

# **POLITECNICO DI TORINO**

## **ESAME DI STATO**

**per l'abilitazione alla professione di Ingegnere**

**I sessione 1997**

**Ramo Ingegneria chimica - Tema Nr 1**

### **Tema di "Process design" -Produzione di clorobenzene da benzene e cloro**

Progettare un impianto per la produzione di 20.000 tonnellate/anno di monoclorobenzene, insieme a non meno di 2000 tonnellate anno di diclorobenzene, per clorurazione diretta del benzene.

#### *Informazioni sul processo*

Il benzene liquido (che deve contenere meno di 30 ppm in peso di acqua) è alimentato al sistema di reazione che consiste in due recipienti agitati continui, operanti in serie alla pressione di 2.4 bar. Il cloro gassoso è alimentato in parallelo ad entrambi i reattori. Come catalizzatore agisce il cloruro ferrico, prodotto in situ per azione del cloruro di idrogeno su ferro dolce. La temperatura di reazione è mantenuta a 328 K mediante un sistema di raffreddamento. Il cloruro di idrogeno gassoso che lascia i reattori è dapprima raffreddato per condensare molte delle impurezze organiche, e poi passa in un adsorbitore a carbone attivo dove le ultime tracce di impurezze sono eliminate prima che lasci l'impianto per altri usi.

La corrente liquida di clorobenzene impuro che lascia il secondo reattore viene lavata con una soluzione di acqua e soda caustica per rimuovere tutto il cloruro di idrogeno disciolto. L'unità di recupero del prodotto consiste in due colonne di distillazione in serie. Nella prima (detta "colonna del benzene") il benzene non reagito viene recuperato come prodotto di testa e riciclato. Nella seconda colonna ("colonna del clorobenzene") sono separati il mono- e diclorobenzene. Il benzene recuperato dalla prima colonna viene miscelato con il benzene dell'alimentazione, e questa corrente viene inviata ad una colonna di distillazione ("colonna di essiccamento") dove l'acqua è rimossa in testa. La corrente di benzene proveniente dalla coda della colonna di essiccamento viene alimentata al sistema di reazione.

#### *Specifiche*

##### *alimentazione:*

cloro, a pressione atmosferica, 293 K, purezza 100%

benzene, a pressione atmosferica, 293 K, 99.95 % in peso benzene, 0.05 % in peso acqua

##### *prodotto:*

monoclorobenzene: 99.7 % in peso

diclorobenzene: 99.6 % in peso

cloruro di idrogeno: gas, contenente meno di 250 ppm in peso di benzene

#### *Servizi*

- vapore: secco e saturo a 8 bar e a 28 bar
- acqua di raffreddamento: 293 K
- acqua di processo: 293 K
- soluzione di soda caustica: 5 % in peso di NaOH, 293 K
- elettricità: 440 V, 60Hz, 3 fasi

**Si richiede di:**

- 1) preparare i bilanci di materia del processo (conformemente alle norme UNICHIM o simili), considerando i singoli stadi di reazione. Le cinetiche delle reazioni di clorurazione sono date nel seguito; considerare 330 giorni lavorativi l'anno.
- 2) preparare i bilanci di energia per il primo reattore e per la colonna del clorobenzene (con rapporto di riflusso pari al doppio del rapporto di riflusso minimo)
- 3) disegnare lo schema di flusso del processo [devono essere riportate le principali apparecchiature e indicate le pressioni e le temperature]
- 4) scegliere i materiali di costruzione delle principali apparecchiature
- 5) effettuare un dimensionamento di massima dei reattori.
- 6) disegnare lo schema di flusso strumentato, limitatamente al sistema di reazione.
- 7) fare un dimensionamento di massima della colonna di distillazione del clorobenzene [numero di stadi, altezza e diametro della colonna]; è sufficiente il dimensionamento effettuato con metodi "short-cut"
- 8) indicare le misure di sicurezza richieste per l'impianto, considerando le caratteristiche di tossicità e di infiammabilità delle sostanze utilizzate.

**Dati***a) Reazioni*

Si può assumere che il clorobenzene sia composto esclusivamente dall'isomero para, e la formazione di triclorobenzene può essere trascurata.

Se la concentrazione di cloro disciolto rimane praticamente costante le espressioni cinetiche sono di pseudoprim'ordine:

$$r_B = -k_1 x_B$$

$$r_M = k_1 x_B - k_2 x_M$$

$$r_D = k_2 x_M$$

dove  $r$  è la velocità di reazione,  $k_1$  la costante cinetica della reazione (1) a 328 K ( $= 1.00 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ),  $k_2$  la costante cinetica della reazione (2) a 328 K ( $= 0.15 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ),  $x$  la frazione molare.

I pedici B, M, D indica benzene, monoclorobenzene e diclorobenzene.

