

УДК 661.48

**НЕКОТОРЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ХИМИИ ФТОРА.  
СБОРНИК СООБЩЕНИЙ.  
СООБЩЕНИЕ 2. ЧАСТЬ 4. КИНЕТИКА ПРОЦЕССОВ  
ФТОРИРОВАНИЯ НИЗШИХ УГЛЕВОДОРОДОВ (C1-C3) И ИХ  
ФТОРСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ ВЫСШИМИ ФТОРИДАМИ  
КОБАЛЬТА И МАРГАНЦА**

В.В. Корнилов

**Аннотация:** В изотермических условиях фторирование углеводородов и фторсодержащих алканов высшими фторидами металлов переменной валентности (HVMFs) проходило через две стадии: нестационарную и квазистационарную. Внешняя диффузия не оказывала влияния на процессы фторирования трифторидом кобальта и трифторидом марганца. В квазистационарном режиме фторирование метана, полифторметанов, пентафторэтана, 1,1,1,2-тетрафторэтанов трифторидом кобальта и пентафторэтана трифторидом марганца могли быть описаны уравнениями первого порядка. Наблюдаемый нулевой порядок реакции фторирования этилена вероятно связан с другим механизмом процесса, в котором лимитирующей стадией являлась десорбция фторсодержащих этанов с поверхности фторидов металлов.

**Ключевые слова:** фториды металлов переменной валентности, трифторид кобальта, трифторид марганца, внешняя диффузия, нестационарный режим, энергия активации.

### 1. Введение

В первой и второй частях [1,2] сообщения на основе публикаций зарубежных исследователей были рассмотрены основные положения катион-радикальной теории фторирования высшими фторидами металлов переменной валентности (HVMFs) и обсуждены возможные механизмы фторирования ароматических [1] и алифатических соединений [2]. В третьей части сообщения [3] были представлены результаты российских исследователей по фторированию метана, этилена и C1-C2 полифторалканов с использованием  $\text{CoF}_3$ ,  $\text{MnF}_3$  и  $\text{CeF}_4$ ; рассмотрены возможные механизмы фторирования на промежуточных стадиях и обсуждены перегруппировки, связанные с H-миграцией. Кроме того, было исследовано возможное каталитическое воздействие фтористого водорода.

Заключительная часть сообщения посвящена исследованию некоторых кинетических закономерностей процессов фторирования с использованием HVMFs. Впервые очень краткое описание работ по исследованию кинетики было представлено в обзорной статье [4]. В настоящем сообщении представлена более расширенная информация по сравнению с обзором [4].

Известно, что исследование кинетики гетерогенных систем представляет собой сложную задачу, так как практически любой гетерогенный процесс можно рассматривать как совокупность стадий различной физической природы (внешняя, внутренняя диффузии, адсорбция, химическая реакция, десорбция и т. д.). Кроме того, характерной особенностью реакций с участием твердых веществ является локализация реакционной зоны на поверхности раздела фаз твердого реагента и твердого продукта реакции, причем эта поверхность образуется и изменяется в результате самого химического процесса. Перемещение реакционной зоны в глубь твердого тела может вызвать переход реакции из одной макрокинетической области в другую даже при сохранении постоянными значений концентраций газообразных компонентов и температуры системы. Наконец, следует отметить, что гетерогенные реакции, как правило, не являются стационарными (за исключением гетерогенного катализа), и их кинетическое описание фактически является описанием эволюции системы - изменения ее свойств во времени. Именно поэтому, несмотря на то что физический смысл процессов, протекающих при гетерогенных реакциях, достаточно ясен, строгое математическое описание этих реакций в большинстве случаев получить невозможно, а работы, изучающие кинетику гетерогенных процессов, в основном посвящены упрощенным моделям.

## **2. Типовая методика изучения кинетических закономерностей процессов фторирования**

Процессы фторирования метана, этилена и полифторалканов с применением высших фторидов металлов являются типичными гетерогенными процессами вида газ-твердое тело, причем в продуктах реакций присутствуют как газообразные соединения (полифторалканы, фтористый водород), так и твердые вещества (фториды металлов).

Основные причины нарушения стационарности таких процессов приведены в [5-6]:

- 1) Непостоянство состава твердой фазы из-за постепенного превращения высших фторидов во фториды с более низкой валентностью металла (например,  $\text{CoF}_3 \rightarrow \text{CoF}_2$ ).
- 2) Нарушение изотермичности системы, поскольку все реакции фторирования являются сильно экзотермическими.
- 3) Увеличение объема системы из-за образования HF в процессе фторирования.

