

УДК 66.01

ТЕХНОЛОГИЯ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ РЕАКЦИОННОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ НА ПРИМЕРЕ ПОЛУЧЕНИЯ БРОМДИФТОРУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

© 2019 г. Е. В. Лупачев^{1, *}, А. В. Полковниченко^{1, 2}, С. Я. Квашнин¹, В. А. Лотхов¹, Н. Н. Кулов^{1, **}

¹Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

²МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий), Москва, Россия

*E-mail: egorlu91@gmail.com

**E-mail: kulov@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 01.10.2018 г.

После доработки 03.10.2018 г.

Принята к публикации 04.10.2018 г.

Проведено экспериментальное исследование процесса каталитической дистиляции с реакцией в кубе колонны при переэтерификации метилового и этилового эфиров бромдифторуксусной кислоты трифторуксусной кислотой. В качестве катализатора использовали серную кислоту. Эксперименты проводили при различных нагрузках на куб колонны. По результатам экспериментов получена бромдифторуксусная кислота чистотой выше 97.0 мол. %, выход по продукту составил 87.4%.

Ключевые слова: каталитическая дистиляция, переэтерификация, фторорганические кислоты, фторорганические эфиры, бромдифторуксусная кислота

DOI: 10.1134/S004035711901010X

ВВЕДЕНИЕ

Фторорганические соединения редко встречаются в природе, а перфторированные не встречаются вовсе и являются исключительно продуктами синтеза. Область их применения на сегодняшний день весьма широка [1]: медицина и фармацевтика [2–4], пищевая промышленность [5], агрохимия [4], бытовая химия [6], текстильная промышленность [7], машиностроение [8], оптика [9], электроника [9]. Это обусловлено во многом уникальными свойствами фторорганических соединений: высокой по сравнению с углеводородными аналогами стабильностью, низкой оптической плотностью, лиофильностью, негорючестью, водо-, масло- и грязеотталкивающими свойствами [6, 10]. Глубоко фторированные соединения, как правило, являются биоэнергетными, благодаря чему они нашли применение в производстве искусственных органов и сосудов [10]. Не раз отмечалось, что чем большая доля атомов водорода в углеродной цепи замещена на фтор, тем ярче проявляются эти свойства [10].

Рассматриваемая в настоящей работе бромдифторуксусная кислота (BrCF_2COOH) является востребованным в промышленности полупродуктом, используемым, в частности, для получения полимеров со специфическими свойствами, а также при синтезе ряда лекарственных препаратов. Произ-

водные BrCF_2COOH широко используются в органическом синтезе [11–13].

Традиционный метод получения фторорганических кислот [14, 15] является многостадийным процессом, требующим больших капитальных и энергетических затрат. Интенсифицировать этот процесс можно заменив финальные стадии технологического процесса, а именно получение кислоты из ее эфира совместным процессом переэтерификации в колонне каталитической дистиляции. Преимуществами такого совмещения являются возможность преодоления термодинамических ограничений, накладываемых химическим равновесием и азеотропией, повышение селективности реакций, а также снижение энергетических и капитальных затрат [16]. В традиционном методе перевод эфира в кислоту осуществляется следующим образом [17]: щелочной гидролиз эфира, отгонка образовавшегося спирта, сушка соли фторорганической кислоты, обработка соли серной кислотой, выделение фторорганической кислоты из раствора. По этой технологии выход BrCF_2COOH составляет всего 59%. Это многостадийный процесс, требующий большого числа аппаратов и вспомогательных реагентов.

Настоящее исследование является продолжением цикла работ [18, 19], посвященных исследованию каталитической дистиляции для совершенствования технологии бромдифторуксусной кислоты.

Цель настоящей работы – экспериментальное изучение процесса каталитической дистилляции на колонне периодического действия при получении BrCF_2COOH из ее метилового и этилового эфиров и сопоставление эффективности традиционного и совмещенного процессов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подбор реагента для осуществления реакции переэтерификации. Основные требования к реагенту для переэтерификации сводятся к его устойчивости по отношению к реакционной среде, стабильности при температурах проведения процесса и обеспечению наименьшей температуры кипения эфира в реакционной системе для организации отбора этого побочного продукта в голове колонны в виде дистиллята. Следует отметить, что для рассматриваемой технологии применимы практически все органические кислоты, температуры кипения эфиров которых значительно ниже температур кипения соответствующих эфиров бромдифторуксусной кислоты.

В настоящей работе реакцию переэтерификации метилового эфира бромдифторуксусной кислоты ($\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$) и этилового эфира бромдифторуксусной кислоты ($\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$) в BrCF_2COOH проводили с использованием ряда органических кислот.

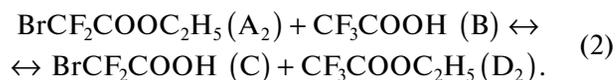
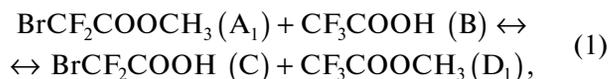
Оказалось, что использование нефторированных органических кислот приводит к протеканию побочных реакций разложения этих кислот и их эфиров с образованием воды при накоплении BrCF_2COOH в кубе колонны.

В частности, для муравьиной и уксусной кислот эксперименты показали, что в условиях совмещенного процесса каталитической дистилляции протекают побочные реакции разложения эфиров и их кислот с образованием диоксида углерода и воды. Увеличение компонентности системы и усложнение протекающих процессов при использовании рассмотренных кислот накладывают дополнительные ограничения на фазовое равновесие системы, что обусловлено образованием азеотропов с водой и смещением равновесия химической реакции в сторону образования реагентов.

Альтернативным вариантом использования в качестве реагентов переэтерификации выступают фторированные аналоги низкомолекулярных органических кислот, которые более стабильны в реакционной среде и имеют более низкие температуры кипения.

В качестве реагента была выбрана трифторуксусная кислота (CF_3COOH) как наиболее доступная и дешевая. Экспериментальные данные по химическому равновесию и кинетике реакции переэтерификации $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$ в BrCF_2COOH с использо-

ванием CF_3COOH представлены в работе [18]. Уравнения реакций переэтерификации метилового и этилового эфиров бромдифторуксусной кислоты в BrCF_2COOH с использованием CF_3COOH имеют следующий вид:



Экспериментальные данные по химическому равновесию реакции переэтерификации $\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ в BrCF_2COOH с использованием CF_3COOH показали, что значение константы равновесия для реакции (2) в диапазоне температур 50–80°C составляет $K_p = 1.1$.

Выбор катализатора. Во многих промышленных процессах, использующих каталитическую дистилляцию, применяются твердофазные катализаторы [16]. Однако для условий рассматриваемой системы встает вопрос подбора катализатора, устойчивого к агрессивной реакционной среде и повышенным температурам процесса. Такая задача должна быть предметом отдельного исследования.

