druktanks.

Bij kamertemperatuur is de druk ca. 7 atm.

Opslagvolume 75 m³.

100 kg / h
2400 kg / dag "
→ minder dan 12
ton / dag

Benzeen: wordt opgeslagen in cilindrische stalen tanks.

Opslagvolume 125 m³.

De tanks worden voorzien van een roerwerk om de toegevoegde katalysator snel te kunnen oplossen.

NaOH-opl.: gebruikt wordt 50% loog in water (handelsprodukt).

Opslag in roestvrij stalen tanks, inhoud ca. 10 m³.

Welk?

Produkten.

Chloorbenzeen : opslagvolume 150 m³

O.p.chloorbenzeen : " 20 m³

Zoutzuur : na absorptie in water wordt dit produkt opgeslagen als
20%-oplossing.

Opslagvolume 30 m³. Zoutzuur is te bewaren in een beklede
stalen tank. Bekledingsmateriaal b.v. P.V.C. of zuurvaste
steen.

Drogers voor benzeen.

Om corrosie van de reaktoren te voorkomen, wordt het benzeen eerst gedroogd. Hiertoe zijn twee droogtorens geprojecteerd, welke gevuld zijn met geactiveerd aluminiumoxide (mesh 8 - 10). De torens worden beurtelings gebruikt; regeneratie vindt b.v. om de 24 uur plaats. De regeneratie wordt uitgevoerd door de toren vacuüm te pompen en stoom door de verwarmingsbuizen te voeren. De regeneratietemperatuur dient 180 à 300° C. te bedragen. Uit het evt. opgevangen benzeen-watermengsel kan de benzeen weer worden afgescheiden.

Stel het benzeen bevat 0,15% H₂O (evenwichtsconcentratie 30° C.). Het oxide mag tot 4% vocht opnemen. Benodigde hoeveelheid torenvulling:

$$\frac{0,345 \times 0,15 \times 0,01 \times 3600 \times 24}{0,04} \text{ Kg Al}_2\text{O}_3$$

$$= \text{ca. 1100 Kg.}$$

Deze hoeveelheid kan gestort worden in een stalen tank, afmetingen 2,75 x 1 m. {
De benzeen dient in de tank van beneden naar boven te stromen. (LIT.10).

Reaktoren.

De reaktoren zijn twee identieke langwerpige, cilindrische stalen tanks, verbonden door de benzeenleiding. De Cl₂ voeding wordt gelijk over de beide reaktoren verdeeld.

Bij volledige diskontinue chlorering bij 40° C. bedraagt de reaktietijd 6 uur. Hier is 2 uur aangenomen (de temperatuur is 20° hoger), per reaktor dus 1 uur. (LIT.3).

Reaktorvolume: 3600 x 0,5 = 1800 l. netto
bruto 2300 l.

Afmetingen: 6 x 0,70 m.

Iedere reaktor is voorzien van een koeler en een refluxcondensor.

Berekening van de koeler. (type pijpbundels in koelmantel).

De warmteontwikkeling bedraagt ca. 40 K cal. per mol. omgezet Cl₂, dus per reaktor
0,5 x 40 x 2,44 = 48,5 K cal./sec.
= 204 KW.

Opmerking:

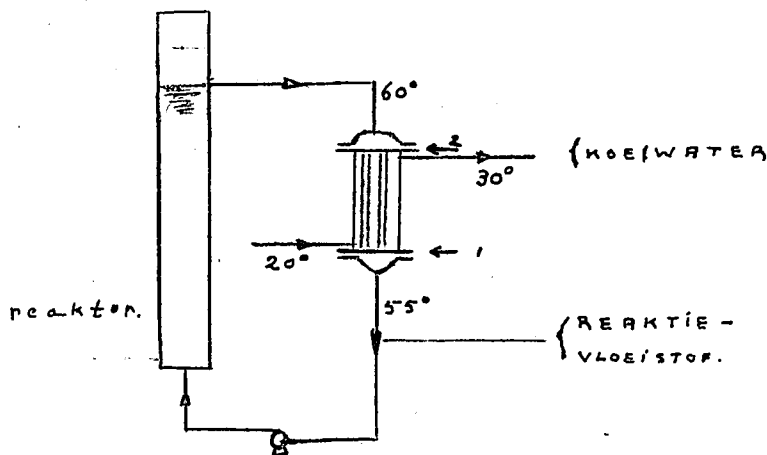
Om toegevoerd benzeen te verwarmen tot 60° is nodig:

$$0,345 \times (60 - 30) \times 0,42 \times 4,19 = 18 \text{ KW.}$$

Cl_2 wordt vloeibaar ingevoerd, benodigde verdampingswarmte: *ant op?*

$$0,086 \times 62 \times 4,19 = 2,2 \text{ KW.}$$

Deze korrekties worden echter niet toegepast i.v.m. de onnauwkeurigheid van de berekening.



$$\left. \begin{array}{l} \Delta T_1 = 35^{\circ} \\ \Delta T_2 = 30^{\circ} \end{array} \right\} \text{waaruit volgt } \Delta T_{\text{logarithmisch gemiddelde}} = 32,3^{\circ}.$$

$$U = 500 \text{ W/m}^2 \text{ }^{\circ}\text{C. (geschat uit LIT.11).}$$

Benodigd warmte-uitwisselend oppervlak:

$$A = \frac{204}{0,500 \times 32,3} = 12,6 \text{ m}^2.$$

$$\text{Bij gebruik van 1" buizen (opp. } 0,0785 \text{ m}^2/\text{m) is nodig: } \frac{12,6}{0,0785} = 163 \text{ m buis.}$$

De hoeveelheid te circuleren vloeistof is:

$$\frac{204 \times 3600 \times 1000}{5 \times 0,36 \times 4190} = 97500 \text{ kg/uur} = 98 \text{ m}^3/\text{uur.}$$

Benodigde hoeveelheid koelwater is:

$$\frac{204 \times 3600}{10 \times 4,19} = 17,5 \text{ m}^3/\text{uur.}$$

Daar de hoeveelheid circulatievloeistof veel groter is dan de hoeveelheid koelwater, kan deze stroom beter om de buizen worden geleid, en het koelwater door de buizen.

