

Direct fotocopie

Laboratorium voor Chemische Technologie

Verslag behorende
bij het processchema
van

C.M. v.d. LINDEN

onderwerp:

FABRICAGE VAN FOSGEEEN

adres:

datum:

WALCHERSESTRAAT 74^A

27-3-'63

ROTTERDAM - 21

2003

I N H O U D .
=====

	pag.
Inleiding	1
Bereidingswijzen	2
Grootte van de fabriek	3
Plaats van de fabriek	3
Beschrijving van de fabriek	4
Totale warmtebalans	19
Constructiematerialen	21
Veiligheid in de fabriek	21
Literatuur	22

F A B R I C A G E van F O S G E E N

=====

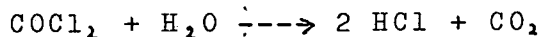
Inleiding:

Fosgeen, COCl_2 , werd ontdekt door J. Davy, toen deze een mengsel van koolmonoxide en chloor blootstelde aan zonlicht. Hij meende dat de reactie van de beide gasen uitsluitend kon plaatsvinden met behulp van zonlicht. Vandaar dat de naam fosgeen is samengesteld uit de Griekse woorden voor "licht" en "produceren". Later is gebleken, dat de aanname van Davy niet juist was. (lit. 1)

In de eerste wereldoorlog werd fosgeen veel gebruikt als gifgas. Het gas fosgeen is namelijk $\pm 3,5$ maal zo zwaar als lucht. Het blijft dus, vooral in grote concentraties, als zware wolken op de aarde liggen. Bij vochtig weer werd het echter gehydrolyseerd. Daarom werd het spoedig vervangen door meer effectieve oorlogsgassen zoals bv. mosterdgas. (lit. 2)

Veel belangrijker is dan ook de toepassing van fosgeen als grondstof voor de chemische, in het bijzonder de organische, industrie. Fosgeen (carbonylchloride) kan alle omzettingen ondergaan, die kenmerkend zijn voor de zuurchloriden. Het kan derhalve beschouwd worden als het chloride van koolzuur. Koolzuur heeft de formule $\text{CO}(\text{OH})_2$, het hypothetische hydroxymierenzuur. Fosgeen is zeer reactief. (lit. 3)

Door koud water wordt het langzaam, door warm water vlugger, gehydrolyseerd, waarbij het uiteenvalt in kooldioxyde en zoutzuur volgens de vergelijking:



Vele metaaloxiden kunnen door fosgeen worden omgezet in de chloriden, bv.



Fosgeen reageert sterk met ammoniak. De reactieproducten zijn ureum, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, en daarnaast, afhankelijk van de reactieomstandigheden, guanidine, $(\text{NH}_2)_2\text{C}=\text{NH}$, cyanuurzuur, $(\text{CO})_3(\text{NH})_3$, en biureet, $\text{NH}_2\text{CONHCONH}_2$.

Met alcohol ontstaat bij gewone temperatuur eerst de chloor-koolzure ester. Deze kan worden gebruikt om de groep $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ in verbindingen in te voeren. Bij langere inwerking van alcohol of bij inwerking van natriumalcoholaat ontstaat de koolzure ester $\text{CO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. Dit zijn vloeistoffen met etherische geur.

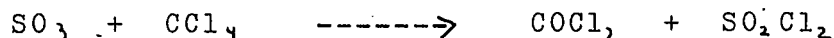
Ook voor enkele geneesmiddelen wordt fosgeen gebruikt. Zo heeft Duotal (guajacolcarbonaat) een gunstige werking op tuberculose, terwijl Aristokinine, bereid door inwerking van fosgeen op kinine, een betere werking heeft dan kinine zelf. (lit.4)

Een groot gebruik van fosgeen vindt men in de kleurstoffenindustrie. Het gebruik is gebaseerd op de reactie van fosgeen met aminen. Zo wordt Michler's keton verkregen ($((\text{CH}_3)_2\text{NC}_6\text{H}_4)_2\text{CO}$) door een fosgeenstroom door vers gedestilleerde dimethylaniline te leiden. Dit keton wordt vervolgens gebruikt voor de fabricage van o.a. kristalviolet en verschillende kleurstoffen van trifylmethaan. (lit.4)

Zoals reeds gezegd, zal in de toekomst zeker geen fosgeen meer als oorlogsgas gebruikt worden, omdat de bescherming er tegen veel beter is dan tegen oorlogsgassen als bv. mosterdgas. Op andere gebieden kan fosgeen toegepast worden, omdat het een zeer reactieve tussenstof is. Het wordt gebruikt voor de productie van zowel oplosmiddelen als plastics. Vaak zijn de producten niet gemakkelijk op een andere manier te maken. De grondstoffen voor de bereiding van fosgeen zijn niet kostbaar en in voldoende hoeveelheden te verkrijgen. De prijs van fosgeen, technische kwaliteit, was in 1952 \$ 0,275/lb. Vaak wordt het in de handel gebracht als een 30%-oplossing in xyleen. Het wordt dan afgeleverd in cylinders van 150 lb. De genoemde prijs is geen duidelijke weergave van de werkelijke kostprijs van fosgeen, vanwege de relatief hoge kosten van de te gebruiken cylinders.

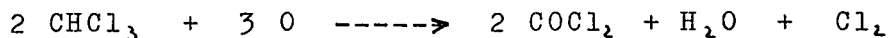
Bereidingswijzen.

1. Tijdens de wereldoorlog hebben de Italianen het als oorlogsgas benodigde fosgeen gemaakt uit tetrachloorkoolstof, een methode, die beter geschikt is voor laboratoriumbereiding. Men verwarmt dan tetrachloorkoolstof met rokend zwavelzuur:



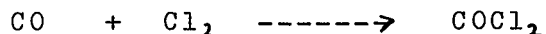
Deze methode verbruikt echter grote hoeveelheden chloor.

2. Een tweede laboratoriummethode is de bereiding van fosgeen uit chloroform met bv. bichromaat:



Het fosgeen is verontreinigd met chloor en chloroform.

3. Een derde synthese is de bereiding van fosgeen uit koolmonoxyde en chloor onder invloed van een katalysator (actieve koolstof):



Van de genoemde methoden wordt alleen de laatste in de industrie toegepast, Daarom wordt in de ontworpen fabriek het fosgeen dan ook gemaakt uit koolmonoxyde en chloor.

Ondanks het feit, dat fosgeen betrekkelijk gemakkelijk te maken is en het vele, reeds genoemde, voordelen bezit, wordt fosgeen in de industrie nog niet zo erg veel toegepast, omdat het zeer giftig is. Indien het veilig werken met fosgeen sterk kan worden opgevoerd, is het niet onmogelijk, dat het in de industrie meer ingang zal vinden.

Grootte van de fabriek.

In de eerste wereldoorlog werd alleen als oorlogsgas aan fosgeen 20.000 ton verbruikt. De ontworpen fabriek behoeft slechts te voorzien in de behoefte van de chemische industrie. Daarom werd een fabriek ontworpen met een jaarproductie van 10.000 ton.

Plaats van de fabriek.

Bij het bepalen van de plaats van de fabriek moet aan verschillende factoren aandacht besteed worden. Zo moet een goede en vooral regelmatige aanvoer van grondstoffen mogelijk zijn. Tevens moet gedacht worden aan de afzetmogelijkheden van het eindproduct, de energievoorziening, koelwater, e.d.

Een zeer belangrijk punt bij de ontworpen fabriek is de veiligheid. Ondanks de getroffen veiligheidsmaatregelen mag de fabriek niet al te dicht bij grote bevolkingscentra staan, aangezien dit teveel risico's met zich mee brengt.