В настоящей работе используется легкодоступная и устойчивая к реакционной среде серная кислота, которая применялась для рассматриваемого процесса в [18].

Реактивы. В качестве реактивов использовали: $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$, $\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$, а также CF_3COOH . Вещества были дополнительно очищены в лаборатории путем ректификации. Чистота веществ составляла 99.0 мол. % и более. Контроль чистоты эфиров осуществлялся на газовом хроматографе GC2010 Plus Shimadzu с пламенноионизационным детектором, газ-носитель – азот. Контроль чистоты кислот и их смесей проводили с помощью ЯМР по спектру ^{19}F . В качестве стандарта применяли трихлорфторметан. Чистота H_2SO_4 составила 99.8 мол. %. Данные по чистым веществам при нормальных условиях приведены в табл. 1.

Экспериментальные установки. Эксперименты проводили на ректификационных колоннах периодического действия при атмосферном давлении. Схемы колонн представлены на рис. 1.

Конструктивные параметры колонн каталитической дистилляции приведены в табл. 2.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВЫХОДА ПО BrCF_2COOH В РЕАКЦИОННО-РЕКТИФИКАЦИОННОМ ПРОЦЕССЕ

Методика проведения эксперимента. В реактор с мешалкой загружали смесь эфира ($\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$ или $\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$) с CF_3COOH . В качестве ката-

Таблица 1. Экспериментальные и литературные данные по исходным веществам и продуктам реакции

Вещества	Плотность, г/см ³		Температура кипения, °С		Молярная масса, г/моль
	лит.	эксп.	лит.	эксп.	
BrCF ₂ COOCH ₃	1.7125	—	96.0	102.0	188.96
CF ₃ COOH	1.485	—	72.0–73.0	71.5	114.02
BrCF ₂ COOH	—	2.42	139.0–140.0	145.0	174.93
CF ₃ COOCH ₃	1.283	—	43.5	43.0	128.05
BrCF ₂ COOC ₂ H ₅	1.583	—	116.0	115.0	202.98
CF ₃ COOC ₂ H ₅	1.192	—	61.0	62.0	142.08
H ₂ SO ₄	1.8365	—	332.4	—	98.078

лизатора использовали H₂SO₄. Процесс проводили до значения конверсии реагентов более 47%. Заметим, что величине константы химического равновесия

реакций (1) и (2) $K_p = 1.1$ [18], соответствует равновесное значение конверсии 52.3%. Полученную реакционную смесь загрузили в куб пе-

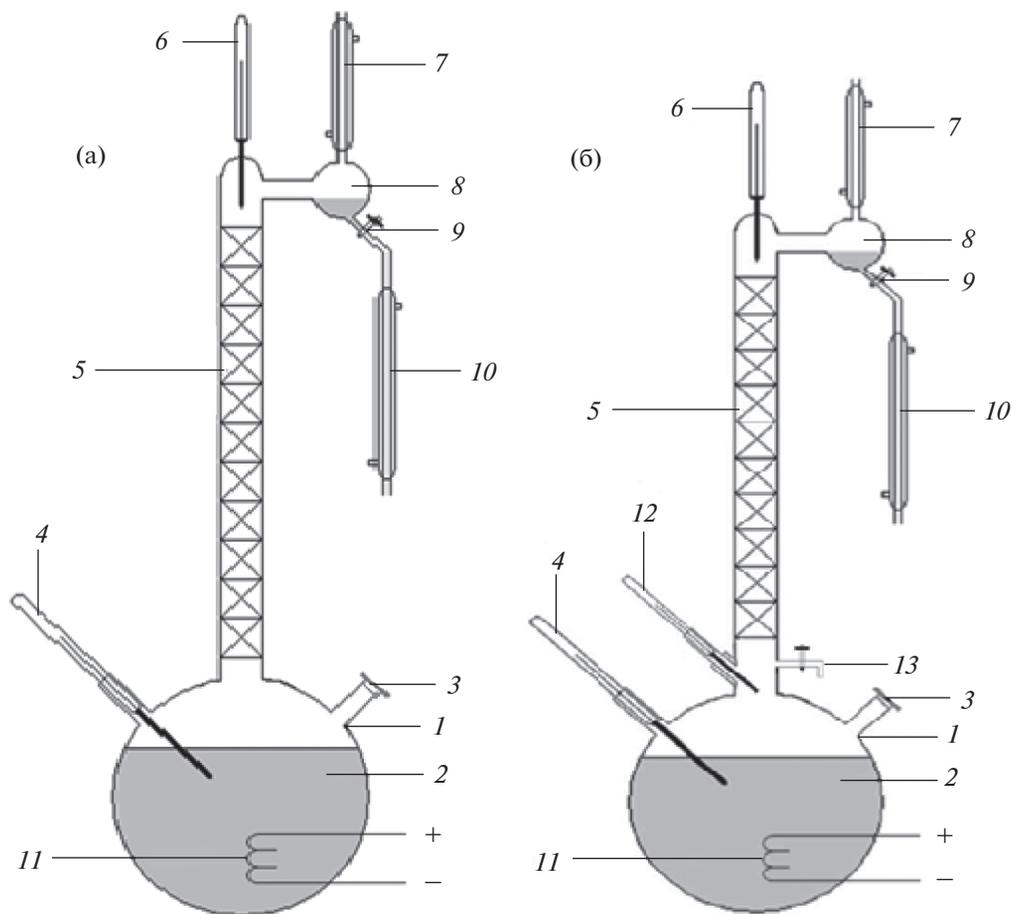


Рис. 1. Схемы колонн периодической дистиляции: (а) – колонна каталитической дистиляции эффективностью в 11 теоретических ступеней; (б) – колонна периодической дистиляции эффективностью в 9 теоретических ступеней с возможностью отбора проб пара из куба колонны; 1 – куб колонны (трехгорлая колба); 2 – жидкая фаза в кубе колонны (смесь сырья, продуктов реакции и катализатора); 3 – штуцер для загрузки сырья; 4 – термометр; 5 – колонна (насадка спирали Фенске); 6 – термометр; 7 – обратный холодильник; 8 – карман; 9 – кран для отбора дистилята; 10 – холодильник дистилята; 11 – обмотка для обогрева куба (нихромовая спираль), 12 – термометр; 13 – кран для отбора проб пара над кубом.

