



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 155 178** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 07 C 17/20, 19/08**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 96121762/04, 06.11.1996

(24) Дата начала действия патента: 06.11.1996

(46) Дата публикации: 27.08.2000

(56) Ссылки: US 2831035 A, 15.04.1958. RU 2100339 C1, 27.12.1997. FR 2669022 A1, 15.05.1992.

(98) Адрес для переписки:
613020, Кировская обл., г.Кирово-Чепецк,
пер. Пожарный 7, Химический комбинат, ОПТИС

(71) Заявитель:

Открытое акционерное общество
"Кирово-Чепецкий химический комбинат им.
Б.П. Константинова"

(72) Изобретатель: Захаров В.Ю.,
Новикова М.Д., Голубев А.Н., Жукова
В.А., Денисов А.К., Дедов А.С., Масляков
А.И., Насонов Ю.Б., Царев В.А., Алешинский
В.В., Гусенков М.В., Рапкин А.И.

(73) Патентообладатель:

Открытое акционерное общество
"Кирово-Чепецкий химический комбинат им.
Б.П. Константинова"

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПЕРФТОРАЛКАНА ЭТАНОВОГО ИЛИ ПРОПАНОВОГО РЯДА

(57)

Изобретение относится к получению перфторалканов (хладонов). Фторхлоралкан взаимодействует с фтором при повышенной температуре в слое алюминийсодержащего катализатора. В качестве сырья используют α -гидро- ω -хлорперфторалкан, предпочтительно

1-гидро-2-хлортетрафторэтан (в чистом виде или в азеотропной смеси с

октафторциклобутаном) или 1-гидро-3-хлоргексафторпропан. Процесс ведут в двух последовательных реакционных зонах. В первой зоне при 100-300°C

используют оксид алюминия, модифицированный фторидом металла из группы IB или VIII B, а именно фторидом никеля или серебра, а во второй зоне - при 300-400°C с оксидом алюминия, модифицированным фторидом металла из группы III A или V A, а именно фторидом сурьмы или алюминия. Кристаллический оксид алюминия имеет удельную поверхность 2-5 м²/г и содержит 1-8 мас. % фторида металла. На один моль органического сырья подают 1,4-1,8 моль фтора. В результате повышается выход перфторалканов до 93-97%. 11 з.п. ф-лы, 3 табл.



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 155 178** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 07 C 17/20, 19/08**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 96121762/04, 06.11.1996
(24) Effective date for property rights: 06.11.1996
(46) Date of publication: 27.08.2000
(98) Mail address:
613020, Kirovskaja obl., g.Kirovo-Chepetsk,
per. Pozharnyj 7, Khimicheskij kombinat, OPTIS

(71) Applicant:
Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo
"Kirovo-Chepetskij khimicheskij kombinat im.
B.P. Konstantinova"
(72) Inventor: Zakharov V.Ju.,
Novikova M.D., Golubev A.N., Zhukova
V.A., Denisov A.K., Dedov A.S., Masljakov
A.I., Nasonov Ju.B., Tsarev V.A., Aleshinskij
V.V., Gusenkov M.V., Rapkin A.I.
(73) Proprietor:
Otkrytoe aktsionernoe obshchestvo
"Kirovo-Chepetskij khimicheskij kombinat im.
B.P. Konstantinova"

(54) **METHOD OF PREPARING PERFLUOROALKANE OF ETHANE OR PROPANE SERIES**

(57) Abstract:

FIELD: preparation of perfluoroalkanes (coolants). SUBSTANCE: fluorochloroalkane is made to react with fluorine at elevated temperature in aluminium-containing catalyst bed. Stock is α -hydro- ω -chloroperfluoroalkane, preferably 1-hydro-2-chlorotetrafluoroethane (in pure form or in azeotropic admixture with octafluorocyclobutane) or 1-hydro-3-chlororhexafluoropropane. Process is carried out in two successive reaction zones. In first zone, use is made of aluminium oxide

modified with fluoride of metal selected from group IB or VIII B, namely nickel or silver fluoride at 100-300 C and in second zone, with aluminium oxide modified with fluoride of metal selected from group IIIA or VA, more specifically with antimony or aluminium fluoride. Crystalline aluminium oxide has specific surface of 2-5 sq.m/g and contains 1-8 wt.% of metal fluoride. 1.4-1.8 moles of fluoride are fed per 1 mole of organic stock. EFFECT: increased yield (up to 93-97 %) of perfluoroalkanes. 12 cl, 13 ex, 3 tbl

Изобретение относится к химической промышленности и предназначено для получения перфторалканов, а именно гексафторэтана (хладона 116) или октафторпропана (хладона 218), используемых в микроэлектронике для сухого травления, а также в качестве озонобезопасных хладагентов, диэлектриков и гидравлических жидкостей в агрегатах низкотемпературного типа.

