

УДК 54.05:661.718: 547.412.123

ОЧИСТКА ХЛОРОФОРМА-СЫРЦА МЕТОДОМ ХЕМОРЕКТИФИКАЦИИ

В.Л. Лукьянов, ассистент, М.Б. Глебов, д.т.н., профессор

Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева
г. Москва

Целью настоящей работы являлось расчетное исследование промышленной реализации очистки хлороформа-сырца от примесей 1,1-дихлорэтана и цис-1,2-дихлорэтилена в непрерывном процессе производства хлороформа.

В качестве экспериментальной основы для исследования непрерывного процесса очистки хлороформа-сырца использовались результаты экспериментов по взаимодействию примесных компонентов 1,1-дихлорэтана и цис-1,2-дихлорэтилена с серным ангидридом и серной кислотой, выполненных в лаборатории ПАО «Химпром» г. Новочебоксарска. В экспериментах варьировался состав хлороформа-сырца:

1,1-Дихлорэтан от 0,05% масс. до 0,68% масс.

Цис-1,2-дихлорэтилен от 0,04% масс. до 0,14% масс.

Вода от 0,009% масс. до 0,03% масс.

Хлороформ остальное,

масса образца хлороформа-сырца от 96,74 г до 450 г,

массовая доля свободного SO₃ в олеуме от 3,8% масс. до 65% масс.,

температура олеума от 110 °С до 215 °С,

температура хлороформа-сырца от 14 °С до 40 °С,

продолжительность выдержки от 2 мин до 300 мин.

В каждом из опытов измерялось во времени остаточное содержание примесей 1,1-дихлорэтана и цис-1,2-дихлорэтилена. Результаты показали почти полное исчезновение указанных примесей за счет химического взаимодействия с серным ангидридом и серной кислотой. Уравнения химического взаимодействия примесей 1,1-дихлорэтана и цис-1,2-дихлорэтилена с серным ангидридом и серной кислотой следующие:

1) 1,1-дихлорэтан взаимодействует с серным ангидридом, в результате чего образуется α-хлорэтил хлорсульфоновая кислота:



2) серная кислота взаимодействует с цис-дихлорэтиленом с образованием дихлорэтанового эфира серной кислоты:



Образующиеся в результате протекания этих реакций продукты являются практически нелетучими веществами и легко отделяются ректификацией.

Для оценки влияния серного ангидрида и серной кислоты на протекание процесса очистки хлороформа-сырца от примесей 1,1-дихлорэтана и цис-1,2-

дихлорэтилена на первом этапе проводилось оценивание констант скоростей реакций (1), (2). В соответствии с уравнением Аррениуса константа скорости k реакции определяется выражением:

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}. \quad (3)$$

Для координат $\ln k - 1/T$ выражение (3) представляет собой уравнение прямой. Тангенс угла наклона прямой равен $-E/R$, а отрезок, который отсекается на оси ординат, равен $\ln k_0$. Таким образом, при наличии зависимости константы скорости реакции от температуры несложно вычислить энергию активации реакции E и предэкспоненциальный множитель k_0 . Для этого необходимо измерить константу скорости реакции, по крайней мере, при двух различных температурах и просуммировать выражение для $\ln k$ при соответствующих температурах T_1 и T_2 (уравнение (4)):

$$\ln k_2 - \ln k_1 = \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad (4)$$

Отсюда, энергия активации E реакции будет равна:

$$E = \frac{R \cdot \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}. \quad (5)$$

Устремив $1/T_1 \rightarrow 0$, получаем выражение для предэкспоненциального множителя k_0 :

$$k_0 = \exp\left(\ln k_2 + \frac{E}{RT_2}\right) = k_2 \exp\left(\frac{E}{RT_2}\right). \quad (6)$$

Поскольку эксперименты проводились не только для разных температур, но и во времени, то уточнение кинетических параметров энергии активации E и предэкспоненциального множителя k_0 проводилось также по данным конверсии примесей 1,1-дихлорэтана и цис-1,2-дихлорэтилена во времени. Процедура уточнения параметров E и k_0 состояла в минимизации следующего критерия S :

$$S = \sum_{i=1}^k \left[\left(\frac{C_{1,1-\ddot{a}\ddot{o}\ddot{y}}^{i,\ddot{y}} - C_{1,1-\ddot{a}\ddot{o}\ddot{y}}^{i,\ddot{\delta}}}{C_{1,1-\ddot{a}\ddot{o}\ddot{y}}^{i,\ddot{y}}} \right)^2 + \left(\frac{C_{\ddot{o}\ddot{\delta}\ddot{n}-\ddot{a}\ddot{o}\ddot{y}}^{i,\ddot{y}} - C_{\ddot{o}\ddot{\delta}\ddot{n}-\ddot{a}\ddot{o}\ddot{y}}^{i,\ddot{\delta}}}{C_{\ddot{o}\ddot{\delta}\ddot{n}-\ddot{a}\ddot{o}\ddot{y}}^{i,\ddot{y}}} \right)^2 \right], \quad (7)$$

где $C_{1,1-\ddot{a}\ddot{o}\ddot{y}}^{i,\ddot{y}}, C_{1,1-\ddot{a}\ddot{o}\ddot{y}}^{i,\ddot{\delta}}$ - соответственно, экспериментальная и расчетная концентрации 1,1-дихлорэтана в момент времени i ; $C_{\ddot{o}\ddot{\delta}\ddot{n}-\ddot{a}\ddot{o}\ddot{y}}^{i,\ddot{y}}, C_{\ddot{o}\ddot{\delta}\ddot{n}-\ddot{a}\ddot{o}\ddot{y}}^{i,\ddot{\delta}}$ - соответственно, экспериментальная и расчетная концентрации цис-1,2-дихлорэтилена в момент времени i ; k - число экспериментальных точек по времени.