Daar het fosgeen veel gebruikt wordt in de kleurstoffenindustrie, zal de fabriek zoveel mogelijk in de nabijheid moeten staan van deze fosgeen verwerkende industrie. Ook de grondstoffen koolmonoxyde en chloor moeten gemakkelijk verkrijgbaar zijn en aangevoerd kunnen worden. Chloor kan vloeibaar worden aangevoerd in tankwagons, indien de chloorfabriek niet in de onmiddellijke nabijheid is gevestigd. Koolmonoxyde kan worden betrokken van nevenbedrijven. Eventueel kan het ter plaatse gemaakt worden in gasovens.

Voor de plaats van de fabriek wordt gedacht aan Zuid-Duitsland (Beieren). Deze keuze houdt verband met de daar gevestigde kleurstofffabrieken. Ook de aanvoer van grondstoffen is hier gewaarborgd. Bovendien kan van hieruit het overige deel van Europa worden voorzien van fosgeen. De gekozen plaats ligt goed centraal voor de afzet van het product. Dat de fabriek niet in Nederland is geplaatst is een gevolg van het feit, dat de afzetmogelijkheid in ons land te gering is en bovendien de plaats niet centraal genoeg is.

Beschrijving van de fabriek.

=====

De beschrijving wordt gegeven aan de hand van het op pagina 5 gegeven schema. Het gehele proces wordt doorlopen, waarbij voor elk apparaat uit het schema gegevens volgen betreffende temperatuur, massastromen, grootte, diameter e.d.

Alle gebruikte fysische eigenschappen, zoals soortelijke warmte, verdampingswarmte, kookpunten, dichtheden, dampspanningen, zijn afkomstig uit de volgende handboeken:

1. Perry J.H. Chemical Engineers' Handbook 3 ed.
McGraw-Hill Book Company, Inc. New York 1950
2. Hodgman C.D. Handbook of Chemistry and Physics 34 ed.
Chemical Rubber Publishing Co. Cleveland 1952
3. Washburn E.W. International Critical Tables
McGraw-Hill Book Company, Inc. New York 1926
4. Tabellen Landolt-Börnstein

Algemeen

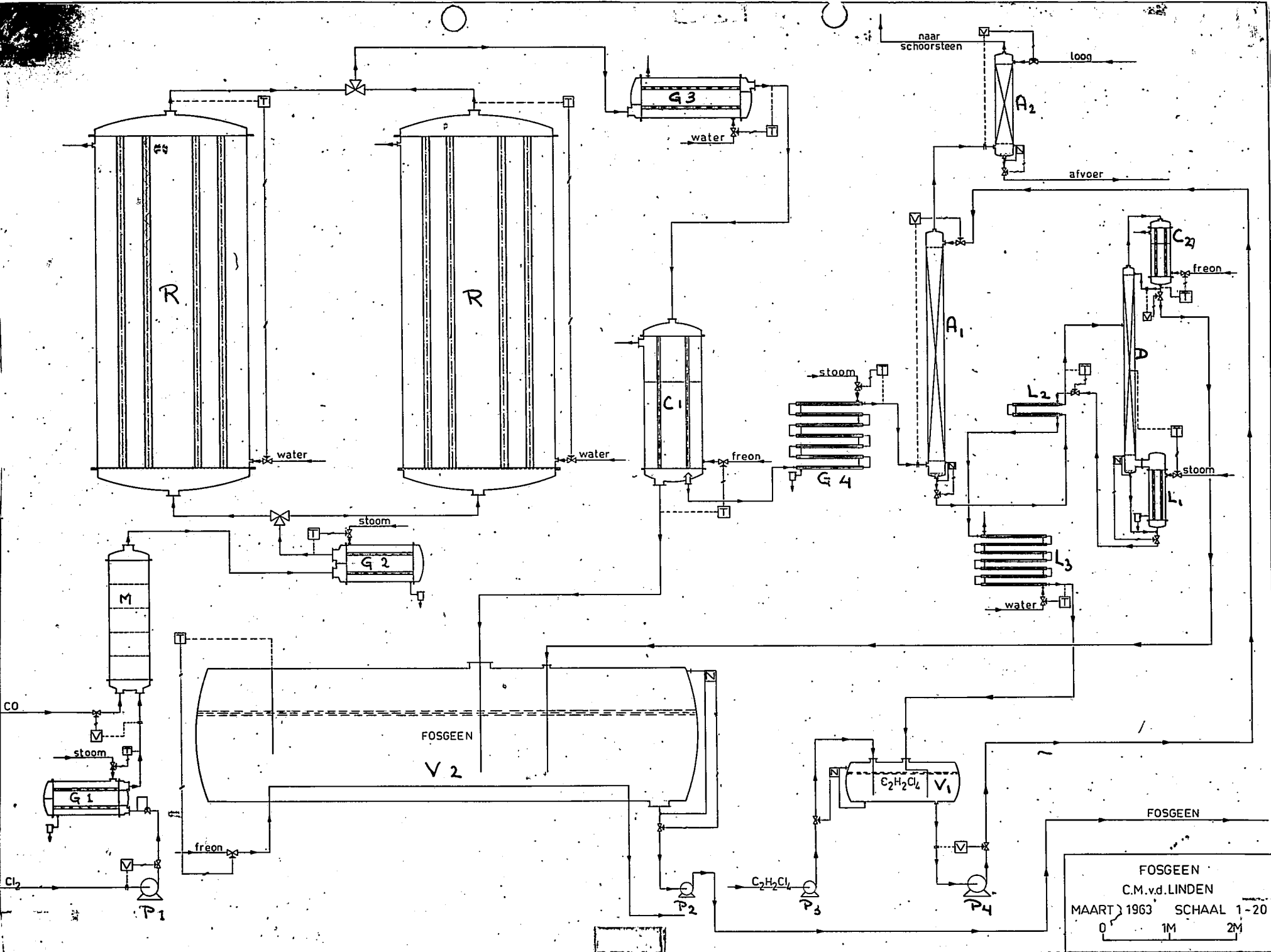
=====

Zoals reeds gezegd, bestaat het principe van de fabricagemethode van fosgeen uit het leiden van chloor en een geringe overmaat koolmonoxyde door een katalysator. Door de reactie wordt zoveel warmte ontwikkeld, dat de temperatuur door uitwendige koeling constant moet worden gehouden. De optimale reactietemperatuur is ongeveer 125°C. Hoewel het fosgeen pas bij 300°C in grotere mate gaat dissociëren, is een gemiddelde temperatuur van 150°C in de reactor reeds ongewenst, daar dan de kans bestaat, dat op sommige plaatsen in de katalysatormassa de dissociatietemperatuur gepasseerd is. Dit kan aanleiding geven tot slechte rendementen. De gehele fabriek werkt onder normale druk, dus 1 atmosfeer. (lit. 5)

Grondstoffen. (lit. 2 en 4)

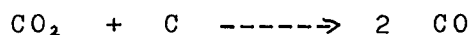
=====

Het chloor, dat bij de fabricage van fosgeen gebruikt wordt, is afkomstig van de chloorfabriek. Daar kan het bv. d.m.v. electrolytische methoden gemaakt worden. Het wordt vloeibaar aangevoerd in speciale tankwagons, indien de chloorfabriek niet in de nabijheid is gevestigd. Het chloor moet volledig droog zijn, daar anders vorming van HCl optreedt. Dit tast het staal van pijpen e.d. aan.



De tankwagons zijn meestal uit voorzorg van binnen bekleed met lood of koper. Voor het proces wordt verder aangenomen dat het chloor droog is.

