

ГАЗОЖИДКОСТНОЕ ФТОРИРОВАНИЕ 1,1,1,2-ТЕТРАФТОРЭТАНА И МЕТАНА ЭЛЕМЕНТНЫМ ФТОРОМ В СРЕДЕ ПЕРФТОРИРОВАННОЙ ЖИДКОСТИ

© П. С. Камбур¹, Д. С. Пашкевич^{2*}, В. Б. Петров¹, Ю. И. Алексеев¹,
Ю. П. Ямпольский^{1,3}, А. Ю. Алентьев³

¹ Российский научный центр «Прикладная химия», Санкт-Петербург

² Санкт-Петербургский политехнический университет

³ Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН, Москва

* E-mail: pashkevich-ds@yandex.ru

Поступила в Редакцию 17 декабря 2018 г.

После доработки 21 марта 2019 г.

Принята к публикации 25 мая 2019 г.

Экспериментально показано, что взаимодействие 1,1,1,2-тетрафторэтана с фтором в газожидкостном реакторе с высокооборотной мешалкой, где в качестве жидкой фазы использовали перфтордекалин и перфтор-1,3-диметилциклогексан, протекает по водородзаместительной схеме практически без разрыва С–С-связи с образованием пентафторэтана и гексафторэтана. В этих же условиях при фторировании метана в среде перфтордекалина в зависимости от концентрации метана и фтора в их смесях с инертным газом возможно получение продуктов последовательного водородзаместительного фторирования при протекании процесса в режиме, близком к изотермическому, и продуктов, соответствующих термодинамическому равновесию, при протекании процесса в режиме газофазного диффузионного горения в масштабе газового пузыря.

Ключевые слова: 1,1,1,2-тетрафторэтан; метан; газожидкостное фторирование; перфтордекалин; перфтор-1,3-диметилциклогексан

DOI: 10.1134/S0044461819070107

В работе [1] было предложено осуществлять фторирование органических соединений в газожидкостном реакторе с высокооборотной мешалкой в среде перфторированной жидкости. Было также показано, что для этой цели пригодны фожалин и другие перфторированные жидкости, обнаруживающие хорошую устойчивость при контакте с молекулярным фтором в жидкой фазе.

В качестве объектов исследования по предложенному методу в настоящей работе были выбраны 1,1,1,2-тетрафторэтан (ТФЭ), газофазное фторирование которого хорошо изучено, и метан как простейший углеводород. Такой выбор связан также с тем,

что фторпроизводные этана и метана находят широкое применение в современной промышленности [2].

В работах [3–5] был предложен метод газофазного водородзаместительного фторирования фторэтанов фтором в режиме горения с предварительным смешением компонентов. При этом было изучено фторирование ТФЭ в трех различных режимах. Показано [3], что в газовой фазе в изотермических условиях, которые достигали, применяя значительное разбавление компонентов гелием, при температуре 100–150°C имеет место недеструктивное водородзаместительное фторирование. В работе [4] фторирование CF_3CFH_2 проводили в газовой фазе в режиме горения с пред-

варительным перемешиванием компонентов. При концентрации фтора в смеси менее 30 об% в основном протекал процесс водородзаместительного фторирования, при более высокой концентрации — деструктивное фторирование углеродной связи с образованием тетрафторметана и углерода, который был обнаружен на стенках реактора. При отсутствии предварительного смешения в режиме диффузионного горения в широком диапазоне изменения концентрации компонентов наблюдали деструктивное фторирование и образование в основном тетрафторметана.

Целью настоящей работы являлось исследование возможности водородзаместительного фторирования CF_3CFH_2 без разрыва углеродной связи и метана с получением продуктов последовательного замещения водорода фтором (фторметанов) в газожидкостном реакторе с циркуляционным контуром при интенсивном перемешивании.

Экспериментальная часть

Для экспериментального исследования использовали фтор, произведенный в ФГУП РНЦ «Прикладная химия» (содержание основного вещества 99.4 мас%); перфтордекалин с содержанием основного вещества не менее 93 мас% и перфтор-1,3-диметилциклогексан с содержанием основного вещества не менее 99% производства АО «Галополимер Пермь». Перфтордекалин и перфтор-1,3-диметилциклогексан перед началом работы обрабатывали фтором согласно результатам работы [1] с целью «стабилизации» жидкости.