Le rese del sistema di reazione dovrebbero essere calcolate sulla base di uguali tempi di permanenza del liquido nei due reattori, con una frazione trascurabile di cloro non reagito nei flussi dei prodotti in fase gassosa. Si può assumere che il flusso del prodotto liquido contenga 1.5 % in peso di cloruro di idrogeno.

b) Solubilità

Solubilità del sistema acqua/benzene

Temperature (K)	293	303	313	323
g H <sub>2</sub> O/100 g C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.050	0.072	0.102	0.147
g C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> /100 g H <sub>2</sub> O	0.175	0.190	0.206	0.225

c) Dati termodinamici e fisici

equilibrio liquido-vapore

$y_i = K x_i$  (da nomogramma allegato) oppure dalla seguente tabella di tensioni di vapore (in mmHg) alle diverse temperature

T, °C	1	5	10	20	40	60	100	200	400	700
clorobenzene	-13.0	10.6	22.2	35.3	49.7	58.3	70.7	89.4	110.0	132.2
diclorobenzene			54.8	69.2	84.8	95.2	108.4	128.3	150.2	173.9

	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> liquid	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> gas	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl liquid	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl gas	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> liquid	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> gas
Heat of formation at 298 K (kJ/kmol)	49.0	82.9	7.5	46.1	-42.0	5.0
Heat capacity (kJ/kmol K)						
298 K	136	82	152	92		103
350 K	148	99	161	108	193	118
400 K	163	113	170	121	238	131
450 K	179	126	181	134	296	143
500 K	200	137	192	145	366	155

	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> liquid	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> gas	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl liquid	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl gas	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> liquid	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> gas
Density (kg/m <sup>3</sup> )						
298 K	872		1100			
350 K	815		1040		1230	
400 K	761		989		1170	
450 K	693		932		1100	
500 K	612		875		1020	
Viscosity (Ns.m <sup>-2</sup> )						
298 K	0.598 × 10 <sup>-3</sup>		0.750 × 10 <sup>-3</sup>			
350 K	0.326 × 10 <sup>-3</sup>		0.435 × 10 <sup>-3</sup>		0.697 × 10 <sup>-3</sup>	
400 K	0.207 × 10 <sup>-3</sup>		0.305 × 10 <sup>-3</sup>		0.476 × 10 <sup>-3</sup>	
450 K	0.134 × 10 <sup>-3</sup>		0.228 × 10 <sup>-3</sup>		0.335 × 10 <sup>-3</sup>	
500 K	0.095 × 10 <sup>-3</sup>		0.158 × 10 <sup>-3</sup>		0.236 × 10 <sup>-3</sup>	
Surface tension (N/m)						
298 K	0.0280		0.0314			
350 K	0.0220		0.0276		0.0304	
400 K	0.0162		0.0232		0.0259	
450 K	0.0104		0.0177		0.0205	
500 K	0.0047		0.0115		0.0142	

## **Allegati**

- a) Nomogramma per il calcolo della costante K (equilibri liquido-vapore)**
- b) Informazioni aggiuntive sul processo di clorurazione del benzene, estratte dal Kirk-Otmer, Encyclopedia of chemical technology.**

**Si precisa che quelle riportate sono informazioni aggiuntive, allegate per agevolare il candidato. I dati essenziali sono riportati nel testo della prova (in italiano).**

- c) estratto delle norme UNICHIM, relative alla stesura dello schema di processo**

