



УКРАЇНА

(19) UA (11) 61895 (13) C2

(51) 7 C07C17/20,17/278,19/08,19/01

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

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ 1,1,1,3,3-ПЕНТАФТОРПРОПАНУ

1

2

(21) 98042033  
(22) 04 10 1996  
(24) 15 12 2003  
(86) PCT/EP96/04315, 04 10 1996  
(31) 95/12558  
(32) 23 10 1995  
(33) FR  
(46) 15 12 2003, Бюл. № 12, 2003 р  
(72) Вілмет Вінсен, ВЕ, Жансен Франсін, ВЕ, Схубрехтс Жан-Поль, ВЕ  
(73) СОЛВЕЙ (СОСЬЄТЕ АНОНІМ), ВЕ  
(56) EP, A1, 0 522 639, 13 01 1993, кл. C07C 19/08  
WO, A1, 95 04021, 09 02 1995, кл. C07C 17/20  
WO, A1, 96 01797, 25 01 1996, кл. C07C 17/20  
EP, A1, 0 703 205, 27 03 1996, кл. C07C 17/20  
EP, A1, 0 729 932, 04 09 1996, кл. C07C 17/278  
(57) 1 Спосіб одержання 1,1,1,3,3-пентафторпропану, в якому здійснюють взаємодію 1,1,1,3,3-пентахлорпропану з фтористим воднем в присутності каталізатора гідрофторування  
2 Спосіб за пунктом 1, в якому каталізатор гідрофторування вибирають серед похідних металів груп 3, 4, 5, 13, 14 і 15 періодичної таблиці елементів IUPAC 1988/ та їх сумішей  
3 Спосіб за пунктом 1 або 2, в якому каталізатор гідрофторування вибирають серед хлоридів, фторидів та хлорфторидів опова і стибію  
4 Спосіб за будь-яким з пунктів з 1 по 3, в якому використовуваним каталізатором є пентахлорид стибію  
5 Спосіб за будь-яким з пунктів з 1 по 4, в якому використовують каталізатор в кількості від 0,01 до

1 моля каталізатора на моль 1,1,1,3,3-пентахлорпропану  
6 Спосіб за будь-яким з пунктів з 1 по 5, в якому використовують від 5 до 100 молей фтористого водню на моль 1,1,1,3,3-пентахлорпропану  
7 Спосіб за будь-яким з пунктів з 1 по 6, в якому реакцію здійснюють при температурі приблизно від 50 до 150°C та при тиску від 2 до 40 бар  
8 Спосіб за будь-яким з пунктів з 1 по 7, в якому використовуваний 1,1,1,3,3-пентахлорпропан одержують шляхом реакції між вінілхлоридом та тетрахлорметаном  
9 Спосіб за пунктом 8, в якому здійснюють взаємодію вінілхлориду з тетрахлорметаном в присутності каталізатора тепломеризації  
10 Спосіб за пунктом 9, в якому каталізатор тепломеризації вибирають серед сполук металів груп з 8 по 11 періодичної таблиці елементів  
11 Спосіб за пунктом 10, в якому каталізатор тепломеризації вибирається серед сполук заліза та міді  
12 Спосіб за пунктом 10 або 11, в якому каталізатор тепломеризації є хлоридом  
13 Спосіб за пунктом 11 або 12, в якому каталізатор тепломеризації є хлоридом міді //  
14 Спосіб за будь-яким з пунктів з 9 по 13, в якому взаємодію вінілхлориду з тетрахлорметаном здійснюють в присутності розчинника  
15 Спосіб за пунктом 14, в якому розчинником є нітрил  
16 Спосіб за пунктом 15, в якому нітрил вибирають з ацетоннітрилу та пропіоннітрилу

Цей винахід належить до способу одержання 1,1,1,3,3-пентафторпропану /HFC-245fa/. Він стосується, більш конкретно, способу одержання 1,1,1,3,3-пентафторпропану виходячи з 1,1,1,3,3-пентахлорпропану

1,1,1,3,3-пентафторпропан є можливим заміником повністю або частково галогенованих хлорфторованих вуглеводнів /CFCs та HCFCs/, які, як вважається, мають негативну дію на озоновий шар. Він являє собою, зокрема, особливий інтерес як порошкоутворююча речовина для одержання

полімерних спінених матеріалів

В заявці WO 95/06363 описано одержання 1,1,1,3,3-пентафторпропану шляхом взаємодії 1,1-дихлор-2,2,2-трхлоретану /HCFC-123/ з дихлордифториетаном /CFC-12/, з наступним гідруванням одержуваного 1,1,1,3,3-пентафторпроп-2-ену. Продуктивність першої стадії цього відомого процесу /синтезу проміжного 1,1,1,3,3-пентафторпроп-2-ену/ все ж дуже незначна.

