

ПУТИ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ СУЛЬФО- ХЛОРИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В УСЛОВИЯХ МАЛОТОННАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Разработана методика расчета минимально необходимого количества льда для проведения выделения ароматических сульфохлоридов. Методика основана на составлении и решении нелинейного уравнения теплового баланса, с одновременным составлением теплового баланса, с учетом теплоты процессов гидролиза неорганических компонентов смеси и теплоты растворения образующихся серной, соляной и фосфорной кислот. Обсуждена возможность интенсификации выделения сульфохлоридов в условиях малотоннажного производства и минимизации времени контакта этих продуктов с водой путем импульсно-циклического проведения процесса в смесителе Вернера-Пфлейдерера с последующей фильтрацией на центрифуге

С. А. Кондратов

Доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой
Кафедра высшей математики и компьютерных технологий*
Контактный тел.:(06453) 7-54-38

И. П. Погорелова

Старший преподаватель
Кафедра общехимических дисциплин*
Контактный тел.:(06453) 5-04-85

*Институт химических технологий Восточноукраинского
национального университета им. В. Даля

1. Введение

Сульфохлорирование ароматических соединений широко применяется для введения в молекулы лабильной группировки $-\text{SO}_2\text{Cl}$, которую подвергают дальнейшим превращениям. Этот процесс широко применяется в промышленном синтезе красителей, лекарственных препаратов, химикатов для полимерных материалов, реагентов для связывания фенолов в сточных водах [1,2]. Как правило, сульфохлориды получают в условиях малотоннажного производства по периодическому способу. Настоящая работа посвящена путям совершенствования технологии получения сульфохлоридов.

2. Анализ публикаций

Технологический процесс сульфохлорирования включает взаимодействие ароматических соединений

с хлорсульфоновой кислотой, с последующим выделением массы на лед, фильтрацией, сушкой [1,2]. При взаимодействии ароматических соединений с хлорсульфоновой кислотой сначала происходит сульфирование (1), а затем – обратимое взаимодействие с хлорсульфоновой кислотой с образованием сульфохлорида (2) [1,2]:



Для сдвига равновесия (2) вправо и увеличения выхода сульфохлорида в реакционную массу иногда добавляют неорганические оксигалогениды: тионилхлорид, оксихлорид фосфора, сульфурилхлорид [3-7].

«Узким местом» технологического процесса является стадия выделения. Сульфохлориды лабильны, они в той или иной мере реагируют с водой, поэтому выделение необходимо проводить на лед, с жестким контролем температуры. В лабораторных условиях вы-

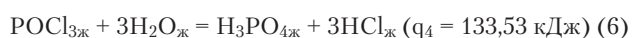
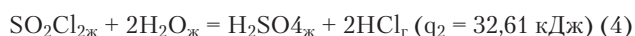
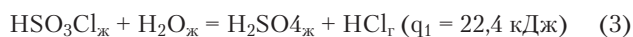
деление можно провести достаточно быстро, обычно в течение 10-30 мин. В условиях производства этот процесс затягивается до 10-15 часов. Это приводит к увеличению времени контакта сульфохлоридов с водой, что, как правило, приводит к уменьшению выхода из-за гидролиза. В настоящее время отсутствует методика расчета необходимого количества льда на выделение, что приводит к его нерациональному расходованию и, как следствие, перерасходу электроэнергии на его получение. Исходя из этого, цель настоящей работы – поиск инженерных решений совершенствования стадии выделения сульфохлорида, включая разработку методики расчета необходимого количества льда.

3. Методика расчета минимально-необходимого количества льда

В основу методики положено составление и решение уравнений материального и теплового баланса стадии выделения.