De belasting van één buis moet minstens 800 l/uur zijn, daar anders de warmte-overdrachtscoëfficiënt te klein is.

Dus aantal buizen per pass: $n = \frac{17500}{800} = 22$ buizen.

Afmetingen van de koeler: lengte 1.500 mm (aangenomen)

totaal $\frac{163}{1,5} = 109$ buizen

dus 5 passes, elk van 22 buizen

diameter 500 mm

pijpdiameter 1"

materiaal: staal.

$\Delta t_{lm}!$

hydraulische Re ? $\rightarrow$ turbulentie

Controle:

In de buizen:

doortocht $22 \times 0,0005 = 1,1 \times 10^{-2} \text{ m}^2$ hoeveelheid koelwater: $17,5 \text{ m}^3/\text{uur}$, dus :

$$v = \frac{17,5}{3600 \times 1,1 \times 10^{-2}} = 0,44 \text{ m/sec.}$$

$$Re = \frac{\rho v D}{\eta} = \frac{1000 \times 0,44 \times 25 \times 10^{-3}}{10^{-3}} = 1,1 \cdot 10^4$$

dus turbulentie!

Om de buizen:

$$\text{doortocht } 0,118 \text{ m}^2 \quad v = \frac{98}{3600 \times 0,118} = 0,23 \text{ m/sec.}$$

$$\text{hydraulische straal} = \frac{\text{doorstroomd oppervl.}}{\text{nat oppervl.}} = 0,00975 \text{ m.}$$

$$Re = \frac{4 \rho v m_h}{\eta} = \frac{4 \times 1000 \times 0,23 \times 0,00975}{40 \times 10^{-3}} = 230.$$

Deze waarde voor Re is te laag. In de koeler moeten dus keerschotten worden aangebracht. (LIT.12).

De refluxcondensor.

Per reaktor ontwijkt ca. 0,035 kg/sec. HCl, dat is ca. 26 l/sec.

Meegesleurde benzeendamp bij 60° = $\frac{p.\text{benzeen}}{760} \times 26 = \frac{400}{760} \times 26 = 15 \text{ l/min.} = 15 \times 2,86 \times 10^{-3} = 0,04 \text{ kg/sec.}$

De gassen worden met ^(?)pekels van - 10° gekoeld tot 5° C. Het benzeenverlies is dan ca. 5 kg/uur. Wordt de pekels tot 0° opgewarmd, dan is de benodigde pekelsstroom ca. 1,5 m³/uur. X

Type : pijpbundel in koelmantel

Afmetingen: lengte 1500 mm

Aantal buizen: 115 buizen, $\phi = 1''$

diameter : 500 mm

materiaal: roestvrij staal. *het?*

Opmerking:

De berekening verloopt analoog aan de berekening van de reaktorkoeler.

Na de reactie wordt het reaktiemengsel eerst gekoeld tot 30° C. Dit is gedaan omdat nu bij het doorblazen van lucht niet zoveel benzeendamp wordt meegevoerd. De luchtwasser kan dan van een relatief kleine refluxcondensor worden voorzien.

Afmetingen van de tussenkoeler: type: dubbele pijp warmtewisselaar

lengte buis 14 m - $\phi = 50 \text{ mm}$

b.v. 7 buizen van 2 m.

Luchtwasser.

Dit toestel bestaat uit een cilindrische stalen tank, 0.60 m doorsnede, 2 m hoog. De tank is tot 1,5 m met vloeistof gevuld, de verblijftijd bedraagt ca. 15 minuten. Per seconde wordt 50 l lucht doorgeblazen, waardoor b.v. 0,015 kg/sec. zoutzuur wordt meegevoerd.

Bij de gekozen diameter is de gassnelheid in de reaktor ca. 0,3 m/sec.; er wordt dan zeker geen vloeistof meegesleurd.

Phenol?

De refluxcondensor.

De meegevoerde benzeendamp wordt weerrigecondenseerd met behulp van een gaskoeler, waarin het mengsel tot 5°C . wordt gekoeld. Het koelend medium (pekkel) stijgt daarbij in temperatuur van -10°C tot 0° .

Benodigde stroom ca. $1,3 \text{ m}^3/\text{uur}$.

Type : pijpbundel in koelmantel.

Afmetingen: lengte 1500 mm

Aantal buizen = 80 buizen

Diameter: 450 mm

Materiaal: roestvrij staal.

Loogwasser.

Na het afblazen van het zoutzuur wordt het reaktiemengsel van de laatste resten zuur en de opgeloste katalysator bevrijd door wassen met een sterke oplossing van NaOH , ca. 10 - 20%. De produktstroom wordt gemengd met een ongeveer even groot volume loog, en in een geroerde staande tank gevoerd.

De verblijftijd in de tank bedraagt ca. 30 minuten.

Afmetingen: lengte $2,5 \text{ m}$

diameter 1 m

Hoogte vloeistofniveau 2 m

Constructiemateriaal : roestvrij staal (ook van roerder en as), of b.v. met monel bekleed staal.

Scheider.