В качестве начального приближения оценок энергии активации E и предэкспоненциального множителя k_0 брались значения, полученные по соотношениям (5), (6). По рассчитанным значениям E и k_0 рассчитывались зависимости изменения концентраций 1,1-дихлорэтана и цис-1,2-дихлорэтилена во времени, которые сравнивались с соответствующими экспериментальными значениями. В таблице 1 приведены полученные значения энергий активации E_i и констант скоростей k_i реакций (1), (2).

Таблица 1. Значения энергий активации E_i и средних значений констант скоростей k_i реакций (1), (2).

Реакция	Значение энергии активации E_i , (кДж/моль)	Среднее значение константы скорости k_i для условий избытка серного ангидрида и кислоты, (1/сек)
1. Взаимодействие 1,1-дихлорэтана с серным ангидридом	87,043	0,00046
2. Взаимодействие цис-1,2-дихлорэтилена с серной кислотой	104,241	0,00021

На основе полученных кинетических характеристик химического взаимодействия серного газа и серной кислоты с трудноотделимыми примесями 1,1-дихлорэтана и цис-1,2-дихлорэтилена далее проводилось исследование возможных вариантов их отделения.

Нами проверялась возможность отделения примесей 1,1-дихлорэтана и цис-1,2-дихлорэтилена от хлороформа добавлением к хлороформу-сырцу серного ангидрида и серной кислоты. Этот метод был предложен в патенте [1]. Авторами предлагался периодический процесс прокачки смеси воздуха и серного ангидрида через хлороформ с примесями, в ходе которого 1,1-дихлорэтан и цис-1,2-дихлорэтилен взаимодействуют с серным ангидридом и серной кислотой по уравнениям (1), (2). Нами исследовался непрерывный процесс очистки хлороформа от примесей в колонне хеморектификации путем ввода в колонну потока серного ангидрида с воздухом и потока серной кислоты. При этом в колонне одновременно протекают две реакции (1), (2).

В качестве примера рассматривалась колонна, содержащая 50 тарелок. Хлороформ-сырец и серный ангидрид с воздухом подавались на 25-ую тарелку колонны, а серная кислота – на 3-ю тарелку, считая сверху. Расход хлороформа-сырца составлял 13,9 кмоль/час. Скорости реакций рассчитывались на основе ранее определенных констант скоростей реакций. В таблице 2 приведен пример составов продуктовых потоков колонны при отборе дистиллята 2.0 кмоль/час и кубового остатка – 13,66 кмоль/час.

Таблица 2. Составы дистиллята и кубового остатка в колонне хеморектификации.

Компонент	Дистиллят, мольн. доли	Кубовый продукт, мольн. доли
Хлороформ	0,7144	0,8954
1,1-дихлорэтан	0,0000	0,0000
α -хлорэтил хлорсульфоновая к-та	0,0000	0,0130
SO ₃	0,2856	0,0184
Цис-дихлорэтилен	0,0000	0,0000
H ₂ SO ₄	0,0000	0,0685
Дихлорэтановый эфир серной к-ты	0,0000	0,0048

Из таблицы 2 видно, что в продуктивном дистилляте содержится чистый хлороформ и серный ангидрид. Таким образом, в совмещенном процессе достигается полное отделение примесей 1,1-дихлорэтана и цис-1,2-дихлорэтилена от хлороформа, причем продукты реакций попадают в куб колонны, а сверху колонны отбирают хлороформ и серный ангидрид.

В работе исследовалось влияние режимных параметров работы колонны на отделение примесей 1,1-дихлорэтана и цис-1,2-дихлорэтилена от хлороформа, отделение продуктов двух реакций α -хлорэтил хлорсульфоновой кислоты и дихлорэтанового эфира серной кислоты, а также отделение серного ангидрида и серной кислоты.

При выбранных расходах реагентов серного ангидрида и серной кислоты (соответственно, 1,0 кмоль/час и 1,0 кмоль/час) и достаточном числе тарелок в колонне примеси 1,1-дихлорэтана и цис-1,2-дихлорэтилена в дистилляте и кубовом продукте отсутствуют, а продукты реакций α -хлорэтил хлорсульфоновой кислоты и дихлорэтановый эфир серной кислоты полностью переходят в кубовый продукт и их концентрации устанавливаются на максимальных значениях. Это достигается уже при числе тарелок в колонне большем 10.

Избыток серного ангидрида удаляется вместе с дистиллятом и при числе тарелок в колонне большем 20 преимущественно переходит в дистиллят.

Средний состав получаемого дистиллята приведен в таблице 3.

Таблица 3. Средний состав получаемого дистиллята при флегмовом числе R=4.

Компонент	Концентрация, мольные доли
	R = 4
Хлороформ	0,5935

1,1 - дихлорэтан	0
Цис – 1,2 –дихлорэтилен	0
SO ₃	0,4065
H ₂ SO ₄	0
α-хлорэтил хлорсульфоновая кислота	0
Дихлорэтановый эфир серной кислоты	0

Видно, что дистиллят содержит чистый хлороформ и серный ангидрид, который отделив можно вновь использовать в схеме в качестве реагента.

Работа выполнена при финансовой поддержке исследований Министерством образования и науки Российской Федерации в рамках федеральной целевой программы «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2014-2020 годы» (проект № 14.583.21.0064, Уникальный идентификатор проекта RFMEFI58317X0064)

Список литературы:

1. Пат. РФ 2417211, С07С19/04, С07С17/38, С07В63/00. Способ очистки хлороформа. Ускач Я. Л., Попов Ю. В., Зотов С. Б., Варшавер Е. В.