В заявці WO 95/04022 описано одержання 1,1,1,3,3-пентафторпропану за допомогою триста-

(13) C2

(11) 61895

(19) UA

дінного способу, який полягає в тому, що на першій стадії одержують 1,1,1,3,3,3-гексахлорпропан за допомогою реакції між тетрахлорметаном та винілденхлоридом, на другій стадії здійснюють конверсію одержуваного гексахлорпропану в 1,1,1,3,3-пентафтор-3-хлорпропан за допомогою реакції з фтористим воднем, та на третій стадії відновлюють пентафторхлорпропан, що утворюється, до 1,1,1,3,3-пентафторпропану за допомогою водню\*. Цей спосіб незадовільний з погляду на те, що в процесі проведення другої стадії утворюється значна кількість 1,1,1,3,3,3-гексахлорпропану.

В заявці EP-A-611744 пропонується одержувати 1,1,1,3,3-пентафторпропан шляхом здійснення реакції між 1,1,1,3,3-пентафтор-2,3-дихлорпропаном та воднем. Однак 1,1,1,3,3-пентафтор-2,3-дихлорпропан, що використовується як вихідний продукт в цьому процесі, не є легкодоступним продуктом та його одержання також не є простим.

Мета цього винаходу полягає в розробленні способу одержання 1,1,1,3,3-пентафторпропану, що усував би згадані вище недоліки відомих способів та дозволяє би використовувати відомі або легкодоступні реактиви, досягаючи при цьому високої продуктивності, що відповідало б економічним потребам промисловості.

Такий чином, винахід стосується способу одержання 1,1,1,3,3-пентафторпропану, згідно з яким здійснюють реакцію 1,1,1,3,3-пентахлорпропану з фтористим воднем в присутності каталізатора підфторування.

В способі згідно з винаходом каталізатор підфторування переважно вибирається серед похідних металів груп 3, 4, 5, 13, 14 і 15 періодичної таблиці елементів /IUPAC 1988/ та їх сумішей /груп періодичної таблиці елементів, які раніше позначалися як IIIa, IVa, IVb, Va, Vb і VIa/. Під похідними металів розуміють гідроксиди, оксиди та органічні неорганічні солі цих металів, а також їх суміші. Можна назвати, зокрема, похідні титану, танталу, молібдену, бору, олова і стибію. Переважно каталізатор вибирають з похідних металів груп 14 /IVa/ і 15 /Va/ періодичної таблиці елементів та, більш конкретно, з похідних олова та стибію. В способі згідно з винаходом переважними похідними металів є солі, а серед останніх надають перевагу галогенідам, зокрема, хлоридам, фторидам та хлорфторидам. Особливо переважними каталізаторами підфторування згідно з винаходом, є хлориди, фториди та хлорфториди олова і стибію, наприклад, тетрахлорид олова та пентахлорид стибію. Особливо рекомендується використовувати пентахлорид стибію.

В разі, коли каталізатор вибирається поміж фторидів і хлорфторидів металів, вони можуть бути одержані, виходячи з хлориду, який піддають фторуванню, принаймні, частковому. Це фторування може бути здійснене, наприклад за допомогою фтористого водню, проводячи цю реакцію перед контактом каталізатора з 1,1,1,3,3-пентахлорпропаном. Як варіант, вона може здійснюватися *in situ* в ході реакції 1,1,1,3,3-пентахлорпропану з фтористим воднем.

Кількість використовуваного каталізатора мо-

же змінюватися в широких межах. Звичайно вона складає не менше 0,001 моля каталізатора на моль 1,1,1,3,3-пентахлорпропану. Переважно вона складає не менше 0,01 моля каталізатора на моль 1,1,1,3,3-пентахлорпропану. В принципі не існує верхньої меж для кількості каталізатора, що вводиться. Наприклад, при безперервному здійсненні способу в рідкій фазі молярне співвідношення між каталізатором та 1,1,1,3,3-пентахлорпропаном може досягати 1000. На практиці все ж використовують в більшості випадків максимально біля 5 молей каталізатора на моль 1,1,1,3,3-пентахлорпропану. Переважно є не перевищувати кількість приблизно 1 моль. Особливо переважно - не перевищувати приблизно 0,5 моля каталізатора на моль 1,1,1,3,3-пентахлорпропану.

Молярне співвідношення між фтористим воднем та 1,1,1,3,3-пентахлорпропаном, що вводиться, складає звичайно не менше 5. Переважно працювати з молярним співвідношенням не менше 8. Молярне співвідношення між фтористим воднем та 1,1,1,3,3-пентахлорпропаном, що вводиться, звичайно не перевищує 100. Переважно, щоб воно не перевищувало 50.