Процессы фторирования CF_3CFH_2 и метана исследованы в реакторе объемом 1.3 л (отношение высоты к диаметру — 5) с высокооборотной мешалкой в циркуляционном контуре (осесимметричная труба диаметром 50 мм), подробная конструкция которого приведена в [1].

При работающей мешалке жидкость в реакторе движется по спиральной траектории в циркуляционной трубе снизу вверх, в кольцевом канале между циркуляционной трубой и стенкой реактора — сверху вниз. Минимальный размер газового пузыря (порядка единиц миллиметров) и максимальное газосодержание (порядка 20 об%) достигаются при частоте вращения мешалки выше 20 Гц, поэтому при фторировании метана задавали именно это значение данного параметра [6].

Реактор заполняли перфторированной жидкостью, «стабилизировали» ее фтором, затем одновременно подавали смесь фтора и азота в циркуляционную тру-

бу в область мешалки ниже ее по потоку и смесь фторированного вещества и азота в нижнюю часть кольцевого канала реактора по сифонам. Газообразные продукты реакции выводили через расширитель над реактором, где происходила конденсация паров перфторированной жидкости, а неконденсирующиеся газы анализировали хроматографически. Температуру жидкости в реакторе регистрировали с помощью термопар, размещенных в кольцевом канале и в циркуляционной трубе.

Газофазное фторирование метана осуществляли в реакторе типа «туннельная горелка» по той же методике, что была описана в работе [4]. Фтор в смеси с гелием и метан в смеси с гелием подавали в термостатированную при 10°C цилиндрическую медную трубку (смеситель) с целью провести смешение компонентов в изотермическом режиме перед подачей в зону горения в стальную трубку диаметром 10 мм. Гелий использовали для увеличения коэффициента теплоотдачи от газового потока к стенке смесителя.

Определение объемных долей образующихся перфторуглеродов в газовой смеси проводили методом газовой хроматографии. Использовали хроматограф Кристалл 2000М с программным комплексом Хроматэк Аналитик (ЗАО СКБ «Хроматэк», г. Йошкар-Ола), снабженный детектором по теплопроводности и насадочной колонкой, заполненной сорбентом PorapakQ, фракция 80/100 меш, длиной 3 м и диаметром 2 мм. Анализ проводили при следующих условиях: температура колонки 60°C, температура детектора 120°C, газ-носитель — гелий, расход газа-носителя — 30 см³·мин⁻¹, объем пробы — 0.1 см³. Газовую пробу вводили в колонку с помощью крана-дозатора. Количественный расчет проводили методом внутренней нормализации с градуировочными коэффициентами, определенными с использованием государственных стандартных образцов газов.

Обсуждение результатов

Газожидкостное фторирование 1,1,1,2-тетрафторэтана. Все эксперименты протекали в стационарном (близком к изотермическому) тепловом режиме, резкие колебания давления и температуры отсутствовали. Перфторированные жидкости после проведения опытов оставались прозрачными и углерод в них отсутствовал.

В табл. 1 приведены результаты опытов по фторированию CF_3CFH_2 в среде перфтор-1,3-диметилциклогексана при температуре 80°C. В реактор подавали смесь CF_3CFH_2 и азота и смесь фтора и азота

Таблица 1

Продукты фторирования CF_3CFH_2 в среде перфтор-1,3-диметилциклогексана при 80°C и концентрации F_2 и CF_3CFH_2 в смеси с N_2 30 об%

Расход $\text{C}_2\text{F}_4\text{H}_2$ $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	Расход F_2	Время пребывания газа в реакторе, с	Состав продуктов реакции, об%			
			$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$	C_2HF_5	C_2F_6	CF_4
5.1	4.3	26	89.6	8.5	0.3	1.5
4.1	3.3	32	92.6	6.3	0.1	0.9
3.8	2.5	38	88.3	9.8	0.3	1.6
2.2	2.5	51	70.3	24.9	1.9	2.7

при концентрации инертного газа 70 об% в обоих смесях. Основным продуктом фторирования был пентафторэтан, количество тетрафторметана мало. Таким образом, основным химическим процессом в этом случае является недеструктивное водородзаместительное фторирование ТФЭ.

