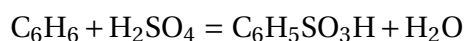


Wytwarzanie kwasu benzenosulfonowego

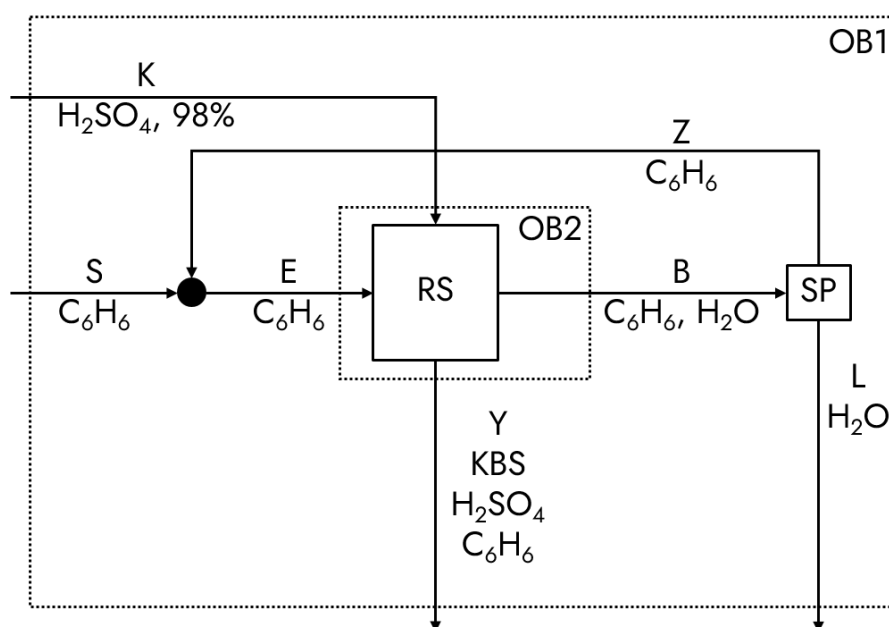
Kwas benzenosulfonowy $C_6H_5SO_3H$ jest otrzymywany w procesie sulfonowania benzenu:



W procesie tym benzen reaguje ze stężonym roztworem kwasu siarkowego(VI) w temp. 150-180°C. W wyniku tej reakcji otrzymuje się roztwór, złożony z kwasu benzenosulfonowego, kwasu siarkowego(VI) i benzenu; z roztworu wydziela się kwas benzenosulfonowy, będący produktem handlowym.

Organizacja procesu

Uproszczony schemat instalacji produkcyjnej przedstawiono na rys. 1. Reakcję sulfonowania prowadzi się w przepływowym reaktorze **RS**, przy nadmiarze benzenu w stosunku do ilości stechiometrycznej. Większą część nieprzetworzonego benzenu odprowadza się z reaktora w strumieniu **B**, zawierającym benzen oraz parę wodną. Reszta benzenu pozostaje w roztworze kwasu benzenosulfonowego odprowadzanym z reaktora **RS** w strumieniu **Y**. Po skropleniu oparów i rozdzielaniu składników w rozdzielaczu **SP**, strumień **Z** zawierający tylko benzen zostaje skierowany do reaktora. Wodę odprowadza się z instalacji w strumieniu **L**.



Rysunek 1: Uproszczony schemat instalacji wytwarzającej kwas benzenosulfonowy przez sulfonowanie benzenu; **RS** - reaktor sulfonowania, **SP** - rozdzielacz.

