

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КОНДЕНСАЦИИ АЦЕТОНА С ХЛОРОФОРМОМ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ КОЛИЧЕСТВ ЕДКОГО КАЛИ

Г. С. МАТОСЯН, М. А. ДЖРАГАЦПАНЯН и А. А. ГЕВОРКЯН

Институт органической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 11 III 1982

Исследовано влияние различных технологических факторов на выход хлорэтана. Получено уравнение регрессии, анализом которого найдены оптимальные условия получения целевого продукта. Найдены некоторые кинетические параметры и предложена примерная технологическая схема для осуществления реакции конденсации ацетона с хлороформом.

Рис. 3, табл. 7, библиограф. ссылок 6.

Хлорэтан (1,1,1-трихлор-2-метилпропанола-2) является медикаментом широкого профиля и используется в медицинской практике. Существующая технология его производства несовершенна: трудоемка, требует большого расхода щелочного катализатора, что связано с проблемой обезвреживания промышленных стоков. Один из экономически наиболее целесообразных методов получения хлорэтана предусматривает проведение процесса конденсации ацетона с хлороформом в среде жидкого аммиака [1]. Этот метод, несмотря на кажущуюся трудоемкость работы с аммиаком в препаративных синтезах, имеет ряд несомненных преимуществ при технологическом оформлении процесса. К ним в первую очередь следует отнести возможность организации непрерывного процесса, низкие расходные коэффициенты по сырью, относительно высокий выход целевого продукта, возможность разработки замкнутого цикла без образования промышленных отходов, легкость регенерации жидкого аммиака и др.

Процесс конденсации хлороформа с ацетоном в среде жидкого аммиака [1, 2] не исследован и имеет ряд недостатков при технологическом осуществлении: необоснованный выбор большого избытка жидкого аммиака (100 молей на моль ацетона), использование в качестве катализатора амидов щелочных металлов, получение которых связано с дополнительными операциями, и др.

Настоящая работа посвящена изучению конденсации ацетона с хлороформом в среде жидкого аммиака в присутствии каталитических количеств едкого кали и нахождению технологически целесообразных параметров.

Первые опыты показали, что в среде жидкого аммиака образования побочных продуктов не наблюдается, процесс протекает исключительно селективно с образованием единственного продукта реакции—хлорэтана. Из опробованных нами катализаторов (LiOH, NaOH, KOH) лучшим оказалось едкое кали по всем характеристикам процесса.

Исследование процесса проводили с целью выявления отдельных факторов, влияющих на степень превращения и выход целевого продукта. Оказалось, что выход последнего зависит от мольного соотношения ацетон: КОН (1 : 0,01 ÷ 1 : 25) и меняется от 50 до 95%, соответственно.

Дальнейшее изучение показало, что селективность процесса прямо пропорциональна мольному соотношению аммиак : ацетон. Так, увеличение количества жидкого аммиака от 1 до 6 молей на моль ацетона повышает выход хлорэтона от 32 до 95%. Вышеперечисленные зависимости были получены при времени контакта не более 30 мин.

Для оценки степени влияния количества едкого кали  $X_1$  (в молях на моль ацетона), количества жидкого аммиака  $X_2$  (в молях на моль ацетона) и продолжительности реакции  $X_3$  (в минутах) на выход хлорэтона был использован метод полного факторного эксперимента типа  $2^3$ , позволяющий получить информацию не только о роли каждого фактора в отдельности (линейные эффекты), но и выявить степень их совместного влияния (эффекты парных взаимодействий) на протекание процесса [3]. Каждый из факторов варьировали на двух уровнях (табл. 1) — верхнем ( $x^+$ ) и нижнем ( $x^-$ ), выбранных на основании априорной информации.

Таблица 1  
Уровни и интервалы варьирования независимых переменных

Уровни	$X_1$	$X_2$	$X_3$
Верхний $x^+$	0,25	6	30
Нижний $x^-$	0,125	2	10
Основной $x_0$	0,187	4	20
Интервал варьирования	0,063	2	10

План проведения эксперимента, результаты параллельных опытов, среднее значение выходного параметра ( $Y$  — выход хлорэтона в  $i$ -ом опыте), дисперсия  $S_i^2$ , характеризующая рассеяние результатов под влиянием случайных факторов, приведены в табл. 2.