Пусть выделению подвергается система, содержащая на 1 кг a_1 моль сульфохлорида, a_2 моль хлорсульфоновой кислоты HSO_3Cl , a_3 моль серной кислоты H_2SO_4 , a_4 моль сульфурилхлорида SO_2Cl_2 , a_5 моль тионилхлорида SOCl_2 , a_6 моль оксихлорида фосфора POCl_3 , a_7 моль фосфорной кислоты, a_8 моль инертных добавок. Выделение производится на смесь x молей льда и a_9 моля добавок. Этим исчерпываются все возможные варианты составов реакционных масс сульфохлорирования.

В процессе выделения количественно протекают следующие реакции (в скобках приведены теплоты реакций, рассчитанные по справочным данным [6,7]):



При взаимодействии с x моль льда в результате реакций (3-6) в системе содержатся:

сульфохлорид: a_1 моль,

H_2SO_4 : $a_{\text{H}_2\text{SO}_4} = a_2 + a_3 + a_4$ моль,

HCl : $a_{\text{HCl}} = a_2 + 2a_4 + 2a_5 + 3a_6$

SO_2 : $a_{\text{SO}_2} = a_4$ моль,

H_3PO_4 : $a_{\text{H}_3\text{PO}_4} = a_6 + a_7$ моль

H_2O : $a_{\text{H}_2\text{O}} = x - a_2 - 2a_4 - a_5 - 3a_6$ моль,

Инертных добавок: a_8 моль,

Добавок на выделение: a_9 моль

При расчете теплового баланса введем следующие допущения:

а) процесс выделения протекает, как адиабатический, без теплообмена с окружающей средой,

б) считаем, что лед, вносимый в процесс, имеет температуру 0°C . Это позволяет считать равным нулю физическое тепло, вносимое льдом;

г) пренебрегаем влиянием температуры на теплоты химических реакций и возможным частичным гидролизом сульфохлорида;

д) считаем, что теплоемкости исходных масс, концентрированных смесей хлорсульфоновой кислоты и оксихлоридов, а также растворов слабых электролитов: SO_2 и H_3PO_4 , можно рассчитать по аддитивной схеме (суммарная теплоемкость равна сумме теплоемкостей компонентов);

е) для простоты считаем, что начальная температура добавки, вводимой вместе со льдом, такая же, как у исходной реакционной массы.

За стандартное состояние принимаем температуру 0°C и $P = 101325 \text{ Па}$ (1 атм).

Уравнение теплового баланса процесса выделения имеет вид:

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 - Q_4 - Q_5 = 0, \quad (7)$$

где Q_1 – физическое тепло компонентов, вносимых в процессе выделения,

Q_2 – тепло, выделяемое в химических реакциях (3-6),

Q_3 – тепло, выделяемое при разбавлении обюрзующих кислот (серной, соляной, фосфорной),

Q_4 – физическое тепло массы после выделения,

$Q_5 = 5,99 \cdot 10^3 \cdot x$ – тепло, затраченное на плавление внесенного количества льда.

Принимая во внимание допущения б) и д), величину Q_1 можно рассчитать по формуле:

$$Q_1 = t_{\text{н}} \cdot \sum_{i=1}^7 c_i a_i, \quad (8)$$

где c_i – значения молярных теплоемкостей компонентов смеси перед выделением, $\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{град}^{-1}$,

$t_{\text{н}}$ – температура исходной массы перед выделением, $^\circ\text{C}$.

Значение Q_2 можно рассчитать по формуле:

$$Q_2 = a_2 \cdot q_1 + a_4 \cdot q_2 + a_5 \cdot q_3 + a_6 \cdot q_4 \quad (\text{Дж}). \quad (9)$$

Теплоту Q_3 можно рассчитать по формуле:

$$Q_3 = a_{\text{H}_2\text{SO}_4} \cdot q_{\text{p}(\text{H}_2\text{SO}_4)} + a_{\text{HCl}} \cdot q_{\text{p}(\text{HCl})} + a_{\text{H}_3\text{PO}_4} \cdot q_{\text{p}(\text{H}_3\text{PO}_4)} + a_{\text{SO}_2} \cdot q_{\text{p}(\text{SO}_2)}, \quad (10)$$

где q_{p} – молярные интегральные теплоты растворения веществ.

