

Поступило в редакцию: август, 2010

УДК 541.64; 547.541.512

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРСУЛЬФОНИЛДИФТОРАЦЕТИЛФТОРИДА

В.Г.Барабанов, Т.А.Биспен, А.С.Васильев, А.Н.Ильин*, Н.Г. Зубрицкая, В.В. Корнилов,
А.Е.Кривошеин, Д.Д.Молдавский, И.М.Феничев

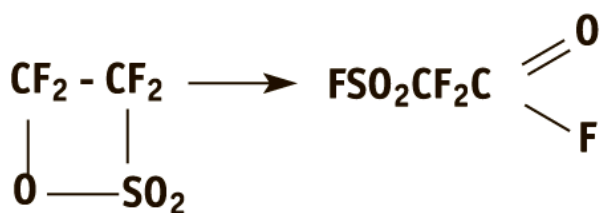
Федеральное государственное унитарное предприятие "Российский научный центр
"Прикладная химия", 197198, Санкт-Петербург, пр. Добролюбова 14, тел. (812)7030639,
e-mail: vbarabanov@rscac.spb.ru

*ОАО "Галоген" , 614113, г. Пермь, ул. Ласьвинская, 98, e-mail: a.ilyin@halogen.ru

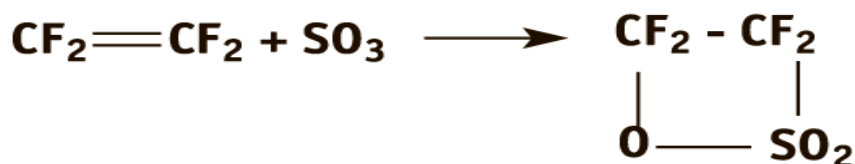
Аннотация. Исследовано получение фторсульфонилдифторацетилфторида, включающее стадии синтеза тетрафторэтан-β-сультона и его последующую изомеризацию.

Ключевые слова: фторсульфонилдифторацетилфторид, тетрафторэтан-β-сультон, тетрафторэтилен, серный ангидрид

Фторсульфонилдифторацетилфторид, $\text{FSO}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{F}$ (далее изомер) благодаря двум функциональным группам, является важным сырьём для получения фтормономеров, поверхностноактивных веществ и других продуктов [1]. Основной способ его получения заключается в каталитической изомеризации тетрафторэтан-β-сультона; (далее сультон):



Сультон, в свою очередь, получается взаимодействием тетрафторэтилена (ТФЭ) с серным ангидридом:



Существующие методы получения и сультона и изомера являются сугубо лабораторными и небезопасными [2].

Целью настоящей работы была адаптация существующих методов получения изомера к возможностям промышленности и удовлетворяющих требованиям техники безопасности.

Получение сультона

Известная методика получения сультона заключается во взаимодействии смеси свежеперегнанного SO_3 и C_2F_4 . при 40-50°C. Давление в реакторе достигает 4-5 МПа. Метод не может быть реализован в промышленных условиях, так как при температуре 40-50°C давление

в автоклаве достигает 4,5-6 МПа. В этом случае возможна самопроизвольная полимеризация тетрафторэтилена, сопровождающаяся большим тепловыделением и разрушением реактора [3].

Для предотвращения самопроизвольной полимеризации в тетрафторэтилен добавляют стабилизаторы, чаще всего триэтиламин (ТЭА), и хранят при давлении не выше 1,4 МПа.

В наших первых опытах по синтезу сультонa тетрафторэтилен очищался от ТЭА, однако после проведения серии опытов с очищенным и неочищенным тетрафторэтиленом было установлено, что присутствие ТЭА не влияло на выход сультонa, который составлял 98,2-99,1% при 100% конверсии; с другой стороны, наличие ТЭА позволяло использовать повышенное давление ТФЭ при синтезе сультонa, что значительно сократило время процесса и позволило упростить стадию подготовки ТФЭ.

В таблице 1 приведены результаты опытов по синтезу сультонa при различных давлениях ТФЭ (SO₃-180г. Температура 45°C, скорость вращения мешалки 350-400 об/мин.).

Таблица 1. Результаты опытов по синтезу сультонa при различных давлениях ТФЭ

Избыточное Давление ТЭА, МПа	0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,8	1,0	1,2
Основное время синтеза сультонa, час.	10,7	6,7	5,3	4,7	3,4	2,4	1,7	0,8	0,35	0,25

Как следует из результатов таблицы 1, наиболее эффективным является давление ТФЭ 1,2МПа, однако из соображений безопасности было выбрано давление 0,25-0,3 МПа.