Влияние этих факторов можно минимизировать применением большого избытка твердой фазы (по сравнению с необходимым количеством согласно расчетам) в сочетании с разбавлением исходных реагентов. Поэтому, для исследований применяли смеси из 3÷5% (об.) органического соединения с гелием [5-7]. Выбор гелия как разбавителя был в значительной степени обусловлен упрощением анализов методом ГЖХ, поскольку гелий также использовался в качестве газа-носителя.

Типовой реактор был описан в статье [5] и представлял собой вертикальную никелевую трубу длиной 0,45 м и сечением  $1 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2$ , в который загружали примерно 400 г фторидов металла. Температуру контролировали при помощи термопары, расположенной в тонкостенной трубке ( $d=3 \text{ мм}$ ), проходящей вдоль оси реактора. Термопара могла перемещаться внутри трубки, таким образом получали профиль температур по высоте реактора.

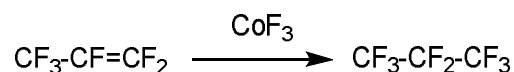
### **3. Изучение кинетических закономерностей процессов фторирования с использованием HVMFs низших углеводов и их фторсодержащих производных.**

Экспериментально было установлено [5,6], что при фторировании разбавленных смесей углеводов имеют место две стадии процесса: нестационарная и квазистационарная. В начальный период взаимодействия (обычно не более 15-20 минут) наблюдали непрерывные изменения состава продуктов. Затем, состав продуктов стабилизировался, что означало, что система достигала квазистационарного состояния. В этом режиме изменение степени превращения HVMFs с течением времени было столь незначительно, что в течение нескольких часов не оказывало существенного влияния на наблюдаемую степень превращения газового реагента. Например, через 2 ч работы при скорости подачи  $4 \div 7 \text{ дм}^3/\text{час}$  разбавленного реагента падение активности трифторида кобальта составляло несколько процентов [5].

Заметное увеличение степени превращения в начальный период было объяснено протеканием реакции в поверхностных слоях твердого реагента с образованием на дефектах кристаллической решетки трифторида кобальта ядер новой твердой фазы (дифторида кобальта) и их быстрым последующим ростом [6]. После того, как вся поверхность кристаллов трифторида покрывалась слоем дифторида, процесс переходил в квазистационарное состояние.

#### **3.1. Нестационарная стадия процесса фторирования трифторидом кобальта**

Нестационарная стадия процесса была описана В.С. Асовичем и Р.А. Костяевым при фторировании гексафторпропена (ГФП) трифторидом кобальта [7].

*Схема 1.*

Для характеристики таких нестационарных режимов было введено понятие наблюдаемой степени превращения  $X_0$ , которую вычисляли по следующей формуле (в квадратных скобках значения концентраций ГФП и октафторпропана на выходе из реактора):

$$X_0 = [\text{C}_3\text{F}_8]/([\text{C}_3\text{F}_8] + [\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2]) \quad (1)$$

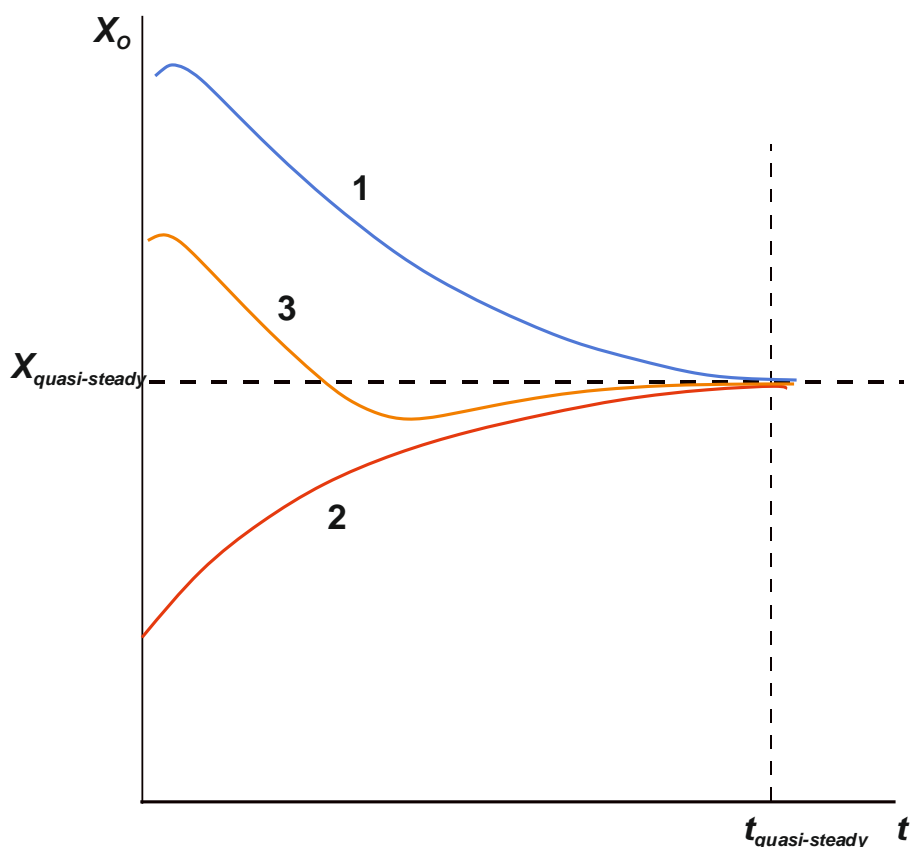
По мнению авторов говорить об истинной степени превращения в таких нестационарных режимах было нельзя, поскольку количество продуктов на выходе из реактора могло не совпадать с количеством реагентов на входе (например, из-за адсорбции части продуктов на поверхности трифторида кобальта).