De organische laag, dichtheid 1000 kg/m^3 en de waterlaag, dichtheid $1200-1300 \text{ kg/m}^3$, worden in een lange liggende tank gescheiden. De lichte organische laag wordt in een buffer opgevangen en hieruit naar de eerste destillatiekolom gepompt.

De zware waterige laag stroomt in een tweede buffertank en wordt van hieruit weer naar de loogwasser gepompt. De loogconcentratie in het laatste vat is te regelen door verse loog en water te suppleren, en door spuien van verontreinigde loogoplossing.

Afmetingen van de tanks:

scheider: volume $2,5 \text{ m}^3$, verblijftijd 50 minuten.

lengte 3 m

diameter 1 m

constructiemateriaal - als loogwasser.

voorraadtank voor loog: lengte 2 m

diameter 0,9 m

constructiemateriaal - als loogwasser.

voorraadtank voor de reactieprodukten:

lengte 2 m

diameter 0,9 m

constructiemateriaal - staal.

Destillatie.

De scheiding van de reactieprodukten vindt plaats in twee destillatiekolommen. In de eerste kolom wordt als topprodukt benzeen afgevoerd, dat naar de opslagtank voor benzeen terugstroomt. Het bodemprodukt bestaat uit chloorbenzeen en ca. 12% dichloorbenzenen. Deze stoffen worden in de tweede kolom gescheiden.

Berekening van Kolom I: (LIT.13)

De voeding van de eerste kolom wordt met behulp van het topprodukt van kolom II voorverwarmd tot 75°C.

Symbolen: F = voeding

L = destillaat

K = ketelprodukt

R = refluxverhouding

H = enthalpie " = gasfase ' = vloeistoffase

X = molfractie van benzeen

r = verdampingswarmte.

Afmetingen warmte wisselaar:
type: dubbele pijp warmte wisselaar.
lengte buis: 22 m , $\phi = 1"$
b.v. // buizen van 2 m.

Aannamen: 1. de kolom werkt adiabatisch

2. de molenstromen zijn constant, dus verdampingswarmte der componenten moet gelijk zijn. } vlg. Sorel.

3. de voeding bestaat uit: 0,169 KG/sec. = 2,17 molen benzeen
0,260 " = 2,31 molen mono-chloorbenzeen.

4. α = relatieve vluchtigheid = P van benzeen / P van chloorbenzeen
= constant in het beschouwde temperatuurgebied.

Steeds geldt de wet van Raoult.

5. $X_D = 0,98$ $X_K = 0,02$.

De voeding wordt gesplitst in damp en vloeistof, beide op kooktemperatuur.
Daartoe wordt de grootheid q ingevoerd.

$$F = q \times F \text{ molen damp} \quad (1 - q) \times F \text{ molen vloeistof}; \quad q = \frac{H'' - H'_F}{H'' - H'}$$

Voor de verdampingswarmte is een gemiddelde waarde aangenomen.

$$r = X \cdot r_A + (1 - X) r_B = 0,48 \cdot 7,35 + 0,52 \cdot 8,50 = 7,94 \text{ K Cal/mol.}$$

Om voeding van 75° te verdampen bij de kooktemperatuur (geschat op 105°) is nodig:

$$X \cdot \text{mol.gew.} \Delta T \cdot \text{sw.A} + (1-X) \cdot \text{mol.gew.} \Delta T \cdot \text{sw.B} + r_F =$$

$$0,48 \cdot 78 \cdot 30 + 0,43 \cdot 0,001 + 0,52 \cdot 112 \cdot 30 + 0,33 \cdot 0,001 + 7,94 = 9,00 \text{ K Cal.}$$

$$\text{Hieruit volgt } q = 9,00/7,94 = 1,23.$$

Voor de evenwichtslijn vinden we: $y = \frac{\alpha X}{1 - X + \alpha X}$, of $y = \frac{9 X}{2 + 7X}$.

Voor de q -lijn vinden we: $y = \frac{q}{q-1} X - \frac{1}{q-1} X_F$, of $y = 5,35 X - 2,09$.

$X_F = 9$ zie diagram

Met behulp van de evenwichtslijn en de q -lijn is uit het diagram volgens Mac Cabe en Thiele de minimum refluxverhouding te bepalen. q -lijn en de beide werklijnen snijden elkaar dan op de evenwichtslijn. Uit figuur 2 wordt nu gevonden:

$$\frac{X}{R_{\min} + 1} = 0,68, \text{ waaruit volgt: } R_{\min} = 0,48$$

Gekozen wordt $R = 2R_{\min}$, dus $R = 0,8$

De eerste werklijn wordt nu: $y_{n+1} = \frac{R}{R+1} X_n + \frac{X_d}{R+1}$, of $y_{n+1} = 0,445 X_n + 0,545$.

Verder vinden we dat voor de destillatie 10 theoretische schotels nodig zijn.

De voedingsschotel is No.5.

De condensor moet afvoeren: $Q_c = (RD + D) (H'' - H') = (0,8 \times 2,17 + 2,17) 7,94 = 32 \text{ K Cal/Sec.}$

In de ketel moet worden toegevoerd:

$$Q_K = (RD + qF - K) (H'' - H') = (1,74 + 1,23 \cdot 4,48 - 2,31) 7,94 = 39 \text{ K Cal/sec.}$$

Berekening van de kolomafmetingen, zie fig. III.

Voor de destillatie worden hier gepakte kolommen gebruikt, gevuld met Raschig-ringen.