Таблица 2. Конструктивные параметры работы колонн периодической дистилляции

Параметры	Рис. 1а	Рис. 1б
Задержка в дефлегматоре, моль	0.19	0.2
Задержка на насадке, моль	–	0.5
Объем куба, л	0.5	0.5
Высота колонны, см	38	26
Диаметр колонны, см	2.5	2.5
Характеристики насадки	Спираль Фенске 2.5 мм стеклянные	Спираль Фенске 2.5 мм стеклянные
Количество теоретических тарелок	11	9
Модельная смесь	Гептан–бензол	Гептан–бензол

Таблица 3. Составы фракций на колонне каталитической дистилляции (рис. 1а) в эксперименте № 1

Вещества	χ_D , мол. %	x_W , мол. %	
		Жидкая фаза	Твердая фаза
$\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$	0.08	33.7	1.8
BrCF_2COOH		66.3	98.2
CF_3COOH		0	0
$\text{CF}_3\text{COOCH}_3$	99.92	0	0
Масса фракции, г	480	530	880
Масса продукта в фракции, г	479.6	1205.1	

риодической ректификационной колонны эффективностью 11 теоретических тарелок (рис. 1а). Установка работала в безотборном режиме до установления постоянных температур в дистилляте и в кубе колонны, после чего производили отбор фракций дистиллята в заданных диапазонах температур. Кубовый остаток подвергали кристаллизации при комнатной температуре.

В качестве примера подробно рассмотрим эксперимент по получению бромдифторуксусной кислоты из его метилового эфира.

В реактор с мешалкой загружали 1670.0 г $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$, 850.0 г CF_3COOH и 17.9 г H_2SO_4 . Смесь кипятили 18 ч и 45 мин. За это время температура смеси в реакторе изменялась от 90.0 до 70.6°C. Процесс проводили до конверсии реагентов 49.8%. Полученная смесь была загружена в периодическую ректификационную колонну (рис. 1а) эффективностью 11 теоретических тарелок. Нагрузка на куб колонны (рис. 1а) увеличивалась по ходу проведения процесса. Колонна работала в безотборном режиме до установления в голове аппарата температуры 43.5°C, соответствующей температуре кипения чистого $\text{CF}_3\text{COOCH}_3$. Поток пара по колонне в начале процесса составил $G = 0.076$ моль/мин. Далее в течение 3.5 ч через выбранные промежутки времени проводили отбор жидкости из дефлегматора. Поток пара по колонне

при этом снизился до $G = 0.063$ моль/мин. Масса дистиллята в первой фракции составила 480.0 г, концентрация $\text{CF}_3\text{COOCH}_3$ в полученной фракции 99.92 мол. %. После этого отбор дистиллята проводили по описанной выше схеме в течение 4 ч. В ходе процесса была увеличена нагрузка на куб колонны. Поток пара по колонне при этом составил $G = 0.057$ моль/мин. Масса дистиллята во второй фракции составила 260 г, концентрация $\text{CF}_3\text{COOCH}_3$ в полученной фракции составила 98.5 мол. %. Затем в течение 2.5 ч был проведен отбор третьей фракции дистиллята. При этом температура в голове колонны выросла с 43.5 до 97.0°C, а поток пара по колонне снизился до $G = 0.042$ моль/мин. Масса отобранной фракции составила 270 г.

Общая масса кубового остатка составила 1410 г. В процессе остывания проходила частичная кристаллизация продукта. Остывший кубовый остаток был разделен на две фракции: жидкую массой 530 г и кристаллическую массой 880 г.

В качестве продуктовых были приняты фракции дистиллята с концентрацией $\text{CF}_3\text{COOCH}_3$ не менее 99.0 мол. % и фракции куба с концентрацией BrCF_2COOH не менее 97.0 мол. %. Прочие фракции рассматривали как промежуточные. Составы продуктовой фракции дистиллята и состав

Таблица 4. Состав кристаллической твердой фазы

Вещества	x_w , мол. %
$\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$	10.9
BrCF_2COOH	89.1
Масса фракции, г	530

кубового остатка, соответствующие этому эксперименту, представлены в табл. 3.

Для увеличения выхода BrCF_2COOH жидкую фазу кубового остатка (табл. 3) охлаждали при -4.0°C . В результате смесь частично закристаллизовалась. Данные по составу закристаллизовавшейся фазы приведены в табл. 4.

Теоретически возможный выход BrCF_2COOH при 100% конверсии реагентов составляет 1300 г. Общая масса BrCF_2COOH в кубовом остатке по результатам табл. 3 составляет 1205.1 г, что соответствует выходу по продукту 92.7%. Однако требованию к чистоте BrCF_2COOH более 97.0 мол. % отвечает лишь кристаллическая фаза кубового продукта, приведенная в табл. 3. Таким образом, по продуктовой фракции куба в рассматриваемом эксперименте получаем выход продукта, равный 66.4%. Результаты экспериментов представлены в табл. 5.

Теоретически возможный выход BrCF_2COOH при 100% конверсии реагентов определяли по уравнению

$$m_{\max} = n_i M_C, \quad (3)$$

где n_i – количество реагента, находящегося в недостатке, моль, M_C – молярная масса BrCF_2COOH .

Фактический выход BrCF_2COOH рассчитали по уравнению

$$\eta = \frac{m_{\text{пр}}^W X_C^W}{m_{\max}}, \quad (4)$$

где $m_{\text{пр}}^W$ – масса продуктовой фракции куба, X_C^W – концентрация BrCF_2COOH в продуктовой фракции куба, масс. д.

Анализ полученных данных. Результаты экспериментов, приведенных в табл. 3 и 5, показывают принципиальную возможность получения в виде кубового продукта BrCF_2COOH требуемой чистоты. Варьированием режима отбора, соотношения реагентов и нагрузки на куб колонны удалось достичь выхода по BrCF_2COOH 66.4–87.4% для системы (1) и 85.1% для системы (2) (табл. 5) по сравнению с выходом по продукту 59% в традиционном процессе.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ ВЫХОДА КОЛОННЫ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ В СТАЦИОНАРНЫЙ РЕЖИМ ПРИ ПОЛНОЙ ФЛЕГМЕ

Для уменьшения количества аппаратов, использованных в рассматриваемом процессе, можно отказаться от реактора с мешалкой и осуществлять все химические превращения в кубе колонны. Задав температуру и чистоту дистиллята в качестве выходных параметров можно контролировать время начала отбора продуктовой фракции. Таким образом, на первом этапе ректификационная колонна будет работать в режиме полной флегмы до достижения заданного состава дистиллята.

