(19) **RU** (11) **2 131 408** (13) **C1**

(51) МПК[6] **C 07 C 51/48, 51/41, 53/21, 69/63**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 94019422/04, 01.06.1994

(30) Приоритет: 02.06.1993 DE P 4318258.5
29.01.1994 DE P 4402694.3

(46) Дата публикации: 10.06.1999

(56) Ссылки: US, 440325, A, 1983. SU 895282, A, 1981. US 4282162, A, 1981.

(98) Адрес для переписки:
129010, Москва, ул.Б.Спасская, 25, стр.3,
ООО "Союзпатент", Лебедевой Н.Г.

(71) Заявитель:
Дюнеон ГмбХ (DE)

(72) Изобретатель: **Райнхольд Обермайер (DE), Гунтер Штефаниак (DE)**

(73) Патентообладатель:
Дюнеон ГмбХ (DE)

(54) СПОСОБ ВЫДЕЛЕНИЯ ФТОРИРОВАННЫХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

(57) Реферат:

Описывается способ выделения фторированных карбоновых кислот или их сложных эфиров или аммонийных солей из содержащих их смесей, заключающийся в том, что исходную смесь обрабатывают в водной среде достаточно сильной кислотой, выделяют, в случае необходимости, фторированную карбоновую кислоту с последующей ее обработкой соответствующим спиртом и отгонкой образовавшегося сложного эфира, в случае необходимости, полученный продукт омыляют водным раствором аммиака до аммонийной соли фторированной карбоновой кислоты. Технический результат - упрощение процесса и увеличение чистоты целевого продукта. 5 з.п.ф-лы.

RU 2131408 C1

RU 2131408 C1

(19) **RU** (11) **2 131 408** (13) **C1**

(51) Int. Cl.[6] **C 07 C 51/48, 51/41, 53/21, 69/63**



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) ABSTRACT OF INVENTION

(21), (22) Application: 94019422/04, 01.06.1994

(30) Priority: 02.06.1993 DE P 4318258.5
29.01.1994 DE P 4402694.3

(46) Date of publication: 10.06.1999

(98) Mail address:
129010, Moskva, ul.B.Spasskaja, 25, str.3,
OOO "Sojuzpatent", Lebedevoj N.G.

(71) Applicant:
Djuneon GmbKh (DE)

(72) Inventor: Rajnkhol'd Obermajer (DE),
Gunter Shtefaniak (DE)

(73) Proprietor:
Djuneon GmbKh (DE)

(54) METHOD OF ISOLATING FLUORINATED CARBOXYLIC ACIDS

(57) Abstract:

FIELD: chemical industry. SUBSTANCE: original mixture is treated with sufficiently strong acid in aqueous solution, fluorinated carboxylic acid is optionally isolated and subsequently treated with suitable alcohol and the resulting ester is distilled off, and the resulting product is optionally saponified with ammonia solution to ammonium salt of fluorinated carboxylic acid. EFFECT: simplified process and higher purity of the desired product. 6 cl, 4 ex

RU 2131408 C1

RU 2131408 C1

Изобретение относится к способу выделения фторированных карбоновых кислот, позволяющих получить их с высокой степенью чистоты.

Известно, что для полимеризации фторированных мономеров в водной дисперсии применяют фторированные эмульгаторы, поскольку они не проявляют активность как галогены. Преимущественно используют хорошо растворимые соли перфторкарбоновых кислот, в частности, аммонийную соль перфторактановой кислоты. Для этой цели соответствующие кислоты должны иметь высокую степень чистоты, так как загрязнения могут помещать или совсем предотвратить инициирование полимеризации, что приведет к прекращению полимеризации.

Указанные требования к чистоте осложняют выделение указанных кислот и делают этот процесс чрезвычайно дорогостоящим. Сложным при этом является то, что кислоты при получении путем промывания щелочью, например, из отходящего воздуха, проявляют свое действие как поверхностно-активные вещества, образуя пену, с которой трудно справиться. Поэтому часто используют пеногасители, которые далее усложняют переработку соответствующих кислот.

