

1471

ORTHO-DICHLORBENZEEEN

H.J. Zoeteman.

## Inhoud

1. Inleiding
2. Beschrijving van het proces
3. Materiaal- en warmtebalans
4. Berekening
5. Literatuur

## 1. Inleiding

Volgens een recente advertentie van de I.C.I. vindt ortho-dichloorbenzeen toepassing als:(1)

Poetsmiddel voor metaal

Insecticide voor houtconservering

Versnydingsmiddel voor verf

Gasreinigingsmiddel

Tussenproduct voor verschillende chemicaliën  
en kleurstoffen

Tevens wordt nog vermeld het gebruik voor warmteoverdracht.(2)  
Hiervoor wordt een zeer zuivere ortho-dichloorbenzeen gebruikt.

De productie van ortho-dichloorbenzeen in 1947 in de U.S.A. bedroeg 7260 ton/jaar en in 1949 was de prijs \$0.085-0.095/lb.(2)

Dit komt overeen met FO.79/kg

In het algemeen wordt de ortho-dichloorbenzeen geleverd in drie kwaliteiten:

- a. 85-88% (bepaald door ortho-para eutecticum)
- b. 95-96%
- c. 99,9%

Technisch worden de chloorbenzenen verkregen door directe chlorering van benzeen; er zijn verschillende uitvoeringsmogelijkheden zowel continue als discontinue. Wanneer we de dichloorbenzenen willen bereiden door chlorering van benzeen onder bepaalde omstandigheden, dan zal er altijd in hoofdzaak para-dichloorbenzeen ontstaan. Dit is een gevolg van het richtend effect van het chlooratoom in de benzeenkern. De reactie verloopt via het monochloorbenzeen zodat een tweede chlooratoom slechts kan intreden onder invloed van het reeds aanwezige chlooratoom in de kern.

Belangrijke factoren bij deze chlorering zijn de katalysator, de temperatuur en de tijdsduur van de chlorering.

Het is nu de bedoeling om een zo hoog mogelijke opbrengst aan ortho-dichloorbenzeen te verkrijgen. In de literatuur vinden we meestal gegevens over de para-dichloorbenzeen bereiding waarbij vaak is aangegeven welke omstandigheden de ortho-dichloorbenzeenvorming bevorderen of tegengaan. Voor de dichloorbenzenen geldt in het algemeen de temperatuur van 75°C als de meest gunstige, en als katalysator worden gebruikt ijzerchloride(3) en molybdeenchloride.(4) Voor de

bereiding van ortho-dichloorbenzeen

Over de chloreringstijd is in de literatuur niets te vinden; bij de ladingsgewijze chlorering wordt de dichtheid van de vloeistof bepaald waarmee dan een optimale opbrengst van een bepaald product kan worden verkregen.(2)

2  
/

9  
/

Bij voortgezette chlorering tot dichloorbenzenen moet tijdig gestopt worden omdat ortho-dichloorbenzeen sneller reageert dan het para-dichloorbenzeen zodat de verhouding dan nog ongunstiger wordt. Het is gebleken dat bij de continue bereiding van dichloorbenzenen een verhouding van 1 mol. benzeen op 1 mol. chloor de grootste opbrengst geeft, waarbij de gevormde dichloorbenzeen voor 30% uit ortho-dichloorbenzeen bestaat.(5)

Een andere methode is die waarbij men de gevormde hoeveelheid monochloorbenzeen na afscheiding uit het reactieproduct weer in de reactor terugvoert en de hoeveelheden zodanig kiest, dat de gechloreerde benzeen een bepaalde hoeveelheid monochloorbenzeen vormt en deze zelfde hoeveelheid monochloorbenzeen omgezet wordt in dichloorbenzenen. Volgens deze methode kunnen we komen tot een 95% omzetting van benzeen in dichloorbenzeen(6).

?

Bij de chlorering komt voor elk in de Benzeenkern ingetreden chlooratoom een molecuul HCl vrij. Dit HCl gas bevat veel benzeendamp en die moet teruggewonnen worden. Dit kan door middel van afkoelen waarbij een groot deel van de benzeen vloeibaar wordt en daarna laten we de nog aanwezige benzeen absorberen door een oplosmiddel. Hiervoor wordt vaak ortho-dichloorbenzeen gebruikt, dat in een absorptietoren over Raschigringen naar beneden loopt in tegenstroom met het gas.(2,7) De vloeistof wordt gedestilleerd waarbij dus benzeen en ortho-dichloorbenzeen weer gescheiden worden. Het HCl gas wordt nu in water opgelost en het gevormde zoutzuur kan verkocht worden of het is te gebruiken voor andere doeleinden in het bedrijf.

Raschig  
Doo is het kind  
+ HCl + O  
→ O + HCl

Een andere methode om het HCl verder te verwerken is om het met behulp van lucht te verbranden tot chloor en water: Deacon-proces. Wanneer nu gelijktijdig benzeen toegevoegd wordt, dan reageert dit met het chloor en er wordt monochloorbenzeen gevormd. Op deze manier is men het HCl kwijt en het monochloorbenzeen kan verkocht worden. Deze reactie verloopt bij ongeveer 240°C en als katalysator vindt toepassing koperchloride op puijsteen of een

gedroogd neerslag van natriumaluminaat en koperchloride.

Het reactieproduct van de chlorering van benzeen scheidt men in het algemeen door destillatie waarbij de zuivering verder doorgevoerd wordt naarmate er een zuiverder product gewenst is.

## 2. Beschrijving van het proces

Het proces wordt besproken aan de hand van het schema bij de materiaal- en warmtebalans. (blz.9) Er wordt opgemerkt dat het rechterdeel van dit schema uitgewerkt en getekend is, zodat het hier ook uitvoeriger besproken zal worden.