Таблица 5. Результаты экспериментов по определению выхода BrCF_2COOH для систем $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$ (1) и $\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{CF}_3\text{COOH}$ (2) на колонне каталитической дистиляции

Система		1		2	
Эксперимент №		1	2	3	4
Исходная смесь m_i , г	CF_3COOH	850	670	660	700
	Эфир бромдифторуксусной кислоты	1670	1100	1100	1240
	H_2SO_4	17.9	8.9	8.8	9.7
Максимально теоретически возможный выход BrCF_2COOH , г		1300	1030	1010	1060
Промежуточные фракции, г		1160	480	310	760
Продуктовые фракции	m_D , г	480	360	550	250
	$x_{\text{эфир}}^D$ трифторуксусной кислоты, мол. %	99.92	99.9	99.85	99.79
	m_W , г	880	930	900	930
	$x_{\text{BrCF}_2\text{COOH}}^W$, мол. %	98.2	97.0	97.3	97.2
Выход BrCF_2COOH , %		66.4	87.4	86.5	84.9

Таблица 6. Экспериментальные данные по составам дистиллята, пара над кубом и кубовой жидкости в зависимости от времени проведения эксперимента для системы $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$ при нагрузке 71 Вт, уравнение реакции (1), работы колонны (рис. 1б) при полной флегме

t , мин		0	10	20	60	120	180
Дистиллят, мол. д	T , °C	—	54.0	44.6	43.6	43.6	43.6
	$\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$	0.0579	0.0693	0.0647	0.0114	0	0
	CF_3COOH	0.5663	0.5404	0.5043	0.1034	0	0
	BrCF_2COOH	0	0	0	0	0	0
	$\text{CF}_3\text{COOCH}_3$	0.3758	0.3903	0.4310	0.8852	1	1
Пар над кубом, мол. д	T , °C	—	83.0	81.0	75.5	77.0	78.0
	$\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$	0.2535	0.1941	0.1641	0.1262	0.1183	0.1244
	CF_3COOH	0.4411	0.3771	0.3086	0.2127	0.2223	0.2113
	BrCF_2COOH	0.0194	0.0274	0.0329	0.0326	0.0368	0.0402
	$\text{CF}_3\text{COOCH}_3$	0.2860	0.4014	0.4944	0.6285	0.6226	0.6241
Куб, мол. д	T , °C	—	89.5	88.7	86.2	86.6	88.0
	$\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$	0.3855	0.3381	0.2997	0.2458	0.2355	0.2364
	CF_3COOH	0.3280	0.3150	0.2821	0.2314	0.2199	0.2135
	BrCF_2COOH	0.1917	0.2430	0.2949	0.3686	0.3899	0.4087
	$\text{CF}_3\text{COOCH}_3$	0.0947	0.1039	0.1233	0.1542	0.1547	0.1414

С целью определения времени выхода колонны в стационарный режим и динамики изменений состава дистиллята во времени был проведен ряд экспериментов на насадочной колонне эффективностью 9 теоретических ступеней (рис. 1б) в режиме полной флегмы.

Методика проведения эксперимента. Смесь $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$ или $\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ с CF_3COOH загружали в куб колонны при молярном соотношении 1 : 1. В качестве катализатора добавляли серную кислоту в количестве 5 мол. %. Конструкционные параметры колонны каталитической дистилляции (рис. 1б) приведены в табл. 2. Начало эксперимента относили к моменту появления флегмы в колонне.

Экспериментальные данные по периодическому совмещенному процессу для реакционной системы $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$ в режиме полной флегмы представлены в табл. 6 и 7.

Экспериментальные данные по периодическому совмещенному процессу для реакционной системы $\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{CF}_3\text{COOH}$ в режиме полной флегмы представлены в табл. 8 и 9.

На рис. 2–5 показана зависимость скорости выхода колонны в стационарный режим в зависимости от выбранного реагента и нагрузки на колонну.

Анализ полученных данных. Для нагрузок 60 и 71 Вт изучена скорость выхода на стационарный режим. Оказалось, что при увеличении нагрузки с 60 до 71 Вт система (1) выходит на стационарный режим в 1.7 раза быстрее. Для системы (2) влияние изменения нагрузки с 60 до 71 Вт не было обнаружено.

СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ ПОЛУЧЕНИЯ BrCF_2COOH ИЗ ЕЕ МЕТИЛОВОГО И ЭТИЛОВОГО ЭФИРОВ

При использовании метилового эфира бромдифторуксусной кислоты температура в кубе колонны изменялась в диапазоне от 70.6 до 140.0°C, температура потока дистиллята от 43.5 до 112.0°C. Для этилового эфира бромдифторуксусной кислоты изменения температуры были следующими: в кубе колонны от 91.0 до 140.0°C, в потоке дистиллята от 61.0 до 120.0°C. По этой причине при равных потоках пара и количестве вещества в кубе колонны процесс получения бромдифторуксусной кислоты из ее этилового эфира может оказаться более энергоемким, чем из ее метилового эфира.

В общем случае для совмещенных процессов фактический выход по кубовому продукту можно

Таблица 7. Экспериментальные данные по составам дистиллята, пара над кубом и кубовой жидкости в зависимости от времени проведения эксперимента для системы $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$ при нагрузке 60 Вт, уравнение реакции (1), работы колонны (рис. 1б) при полной флегме

t , мин		0	13	43	103	163	193
Дистиллят, мол. д	T , °C	71.9	50.3	43.0	42.6	42.6	42.6
	$\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$	0.0200	0.0241	0.0221	0.0150	0	0
	CF_3COOH	0.5831	0.5932	0.5704	0.4067	0.0976	0
	BrCF_2COOH	0	0	0	0	0	0
	$\text{CF}_3\text{COOCH}_3$	0.3969	0.3826	0.4075	0.5783	0.9024	1
Пар над кубом, мол. д	T , °C	81.5	85.0	80.0	75.5	75.0	75.5
	$\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$	0.2783	0.2412	0.1757	0.1318	0.1251	0.1298
	CF_3COOH	0.5119	0.4870	0.3504	0.2610	0.2269	0.2295
	BrCF_2COOH	0.0166	0.0267	0.0362	0.0380	0.0417	0.0451
	$\text{CF}_3\text{COOCH}_3$	0.1932	0.2451	0.4376	0.5692	0.6063	0.5956
Куб, мол. д	$\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$	0.4230	0.4093	0.3086	0.2614	0.2494	0.2450
	CF_3COOH	0.3565	0.3551	0.2793	0.2271	0.2328	0.2261
	BrCF_2COOH	0.1357	0.1543	0.2759	0.3354	0.3563	0.3639
	$\text{CF}_3\text{COOCH}_3$	0.0847	0.0813	0.1362	0.1761	0.1615	0.1650

представить в виде функции количества и состава отобранного из колонны дистиллята:

$$\eta = f(x_i, n_D). \quad (5)$$

Так, наибольшее приближение фактического выхода к теоретически возможному можно получить, отбирая фракцию дистиллята, максимально приближенную по составу к чистому побочному продукту ($x_{\text{продукт}}^D \rightarrow 1$), минимизировав при этом отбор реагентов ($x_{\text{реагентов}}^D \rightarrow 0$).