Stosowane wielkości

- $W[C_6H_6]$, $W[H_2SO_4]$, $W[KBS]$, $W[H_2O]$ - natężenie przepływu strumieni, odpowiednio, benzenu, kwasu siarkowego(VI), kwasu benzenosulfonowego (KBS) i wody [kmol/h];

- stopień przemiany benzenu w reaktorze **RS**:

$$x = \frac{W_Y[KBS]}{W_E[C_6H_6]}$$

- stosunek molowy benzenu i wody w strumieniu **B**

$$b = \frac{W_B[C_6H_6]}{W_B[H_2O]}$$

- stosunek wielkości strumienia **E** benzenu wprowadzanego do reaktora **RS** do wielkości strumienia **K** kwasu siarkowego(VI) [mol/mol]

$$y = \frac{W_E[C_6H_6]}{W_K[H_2SO_4]}$$

- stosunek wielkości powrotnego strumienia benzenu **Z** do wielkości strumienia benzenu **S** wprowadzanego do instalacji [mol/mol]

$$z = \frac{W_Z[C_6H_6]}{W_S[C_6H_6]}$$

Potrzebne dane:

Masa molowa [g/mol]: $M[H_2SO_4] = 98$, $M[H_2O] = 18$

Założenia:

1. Proces wytwarzania kwasu benzenosulfonowego (KBS) prowadzi się w instalacji, której uproszczony schemat przedstawiono na rys. 1; proces jest prowadzony w trybie ciągłym w warunkach stacjonarnych.
2. Surowcami są: czysty benzen (strumień **S**) i roztwór kwasu siarkowego(VI) o stężeniu 98% mas. H_2SO_4 (strumień **K**).
3. W strumieniu **Y** odprowadzanym z reaktora **RS** znajduje się roztwór KBS, kwasu siarkowego(VI) i benzenu. Skład strumienia **Y** określają następujące wielkości:

$$\frac{W_Y[H_2SO_4]}{W_Y[KBS]} = 0,4 \text{ mol/mol}$$

oraz

$$\frac{W_Y[C_6H_6]}{W_Y[KBS]} = 0,1 \text{ mol/mol}$$

4. W rozdzielaczu **SP** następuje rozdział strumienia **B** na strumień wody **L** i strumień **Z**, zawierający tylko benzen.

Cel zadania:

Należy wyznaczyć:

1. Zależność $b = b(x)$ między stosunkiem molowym $b = W_B[C_6H_6]/W_B[H_2O]$ i stopniem przemiany x benzenu w reaktorze **RS**.
2. Zależność $y = y(x)$ między stosunkiem molowym strumieni $y = W_E[C_6H_6]/W_K[H_2SO_4]$ i stopniem przemiany x benzenu w reaktorze **RS**.
3. Zależność $z = z(x)$ między stosunkiem molowym strumieni $z = W_Z[C_6H_6]/W_S[C_6H_6]$ i stopniem przemiany x benzenu w reaktorze **RS**.

Podstawa bilansu:

Natężenie strumienia **Y** kwasu benzenosulfonowego odprowadzanego z reaktora **RS**,
 $W_E[KBS] = 1 \text{ kmol/h}$

Rozwiązanie:

Zależność 1

Pierwiastkowy bilans węgla [C] w instalacji (obszar OB1) [kmol/h] Równanie pierwiastkowego bilansu węgla [C] ma postać:

$$6W_S[C_6H_6] = 6W_Y[KBS] + 6W_Y[C_6H_6]$$

Z przyjętej podstawy bilansu i założenia 3 wynikają następujące wielkości strumieni:

$$W_Y[C_6H_6] = 0,1 W_Y[KBS] = 0,1 \text{ kmol/h} \quad (1)$$

oraz

$$W_S[C_6H_6] = 1,1 \text{ kmol/h} \quad (2)$$

Pierwiastkowy bilans siarki [S] w instalacji (obszar OB1) [kmol/h] Równanie pierwiastkowego bilansu siarki [S] ma postać:

$$W_K[H_2SO_4] = W_Y[KBS] + W_Y[H_2SO_4]$$

Z przyjętej podstawy bilansu i założenia 3 wynika wielkość strumienia

$$W_K[H_2SO_4] = 1,4 \text{ kmol/h} \quad (3)$$

Zawartość wody w strumieniu **K** wynika z założenia 2, określającego stężenie kwasu siarkowego(VI) (98% mas.). Wyrażony w jednostkach masy strumień kwasu siarkowego(VI) ma wielkość

$$1,4 \cdot M[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1,4 \cdot 98 = 137,2 \text{ kg/h}$$