Было установлено, что в зависимости от температуры процесса характер нестационарных режимов мог различаться. При проведении процесса при  $T=50^\circ\text{C}$  в начальный период реакции более половины поступающих в реактор продуктов адсорбировалось трифторидом кобальта и не выводилось из реактора.

При проведении процесса при  $T=92^\circ\text{C}$  исходный ГФП и конечный продукт  $\text{C}_3\text{F}_8$  практически не задерживались на поверхности трифторида кобальта, так как даже в начальный период времени, когда поверхность  $\text{CoF}_3$  была полностью свободна, продукты теряли не более 5% своего начального количества при прохождении через реактор. При выходе на квазистационарный режим материальный баланс приходил в соответствии с уравнением химической реакции (Схема 1).

Была составлена математическая модель процесса, которая учитывала различные стадии его протекания: адсорбцию ГФП на поверхности  $\text{CoF}_3$ , химическую реакцию на поверхности и десорбцию  $\text{C}_3\text{F}_8$  с поверхности трифторида кобальта. Анализ данной модели при различных соотношениях констант адсорбции ( $K_a$ ), химической реакции ( $K_r$ ) и десорбции ( $K_d$ ) показал, что возможны несколько вариантов нестационарных состояний (Рис.1, кривые 1-3).

Переход к квазистационарному состоянию «сверху» (кривая 1) соответствовало случаю, когда лимитирующей стадией являлась химическая реакция на поверхности или десорбция продукта реакции. Переход к квазистационарному состоянию «снизу» (кривая 2) соответствовало лимитирующей стадии адсорбции.



**Рисунок 1.** Виды нестационарных процессов.

$X_o$  – наблюдаемая степень превращения (The observed degree of conversion),  $t$  – время  
 $K_a: K_r: K_d$  1- 50:1:50 и 50: 50:1; 2- 1:50:50; 3- 1:1:1[7].

По мнению авторов при температуре 90°C лимитирующей стадией являлась адсорбция ГФП на поверхности трифторида кобальта, а при 50°C - либо химическая реакция, либо десорбция конечного продукта реакции ( $C_3F_8$ ). Поскольку экспериментально было установлено, что октафторпропан плохо адсорбируется на поверхности трифторида кобальта даже при низких температурах, то это позволило исключить десорбцию  $C_3F_8$  с поверхности фторидов как лимитирующую стадию. И, соответственно, лимитирующей стадией при 50°C была химическая реакция. При повышении температуры фторирования от 50 до 90°C происходило изменение лимитирующей стадии процесса [7].

### 3.2. Влияние внешней диффузии на процессы фторирования трифторидом кобальта

Известно, что условия для протекания процесса во внешне-диффузионной области создаются при больших скоростях реакции и малых скоростях диффузии [8]. В процессах фторирования с применением HVMFs это означало проведение реакций при максимальных температурах и минимальных скоростях газовых потоков. В этом случае общая скорость процесса ограничивалась скоростью переноса вещества из потока газа к внешней поверхности фторида.

Характерной чертой внешне-диффузионной области является зависимость скорости процесса от линейной скорости газового потока. Поэтому, отсутствие внешне-диффузионного торможения проверяли по влиянию этого параметра [9].

В статье [5] описано определение условий, при которых внешняя диффузия не влияла на процессы фторирования метана. Для этого была проведена серия экспериментов на реакторах различного диаметра ( $d$ ) и с различными значениями величины  $H/d$  высоты слоя твердой фазы ( $H$ ) к диаметру реактора с определением степени превращения при неизменном времени контакта.