Для реализации такой задачи необходимо правильно подобрать режим работы колонны. Очевидно, что для систем (1) и (2) режимы работы колонны будут различны. Для системы (2) при прочих равных условиях наилучший вариант реализуется при большем флегмовом числе, чем в системе (1). В данном случае критерием выбора системы является минимум энергетических затрат. С другой стороны, при интенсификации работы колонны, приводящей к уменьшению ее высоты, можно добиться снижения капитальных затрат.

Выход продуктовой фракции дистиллята при неизменной эффективности колонны для системы (1) примерно на 20% выше, чем для системы (2). Это может быть связано с различием между фазовыми портретами систем.

Исследование фазового равновесия для системы (1) при атмосферном давлении [19] показало отсут-

ствии азеотропов, т.е. термодинамических ограничений на разделение смеси (рис. 6а). В данном случае вне зависимости от точки концентрационного симплекса, в которой находится система, дистиллят будет обогащаться по $\text{CF}_3\text{COOCH}_3$.

Исследование фазового равновесия в системе (2) (рис. 6б) позволило обнаружить наличие отрицательного азеотропа Az^- в бинарной системе $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (R_1)– CF_3COOH (R_2) с $T_{\text{кип}} = 75^\circ\text{C}$ и $x_{R_1} = 0.2$ мол. д., что накладывает термодинамические ограничения на разделение смеси (2). Из-за наличия азеотропа область дистиляции в системе (2) разбивается на две подобласти ($R_1Az^-R_3R_4$ – I; $Az^-R_2R_3R_4$ – II). Границей между ними выступает криволинейное разделяющее двумерное многообразие $Az^-R_3R_4$. В данном случае подобласть концентрационного пространства (рис. 6б), в которой находится реакционная смесь, будет определять по какому компоненту, $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ или CF_3COOH , будет обогащаться дистиллят. Это обусловлено тем, что в подобласти I самым легколетучим компонентом будет $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, а в подобласти II – CF_3COOH .

Наличие такого ограничения на разделение в системе II может приводить к наблюдаемому снижению выхода по верхнему продукту.

Таблица 8. Экспериментальные данные по составам дистиллята, пара над кубом и кубовой жидкости в зависимости от времени проведения эксперимента для системы $\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{CF}_3\text{COOH}$ при нагрузке 60 Вт, уравнение реакции (2), работы колонны (рис. 1б) при полной флегме

t , мин		0	5	15	30	60	90	120
Дистиллят, мол. д	T , °C	79.0	73.0	68.0	65.0	63.0	63.0	63.0
	$\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	0	0	0	0	0	0	0
	CF_3COOH	0.8498	0.8174	0.7791	0.5559	0.3172	0.1688	0.0799
	BrCF_2COOH	0	0	0	0	0	0	0
	$\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	0.1502	0.1826	0.2209	0.4441	0.6828	0.8312	0.9201
Пар над кубом, мол. д	T , °C	91.0	90.0	86.0	86.0	86.0	86.0	86.0
	$\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	0.1683	0.1580	0.1608	0.1044	0.1013	0.0891	0.1014
	CF_3COOH	0.4959	0.4058	0.3246	0.2833	0.2717	0.2711	0.2783
	BrCF_2COOH	0.0319	0.0335	0.0422	0.0475	0.0534	0.0685	0.0580
	$\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	0.3038	0.4027	0.4724	0.5648	0.5737	0.5712	0.5623
Куб, мол. д	T , °C	99.7	99.4	97.7	97.2	98.4	98.7	99.1
	$\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	0.4123	0.3812	0.3175	0.2833	0.2621	0.2483	0.2562
	CF_3COOH	0.3167	0.2656	0.2419	0.2278	0.2182	0.2049	0.2123
	BrCF_2COOH	0.1653	0.2078	0.2756	0.3144	0.3487	0.3880	0.3704
	$\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	0.1058	0.1454	0.1649	0.1746	0.1710	0.1588	0.1611

Таблица 9. Экспериментальные данные по составам дистиллята, пара над кубом и кубовой жидкости в зависимости от времени проведения эксперимента для системы $\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{CF}_3\text{COOH}$ при нагрузке 71 Вт, уравнение реакции (2), работы колонны (рис. 1б) при полной флегме

t , мин		0	5	15	30	60	90	120
Дистиллят, мол. д	T , °C	81.2	70.4	66.4	63.2	62.6	62.4	62.6
	$\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	0.0159	0.0215	0.0282	0.0139	0.0068	0	0
	CF_3COOH	0.7502	0.7187	0.6833	0.5224	0.3040	0.0993	0
	BrCF_2COOH	0	0	0	0	0	0	0
	$\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	0.2340	0.2598	0.2885	0.4636	0.6891	0.9007	1
Пар над кубом, мол. д	T , °C	91.0	89.0	86.0	86.0	85.5	85.5	86.0
	$\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	0.1765	0.1629	0.1345	0.1177	0.1092	0.0958	0.1010
	CF_3COOH	0.4998	0.4460	0.3716	0.3225	0.2946	0.2796	0.2933
	BrCF_2COOH	0.0366	0.0395	0.0523	0.0614	0.0633	0.0606	0.0619
	$\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	0.2871	0.3516	0.4416	0.4984	0.5329	0.5640	0.5437
Куб, мол. д.	T , °C	100.3	99.9	98.7	98.6	98.7	98.9	99.9
	$\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$	0.3998	0.3649	0.2968	0.2665	0.2583	0.2651	0.2592
	CF_3COOH	0.3054	0.2685	0.2464	0.2244	0.2181	0.2190	0.2174
	BrCF_2COOH	0.1751	0.2277	0.2988	0.3365	0.3526	0.3545	0.3673
	$\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	0.1197	0.1389	0.1580	0.1726	0.1710	0.1614	0.1562