Для серной, соляной и фосфорной кислот значения q_{p} зависят от z - количества молей воды, приходящихся на 1 моль кислоты в растворе. Для получения аналитической зависимости мы аппроксимировали методом наименьших квадратов справочные данные [6,7] по уравнению (11):

$$q_{\text{p}} = \frac{a \cdot z^m}{1 + b \cdot z^m} \quad (11)$$

В табл.1 приведены значения параметров a , b , m и сопоставление экспериментальных и расчетных значений q_{p} , свидетельствующие о высоком качестве аппроксимации.

Таблица 1

Коэффициенты аппроксимации по уравнению (11) и сопоставление экспериментальных и расчетных значений интегральной теплоты растворения кислот от

Серная кислота			Соляная кислота			Фосфорная кислота		
a	b	m	a	b	m	a	b	m
43,1965	0,5737	1,1124	44,0263	0,6018	1,5701	10,2095	0,5927	1,6228
z	q _p , кДж·моль ⁻¹		z	q _p , кДж·моль ⁻¹		z	q _p , кДж·моль ⁻¹	
	эксп. [6]	выч		эксп [6]	выч		эксп [7]	выч
0,5	15,73	15,79	1	26,23	27,48	1	6,86	6,41
1	28,07	27,45	2	48,82	46,91	3	13,40	14,03
2	41,92	41,69	3	56,85	56,44	9	18,50	18,36
3	48,99	49,75	4	61,20	61,55	20	20,25	19,87
4	54,06	54,84	5	64,05	64,58	58	21,20	21,27
5	58,03	58,33	6	65,89	66,52	100	21,80	21,93
6	60,75	60,84	8	68,23	68,79			
8	64,6	64,22	10	69,49	70,02			
10	67,03	66,36	15	70,99	71,46			
15	70,17	69,35	20	71,78	72,07			
20	71,5	70,88	30	72,59	72,58			
30	72,68	72,42	40	73,02	72,78			
40	73,09	73,19	50	73,28	72,89			
50	73,35	73,64	75	73,65	73,02			
75	73,68	74,23	100	73,85	73,07			
100	73,97	74,52						

Для SO₂ интегральная теплота растворения практически не зависит от степени разбавления, и для этого вещества, согласно [7], можно принять, что q_p = 30 кДж·моль⁻¹.

Величину z для k-го компонента (H₂SO₄, HCl, H₃PO₄) можно рассчитать по формуле:

$$z_k = \frac{a_k}{a_{H_2O}} \quad (12)$$

После выделения получается суспензия сульфохлоридов в водном растворе электролитов (смеси серной и соляной кислот) и слабых электролитов (H₃PO₄, SO₂). В соответствии с допущением д), величину Q₄ можно представить в виде:

$$Q_4 = (a_1 c_1 + a_{H_3PO_4} \cdot c_{H_3PO_4} + a_{SO_2} \cdot c_{SO_2} + M \cdot C_p) \cdot t, \quad (13)$$

где t_к – температура массы после выделения, °С,

M – масса раствора электролитов, кг

C_p – удельная теплоемкость раствора электролитов.

c_{H₃PO₄} = 106,1 Дж·моль⁻¹·град⁻¹ – мольная теплоемкость фосфорной кислоты [6],

c_{SO₂} = 39,9 Дж·моль⁻¹·град⁻¹ – мольная теплоемкость диоксида серы [6],

Расчет теплоемкости электролита проводили по методике, изложенной в [8,9]. В этом расчете удельную теплоемкость (C_p, Дж·кг⁻¹·К⁻¹) раствора n электролитов при температуре t (°С) рассчитывают по формуле:

$$C_p = C_{p,0} + \sum_{i=1}^n (B_{1i} + B_{2i} \cdot \tilde{c}_i + B_{3i} \cdot t + B_{4i} \cdot t^2) \cdot c_i, \quad (14)$$