Результаты экспериментов показали, что внешняя диффузия начинала оказывать влияние при отношении  $H/d$  меньше 7, особенно при большом времени контакта. В дальнейшем определение кинетических закономерностей проводили в реакторах с соотношением  $H/d \approx 12,5$ .

Аналогичные эксперименты были проведены для реакции пентафторэтана (смесь 5% пентафторэтана и 95% гелия) с трифторидом кобальта с различными значениями величины высоты слоя трифторида кобальта и постоянным временем контакта [6]. В Табл. 1 приведены результаты исследований влияния линейной скорости на конверсию пентафторэтана при температуре 260 °С. Полученные результаты также показывали, что влияния внешней диффузии не наблюдалось.

**Таблица 1.** Результаты исследований влияния линейной скорости на степень превращения пентафторэтана ( $T=260$  °С).

Линейная скорость, $\cdot 10^4$ м/с	4,5	5,5	8,5	12
Степень превращения, %	60	62	60	61

Аналогичным образом было установлено, что внешняя диффузия не влияла на процессы фторирования 1,1,1,2 тетрафторэтана трифторидом кобальта и пентафторэтана трифторидом марганца [6].

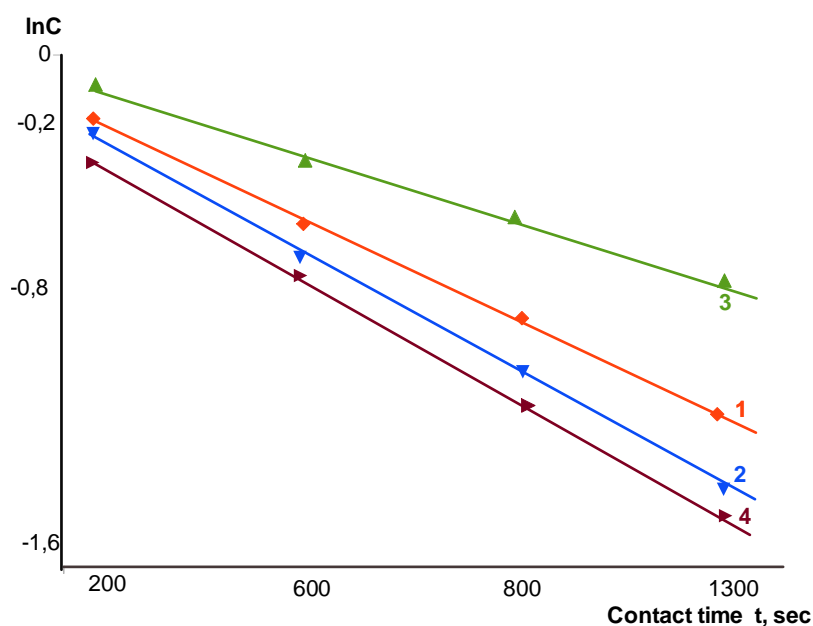
### 3.3. Определение порядка реакций и кинетических параметров

Для нахождения порядка реакций были исследованы зависимости конечных концентраций реагентов от времени контакта при различных температурах.

В статье [5] были приведены результаты таких исследований для следующих систем (Рис.2):

- 1) Фторирование метана при температуре 165 °С
- 2) Фторирование фторметана при температуре 120 °С
- 3) Фторирование дифторметана при температуре 160 °С

## 4) Фторирование трифторметана при температуре 320 °С



**Рисунок 2.** Логарифмические зависимости конечных концентраций реагентов  $\ln C$  от времени контакта  $t$  (1 – фторирование  $\text{CH}_4$  при  $165^\circ\text{C}$ , 2 -  $\text{CFH}_3$  при  $120^\circ\text{C}$ , 3 -  $\text{CF}_2\text{H}_2$  при  $165^\circ\text{C}$ , 4 -  $\text{CF}_3\text{H}$  при  $320^\circ\text{C}$ ) [5].

Поскольку экспериментальные точки (Рис. 2) достаточно хорошо описывались линейной зависимостью, то был сделан вывод, что все реакции имеют первый порядок по фторлируемому соединению [9].