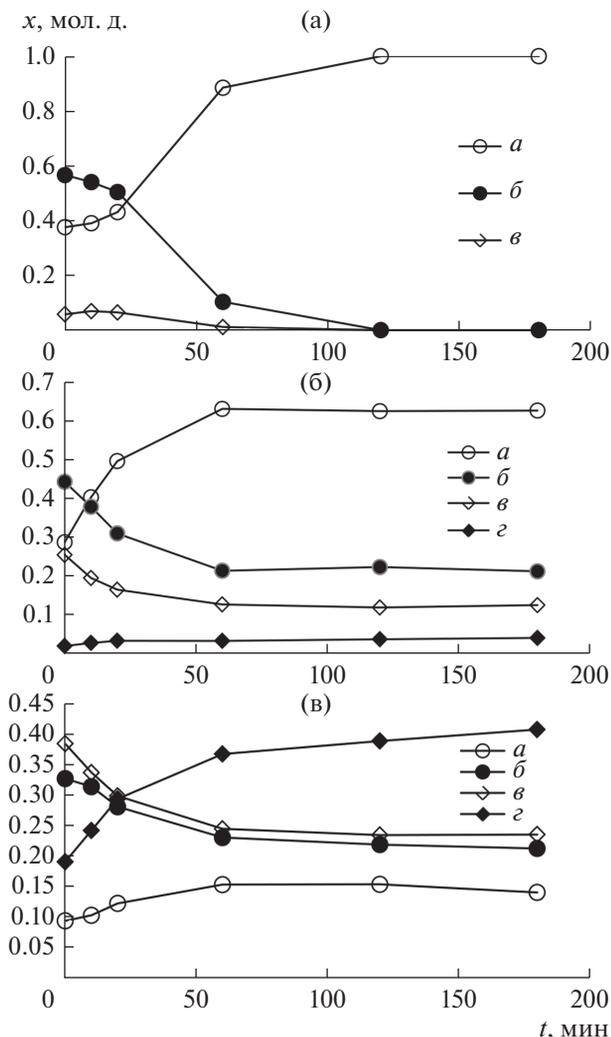


Рис. 2. Экспериментальные данные по составам дистилята (а), пара над кубом (б) и куба (в) в зависимости от времени проведения эксперимента для системы $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$ при нагрузке 71 Вт на куб колонны, уравнение реакции (1): а – метиловый эфир трифторуксусной кислоты, б – трифторуксусная кислота, в – метиловый эфир бромдифторуксусной кислоты, з – бромдифторуксусная кислота.

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РАБОТЫ КУБА КОЛОННЫ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ BrCF_2COOH

Моделирование работы куба колонны периодической каталитической дистиляции для системы (1) проводили в программном комплексе Aspen Batch Modeler V.9.

Данные по фазовому равновесию и свойствам чистых компонентов исследуемой системы были интегрированы в программный комплекс Aspen Batch Modeler V.9 из Aspen Plus V.9.

Скорость химической реакции рассчитывается по уравнению

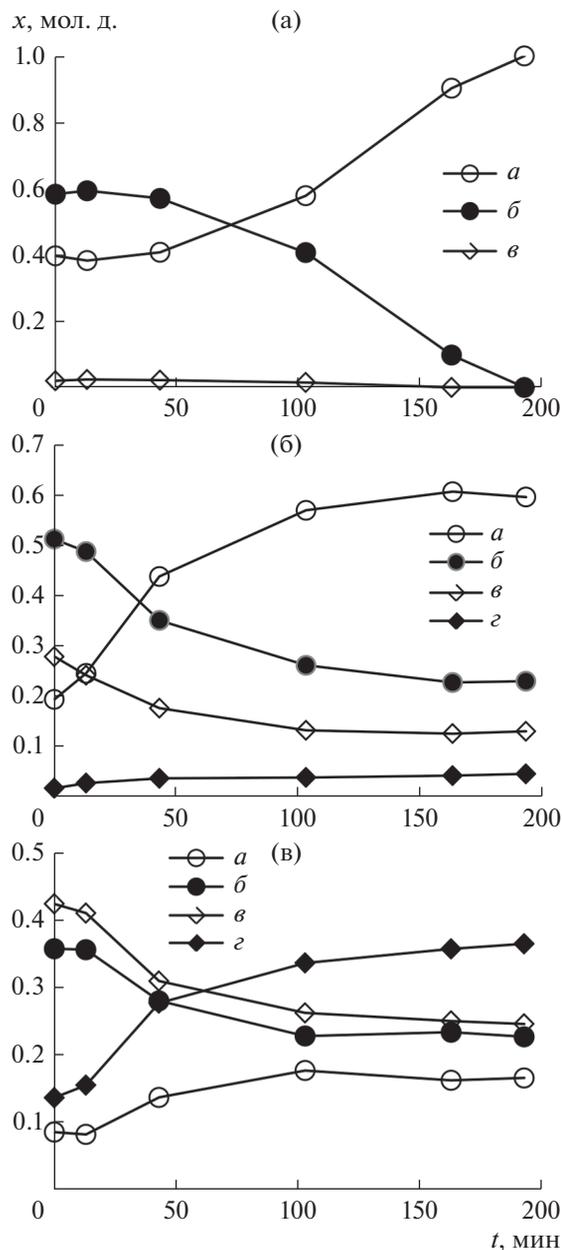


Рис. 3. Экспериментальные данные по составам дистилята (а), пара над кубом (б) и куба (в) в зависимости от времени проведения эксперимента для системы $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3 + \text{CF}_3\text{COOH}$ при нагрузке 60 Вт на куб колонны, уравнение реакции (1): а – метиловый эфир трифторуксусной кислоты, б – трифторуксусная кислота, в – метиловый эфир бромдифторуксусной кислоты, з – бромдифторуксусная кислота.

$$r = k_f([A][B]) - k_r([C][D]), \quad (6)$$

где [A], [B], [C], [D] – концентрации реагентов и продуктов, кмоль/кмоль, k_f – константа скорости прямой реакции; k_r – константа скорости обратной реакции; $k_f/k_r = K_p = 1.1$. Базис скорости химической реакции моль/см³ с.

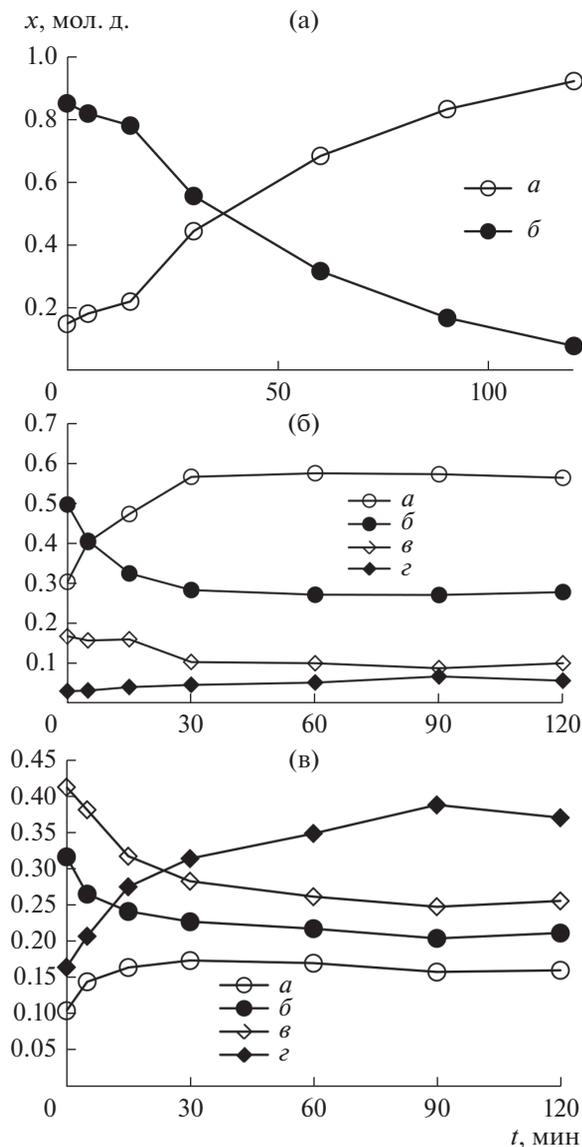


Рис. 4. Экспериментальные данные по составам дистиллята (а), пара над кубом (б) и куба (в) в зависимости от времени проведения эксперимента для системы $\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{CF}_3\text{COOH}$ при нагрузке 60 Вт на куб колонны, уравнение реакции (2): а – этиловый эфир трифторуксусной кислоты, б – трифторуксусная кислота, в – этиловый эфир бромдифторуксусной кислоты, з – бромдифторуксусная кислота.

