



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 43852

(13) C2

(51) 6 C07C17/24, 17/26

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ АРОМАТИЧНИХ ФТОРВУГЛЕВОДНІВ

1

2

(21) 96041395

(22) 09 04 1996

(24) 15 01 2002

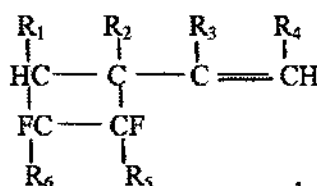
(46) 15 01 2002, Бюл. № 1, 2002 р.

(72) Кушина Йосиф Дмитрович, Гида Володимир Михайлович, Паздерський Юрій Антонович, Страшненко Анатолій Вікторович, Рутковський Едуард Казимирович, Нефьодов Олег Матвеевич, RU

(73) Відкрите акціонерне товариство "Бориславський науково-дослідний інститут "Синтез" з дослідним заводом"

(56) EP, 0 285 324 A1, кл. C07C 25/13, C07C 17/34

(57) 1 Спосіб одержання ароматичних фторвуглеводнів піролізом вінілфторциклобутанів в потоці інертного носія, який відрізняється тим, що піроліз вінілфторциклобутанів загальної формули

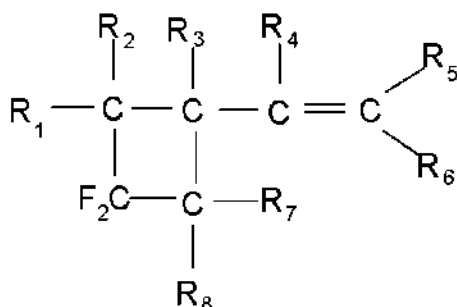
де R_1, R_2, R_3, R_4 - H або CH_3 , R_5 - F, Cl або CF_3 , R_6 - F або Cl, здійснюють при 600-800°C

2 Спосіб по п. 1, який відрізняється тим, що як інертний носій використовують водяну пару

3 Спосіб по п. 1, який відрізняється тим, що нейтралізацію гідрогалогенів в паро-газовій реакційній суміші здійснюють зустрічним потоком аміаку

Винахід відноситься до методів одержання ароматичних фторвуглеводнів, зокрема таких, як 1,2-дифторбензол, 2,3-дифтортолуол, 3,4-дифтортолуол, 1-фтор-2-трифторметилбензол, які знаходять застосування як проміжні продукти у виробництві біологічно активних речовин і лікарських препаратів

Відомий спосіб одержання заміщених фторбензолів піролізом. Вінілфторциклобутанів при температурі 250-450°C в присутності активованого вугілля чи окису алюмінію, піролізу в струмені інертного газу (азот, гелій, аргон) піддають вінілфторциклобутан загальної формули

де $R_1 - R_8$ регламентовано розміщені H, F, CF_3 , Cl

Br CH_3 , C_2H_5 . Обов'язковою умовою є наявність двох атомів фтору при одному атомі вуглецю в чотирьохчленному кільці. Активоване вугілля та окис алюмінію використовуються в процесі як реагенти, при цьому окис алюмінію в процесі піролізу вінілфторциклобутанів переходить в трифторид алюмінію

Недоліками даного методу є порівняно низька продуктивність процесу, що проводиться в періодичному режимі, та невисока селективність піролізу на активній поверхні, що веде до утворення суміші фторароматичних ізомерів. Розділити ці ізомери простими фізичними методами надзвичайно важко

Крім того, реагенти, що використовуються в процесі, практично не підлягають регенерації

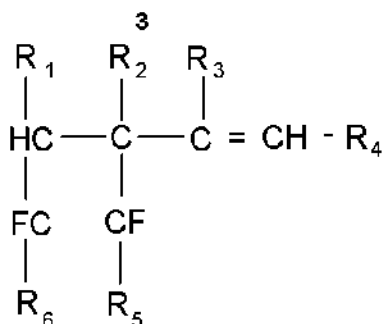
В основу винаходу поставлено задачу вдосконалення методу одержання ароматичних фторвуглеводнів через створення високопродуктивного безперервного процесу, що забезпечує високу селективність цільової сполуки

Суть винаходу полягає в тому, що високотемпературному гомогенному піролізу піддають вінілфторциклобутани загальної формули

(13) C2

(11) 43852

(19) UA



де R_1, R_2, R_3, R_4 – H або CH_3 , R_5 – F, Cl або CF_3 , R_6 – F або Cl. Обов'язковою умовою при цьому є наявність двох атомів фтору в ортоположенні при атомах вуглецю, що знаходяться в чотирьохчленному кільці.