Таблица 2  
Матрица планирования

$x_1$	$x_2$	$x_3$	$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$	$Y$	$S_i^2$
—	—	—	66	65	67	66	1
+	—	—	66	67	68	67	1
—	+	—	79	76	78	77,7	2,3
+	+	—	87	88	86	87	1
—	—	+	65	66	67	66	1
+	—	+	68	67	66	67	1
—	+	+	89	90	89	89,3	0,34
+	+	+	97	96	96	96,3	0,34
							$\sum S_i^2 = 7,68$

В каждом опыте реализуется совокупность условий, определяемых комбинацией знаков (+) и (-), которые обозначают величины исследуемых факторов на верхнем и нижнем уровне в кодированных переменных. Однородность дисперсий проверяли с помощью критерия Кохрена [3]. Для получения уравнения регрессии, связывающего значения выходного параметра (выход хлорэтона в %) с независимыми переменными, полученные экспериментальные данные обрабатывали по схеме Иейтса [4]. Коэффициенты регрессии принимались значимыми при  $(b_i) > 0,74$ . Переход от кодированных значений переменных к их натуральным величинам осуществляется по формуле (на примере  $X_1$ ):

$$x_1 = \frac{X_1 - X_0}{\Delta X}$$

где  $X_0$ —значение количества едкого кали на основном уровне (0,187 моль на моль ацетона),  $\Delta X$ —интервал варьирования (0,063).

С учетом значимости коэффициентов регрессии уравнение принимает вид:

$$Y = 65 - 20,6X_1 + 0,02X_2 + 14,3X_1X_2 - 0,25X_3 + 0,13X_2X_3$$

Проверка по критерию Фишера показала, что выведенное уравнение адекватно описывает изучаемый процесс в исследуемой области варьирования независимых переменных.

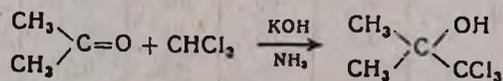
Согласно полученному уравнению, наибольшее влияние на выход хлорэтона оказывает изменение количества жидкого аммиака. Это свидетельствует о его активной роли в исследуемом процессе.

Методом крутого восхождения пришли к новой области условий, в которой выход хлорэтона достигает 96% и более (табл. 3).

Таблица 3  
Условия, вытекающие из анализа уравнения регрессии

Значения факторов в натуральных единицах			Выход хлорэтона, %		
			опытные		расчетные
$X_1$	$X_2$	$X_3$	$Y_1$	$Y_2$	$Y$
0,25	10	10	96,2	96,7	96,3
0,20	9	10	96,2	96,4	96,3
0,15	10	10	94,0	94,2	96,6
0,15	11	15	96,8	96,7	96,9
0,125	10	15	96,3	96,4	96,5
0,10	11	15	96,4	96,6	97,0

Для выяснения роли жидкого аммиака в реакции:



проведены кинетические исследования. Так, установлено, что реакция имеет первые частные порядки по ацетону и хлороформу.

Увеличение концентрации едкого кали приводит к росту скорости реакции (рис. 1), а вычисленный [5] порядок оказался равным 0,5. Существенное влияние на скорость процесса оказывает изменение концентрации жидкого аммиака (рис. 2). Вычисленный порядок реакции по аммиаку равен 2.

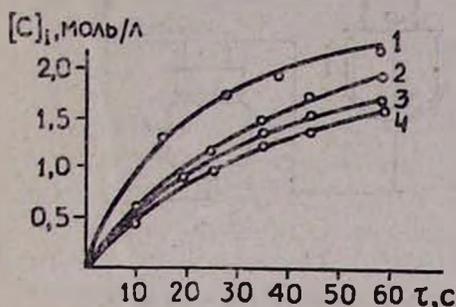


Рис. 1. Кинетические кривые накопления хлорэтона при концентрациях едкого кали (моль/л): 1—0,42; 2—0,21; 3—0,1; 4—0,05.