In de literatuur (LIT.14) is het verband gegeven tussen $\frac{L}{G}$ en $\frac{G}{\phi}$ bij verschillende diameter van de Raschigringen. Hieruit is G , en dus de diameter ϕ van de kolom, te bepalen.

$$g = 0,56 \cdot 2,2 \cdot 3600 = 4430 \text{ lb/h.}$$

$$L = 0,82 \cdot 2,2 \cdot 3600 = 6130 \text{ lb/h.}$$

$$= \frac{112}{22,4} \cdot \frac{273}{405} \cdot 0,0624 = 0,21 \text{ lb/cft.}$$

$$\phi = \sqrt{\frac{0,21}{0,075}} = 1,67$$

$$\frac{L}{G} \phi = \frac{6130}{4430} \cdot 1,67 = 2,3.$$

Uit de grafiek vinden we nu bij 2" ringen:

$$\frac{G}{\phi} = 1100 \quad G = 1100 \times 1,67 \text{ lb/h.ft}^2 = 1830 \text{ lb/h.ft}^2$$

dus:

$$\text{kolomoppervlak } F = \frac{4430}{1830} = 2,42 \text{ ft}^2.$$

waaruit volgt:

$$\text{kolomdiameter is } 1,76 \text{ ft.,} = 0,55 \text{ m.}$$

$$\text{Kontrolle: kolomoppervlak } 2,42 \text{ ft.}^2$$

$$\text{vloeistofbelasting } \frac{6130}{2,42} = 2500 \text{ lb/h.ft}^2.$$

Bij deze belasting is de werking van de kolom goed.

Boven de voedingsschotel moeten zich 5 theoretische schotels bevinden, zie ook fig.II.

De lengte van een gepakt stuk kolom equivalent met één theoretische schotel bedraagt ca. 0,55 m, bij 2" ringen. *RA?*

De berekening van het kolomgedeelte boven de voedingsschotel verloopt analoog aan de gegeven berekening van de top.

Sym bolen:

L = naar beneden stromende vloeistof, in lb/h .

g = totale opwaartse gasstroom, in lb/h .

G = opwaartse gasstroom, in $\text{lb/h} \cdot \text{ft}^2$.

ϕ = rekgrootheid
 $= \sqrt{\frac{p_g}{0,075}}$ p_g = dichtheid gas, in lb/c. ft.
 n = hebelproduct, lb/h .

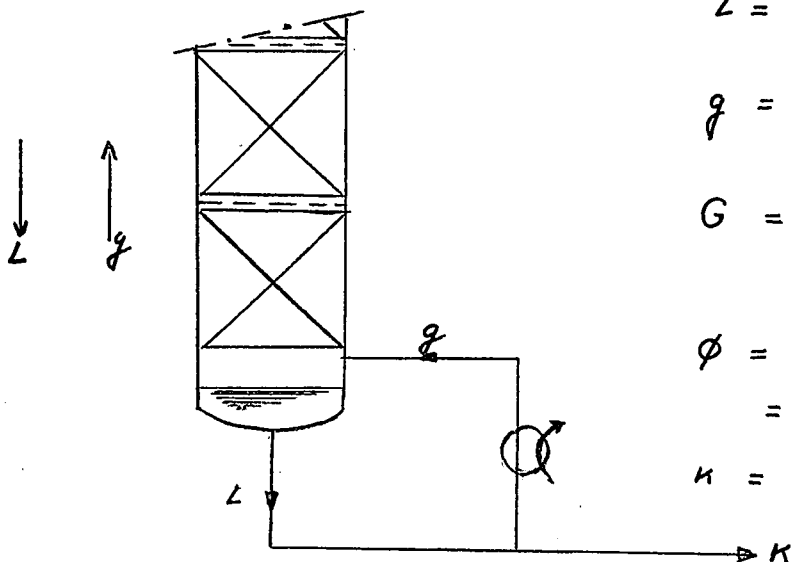


fig. III, symbolen bij de berekening van de afmetingen van de distillatiekolom.