Het koolmonoxyde kan bereid worden in ovenen door de inwerking van lucht op cokes. Er ontstaat dan een gas dat voor 30% uit CO bestaat en voor de rest uit stikstof, waterstof, enz. In dit geval moet van dit gas een 30%-ige overmaat t.o.v. Cl_2 gebruikt worden. Bovendien kan het gevormde fosgeen nu niet direct gecondenseerd worden. Het fosgeen moet eerst geconcentreerd worden door absorptie d.m.v. tetrachloorethaan, gevolgd door een destillatie. Daarom kan beter zo zuiver mogelijk koolmonoxyde gebruikt worden. Daartoe verbrandt men cokes in een zuurstofatmosfeer. De zuurstof kan gemaakt worden door destillatie van vloeibare lucht. Door de grote warmteontwikkeling bij de verbranding van cokes treden vaak constructiemoeilijkheden op. Daarom wordt aan de zuurstof 10-15% kooldioxyde toegevoegd, waardoor de endotherme reactie:



een groot gedeelte van de ontstane reactiewarmte opneemt. Hierna worden de stofdeeltjes afgevangen in stofkamers en cyclonen, terwijl het aanwezige kooldioxyde wordt verwijderd met een loogoplossing. Aanwezige waterdamp wordt geabsorbeerd door gecentreerd zwavelzuur. Van dit zuivere CO behoeft slechts een 3%-ige overmaat t.o.v. Cl_2 gebruikt te worden. *haha?*

Hoewel de tweede methode meer kosten met zich mee brengt wat betreft zuivering van het CO, blijkt in de praktijk gebruik van zuiver CO economisch voordeliger te zijn dan het gebruik van onzuiver CO.

In de praktijk blijkt dat, wanneer zuiver CO wordt gebruikt, voor de bereiding van 1000 kg fosgeen nodig is 750 kg chloor (theoretisch 717 kg). Dit is het geval, indien de $\pm 10\%$ fosgeen, die bij de condensatie niet wordt gecondenseerd, wordt teruggewonnen in een absorptietoren.

Aangezien de productie 10.000 ton fosgeen/jaar bedraagt, zal per uur 1140 kg fosgeen gemaakt moeten worden. Dit komt neer op

853 kg Cl_2 /uur en 348 kg CO/uur (3% overmaat)

Apparatuur.
=====

Cl_2 -pomp (P 1).

Het chloor bevindt zich vloeibaar in de tankwagon. Hieruit wordt het eerst vloeibaar weggepompt. De te verpompen hoeveelheid is

ongeveer 10 liter/min. Dit gebeurt met een pomp, type JK 120-40 uit de catalogus "zuurbestendige pompen" van Begemann. Deze pomp is uitgevoerd met sleepringafdichting en polyester lagerstoel. De diameter is 265 mm.

Na de Cl_2 -pomp is een expansiekraan aangebracht. Het vloeibare chloor expandeert (het stond onder druk in de wagon) en verdampt tegelijkertijd. De verdampingswarmte wordt aan het gas onttrokken, zodat dit afkoelt. Direct na de expansiekraan is dan ook een gasverhitter geplaatst, die de onttrokken verdampingswarmte weer aan het gas toevoert.

Gasverhitter G1.

De gasverhitter warmt het gas op tot $25^\circ C$. Het benodigde warmte-uitwisselend oppervlak wordt voor elk apparaat berekend met de formule:

$$A = \frac{\phi_w}{U \cdot \Delta T}, \text{ waarin}$$

A = benodigd warmteuitwisselend oppervlak in m^2 .

ϕ_w = warmtestroom in W.

U = totale warmteoverdrachtscoefficient in $W/m^2 \cdot ^\circ C$.

ΔT = gemiddelde temperatuurverschil.

$$\Delta T = ?$$

Bij het vermelden van de gebruikte diameter van de pijpen (bv. 25-32) geeft het eerste getal de binnendiameter en het tweede getal de buitendiameter in mm aan.

Gegevens G1:

Diam. pijp in mm.	Aantal pijpen	Lengte G1 in cm.	Diam. G1 in cm.	Aantal tube passes	U
25-32	129	100	50	3	25

De toe te voeren hoeveelheid warmte bedraagt 69.300 W

$\approx$ verdampingswarmte v/h chloor + warmte verliezen

Zie p17!

Als verwarmingsmiddel wordt gebruik gemaakt van condenserende stoom van $100^\circ C$. Hiervan is nodig: 30,6 gram/sec.

nee

$$T_{Co} = ? \text{ 25}^\circ C$$

zie hoeveelheid in 20 verhitte

Menger M.

De beide gassen CO en Cl_2 treden de menger binnen met een temperatuur van $25^\circ C$; het mengsel verlaat de menger met de zelfde temperatuur. De hoeveelheden zijn: 853 kg Cl_2 /uur en 348 kg CO /uur. De menger is voorzien van 4 diafragma's. Aan de ene kant treden

de beide gassen afzonderlijk in. Het mengsel verlaat de menger aan de andere kant. De gaten in de diafragma's hebben een diameter van 2 cm., terwijl de afstand tussen de centra van de gaten 7 cm. is.

Afmetingen M :

Lengte in cm.	Diam. in cm.
180	60

Diese schreiben?

Zi 1° verwarmen

Gasverhitter G2.

Vanuit de menger komt het gasmengsel in een gasverhitter, die het gasmengsel voorverwarmt tot 100°C. Dit is gedaan om ook de onderste laag van de katalysator in de reactor te benutten. Deze zou anders gebruikt worden voor het opwarmen van het gasmengsel tot de optimale reactietemperatuur. Eventueel kan de gasverhitter, indien de reactie goed op gang is, uitgeschakeld worden.

Gegevens G2:

Diam. pijp in mm.	Aantal pijpen	Lengte G2 in cm.	Diam. G2 in cm.	Aantal tube passes	U
25-32	127	100	55	1	25

ΔT
 $= \frac{1}{2} \Delta T$

Aan warmte moet worden toegevoerd: 16.200 W

Het verwarmingsmiddel is in dit geval condenserende stoom van 135°C, waarvan 7,5 gram/sec. nodig is.

minder dan no 1.

Reactor R.

Het gasmengsel (100°C) kan na de gasverhitter via een driewegkraan zowel door de ene als door de andere reactor geleid worden. Eén reactor staat in reserve en wordt dus normaal niet gebruikt. Slechts indien de katalysator inactief geworden is of de reactor door bijzondere omstandigheden onklaar raakt, wordt overgeschakeld op de andere reactor. Moet de reactor worden voorzien van een nieuwe katalysatorvulling, dan gebeurt dit door het onderste deksel te demonteren. Het aangebrachte rooster tussen deksel en cylinder wordt daarna verwijderd, waarna de katalysator uit de buizen valt. Na het opnieuw aanbrengen van rooster en deksel kan via de bovenkant de katalysator in de buizen worden gestort. Als katalysator wordt actieve koolstof gebruikt. De korreldiameter er van bedraagt ± 10 mm. De katalysator kan ongeveer 2 jaar dienst doen, voordat vervast moet worden. Het gasmengsel (853 kg Cl₂/uur en 348 CO/uur) komt de reactor dus binnen met een temperatuur van 100°C. Het reactiegas verlaat de

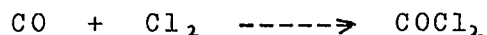
reactor met een temperatuur van 125°C . Deze uitgangstemperatuur wordt constant gehouden door de waterkoeling van de buizen met katalysator. Het gasmengsel, dat de reactor bij 125°C verlaat, bestaat uit:

1140 kg COCl_2 /uur

26 kg CO /uur

35 kg Cl_2 /uur

De reactie:



is een exotherme reactie. De vrijkomende hoeveelheid warmte bedraagt $25,8 \text{ kcal/mol}$. Van de totale hoeveelheid vrijgekomen warmte wordt een klein gedeelte meegenomen door de reactiegassen.

Gegevens R:

Diam. pijp in mm	Aantal pijpen	Lengte R in cm	Diam. R in cm	U
100-110	145	500	230	20

De af te voeren hoeveelheid warmte bedraagt 338.600 W .