Выделить из подобных смесей кислоту, например, с помощью серной кислоты, - с последующей дистилляцией достаточно трудно, так как эти кислоты образуют кристаллизующиеся гидраты, которые могут повредить дистилляционную аппаратуру. Кроме того, при этом получают дистилляционные остатки, которые содержат еще значительное количество фтора, переработка которых требует больших затрат.

Из патента США-4282162 известен способ повторного выделения фторированных эмульгаторных кислот, которые связываются основным анионообменником. Кислоты элюируют из ионообменника смесью, состоящей из минеральной кислоты и органического растворителя, причем растворитель должен смешиваться с водой по меньшей мере на 40 об.%. Карбоновые кислоты формулы $CF_3(CF_2)_n$ COOH (n=3 до 10) таким образом выделяют повторно с высоким выходом.

Способ получения перфторированных насыщенных карбоновых кислот с концевыми карбоксильными группами и 6 до 14 атомами углерода были также описаны в патенте США А-4400325. Кислоты получали реакцией 1-подперфторалканов с дымящейся серной кислотой, содержащей от 15 до 45 вес.% SO_3. Способ дает в итоге прежде всего смесь из n - перфторкарбоновых кислот и соответствующего фторида кислоты, причем фторид кислоты после гидролиза также дает в итоге n-перфторкарбоновую кислоту. Технически важную n-перфтороктановую кислоту получают с выходом 98%.

Настоящий способ позволяет устранить указанные недостатки.

Способ заключается в том, что исходный материал, содержащий перфтороктановую кислоту или ее соль, или являющийся полимеризационным раствором, обрабатывают сильной кислотой в водной среде, при необходимости фторированную карбоновую кислоту выделяют, далее смесь обрабатывают подходящим спиртом и образующийся сложный эфир отгоняют.

Если выделение карбоновой кислоты из ее соли не является необходимым, то для этерификации является достаточным каталитическое количество кислоты.

В качестве исходных материалов используют твердые и жидкие продукты, которые содержат соли фторированных карбоновых кислот, обычно аммонийные или натриевые соли, но не исключаются аналогичные соли, такие, как калийные соли. Исходные материалы могут содержать, кроме уже упомянутых пеногасителей, также и другие неорганические и органические загрязнения, если они не образуют летучих соединений, которые мешают при дистилляции требуемого сложного эфира.

В качестве исходного материала можно использовать полимеризационный раствор. Предпочтительно, исходным материалом являются растворы, полученные в результате эмульсионной полимеризации фторированных мономеров. Их используют непосредственно после отделения полимера, без концентрирования. Эмульсионная полимеризация описана, например, в заявке США 4391940.

В качестве достаточно сильной кислоты для выделения фторированной карбоновой кислоты на практике применяют серную кислоту. Однако это не ограничивает использование других кислот, обладающих таким же действием.

В качестве спиртового компонента предпочтительно использовать метанол, так как его применение экономически оправдано и он образует легколетучий сложный эфир. Также возможно использование других спиртов, например этанола или изопропанола.

Способ согласно изобретению осуществляют следующим образом.

Дистилляционный аппарат заполняют водной серной кислотой, преимущественно 60%-ной серной кислотой, в таком количестве, что из внесенного затем исходного материала, например, натриевой соли ПФОК (перфтороктановая кислота) - в растворе, в твердом виде или в виде суспензии, которая еще может содержать свободный раствор едкого натра - выделяют ПФОК (перфтороктановая кислота). Указанная суспензия содержит 1-70%, преимущественно 5-40% натриевой соли и не больше, чем 40% свободного раствора едкого натра. При использовании полимеризационного раствора содержание соли ПФОК значительно ниже, например, оно составляет 0,01-0,1%. Затем добавляют избыточное количество метанола, целесообразно, 10 моль на 1 моль ПФОК, и реакционную смесь медленно нагревают до температуры нижней части колонны 70 °С-90°С, предпочтительно 85°С. Начиная с этой температуры, проводят дистилляцию тройной смеси воды с метанолом и сложным метиловым эфиром ПФОК, которую разделяют после конденсации на две фазы. Нижняя, более тяжелая фаза (плотность 1,7 г/см^3) состоит из свыше 98% сложного метилового эфира ПФОК, а верхняя фаза из смеси метанола с водой. Нижнюю фазу отделяют, а верхнюю фазу возвращают для повторного использования в процессе. Дистилляцию продолжают до тех пор, пока в

RU 2131408 C1

RU 2131408 C1

дистилляте более не происходит разделение фаз. Остающуюся смесь метанола с водой отделяют, целесообразно отгоняют и применяют вновь для следующей смеси. В качестве дистилляционного остатка остается водный раствор, содержащий примерно 25% сульфата натрия и примерно 5% серной кислоты, который содержит только примерно 0,1% органического вещества и только примерно 0,01% фтора.