Температура, при якій здійснюється підфторування, звичайно не менша 50°C. Переважно, щоб вона була не менша 80°C. Температура звичайно не перевищує 150°C. Переважно, щоб вона не перевищувала 130°C. Використовуючи пентахлорид стибію як каталізатор, добрі результати досягаються при температурі від 100 до 120°C.

Спосіб згідно з винаходом здійснюють переважно в рідкій фазі. В цьому випадку тиск вибирається такт, щоб підтримувати реакційне середовище в рідкій фазі. Тиск процесу змінюється в залежності від температури реакційного середовища. Звичайно він складає від 2 до 40 бар. Переважно працюють при такій температурі і при такому тиску, при яких, крім іншого, 1,1,1,3,3-пентафторпропан, що виробляється, знаходиться, принаймні частково, в газоподібній формі, що дозволяє легко виділяти його з реакційного середовища.

Спосіб згідно з винаходом може здійснюватися в безперервному або періодичному режимі. Кількість каталізатора, що вводиться, виражається при періодичному режимі реалізації відносно до початкової кількості 1,1,1,3,3-пентахлорпропану, що вводиться, а при безперервному процесі відносно до стаціонарної кількості 1,1,1,3,3-пентахлорпропану, присутнього в рідкій фазі.

Час знаходження реактивів в реакторі повинен бути достатнім для того, щоб реакція 1,1,1,3,3-пентахлорпропану з фтористим воднем здійснювалась з прийнятною продуктивністю. Вона легко може бути визначена в залежності від вибраних робочих умов.

Спосіб згідно з винаходом може здійснюватися в будь-яку реакторі, який виготовлено з матеріалу стійкого до температури, тиску та використовуваних реактивів і, зокрема, до фтористого водню. Рекомендується вилучати з реакційного середовища 1,1,1,3,3-пентафторпропан та хлорид водню в міру їх утворення і підтримувати або повертати в реактор неперетворені реактиви, а також хлорфторпропани, які можуть утворюватись через непо-

вне фторування 1,1,1,3,3-пентахлорпропану, з цієї метою спосіб згідно з винаходом доцільно здійснювати в реакторі, обладнаному пристроєм виводу газового потоку, наприклад, пристроєм, що складається з дистильційної колонки та рефлюкс-конденсатора, змонтованих над реактором. Цей пристрій дозволяє, шляхом відповідного регулювання, виводити газоподібну фазу, утворену 1,1,1,3,3-пентафторпропаном та хлоридом водню, при підтриманні в реакторі в рідкому стані неперетворених 1,1,1,3,3-пентахлорпропану та більшої частини хлориду водню, а також, в разі необхідності, більшої частини продуктів часткового вторування 1,1,1,3,3-пентахлорпропану.

Використовуваний в способі за винаходом 1,1,1,3,3-пентахлорпропан краще всього одержувати шляхом взаємодії винілхлориду з тетрахлорметаном, як це, наприклад, описано Kotora M., et al., *Journal of Molecular Catalysis*, 1992/, т. 77, с. 51-60. Таким чином можна одержувати 1,1,1,3,3-пентафторпропан в дві стадії, виходячи з легкодоступних продуктів.

В переважному варіанті, спосіб згідно з винаходом одержання 1,1,1,3,3-пентафторпропану містить стадію тепломеризації, на якій здійснюють реакцію взаємодії винілхлориду і тетрахлорметану в присутності каталізатора тепломеризації з метою одержання 1,1,1,3,3-пентахлорпропану, та наступну стадію гідрофторування, на якій 1,1,1,3,3-пентахлорпропан, одержаний на стадії тепломеризації, піддають взаємодії з фтористим воднем в присутності каталізатора гідрофторування.

Каталізатор тепломеризації може бути вибраний серед сполук металів груп з 8 до 11 періодичної таблиці елементів /IUPAC 1988/ та їх сумішей. Сполуки металів груп з 8 по 11 періодичної таблиці елементів є переважними. Вибирають, зокрема, сполуки заліза та міді, при цьому особливо переважними є сполуки міді. Під сполуками металів груп з 8 по 11 розуміють органічні та неорганічні похідні цих металів, а також їх суміші. Переважними похідними є неорганічні солі, при цьому особливо переважними є хлориди. Найбільш переважними каталізаторами тепломеризації згідно з цим винаходом є хлориста мідь, хлорна мідь та їх суміші. Дуже добрі результати одержані з хлоридом міді // хлористою міддю/.

