СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1150919 A

(51) 4 C 07 C 19/08, 17/20

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

ВСЕСОЮЗНАЯ 13 13

(21) 3616790/23-04
(22) 08.07.83
(46) 15.05.86 Бюл. № 18
(72) Л.М.Боровнев, А.Н.Голубев, Н.С.Верешагина, А.И.Масляков, И.М.Уткина, В.А.Царев и А.Н.Пугин
(53) 547.412.137.23.07(088.8)
(56) 1. Posta A., Hudlicky M., Rcakce v bezvodem Fluorovodiku, Chem Listy, 1957, v.51, № 5, p. 976-978.

2. Патент Японии № 54-46703, кл. 12В211, опублик. 1979.

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИФТОРХЛОРМЕТАНА путем обработки хлороформа фтористым водородом в присутствии катализатора - пентахлорида сурьмы, предварительно растворенного в исходном реагенте, при температуре 60 - 110°С и давлении 7-13 атм, о т л и ч а ю щ и й с я тем, что, с целью упрощения процесса и повышения его производительности, используют пентахлорид сурьмы, предварительно растворенный в хлороформе в концентрации 20-30 об.%, и процесс ведет путем барботирования фтористого водорода через реакционную массу в присутствии хлора, вводимого в количестве 0,05-0,2% от массы хлороформа.

(19) SU (11) 1150919 A

Изобретение относится к способу получения дифторхлорметана, используемого под названием "хладон-22" в качестве хладагента и как сырье для получения фторсодержащих полимеров.

Известен способ получения дифторхлорметана (ДФХМ) путем обработки хлороформа фтористым водородом в присутствии катализатора-пентахлорида сурьмы. Процесс ведут при температуре 53-85°С, давлении 19,5-39 атм и концентрации катализатора 12,7-22,7 об.%.

Недостатком известного способа является низкий (53-66%) выход ДФХМ и низкая производительность оборудования. Выход ДФХМ на 1 $м^3$ реакционной массы составляет от 0,19 до 0,82 кмоль/ч.

Наиболее близким к данному по технической сущности и достигаемому результату является способ получения ДФХМ путем обработки хлороформа фтористым водородом в присутствии катализатора - смеси пентахлорида и трихлорида сурьмы, взятых в соотношении 1:0,05-0,8, при температуре 40-120°С и давлении 7-13 атм. Катализатор предварительно растворяют в жидком фтористом водороде, и обработку хлороформа проводят путем подачи в полученный раствор жидких фтористого водорода и хлороформа. Концентрация катализатора в реакционной массе составляет 60-80 об.%. Способ обеспечивает выход целевого продукта в пределах 79,6-98,6%.

Недостатками известного способа являются большая коррозия, что усложняет процесс в целом и низкая производительность процесса. Коррозия оборудования обусловлена высокой активностью, используемой в известном способе смеси катализатора с фтористым водородом. Специально проведенные сравнительные опыты показали, что скорость коррозии стали 12Х18Н10Т в присутствии такой смеси, содержащей 30-80 об.% катализатора, составляет 20-32 г/$м^2$ч. Производительность оборудования в известном способе составляет 1,09-2,08 кмоль/ч на 1 $м^3$ реакционной массы.

Цель изобретения - упрощение процесса, в частности уменьшение коррозии и повышение его производительности.

Цель достигается способом получения ДФХМ путем обработки хлороформа фтористым водородом в присутствии катализатора - пентахлорида сурьмы, предварительно растворенного в хлороформе при 60-110°С и давлении 7-13 атм, причем концентрация катализатора составляет 20-30 об.%, обработку хлороформа фтористым водородом ведут путем барботирования фтористого водорода через реакционную массу, и процесс проводят в присутствии хлора, вводимого в количестве 0,05-0,2% от массы хлороформа.

Отличительными признаками изобретения являются использование пентахлорида сурьмы, предварительно растворенного в хлороформе, в концентрации 20-30 об.%, барботирование фтористого водорода через реакционную массу, проведение процесса в присутствии хлора, вводимого в количестве 0,05-0,2% от массы хлороформа.

Использование в качестве катализатора пентахлорида сурьмы, предварительно растворенного в хлороформе, при относительно низкой (20-30%) его концентрации, и барботирование фтористого водорода вместе его ввода в жидком виде препятствуют возникновению обладающих высокой коррозионной активностью смесей катализатора с фтористым водородом. В то же время введение хлора препятствует переходу катализатора в менее активные галогениды трехвалентной сурьмы и, таким образом, препятствует повышению производительности оборудования. В целом использованная новая совокупность технических приемов позволяет повысить производительность оборудования при одновременном снижении коррозии. Испытания, проводившиеся в течение 5 месяцев в реакторе из стали 12Х18Н10Т, показали, что скорость коррозии составляет в среднем 0,03 г/$м^2$ч.