Константа скорости прямой реакции рассчитывается по уравнению

$$k_f = A_r \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right), \quad (7)$$

где A_r – константа Аррениуса; E_a – энергия активации, Дж/моль; R – газовая постоянная, равная 8.314 Дж/(моль К); T – температура, К. Данные о химическом равновесии и кинетике реакции были получены ранее в работе [18]. Константа Аррениуса пересчитана под базис программного ком-

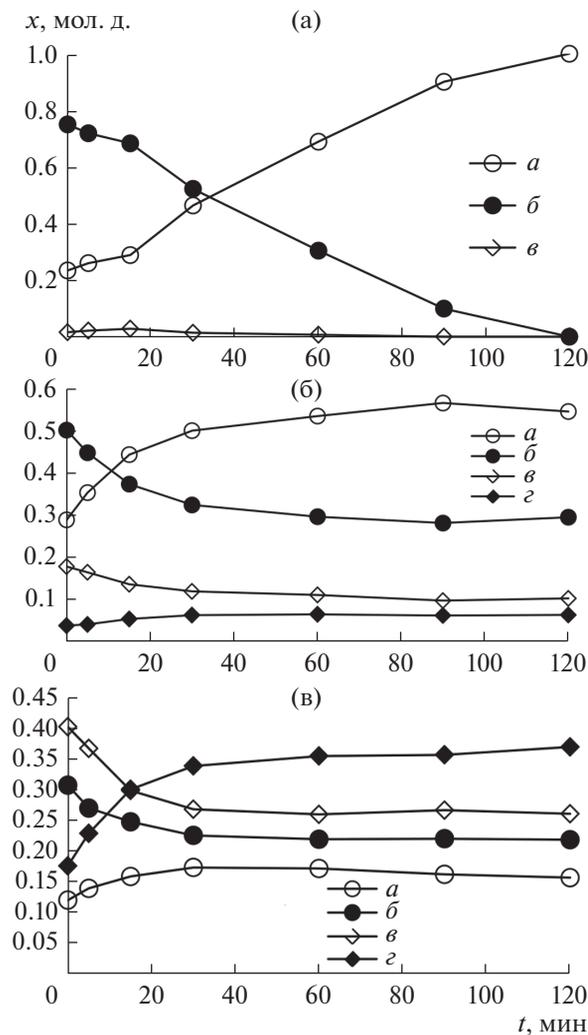


Рис. 5. Экспериментальные данные по составам дистиллята (а), пара над кубом (б) и куба (в) в зависимости от времени проведения эксперимента для системы $\text{BrCF}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{CF}_3\text{COOH}$ при нагрузке 71 Вт на куб колонны, уравнение реакции (2): а – этиловый эфир трифторуксусной кислоты, б – трифторуксусная кислота, в – этиловый эфир бромдифторуксусной кислоты, з – бромдифторуксусная кислота.

плекса. Полученное в результате значение константы Аррениуса $A_r = 6.412$ (моль $\text{см}^3 \text{с}^{-1}$). Значение энергии активации в зависимости от концентрации катализатора рассчитывали по следующему уравнению, полученному на основании данных работы [18]:

$$E_a = 47063 - 199000[\text{H}_2\text{SO}_4], \quad (8)$$

где $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ – концентрация катализатора, кмоль/кмоль.

Полученная модель химической кинетики адекватно описывает экспериментальные данные [18]. На рис. 7 представлено сравнение экспериментальных и рассчитанных в программном ком-

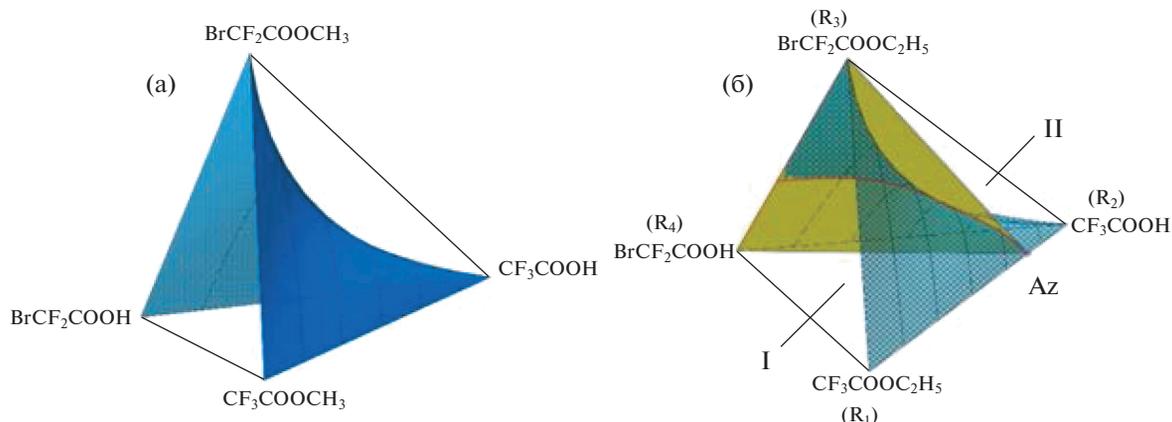


Рис. 6. Фазовое равновесие в системах: (а) — система (1); (б) — система (2); синий цвет — многообразие химического взаимодействия; желтый цвет — разделяющее многообразие; I — первая подобласть разделения; II — вторая подобласть разделения.

плексе Aspen Batch Modeler V.9 данных для 80°C и концентрации катализатора 0.5 мол. %.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании проведенного исследования была показана эффективность использования каталитической дистиляции для получения фторорганических кислот. Этот подход может служить основой для реализации новой технологии получения фторорганических эфиров и кислот.

В результате эксперимента показана принципиальная возможность реализации процесса получения бромдифторуксусной кислоты методом реакционной дистиляции. Удалось достичь выхода 87.4% по кубовому продукту с чистотой не

менее 97.0 мол. %, что существенно превышает выход 59% по традиционной технологии. Было сокращено количество стадий процесса с 5 до 1 и число аппаратов в технологической схеме с 4 до 1. Уменьшено количество вспомогательных реагентов и получен дополнительный товарный продукт в виде эфиров трифторуксусной кислоты заданной чистоты 99.0 мол. % и более. Экспериментально доказано, что колонны эффективностью в 9 теоретических тарелок достаточно для реализации описанного выше процесса.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 16-03-00608).