Известен способ получения перфторалкана этанового или пропанового ряда (гексафторэтана или октафторпропана) путем фторирования галогеналкана безводным фтористым водородом в присутствии катализатора - активной окиси хрома [пат. США N 3258500, опубл. 28.06.66]. Недостаток способа - низкий выход целевого продукта, обусловленный слабым действием "мягкого" фторирующего агента - фтористого водорода.

Известен другой способ получения перфторалкана, в частности октафторпропана, который по совокупности существенных признаков наиболее близок к предлагаемому. Этот способ заключается в обработке фторхлоралкана, например трихлорпентафторпропана, элементарным фтором при повышенной температуре в слое катализатора, в качестве которого используют трифторид алюминия [пат. США N 2831035, опубл. 15.04.58]. Этот способ характеризуется более высоким выходом перфторалкана благодаря применению "жесткого" фторирующего агента - элементарного фтора.

Недостаток известного способа - повышенный выход продуктов деструктивного фторирования, обусловленный низкой эффективностью катализатора.

Техническая задача, решаемая настоящим изобретением, - повышение выхода перфторалканов.

Поставленная задача решается тем, что в известном способе получения перфторалкана этанового или пропанового ряда путем контактирования фторхлоралкана с фтором при повышенной температуре в слое алюминийсодержащего катализатора в качестве исходного фторхлоралкана используют α -гидро- ω -хлорперфторалкан, процесс ведут в двух последовательных реакционных зонах и в качестве катализатора используют в первой зоне оксид алюминия, модифицированный фторидом металла из групп IB или VIIIB, а во второй зоне - оксид алюминия, модифицированный фторидом металла из групп IIIA или VA.

В качестве α -гидро- ω -хлорперфторалкана используют 1-гидро-2-хлортетрафторэтан, который может быть взят в виде азеотропной смеси с октафторциклобутаном, или 1-гидро-3-хлоргексафторпропан.

В первой реакционной зоне используют катализатор $\text{NiF}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ или $\text{AgF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и поддерживают температуру 100 -300°C.

Во второй реакционной зоне используют катализатор $\text{SbF}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ или $\text{AlF}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и поддерживают температуру 300 -400°C.

Фтор подают в количестве 1,4 -1,8 моль на 1 моль α -гидро- ω -хлорперфторалкана.

Оксид алюминия используют в кристаллической форме с удельной

поверхностью 2 -5 м²/г и содержанием фторида металла 1 -8% от массы катализатора.

Пример 1

Гексафторэтан получали на лабораторной установке, включающей электролизер для получения фтора, систему дозирования и подачи на фторирование 1-гидро-2-хлорперфторэтана, два последовательно соединенных каталитических реактора, систему отмывки реакционных газов от фтора, фтористого водорода и хлора, узел осушки, узел конденсации продуктов фторирования (с помощью жидкого воздуха) и низкотемпературную ректификационную колонну для выделения целевого продукта. Каждый реактор представляет собой цилиндрический аппарат из никеля с наружным электрообогревом.

В первый реактор загружали катализатор $\text{NiF}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в количестве 60 см³. Удельная поверхность катализатора 3 м²/г. Количество фторида никеля, нанесенного на поверхность оксида алюминия, составляло 8% от массы катализатора. Во второй реактор загружали катализатор, представляющий собой кристаллический оксид алюминия, модифицированный пентафторидом сурьмы в количестве 1,5 мас.%. Удельная поверхность катализатора 4,2 м²/г.

Фтор получали электролизом трифторида калия $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$, очищая его от фтористого водорода в колонке, заполненной прокаленным фторидом натрия, и направляли в первый по ходу газа реактор со скоростью 3,6 л/ч. Туда же подавали 1-гидро-2-хлорперфторэтан из баллона через реометр со скоростью 2,4 л/ч. Температуру в первом реакторе поддерживали 200°C. Реакционные газы из первого реактора направляли во второй реактор, где поддерживали температуру 400°C. Продукты фторирования по выходе из второго реактора промывали водным раствором иодида калия, осушали дегидратированным хлоридом кальция и конденсировали при температуре -196°C. Низкотемпературную ректификацию продуктов фторирования проводили на лабораторной колонке эффективностью 40 теоретических тарелок.

Содержание основного вещества в целевом продукте, выделенном ректификацией, более 99 мас.%. Продолжительность процесса фторирования составила 5 часов. За время опыта подано на фторирование 68 г 1-гидро-2-хлорперфторэтана. В результате опыта выделено 64 г гексафторэтана. Конверсия исходного органического сырья превысила 99%, выход целевого продукта составил 93,1%.