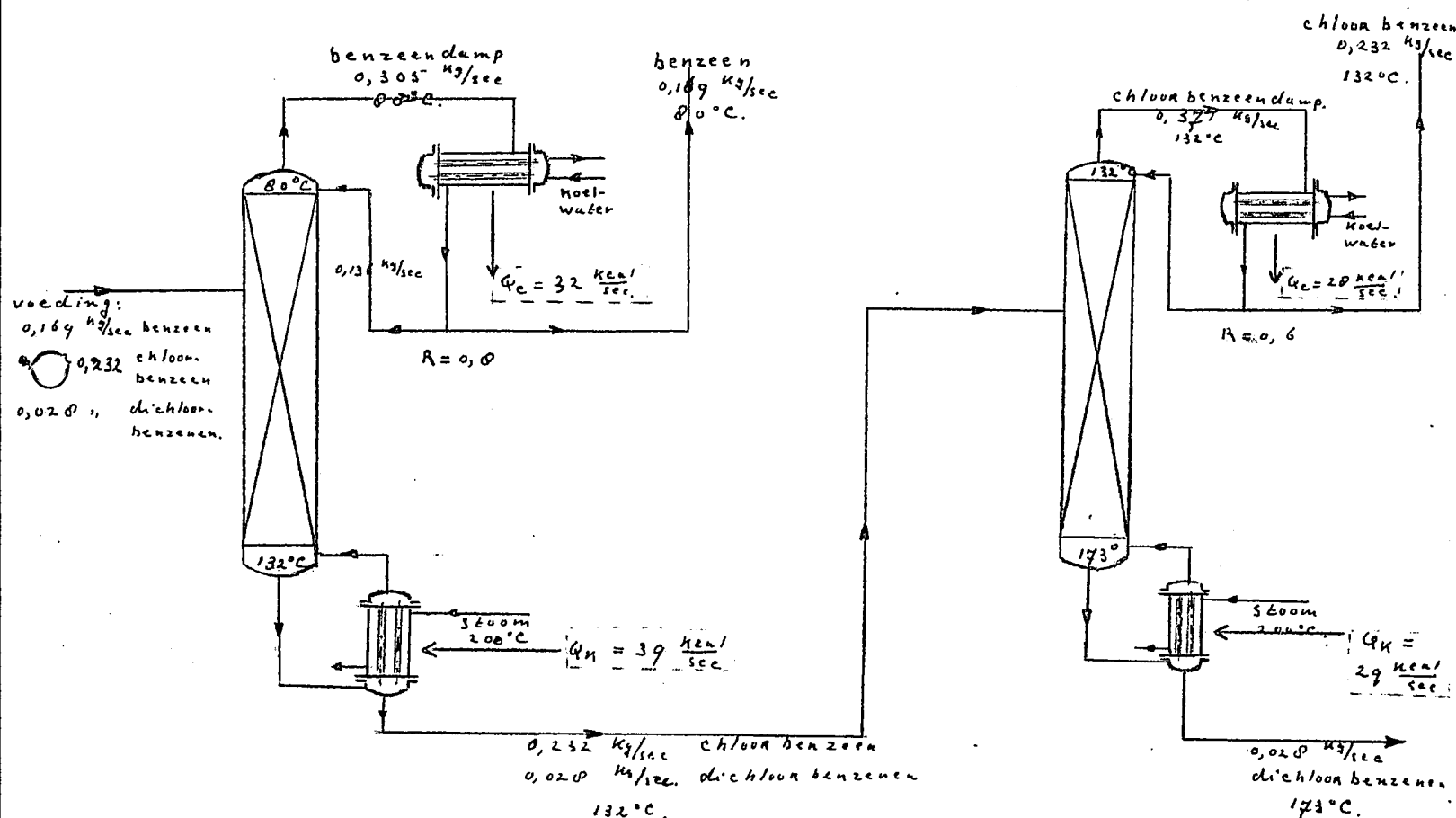
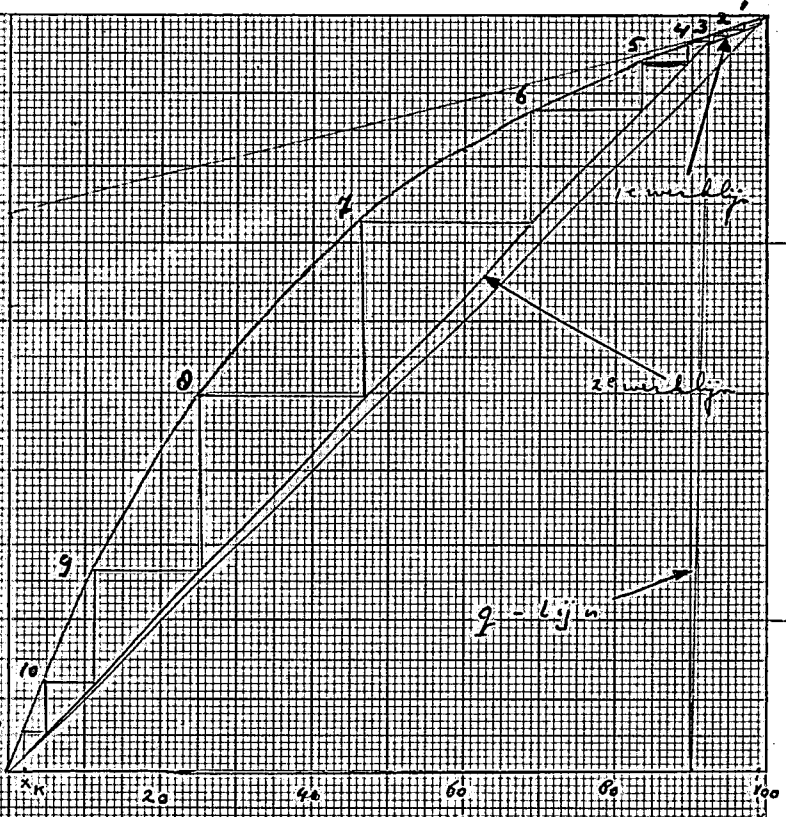
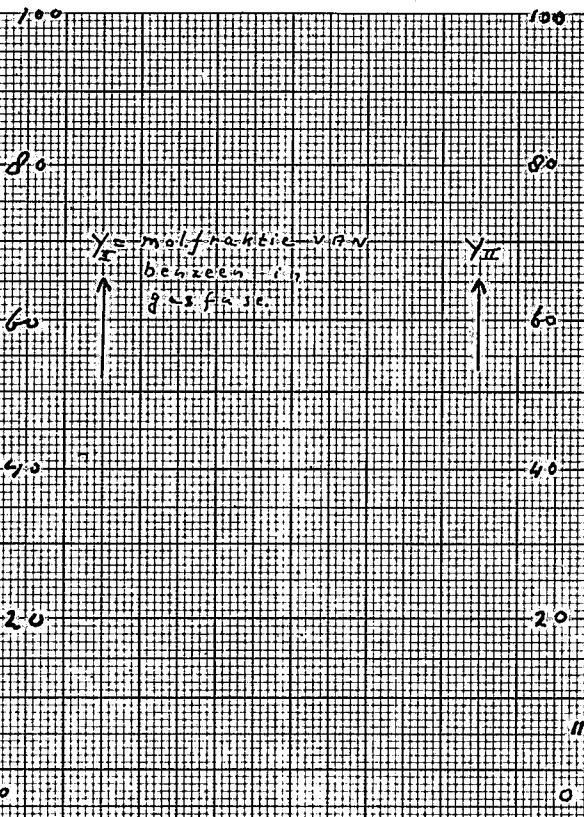
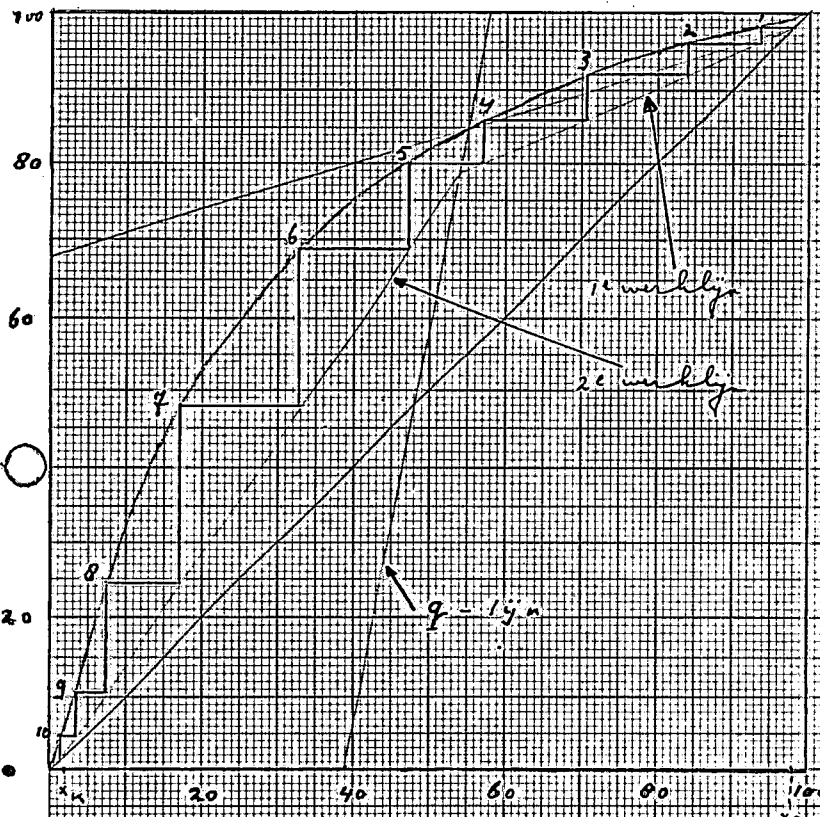