Зависимость концентрации от времени контакта для реакций первого порядка в общем случае описывается уравнением (2):

$$\ln(C/C_0) = -kt \quad (2),$$

где:

$C_0$  - Начальное значение концентрации,

$C$  - текущее значение концентрации,

$t$  - время контакта,

$k$  - константа скорости

Для процессов фторирования метана была составлена и численно решена система уравнений 3 (в квадратных скобках значения концентраций соответствующих соединений) [5]

$$\begin{aligned} d[\text{CH}_4]/dt &= -k_1[\text{CH}_4], \\ d[\text{CFH}_3]/dt &= k_1[\text{CH}_4] - k_2[\text{CFH}_3], \\ d[\text{CF}_2\text{H}_2]/dt &= k_2[\text{CFH}_3] - k_3[\text{CF}_2\text{H}_2], \\ d[\text{CF}_3\text{H}]/dt &= k_3[\text{CF}_2\text{H}_2] - k_4[\text{CF}_3\text{H}], \\ d[\text{CF}_4]/dt &= k_4[\text{CF}_3\text{H}]. \end{aligned} \quad (3)$$

Для нахождения энергий активации и предэкспоненциальных множителей были аппроксимированы зависимости  $k_i=f(T)$  с помощью уравнения (4).

$$\ln k_i = \ln k_{0i} - E_i/(RT) \quad (4)$$

Аналогичные расчеты были проведены для фторирования дифторметана и трифторметана. Результаты приведены в Табл. 2 [5].

**Таблица 2.** Предэкспоненциальные множители  $k_0$ , энергии активации  $E$  (Дж/моль) и коэффициенты корреляции  $r$  для фторирования метана, дифторметана и трифторметана [5].

Система	Параметр	Значения параметров			
		CH <sub>4</sub> →CFH <sub>3</sub> ( $k_1$ )	CFH <sub>3</sub> →CF <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ( $k_2$ )	CF <sub>2</sub> H <sub>2</sub> →CF <sub>3</sub> H ( $k_3$ )	CF <sub>3</sub> H →CF <sub>4</sub> ( $k_4$ )
Фторирование метана	$k_0$	817000	927,0	2,199•10 <sup>9</sup>	-
	$E$	74600	44300	105500	-
	$r$	0,992	0,974	0,987	-
Фторирование дифторметана	$k_0$	-	-	5740000	-
	$E$	-	-	82000	-
	$r$	-	-	0,959	-
Фторирование трифторметана	$k_0$	-	-	-	8,867•10 <sup>9</sup>
	$E$	-	-	-	146000
	$r$	-	-	-	0,996

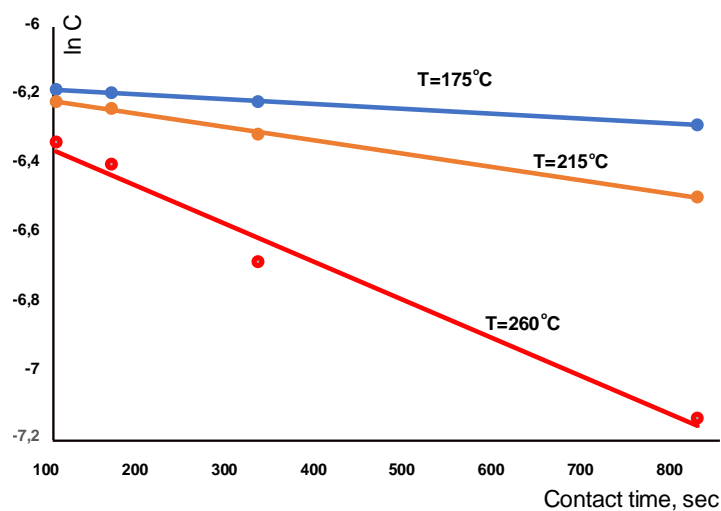
В сообщении В.С. Асовича, Б.Н. Мельниченко с коллегами [6] были представлены результаты изучения кинетических закономерностей фторирования пентафторэтана трифторидом кобальта и трифторидом марганца, а также 1,1,1,2-тетрафторэтана трифторидом кобальта.

В Табл. 3 приведены значения конечных концентраций пентафторэтана от времени контакта при взаимодействии с трифторидом кобальта при температурах 175, 215 и 260 °С.

**Таблица 3.** Зависимость конечных концентраций пентафторэтана от времени контакта при фторировании трифторидом кобальта ( $T=175, 215$  и  $260$  °C)[6].

Время контакта $t$ , (сек.)	Конечная концентрация $CF_3-CF_2H$ , моль/дм <sup>3</sup> • 10 <sup>3</sup>		
	$T=175$ °C	$T=215$ °C	$T=260$ °C
824	1,85	1,50	0,79
330	1,98	1,80	1,23
165	2,03	1,94	1,65
103	2,05	1,98	1,76

На графике зависимости логарифма конечной концентрации от времени контакта (Рис. 3) видно, что точки на рисунке удовлетворительно укладывались на прямой линии, что указывало на первый порядок реакции по пентафторэтану.