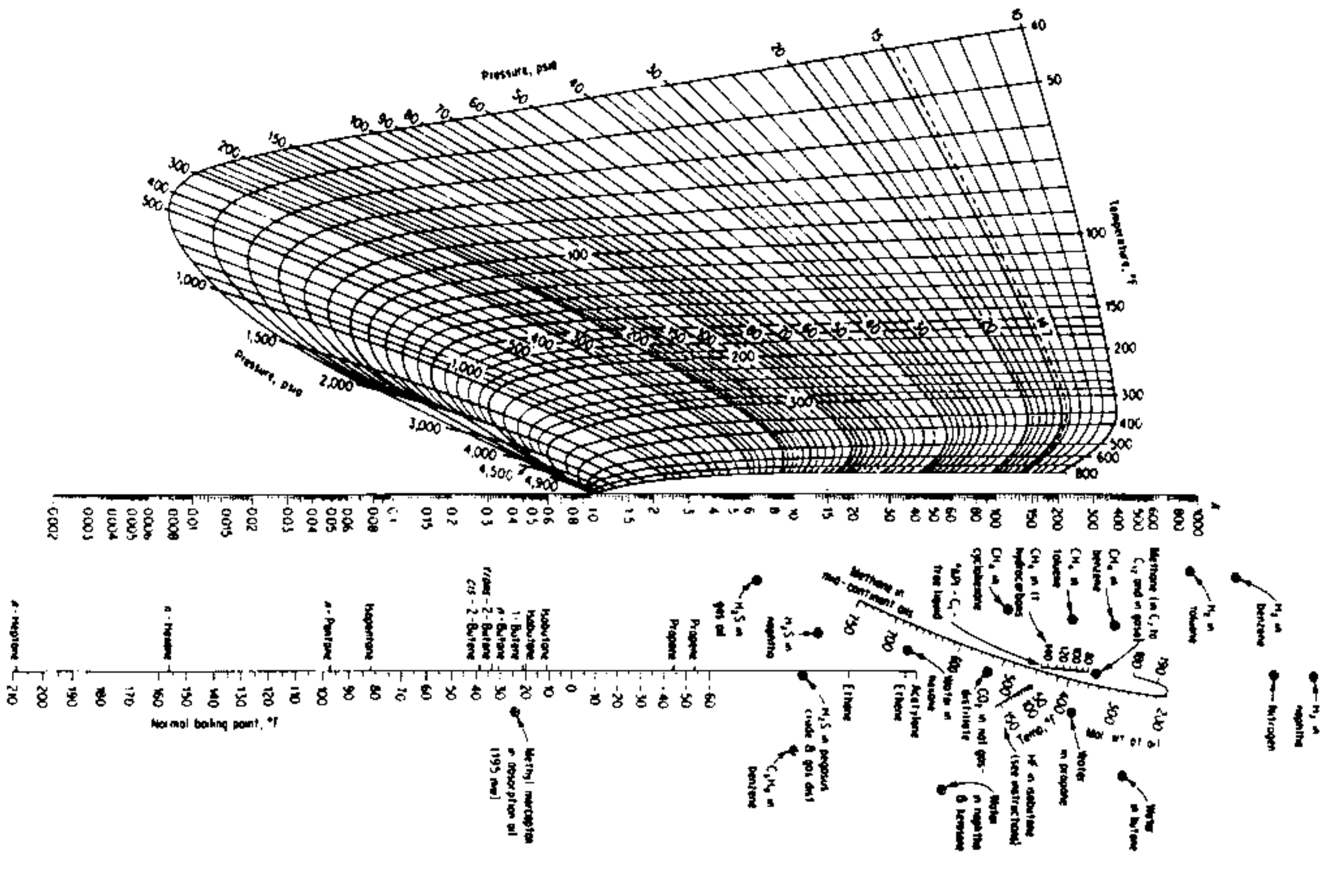


FIGURE C1-1  
Vapor-liquid equilibria, 40 to 800°F. [From S. T. Hadden and H. G. Grayson, *Hydrocarb. Proc. and Petrol. Refiner*, 40: 207 (September 1961).]