Примеры 2-9

Получение гексафторэтана и октафторпропана проводили на установке, описанной в примере 1. Конкретные условия и результаты проведенных опытов представлены в таблицах 1-3.

Примеры 10-13 контрольные (с катализатором по прототипу)

Опыты проводили на установке, описанной в примере 1, но в оба реактора загружали трифторид алюминия. Условия и результаты опытов также представлены в

таблицах 1-3.

Из представленных данных видно, что предлагаемый способ характеризуется высоким выходом целевых продуктов: в оптимальных условиях выход октафторпропана превышает 97%, выход гексафторэтана - 93% (примеры 1 и 6). Таблицы 2 и 3 показывают, что в первой зоне фторирования в исходном субстрате селективно замещается атом водорода на фтор с образованием монохлорперфторалкана (1-хлорперфторэтана или 1-хлорперфторпропана), а во второй зоне при других температуре и катализаторе селективно замещается атом хлора на фтор с получением целевого продукта. В опытах с катализатором AlF_3 (по известному способу) фторирование α -гидро- ω -хлорперфторалканов характеризуется повышенным вкладом деструктивного фторирования в первой и во второй реакционной зоне, что в конечном счете приводит к существенному снижению выхода целевого продукта (оп. 10-13).

Предлагаемый способ позволит с высокой эффективностью утилизировать побочные продукты в производстве тетрафторэтилена

- α -гидро- ω -хлорперфторалканы.

Формула изобретения:

1. Способ получения перфторалкана этанового или пропанового ряда путем контактирования фторхлоралкана с фтором при повышенной температуре в слое алюминийсодержащего катализатора, отличающийся тем, что в качестве исходного фторхлоралкана используют α -гидро- ω -хлорперфторалкан, процесс ведут в двух последовательных реакционных зонах и в качестве катализатора используют в первой зоне оксид алюминия, модифицированный фторидом металла из групп IB или UШВ, а во второй зоне - оксид

алюминия, модифицированный фторидом металла из групп ША или УА.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве α -гидро- ω -хлорперфторалкана используют 1-гидро-2-хлортетрафторэтан.

3. Способ по п.2, отличающийся тем, что в качестве источника 1-гидро-2-хлортетрафторэтана используют азеотропную смесь 1-гидро-2-хлортетрафторэтана с октафторциклобутаном.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве α -гидро- ω -хлорперфторалкана используют 1-гидро-3-хлоргексафторпропан.

5. Способ по п.1, 2, 3 или 4, отличающийся тем, что в первой реакционной зоне используют катализатор $\text{NiF}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

6. Способ по п.1, 2, 3 или 4, отличающийся тем, что в первой реакционной зоне используют катализатор $\text{AgF}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

7. Способ по п.5 или 6, отличающийся тем, что в первой реакционной зоне поддерживают температуру 100 - 300°C.

8. Способ по п.1, 2, 3 или 4, отличающийся тем, что во второй реакционной зоне используют катализатор $\text{SbF}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$.

9. Способ по п.1, 2, 3 или 4, отличающийся тем, что во второй реакционной зоне используют катализатор $\text{AlF}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$.

10. Способ по п.8 или 9, отличающийся тем, что во второй реакционной зоне поддерживают температуру 300 - 400°.

11. Способ по п.1, отличающийся тем, что фтор подают в количестве 1,4 - 1,8 моль на 1 моль α -гидро- ω -хлорперфторалкана.

12. Способ по п. 1, отличающийся тем, что оксид алюминия используют в кристаллической форме с удельной поверхностью 2 - 5 $\text{м}^2/\text{г}$ и содержанием фторида металла 1 - 8% от массы катализатора.