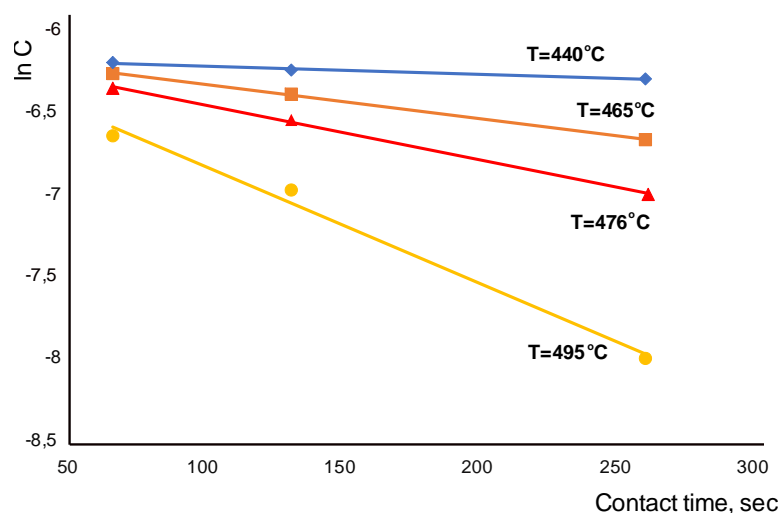


**Рисунок 3.** Логарифмическая зависимость конечных концентраций ( $\ln C$ ) пентафторэтана от времени контакта  $t$  при температурах 175, 215 и 260 °C.

Найденное значение энергии активации ( $E$ ) составляло 53,1 кДж/моль, а предэкспоненциальный множитель и уравнение для константы скорости имели следующий вид:

$$k_{CF_5H} = 221 \cdot e^{-53100/RT} \quad (5)$$

На Рис.4 показаны зависимости логарифма конечной концентрации от времени контакта при фторировании пентафторэтана трифторидом марганца. В этом случае также экспериментальные точки в определенном интервале температур достаточно хорошо описывались линейной зависимостью, что соответствовало реакции первого порядка.



**Рисунок 4.** Логарифмическая зависимость конечных концентраций ( $\ln C$ ) от времени контакта  $t$  при фторировании пентафторэтана трифторидом марганца при температурах 440, 46, 476 и 495°C.

Для трифторида марганца были получены следующие параметры:

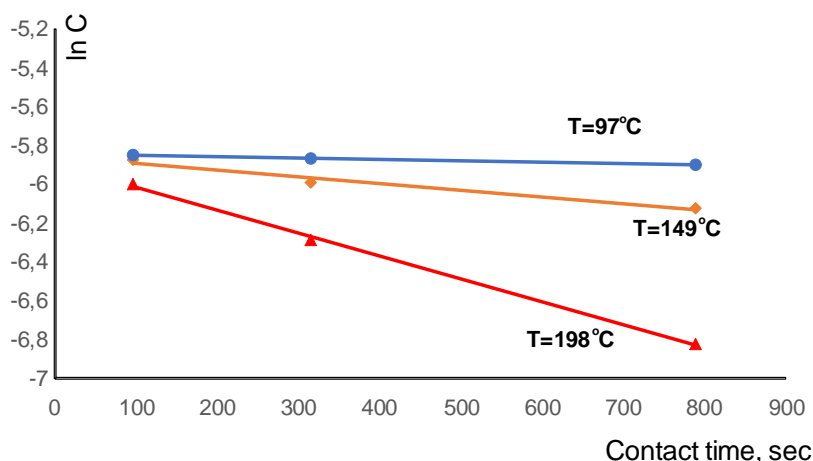
- энергия активации ( $E_{Mn\_C2F5H}$ ) 206.7 кДж/моль
- уравнение для константы скорости

$$k_{Mn\_C2F5H} = 8.14 \cdot 10^{11} e^{-206700/RT} \quad (6)$$

По идентичной методике были найдены параметры процесса фторирования 1,1,1,2-тетрафторэтана трифторидом кобальта. В Табл. 4 приведены значения конечных концентраций 1,1,1,2-тетрафторэтана при различных временах контакта, а на Рис.5 представлены зависимости логарифма конечной концентрации от времени контакта для температур 97, 149 и 198 °C соответственно.

**Таблица 4.** Зависимость конечных концентраций 1,1,1,2-тетрафторэтана от времени контакта при фторировании трифторидом кобальта ( $T=97, 149$  и  $198$  °C).

