Союз Советских Социалистических Республик

Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

## К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 724492

(61) Дополнительное к авт. свид-ву № 189409

(22) Заявлено 09.10.78 (21) 2673863/23-04

с присоединением заявки № –

(23) Приоритет –

Опубликовано 30.03.80. Бюллетень № 12

Дата опубликования описания 30.03.80

(51) М. Кл.$^2$ C 07 C 19/08
C 07 C 17/20

(53) УДК 547.412.262.07(088.8)

(72) Авторы изобретения Л.Г. Ефанова, В.Ф. Земсков, А.Ш. Лукманов и А.П. Петров

(71) Заявитель –

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ФРЕОНА-11 И ФРЕОНА-12

1

Изобретение относится к способу получения фреонов- 11 и 12, которые используются в качестве хладагентов и как компоненты в аэрозольных упаковках.

По основному авт. св. № 189409 известен способ получения фреонов-11 и 12 гидрохлорированием хлоруглеводородов, в частности четыреххлористого углерода при нагревании под давлением, предпочтительно 6,5 ат, в присутствии катализатора – пятихлористой сурьмы. Процесс ведут в двух последовательно соединенных реакторах при температуре предпочтительно около 80°С в первом реакторе и 105°С во втором реакторе. При этом в первый реактор подают 80% хлоруглеводородов и во второй 25-30% и образующиеся во втором реакторе монофторсодержащие углеводороды направляют в первый реактор [1].

В исходном четыреххлористом углероде, как правило, содержатся примеси других хлорметанов – хлороформа и метиленхлорида. Последние в условиях синтеза фреонов – 11 и 12 превращаются соответственно во фреоны-21, 22 и фреоны-31, 32, загрязняя целевые продукты. Очистка фреонов-11 и 12 от этих примесей весьма затруднена и сопряжена с большими потерями целевых продуктов.

2

Цель изобретения – улучшение качества целевых продуктов и повышение производительности процесса.

Поставленная цель достигается тем, что процесс ведут в присутствии хлора в количестве 0,3-1 вес.% в расчете на исходный хлоруглеводород.

При этом достигается перевод фреонов-21 и 31 во фреон-11, а фреонов-22 и 32 во фреон-12 путем непрерывного хлорирования их в реакционной зоне по реакциям:

$$CHCl_2F + Cl_2 \rightarrow CCl_3F + HCl,$$
$$CHClF_2 + Cl_2 \rightarrow CCl_2F_2 + HCl,$$
$$CH_2ClF + 2Cl_2 \rightarrow CCl_3F + 2HCl,$$
$$CH_2F_2 + 2Cl_2 \rightarrow CCl_2F_2 + 2HCl,$$

протекающим параллельно с основными реакциями.

Процесс осуществляют следующим образом.

В системе, состоящей из двух последовательно работающих реакторов и обратного холодильника, осуществляют синтез фреонов-11 и 12 взаимодействием четыреххлористого углерода и фтористого водорода в присутствии катализатора – пятихло-

ристой сурьмы. В первый по ходу реактор подают весь фтористый водород и до 80% (от теории) четыреххлористого углерода. Остальной четыреххлористый углерод подают во второй по ходу реактор. Температуру в первом реакторе поддерживают в пределах 50-70°С, во втором - 60-90°С. Давление в системе 6-8 ати. В первый по ходу реактор непрерывно подают хлор из расчета 1-1,1 моля на моль хлороформа и 2-2,2 моля на моль метиленхлорида, содержащихся в четыреххлористом углероде, с целью перевода их в условиях синтеза фреонов-11 и 12 в целевые продукты 0,5-1 вес.% в расчете на исходный хлоруглеводород. Синтез-газ, пройдя обратный холодильник, направляется на водную и щелочную очистку от кислых примесей, а затем на выделение товарных фреонов-11 и 12.

В результате непрерывной подачи хлора на стадию синтеза содержание фреонов-21 и 22 снижается в 4-5 раз, фреоны-31 и 32 отсутствуют как в сырце, так и в готовом продукте.