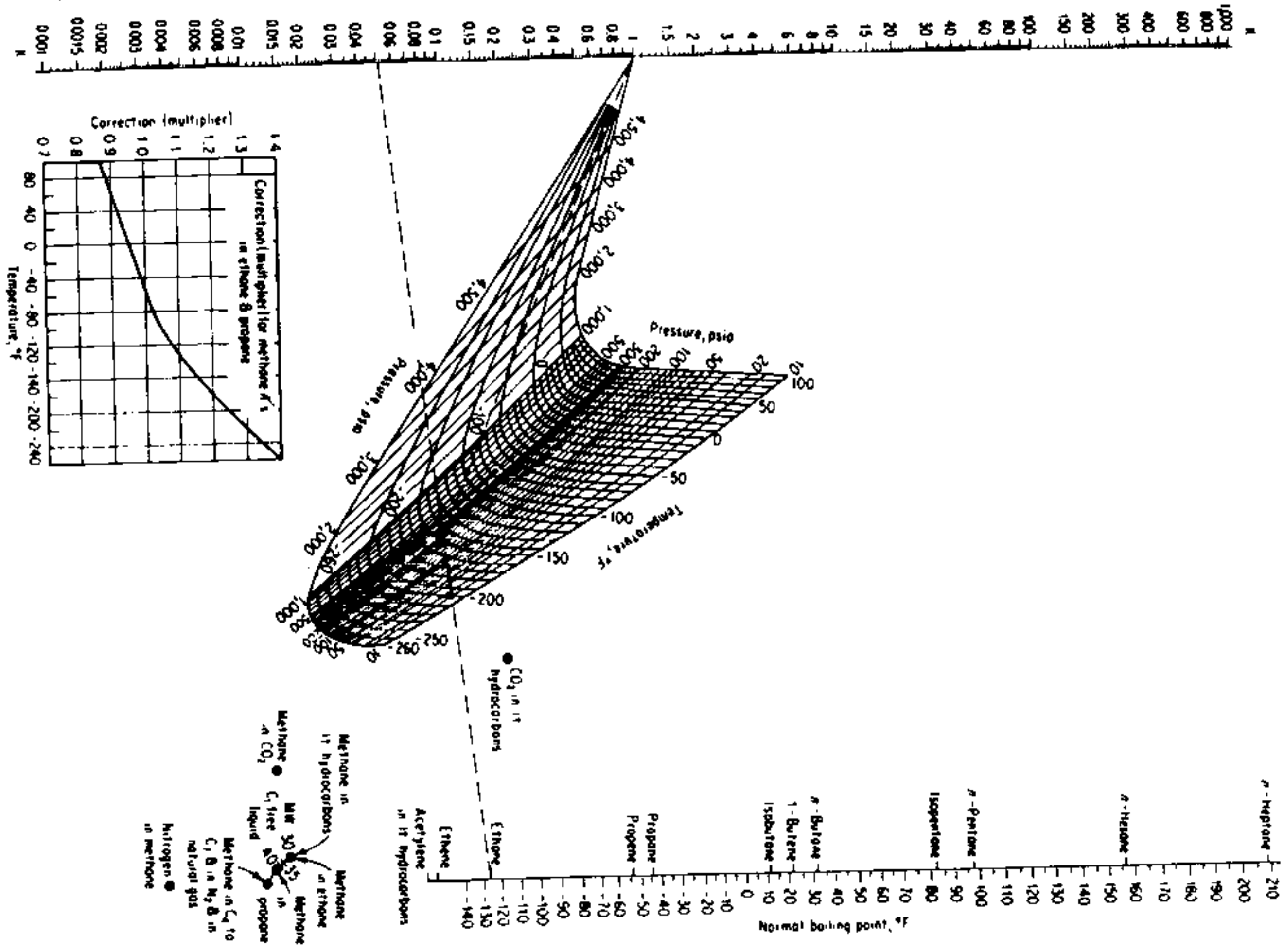


FIGURE C1-2  
Vapor-liquid equilibria, -260 to +100°F. [From S. T. Hadden and H. G. Grayson, *Hydrocarb. Proc. and Petrol. Refiner*, 40: 207 (September 1961).]

# Produzione di cloro benzene estratto da Wick - Otnez

## Manufacture

The production of any chlorinated benzene is a multiple product operation. A plant for any chlorobenzene must produce HCl and some other chlorinated benzenes. Only limited control can be exercised over the product ratios. Chlorinated benzenes can be produced by the vapor phase chlorination of benzene using air and HCl as chlorinating agents; this is the first stage of the Raschig phenol process (7-8). The energy costs for this process are so high that it is no longer used commercially and it could never have been operated economically to produce chlorobenzenes as main products. Chlorine and benzene react in the vapor phase at 400-500°C to give a different distribution of products (12), but such a process would be much more costly than conventional liquid-phase operations.

All the chlorobenzenes are now produced by chlorination of benzene in the liquid phase. Ferric chloride is the most common catalyst. A recent study indicates that the  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  complex is probably the most effective catalyst (13). Although precautions are taken to keep water out of the system, it is possible that this complex catalyst is present in most operations owing to traces of water in benzene entering the reactor.

The liquid-phase chlorination of benzene is an ideal example of a set of sequential reactions. The possible reactions are shown in Figure 1, with the main rate constants indicated. For convenience, one of the rate constants,  $K_5$ , is given the value of unity, and the others shown as relative rates. Chlorine concentration does not enter the calculation procedure as it is the same for all reactions. Two classical papers have been published modeling the chlorination of benzene through the dichlorobenzenes (14-15). A reactor system may be simulated with the relative rate equations and flow equation. The batch reactor gives the minimum ratio of  $-\text{Cl}_{n+1}/-\text{Cl}_n$ . This can be approximated by a plug-flow reactor or a multistage stirred reactor. A single-stage stirred reactor will produce the highest  $-\text{Cl}_{n+1}/-\text{Cl}_n$  ratio. When chlorobenzene is the desired product, control over the dichlorobenzenes to monochlorobenzene ratio is effected primarily by controlling the extent of chlorination. The low di/mono ratio is obtained at the expense of energy used in recycling the unreacted benzene.

In the liquid-phase chlorination, 1,3-dichlorobenzene is found only in small quantity, and 1,3,5-trichlorobenzene and 1,2,3,5-tetrachlorobenzene are undetectable. The ratios of 1,4- to 1,2-dichlorobenzene with various catalysts are shown in Table 2.

Iodine plus antimony trichloride is effective in selectively chlorinating 1,2,4-trichlorobenzene to 1,2,4,5-tetrachlorobenzene (22).

The chlorination reaction is exothermic. The heat liberated is ca 1.83 kJ/g  $\text{Cl}_2$  (437 cal/g  $\text{Cl}_2$ ). Heat is removed in some cases by circulating the reaction liquid through a suitable cooler (see Heat exchange technology). In other cases, chlorination occurs