Het proces bestaat uit continue werkwijzen waarbij benzeen en monochloorbenzeen worden gechloreerd en het gevormde HCl met lucht en benzeen reageert tot monochloorbenzeen. De mengsels van chloorbenzenen van beide reacties worden uiteindelijk gezamenlijk gezuiverd en leveren vier verschillende chloorbenzenen, namelijk mono-, ortho-di-, para-di-, en trichloorbenzeen.

Bij de keuze van het proces geldt de overweging dat continue werkwijzen in het algemeen voordelen bieden, vooral als er grote hoeveelheden van een bepaald product gemaakt moeten worden. Bij de toepassing van het terugvoeren van het monochloorbenzeen krijgen we als voordeel een hoog omzettingspercentage van benzeen in de dichloorbenzenen. Anderzijds moet er steeds veel monochloorbenzeen uit het reactiemengsel verwijderd worden en blijft er een grote hoeveelheid voortdurend in een kringloop aanwezig.

Overwegingen van economische aard spelen hier een grote rol en het gekozen proces lijkt aanvaardbaar. Bij de verwerking van het HCl tot monochloorbenzeen is de keuze gemakkelijker omdat monochloorbenzeen altijd een betere prijs oplevert dan zoutzuur.

In een reactor leiden we benzeen, ijzerchloride en chloor, en ook wordt monochloorbenzeen uit het reactiemengsel teruggevoerd. Het mengsel wordt rondgepompt, door een warmtewisselaar geleid, zodat de bij deze exotherme reactie vrijkomende warmte afgevoerd kan worden en de temperatuur constant gehouden wordt. Het bij de reactie gevormde HCl ontwijkt met veel benzeendamp. Na afkoeling wordt de gecondenseerde benzeen teruggevoerd naar de reactor en het HCl gaat met benzeendamp naar de tweede reactor.

Het reactiemengsel uit de eerste reactor wordt geneutraliseerd met loog en nadat de loogoplossing in een scheidingsvat afgescheiden is gaat het reactiemengsel door een warmtewisselaar, waarna het samengevoegd wordt met het bodemproduct van de laatste destillatiekolom behorende bij de tweede reactor. Het mengsel is dan op kooktemperatuur en gaat naar de voedingsplaat van de destillatiekolom.

*W. Kunt los afgevoerd  
dat de reactie is.*

Het monochloorbenzeen wordt afgedestilleerd, gecondenseerd, een deel teruggevoerd naar de kolom en na verder afkoelen wordt een ander deel teruggevoerd naar de reactor; de rest wordt na afkoelen opgeslagen. Het bodemproduct is op kooktemperatuur en wordt in de volgende destillatiekolom geleid. In deze kolom destilleren we het para-dichloorbenzeen af en na condensatie gaat een deel naar de kolom terug, de rest wordt na afkoelen opgeslagen. Het bodemproduct wordt direct in de derde kolom gevoerd, waar het topproduct na condensatie voor een deel wordt teruggestuurd naar de kolom en de rest gaat na afkoelen naar de opslagtanks. Het bodemproduct van de ortho-dichloorbenzeendestillatie slaat men na afkoelen op in tanks. Het bestaat voornamelijk uit 123- en 124-trichloorbenzeen.

Het bovengenoemde mengsel van HCl gas en benzeendamp wordt in een warmtewisselaar opgewarmd tot 210°C. De lucht wordt aangezogen door een fan en in de zuigleiding bevindt zich een luchtfilter: een cylinder waarvan de wanden gemaakt zijn van poreuze steen, die de zich in de lucht bevindende stofdeeltjes opvangen. De lucht wordt verhit met behulp van Dowtherm in een warmtewisselaar. De benodigde benzeendamp verkrijgen we door verdamping; de verdamper wordt gevoed met benzeen die teruggewonnen wordt in het proces. De benzeendamp wordt na oververhitting, evenals de lucht en het mengsel van HCl en benzeendamp, naar de menger gevoerd.

*Zie voor*

De menger heeft een inlaat met een nauwe opening waardoor de lucht naar binnen gedreven wordt; het HCl gas en de benzeendamp komen de menger binnen in het vlak van de nauwe opening, waardoor een hevige turbulentie ontstaat, dus een goede menging optreedt. Het mengsel vervolgt via een lange conische buis zijn weg.

De tot nu toe genoemde apparaten kunnen van staal geconstrueerd worden, de menger zal meestal van gietijzer zijn.

Het gasmengsel gaat naar de reactor waar de volgende reactie plaatsvindt:



De reactie is exotherm en verloopt bij 240°C met een katalysator van gedroogd neerslag van koperchloride en natriumaluminaat. De contact-tijd van het gas is ongeveer 2 sec.