Конверсия фтора в этих опытах составила около 20%. Вероятно, это связано с относительно низкой температурой газожидкостной дисперсии в реакторе. Температура кипения перфтор-1,3-диметилциклогексана составляет 102°C , поэтому для того, чтобы существенно повысить температуру в реакторе, в качестве жидкой фазы был использован менее летучий перфтордекалин.

Основным продуктом процесса фторирования CF_3CFH_2 в среде перфтордекалина также является пентафторэтан, количество тетрафторметана мало (табл. 2). Конверсия фтора при температуре 140°C и времени пребывания газа в реакторе 60–70 с близка к 100%.

Газофазное фторирование метана элементарным фтором. Измерения температуры стенки смесителя показали, что осуществить смешение газообразных

метана и фтора в стационарном тепловом (близком к изотермическому) режиме не удается в отличие от процесса газофазного фторирования CF_3CFH_2 , где CF_3CFH_2 и фтор перед подачей в зону горения удавалось смешать [5]. В медной трубке внутренним диаметром 4 мм в области контакта потоков метана в смеси с гелием (10% метана) и фтора в смеси с гелием (10% фтора) при начальной температуре газов около 20°C формировался фронт горения, основным газообразным продуктом которого был тетрафторметан (табл. 3).

В потоке на выходе из реактора присутствовал метан. Это связано со следующими факторами. Объемный расход фтора задавали примерно в 2 раза большим, чем расход метана, чтобы основным продуктом фторирования был дифторметан. Однако процесс горения протекал в диффузионном режиме, где на уровне турбулентных вихрей метан как более легкий компонент диффундировал во фтор и фторировался при избытке последнего с образованием CF_4 . В то же время часть метана в контакт с фтором не вступала в связи с его израсходованием и фторированию не подвергалась.

Таблица 2

Продукты фторирования CF_3CFH_2 в среде перфтордекалина в зависимости от температуры, концентрации F_2 и CF_3CFH_2 в смеси с N_2

T, C	Концентрации F_2 и CF_3CFH_2 в их смесях с азотом, об%	Расход $\text{C}_2\text{F}_4\text{H}_2$ $\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$	Расход F_2	Время пребывания газа в реакторе, с	Состав продуктов реакции, об%			
					$\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$	C_2HF_5	C_2F_6	CF_4
120	30	2.3	2.5	50	76.0	18.4	2.7	3.0
		2.8	2.1	49	70.5	25.1	2.9	1.5
140	50	2.1	1.7	63	54.7	32.4	8.2	4.6
		2.0	1.6	67	58.4	33.6	5.8	2.2

Таблица 3
Продукты газофазного фторирования метана в режиме диффузионного горения

Концентрации F ₂ и CH ₄ в их смесях с He, об%	Расход газов, см ³ ·с ⁻¹		Состав продуктов реакции, об%					
	F ₂	CH ₄	CH ₄	CH ₃ F	CH ₂ F ₂	CHF ₃	CF ₄	C ₂ F ₄
50	14.2	7.8	19.8	0.3	0.8	1.2	65.8	12.1
10	13.4	7.0	49.1	0.6	3.1	2.3	43.7	1.2
10	11.2	5.9	51.8	1.2	2.5	1.8	41.9	0.8

При высокой температуре в зоне реакции был обнаружен также тетрафторэтилен. На внутренних поверхностях реакционных трубок появлялся углерод.

Таким образом, процесс протекал в основном по схеме



В табл. 3 приведены составы продуктов газофазного фторирования метана в режиме диффузионного горения. Видно, что образуется широкая смесь продуктов частичного фторирования метана, хотя во всех режимах преобладает CF₄.

Качественно состав продуктов реакции согласуется с радикально-цепной схемой фторирования, в которой инициирование цепей реализуется при

диссоциации F₂, а продолжение цепей — с участием атомов фтора и метильных и фторметильных радикалов [7]. Высокое содержание тетрафторметана в продуктах, вероятно, связано с горением метана в диффузионном режиме, когда его молекулы оказываются в условиях избытка фтора в масштабе турбулентных вихрей потока. Наличие в продуктах тетрафторэтилена позволяет предположить, что при высокотемпературном фторировании образуется дифторкарбен, который способен вступать в реакцию рекомбинации [8].