Z założenia 2 wynika wielkość strumienia wody wprowadzanej do instalacji z kwasem siarkowym(VI) (strumień **K**)

$$W_K[\text{H}_2\text{O}] = 137,2 \cdot \frac{0,02}{0,98} \cdot \frac{1}{18} = 0,156 \text{ kmol/h}$$

Z bilansu dotyczącego reaktora **RS** (obszar bilansowania OB2) i definicji stopnia przemiany wynika, że

$$W_E[\text{C}_6\text{H}_6] = W_Y[\text{KBS}] \cdot x^{-1} \quad (4)$$

a zatem

$$W_E[\text{C}_6\text{H}_6] = x^{-1} \text{ kmol/h} \quad (5)$$

Pierwiastkowy bilans węgla [C] w reaktorze **RS** (obszar OB2) [kmol/h] Równanie pierwiastkowego bilansu węgla [C] ma postać:

$$6W_E[\text{C}_6\text{H}_6] = 6W_Y[\text{KBS}] + 6W_Y[\text{C}_6\text{H}_6] + 6W_B[\text{C}_6\text{H}_6]$$

Po podstawieniu wartości strumieni, wynikających z podstawy bilansu i wyników (1) i (4), otrzymuje się wynik

$$W_B[\text{C}_6\text{H}_6] = x^{-1} - 1,1 \quad (6)$$

W strumieniu pary wodnej odprowadzanej z reaktora **RS** (strumień oparów **B**) znajduje się woda, wprowadzona w strumieniu **K** (0,156 kmol/h) oraz wytworzona jako produkt reakcji syntezy kwasu benzenosulfonowego. Z równania tej reakcji i podstawy bilansu wynika, że w reaktorze **RS** jest wytwarzana woda w ilości 1 kmol/h, dlatego ilość pary wodnej w strumieniu **B**

$$W_B[\text{H}_2\text{O}] = 0,156 + 1 = 1,156 \text{ kmol/h} \quad (7)$$

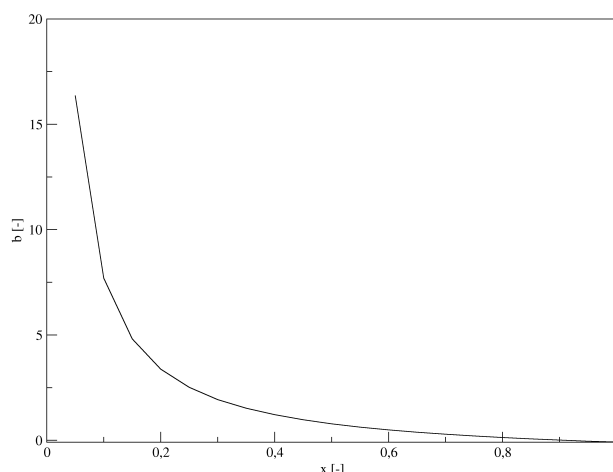
W skraplaczu SP skrapla się cała para wodna zawarta w strumieniu **B** (założenie 4), zatem

$$W_L[\text{H}_2\text{O}] = W_B[\text{H}_2\text{O}] = 1,156 \text{ kmol/h}$$

Po wprowadzeniu wyników (6) i (7) do definicji wielkości b otrzymuje się zależność $b = b(x)$ między stosunkiem molowym benzenu do pary wodnej w strumieniu **B** i stopniem przemiany x benzenu w reaktorze **RS**:

$$b = 0,865x^{-1} - 0,95 \quad (8)$$

Zależność (8) przedstawiono w formie graficznej:



Rysunek 2: Zależność między stosunkiem molowym benzenu i pary wodnej w strumieniu **B** i stopniem przemiany x benzenu w reaktorze **RS**