De reactor is te vergelijken met een warmtewisselaar, namelijk verticaal staande pijpen die bevestigd zijn in pijpplaten en het geheel bevindt zich in een cilindervormig huis. Onder de onderste pijpplaat is gaas aange-

bracht dat de katalysator op zijn plaats houdt. De afvoer van de reactiewarmte geschiedt door lucht langs de buizen te blazen. De reactor is geheel uitgevoerd in staal. (8)

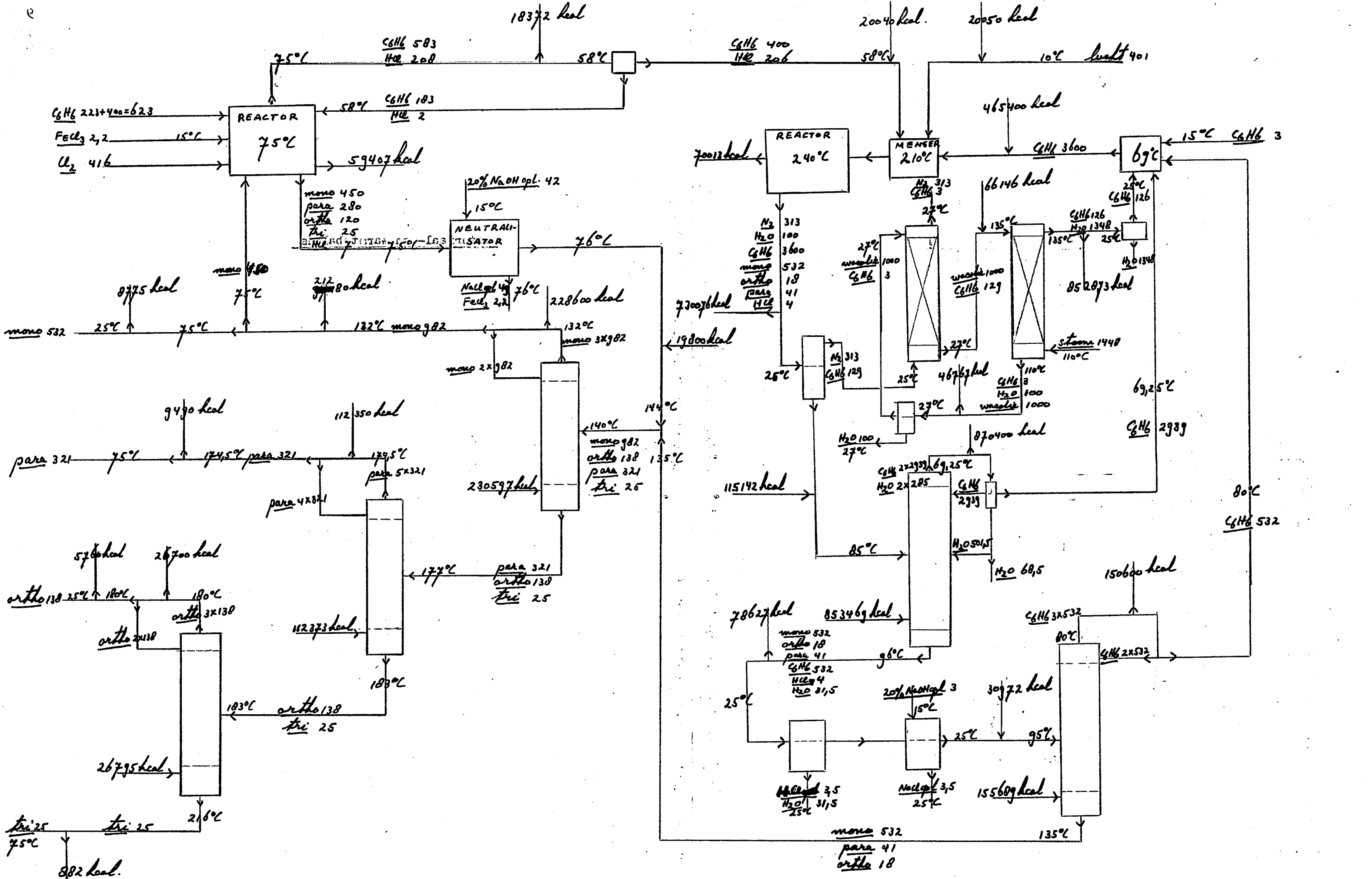
Het gasmengsel uit de reactor wordt nu gecondenseerd en afgekoeld; in een vloeistofafscheider kan het stikstofgas verzadigd aan benzeendamp/ontwijken! De vloeistof wordt in een warmtewisselaar op kooktemperatuur gebracht en in een kolom gevoerd, waarin een azeotroop van water en benzeen wordt afgedestilleerd. De damp wordt gecondenseerd en in een scheidingsvat geleid, waarna van de benzeen een deel bovenin de kolom wordt teruggevoerd en de rest naar de eerder genoemde benzeenverdamper teruggaat. Van het water wordt een deel afgevoerd en het andere deel wordt op de voedingsplaat weer in de kolom gebracht. Van de beschreven apparaten zijn de condensor, vloeistofafscheider en warmtewisselaar uitgevoerd in Admiralty (72%Cu, 27%Zn, 1%Sn, iets Sb), omdat er nu een HCl-oplossing aanwezig is. De destillatiekolom met toebehoren is uitgevoerd in staal, waarbij de kolom en de verdamper bedekt worden met een hars: Pyroflex. De pijpen van de verdamper zijn echter van Admiralty gemaakt ter bevordering van een goede warmteoverdracht; dit is eveneens het geval met de warmtewisselaar waarin het bodemproduct wordt afgekoeld. De vloeistof bestaat nu uit twee fasen namelijk water + HCl en de rest; in een stalen scheidingsvat bedekt met pyroflex wordt de waterige fase afgescheiden. De andere phase wordt in een gietijzeren menger geneutraliseerd en in een scheidingsvat wordt de loogoplossing afgescheiden en verzameld in een bak; uit deze bak wordt de loog weer met een pompje naar de menger gevoerd. De loog wordt periodiek ververst. De zojuist vermelde apparatuur kan uitgevoerd worden in roestvrijstaal; de verder nog te beschrijven apparatuur kan gemaakt worden van staal.