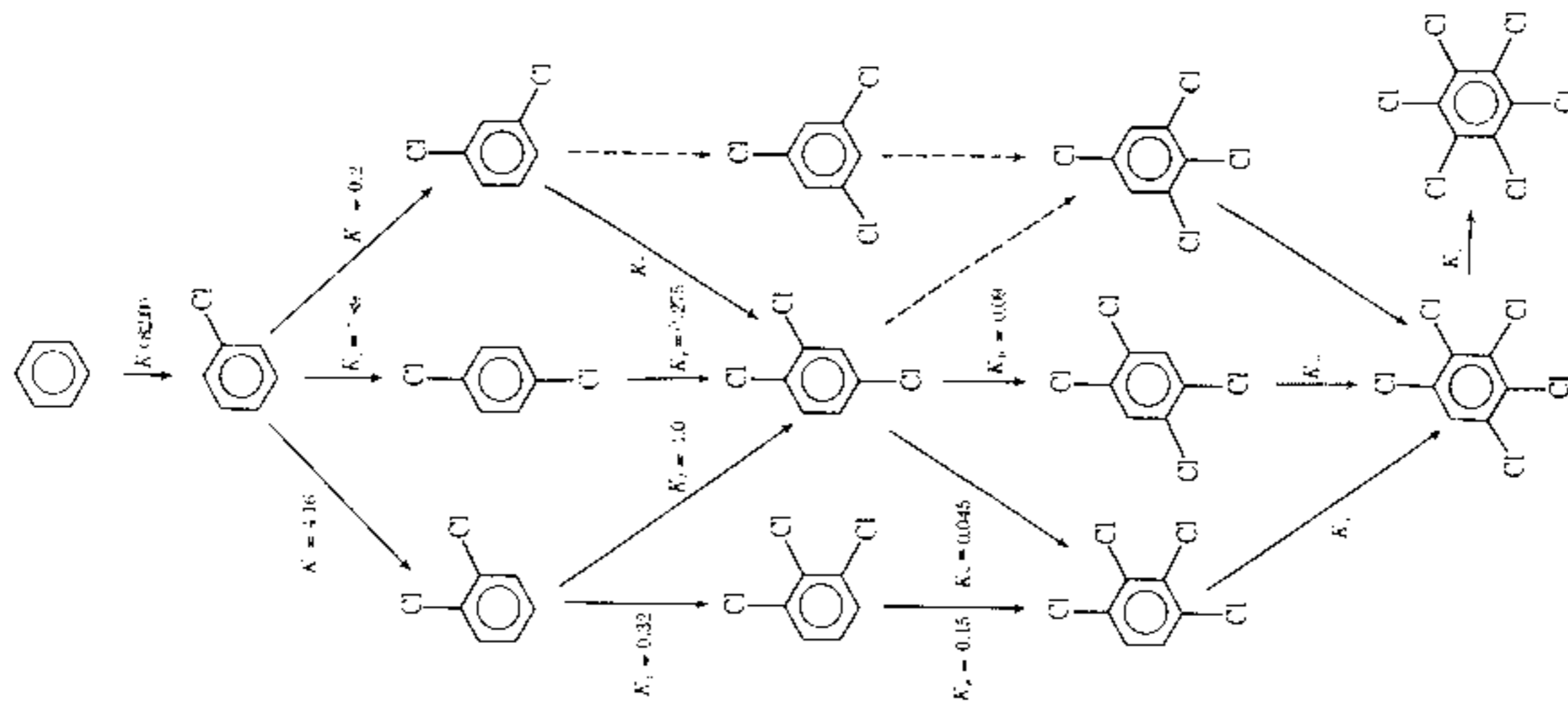


Figure 1. Sequential reactions showing relative rates in the liquid chlorination of benzene.

must meet a very low organic content specification, a charcoal bed is used ahead of the HCl absorber, or the aqueous HCl solution product is treated with charcoal. Alternatively, the reactor gas can be compressed and passed to a distillation column with anhydrous 100% liquid HCl as the distillate; the organic materials are the bottoms and are recirculated to the process. Any noncondensable gas present in the HCl feed stream is vented from the distillation system and scrubbed with water. Any plant at times produces unwanted isomers. This requires an incinerator, capable of burning chlorinated hydrocarbons to HCl, H<sub>2</sub>O, and CO<sub>2</sub>, equipped with an efficient absorber for HCl (see Incinerators). An alternative to burning is the dechlorination using hydrogen over a suitable catalyst.



The ultimate product could be benzene. Dechlorination can be done in the vapor phase with palladium, platinum, copper, or nickel catalysts (23-26) or in the liquid phase with palladium catalysts (27). The vapor phase dechlorination of 1,2,4-trichlorobenzene is reported to give good yields of 1,3-dichlorobenzene (24,26).

Another alternative to burning is rearrangement of the undesired isomer. This technique is practiced extensively in the petroleum industry, for example, in the production of xylene isomers using a HF-BF<sub>3</sub> catalyst-extractor system (28) (see BTX processing). Polychlorinated benzenes are considerably more resistant to rearrangement than are the isomeric hydrocarbon mixtures. Some patents have been issued to cover rearrangements using aluminum chloride catalyst (29-31). A HF-SbCl<sub>5</sub> catalyst system is also reported to be effective in converting dichlorobenzenes to 1,3-dichlorobenzene (32). There have been no reported commercial operations using these technologies to date.