Zależność 2

Na podstawie wyników (3), (5) i otrzymuje się równanie:

$$y = \frac{W_E[C_6H_6]}{W_K[H_2SO_4]} = \frac{1}{1,4x}$$

Przekształcenie tego równania prowadzi do zależności $y = y(x)$ między stosunkiem molowym $y = W_E[C_6H_6]$ i stopniem przemiany x benzen w reaktorze **R**

$$y = 0,714x^{-1} \quad \text{mol/mol} \quad (9)$$

W formie graficznej:

Zależność 3

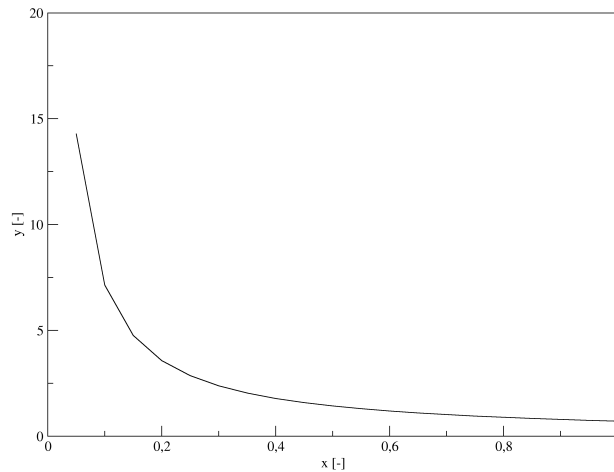
Ze schematu instalacji wynika, że $W_Z[C_6H_6] = W_B[C_6H_6]$. Korzystając z wyników 2 i 6, można obliczyć stosunek wielkości strumieni benzenu $W_Z[C_6H_6]$ i $W_S[C_6H_6]$:

$$z = \frac{W_Z[C_6H_6]}{W_S[C_6H_6]} = (x^{-1} - 1,1) \cdot \frac{1}{1,1}$$

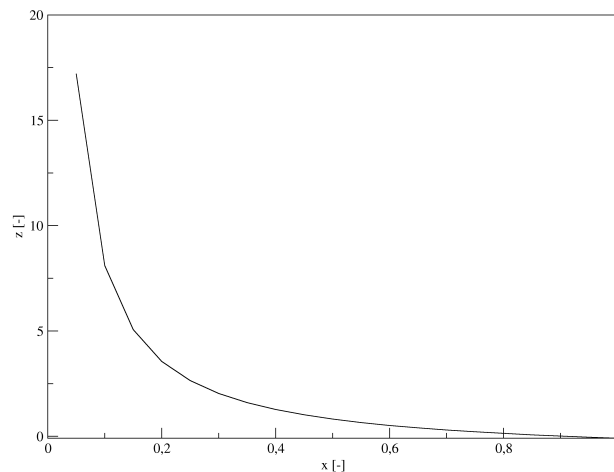
Po przekształceniu otrzymuje się zależność $z = z(x)$ między stosunkiem molowym $z = W_Z[C_6H_6]/W_S[C_6H_6]$ i stopniem przemiany x benzenu w reaktorze **RS**

$$z = 0,91 \cdot x^{-1} - 1 \quad (10)$$

Zależność (10) przedstawiono w formie graficznej.



Rysunek 3: Zależność między stosunkiem molowym benzenu i pary wodnej w strumieniu **E** i kwasu siarkowego(VI) w strumieniu **K** a stopniem przemiany x benzenu w reaktorze **RS**



Rysunek 4: Zależność między stosunkiem molowym strumieni benzenu **Z** i **S** a stopniem przemiany x benzenu w reaktorze **RS**