Als koelmiddel wordt water gebruikt. Het treedt de reactor binnen met een temperatuur van 20°C en verlaat de reactor met een temperatuur van 60°C . De benodigde hoeveelheid water is $2,01 \text{ liter/sec}$.

De verblijftijd van de gassen in de reactor is ± 10 seconden. Dit is lang genoeg om een intiem contact met de katalysator te waarborgen.

Gaskoeler G 3.

De reactiegassen (125°C) moeten, voordat het grootste gedeelte wordt gecondenseerd, eerst worden afgekoeld tot 35°C . Dit is gedaan, omdat anders de condensor te groot wordt. Een groot gedeelte van de condensor zou dan namelijk moeten dienen om de gassen af te koelen, voordat de condensatie kan inzetten.

Gegevens G 3:

Diam. pijp in mm	Aantal pijpen	Lengte G3 in cm	Diam. G3 in cm	Aantal tube passes	U
25-32	136	150	60	2	4.0

vgl. ↑

Aan warmte moet worden afgevoerd: 20.100 W.

Het koelmiddel is water, dat de koeler inkomt met een temperatuur van 20°C en deze verlaat met een temperatuur van 30°C. Van dit water is nodig: 0,48 liter/sec.

Condensor C 1.

In de condensor wordt de grootste hoeveelheid fosgeen gecondenseerd. Een gedeelte zal echter, samen met de gasen CO en Cl₂, niet gecondenseerd worden. Het gasmengsel treedt de condensor binnen met een temperatuur van 35°C. Het vloeibare fosgeen en de niet-gecondenseerde gasen verlaten de condensor met een temperatuur van -20°C.

Het binnenkomende mengsel bestaat uit:

$$1140 \text{ kg COCl}_2 = 11.520 \text{ mol./uur}$$

$$26 \text{ kg CO} = 928 \text{ mol./uur}$$

$$35 \text{ kg Cl}_2 = 493 \text{ mol./uur}$$

$$\text{Dus } 928 + 493 = 1421 \text{ mol. "inerte" gasen/uur}$$

Nu is de dampspanning van fosgeen bij een gemiddelde temperatuur van -14°C in de condensor: 300 mm (lit. 6)

Gewerkt wordt onder 1 atmosfeer druk, dus voor de inerte gasen blijft over: 760-300 = 460 mm.

Hieruit volgt, dat van het fosgeen niet wordt gecondenseerd:

$$\frac{x}{300} = \frac{1421}{460} \quad \text{of: } x = 926 \text{ mol. fosgeen} = 91,6 \text{ kg COCl}_2/\text{uur}$$

Het niet-gecondenseerde gasmengsel bestaat dan uit:

$$91,6 \text{ kg COCl}_2/\text{uur}$$

$$26 \text{ kg CO} / \text{uur}$$

$$35 \text{ kg Cl}_2 / \text{uur}$$

Allereerst moet het gasmengsel worden afgekoeld van 35°C tot 8,5°C. De laatste temperatuur is de kooktemperatuur van fosgeen. Daarna wordt 1048,4 kg fosgeen/uur gecondenseerd en deze hoeveelheid vloeistof wordt verder afgekoeld van 8,5°C tot -20°C. De niet-gecondenseerde gasen worden eveneens afgekoeld van 8,5°C tot -20°C.

De totaal af te voeren hoeveelheid warmte bedraagt dan: 86.550 W.

Gegevens C 1:

Diam. pijp in mm	Aantal pijpen	Lengte Cl in cm	Diam. Cl in cm	U
25-32	275	200	90	100

Om de warmte af te voeren, wordt verdampende freon van -25°C gebruikt. Hiervan is nodig : 0,355 liter/sec.

Gasverhitter G4.

Het niet-gecondenseerde gasmengsel wordt nu, alvorens het de absorptietoren binnentreedt, opgewarmd van -20°C tot $+25^{\circ}\text{C}$. Vanwege de kleine hoeveelheid gas kan hier volstaan worden met de constructie, zoals deze in de tekening is aangegeven. De toe te voeren hoeveelheid warmte bedraagt 1453 W. Aan warmte-uitwisselend oppervlak is nodig 7 m pijp, indien pijp 25-32 wordt gebruikt. De omhullende pijp voor de stoomverwarming heeft een binnendiameter van 38 mm. Bij pijpen van 1 m lengte zijn 7 pijpen nodig. De afstand tussen de hartlijnen van twee pijpen is 5 maal de diameter, dus $5 \times 32 = 160$ mm. De waarde van U is in dit geval 25. Het verwarmingsmiddel is condenserende stoom van 110°C , waarvan 0,65 gram/sec. nodig is.

Absorptietoren A 1. (lit. 7,8,9)

Het niet gecondenseerde fosgeen wordt in deze absorptietoren (gepakte kolom) geabsorbeerd m.b.v. tetrachloorethaan ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$). Nu is bekend, dat wanneer men een zuivere fosgeenstroom door tetrachloorethaan laat borrelen, bij 25°C in 100 gram $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ 89,4 gram fosgeen oplost. (lit. 6) In het gasmengsel dat de absorptietoren binnentreedt, was de partiële druk van het fosgeen 300 mm. Bij gebrek aan meerdere gegevens veronderstellen we de evenwichtslijn recht. Dan zal dus maximaal oplossen in 100 gram $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ $300/760 \times 89,4 = 35,3$ gram fosgeen. Dit geeft dan een punt van de evenwichtslijn. Het andere punt is de oorsprong ($y=0, x=0$). De waarden van y en x worden weergegeven in molen/molen inert. De hoeveelheid inert gas en de hoeveelheid inerte vloeistof blijven constant.

In het binnenkomende gasmengsel bevint zich 926 mol fosgeen op 1421 mol inert gas (zie pag. 10).

Daaruit volgt: $y = \frac{926}{1421} = 0,65$

De bijbehorende $x = 0,60$ (35,3 gram fosgeen = 0,357 mol op 100 gram $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4 = 0,594$ mol)

De evenwichtslijn gaat dus door de punten ($y=0, x=0$) en ($y=0,65, x=0,60$).

In de absorptietoren zal een klein gedeelte van het $C_2H_2Cl_4$ verloren gaan. Bij $25^\circ C$ is de dampspanning van $C_2H_2Cl_4$: 7,25 mm. Stel van het fosgeen wordt per uur 3 kg niet geabsorbeerd door het $C_2H_2Cl_4$. In totaal verdwijnt dan uit de toren:

$$928 \text{ mol CO} + 493 \text{ mol Cl}_2 + 30,3 \text{ mol fosgeen} = 1451,3 \text{ mol gas.}$$

Voor deze gassen samen is de partiëlespanning:

$$760 - 7,25 = 752,75 \text{ mm.}$$

Hieruit volgt, dat het aantal molen $C_2H_2Cl_4$ dat verloren gaat, gelijk is aan: $1451,3/752,75 \times 7,25 = 14 \text{ mol} = 2,35 \text{ kg } C_2H_2Cl_4/\text{uur}$

Om de werklijn in het y-x diagram te vinden, gebruiken we de formule:

$$G (y_1 - y_2) = L (x_1 - x_2) \quad , \text{waarin } G \text{ en } L \text{ de hoevee-}$$

heden inert gas, resp. vloeistof zijn en y en x molen fosgeen/mol inert. De waarden van y, en x, hebben betrekking op de onderzijde van de toren. De waarden van y_2 en x_2 op de bovenzijde.