Время контакта $t$ , (сек.)	Конечная концентрация (моль/дм <sup>3</sup> ) • 10 <sup>3</sup>		
	$T=97$ °C	$T=149$ °C	$T=198$ °C
96	2,880	2,810	2,480
315	2,830	2,500	1,860
789	2,740	2,190	1,088



**Рисунок 5.** Логарифмическая зависимость конечных концентраций ( $\ln C$ ) от времени контакта  $t$  при фторировании 1,1,1,2 тетрафторэтана трифторидом кобальта при температурах 97, 149 и 198°C.

Найденное значение энергии активации ( $E$ ) составляло 41,3 кДж/моль, и уравнение для константы скорости имело следующий вид:

$$k_{\text{CF}_3\text{CFH}_2} = 54,1 \cdot e^{-41300/RT} \quad (7)$$

Для проверки адекватности уравнения (7) были проведены исследования по фторированию смеси 15%(об.) 1,1,1,2 тетрафторэтана и 85% гелия трифторидом кобальта при 178°C. Экспериментальные и расчетные данные приведены в Табл. 5.

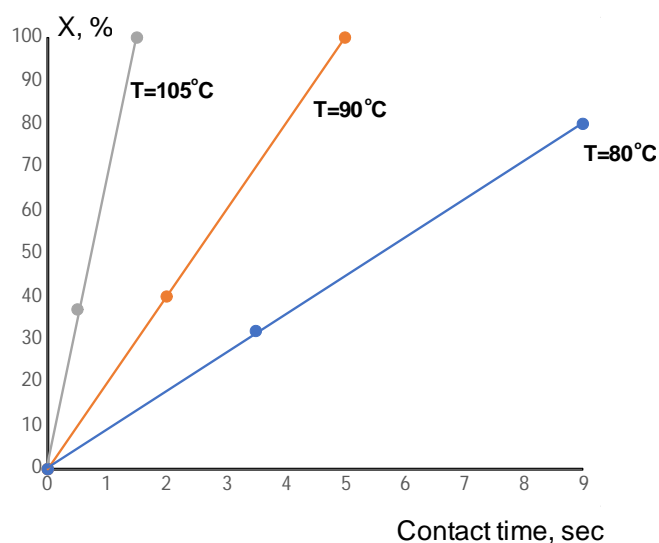
**Таблица 5.** Расчетные и экспериментальные конечные концентрации 1,1,1,2 тетрафторэтана при различных временах контакта.

Время контакта $t$ , (сек.)	Концентрация из эксперимента $\cdot 10^3$ (моль/дм <sup>3</sup> )	Концентрация из расчета по уравнению (7) $\cdot 10^3$ (моль/дм <sup>3</sup> )
96	5,6	5,3
196	5,2	4,9
296	4,7	4,5
392	4,4	4,1

Поскольку погрешность между расчетными и экспериментальными концентрациями не превышала 7 %, был сделан вывод о корректности применения уравнения (7) для различного диапазона исходных концентраций 1,1,1,2 тетрафторэтана.

В работе [10] была исследована зависимость степени превращения этилена от времени контакта при взаимодействии с трифторидом кобальта в проточном реакторе (Рис.6).

Было установлено, что в диапазоне температур 80÷105 °С скорость реакции была постоянной и не зависела от концентрации самого этилена. То есть, реакция имела нулевой порядок по этилену.



**Рисунок 6.** Зависимость степени превращения  $X$  (%) этилена от времени контакта  $t$  при температурах 80, 90 и 105 °С.

Для объяснения полученных результатов авторами была предложена упрощенная модель процесса, которая включала следующие допущения:

- 1) реактор работал в режиме идеального вытеснения,
- 2) скорость реакции определялась скоростью десорбции высококипящих продуктов (1,1-дифторэтан, 1,1,2-трифторэтан, HF) с поверхности трифторида кобальта,
- 3) освобождающееся при десорбции продукта реакции место на реакционной поверхности мгновенно занимала молекула этилена из потока или в отсутствие этилена молекулами фторсодержащих этанов,
- 4) скорость хемосорбции этилена значительно превышала скорости адсорбции его фторпроизводных.

Авторами было выделено три потока (flow) веществ, которые участвовали в процессе:

- поток этилена, который адсорбировался на поверхности трифторида кобальта,
- поток фторсодержащих этанов, которые десорбировались с поверхности трифторида кобальта. Этот поток лимитировал первый поток,
- поток этилена без адсорбции, который свободно проходил через реактор.

Основываясь из предложенной модели, авторы сделали вывод, что скорость реакций взаимодействия этилена с  $\text{CoF}_3$  не зависела от концентрации этилена в газовом потоке. Это хорошо согласовывалось с экспериментальными данными о нулевом порядке реакции по этилену.