#### Storage, Shipment, and Handling

Chlorobenzenes are stored in manufacturing plants in liquid form in black iron containers. Aluminum and aluminum alloys are not suitable. Mono-, 1,2-di-, and 1,2,4-trichlorobenzenes are liquids at room temperature and are shipped in bulk in steel or stainless steel tank trucks or tank cars. 1,4-Dichlorobenzene and 1,2,4,5-tetrachlorobenzene are shipped either in molten form in insulated steel tank cars with heater coils, or as flake or granular solid in suitably sealed containers (paper bags, fiber packs, or drums).

Eye and skin contact as well as inhalation of vapors or dusts should be avoided when handling chlorobenzenes. They are generally considered nonflammable materials, with the exception of chlorobenzene which has a flash point of 34.5°C and is a flammable solvent based on DOT standards.

Chlorobenzenes are stable compounds; only under excessive heating at high temperatures will they decompose slowly and release some HCl gas and traces of phosgene. Chlorobenzenes are relatively toxic to fish. Spills should be contained and burned.

#### 802 CHLOROCARBONS, -HYDROCARBONS (BENZENES)

Table 2. Ratio of 1,4- to 1,2-Dichlorobenzene with Various Catalysts

Ratio	Catalyst	Ref.
1.4	FeCl <sub>3</sub>	16
1.2-1.7	several	17
2.2-3.3	FeCl <sub>3</sub> , AlCl <sub>3</sub> , or SbCl <sub>5</sub> and organic sulfur compd	18
2.0-2.65	FeS and organic sulfur compd	19
2-4	FeCl <sub>3</sub> or SbCl <sub>5</sub> and sulfur	20
3-5	SbCl <sub>5</sub> and sulfur	21
2.3	SnCl <sub>4</sub> and/or TiCl <sub>4</sub> and AlCl <sub>3</sub>	21

at the boiling point: the heat of the reaction is removed from the reactor by the vaporizing liquid. The latter procedure has the disadvantage of operating at a higher temperature, but has the advantage of allowing a low-inventory reactor system which saves equipment costs, reduces operating hazards, and makes heat recovery possible.

Benzene chlorination reactors are subject to design and operating hazards. Stagnant areas must be avoided in reactor design as they allow chlorination to the tetra- and pentachlorobenzenes. These compounds have low solubility in the liquid and can cause plugging. Another hazard is the equivalent of spontaneous combustion. The temperature can rise locally to a point where the reaction  $\text{C}_6\text{H}_6 + 3\text{Cl}_2 \rightarrow 6\text{C} + 6\text{HCl}$  can occur, principally in the vapor phase. Large amounts of HCl gas are released in this exothermic reaction which proceeds out of control. This phenomenon can also occur when the chlorine concentration builds up in the reactor if the normal chlorination catalyst is inactivated by any cause, such as an operation error which allows a sudden input of some water.

Since HCl is present in most parts of the equipment, corrosion is always a potential problem. Chlorine and benzene, or any recycled material, must be free of water to prevent corrosion and deactivation of catalyst. The reactor product contains HCl and iron. In some plants the product is neutralized with aqueous NaOH before distillation. In others, it is handled in a suitably designed distillation train, which includes a final residue still from which FeCl<sub>3</sub> can be removed with the high boiling tars.

Chlorobenzene mixtures behave in distillation as ideal solutions. In a continuous distillation train heat may be conserved by using the condensers from some units as the reboilers for others.

The separation capability of the stills for the polychlorobenzenes is limited. The distillates are always mixtures of close boiling isomers. Further separation is done by crystallizations, with the mother liquors being recycled to the stills. The two solid chlorobenzenes produced, 1,4-dichlorobenzene and 1,2,4,5-tetrachlorobenzene, require multiple crystallizations to obtain both a high quality product and good recovery. HCl is a constant by-product in the manufacture of chlorobenzenes. It is usually recovered by passing the gas stream through a scrubber tower over which a reactor mixture containing chlorination catalyst is circulated. This removes any unreacted chlorine that may have passed through the reactors. The HCl is then passed through one or more scrubbing towers in which high boiling chlorobenzenes are used as the solvent to remove the organic content. The absorbent in the final tower is refrigerated to the lowest possible temperature.

The HCl gas is absorbed in water to produce a 30-40% HCl solution. If the HCl

## SCHEMA DI PROCESSO

### 1.1 Contenuto dello schema di processo

Lo schema di processo ha lo scopo principale di far comprendere con immediatezza le caratteristiche proprie di un procedimento industriale.