В предпочтительном варианте способа при использовании неочищенного полимеризационного раствора к нему добавляют небольшое количество, например, 2-5% спирта, преимущественно метанола, устанавливают с помощью сильной кислоты, например, серной, раствор достаточно кислый, значение pH 1-2 и отгоняют полученный сложный эфир. Если неочищенный полимеризационный раствор еще содержит незначительное количество мелкодисперсного полимеризата, то при этом происходит осветление мутного раствора, причем полимеризат образуется в легко отделяемой форме. Таким образом, согласно настоящему способу, поверхностно-активная фторированная карбоновая кислота отделяется в значительной степени, таким образом, первоначальное содержание фтора в растворе значительно сокращается.

В наиболее предпочтительном варианте осуществления способа согласно изобретению сложный метиловый эфир ПФОК непосредственно превращается в аммонийную соль ПФОК. Для этого получающийся неочищенный сложный эфир может неожиданным образом омыляться с помощью водного раствора аммиака, вследствие чего получают продукт необходимой чистоты.

Для этого преимущественно водный раствор аммиака с предпочтительным 25% содержанием аммиака и воды подают в аппарат с мешалкой и добавляют неочищенный сложный эфир. Раствор нагревают до 70-95°C и перемешивают до тех пор, пока реакционная смесь, первоначально мутная, не станет полностью прозрачной. Затем при температуре парообразования, равной примерно 95°C, отгоняют смесь метанола с водой, которую можно использовать для этерификации. Оставшийся раствор аммонийной соли ПФОК можно в случае необходимости после фильтрования непосредственно использовать в качестве эмульгатора для полимеризации фторированных мономеров. Содержание амида ниже 0,1%.

Итак, в вышеуказанном предпочтительном варианте осуществления способа изобретения удается, в частности, вторично получить при помощи элегантного, недорогостоящего способа ценное вещество, аммонийную соль ПФОК, с высоким выходом и с требуемой чистотой из сильно загрязненных исходных материалов.

Преимуществом способа является то, что способ не дает отходов, которые тяжело перерабатывать, также и в тех случаях, когда используемый материал содержит загрязнения, такие, как пеногаситель.

Получающийся сложный метиловый эфир ПФОК можно переработать далее также другим способом, например, путем омыления с образованием свободной ПФОК. Так как сложный эфир является активированным производным кислоты, то, разумеется, возможны также и другие обычные способы дальнейшей переработки, такие, как переэтерификация или превращение в амиды.

Изобретение более подробно разъясняется в следующих примерах. Если не имеется никаких других сведений, то под процентами здесь имеют в виду весовые проценты, а под частями подразумеваются весовые части.

Пример 1.

В аппарат с мешалкой помещают 2000 частей 60%-ной серной кислоты и нагревают до 50°C. Затем при перемешивании добавляют 300 частей натриевой соли ПФОК в виде суспензии, которая содержит 15% натриевой соли и 25% гидроксида натрия. При этом путем охлаждения температура поддерживается на уровне примерно 60 °C. Далее медленно добавляют 350 частей метанола и смесь постепенно нагревают. Начиная с температуры нижней части колонны, равной 85°C, проводят дистилляцию тройной смеси воды с метанолом и сложным метиловым эфиром ПФОК. После конденсации дистиллят разделяют на две фазы: нижняя фаза (плотность 1,7 г/см ^{3}) состоит из сложного метилового эфира ПФОК с чистотой выше 98%, верхняя фаза состоит из 70%-ного метанола. Верхнюю фазу возвращают в дистилляционный аппарат, и процесс продолжают до тех пор, пока в конденсате нельзя более наблюдать разделения фаз.