Серный ангидрид, используемый для синтеза сультонa, получали отгонкой из олеума. (Создание узла получения SO₃, учитывая незначительные масштабы предполагаемого производства изомера, не входило в задачу настоящего исследования.) Одновременно с SO₃, отгонялась и серная кислота. Её содержание в отгоне из низкоконтентрованного олеума может достигать 0,2%. Серная кислота даже в следовых количествах вызывает полимеризацию серного ангидрида, кроме того при её содержании более 0,2% возрастает количество примесей, в частности фторсульфонилдифторуксусной кислоты, FSO₂CF₂COOH [4].

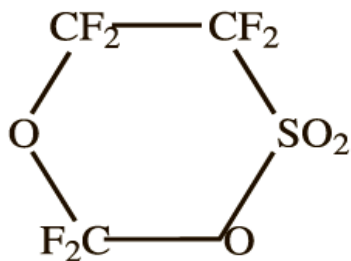
Для опытов использовался олеум с содержанием свободного серного ангидрида 65% и 45%мас. При отгонке SO₃ до остаточного содержания SO₃ 18-20% , содержание серной кислоты в отгоне не превышает 0,05% (масс.) [5].

При таком содержании H₂SO₄ не наблюдается образования заметных количеств фторсульфонилдифторуксусной кислоты, однако вполне достаточно для полимеризации SO₃ [6]; время полимеризации зависит от температуры хранения. Так, при 20°C время полимеризации составляет 8,0-12 часов. При 25°C-18-22 часа. При 32°C и выше время полимеризации превышает 40 часов. Этому времени пребывания SO₃ в мономерной форме вполне достаточно для синтеза сультонa при нормальном технологическом процессе, но в случае аварии и охлаждения SO₃ ниже 25°C он полимеризуется.

Как нами было установлено, полимерный SO₃ так же реагирует с тетрафторэтиленом с образованием сультонa хотя скорость взаимодействия существенно ниже. Процесс ускоряется после поглощения ~50% требуемого от стехиометрии тетрафторэтилена, что связано, по-видимому, с улучшением массообмена и увеличением растворимости тетрафторэтилена.

Изомеризация сультонa

Для изомеризации сультонa используются различные катализаторы-амины, фториды металлов, нагревание. В качестве катализатора чаще всего используется ТЭА. Наиболее привлекательной нам представлялась термическая изомеризация. Однако при попытке провести термическую изомеризацию мы обнаружили, что чистый (≥98,5% (масс.) сультон остаётся неизменным при нагревании до 100°C в течение нескольких часов. Менее чистые образцы разлагаются с образованием изомера (35%), COF₂, SO₂ и высококипящих соединений – тетрафторэтан-пиросультонa,



и его изомера-FSO₂OSO₂CFC(O)F и неидентифицированных смолообразных соединений.

Аналогично ведёт себя фтористый натрий: выход изомера составил 25% (масс.), остальное - пиросульфон и смолообразные соединения.

При использовании ТЭА сульфон изомеризуется с выходом до 99%. Процесс состоит в дозировке ТЭА в сульфон при 0-30°C. Особенность этого катализатора заключается в том, что он эффективен при концентрациях выше 1,5%мас. При меньших концентрациях изомеризация не идет. Реакция протекает с высокой скоростью (практически мгновенно) и сопровождается мгновенным же тепловыделением (ориентировочная теплота изомеризации 20 кдж/моль), что сопровождается вскипанием реакционной массы и, зачастую, её "выбросом" (температура кипения сульфтона 41°C, температура кипения изомера 29°C). Процесс сопровождается заметным смолообразованием.

Для того чтобы процесс теплообразования сделать равномерным, нами был изменён порядок дозировки компонентов: сульфон дозировался в ТЭА; при этом разогрев реакционной массы не превышал 5°C. Это, однако, не устраняет смолообразования и не исключает необходимости мыть и сушить реактор после каждого синтеза. Нейтрализация смолообразных соединений является достаточно сложной технологической стадией, нежелательной в производственных условиях. Кроме того, усложняется аппаратное оформление процесса.

Недостатки описанных катализаторов привели к необходимости поиска соединений, обеспечивающих максимальную конверсию сульфтона в изомер с минимальным образованием побочных продуктов, в том числе и смолообразных. Для удобства дозировки катализатора, выделения изомера из реакционной смеси и уменьшения смолообразования были испытаны газообразные соединения.

