

Поступило в редакцию: май 2013

УДК 547.313.3

Синтез 2,3,3,3-тетрафторпропена (HFO-1234yf) на хроммагнийфторидном катализаторе

А.А. Жуков, В.Г. Барабанов, Н. Г. Исмагилов, И. Г. Трушкин, Г. Г. Шелопин

Федеральное государственное унитарное предприятие "Российский научный центр
"Прикладная химия", 193232, Санкт-Петербург, ул. Крыленко 26А
e-mail: vbarabanov@rscac.spb.ru

Аннотация. Выполнен анализ существующих способов получения 2,3,3,3-тетрафторпропена и проведены лабораторные эксперименты по синтезу 2,3,3,3-тетрафторпропена на хром-магнийфторидном катализаторе.

Ключевые слова: 2,3,3,3-тетрафторпропен, 2-хлор-3,3,3-трифторпропен, 1,1,1,2,2-пентафторпропан, газофазное гидрофторирование, дедрофторирование.

Введение

2,3,3,3-тетрафторпропен ($\text{CF}_3\text{-CF=CH}_2$; HFO-1234yf) является озонобезопасным хладагентом четвертого поколения. HFO-1234yf имеет потенциал разрушения озонового слоя Земли ODP=0 и потенциал глобального потепления GWP=4. Законодательство Европейского союза запрещает использование хладагентов с GWP более 150 в транспортных средствах нового типа с 2011 и во всех новых транспортных средствах с 2017 [1]. HFO-1234yf является альтернативной заменой, используемого в настоящее время в системах кондиционирования хладагента R-134a с величиной GWP=1600. Эксплуатационные характеристики хладагента HFO-1234yf соответствуют эксплуатационным характеристикам хладагента R-134a, что позволяет его использовать в системах кондиционирования автомобилей без их значительных модификаций.

В данной статье сделан обзор существующих основных способов получения хладагента HFO-1234yf и выбрано перспективное направление исследований и проведён ряд лабораторных экспериментов.

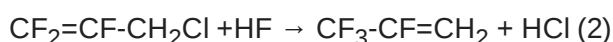
Методы получения HFO-1234yf

В настоящее время существует несколько методов синтеза HFO-1234yf, каждый из которых имеет свои недостатки: многостадийность процесса, низкая селективность, высокая экологическая опасность или низкая экономическая эффективность.

Компанией Honeywell International Inc разработан способ получения HFO-1234yf, где используется в качестве исходного сырья трифторхлорэтилен, хлорметан и фтористый водород [2]. Синтез ведут в две стадии в газовой фазе, используя при этом два аналогичных реактора. На первой стадии происходит термическое взаимодействие трифторхлорэтилена с хлорметаном по реакции (1) с образованием промежуточного продукта 3-хлор-1,1,2-трифторпропена ($\text{CF}_2=\text{CF-CH}_2\text{Cl}$).

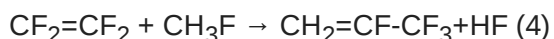
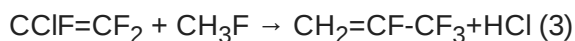


Далее промежуточный продукт по реакции (2) взаимодействует с фтористым водородом, при этом одним из продуктов синтеза является HFO-1234yf.

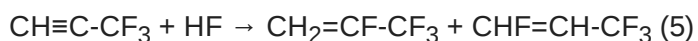


НФО-1234yf затем выделяется из полученной смеси методом дистилляции. Используя фторметан (R-41) вместо хлорметана синтез можно провести в одном реакторе, но селективность процесса резко снижается.

Наряду с термическим возможно и каталитическое взаимодействие [3]. Метод основан на взаимодействии трифторхлорэтилена или тетрафторэтилена с фторметаном (R-41) по реакциям (3) и (4). Процесс проходит в жидкой фазе с использованием катализатора SbF_5 .