Избыточное количество метанола отгоняют в виде 70%-ной смеси метанола с водой и используют для следующей исходной смеси. Дистилляционный остаток состоит из воды с общим содержанием фтора, равным 0,01%, содержанием сульфата натрия, равным примерно 25%, содержанием серной кислоты, равным приблизительно 5%, и содержанием органического вещества, равным примерно 0,01% соответственно CSB-значению в 1500 мг O_2/кг.

Пример 2.

В качестве исходного материала используют неочищенный раствор, полученный в результате сополимеризации тетрафторэтилена и сложного перфтор-/н. -пропил-винил/эфира, в котором аммонийную соль ПФОК используют в качестве эмульгатора. Общее содержание фтора в растворе составляет 0,14%.

В аппарате с мешалкой смешивают 4000 г этого раствора со 120 г метанола, а затем с таким же количеством 60%-ной серной кислоты, так что устанавливается значение pH, равное 1. Смесь нагревают до кипения, таким образом, что смесь метанола со сложным метиловым эфиром ПФОК и водой медленно отгоняют. При этом раствор, в начале мутный, становится полностью прозрачным, причем образуется белый осадок полимеризата. После конденсации дистиллят разделяют на две фазы: нижняя фаза (плотность 1,7 г/см^3) состоит из сложного метилового эфира ПФОК, верхняя фаза состоит из 70%-ного метанола. Его затем отделяют и используют в следующей смеси. Процесс проводят до тех пор, пока в конденсате нельзя более наблюдать

RU 2131408 C1

RU 2131408 C1

разделение фаз. Чистый (прозрачный) фильтрат дистилляционного остатка содержит примерно 10 ч/м фтора.

Пример 3.

Пример 2 повторяют с неочищенным раствором, который получают в результате гомополимеризации тетрафторэтилена по эмульсионному способу с помощью аммонийной соли ПФОК в качестве эмульгатора. Неочищенный раствор содержит после обработки приблизительно 10 ч/м.

Пример 4.

В дистилляционный аппарат заливают 1504 части воды и 150 частей 25%-ного раствора аммиака и при перемешивании медленно добавляют 428 частей сложного метилового эфира ПФОК. Смесь вначале нагревают до 75°С, перемешивают при этой температуре в течение 30 мин и непосредственно за этим перемешивают в течение 5 ч при 90°С. При этом смесь, вначале мутная, становится полностью прозрачной. Далее нагревают до примерно 95 °С температуры нижней части колонны, причем при температуре верхней части 70-99 °С дистиллируют 680 частей примерно 5%-ной смеси метанола с водой. В качестве дистилляционного остатка остается водный раствор с содержанием аммонийной соли ПФОК, равным 30%, который при необходимости после фильтрования можно непосредственно использовать в качестве эмульгатора для полимеризации фторированных мономеров.

Формула изобретения:

1. Способ выделения фторированных карбоновых кислот или их сложных эфиров или аммонийных солей из содержащих их смесей, отличающийся тем, что исходную смесь обрабатывают в водной среда достаточно сильной кислотой, выделяют, в случае необходимости, фторированную карбоновую кислоту с последующей ее обработкой соответствующим спиртом и отгонкой образовавшегося сложного эфира, в случае необходимости, полученный продукт омыляют водным раствором аммиака до аммонийной соли фторированной карбоновой кислоты.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что исходная смесь содержит перфтороктановую кислоту или одну из ее солей.

3. Способ по пп. 1 и 2, отличающийся тем, что исходная смесь содержит фторированную карбоновую кислоту в виде аммонийной или натриевой соли.

4. Способ по пп.1 - 3, отличающийся тем, что исходной смесью является полимеризационный раствор.

5. Способ по пп.1 - 4, отличающийся тем, что в качестве спирта используют метанол.

6. Способ по пп.1 - 5, отличающийся тем, что достаточно сильной кислотой является серная кислота.

Приоритет по пунктам:
02.06.93 - по пп.1 - 3, 5, 6.
29.01.94 - по п.4.

RU 2131408 C1

RU 2131408 C1