Изобретение иллюстрируется примерами 1-7. Сравнительный пример 8 показывает нецелесообразность уменьшения концентрации катализатора, так как при этом падает степень использования фтористого водорода. Увеличение концентрации катализатора свыше 30% вызывает коррозию оборудования и поэтому нецелесообразно. Сравнительные примеры 9 и 10 показывают оптимальность выбора концентраций хлора. Уменьшение содержания хлора (пример 9) приводит к падению выхода продукта, увеличение (пример 10) - к

загрязнению продуктов хлором и непроизводительному расходу последнего.

Пример 1-10. Обработку хлороформа фтористым водородом осуществляют в промышленном реакторе емкостью 6 м^3 из хромоникелевой стали марки 12Х18Н10Т. Реактор оборудован двумя последовательно установленными обратными холодильниками, охлаждаемыми рассолом с температурой минус 15°С. Установка снабжена манометром и термометрами для замера температуры в жидкой фазе реактора и в газовой фазе после второго холодильника.

В реактор предварительно загружают в заданном соотношении хлороформ и катализатор - пятихлористую сурьму. Содержимое реактора нагревают до 60-110°С, при этом катализатор растворяется в хлороформе. В полученный раствор непрерывно из расходной емкости подают газообразный фтористый водород, барботируя его через слой раствора со скоростью 340-700 кг/ч. Одновременно в реакционную массу добавляют хлорофом со скоростью 1280 - 2500 кг/ч. Скорость подачи хлороформа выбирают таким образом, чтобы поддерживать постоянный уровень реакционной массы в реакторе и тем самым постоянную концентрацию катализатора в реакционной массе. Кроме того, через слой реакционной массы дополнительно барботируют газообразный хлор со скоростью 1,27-2,22 кг/ч.

По достижении в реакторе давления 7-13 абс.атм. начинают отбор продуктов реакции после второго холодильника путем редуцирования газообразных продуктов до атмосферного давления. Температуру газов после второго холодильника поддерживают в пределах от 0 до -5°С, регулируя подачу холодильного рассола. Отобранные продукты обрабатывают последовательно концентрированной соляной кислотой для извлечения непрореагировавшего фтористого водорода, затем водой и водным раствором карбоната натрия. Нейтрализованные газы подвергают двуступенчатому компримированию, осушке охлажденным раствором хлористого кальция и конденсируют. Сконденсированный сырец анализируют. Многоступенчатой ректификацией из сырца выделяют целевой продукт и недофторированный продукт - фтордихлорметан. Последний используют как сырье, добавляя к исходному хлороформу.

Конкретные условия проведения опытов и результаты этих опытов представлены в таблице.

Из таблицы видно, что способ получения ДФХМ в соответствии с настоящим изобретением обеспечивает повышение производительности оборудования при одновременном уменьшении коррозии и сохранении высокого (83-96,5%) выхода ДФХМ.

Пример, №	Концентрация катализатора, об.%	Температура, °С	Давление, атм	Массовое соотношение фтористый водород/хлороформ	Содержание хлора к хлороформу, %	Выход ДФХМ, %	Производительность, кмоль/ч·м^3	Содержание хлора в газообразном продукте, об.%
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	20	76	8,8	0,32	0,18	95,0	2,1	-
2	30	75	8,8	0,26	0,18	94,1	2,5	-
3	20	105-110	10,5-13	0,33	0,18	96,5	2,2	-
4	27	60-67	7-8,8	0,35	0,11	93,5	2,6	-
5	24,9	78	8,8	0,30	0,05	83,8	3,0	0,08
6	24,9	76	8,6	0,30	0,10	84,7	3,0	0,10

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8	9
7	25,0	80	8,8	0,30	0,20	87,9	3,2	0,18
8*	11,3	74	8,8	0,34	0,09	94,3	2,8	-
9	24,9	78	8,6	0,31	0,03	81,4	2,7	0,06
10	25,0	72	8,6	0,29	0,30	85,8	3,1	0,86

*Примечание: степень использования фтористого водорода 95%, в остальных опытах степень использования фтористого водорода 98-100%.

Редактор Л.Письман Техред О.Гортвай Корректор М.Демчик

Заказ 2721/1 Тираж 379 Подписное
ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-полиграфическое предприятие, г.Ужгород, ул.Проектная, 4