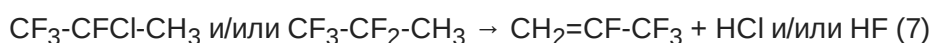
Предложен способ получения НФО-1234yf и 1,3,3,3-тетрафторпропена ($\text{CF}_3-\text{CH}=\text{CHF}$; НФО-1234ze) при взаимодействии 3,3,3-трифторпропина ($\text{CF}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$) с фтористым водородом по реакции (5). Процесс идёт при нагревании в газовой фазе в присутствии катализатора, включающего фторированный оксид хрома [4].



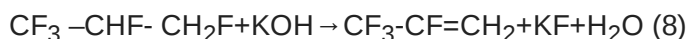
Основной является технология, разработанная компаниями DuPont и Honeywell на основе которой построено производство. Получение НФО-1234yf представляет собой двухстадийный процесс, состоящий из двух каталитических реакций, проводимых в отдельных реакторах [5]. Первая стадия описывается реакцией (6), где 2-хлор-3,3,3-трифторпропен ($\text{CF}_3-\text{CCl}=\text{CH}_2$; НФО-1233xf) в жидкой фазе взаимодействует с фтористым водородом на катализаторе SbCl_5 .



На второй стадии во втором реакторе происходит дегидрохлорирование и/или дегидрофторирование полученной смеси, содержащей 1,1,1-трифтор-2-хлорпропан ($\text{CF}_3-\text{CFCl}-\text{CH}_3$) и/или 2,2,3,3,3-пентафторпропан ($\text{CF}_3-\text{CF}_2-\text{CH}_3$; НФО-245cb) по реакции (7). Катализатором второй стадии процесса синтеза являются активированные угли различных марок.



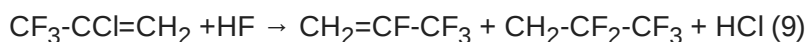
Также есть метод получения НФО-1234yf при дегидрофторировании 1,1,1,2,3-пентафторпропана ($\text{CF}_3-\text{CHF}-\text{CH}_2\text{F}$; НФО-245eb) по реакции (8) [6].



Процесс может быть проведён в жидкой фазе, в присутствии щелочного раствора или в газовой фазе в присутствии катализатора, который состоит из оксида хрома (Cr^{3+}) и щелочных металлов.

Для промышленных методов получения предпочтительно использование коммерчески доступного сырья, твёрдого катализатора и проведение процесса в газовой фазе с использованием наиболее простого аппаратного оформления. Для проведения экспериментальных исследований был выбран в качестве исходного сырья 2-хлор-3,3,3-трифторпропен ($\text{CF}_3-\text{CCl}=\text{CH}_2$; НФО-1233xf) и хроммагнийфторидный катализатор, содержащий 5-7% хрома (в пересчёте на Cr^{3+}), разработанный ФГУП «РНЦ «Прикладная химия». [7]

В настоящей работе за основу был взят патент компании Daikin Industries, Ltd, где НФО-1234yf получают при взаимодействии НФО-1233xf с фтористым водородом по реакции (9) [8]. В отличие от способа, описанного в патенте [5] синтез ведут в одну стадию в газовой фазе на катализаторе, включающего фторированный оксид хрома.



Экспериментальная часть

Эксперименты по газофазному гидрофторированию проводили на лабораторной установке, состоящей из никелевого ректора объёмом 50 см^3 загруженного хроммагнийфторидным катализатором, содержащим 5-7% хрома (в пересчёте на Cr^{3+}) в количестве 45г. Перед реактором установлен перегреватель для подогрева реакционной смеси до $250-270^\circ\text{C}$. Рабочий диапазон температур в реакторе составлял $350 - 450^\circ\text{C}$. Мольное соотношение $\text{HF} : \text{НФО-1233xf}$ изменялось от 2:1 до 19:1, время контакта изменялось в диапазоне от 16 до 23 сек. После

реактора полученная смесь газов проходила стадию нейтрализации, после чего собиралась в резиновый накопитель и конденсировалась в баллон - приёмник, охлаждаемый до -30 °С. Процесс синтеза описывается реакцией (9), продукты синтеза после стадии нейтрализации анализировались на газовом хроматографе Цвет 800.