fig. IV, schema van de distillatiekolommen.



$\longrightarrow$ X_I = mol. fractie van benzeen in vloeistoffase

scheiding: benzeen/chloorbenzeen

10 THEORETISCHE SCHOTELS

LIT 7 $\rightarrow$ NO. 10 T.S.

fig. II

Berekening van het aantal theoretische schotels van de beide destillatiekolommen volgens McCabe en Thiele

scheiding: mono-chloorbenzeen/dichloorbenzeen

11 T.S.

Gegevens voor kolom II:

De berekening is analoog aan de berekening van kolom I.

aantal theoretische schotels: 11

refluxverhouding 0,6

No. voedingsschotel : 4

diameter, boven voedingsschotel: 0,50
 " " : idem

lengte kolom, boven voedingsschotel: 1,60 m
 " " : 3,50 m

diameter ringen boven de voedingsschotel: 1"
 " " : 2"

dampuitlaat in de top : $\phi = 0,18$ m

dampinlaat in de bodem : $\phi = 0,18$ m.

Boven de voedingsschotel zijn 4 zeefplaten aangebracht, beneden de voedings-
schotel ook 4.

Condensor: moet ca. 28 K Cal/sec. afvoeren

koelwater stijgt in temperatuur van $20^{\circ} - 50^{\circ}$ C.

hoeveelheid koelwater: $3,4 \text{ m}^3/\text{uur}$

lengte : 1,00 m

diameter : 0,25 m

aantal buizen: 24, 6 passes.

Verdamper: toegevoerd moet worden 29 K Cal/sec.

voeding stoom van 200° , 15 atm.

verbruik ca. 3 kg/sec.

lengte : 0,75 m

diameter: : 0,45 m

aantal buizen: 91.

Top- en bodemprodukten van beide kolommen worden in buffertanks opgevangen en
hieruit verpompt. Deze tanks hebben een volume van 300 l.

Afmetingen: lengte : 1,50 m

diameter : 0,50 m

constructiemateriaal: staal.

Hier voor een overzicht fig. IV

Pompen.

Enkele gegevens van de benodigde pompinstallaties zijn in de volgende tabel verzameld.

<u>Verpompt wordt:</u>	<u>Capaciteit m³/h(globaal):</u>	<u>Type:</u>	<u>Diameter van het huis:</u>
benzeen, voeding	1,5	Centrifugaalpomp	160 mm
reaktievloeistof door koeler	100	"	400 mm
lucht naar lucht-wasser	180	Aerzener, G.M.10-1 persdruk 1,3 kg/cm ² 1400 omw./minuut	afmetingen: 400x380 mm
produkt na luchtwasser	1,5	Centrifugaalpomp	160 mm
circulerende loog	1,5	"	160 mm
voeding kolom I	1,5	"	160 mm
reflux kolom I	0,3	"	90 mm
bodemprodukt kolom I	0,9	"	90 mm
topprodukt kolom I	0,6	"	90 mm
reflux kolom II	0,4	"	90 mm
bodemprodukt kolom II	0,8	"	90 mm
topprodukt kolom II	0,08	Tandradpomp	75 mm

Opmerking:

Bij al deze pompen dient de opvoerhoogte minimaal ca. 5 m waterkolom te bedragen.