ОБОЗНАЧЕНИЯ

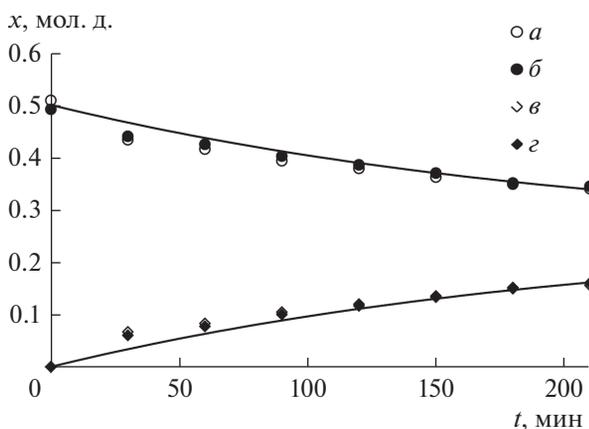


Рис. 7. Зависимость состава реакционной смеси от времени протекания эксперимента ($T = 80^\circ\text{C}$, концентрация катализатора 0.5 мол. %): *a* — $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3$, *b* — CF_3COOH , *v* — BrCF_2COOH , *z* — $\text{CF}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$; точки — эксперимент; линии — расчет.

A_T	константа Аррениуса, $(\text{моль см}^3 \text{ с})^{-1}$
E_a	энергия активации, Дж/моль
G	поток пара по колонне, моль/мин
K_p	константа химического равновесия реакции
k_f	константа скорости прямой химической реакции, $(\text{моль см}^3 \text{ с})^{-1}$
k_r	константа скорости обратной реакции, $(\text{моль см}^3 \text{ с})^{-1}$
M_i	молярная масса, г/моль
X_i	концентрация вещества, масс. д.
m_i	масса, г
m_{max}	теоретически возможный выход, г
R	газовая постоянная, 8.314 Дж/(моль К)
r	скорость реакции, мол. д./с

T	температура, К
x_i	концентрация вещества, мол. д.
η	выход по продукту

ИНДЕКСЫ

D	дистиллят
i	компонент А, В, С, D
Pг	продуктовая фракция
W	куб

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Modern Fluoroorganic Chemistry: Synthesis, Reactivity, Applications. Second Edition / Eds. Kirsch P. Weinheim: Wiley-VCH, 2013.
- Максимов Б.Н., Барабанов В.Г., Серушкин И.Л. Промышленные фторорганические продукты. Справочник. Л.: Химия, 1990.
- Le Bars D. Fluorine-18 and medical imaging: Radiopharmaceuticals for positron emission tomography // J. Fluorine Chemistry. 2006. V. 127. P. 1488.
- Müller K., Faeh C., Diederich F. Fluorine in pharmaceuticals: looking beyond intuition // Science. 2007. V. 317. № 5846. P. 1881.
- Исикава Н., Кобаяси Е. Фтор. Химия и применение. Пер. с японск. М.: Мир, 1982.
- Новое в технологии соединений фтора / Под ред. Исикавы Н. Пер. с японск. М.: Мир, 1984.
- Платэ Н.А., Сливинский Е.В. Основы химии и технологии мономеров. Учебное пособие. М.: Наука: МАИК "Наука/Интерпериодика", 2002.
- Горбунова Т.И., Бажин Д.Н., Запечалов А.А., Коршунов Л.Г., Бекетов И.В., Салютин В.И. Антифрикционные свойства фторсодержащих сложных эфиров полиолов // Fluorine Notes. 2012. № 1(80).
- Smith C.E., Smith P.S., Thomas R.L., Robins E.G., Collings J.C., Dai C., Scott A.J., Borwick S., Batsanov A.S., Watt S.W., Clark S.J., Viney C., Howard J.A.K., Clegge W., Marder T.B. Arene-perfluoroarene interactions in crystal engineering: Structural preferences in polyfluorinated toluenes // J. Mater. Chem. 2004. V. 14. P. 413.
- Шеннард У., Шармс К. Органическая химия фтора. Пер. с англ. М.: Мир, 1972.
- Дильман А.Д., Левин В.В. Новые реакции с участием дифторкарбена // 10-я Всероссийская конференция "Химия фтора". М., 2015.
- Дильман А.Д. Дифторкарбены как строительный материал // 11-я Всероссийская конференция "Химия фтора". М., 2016.
- Новиков М.А. Катализируемые соединениями меди превращения *гем*-фторхлор- и *гем*-фторбромциклопропанов с раскрытием цикла. Дис. ... канд. хим. наук. М., 2016.
- Фтор и его соединения. Т. 1 / Под ред. Саймонса Дж. М.: Изд-во иностранной литературы, 1956.
- Фтор и его соединения. Т. 2 / Под ред. Саймонса Дж. М.: Изд-во иностранной литературы, 1956.
- Reactive Distillation. Status and Future Directions / Eds. Sundmacher K., Kirnle A. Weinheim: Wiley-VCH, 2002.
- Синтезы фторорганических соединений. М.: ЗАО НПО "ПиМ-Инвест", 2005.
- Kvashnin S.Ya., Lupachev E.V., Lotkhov V.A., Kuritsyn N.N., Kulov N.N. Chemical equilibrium and the kinetics of transesterification reactions of fluoroorganic esters and acids // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. № 6. P. 1012. [Квашнин С.Я., Лупачев Е.В., Лотхов В.А., Курицын Н.Н., Кулов Н.Н. Химическое равновесие и кинетика реакций переэтерификации фторорганических эфиров и кислот // Теорет. основы хим. технологии. 2017. Т. 51. № 6. С. 669.]
- Lupachev E.V., Zakhlevniy A.V., Kvashnin S.Ya., Lotkhov V.A., Kulov N.N. Vapor-liquid equilibrium of binary components of the $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3\text{-CF}_3\text{COOH-BrCF}_2\text{COOH-CF}_3\text{COOCH}_3$ quaternary system // Theor. Found. Chem. Eng. 2018. V. 52. № 3. P. 295. [Лупачев Е.В., Захлевный А.В., Квашнин С.Я., Лотхов В.А., Кулов Н.Н. Парожидкостное равновесие бинарных составляющих четырехкомпонентной системы $\text{BrCF}_2\text{COOCH}_3\text{-CF}_3\text{COOH-BrCF}_2\text{COOH-CF}_3\text{COOCH}_3$ // Теорет. основы хим. технологии. 2018. Т. 52. № 3. С. 239.]