Berekend was dat $y_1 = 0,65$. We hebben aangenomen dat 3 kg fosgeen per uur niet wordt geabsorbeerd. Daaruit volgt:

$$y_2 = 30,3 / 1421 = 0,0213.$$

Stel verder $x_2 = 0,01$. Dit is redelijk, omdat het absorptiemiddel afkomstig is van de destillatiekolom en dus verontreinigd is met een weinig fosgeen.

$$\text{Dus : } 1421 (0,65 - 0,0213) = L (x_1 - 0,01)$$

reden? Als waarde voor x_1 , nemen we 0,3, zodat de hoeveelheid absorptiemiddel volgt uit: $L = 894/0,29 = 3080 \text{ mol } C_2H_2Cl_4 = 518 \text{ kg } C_2H_2Cl_4/\text{uur.}$

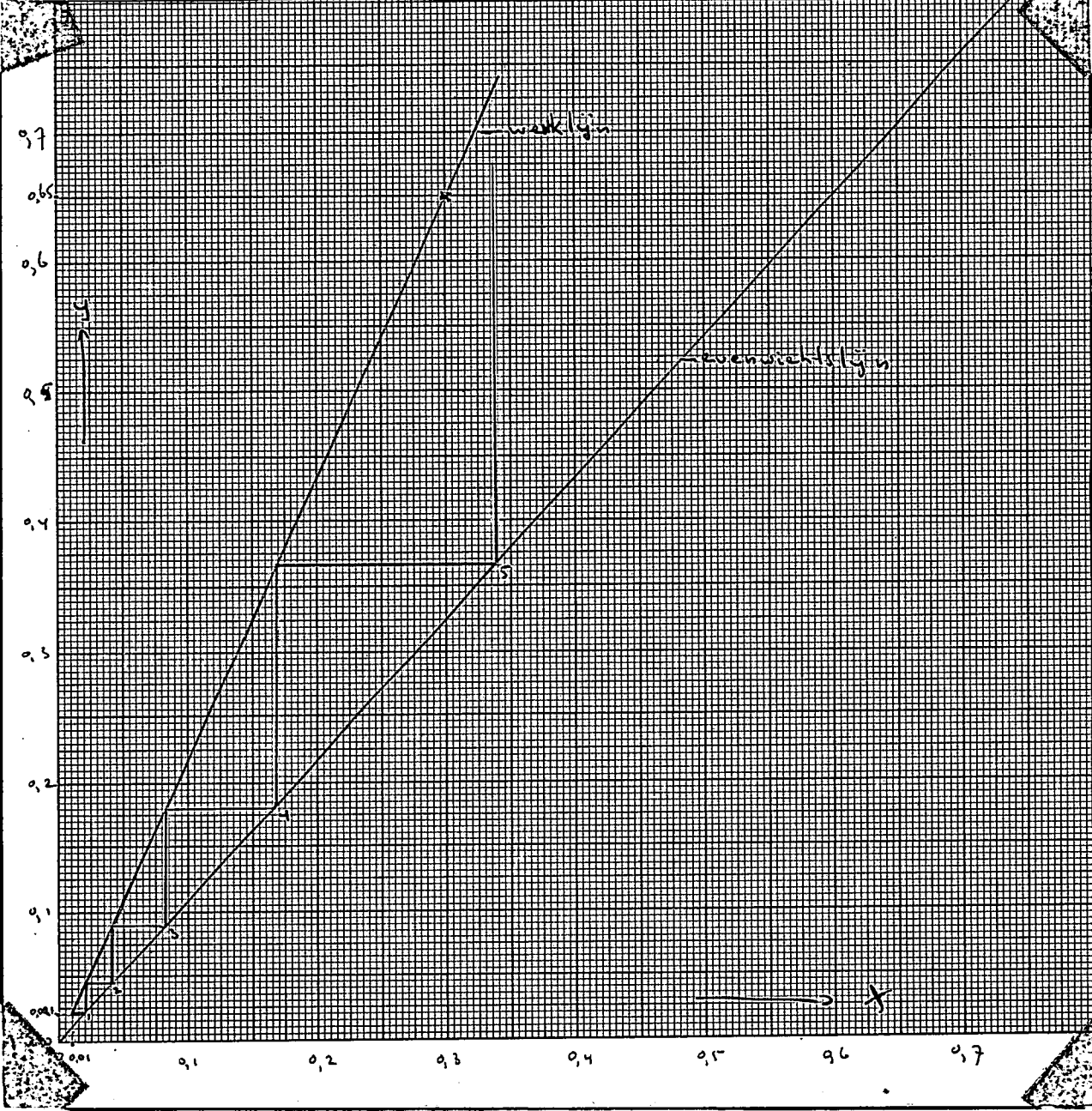
Aangezien $x_1 = 0,3$ vinden we in de uitgaande vloeistof dan $0,3 \times 3080 = 925 \text{ mol fosgeen} = 91,7 \text{ kg fosgeen/uur.}$

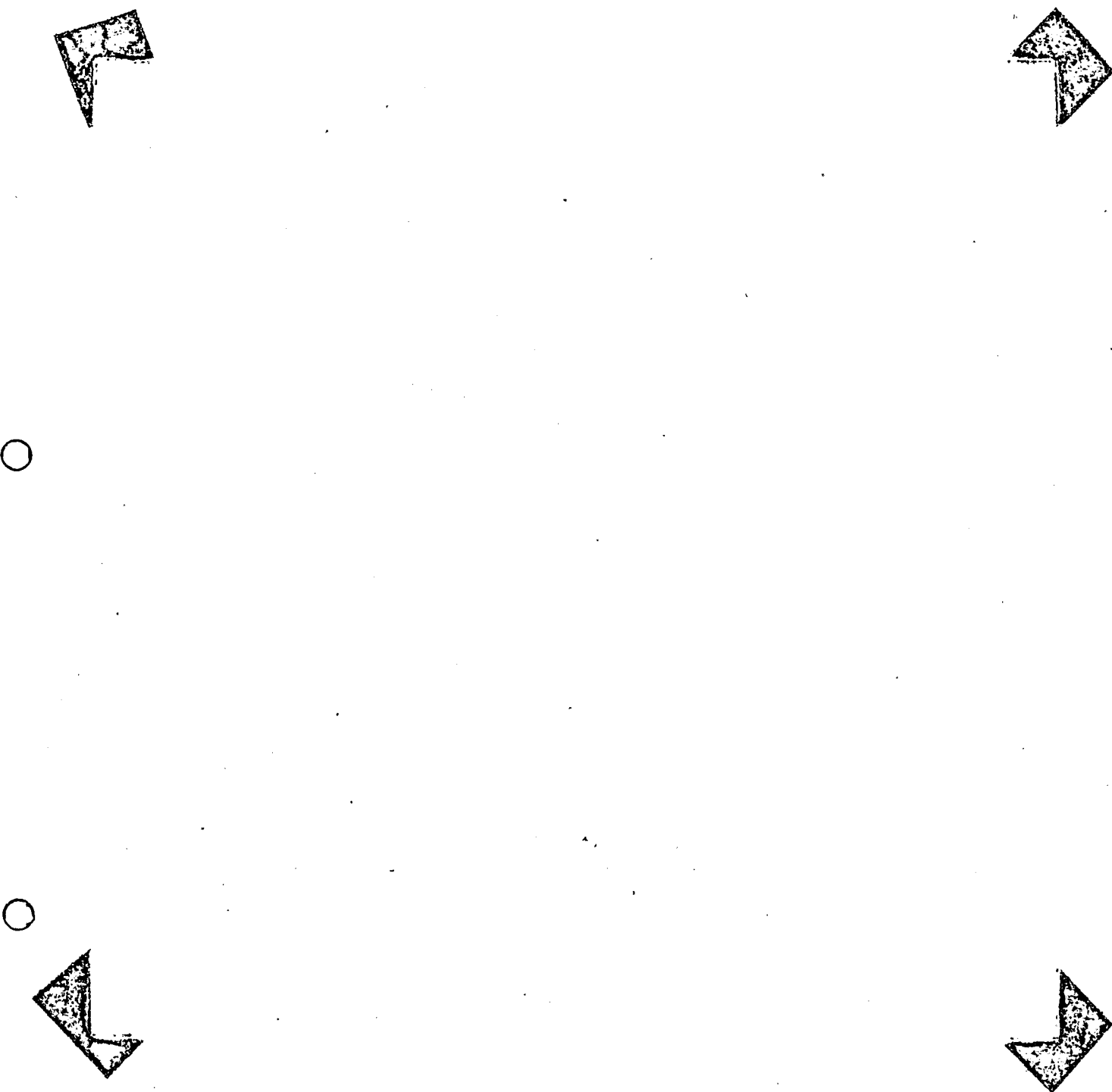
Verder is $x_2 = 0,01$. In het verse absorptiemiddel bevindt zich dan 3,1 kg fosgeen/uur.