Пример 1. В систему, состоящую из двух реакторов емкостью 3,2 м$^3$ каждый, подают в первый реактор 400 кг/ч фтористого водорода и 1000-1400 кг/ч четыреххлористого углерода, содержащего, вес.%: хлороформа 0,2 и метиленхлорида 0,05. Во второй реактор 800-400 кг/с четыреххлористого углерода такого же качества. Суммарная подача четыреххлористого углерода 1800 кг/ч. Температура в первом реакторе 50-70°С, во втором - 60-80°С. Давление в системе 5-8 ати.

Реакционный газ из реактора 2 после охлаждения в обратном холодильнике поступает на водную и щелочную очистки, компримирование и сушку.

Получают 1350 кг/ч фреона-сырца состава, об.%:

| | |
|---|---|
| Фреон-11 | 23,59 |
| Фреон-12 | 72,62 |
| Фреон-21 | 0,09 |
| Фреон-22 | 0,2 |
| Фреон-31 + Фреон-32 | 0,02 |
| $CCl_4$ | 2,94 |
| $N_2 + O_2$ | 0,54 |

После очистки от неконденсируемых примесей и ректификации получают 240 кг/ч фреона-11 состава, об.%:

| | |
|---|---|
| Фреон-11 | 99,25 |
| Фреон-12 | 0,44 |
| Фреон-21 | 0,19 |
| Фреон-31 | 0,02 |
| $CCl_4$ | 0,08 |
| $N_2 + O_2$ | 0,02 |

и 1048 кг/ч фреона-12 состава,об.%:

| | |
|---|---|
| Фреон-11 | 0,1 |
| Фреон-12 | 99,54 |
| Фреон-22 | 0,25 |
| Фреон-32 | 0,02 |
| $N_2 + O_2$ | 0,09. |

Производительность системы синтеза по сумме готовых продуктов 1288 кг/ч.

Пример 2. В систему синтеза, описанную в примере 1, непрерывно подают 550 кг/ч фтористого водорода и 2475 кг/ч (суммарно) четыреххлористого углерода, содержащего 0,2 вес.% хлороформа и 0,05 вес.% метиленхлорида. Параметры процесса аналогичны примеру 1. В 1-й по ходу реактор непрерывно дозируют хлор в количестве 10 кг/ч.

После обработки реакционного газа, аналогичной описанной в примере 1, получают 1856,2 кг/ч фреона-сырца состава, об.%:

| | |
|---|---|
| Фреон-11 | 25,73 |
| Фреон-12 | 70,77 |
| Фреон-21 | 0,02 |
| Фреон-22 | 0,04 |
| $CCl_4$ | 2,92 |
| $N_2 + O_2$ | 0,52. |

После очистки от неконденсируемых примесей и ректификации получают 330 кг/ч фреона-11 состава,об.%:

| | |
|---|---|
| Фреон-11 | 99,73 |
| Фреон-12 | 0,13 |
| Фреон-21 | 0,04 |
| $CCl_4$ | 0,08 |
| $N_2 + O_2$ | 0,02 |

и 1441,6 кг/ч фреона-12 состава, об.%:

| | |
|---|---|
| Фреон-11 | 0,12 |
| Фреон-12 | 99,74 |
| Фреон-22 | 0,05 |
| $N_2 + O_2$ | 0,09. |

Суммарная производительность системы синтеза по целым продуктам 1772 кг/ч.

Использование данного способа получения фреонов-11 и 12 обеспечивает повышение качества товарных продуктов, а также позволяет повысить производительность оборудования стадии синтеза на 35-40%.

## Формула изобретения

Способ получения фреона-11 и фреона-12 по авт. св. № 189409, отличающийся тем, что, с целью улучшения качества целевых продуктов и повышения производительности процесса, последний ведут в присутствии хлора в количестве 0,3-1 вес.% в расчете на исходный хлоруглеводород.

## Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Авторское свидетельство СССР № 189409, кл. С 07 С 17/20, 12.10.64 (прототип).

ЦНИИПИ Заказ 790/5 Тираж 495 Подписное
Филиал ППП ''Патент'', г. Ужгород, ул. Проектная, 4