где C_{p,0} = 4188 Дж·моль⁻¹·град⁻¹ – удельная теплоемкость чистой воды,

B_{1i} ÷ B_{4i} – эмпирические коэффициенты для i-го электролита в растворе (их значения для серной и соляной кислот из [8] приведены в таблице 2,

\tilde{c}_i – концентрация i-го компонента в бинарном изопиестическом растворе, кг/кг раствора,

c_i – массовая концентрация i-го компонента в определяемом растворе, кг/кг раствора.

Концентрацию i-го компонента в бинарном изопиестическом растворе рассчитывают по формуле [8]:

$$\tilde{c}_i = \frac{\sum_{j=1}^n E_j \cdot c_j}{E_i}, \quad (15)$$

где E_i – коэффициент для i-го электролита. Значения E для серной и соляной кислот приведены в таблице 2.

Таблица 2

Значения параметров B_{1i} ÷ B_{4i} и E для серной и соляной кислот [8]

Вещество	B ₁	B ₂	B ₃	B ₄	E
HCl	-7252,13	3119,4	17,43	-1,41·10 ⁻³	1,94
H ₂ SO ₄	-3844,43	1501,56	-0,65	-1051·10 ⁻²	1,228

Подставляя выражения для Q₁ ÷ Q₅ в выражение (7), с учетом материального баланса получаем доста-

точно громоздкое нелинейное уравнение, из которого не удастся выразить зависимость количества льда (x) от входных переменных: состава массы, начальной и конечной температур. Однако с помощью современных компьютерных программ это уравнение может быть решено численно. Несомненное преимущество имеет решение задачи в среде табличного процессора Excel, поскольку можно одновременно получать материальный и тепловой баланс в форме таблиц, удобных для последующего использования и допускающих копирование и редактирование в среде текстовых процессоров. В проекте Excel реализован следующий алгоритм:

а) задаются исходные данные: состав массы, характер добавок и их мольная теплоемкость выделяемого сульфохлорида, всех добавок, начальная и конечная температуры массы, начальное приближение для количества льда, например, 1 кг/кг.

б) последовательно рассчитываются: материальный баланс, компоненты теплового баланса по методике, изложенной выше. Это делается автоматически благодаря связыванию ячеек рабочего листа проекта,

в) рассчитывается суммарный баланс по формуле (7),

г) с помощью надстроек Excel «Подбор параметра» или «Поиск решения», предназначенных для решения нелинейных уравнений, подбирает такое значение x (количества льда), которое обращает левую часть уравнения (7) в нуль. В результате получаем искомое количество льда, а также – таблицы материального теплового баланса по стадии выделения.

Проиллюстрируем предлагаемую методику расчета на примере выделения реакционной массы при сульфохлорировании 6-метилурацила [10,11], которая имеет следующий состав:

5-метилурацил-6-сульфохлорид	30,5%
Хлорсульфоновая кислота	47,5%
Тионилхлорид	22%

Температура массы перед выделением: от 5 до 20°C, после выделения – от 0 до 50°C

Выделение производится на смесь уксусной кислоты и льда. Количество уксусной кислоты: 0,5 кг на 1 кг выделяемой смеси.

Результаты расчетов количества льда представлены на рис. 1.