В таблице 2 приведены результаты опытов по изомеризации сульфтона (180г) с использованием некоторых соединений.

Таблица 2. Результаты опытов по изомеризации сульфтона.

№	Соединения	Количество г/моль·10 ⁻²	Т°С реактора	Время Час.	Конверсия сульфтона %	Выход изомера	Смолы %
1	NF ₃	3(4,2)	70	24	45	41	Отс.
2	SO ₂ F ₂	4,5(4,4)	75	24	23	19	следы
3	PF ₅	5,5(4,4)	75	24	0	0	Отс.
4	NH ₃	0,25(1,4)	40	4	100	63	27
5	Триметиламин	0,06(0,1)	40	4	100	99,9	следы
6	Триметиламин	0,02(0,034)	40	4	100	≥99,9	Отс.

Как видно из результатов, приведённых в таблице 2 наиболее эффективным катализатором процесса изомеризации является триметиламин.

На основании проведенных исследований в ФГУП РНЦ "Прикладная химия" была создана опытная установка, включающая следующие узлы: отгонка серного ангидрида, получение

сультона, его изомеризация и отгонка с получением изомера чистоты 99,6-99,9% (масс.). Результаты исследований защищены патентом РФ.

Экспериментальная часть

Продукты взаимодействия анализировали методом газо-жидкостной хроматографии. Газохроматографическое разделение веществ выполнено на хроматографе "Цвет 800", стальная колонка 2 м с внутренним диаметром 3 мм, неподвижная фаза – трифторпропилметилсиликон (СКТФТ-50-х): газ-носитель-гелий; твердый носитель – сфероохром-80, фракция 0,160-0,2 объемная скорость 20 мл/мин; детектор - ионизационно-пламенный.

Получение сультона

В колбу из стекла пирекс емкостью 0,25 л, снабженную колонкой Вигре, длиной 45 см, загружали 350 г 65% олеума и отгоняли серный ангидрид на воздушной бане при 95°C-135°C. Серный ангидрид отгоняли в реактор синтеза сультона и изомера – аппарат из стали 12X18H10T, емкостью 0,8 л, снабженный магнитной мешалкой, манометром обратным холодильником и вентилем Гоффера для подачи газов. Реактор был предварительно испытан на избыточное давление 13 МПа. Температура реактора в процессе отгонки SO₃ составляла 27-32°C.

После отгонки 200г SO₃ реактор заглушали, нагревали до 40-42°C и подавали при перемешивании из баллона тетрафторэтилен, поддерживая в реакторе давление 0,3±0,1МПа и температуру 45-48°C. После подачи в реактор 275г ТФЭ (избыток 5%), реакционную смесь перемешивали еще 6-8 часов для полного связывания SO₃ (в том числе и полимерного).

После завершения синтеза сультона и сброса избыточного ТФЭ реактор охлаждали до 0±2°C и в него подавали при перемешивании газообразный триметиламин в количестве 20 мл. Смесь нагревалась до 40°C и выдерживали в течение 3х часов, после чего из реактора отгоняли изомер в количестве 456г с чистотой 99,6% (масс.).

Получение сультона из полимерного SO₃

Отогнанный SO₃ при температуре +13°C выдерживался в течение 18 часов, после чего в реактор подавали C₂F₄. Поглощение 140г C₂F₄ при 45°C заняло 14 часов, после чего реакционная масса ожилась и начала перемешиваться. Оставшийся ТФЭ был подан за 2,5 часа.

Авторы искренне благодарят Н.Н.Зацепину, С.И.Озол и В.З.Кауфмана за помощь в работе.

Список литературы

1. Новое в технологии соединений фтора под редакцией Н Исикава. М.: Мир, 1984, 337 с.
2. Синтезы фторорганических соединений. под редакцией И.Л. Кнунянца и Г.Г. Якобсона М.: Химия, 1973, 77с.
3. Максимов Б.Н., Барабанов В.Г., Серушкин И.Л. и др. Промышленные фторорганические соединения. Л.: Химия, 1990, 268с.
4. Knunians I.L., Sokolski G.A. Angew. Chem. Int. Ed. 1972. V. 11. N 7. P. 583-595.
5. Амелин А.Г., Производство серной кислоты М.:Химия. 1967. 437с.
6. Некрасов Б.В. Основы общей химии М.: Химия, 1973, 337с.

Материал рекомендован к публикации членом редколлегии А.Н. Ильиным