Газожидкостное фторирование метана. Газожидкостное фторирование метана исследовали в среде предварительно стабилизированного фтором перфтордекалина. Измерения температуры и давления в ходе фторирования метана в газожидкостном реакторе с мешалкой показали, что эти величины в процессе

Таблица 4
Состав продуктов фторирования метана в газожидкостном реакторе

T, °C	Время пребывания газа в реакторе, с	Концентрация в смеси с азотом, об%		Объемный расход газовых смесей, см ³ ·с ⁻¹		Состав продуктов фторирования, об%					
		F ₂	CH ₄	F ₂ /N ₂	CH ₄ /N ₂	CH ₄	CH ₃ F	CH ₂ F ₂	CHF ₃	CF ₄	C ₂ F ₄
Высокая концентрация фтора в смеси с азотом											
80	80	50	50	0.63	0.75	48.0	3.6	0.1	0.1	37.1	10.6
60	40	50	30	1.25	0.90	38.3	4.3	0.1	0.3	46.0	11.0
80	50	50	20	1.09	0.75	36.5	4.3	0.0	0.1	46.5	12.6
Низкая концентрация фтора в смеси с азотом											
80	65	30	10	0.45	0.19	45.8	11.5	16.1	23.9	2.6	0.1
40	33	20	10	0.60	0.38	23.8	11.6	30.4	30.3	3.5	0.4
60	19	20	10	1.09	0.58	18.7	4.0	38.7	33.5	4.5	0.6
60	22	20	10	0.94	0.51	25.7	13.5	29.8	22.2	8.6	0.2
60	27	20	10	0.88	0.37	14.9	15.8	34.7	20.4	13.8	0.4

опыта изменялись в диапазоне $\pm 5\%$, т. е. процесс фторирования метана в масштабе реактора протекал в стационарном тепловом режиме. Результаты опытов приведены в табл. 4.

Сравнивая данные табл. 3 и 4, можно убедиться, что состав продуктов фторирования метана в газожидкостном реакторе при относительно высокой концентрации фтора в смеси с азотом практически совпадает с составом продуктов фторирования метана в режиме диффузионного горения — основным продуктом фторирования является тетрафторметан (концентрация в газовом потоке 40–60 об%), т. е. вещество, соответствующее термодинамическому равновесию системы. Кроме того, одним из продуктов и в том, и в другом случае является тетрафторэтилен.

Это позволяет предположить, что в газожидкостном реакторе при относительно высокой концентрации фтора в смеси с азотом взаимодействие метана и фтора протекает в режиме диффузионного горения метана во фторе в газовом пузыре.

В пользу этого вывода свидетельствует также то, что по окончании опытов при относительно высокой концентрации фтора перфтордекалин оказывался мутным, и из него отфильтровывали мелкодисперсный углерод.

Напротив, при относительно низкой концентрации фтора (20–30 об%) в смеси с азотом процесс фторирования протекал, вероятно, в стационарном (близком к изотермическому) тепловом режиме. Об этом свидетельствует состав продуктов фторирования — в основном моно-, ди- и трифторметаны, т. е. продукты последовательного водородзаместительного фторирования метана и практическое отсутствие тетрафторэтилена. Кроме того, в этих опытах перфтордекалин оставался прозрачным.

Это коррелирует с данными [3], где водородзаместительное фторирование CF_3CFH_2 без разрыва углеродной связи (т. е. без образования продуктов, близких к термодинамическому равновесию) было достигнуто в изотермическом режиме.

Можно предположить, что обеспечить стационарный тепловой режим фторирования метана в опытах с низкой концентрацией фтора в смеси с азотом удалось за счет проведения фторирования в жидкой фазе между растворенными в перфтордекалине веществами или в пузыре, который насыщался парами перфтордекалина по мере его движения в жидкости, и тем самым парциальное давление (концентрация) фтора и метана в пузыре снижалось. При этом удаление перфтордекалина из газового потока осуществляли в расширителе над реактором конденсацией и

сконденсированный перфтордекалин возвращали в реактор.