Aan de 518 kg $C_2H_2Cl_4/\text{uur}$, die wordt toegevoerd aan de absorptietoren, zal extra moeten worden toegevoegd: 2,35 kg $C_2H_2Cl_4/\text{uur}$. Deze hoeveelheid verdwijnt, zoals gezegd, met de andere gassen.

Het y-x diagram met evenwichtslijn en werklijn is weergegeven op pag. 13.

Na constructie blijken voor de absorptie ongeveer 5 theoretische "schotels" nodig te zijn. Dit zal overeenkomen met ongeveer 7 praktische schotels, waaruit volgt, dat een gepakte kolom van 3,5 meter hoog voldoende zal zijn. De diameter van de kolom wordt be-





paald door de gasstroom ,die door de kolom gaat.Een bepaalde snelheid mag niet worden overschreden.Voor de diameter van de kolom werd berekend : 26 cm.

De pakking bestaat uit Raschig-ringen van $\frac{1}{2}$ " diameter.

Vl. St. bevestiging?

Destillatiekolom D. (lit. 7,8,9,)

Het mengsel van 518 kg $C_2H_2Cl_4$ en 91,7 kg $COCl_2$ /uur moet nu worden gedestilleerd. Dit kan gebeuren in een gepakte destillatiekolom. Het mengsel met $x=0,23$ (x = molfractie van de lichtste component) wordt daartoe eerst opgewarmd van $25^\circ C$ tot de kooktemperatuur. De warmte, hiervoor benodigd, wordt toegevoerd d.m.v. warmteuitwisseling met het ketelproduct. Deze warmtewisselaar komt later ter sprake. De kooktemperatuur van het mengsel wordt gevonden m.b.v. de wet van Raoult. Nemen we een bepaalde temperatuur aan, dan kunnen we voor die temperatuur de dampspanningen van de zuivere componenten $C_2H_2Cl_4$ en $COCl_2$ vinden. Ook de samenstelling is bekend, zodat via

$$p_a = x_a P_a \quad \text{en} \quad p_b = (1 - x_a) P_b \quad \text{de partiaaldrukken van}$$

de beide componenten berekend kunnen worden, nog steeds voor de aangenomen temperatuur. De som van deze partiaaldrukken moet gelijk zijn aan 1 atmosfeer. Door proberen kan dus de kooktemperatuur van het mengsel gevonden worden. Deze blijkt $45^\circ C$ te zijn. Daar voor de destillatie van het twee-componentensysteem $C_2H_2Cl_4 - COCl_2$ geen evenwichtsfiguur bekend was, werd deze theoretisch afgeleid.

Men kan namelijk zeggen, dat de relatieve vluchtigheid $\alpha = \frac{P_a}{P_b}$,

waarin P_a de dampspanning van de zuivere lichtste component en P_b die van de zuivere zwaarste component is. Dit geldt alleen als de wet van Raoult opgaat. Deze α is niet constant met de temperatuur. Voor het te destilleren systeem is α voor elke temperatuur zeer groot. Nemen we $45^\circ C$ als gemiddelde temperatuur, dan is voor deze temperatuur :

$$\alpha = \frac{P_a}{P_b} = \frac{3190 \text{ mm}}{18 \text{ mm}} = 178$$

Is α constant, dan kunnen we zeggen :

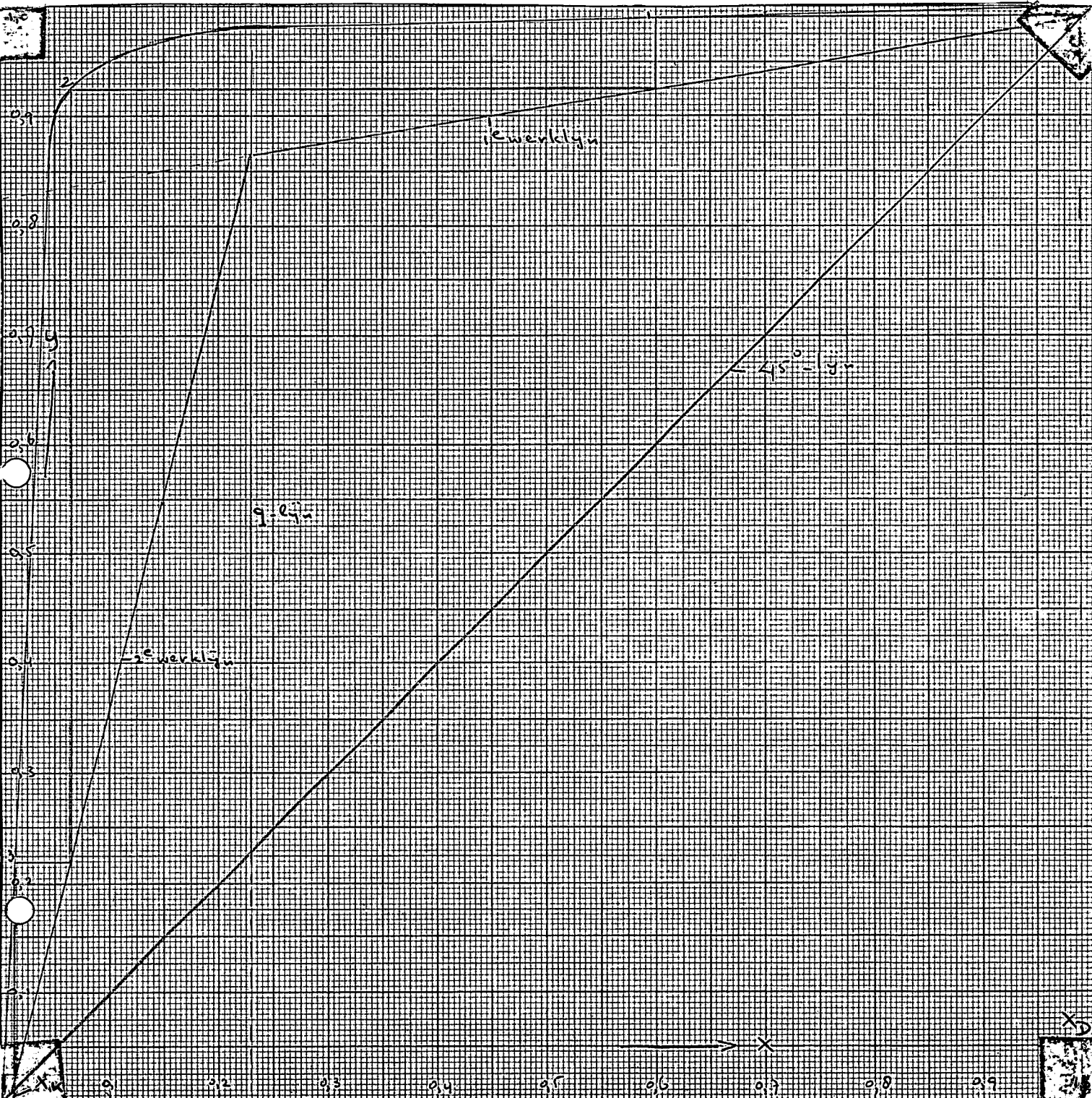
$$y = \frac{\alpha x}{1 - x + \alpha x}$$

Met deze gegevens ontstaat het y-x diagram op pag. 15.