Названі вихідні вінілфторциклобутану можуть бути одержані реакцією поліфторолефінів ($CF_2 = CF_2$, $CF_2 = CFCl$, $CFCl = CFCl$, $CF_2 = CF - CF_3$) з дієновими вуглеводнями (бутадиєн – 1,3, ізопрен, піперілен).

Піроліз вінілфторциклобутанів здійснюють при атмосферному тиску в інтервалі температур 600–800°C 1 часу перебування в реакційній зоні рівному 0,1–1 сек. Піроліз супроводжується виділенням фтористого та хлористого водню, а також помітним смолоутворенням. З метою гальмування смолоутворення та захисту матеріалу реактора від корозії процес здійснюють в присутності водяної пари та аміаку. Співвідношення вихідний реагент – водяна пара доцільно вибирати в межах 1,4–1,7 моль/моль. Кількість використовуваного аміаку визначають, виходячи із глибини депрогалогенування вихідного вінілфторциклобутану.

На фіг. зображена принципова схема установки одержання ароматичних фторвуглеводнів згідно запропонованого винаходу. Вінілфторциклобутан (I) та водяну пару (П) подають в реактор (1) з електрообігрівом. В нижню частину реактора (2) назустріч реакційному потоку паро-газової суміші подають аміак (Ш) для нейтралізації гідрогалогенів. Реакційна паро-газова суміш конденсується частково в нижній частині реактора (2), частково у зворотному конденсаторі (3), функція якого зводиться до запобігання відкладанню солей в лінії відводу нейтралізованих продуктів піролізу. Сконденсовані та охолоджені поодудти реакції поступають на фазове розділення у флорентійську посудину (4). Нижню органічну фазу подають у відгонну колону (5), обладнану виносним теплообмінником (6). Світлий дистиллят органічних продуктів направляють на ректифікації (IV). З низу відгонної колони (5) відводять осмопений кубовий залишок (V), що підлягає термічному знешкодженню. Верхній водний розчин солей (NH_4F , NH_4Cl) із апарату (4) подають в дегазатор (7) на десорбцію потоком повітря (VI) розчинених у воді органічних домішок (VII). З низу дегазатора (7) відводять водний розчин солей (VIII).

Для збільшення поверхні теплопідводу реакційну частину реактора виконують у вигляді кільцевого зазору, розміщеного поміж двома циліндричними поверхнями внутрішньою стінкою реактора і стержнем, встановленим по осі реактора. Зазор між стінкою реактора і стержнем складає

3–6 мм. Матеріалом для виготовлення реакційної частини реактора служить кварц, нікель.

В приведених нижче прикладах використовують наступну загальну методику. Рідкі потоки вінілфторциклобутану та води подають у випарник, що змонтований над реакційною частиною реактора, виготовлених із кварцового скла. Температуру у випарнику і реакційній частині реактора підтримують шляхом регульованого електрообігріву. Об'єм реакційної зони реактора складає 70 см³. Паро-газову реакційну суміш нейтралізують від гідрогалогенів зустрічним струменем аміаку. Реакційні гази охолоджують, конденсують і після декантації аналізують органічну фазу, користуючись газорідною хроматографією чи УЧ-спектрометрією. Суть винаходу проілюстрована наступними прикладами.

Приклад 1. Користуючись загальною методикою, при 620°C і часу перебування в реакційній зоні 0,6 с в реактор вводять 296 г 1-вініл-2,3-дифтор-2,3-дихлорциклобутану ($C_4H_6Cl_2F_2$), 174 г води і 36 г аміаку протягом 2 год. Збирають 182 г органічної фази продуктів піролізу, в тому числі 88 г 1,2-дифторбензолу, 59 г $C_6H_6Cl_2F_2$. Конверсія $C_4H_6Cl_2F_2$ складає 80%. Вихід 1,2-дифторбензолу на проконвертований $C_4H_6Cl_2F_2$ складає 61,5%.

Приклад 2. Користуючись загальною методикою, при 660°C і часу перебування в реакційній зоні 0,3 с в реактор вводять 460 г 1-вініл-2,3,3-трифтор-2-хлорциклобутану ($C_4H_5ClF_3$), 243 г води і 70 г аміаку протягом 1,5 год. Збирають 283 г органічної фази продуктів піролізу, в тому числі 172 г 1,2-дифторбензолу, 65 г $C_6H_5ClF_3$. Конверсія $C_4H_5ClF_3$ складає 86%. Вихід 1,2-дифторбензолу на проконвертований $C_4H_5ClF_3$ складає 65%.