Таким образом, установлено, что при проведении фторирования в газожидкостном реакторе в зависимости от концентрации фтора в смеси с азотом возможны два принципиально различных режима — при относительно высокой концентрации фтора в смеси с азотом фторирование протекает в режиме диффузионного горения в газовом пузыре, основным продуктом процесса является термодинамически равновесный тетрафторметан; при относительно низкой концентрации фтора фторирование протекает в стационарном тепловом (близком к изотермическому) режиме, его продуктами являются фторзамещенные метаны, т. е. состав далек от термодинамически равновесного.

В результате проведенных исследований экспериментально показана возможность проведения фторирования метана в газожидкостном реакторе в изотермическом режиме с получением состава продуктов, далекого от термодинамического равновесия.

Выводы

Установлено, что в газожидкостном реакторе, где в качестве жидкой фазы использовали перфтордекалин и 1,3-перфтордиметилциклогексан, удается провести:

— водородзаместительное фторирование без разрыва углеродной связи 1,1,1,2-тетрафторэтана с получением продуктов, состав которых далек от термодинамически равновесного, — пентафторэтана и гексафторэтана в соотношении от 60:1 до 4:1 соответственно.

— водородзаместительное фторирование метана в изотермическом режиме с получением продуктов, состав которых далек от термодинамически равновесного, — моно-, ди-, три- и тетрафторметана.

Благодарности

Авторы благодарят старшего научного сотрудника ФГУП «РНЦ «Прикладная химия», к.т.н. И. А. Блинова за оказанную техническую помощь в подготовке статьи.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект №18-19-00258).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Камбур Павел Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4868-3758>

Пашкевич Дмитрий Станиславович, д.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3683-9492>.

Алексеев Юрий Иванович, к.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2838-5825>

Ямпольский Юрий Павлович, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4727-9208>

Алентьев Александр Юрьевич, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8034-9146>

Петров Валентин Борисович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5363-1269>

Список литературы

- [1] Камбур П. С., Пашкевич Д. С., Мухортов Д. А., Камбур М. П., Каурова Г. И., Барабанов В. Г. // ЖПХ. 2018. Т. 91. № 5. С. 651–655 [Kambur P. S., Pashkevich D. S., Mukhortov D. A., Kambur M. P., Kaurova G. I., Barabanov V. G. // Russ. J. Appl. Chem. 2018. V. 91. N 5. P. 746–749].
- [2] Максимов Б. Н., Барабанов В. Г., Серушкин И. Л. Промышленные фторорганические продукты. СПб: Химия, 1996. 554 с.
- [3] Pashkevich D. S., Mukhortov D. A., Podpalkina E. A., Barabanov V. G. // J. Fluor. Chem. 1999. V. 96. N 1. P. 3–5.
- [4] Пашкевич Д. С., Мухортов Д. А., Алексеев Ю. И., Асович В. С., Рождественская О. В. // ЖПХ. 2001. Т. 74. № 7. С. 1120–1125 [Pashkevich D. S., Mukhortov D. A., Alekseev Y. I., Asovich V. S., Rozhdestvenskaya O. V. // Russ. J. Appl. Chem. 2001. V. 74. N 7. P. 1151–1154].
- [5] Пашкевич Д. С., Мухортов Д. А., Алексеев Ю. И., Асович В. С. // ЖПХ. 2002. Т. 75. № 8. С. 1295–1300 [Pashkevich D. S., Mukhortov D. A., Alekseev Y. I., Asovich V. S. // Russ. J. Appl. Chem. 2002. V. 75. N 8. P. 1269–1274].
- [6] Пашкевич Д. С., Камбур П. С., Мухортов Д. А., Петров В. Б., Алексеев Ю. И. // ЖПХ. 2009. Т. 82. № 9. С. 1467–1471 [Pashkevich D. S., Kambur P. S., Mukhortov D. A., Petrov V. B., Alekseev Y. I. // Russ. J. Appl. Chem. 2009. V. 82. N 9. P. 1565–1569].
- [7] Теддер Д. М. Успехи химии фтора. Т. I–II. М.; Л.: Химия, 1964. С. 380–423.
- [8] Полак Л. С., Овсянников А. А., Словецкий Д. И., Вурзель Ф. Б. Теоретическая и прикладная плазмохимия. М.: Наука, 1975. 304 с.