Als eis aan het destillaat wordt gesteld : $x_D = 0,99$. De helling van de eerste werklijn = $R / R + 1$. Door constructie is de $R_{\min}$ te bepalen. Deze blijkt $\pm 0,1$ te zijn. Als optimale refluxverhouding wordt dan aangehouden : 0,2.

Met de vergelijking van de eerste werklijn:

$$y = \frac{R}{R + 1} x_n + \frac{1}{R + 1} x_D \quad \text{is dan de eerste werklijn te}$$



trekken. De voeding werd op kooktemperatuur ingevoerd, zodat $q = 1$. De q -lijn loopt dus verticaal. Bij de aanname van x_k moet rekening gehouden worden met de samenstelling, die als absorptiemiddel in de absorptiekolom werd ingevoerd. Het ketelproduct wordt namelijk

weer teruggepompt naar de absorptietoren.

Massabalans over destillatiekolom:

$$F = D + K$$

$$3080 + 925 = 4005 = D + K$$

$$925 = 0,99 D + x_K K \quad x_D = 0,99$$

$$3080 = 0,01 D + (1 - x_K) K$$

In het ketelproduct moet aanwezig zijn : 3,1 kg COCl_2 (= 30,8 mol)
Deze hoeveelheid was aangenomen voor de absorptietoren (pag. 12).
Uit de balansen volgt nu:

$$K = 3101,8 \text{ mol}$$

$$D = 903,2 \text{ mol}$$

$$x_K = 0,0099$$

In het y-x diagram is nu ook de tweede werklijn te trekken. Na constructie blijkt dat voor de destillatie 3 theoretische schotels nodig zijn. Dit komt overeen met 6 praktische schotels, zodat de gepakte destillatiekolom 3 meter hoog wordt. De diameter van de kolom is 16 cm, terwijl de pakking bestaat uit Raschigringen van $\frac{1}{2}$ " diameter.

Condensor C 2:

In deze condensor moet de reflux + het destillaat worden gecondenseerd. De temperatuur van het gasmengsel boven in de kolom is $8,5^\circ\text{C}$. De totale hoeveelheid af te voeren warmte is 7300 W.

Gegevens C 2 :

Diam. pijp in mm	Aantal pijpen	Lengte C2 in cm	Diam. C2 in cm	U
25-32	38	75	30	600

Het koelmiddel is verdampende freon van 0°C , waarvan nodig is:
47,1 gram/sec.

Het destillaat bestaat uit :

88,6 kg COCl_2 /uur

1,5 kg $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ /uur

De hoeveelheid reflux kan berekend worden door het destillaat met 0,2 te vermenigvuldigen.

Reboiler L 1.

De temperatuur van het ketelproduct is 133°C . De warmte, die toegevoerd moet worden in de reboiler, bedraagt 20.575 W. Deze is berekend uit een warmtebalans over de gehele destillatiekolom.

$$H_f + Q_{\text{REB.}} = Q_{\text{COND.}} + H_D + H_K$$

H_f, H_D, H_K en $Q_{\text{COND.}}$ zijn bekend, zodat $Q_{\text{REB.}}$ te berekenen is.

Gegevens L 1 :

Diam.pijp in mm	Aantal pijpen	Lengte Ll in cm	Diam.Ll in cm	U
16-23	34	75	25	600

De benodigde warmte wordt geleverd door condenserende stoom van 160°C , waarvan nodig is : 9,9 gram/sec.

Warmtewisselaar L 2.

Zoals reeds vermeld, wordt de voeding van de destillatiekolom opgewarmd van 25°C tot de kooktemperatuur (45°C) d.m.v. warmte-uitwisseling met het ketelproduct (temp. 133°C). Voor het opwarmen van de voeding is nodig: 3750 W. Deze warmte wordt geleverd door het ketelproduct, dat daardoor in temperatuur daalt van 133°C tot 109°C . Door de grote U ($= 600$) en de kleine warmtehoeveelheid ϕ_w is slechts een klein uitwisselend oppervlak nodig. Bij gebruik van pijp 16-23 is 1,5 meter pijp genoeg. Er worden twee pijpen van 75 cm genomen. Om deze pijpen zitten pijpen 32-39, waardoor het ketelproduct stroomt. De afstand tussen de hartlijnen van de pijpen 16-23 is 5 maal de diameter, dus $5 \times 23 = 115$ mm.

Vloeistofkoeler L 3.

Het ketelproduct met een temperatuur van 109°C moet verder wor-

den afgekoeld tot 25°C , voordat het via een opslagvat voor $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ wordt teruggepompt naar de absorptietoren. Bij gebruik van pijp 16-23 zijn 21 pijpen van 1 meter lengte nodig. Deze pijpen worden opgesteld in 3 lagen en bovendien 7 pijpen onder elkaar. Om deze pijpen zijn pijpen 32-39 aangebracht, waardoor het koelmiddel stroomt. De afstand tussen de hartlijnen van de pijpen 16-23 is weer 5 maal de diameter, dus $5 \times 23 = 115 \text{ mm}$

Aan warmte moet worden afgevoerd : 13.500 W. De totale warmte-overdrachtscoëfficiënt is voor dit geval 600. Het koelmiddel is water dat de koeler binnenkomt met een temperatuur van 20°C en deze verlaat met een temperatuur van 50°C . Aan water is nodig: 0,107 liter/sec.

Opslag $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ V 1.

Het afgekoelde ketelproduct, bestaande uit 516,5 kg $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ en 3,1 kg COCl_2 /uur, komt in deze opslag, van waaruit het wordt opgepompt naar de absorptietoren.

Nu is $518 \text{ kg } \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4 = 518 / 1,6 = 320 \text{ liter}$ ($\rho = 1,6 \text{ kg/dm}^3$).

Een opslag van 400 dm^3 zal ruim voldoende zijn.

De afmetingen van het vat worden dan:

Lengte : 140 cm

Diameter : 60 cm

Aan dit opslagvat moet regelmatig een kleine hoeveelheid $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ worden toegevoegd om twee verliezen op te vangen:

- a. Er gaat 1,5 kg $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ /uur mee met het fosgeen in het destillaat van de destillatiekolom.
- b. In de absorptiekolom verdwijnt 2,35 kg $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ /uur met de andere gassen uit de kolom.

Per uur moet dus extra worden toegevoegd : $3,85 \text{ kg } \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4 =$

$= 0,04 \text{ liter/min}$. Dit is slechts een zeer geringe hoeveelheid. De pomp, die zorgt voor de toevoer van deze hoeveelheid $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, kan geregeld worden op het niveau in het opslagvat. Zodra het niveau te laag wordt, zal de pomp voor een korte tijd aanslaan.

Als pomp wordt de kleinste centrifugaalpomp gebruikt van het type Begemann L.O. De diameter is 170 mm.

Voor het oppompen van het $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ naar de absorptiekolom wordt een zelfde type pomp gebruikt als voor de aanvoer van vloeibaar chloor. De te verpompen hoeveelheid bedraagt 5,46 liter/min. De diameter ervan is 265 mm.

Opslag fosgeen V 2.