Приклад 3. Користуючись загальною методикою, при 700°C і часу перебування в реакційній зоні 0,3 с в реактор вводять 416 г 1-вініл-2,2,3,3-тетрафторциклобутану ($C_4H_2F_4$), 243 г води і 40 г аміаку протягом 1,5 год. Збирають 310 г органічної фази продуктів піролізу, в тому числі 96 г 1,2-дифторбензолу, 125 г $C_6H_5F_4$. Конверсія $C_4H_2F_4$ 70%. Вихід 1,2-дифторбензолу на прореагований $C_4H_2F_4$ складає 44,6%.

Приклад 4. Користуючись загальною методикою, при 680°C і часу перебування в реакційній зоні 0,3 с в реактор вводять 554 г 1-(2-пропеніл)-2,3,3-трифтор-2-хлорциклобутану ($C_7H_8ClF_3$), 324 г води і 50 г аміаку протягом 2 год. Збирають 352 г органічної фази продуктів піролізу, в тому числі 146 г 3,4-дифтортолуолу, 105 г $C_7H_8ClF_3$. Конверсія $C_7H_8ClF_3$ складає 81%. Вихід 3,4-дифтортолуолу на проконвертований $C_7H_8ClF_3$ складає 52,7%.

Приклад 5. Користуючись загальною методикою, при 660°C і часу перебування в реакційній зоні 0,4 с в реактор вводять 388 г 1-(1-пропеніл)-2,3,3-трифтор-2-хлорциклобутану ($C_7H_8ClF_3$), 254 г води і 40 г аміаку протягом 2 год. Збирають 253 г органічної фази продуктів піролізу, в тому числі 81 г 2,3-дифтортолуолу, 66 г $C_7H_8ClF_3$. Конверсія $C_7H_8ClF_3$ складає 83%. Вихід 2,3-дифтортолуолу на проконвертований $C_7H_8ClF_3$ складає 36%.

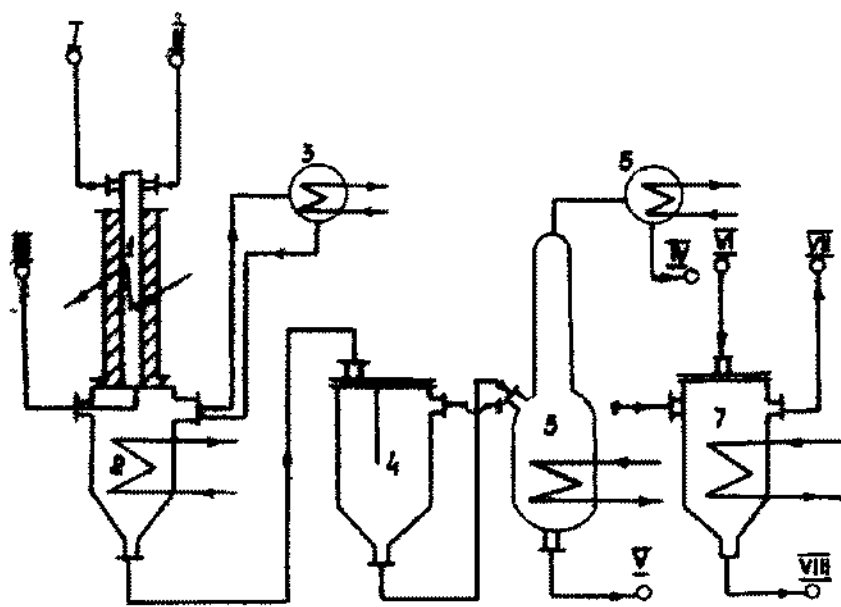
Приклад 6. Користуючись загальною методикою, при 740°C і часу перебування в реакційній зоні 0,2 с в реактор вводять 336 г 1-(2-пропеніл)-2,2,3,3-тетрафторциклобутану ($C_7H_6F_4$), 216 г води і

40г аміаку протягом 1 год Збирають 244г органічної фази продуктів піролізу, в тому числі 80г 3,4-дифтортолуолу, 94г $C_7H_8F_4$ Конверсія $C_7H_8F_4$ складає 72% Вихід 3,4-дифтортолуолу на проконвертований $C_7H_8F_4$ складає 43,5%

Приклад 7 Користуючись загальною методикою» при $760^\circ C$ і часу перебування в реакційній зоні 0,3с в реактор вводять 285г 1-вініл-2-трифторметил-2,3,3-трифторциклобутану ($C_7H_8F_6$), 148г води і 30г аміаку протягом 1 год Збирають

212г органічної фази продуктів піролізу, в тому числі 64г 1-фтор-2-трифторметил-бензолу, 68г $C_7H_8F_6$ Конверсія $C_7H_8F_6$ складає 76% Вихід 1-фтор-2-трифторметилбензолу на проконвертований $C_7H_8F_6$ складає 36,7%

В приведених вище прикладах сполук ізомерної будови серед цілевих ароматичних фторвуглеводів не знаходили



Фіг.