Het geneutraliseerde mengsel van benzeen, ortho-di-, en paradichloorbenzeen en monochloorbenzeen wordt in een warmtewisselaar voorverwarmd tot kooktemperatuur en in een destillatiekolom gebracht. De benzeendamp boven uit de kolom wordt gecondenseerd en van de vloeistof wordt een deel naar de kolom teruggevoerd; de resterende hoeveelheid gaat naar de in het begin van dit verslag genoemde benzeenverdamper.



Het uit de verdamper afgevoerde bodemproduct bestaande uit mono-, ortho-di-, en paradichloorbenzeen gaat naar de kolom waarin het samen met het reactiemengsel uit de eerste reactor wordt verwerkt.

De reeds eerder genoemde stikstof, dat met een hoeveelheid benzeendamp afgescheiden is uit het reactiemengsel, wordt in een wastoren behandeld met wasolie. (9) De wastoren is gevuld met Raschig ringen waarover de wasolie naar beneden loopt, het gas gaat hier in tegenstroom doorheen. De wasolie, waar de benzeen in opgelost is, wordt onder uit de kolom door een warmtewisselaar gestuurd waarin de vloeistof opgewarmd wordt. Hierna gaat het naar de stripper, dit is een kolom gevuld met Raschig ringen waarover de wasolie naar beneden loopt. Onderin de kolom wordt stoom geblazen die de benzeen uit de olie meeneemt en boven uit de kolom komt een mengsel van stoom en benzeendamp; na condenseren en afkoelen wordt de vloeistof in een scheidingsvat gescheiden. Het benzeen wordt teruggevoerd naar de benzeenverdamer en het water wordt afgevoerd. De onderuit de kolom komende wasolie wordt afgekoeld en in een scheidingsvat wordt het aanwezige water afgescheiden, waarna de wasolie weer naar de waskolom geleid wordt.



### 3. Materiaal- en warmtebalans

#### Materiaalbalans

In de tekening op blz.9 zijn de materiaalstromen opgegeven in kg/h.

Enkele gegevens:

De reactietemperatuur bij de chlorering is 75°C

Ortho- en para-dichloorbenzeen ontstaan in de verhouding 30/70.(1)

Bij de terugvoer van het monochloorbenzeen uit het reactiemengsel in de reactor bestaat het afgevoerde reactiemengsel uit:(6)

51% monochloorbenzeen

46% dichloorbenzenen

3% trichloorbenzeen

Na verwijdering van het monochloorbenzeen is de samenstelling:

94% dichloorbenzeen

6% trichloorbenzeen

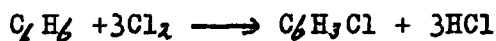
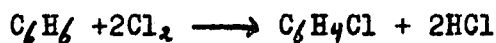
of

28% ortho-dichloorbenzeen

66% para-dichloorbenzeen

6% trichloorbenzeen

De volgende reacties vinden plaats:



In verband met de dimensies van de apparatuur nemen we nu een productie van 120 kg/h ortho-dichloorbenzeen. Met behulp van deze gegevens is de samenstelling van het reactiemengsel in kg te berekenen. Ook zijn de hoeveelheden benzeen en chloor te berekenen die toegevoerd moeten worden.

Aan katalysator voegen we toe 1% van de hoeveelheid benzeen.

Uit de toegevoerde hoeveelheid Chloor is de vrijkomende hoeveelheid HCl te berekenen. Van dit HCl lost een deel op in het reactiemengsel en het ontwijkende HCl neemt een deel van de benzeen als damp mee.

Berekening van de hoeveelheid benzeen die met het HCl gas meegevoerd wordt.

We voeren in de reactor: 623 kg benzeen

450 kg monochloorbenzeen

Dit is in mol fracties : benzeen 0,66  
monochloorbenzeen 0,33

De dampspanning van benzeen bij 75 °C is: 650 mm, dus de relatieve dampspanning van benzeen is:  $0,66 \times 650 = 433$  mm

~~We verwaarlozen de dampspanningen van de andere stoffen t.o.v. die van benzeen.~~  
*monochloorbenzeen, etc.*

De spanning van het HCl gas is:  $760 - 433 = 327$  mm

Met de volgende formule is de hoeveelheid afgevoerde benzeen te berekenen:

$$\frac{206 \times 348 \times 760}{36,5 \times 273 \times 327} \times 22,4 = \frac{X \text{ kg } C_6H_6 \times 348 \times 760}{78 \times 273 \times 433} \times 22,4$$

$$X = 583 \text{ kg benzeen}$$

Voor de tweede reactor hebben we een voeding nodig van HCl waarin 400 kg/h benzeen aanwezig is, dus moeten we een deel van de benzeendamp condenseren.

$$\frac{400 \times T \times 760}{78 \times 273 \times P} \times 22,4 = \frac{206 \times T \times 760}{36,5 \times 273 \times (760 - P)} \times 22,4$$

De spanning P van de benzeendamp mag dan hoogstens zijn:

$$P = 362 \text{ mm} \quad \text{dit is het geval bij } 58^\circ\text{C.}$$

Het gasmengsel moet dus afgekoeld worden tot 58 °C

De opgeloste hoeveelheid HCl in het reactiemengsel en in de gecondenseerde benzeen berekenen we als volgt.