Nella versione più completa lo schema di processo contiene:

- a) le apparecchiature principali
- b) le sole linee di processo (ad esclusione quindi delle linee secondarie, linee di avviamento, di svuotamento, ecc.)
- c) la sola strumentazione di controllo;  
si potrà aggiungere eventuale altra strumentazione qualora sia necessaria alla comprensione della funzionalità del processo;  
negli schemi di processo la strumentazione viene rappresentata in modo semplificato (ad esempio senza trasduttori, trasmettitori, ecc.);  
nello schema di processo viene eventualmente indicata l'azione delle valvole di controllo.
- d) il bilancio materiali, sullo stesso foglio oppure in allegato
- e) gli indici di stato fisico (temperatura-pressione) nei punti principali
- f) l'indicazione dell'elevazione minima delle apparecchiature critiche per la funzionalità del processo (a giudizio del processista)
- g) le eventuali annotazioni di prescrizioni da rispettare in fase di progetto meccanico e/o di montaggio.

Nella tavola 1 è riportato un fac-simile di schema di processo e nella tavola 2 quello del bilancio materiali.



## **1.2 Simbologia per schemi di processo**

Per quanto concerne la simbologia e le siglature consigliate si rimanda alle tavole « Simboli e sigle per schemi » (tavola 4).

Particolari interni delle apparecchiature, quali piatti, setti, diaframmi, ecc. possono essere riportati a giudizio del processista qualora si ritenga utile porli in evidenza ai fini della comprensione della funzionalità del processo stesso.

## **1.3 Siglatura delle apparecchiature**

In generale ogni apparecchio viene identificato da una sigla così composta:

- a) un primo gruppo di lettere che identifica la funzione dell'apparecchio stesso (vedere a questo proposito il prospetto di sigle consigliate nella tavola 5)
- b) un numero (progressivo nell'ambito di uno stesso tipo di funzione)
- c) una lettera indicante più apparecchi che svolgono la stessa funzione (esempio: pompe e riserve, scambiatori di calore a più corpi).

#### **1.4 Simboli per indicazioni di stato fisico**

Per i fluidi di processo può rendersi utile indicare direttamente sulle linee dello schema di processo: valori locali della temperatura, pressione, grado di vuoto, portate, quantità di calore scambiato, ecc.

Si consiglia l'adozione delle indicazioni tipo proposte nella tabella 4.

#### **1.5 Fluidi di servizio**

L'elenco esemplificativo delle sigle proposte per i fluidi di servizio è riportato nella tavola 6 (identificazione linee).

Le sigle dei fluidi di servizio sono racchiuse in apposite indicazioni (tavola 4).

#### **1.6 Connessione fra diversi fogli di schema**

Il rinvio da un foglio ad un altro, riguardante gli schemi di uno stesso impianto, deve essere messo in evidenza ai bordi del disegno mediante apposita indicazione (tavola 4). Analogamente si procede per l'ingresso o l'uscita dal « limite di batteria » (perimetro che delimita l'impianto).