*dat volgt pas als plustemp-
niveaus bekend is.*

De regeling van het proces.

Met behulp van meet- en regelapparatuur worden de diverse stof- en warmtestromen in het proces op de juiste waarde gehouden.

a). regeling van de stofstromen.

De toevoer van benzeen wordt b.v. konstant gehouden op de berekende waarde, 0,345 kg/sec. De hoeveelheid chloor die nu per reaktor moet worden toegevoerd is afhankelijk van de benzeeninvoer in de reaktor en kan dus op deze stroom worden geregeld.

Uit de luchtwasser wordt de vloeistof verder verpompt. In deze tank is een niveau-regelaar aangebracht, die de hoeveelheid af te voeren vloeistof regelt.

Na de loogwasser stroomt de vloeistof in de scheider. Hier wordt het niveau tussen de beide vloeistoflagen konstant gehouden. De niveauregelaar bepaalt de afvoer van de loog, de organische vloeistof stroomt via een overloop weg. Waarom
niet
blijven?

De grootte van de cirkulerende loogstroom is niet erg belangrijk. Deze stroom wordt daarom globaal ingesteld door de capaciteit van de cirkulatiepomp vast te leggen.

De concentratie van de loog wordt door analyses regelmatig bepaald.

Is de loogconcentratie te laag geworden (b.v. 5%) dan wordt gespuid en weer verse loogoplossing en water toegevoegd. De concentratie wordt dan b.v. op 20% gebracht. Verversing van de loogoplossing dient hier ongeveer 1 x per 15 uur te gebeuren.

De reactieprodukten stromen na scheiding van de wasvloeistof in een voorraadtank en worden hieruit naar de eerste destillatiekolom gepompt. De afvoer moet gelijk zijn aan de invoer; de uitgaande stroom wordt daarom op de invoer geregeld.

De dampstroom die over de top van de eerste destillatiekolom komt, wordt na een condensor in een voorraadtank opgevangen. Vanuit deze tank wordt achttiende van de ingaande stroom naar de kolom teruggevoerd, tweetiende wordt verpompt naar de opslag-tanks voor benzeen. Deze stromen worden weer op de invoer in de tank geregeld.

Het ketelprodukt stroomt in een voorraadtank. Het niveau in de kolom wordt door middel van een niveauregelaar konstant gehouden.

De hoeveelheid voeding voor de tweede kolom wordt ingesteld door de toevoer van de voorraadtank. De stofstromen bij de tweede destillatiekolom zijn op dezelfde wijze te regelen.

b). regeling van de warmtestromen.

De temperatuur van een stofstroom die een warmtewisselaar is gepasseerd is te regelen door de hoeveelheid van het koelende of verwarmende medium te variëren.

Beschouw b.v. de koeler voor de reaktorvloeistof. De vloeistof dient na de koeler een temperatuur te hebben van 55°C. De uitgangstemperatuur wordt nu gemeten en gemeld aan een regelapparatuur. Deze apparatuur bedient een regelklep in de aanvoer-leiding van het koelwater.

De regeling van de andere warmtewisselaars vindt plaats op dezelfde wijze.

5. De stof- en warmtestromen in het proces.

a). Stofstromen.

Hieronder worden de stofstromen schematisch aangegeven. Voor de betekenis van de nummers zie fig. V

De stofbalans voor elk apparaat volgt direkt uit de figuur.

de componenten; hoeveelheden in KG/sec.

nummer van de stroom	ben- zeen	chloor- benzeen	dichloor- benzeen	Cl 2	H Cl	lucht	FeCl ₃	NaOH	H ₂ O	Temperatuur °C.
1'	0,345						0,001		0,001	30
○ 1'	0,345						0,001			30
2				0,173						20
3	3 sporen				0,07					5
4	4 0,169	0,232	0,028		0,02					60
5	5					0,065				20
6	6 sporen				0,015	0,065				5
7	7 0,169	0,232	0,028		0,005		0,001			30
8	8				0-0,04		0-0,02	0,02-0,08	0,4	30
9	9 0,169	0,232	0,028		0-0,04		0-0,02	0,02-0,08	0,4	30
10	10 0,169	0,232	0,028						0,001	30
11	11 0,169	sporen	sporen						0,001	80
12	12 sporen	0,232	0,028							132
○ 13	13 sporen	0,232	sporen							132
14	14 sporen	sporen	0,028							173

b). Warmtestromen.

De warmtestromen zijn eveneens in een schema samengevat.