Gegeven is de Ostwaldse oplosbaarheid van HCl in monochloorbenzeen

$$\alpha' = 7,63 \quad (10) \quad \alpha' = \frac{[HCl]_L}{[HCl]_G}$$

$$[HCl]_G = \frac{1,29}{36,5} \text{ gmol/liter} \quad [HCl]_L = 7,63 \times \frac{1,29}{36,5} \text{ gmol/liter}$$

In 1 liter monochloorbenzeen is aanwezig:  $7,63 \times \frac{1,29}{36,5} \times 36,5 = 9,9 \text{ g HCl/liter}$

We nemen nu aan dat het voor het gehele reactiemengsel geldt.

$$\text{Het volume van de vloeistof is: } \frac{450}{1,006} + \frac{280}{1,458} + \frac{120}{1,306} + \frac{25}{1,60} = 708 \text{ liter}$$

De opgeloste hoeveelheid HCl is:

$$708 \times \frac{2,9}{1000} = 7 \text{ kg HCl/h}$$

Met behulp van de gegeven oplosbaarheid van HCl in benzeen:  $\alpha' = 3,13$  kunnen we de hoeveelheid HCl berekenen die in de gecondenseerde benzeen oplost.

Bij de neutralisatie verloopt de volgende reactie:



We verbruiken 90% van de loogoplossing dus:

$$7 \text{ kg HCl} = 7 \times \frac{40}{36,5} \text{ kg NaOH} = 7 \times \frac{40}{36,5} \times 5 \text{ kg } 20\% \text{ NaOH Oplossing}$$

$$7 \times \frac{40}{36,5} \times 5 \times \frac{10}{9} = 42 \text{ kg } 20\% \text{ NaOH oplossing/h}$$

In de af te voeren zout- en loogoplossing is ook de afgevoerde katalysator opgelost.

De vloeistofstroom naar de destillatiekolom is samengesteld uit het geneutraliseerdreactiemengsel en het bodemproduct van de laatste destillatiekolom behorende bij de tweede reactor.

De refluxverhoudingen voor de verschillende destillaties zijn door vergelijking met voorbeelden bepaald.

In de tweede reactor verlopen de volgende reacties: (8)



Van de totale hoeveelheid HCl reageert 2% niet.

De verbruikte benzeen moet 10% van de aanwezige hoeveelheid zijn.

Er ontstaat mono-chloorbenzeen en dichloorbenzeen in de verhouding 90/10

Gewichtsverhouding, "di" : "mono" = 1 : 9

Moleculaire verhouding, di : mono =  $\frac{1}{147}$  :  $\frac{9}{112,5}$

" " ,  $\text{C}_6\text{H}_6$  voor di :  $\text{C}_6\text{H}_6$  voor mono =  $\frac{1}{147}$  :  $\frac{9}{112,5}$

Moleculaire verhouding, HCl voor di : HCl voor mono =  $\frac{2}{147} : \frac{9}{112,5}$

Er komt 4 kg HCl in het reactiemengsel dus 202 kg HCl reageert.

$$202 \text{ kg HCl} = \frac{202}{36,5} = 553 \text{ kgmol HCl}$$

Gewichtsverdeling: HCl voor di : 29,2kg

HCl voor mono : 172,7 kg

Hieruit volgt na berekening: 59 kg/h dichloorbenzeen

532 kg/h monochloorbenzeen

Met behulp van de vroeger gegeven verhouding vinden we:

18 kg ortho- dichloorbenzeen

41 kg para-dichloorbenzeen

De verbruikte hoeveelheid benzeen is 400 kg, dus totaal aan benzeen in te voeren : 4000 kg/h. In het reactiemengsel is dan 3600 kg aanwezig.

Er ontstaat: 100 kg water/h

De verbruikte hoeveelheid  $O_2$  is: 88,5 kg/h, dus er moet aan lucht aangevoerd worden:

$$\frac{88,5}{1,429} \times 5 \times 1,293 = 401 \text{ kg lucht/h}$$

$O$  : 1,429g/liter

lucht: 1,293g/liter

Het bodemproduct van de azeotropische destillatie bevat gelijke hoeveelheden monochloorbenzeen en benzeen. We moeten dus , om de azeotropische destillatie van de gegeven hoeveelheid benzeen mogelijk te maken, voldoende water in de kolom terugvoeren.

Gegevens voor de azeotropische destillatie:

$$T = 69,25^\circ\text{C}$$

$$P = 1 \text{ atm.}$$

moleculaire verhouding, benzeen : water = 70,4 : 29,6

gewichts " , " : " = 5,5 : 0,533

$$2939 \text{ kg benzeen} = 2939 \times \frac{0,533}{5,5} = 285 \text{ kg water}$$

Het bodemproduct bestaat uit twee fasen, namelijk water + HCl en de overige vloeistof vormt de andere fase. Van de aanwezige hoe-

veelheid HCl meestnde grootste hoeveelheid op in het water, de rest blijft achter in de organische vloeistof. Deze vloeistof wordt nu geneutraliseerd en de benodigde hoeveelheid Hoog wordt op dezelfde wijze berekend als bij de eerste neutralisatie.

Er wordt afgevoerd aan stikstof: 313 kg/h

De hoeveelheid benzeen die meegevoerd wordt berekenen we als volgt:  
dampspanning van benzeen bij 25°C = 98 mm

$$\frac{313 \times 298 \times 760}{28 \times 273 \times 662} \times 22,4 = \frac{X \text{ kg benzeen} \times 298 \times 760}{78 \times 273 \times 98} \times 22,4$$

$$X = 129 \text{ kg benzeen}$$

Over het verwijderen van benzeen uit gasmengsels met wasolie zijn gegevens bekend(9). Door vergelijking met voorbeelden zijn de aangegeven hoeveelheid wasolie bepaald. Tevens is nagegaan dat bij de gegeven hoeveelheden gas en vloeistof in wastoren en st<sup>R</sup>ipper het "flooding point" niet overschreden wordt. Hierbij moet nog vermeld worden dat de Raschig ringen een grootte hebben van 1 inch.(14)

### Warmtebalans

In het schema zijn de warmtehoeveelheden aangegeven in kcal/h. Optredende warmte-effecten als mengwarmten en verdunningswarmten zijn wegens een gebrek aan gegevens niet in beschouwing genomen.