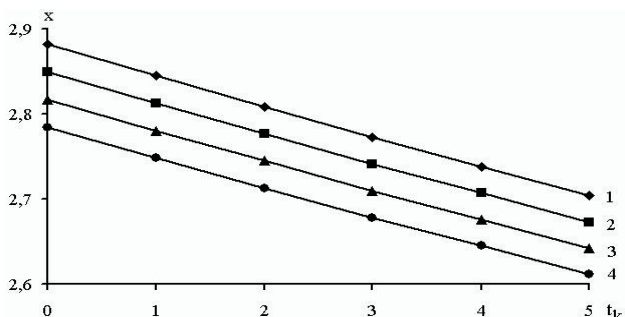


Рисунок 1. Влияние на количество льда (x , кг/кг массы) температуры по окончании выделения (t_k , °C) при температуре исходной массы 20°C (1), 15°C (2), 10°C (3), 5°C (4)

Как следует из этих данных, изменения количества льда в зависимости от начальной и конечной темпера-

туры невелико. Это связано с тем, что основной вклад в тепловой баланс вносят теплоты реакций (3-6) и теплоты растворения кислот. Вследствие этого расход льда определяется в первую очередь содержанием в исходной смеси оксихлоридов и неорганических кислот.

С помощью рассмотренного метода можно рассчитать минимально необходимое количество льда, без учета теплопотерь. В реальных процессах для их компенсации количество льда должно быть увеличено на 3-5%, в зависимости от его проведения.

Отметим, что после небольших изменений и дополнений рассмотренный метод и его компьютерная реализация могут быть использованы для расчета льда на выделение в других процессах тонкого органического синтеза, в частности, в процессах сульфирования и нитрования ароматических соединений.

4. Об аппаратном оформлении процесса выделения сульфохлоридов

Как отмечено выше, при проведении выделения сульфохлоридов необходимо минимизировать время контакта сульфохлоридов с водой. Мы предлагаем циклично-импульсную технологию, включающую быстрое проведение выделения в аппарате небольшого объема с быстрой фильтрацией кристаллов сульфохлорида на центрифуге. Принципиальная схема узла выделения представлена на рис. 2.

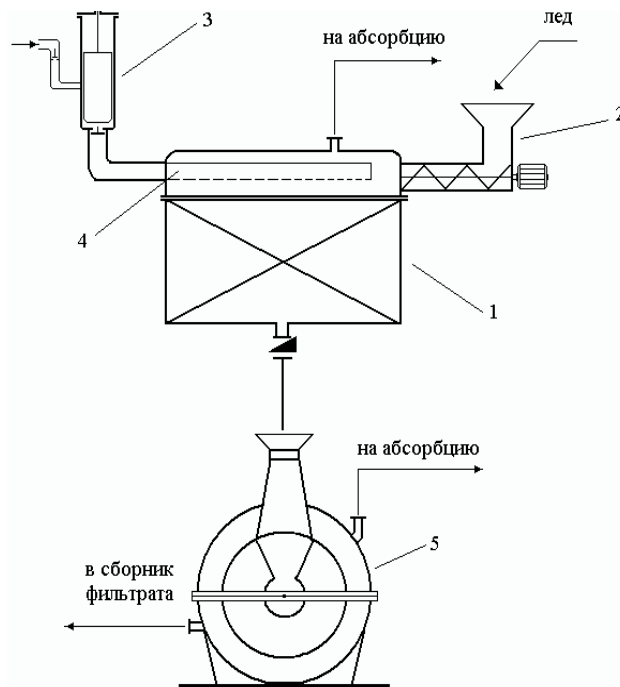


Рисунок 2. Принципиальная схема узла выделения. 1 – смеситель Вернера-Пфлейдерера, 2 – дозатор льда, 3 – плунжерный дозатор реакционной массы, 4 – гребенка, 5 – центрифуга

В качестве аппарата для выделения предлагается использовать коленчатый смеситель Вернера-Пфлейдерера с двумя Z-образными лопастями. За счет пластической деформации аппараты такого типа производят интенсивное измельчение твердых и жидких

продуктов. Это находит широкое применение на практике, например, при создании полимерных композиций [12]. В смеситель 1 через шнековый питатель 2 загружается порция льда в виде кусков размера 2-3 см, в течение нескольких минут производится размешивание, сопровождаемое измельчением. Затем, с помощью плунжерного дозатора 3 через гребенку 4, укрепленную в верхней крышке аппарата, производится в течение 7-10 мин впрыск реакционной массы. Производится размешивание в течение 5-10 мин для формирования кристаллов, после чего масса через нижний спуск подается на центрифугу 5, где происходит быстрое отделение кристаллов сульфохлорида от раствора. После этого весь цикл выделения повторяется.