Т а б л и ц а 1

Конкретные условия и результаты опытов

№ при- мера	Исходный субстрат (α- гидро-ω-) хлор- перфторалкан	Молярное отноше- ние фтор:суб- страт	Условия фторирования				Подано исход- ного субст- рата, г	Выделено перфтор- алкана, г	Степень конверсии исходного субстрата, %	Выход перфторал- кана, % от теоретичес- кого
			Первая зона		Вторая зона					
			Катализатор	Темпе- ратура, °C	Катализатор	Темпе- ратура, °C				
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Получение перфторэтана по предлагаемому способу:										
1	C ₂ F ₄ HCl	1,5	NiF ₂ (8%)/Al ₂ O ₃	200	SbF ₅ (1,5%)/Al ₂ O ₃	400	68	64	Свыше 99	93,1
2	То же	1,8	AgF(3%)/Al ₂ O ₃	100	То же	300	70	53	То же	74,9
3	" - "	1,8	NiF ₂ (8%)/Al ₂ O ₃	150	" - "	400	122	60	" - "	87,5
4	" - "	1,8	То же	200	AlF ₃ (8%)/ Al ₂ O ₃	400	120	44	" - "	65,0
Получение перфторпропана по предлагаемому способу:										
5	C ₃ F ₆ HCl	1,5	NiF ₂ (8%)/Al ₂ O ₃	50	SbF ₅ (1,5%)/Al ₂ O ₃	400	95	47	Свыше 99	49,1
6	То же	1,8	То же	200	То же	400	93	91	То же	97,1
7	" - "	1,5	AgF(3%)/Al ₂ O ₃	100	SbF ₅ (2,7%)/Al ₂ O ₃	500	94	71	" - "	74,9
8	" - "	1,4	AgF(1%)/Al ₂ O ₃	100	SbF ₅ (1,5%)/Al ₂ O ₃	400	92	74	" - "	79,8
9	" - "	1,8	NiF ₂ (8%)/Al ₂ O ₃	150	AlF ₃ (8%)/ Al ₂ O ₃	400	94	62	" - "	65,4
Контрольные опыты с катализатором по прототипу:										
10	C ₂ F ₄ HCl	1,8	AlF ₃	200	AlF ₃	400	70	17	Свыше 99	24,0
11	То же	1,8	То же	400	То же	400	72	23	То же	31,6
12	" - "	1,5	" - "	200	" - "	400	93	29	" - "	30,9
13	" - "	1,8	" - "	400	" - "	400	92	33	" - "	35,6

Азеотропная смесь C₂F₄HCl (60 мас.%) и октафторциклобутана (40 мас.%)

Таблица 2

Состав продуктов фторирования 1-гидро-2-хлорперфторэтана

№ примера	Состав продуктов после первой зоны, мол. %						Состав продуктов после второй зоны, мол. %					
	CF ₄	C ₂ F ₆	C ₂ F ₅ Cl	C ₂ F ₄ HCl	Ц-C ₄ F ₈	Прочие	CF ₄	C ₂ F ₆	C ₂ F ₅ Cl	C ₂ F ₄ HCl	Ц-C ₄ F ₈	Прочие
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
1	0,8	4,5	92,4	0,2	менее 0,1	2,1	1,1	93,5	3,3	менее 0,1	0,3	1,8
2	0,2	2,2	95,0	0,1	менее 0,1	2,5	0,4	74,7	22,8	менее 0,1	0,1	2,0
3	0,3	0,7	60,3	1,1	35,7	1,9	0,8	52,5	10,1	менее 0,1	34,9	1,7
4	0,7	0,9	59,3	0,7	36,2	2,2	4,5	34,7	26,6	менее 0,1	31,5	2,7
10	7,2	2,6	82,4	1,8	2,1	3,9	13,9	25,0	53,4	менее 0,1	2,8	4,9
11	11,5	3,1	80,0	0,4	2,2	2,8	12,8	30,9	49,4	менее 0,1	2,6	4,3

ф

Таблица 3

Состав продуктов фторирования 1-гидро-3-хлорперфторпропана

№ примера	Состав продуктов после первой зоны, мол. %						Состав продуктов после второй зоны, мол. %					
	CF ₄	C ₂ F ₆	C ₃ F ₈	C ₃ F ₇ Cl	C ₃ F ₆ HCl	Прочие	CF ₄	C ₂ F ₆	C ₃ F ₈	C ₃ F ₇ Cl	C ₃ F ₆ HCl	Прочие
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
5	0,4	0,1	0,2	81,0	16,8	1,5	13,5	7,2	54,0	20,6	менее 0,1	4,7
6	0,3	0,1	5,3	91,8	0,1	2,4	0,7	0,1	97,2	0,9	менее 0,1	1,1
7	0,1	менее 0,1	0,9	98,2	0,1	1,5	0,4	0,1	74,8	23,4	менее 0,1	1,3
8	0,1	менее 0,1	0,8	97,9	менее 0,1	1,2	0,6	0,2	78,0	19,5	менее 0,1	1,7
9	0,2	0,1	4,6	92,0	0,4	2,7	3,9	1,6	62,9	28,8	менее 0,1	2,8
12	6,5	4,1	0,9	83,2	2,7	2,6	14,4	7,1	28,2	45,2	менее 0,1	5,1
13	13,1	5,7	9,9	67,8	0,5	3,0	15,6	6,5	37,9	35,6	менее 0,1	4,4