Chloreringsreactor:

Reactiewarmte: 23 kcal/gmol  $\text{Cl}_2$  (11)

Vrykomende warmte:  $\frac{416}{71} \times 1000 \times 23 = 134700$  kcal

Warmte nodig voor opwarmen en verdampen:

$\text{Cl}_2$	$416 \times 60 \times 0,1175 =$	2935 kcal
$\text{FeCl}_3$	$2,2 \times 60 \times 0,18 =$	24 "
$\text{C}_6\text{H}_6$	$623 \times 60 \times 0,43 =$	16090 "
	$583 \times 94,17 =$	55000 "
	$183 \times 17 \times 0,43 =$	1337 "
HCl	$2 \times 17 \times 0,194 =$	<u>7</u> "
		75393 "

Af te voeren warmte:  $134700 - 75393 = 59407$  kcal

By het afkoelen van het dampmengsel van  $75^\circ\text{C}$  tot  $58^\circ\text{C}$  moeten afgevoerd worden:

$\text{C}_6\text{H}_6$	$583 \times 17 \times 0,43 =$	426 kcal
	$183 \times 94,17 =$	17260 "
HCl	$208 \times 17 \times 0,194 =$	<u>686</u> "
		<u>18372</u> "

Neutralisatie:

Neutralisatiewarmte 13,7 kcal/gmol  $\text{H}_2\text{O}$

Vrykomende warmte:  $\frac{7000 \times 13,7}{36,5} = 2628$  kcal

Warmte nodig voor het opwarmen van de loog:

$42 \times 60 \times 0,830 = 2093$  kcal



Warmteoverschot:  $2628 - 2093 = 535$  kcal

Hierdoor kan de vloeistof  $y^{\circ}\text{C}$  opgewarmd worden.

We kunnen berekenen dat, om de vloeistof  $1^{\circ}\text{C}$  op te warmen,

318 kcal nodig zyn.  $y = \frac{535}{318} = 1^{\circ}\text{C} \quad 2^{\circ}\text{C}$

Destillatiekolom.

De vloeistof uit de neutralisator warmen we op tot  $144^{\circ}\text{C}$ , waarna de vloeistof van  $135^{\circ}\text{C}$  er by gevoegd wordt en de vloeistof gaat dan by  $140^{\circ}\text{C}$  de kolom in.

Opwarmen van de vloeistof van  $76-140^{\circ}\text{C}$ :

mono:	$450 \times 64 \times 0,38$	=	10920	kcal
para:	$280 \times 64 \times 0,297$	=	5320	"
ortho:	$120 \times 64 \times 0,269$	=	2064	"
tri:	$25 \times 64 \times 0,25$	=	<u>400</u>	"
			18704	"

Opwarmen van de vloeistof van  $135-140^{\circ}\text{C}$ :

mono:	$532 \times 5 \times 0,38$	=	1011	kcal
para:	$41 \times 5 \times 0,297$	=	61	"
ortho:	$18 \times 5 \times 0,269$	=	<u>24</u>	"
			1096	"

Het eerste vloeistofmengsel heeft nodig:  $\frac{18704}{64} = 292$  kcal/ $^{\circ}\text{C}$

Dus we moeten deze vloeistof opwarmen tot:

$$140 + \frac{1096}{292} = 144^{\circ}\text{C}$$

en hiervoor is dus nodig  $18704 + 1096 = 19800$  kcal

By de destillatie passen we een refluxverhouding 2 toe.

Er moet  $3 \times 982$  kg monochloorbenzeendamp gecondenseerd worden.

De af te voeren warmte bedraagt:

$$3 \times 982 \times 77,95 = 228600 \text{ kcal}$$

In de kolom is warmte nodig voor opwarmen en verdampen:

mono	=	228600 kcal
para 321x37x0,297	=	3520 "
ortho 138x37x0,269	=	1376 "
tri 25x37x0,25	=	<u>231</u> "
		233737 "

Vrykomende warmte:

mono 982x8x0,40	=	<u>3140</u> "
-----------------	---	---------------

Warmte toe tevoeren door

de verdamper	=	<u>230597 kcal</u>
--------------	---	--------------------

By het afkoelen van het vloeibare monochloorbenzeen van 132 tot 75°C moet aan warmte afgevoerd worden:

$$982 \times 57 \times 0,38 = 21280 \text{ kcal}$$

By afkoelen van 75 tot 25°C:  $532 \times 50 \times 0,33 = 8775 \text{ kcal}$

Op dezelfde wyze zyn de in het schema aangegeven warmtehoeveelheden berekend voor de twee volgende destillatiekolommen.

Tweede reactor:

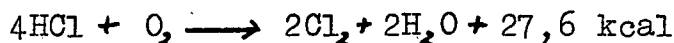
De voeding voor deze reactor wordt voorverwarmd tot 210°C en gemengd. De hiervoor benodigde warmtehoeveelheden zyn in het schema aangegeven.

In de reactor verloopt de reactie:



De reactiewarmte kunnen we benaderen door de reactie te splitsen in een verbranding van HCl en de chlorering van benzeen.