In dit vat wordt aangevoerd : 1140 kg /uur. Dit komt overeen met

$1140/1,4 = 810$ liter/uur. De grootte van het vat wordt zodanig genomen dat een productie van 24 uur kan worden opgeslagen. Aan opslagruimte is dan nodig : 20 m^3 . Een vat met deze inhoud kan de volgende afmetingen hebben:

Lengte : 700 cm

Diameter : 200 cm

Het opslagvat is zo goed mogelijk geïsoleerd. Voor de afvoer van het gefabriceerde fosgeen kan een centrifugaalpomp van het type Begemann L.O. gebruikt worden. De diameter is 170 mm. De pomp kan een flinke hoeveelheid tegelijk uit het vat afvoeren. Komt het niveau in het vat beneden een bepaald peil, dan wordt de pomp uitgeschakeld en wordt gewacht tot voldoende nieuwe voorraad is aangemaakt.

Nog niet zijn besproken:

a. De koelleiding in het opslagvat voor fosgeen.

b. De loogtoren A 2

Ze zijn aangebracht uit veiligheidsoverwegingen. De koelleiding wordt alleen gebruikt indien de temperatuur van het vloeibare fosgeen te ver op zou lopen. De gemiddelde temperatuur in het vat bedraagt -18°C . Zou de temperatuur door onvoorziene omstandigheden oplopen tot bv. -5°C , dan wordt freon van -25°C door de koelleiding gevoerd. Het freon verlaat de tank bij een hogere temperatuur bv. -20°C .

De loogtoren dient om het fosgeen, dat niet door het $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ in de absorptietoren is geabsorbeerd, te destrueren. Het is slechts 3 kg COCl_2 /uur, doch ook deze betrekkelijk kleine hoeveelheid mag niet in de buitenlucht worden afgelaten. Daarom wordt het fosgeen gehydrolyseerd door een overmaat water. Het gebruik van een gepakte kolom met alleen water is echter geen effectieve methode om het fosgeen uit de gasstroom te verwijderen. Wordt aan het water NaOH toegevoegd, dan blijkt de verwijdering wel effectief te zijn. De gunstige werking van NaOH wordt toegeschreven aan het feit dat het vloeistof- en gasfilmweerstand "oplost". Deze weerstanden worden veroorzaakt door de gasvormige hydrolyseproducten. De loogtoren heeft zodanige afmetingen dat een plotselinge piek van de fosgeenconcentratie in het afgas gemakkelijk kan worden opgevangen.

Totale warmtebalans.

Voor een warmtebalans over het gehele schema wordt de temperatuur van de inkomende gassen CO en Cl_2 als basistemperatuur (25°C)

houdt het met. NH₃?

Welke verliezen naar de?

genomen. Deze gassen hebben dan dus geen warmteinhoud. Ook de gassen die het systeem via de absorptietoren verlaten hebben een temperatuur van 25°C en dus geen warmteinhoud.

Vloeibaar fosgeen met een temperatuur van -20°C heeft een negatieve warmteinhoud t.o.v. 25°C . en wel 84.900 W. *hi?*
 Het fosgeen in het destillaat van de destillatiekolom heeft t.o.v. 25°C een negatieve warmteinhoud van 413 W. Tenslotte heeft de kleine hoeveelheid $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ in het zelfde destillaat nog een negatieve warmteinhoud van 8 W.

Aan het systeem toegevoerde warmte:

Gasverhitter G 2	:	16.200	W
Warmte in reactiegassen	:	5.400	W
Gasverhitter G 4	:	1.453	W
Reboiler L 1	:	20.575	W
Vloeibaar COCl_2	:	84.900	W
$\text{COCl}_2 + \text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$ in dest.:	:	421	W

Totaal toegevoerd	:	<u>128.949</u>	W

Afgevoerde warmte :

Gaskoeler G 3	:	20.100	W
Condensor C 1	:	86,550	W
Condensor C 2	:	7.300	W
Vloeistofkoeler L 3	:	13.500	W

Totaal afgevoerd	:	<u>127.450</u>	W

Het verschil bedraagt dus : $128.499 - 127.450 = 1499$ W

Dit is dan een afwijking van $\frac{1499}{128.949} \times 100\% = \pm 1,2\%$

Constructiematerialen.

Zuiver droog fosgeen tast staal bij normale temperaturen niet aan. Slechts indien vocht aanwezig is, hydrolyseert fosgeen tot HCl en CO_2 , waardoor aantasting van het staal optreedt. Daarom is een eerste vereiste, dat de gebruikte grondstoffen CO en Cl_2 volkomen droog zijn. Dan kan voor de constructie van de apparatuur staal gebruikt worden.

De loogtoren zal echter van binnen bekleed moeten zijn met lood, omdat in de loogtoren HCl gevormd wordt.

Ook de buizen, gevuld met katalysator, in de reactor zijn van binnen bekleed met lood. Ter verhoging van de veiligheid kan ook het opslagvat voor fosgeen aan de binnenkant met lood bekleed worden.

*hexamined
fleske?*

Veiligheid in de fabriek (lit. 4, 10.)

Fosgeen is ongeveer 10 maal zo giftig als chloor. Het is bij normale temperatuur en druk een kleurloos gas met een reuk, die aan rottend hooi doet denken. Verblijft men langer dan tien minuten in een atmosfeer die meer dan 45 mg fosgeen per kubieke meter bevat, dan zal snel de dood intreden. Ook een kleinere concentratie is levensgevaarlijk, omdat het fosgeen het zenuwcentrum van de reuk aantast. Men ruikt dus niet meer of er fosgeen in de lucht aanwezig is.

Door het fosgeen worden verder vrij snel de ademhalingsorganen aangetast. Het longweefsel verschaft het vocht dat nodig is om het fosgeen te hydrolyseren. Het gevormde HCl heeft een verwoestende uitwerking. Veiligheidsmaatregelen voor het personeel zijn dan ook zeker niet overbodig.

Bij de loogtoren hebben we reeds gezien, dat een loogoplossing het fosgeen volledig verwijdt. Wanneer de atmosfeer door een of andere oorzaak sterk verontreinigd is met fosgeen, kan het grootste gevaar worden weggenomen door een loogoplossing in de verontreinigde atmosfeer te versproeien. Het personeel kan worden voorzien van maskers. In deze maskers wordt als absorberende stof actieve koolstof gebruikt. Achter deze stof een prop, gedrenkt in een middel dat de laatste resten fosgeen opneemt. Het beste middel dat hiervoor is te gebruiken, is hexamethyleentetramine (urotropine), $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$. Bij de reactie met fosgeen ontstaat weer HCl zodat achter de prop met urotropine een laag puimsteen wordt aangebracht, geïmpregneerd met loog.

NH₃

Voorraden van de destructievloeistoffen zullen ten allen tijde op verschillende plaatsen in de fabriek aanwezig moeten zijn.

Literatuur:

1. Holleman A.F. Leerboek der Organische Chemie 17 ed.
J.B.Wolters Groningen,Djakarta 1955
2. Sartori M. Die Chemie der Kampfstoffe
Friedr.Vieweg & Sohn Braunschweig 1935
3. Huntress E.H. Organic Chlorine Compounds
J.Wiley & Sons,Inc. New York 1948
4. Jacqué M en L Chimie et Industrie 19 24-38 (1928)
5. Chapman D.L. en Mac Mahon J.Chem.Soc. 95 959 (1909)
6. Atkinson R.H. , Heycock C.T. en Pope W.J.
J.Chem.Soc. 117 1410 (1920)
7. Perry J.H. Chemical Engineers' Handbook 3 ed.
McGraw-Hill Book Company,Inc. New York 1950
8. Brown G.G. Unit Operations 3 ed.
J.Wiley & Sons,Inc. New York 1951
9. Treybal R.E. Mass-Transfer Operations
McGraw-Hill Book Company,Inc. New York 1955
10. Elkins H.B. The Chemistry of Industrial Toxicology 2 ed.
J.Wiley & Sons,Inc. New York 1958