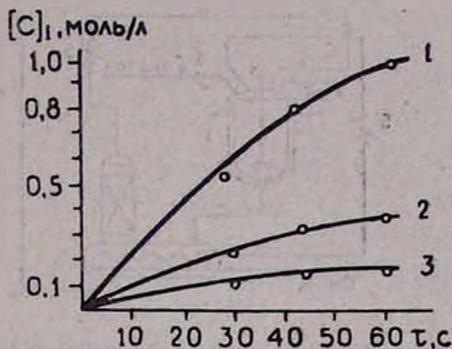


Рис. 2. Кинетические кривые накопления хлорэтона при начальных концентрациях жидкого аммиака (моль/л): 1—25,1; 2—18,8; 3—12,56.

Таким образом, наряду с едким кали жидкий аммиак также является катализатором исследуемого процесса и позволяет проводить реакцию в присутствии каталитических количеств щелочного агента.

На основании полученных данных найдено полное уравнение скорости реакции ацетона с хлороформом:

$$W = 10^{4,1} e^{-\frac{E}{RT}} C_1 C_2 C_3^2 \sqrt{C_4},$$

где  $W$  — скорость реакции, моль/л·мин;  $C_1, C_2, C_3, C_4$  — концентрации ацетона, хлороформа, жидкого аммиака и едкого кали, соответственно, моль/л.

Нами разработана примерная технологическая схема производства (рис. 3), которая учитывает использование резервного холода на стадии испарения и ~5-кратное использование образующегося водного раствора при нейтрализации сырца. Выбранный нами реактор полного смешения обеспечивает проведение процесса в найденных оптимальных условиях, а выбор каскада таких аппаратов даст возможность организовать непрерывный синтез хлорэтона.

Описание (предполагаемой) технологической схемы.

В охлаждаемый до  $-40^\circ$  реактор 1 подаются предварительно охлажденные свежий аммиак и рециркуляционный аммиак из испарителя 2, затем при перемешивании подается едкое кали и хлороформ, охлаждаемый в испарителе 2, до  $-25^\circ$  и в холодильнике 5 до  $-40^\circ$ , после чего подается ацетон небольшими порциями. После 10—15-минутного перемешивания реакционная смесь подается в испаритель 2, где происходит отделение реакционной массы от аммиака. Последний поступает в реакционный аппарат, а продукт реакции — в нейтрализатор 3 для вы-

деления хлорэтона. Сюда же поступает 2% водный раствор соляной кислоты. В аппарате 3 осаждаются кристаллы хлорэтона и при перемешивании масса подается на фильтр 4, где получится влажный хлорэтон.

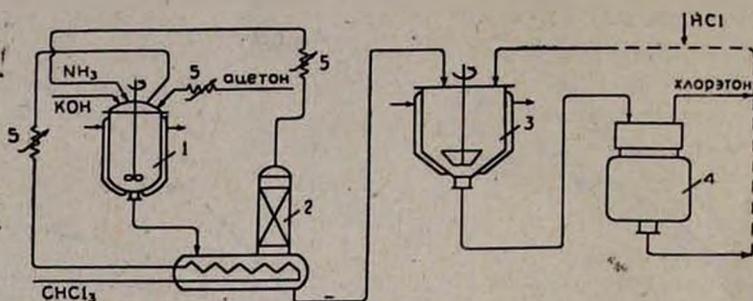


Рис. 3. Примерная технологическая схема производства хлорэтона.

В связи с малой растворимостью органических веществ в водном слое последний может быть неоднократно использован для промывки различных порций хлорэтона, т. к. растворенный в воде  $\text{KCl}$  обеспечивает более полное выделение целевого продукта из воды.

### Экспериментальная часть

ИК спектр снят на приборе UR-10. ГЖХ анализ проведен на хроматографе «Хром-4» с катарометром. В качестве стационарных фаз использованы 15% апиезон Л, 20V ПЭГС. Газ-носитель—гелий. Колонки стальные—1000÷2000×3,5 мм. Термостатирование колонок 150—250°.