Omówienie wyników

Założenia 2 i 3 oraz podstawa bilansu określają wielkość strumieni W_S i W_K doprowadzanych do instalacji oraz strumieni odprowadzanych W_L i W_Y . Natężenie tych strumieni nie zależy od stopnia przemiany x benzenu w reaktorze **RS**, ani od wielkości powrotnego strumienia benzenu $W_Z[C_6H_6]$. Ze stopniem przemiany benzenu $x = W_Y[KBS]/W_E[C_6H_6]$ są związane strumienie, które przecinają granice obszaru bilansowania OB2. Z bilansu tego obszaru wynikają zależności (8), (9) i (10), wyrażające związki między wielkościami b , y oraz z i stopniem przemiany x . Z założenia 3 wynika, że strumień **Y** odprowadzany z reaktora **RS** zawiera benzen w ilości okre-

ślonej przez założoną wartość stosunku $W_Y[C_6H_6]/W_Y[KBS] = 0,1$ mol/mol. Przy takim założeniu graniczna wartość stopnia przemiany benzenu $x = 0,91$. W rzeczywistych warunkach procesu przemysłowego strumień oparów **B** odprowadzanych z reaktora **RS** zawiera znaczną część benzenu doprowadzanego do reaktora, dlatego stopień przemiany x ma wartość mniejszą od 0,91.

Zależność 1: $b = b(x)$

Z równania stechiometrycznego reakcji, schematu instalacji (rys. 1) oraz przyjętej podstawy bilansu wynika określona wielkość strumienia pary wodnej $W_B[H_2O]$. Wartość stosunku strumieni b zależy od zmiennego natężenia strumienia benzenu $W_B[C_6H_6]$, znajdującego się w oparach odprowadzanych z reaktora (rys. 2). Strumień ten maleje, gdy wzrasta stopień przemiany benzenu x . Gdyby stopień przemiany benzenu mógł osiągnąć maksymalną, wynikającą z założenia 3 wartość $x = 0,91$, to natężenie strumienia $W_B[C_6H_6]$ oraz stosunek strumieni b miałyby wartości równe zero. W warunkach procesu przemysłowego, w którym stosuje się znaczny nadmiar benzenu w stosunku do kwasu siarkowego(VI) wartość b jest znacznie większa od zera.

Zależność 2: $y = y(x)$

Strumień **E** powstaje przez połączenie strumienia **S**, w którym benzen doprowadza się do instalacji, ze strumieniem powrotnym **Z**, w którym benzen powraca do reaktora **RS** z rozdzielacza **SP**. W skrajnym (hipotetycznym) przypadku, gdyby w strumieniu **B** znajdowała się tylko para wodna, występowałaby równość $W_E[C_6H_6] = W_S[C_6H_6]$. Wtedy stosunek $y = W_E[C_6H_6]/W_K[H_2SO_4]$ miałby najmniejszą możliwą wartość 0,714, która wynika z ogólnego bilansu węgla i siarki oraz założenia 3. W rzeczywistych warunkach procesu w strumieniach **B** i **Z** występuje benzen, odprowadzany z reaktora **RS** razem z parą wodną. Z tego powodu wartość jest większą od 0,714 i wzrasta, gdy zmniejsza się stopień przemiany benzenu x , gdyż wzrastają wtedy strumienie $W_B[C_6H_6]$ i $W_Z[C_6H_6]$ (rys. 3). W hipotetycznej sytuacji, gdyby stopień przemiany benzenu x zmniejszał się do 0, wartość y zwiększałaby się nieograniczenie.

Zależność 3: $z = z(x)$

Stosunek strumieni benzenu z maleje ze wzrostem stopnia przemiany benzenu x , gdyż zmniejsza się strumień $W_Z[C_6H_6]$ przy stałej wartości $W_S[C_6H_6]$. W skrajnym (hipotetycznym) przypadku, gdyby stopień przemiany benzenu mógł uzyskać wartość 0,91, natężenie strumienia $W_Z[C_6H_6]$ oraz wartość z byłyby równe zero. W rzeczywistych warunkach procesu przemysłowego stopień przemiany benzenu ma wartość znacznie mniejszą od 0,91, a wartość z jest większa od zera. (rys. 4).