В процессе работы установлено, что в ходе данной реакции образуется 1,1,1,2,2-пентафторпропан (HFC-245eb) в количестве примерно равном процентному содержанию целевого HFO-1234yf, а также ряд других фторированных продуктов на уровне от десятых долей до нескольких процентов в зависимости от условий проведения процесса. Результаты экспериментов приведены в таблице 1. Необходимо отметить, что получаемый побочно 1,1,1,2,2-пентафторпропан может быть дегидрофторирован до HFO-1234yf по реакции (7). Данный способ описывается в патенте [5].

Таблица 1. Содержание HFO-1234yf и HFO-1233xf в зависимости от температуры проведения процесса.

T,(°C)	Конверсия CF ₃ -CCl=CH ₂ (%)	Содержание CF ₃ -CF=CH ₂ (%)	Содержание CF ₃ -CF ₂ -CH ₃ (%)	Содержание примесей, %
350	18,5	9,1	8,7	0,7
380	18,2	10,0	7,9	0,3
400	19,2	11,3	7,0	0,9
420	24,4	10,1	10,0	4,3
450	29,3	11,4	7,4	10,5

Из данных Таблицы 1 следует, что процесс на используемом хроммагнийфторидном катализаторе идёт селективно до температуры 400 °С, суммарное содержание побочных продуктов при этом, не считая 1,1,1,2,2-пентафторпропан, не превышает 0,3 - 0,9 %. С дальнейшим увеличением температуры конверсия исходного 2-хлор-3,3,3-трифторпропена увеличивается, но процесс становится менее селективным, суммарное содержание побочных продуктов достигает 10%.

С учётом возможности дегидрофторирования побочного 1,1,1,2,2-пентафторпропана суммарный выход смеси «полезных» продуктов может достигать 20%. Не прореагировавший HFO-1233xf после разделения реакционной смеси на ректификационной колонне можно возвращать на узел синтеза.

Выводы

1. В ходе работы сделан обзор основных существующих способов получения HFO-1234yf и выбрано направление для лабораторных исследований.
2. Проведённый ряд экспериментов на лабораторной установке с использованием хроммагнийфторидного катализатора, разработанного ФГУП «РНЦ «Прикладная химия» показал, что суммарное содержание в реакционной смеси HFO-1234yf и 1,1,1,2,2-пентафторпропана в интервале температур 350 - 420 °С достигает 18-20%.

Список литературы

1. Montreal protocol on substances that deplete the ozone layer. 2010 report of the refrigeration, air conditioning and heat pumps technical options committee// 2010 assessment. P 4-14.
2. Пат. США **0253946 A1** (Honeywell International Inc) кл. C07C 17/278, оп. 08.10.2009
3. Пат. США **7557254 B2** (Honeywell International Inc) кл. C07C 17/04, C07C 17/278, C07C 17/281, оп. 07.07.2009
4. Пат. США **0137090 A1** Masatoshi Nose, Yuzo Komatsu и др., кл. C07C 17/06, оп. 09.06.2011
5. Пат. США **0124837 A1** (Honeywell International Inc) кл. C07C 21/18, оп. 14.05.2009
6. Пат. США **0029997 A1** (Honeywell International Inc) кл. C07C 19/08, оп. 04.12.2010

7. Крамерова Г.Е., Дульцева З.А., Юрченко Э.Н. Оптимальные физико-химические свойства и условия их формирования у катализаторов синтеза фторорганических соединений. // ЖПХ. - 1994.- т. 67, № 1. - с. 30-36.

8. Пат. США **0041239 A1** (Daikin Industries, Ltd) кл. C07C 17/20, C07C 21/18, оп. 16.02.2012

Материал рекомендован к публикации членом редколлегии В.В. Корниловым