*1,1,1-Трихлор-2-метилпропанола-2 (хлорэтон).* Колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой, капельной воронкой и охлаждаемую смесью сухой лед-ацетон (до  $-40^\circ$ ), залили 60 мл (2 моля) жидкого аммиака, затем добавили 2,8 г (0,05 моля) едкого кали, 30 г (0,25 моля) хлорс(форма и при интенсивном перемешивании прибавили по каплям 14,5 г (0,25 моля) ацетона. Смесью перемешивали 15 мин, после чего выпарили аммиак, а остаток нейтрализовали 15% серной кислотой. Осадок отфильтровали от маточного раствора и высушили. Получили 42,8 г (96,2%) хлорэтона, т. пл.  $81-82^\circ$ . Найдено %: Cl 60,25;  $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}_3\text{O}$ . Вычислено %: Cl 60,28. ИК спектр,  $\text{см}^{-1}$ : 3200 (ОН), 1060 (СО).

Для определения порядка реакции по хлороформу воспользовались методом графического дифференцирования кинетической кривой накопления хлорэтона, полученной проведением процесса при 10-кратном избытке ацетона относительно хлороформа (табл. 4). По наклону прямой, полученной в координатах логарифм текущей концентрации хлороформа ( $\lg [\text{хл}]$ ) — логарифм скорости реакции, определили порядок по хлороформу, равный 1.

Порядок реакции по ацетону определили по наклону прямой в координатах логарифм начальной концентрации ацетона ( $\lg [\text{ац}]$ ) — логарифм начальной скорости реакции ( $\lg W_0$ ) (табл. 5).

Таблица 4

[xл] <sub>1</sub>	W <sub>1</sub>	lg [xл]	lg W <sub>1</sub>
0,11	0,09	-0,99	-2
0,15	0,05	-0,81	-2,28
0,175	0,0045	-0,76	-2,33
0,24	0,0035	-0,66	-2,45
0,245	0,0032	-0,61	-2,54

Таблица 5

[ац] <sub>0</sub>	W <sub>0</sub>	lg [ац] <sub>0</sub>	lg W <sub>0</sub>
2,74	0,0096	0,44	-2,02
1,37	0,00575	0,14	-2,24
4,1	0,0115	0,61	-1,94

Порядок по едкому кали определили по наклону прямой в координатах логарифм начальной концентрации едкого кали—логарифм начальной скорости (табл. 6), порядок по аммиаку—по наклону прямой в координатах логарифм начальной скорости—логарифм начальной концентрации аммиака (табл. 7).

Таблица 6

[KOH]*	W <sub>0</sub>	lg [KOH]	lg W <sub>0</sub>
0,9	0,125	-0,04	-0,9
0,42	0,063	-0,38	-1,2
0,21	0,048	-0,68	-1,38
0,1	0,036	-1	-1,44

Таблица 7

[NH <sub>3</sub> ] <sub>0</sub>	W <sub>0</sub>	lg [NH <sub>3</sub> ] <sub>0</sub>	lg W <sub>0</sub>
25,1	0,019	-1,77	1,4
18,8	0,0035	-2,45	1,27
12,56	0,0085	-2,08	1,1

\* Метанольный раствор KOH.

**ԿԱՏԱԼԻՏԻԿ ՔԱՆԱԿՈՒԹՅԱՄԲ ԿԱԼԻՈՒՄԻ ՀԻՒՐՕՔՍԻՒԴԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ ԱՑԵՏՈՆԻ ԵՎ ՔԼՈՐՈՖՈՐՄԻ ԿՈՆԴԵՆՍԱՑԻԱՅԻ ՊՐՈՑԵՍԻ ՏԵԽՆՈԼՈԳԻԱԿԱՆ ՊԱՐԱՄԵՏՐԵՐԻ ՄՇԱԿՈՂՄԸ**