Voor de aanduiding voor de warmtewisselaars, zie fig. V

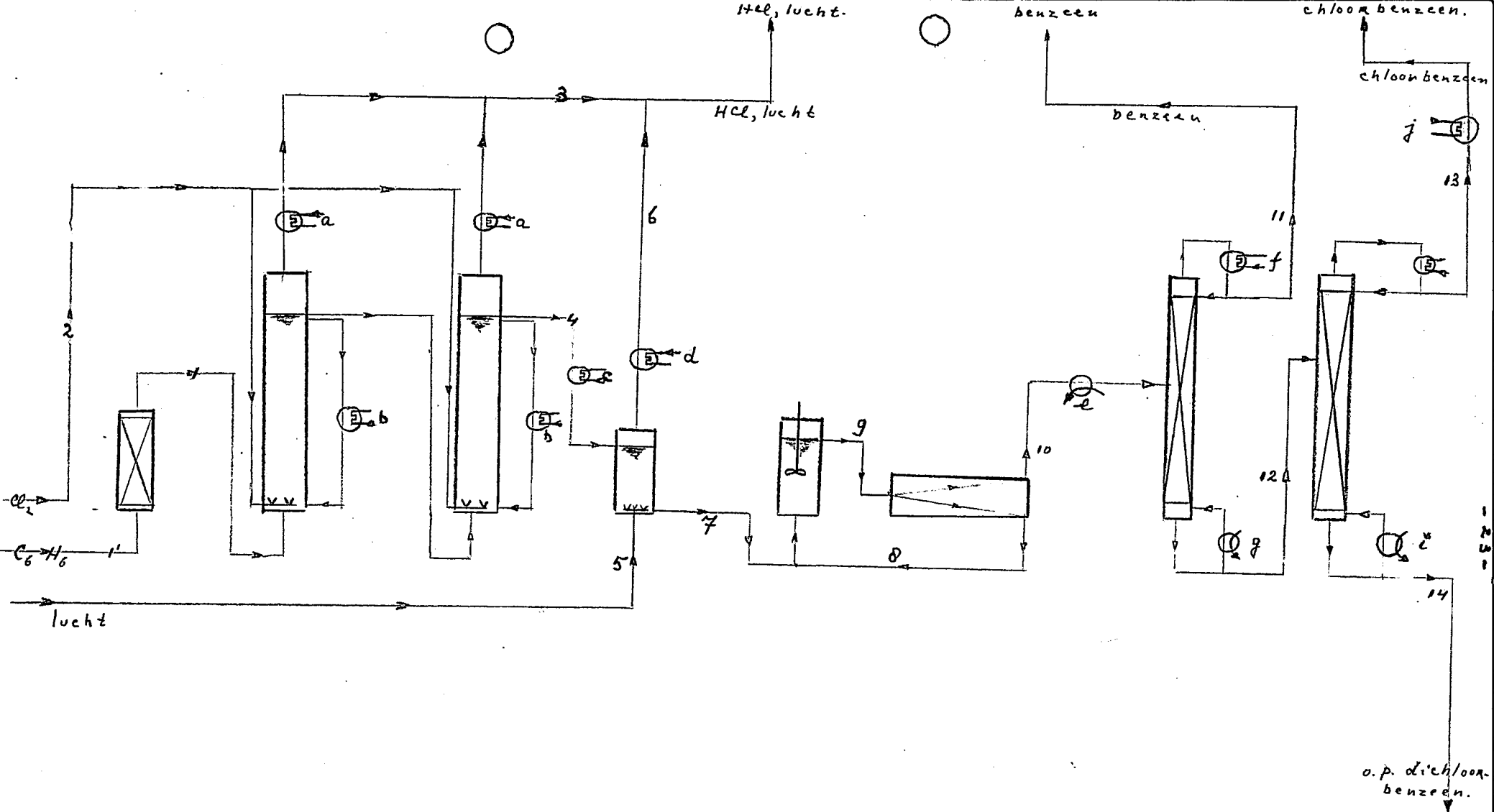


fig. V. Schema van de stofsstromen.

Warmtebalansen voor de destillatiekolommen.

Algemene formule: $H'_F + Q_K = Q_C + H'_{\text{topprodukt}} + H'_{\text{ketelprodukt}}$

$$\begin{array}{l} \text{Kolom I} \quad 0,428 \cdot 0,33 \cdot 55 + 39 = 0,26 \cdot 112 \cdot 0,33 + 0,169 \cdot 60 \cdot 0,43 + 32 \\ \quad \quad \quad 46,5 \quad = \quad 46 \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{Kolom II} \quad 0,26 \cdot 112 \cdot 0,32 + 29 = 28 + 0,232 \cdot 112 \cdot 0,34 + 0,028 \cdot 153 \cdot 0,31 \\ \quad \quad \quad 38,3 \quad = \quad 37,6 \end{array}$$

De afwijkingen ontstaan door de onnauwkeurigheid van de berekening en de onvolledigheid van de gegevens.

LITERATUUROPGAVEN

=====

- 1). Over de toepassing van Vogt koelmachines:
Chem.Eng.60 , 9 , 126 (1953)
- 2). Lee, J.F.: Chem.Eng.54 , 11 , 118 (1947)
- 3). Groggins, P.H.: Unit processes in organic synthesis
5th Ed. 5th Ed. London, New York (1957)
blz.284 e.v.
- 4). Zie voor het Raschig-proces b.v.:
Prahl, W., Mathes, W., Raschig, P., : D.R.P. 539176 (1930)
- 5). Groggins, P.H.: Unit processes in organic synthesis
5th Ed. London, New York (1957)
blz.235 e.v.
- 6). Wiegandt, Th.R., Lantos, P.R.:
Ind.Eng.Chem. 43 , 2167 (1951)
- 7). Mac Mullin, R.:
Chem.Eng.Progress 44 , 183 (1948)
- 8). Vlugter, J.C.:
College M-31, 1960-61, dd.17-1-1961
- 9). Boon, E.F.:
Chemische Werktuigen Delft 1958,
Deel I, blz.39 e.v.
- 10). Kerr, R.B., Willmore, C.B.
Ind.Eng.Chem. 31 , 866 (1939)
- 11). Kramers, H.:
Fysische Transportverschijnselen
Delft 1958
blz.102.

LITERATUUROPGAVEN (vervolg)

=====

- 12). Boon, E.F.:
Chemische Werktuigen, Delft 1957
deel II, blz.50 e.v.
- 13). Heertjes, P.M., Nijman, J.:
Technisch-Physische Scheidingsmethoden
Eerste druk, blz.20 e.v.
- 14). Sherwood, T.K., Pigford, R.L.:
Absorption and Extraction
2nd Ed., London, New York (1952)
blz.248.