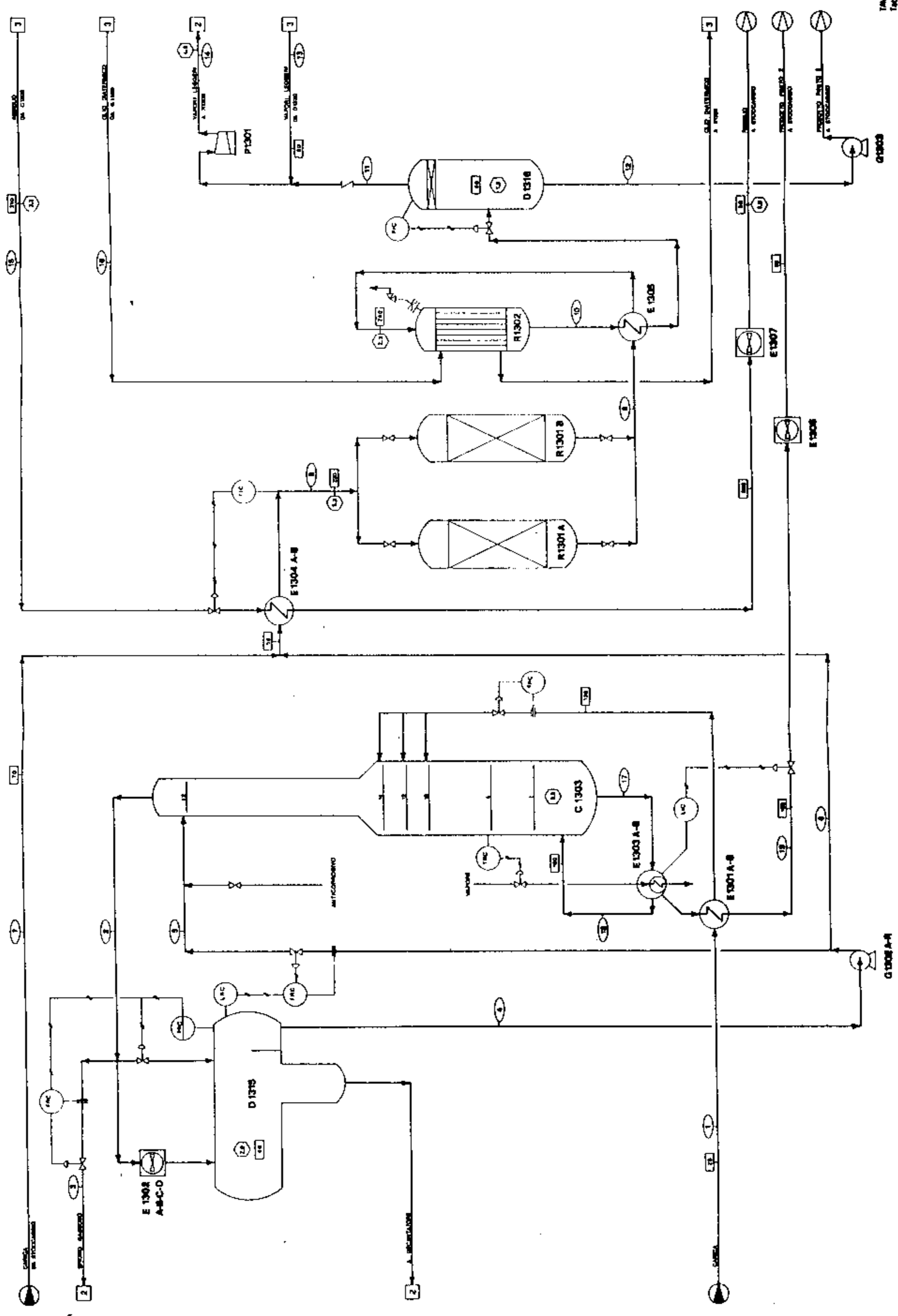


TAVOLA 1  
Tubo

UNICHEM	SCHEMA DI PROCESSO
19/7/76	IMPIANTO DI DISTILLAZIONE E REAZIONE
1/2/3	

POSIZIONE		①		POSIZIONE		②	
DENOMINAZIONE		IDROCARBURI		DENOMINAZIONE		IDROCARBURI	
PESO MOLECOL. MEDIO		66.3		PESO MOLECOL. MEDIO		37.8	
STATO FISICO		LIQUIDO		STATO FISICO		VAPORE	
TEMPERATURA °C		120		TEMPERATURA °C		35	
PRESSIONE kg/cm <sup>2</sup>		8.0		PRESSIONE kg/cm <sup>2</sup>		9.8	
VISCOSITA' cp		0.6		VISCOSITA' cp		/	
PESO SPECIFICO aT e P		0.680		PESO SPECIFICO aT e P		0.02	
PESO SPECIFICO c.n.		0.755		PESO SPECIFICO c.n.		0.002	
PORTATA aT e P m <sup>3</sup> /h		19.6		PORTATA aT e P m <sup>3</sup> /h		/	
PORTATA Nm <sup>3</sup> /h		/		PORTATA Nm <sup>3</sup> /h		4870	
UNITA' DI MISURA		Kg/h		UNITA' DI MISURA		Kg/h	
COMPOSIZIONE		% PESO		COMPOSIZIONE		% PESO	
COMPONENTE	A	6310	47.3	COMPONENTE	A	6310	64.8
"	B	2100	15.7	"	B	2100	21.6
"	C	3100	23.2	"	C	1330	13.6
"	D	550	4.1	"	D	/	/
"	E	1300	9.7	"	E	/	/
TOTALE		13360	100	TOTALE		9740	100
POSIZIONE		③		POSIZIONE		④	
DENOMINAZIONE		IDROCARBURI		DENOMINAZIONE		IDROCARBURI	
PESO MOLECOL. MEDIO		18.9		PESO MOLECOL. MEDIO		40	
STATO FISICO		GAS		STATO FISICO		LIQUIDO	
TEMPERATURA °C		35		TEMPERATURA °C		35	
PRESSIONE kg/cm <sup>2</sup>		3.8		PRESSIONE kg/cm <sup>2</sup>		3.8	
VISCOSITA' cp		/		VISCOSITA' cp		0.1	
PESO SPECIFICO aT e P		0.010		PESO SPECIFICO aT e P		0.643	
PESO SPECIFICO c.n.		0.0008		PESO SPECIFICO c.n.		0.655	
PORTATA aT e P m <sup>3</sup> /h		/		PORTATA aT e P m <sup>3</sup> /h		14.3	
PORTATA Nm <sup>3</sup> /h		630		PORTATA Nm <sup>3</sup> /h		/	
UNITA' DI MISURA		Kg/h		UNITA' DI MISURA		Kg/h	
COMPOSIZIONE		% PESO		COMPOSIZIONE		% PESO	
COMPONENTE	A	520	98.1	COMPONENTE	A	5790	62.9
"	B	10	1.9	"	B	2090	22.7
"	C	/	/	"	C	1330	14.4
"	D	/	/	"	D	/	/
"	E	/	/	"	E	/	/
TOTALE		530	100	TOTALE		9210	100