Գ. Ս. ՄԱԹՈՍՅԱՆ, Մ. Ա. ԶՐԱՂԱՑՊԱՆՅԱՆ և Ա. Ա. ԳԵՎՈՐԴՅԱՆ

Հետազոտված է տարբեր տեխնոլոգիական բաղկացուցիչների ազդեցությունը քլորֆորմի ստացման ռեակցիայի ելքի վրա: Դուրս է բերված պրոցեսի ռեգրեսիոն հավասարումը և գտնված է նպատակային արգասիքի ստացման օպտիմալ պայմանները: Ուսումնասիրված են որոշ կինետիկական պարամետրեր և ներկայացված է ացետոնի և քլորոֆորմի կոնդենսման մոտավոր սխեման:

**ELABORATION OF TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF THE CONDENSATION OF ACETONE WITH CHLOROFORM IN THE PRESENCE OF CATALYTIC AMOUNTS OF POTASSIUM HYDROXIDE**

G. S. MATOSSIAN, M. A. JRAGATSPANIAN and A. A. GUEVORKIAN

The influence of various technological factors on the yield of chloroethone has been investigated. The regression equation of the process has been derived by means of which optimal conditions for final desired product formation have been found. Certain kinetic parameters have been investigated and an approximate condensation scheme of acetone with chloroform has been presented.

1. *H. G. Vlehe*, US Pat. № 3274227, 1966.
2. *H. G. Vlehe*, Chem. Ber., 96, 420 (1963).
3. *А. Г. Бондарь, Г. А. Статюха*, Планирование эксперимента в химической технологии, Изд. «Вища школа», Киев, 1976, стр. 183.
4. *В. Н. Максимов, В. Д. Федоров*, Применение методов математического планирования эксперимента, Изд. МГУ, 1969.
5. *И. В. Березин, А. А. Колесов*, Практический курс химической и ферментативной кинетики, Изд. МГУ, 1976.
6. *Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре*, Курс химической кинетики, Изд. «Высшая школа», М., 1969, стр. 432.

*Армянский химический журнал, т. 35, № 12, стр. 792—798 (1982 г.)*

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 66.047.355.048.37+66.015.23.001.57+66.0965

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА МАССОПЕРЕДАЧИ  
ПРИ ХЕМОСОРБЦИИ В ПЕННОМ СЛОЕ

С. Н. ЕНГИВАРЯН, П. И. КОСТАНЯН, К. С. ТАМАНЯН,  
Ж. М. КАКОЯН и С. Т. КОСТАНЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 31 VII 1981

Определены истинные значения коэффициентов массопередачи при хемосорбции в пенном слое в зависимости от гидродинамических факторов. Показано решающее влияние флуктуаций инерционных сил единицы массы жидкости на истинные коэффициенты массопередачи при хемосорбции в пенном слое.

Рис. 4, библи. ссылок 11.

Процесс массопередачи при хемосорбции изучен в плоской модели пенного аппарата на системе «смесь  $\text{CO}_2$  (3,0% об.) с воздухом—1,8 н раствор  $\text{NaOH}$ ». Параллельно с массопереносом изучена и структура слоя в статике и динамике. При помощи кино-фотосъемки определена поверхность контакта фаз (ПКФ), а записью пульсации перепада давления на слое—критерий гидродинамического состояния структуры пенного слоя  $\epsilon$ . Методики определения ПКФ и  $\epsilon$  и их значения в исследованных пределах изменения гидродинамических параметров приведены нами ранее [1—3].

Схема экспериментальной установки с плоской моделью пенного аппарата показана на рис. 1. Она состоит из плоской модели 1 с переточной решеткой 2 и сливной трубки 3 со штуцерами 4 для создания нужной высоты порога, узлов подачи газовойоздушной смеси, раствора и установки, записывающей пульсации перепада давления. Воздух из воздуходувки 5, углекислый газ из баллона 9 через расходомер 6 и теплообменник 7 подаются в камеру смешения 8. Газовоздушная смесь из камеры смешения 8 через психрометр 10, коробку 11 подается в подрешеточное пространство. Коробка 11, состоящая из горизонталь-