Reactiewarmte voor de verbranding van HCl is: (13)



Vrykomende warmte:

$$\text{verbranding } \frac{202 \times 10^3 \times 27,6}{4 \times 36,5} \times 27,6 = 38220 \text{ kcal}$$

$$\text{chlorering } \frac{2 \times 202 \times 10^3 \times 23}{4 \times 36,5} = \frac{63600 \text{ kcal}}{101}$$

101820 kcal

Warmte nodig om het binnenkomende gas op te warmen van 210 tot 240°C:

$$\text{benzeen } 3600 \times 30 \times 0,23 = 24840 \text{ kcal}$$

$$\text{lucht } 401 \times 30 \times 0,25 = 3007 \text{ "}$$

$$\text{HCl } 206 \times 30 \times 0,194 = 1200 \text{ "}$$

$$\text{benzeen } 400 \times 30 \times 0,23 = \underline{2760} \text{ "}$$

31807 "

Af te voeren warmte uit de reactor:

$$101820 - 31807 = \underline{70013 \text{ kcal}}$$

#### 4. Berekening van een destillatiekolom

We beschouwen de kolom, die als voeding heeft:

monochloorbenzeen	532 kg/h	39,4 mol%
benzeen	532	57,2
ortho-dichloorbenzeen	18	1,0
para-dichloorbenzeen	41	2,3

We passen by de destillatie een refluxverhouding 2 toe.

De diameter van de kolom berekenen we als volgt:

Boven uit de kolom komt  $3 \times 532 = 1596$  kg benzeendamp.

$$\text{Dit is: } \frac{1596 \times 353 \times 22,4}{78 \times 273} = 593 \text{ m}^3/\text{h} = \frac{593}{3600 \times 28,317 \times 10} = 5,86 \text{ cuft/sec}$$

$$U = K_v \sqrt{\frac{f_1 - f_2}{f_2}} \quad (16)$$

$U$  = dampsnelheid

$K_v$  = constante

$f_1$  = dichtheid van de vloeistof

$f_2$  = dichtheid van de damp

Voor een plaatafstand van  $1\frac{1}{2}$  ft en een vloeistofslot van

1 inch is de  $K_v = 0,14$

$$f_1 = 0,8794 \times 62,4 = 54,8 \text{ lbs/cuft}$$

$$f_2 = \frac{78 \times 492}{359 \times 636} = 0,1683 \quad "$$

$$U = 0,14 \sqrt{\frac{54,8 - 0,1683}{0,1683}} = 2,52 \text{ ft/sec}$$

Oppervlak van de doorsnede van de kolom is:

$$\frac{5,86}{2,52} = 2,32 \text{ ft}^2 \quad \frac{1}{4} \pi D^2 = 2,32$$

De diameter van de kolom is: 1,72 ft = 525 mm

Het aantal theoretische schotels bepalen we als volgt:

Hiervoor gebruiken we de methode van Lewis en Matheson(15)

$$R = 2$$

$$P = 1 \text{ atm}$$

Voeding heeft kooktemperatuur.

Wet van Raoult is geldig.

Destillaat D:  $C_6H_6 + 0,5\%$  mol% Monochloorbenzeen

Bodemproduct W: vloeistof + 0,5 mol% Benzeen

Gaan we nu uit van 100 mol voeding en is  $x_{08}$  = mol fractie benzeen, dan kunnen we een benzeen-materiaalbalans opstellen:

$$57,2 = Dx_{08} + 0,005W$$

$$= (100-W)x_{08} + 0,005W = 100x_{08} + W(0,005 - x_{08})$$

$$x_{08} = 0,995 \quad 57,2 = 99,5 + W(-0,99)$$

$$W = 42,7$$

$$D = 57,3$$

	D		W	
	mol	mol%	Mol	mol%
Benzeen	57,0	99,5	0,2	0,5
Monochloorbenzeen	0,3	0,5	39,1	91,8
Para-dichloorbenzeen	-	-	2,3	5,4
Ortho-dichloorbenzeen	-	-	1,0	2,3
	57,3	100,0%	42,7	100%

$Q_n$  = Vloeistofstroom boven de voedingsplaat:  $2 \times 57,3 = 114,6 \text{ kg/h}$

$V_n$  = Dampstroom " " " :  $114,6 + 57,3 = 171,9 \text{ kg/h}$

$Q_m$  = Vloeistofstroom onder " " " :  $114,6 + 100 = 214,6 \text{ kg/h}$

$V_m$  = Dampstroom " " " :  $171,9 \text{ kg/h}$

Werklyn onder de voedingsplaat:

$$y = \left(\frac{Q}{V}\right) x_{(m+1)s} - \left(\frac{W}{V}\right) x_{ws}$$

We kunnen nu voor elke component een vergelijking voor de werkllyn opstellen.

$$\text{Benzeen } y = \frac{214,6x}{171,9} - \frac{42,7}{171,9} \cdot 0,005 = 1,250x - 0,0012$$

$$\text{Monochloorbenzeen } y = 1,250x - 0,2274$$

$$\text{Para-dichloorbenzeen } y = 1,250x - 0,0137$$

$$\text{Ortho-dichloorbenzeen } y = 1,250x - 0,0062$$

Werklyn boven de voedingsplaat:

$$y = \left(\frac{O}{V}\right)_n x_{\text{enters}} - \left(\frac{D}{V}\right)_n x_{\text{os}}$$

Voor elke component kan weer een vergelijking opgeschreven worden.

$$\text{Benzeen } y = \frac{114,6x}{171,9} - \frac{57,3}{171,9} \cdot 0,995 = 0,667x + 0,3336$$

$$\text{Monochloorbenzeen } y = 0,667x + 0,0017$$

$$\text{Para-dichloorbenzeen } y = 0,667x$$

$$\text{Ortho-dichloorbenzeen } y = 0,667x$$

We gaan nu uit van het bodemproduct waarvan de samenstelling gegeven is. De temperatuur is de kooktemperatuur van de vloeistof, dus de som van de partieele dampspanningen is 760 mm. Met behulp van  $y = \frac{px}{\sum px}$  kunnen we de samenstelling van de damp berekenen en met behulp van de vergelijkingen voor de werkllynen de samenstelling van de vloeistof die zich op de volgende plaat bevindt.