## Заключение

Полученные результаты исследований позволяют предположить, что существуют определенные общие закономерности процессов фторирования низших углеводородов и фторсодержащих алифатических соединений (C1-C3) высшими фторидами металлов переменной валентности:

- В условиях фторирования близких к изотермическим имеют место две стадии процесса: нестационарная и квазистационарная.

- Лимитирующая стадия в нестационарном режиме может изменяться в зависимости от температуры фторирования реагента.

- Внешняя диффузия не влияет на процессы фторирования метана и полифторэтанов фторидами кобальта и марганца при условии, если соотношение высоты реактора к его диаметру выше определенного значения.

- В квазистационарном режиме процессы фторирования метана, полифторметанов, пentaфторэтана, 1,1,1,2-тетрафторэтанов трифторидом кобальта и пentaфторэтана трифторидом марганца могут быть описаны уравнениями первого порядка. С увеличением числа атомов фтора в молекуле ( $\text{CF}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{H}$ ,  $\text{CF}_3\text{-CFH}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{-CF}_2\text{H}$  и т.д.) величина энергии активации ( $E_a$ ) для каждой последующей стадии фторирования увеличивается. Величина  $E_a$  для слабого трифторида марганца значительно выше соответствующей  $E_a$  для более сильного трифторида кобальта. Эти данные хорошо согласуются с катион-радикальной теорией фторирования алифатических углеводородов высшими фторидами металлов переменной валентности [2,3]. Можно предположить, что на этих стадиях фторирования лимитирующей стадией является химическая реакция.

- Наблюдаемый нулевой порядок реакции фторирования этилена в диапазоне температур  $80 \div 105$  °C можно объяснить другим механизмом процесса, где лимитирующей стадией является десорбция фторсодержащих этанов с поверхности фторидов металлов.

## Литература

1. Kornilov V. V., Fluorination with high valency metal fluorides, cation-radical theory of fluorination of aromatic compounds, Fluorine notes, **2025**, Iss. 5(162), [http://en.notes.fluorine1.ru/public/2025/5\\_/article\\_1.html](http://en.notes.fluorine1.ru/public/2025/5_/article_1.html), DOI: 10.17677/fn20714807.2025.05.01.
2. Kornilov V. V., Possible mechanisms of fluorination of aliphatic hydrocarbons with high valency metal fluorides, Fluorine notes, **2025**, Iss. 6(163), [http://en.notes.fluorine1.ru/public/2025/6\\_2025/article\\_1.html](http://en.notes.fluorine1.ru/public/2025/6_2025/article_1.html), DOI: 10.17677/fn20714807.2025.06.0.1.

3. Kornilov V. V., Fluorination of aliphatic compounds with high valency metal fluorides in the works of Russian researchers, Fluorine notes, **2026**, Iss. 1(164), [http://en.notes.fluorine1.ru/public/2026/1\\_2025/article\\_1.html](http://en.notes.fluorine1.ru/public/2026/1_2025/article_1.html), DOI: 10.17677/fn20714807.2026.01.0.1.
4. Корнилов В.В., Костяев Р.А., Максимов Б.Н., Мельниченко Б.А., Федорова Т.Е., Фторирование органических соединений трифторидом кобальта, ЖПХ, **1995**, Т. 68, Вып. 9, с. 1409-1417.
5. Асович В.С., Корнилов В.В., Костяев Р.А., Максимов Б.Н., Фторирование метана и его фторпроизводных трифторидом кобальта, ЖПХ, **1994**, Т. 67, Вып. 1, с. 103-107.
6. Асович В.С., Корнилов В.В., Костяев Р.А., Мельниченко Б. А., Маруев А. В., Максимов Б.Н., Фторирование углеводородов высшими фторидами кобальта, марганца и церия, 1-я Международная конференция «Химия, Технология и Применение Фторсоединений» (СТАФ'94), С.-Петербург, Россия, Май 30- Июнь 03, **1994**.
7. Асович В.С., Костяев Р.А., Макрокинетические закономерности процесса фторирования гексафторпропена трифторидом кобальта, ЖПХ, **1994**, Т. 67, Вып. 8, с. 1320-1323.
8. Левеншпиль О. Инженерное оформление химических процессов. М., "Химия", **1969**.
9. Эвери Г. Основы кинетики и механизмы химических реакций. М., Мир, **1978**.
10. Костяев Р.А, Пашкевич Д.С., Десорбция продуктов реакций в процессе фторирования этилена трифторидом кобальта, ЖПХ, **1994**, Т. 67, Вып. 10, с. 1624-1628.