В импульсно-циклической технологии смеситель может иметь небольшой объем, что гарантирует быстрое и эффективное смешение и снятие тепла, при минимальном времени контакта сульфохлорида с водой. За счет импульсного режима переработка всей массы в реальности протекает быстрее, чем в традиционной технологии выделения в аппарат емкостного типа, которое реально длится до 20-30 часов. Сочетание выделитель-центрифуга обеспечивает быстрое отделение сульфохлорида от воды, что в производственных условиях позволит сократить потери за счет гидролиза.

5. Выводы

Разработана методика расчета минимально необходимого количества льда для выделения ароматических сульфохлоридов.

Предложен путь интенсификации выделения сульфохлоридов в условиях малотоннажного производства и минимизации времени контакта этих продуктов с водой путем импульсно-циклического проведения процесса

Литература

1. Эфрос Л.С., Горелик М.В. Химия и технология промежуточных продуктов - Л.: Химия, 1980. - 544 с.

- Визгерт Р.В. Митченко Е.С. Синтез и реакционная способность производных сульфокислот - К.: Наукова думка, 1992. - 276 с.
- Пат. 4397649 США, МКИ C09B47/26 Water-soluble phthalocyanine sulfonyl cyanamide compounds, process for their manufacture and their use as dyestuffs. / Springer Hartmut (Германия); Hoechst AG (Германия) - Заявл. 26.08.1981; Оpubл. 09.08.1983.
- Пат. 4316862 США МКИ C07C 143/26. Processes for the preparing of- sulphonic acid chlorides: / W.Schlenk, H.U.Blank, F.Hagendorn, W.Evertz (Germany); Bayer AG - № 141861; заявл. 21.04.1980; Оpubл. 23.02.1982.
- Пат. 5959119 США МКИ C07B 261/10. Processes for preparing 3,5-dimethylisoxazole-4-sulphonyl chloride: / V.Gallenkamp, L.Rohe (Germany); Bayer AG - № 09/175817; заявл. 20.10.1998; Оpubл. 28.09.1999.
- Краткий справочник физико-химических величин / под ред. К.П.Мищенко и А.А.Равделя - Л.: Химия 1974 - 200 с.
- Справочник химика / в 5 тт / под ред Б.П.Никольского - Т.1 - М.-Л.: Химия, 1966 - 1072 с.
- Зайцев И.Д., Асеев Г.Г. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ: Справочник. - М.: Химия, 1988 - 416 с.
- Асеев Г.Г., Рыщенко И.М., Савенков А.С. Электролиты. Физико-химические параметры концентрированных многокомпонентных систем - Харьков: НТУ «ХПИ», 2005 - 448 с.
- Пат. 20040806492 Украина, МКИ C07d 239/69. Похідні 6-метил-2,4-дигідроксипіримідин-5-сульфонаміду і спосіб їх одержання / Погорелова І.П., Исак О.Д., Потапенко Е.В. замовник та патентовласник Рубіжанський філіал СНУ ім. В.Даля - № 75516; Заявл. 03.08.2004; Оpubл. 17.04.2006, Бюл. №4
- Погорелова И.П., Орлов В.Д., Исак А.Д. Синтез 6-метилурацил-5-сульфохлорида // Ж. прикл. химии. - 2006. - Т. 79 № 4. - С. 639-641.
- Переработка пластмасс / Шварц О., Эвелинг Ф.-В., Фурт В. /пер. с нем. Под ред. А.Д.Паниматченко - СПб: Профессия, 2005. - 316 с.