Zo kunnen we een plaat tot <sup>PLAAT</sup> berekening uitvoeren die is weergegeven in de tabel op de volgende bladzijden.

Uit de tabel blijkt dat de vloeistof  $x_5$  een kooktemperatuur heeft van 95°C.

De voeding heeft ook een kooktemperatuur van 95°C en de samenstellingen van de vloeistoffen stemmen overeen.

*Agnes*

	$^{\circ}\text{C}$	$P$ (mm)	$x_w$	$p x_w$	$y = \frac{p x}{\sum p x}$	$x_1$
benzeen mono para ortho	133	3030	0,005	15,2	0,0203	0,0172
		782	0,918	717,0	0,957	0,9480
		240	0,054	13,0	0,0173	0,0219
		195	0,023	4,5	0,0061	0,0096
				<u>749,7</u>		
			$x_1$	$p x_1$	$y_1$	$x_2$
benzeen mono para ortho	132	2960	0,0172	50,9	0,0653	0,0532
		760	0,9480	722,0	0,9260	0,9240
		230	0,0219	5,0	0,0064	0,0161
		190	0,0096	1,8	0,0023	0,0068
				<u>779,7</u>		
			$x_2$	$p x_2$	$y_2$	$x_3$
benzeen mono para ortho	127	2634	0,0532	140,6	0,1843	0,1485
		666	0,9240	616,0	0,8100	0,8280
		195	0,0161	3,1	0,0047	0,0147
		165	0,0068	1,1	0,0014	0,0061
				<u>760,8</u>		
			$x_3$	$p x_3$	$y_3$	$x_4$
benzeen mono para ortho	119	2181	0,1485	323,8	0,4240	0,3400
		528,8	0,8280	438,0	0,5740	0,6420
		150	0,0147	2,3	0,0030	0,0134
		125	0,0061	0,8	0,0010	0,0058
				<u>764,9</u>		
			$x_4$	$p x_4$	$y_4$	$x_5$
benzeen mono para ortho	106	1578	0,3400	537,0	0,6980	0,5590
		358,7	0,6420	230,0	0,2992	0,4210
		95	0,0134	1,3	0,0017	0,0123
		75	0,0058	0,4	0,0005	0,0054
				<u>768,7</u>		
			$x_5$	$p x_5$	$y_5$	$x_6$
benzeen mono para Ortho	95	1172	0,5590	656	0,8610	0,6890
		250	0,4210	105,3	0,1381	0,2924
		60	0,0123	0,7	0,0009	0,0117
		50	0,0054	0,3	0,0004	0,0053
				<u>762,3</u>		
			$x_6$	$p x_6$	$y_6$	$x_7$
benzeen mono para ortho	90	1008	0,6890	694	0,9170	0,8750
		208,4	0,2924	60,9	0,0805	0,1182
		50	0,0117	0,6	0,0008	0,0012
		40	0,0053	0,2	0,0003	0,0005
				<u>755,7</u>		

	°C	P (mm)	$x_7$	$Px_7$	$y_7$	$x_8$
benzeen mono para ortho	84	859,2	0,8750	752,0	0,9740	0,9600
		170,3	0,1182	20,1	0,0260	0,0364
		40	0,0012	0,05	0,00006	0,00009
		30	0,0005	0,02	0,00002	0,00001
				772,17		
			$x_8$	$Px_8$	$y_8$	$x_9$
benzeen mono para ortho	81	784,8	0,9600	754	0,9930	0,9880
		151,1	0,0364	25,5	0,0072	0,0082
		40	0,00009			
		30	0,00001			
				759,5		
			$x_9$	$Px_9$	$y_9$	$x$
benzeen mono	80	760	0,9880	752,0	0,9980	
		144,8	0,0082	1,12	0,0015	
				753,12		

Voor de verdere berekening vanaf  $x_8$  hebben we de vergelijkingen voor de werklijnen boven de voedingsschotel toegepast. De berekening gaat door totdat de damp een samenstelling heeft van 99,8% benzeen ( $y_9$ ).

Er zijn negen theoretische schotels. De voedingsplaat ligt tussen de zesde en zevende theoretische schotel vanaf de bodem. Nemen we een schotefficiency aan van 55%, dan zijn er  $\frac{100}{55} \times 9 = 17$  praktische schotels.

*Klopt nu alles?*



5. Literatuur

1. Chem. Weekblad 49 A171 (1953)
2. Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology 3-813
3. H.F. Wiegandt en P.R. Lantos, Ind. Eng. Chem. 43, 2167-72 (1951)
4. Chem. Eng. 54, No 4, 118-120 (1947)
5. Chem. Eng. Progress 44, No 3, 183-(1948)
6. U.S. Patent No 2.527.606
7. " No 1.858.521
8. R.M. Crawford, Chem. Eng. Progress 46, No 10, 483(1950)
9. Lowry, Chemistry of Coal Utilization, 1164
10. International Critical Tables, vol 3, 261-271
11. Groggins, Unit Processes, 183 (4e druk)
12. J.N. Pattison, Ind. Eng. Chem. 43, 1444(1951)
13. Mellor, A treatise on inorganic and theoretical chemistry vol 2, 33
14. Perry, Chemical Engineers Handbook (2e druk), 1205
15. Robinson en Gilliland, Elements of fractional distillation (3e druk), 139
16. Perry, Chem. Eng. Handbook (2e druk), 1449

V mitters