Кількість використовуваного каталізатора тепломеризації може змінюватися в широких межах. Звичайно вона не менше 0,001 моля каталізатора на моль винілхлориду. Переважно, щоб вона була не менше 0,005 моля каталізатора на моль винілхлориду. В реакційному середовищі при способі роботи, що здійснюється безперервно в рідкій фазі, молярне співвідношення каталізатора і винілхлориду може досягати 1000. При способі роботи, що здійснюється періодично, звичайно максимально використовується біля 0,5 моля каталізатора, переважно не більше 0,2 моля каталізатора, і найбільш переважно - 0,1 моля каталізатора або менше на моль використовуваного винілхлориду.

На стадії тепломеризації може використовуватися співкаталізатор. Як співкаталізатор можуть використовуватися аміни, переважно концентрацією від 0,1 до 20 молей на моль каталізатора тепломеризації. В ролі амінів, що використовуються

як співкаталізатори на стадії тепломеризації в способі згідно з винаходом, можна назвати алканоламіни, алкіламіни та ароматичні аміни, наприклад, етаноламіни, н-бутиламін, н-пропіламін, ізопропіламін, бензиламін та піридин.

Молярне співвідношення між тетрахлорметаном та винілхлоридом, що вводяться на стадії тепломеризації, звичайно складає не менше 1,5. Переважно працюють при молярному співвідношенні не менше 2. В принципі не існує верхньої межі для молярного співвідношення між тетрахлорметаном та винілхлоридом. Наприклад, при безперервному способі реалізації в рідкій фазі, молярне співвідношення між стаціонарними кількостями тетрахлорметану та винілхлориду в реакційному середовищі може досягати 1000. При періодичному способі звичайно вводять максимально біля 50 молей, переважно 20 молей максимально, найбільш переважно максимально 10 молей тетрахлорметану на моль винілхлориду.

Температура, при якій здійснюється реакція тепломеризації винілхлориду за допомогою тетрахлорметану, звичайно не менше 25°C. Переважно вона складає не менше 70°C. Звичайно температура тепломеризації не перевищує 200°C. Переважно, щоб вона була не вище 160°C. З хлоридом міді як каталізатором добрі результати досягаються при температурі від 100 до 140°C, зокрема при температурі від 110 до 130°C.

Реакція тепломеризації звичайно здійснюється в рідкій снізі і протікає сприятливо в присутності розчинника. Розчинниками, що використовуються на стадії тепломеризації, є, зокрема, спирти, такі як метанол, етанол, ізопропанол та трет-бутанол, і нітрили, зокрема, ацетоннітрил та пропіоннітрил. Нітрили є переважними. Молярне співвідношення між розчинником та каталізатором тепломеризації звичайно не перевищує 1000. Добрі результати досягають з молярним співвідношенням між розчинником та каталізатором тепломеризації від 20 до 400.

Згідно з винаходом присутність нітрилу є особливо сприятливою, і особливо в тих випадках, коли каталізатором тепломеризації є хлорид, зокрема, хлорид міді\*. Винахід належить також до способу одержання 1, 1,1,3,3-пентахлорпропану, в якому здійснюється взаємодія винілхлориду з тетрахлорметаном в присутності хлориду металу груп з 8 по 11 періодичної таблиці елементів /IUPAC 1988/ та нітрилу, таких, які описані вище, і в умовах указаних вище.

Приклади, які подано нижче, ілюструють винахід, не обмежуючи його.

Приклад 1 Одержання 1,1,1,3,3-пентахлорпропану

В автоклав ємністю 1,5л, який облицьований фторвуглецевою смолою TEFLON®, обладнаний механічною мішалкою та температурним зондом, вводять 4,43 моля ацетоннітрилу, 6,57 моля тетрахлорметану, 0,11 моля хлориду міді // та 2,21 моля винілхлориду. Автоклав потім занурюють в термостатичну баню, в якій підтримують температуру 120°C, на 66 годин при безперервному перемішуванні. Після досягнення 8,5бар автогенний тиск зменшується, досягаючи 6бар після 24 годин реакції та 5,96бар після 66 годин. Автоклав потім охо-

поджують, а реакційна середовище відганяють, при зниженому тиску. Одержують 380г 1,1,1,3,3-пентахлорпропану, що відповідає продуктивності 80% відносно до введенного вінілхлориду.

Приклади 2-3 Одержання 1,1,1,3,3-пентахлорпропану

В автоклав, описаний в прикладі 1, вводять ацетонітрил /AcN/, тетрахлорметан, хлорид міді /I/ та вінілхлорид /VC/ в пропорції, указані в таблиці 1. Умови реакції під автогенним тиском та одержані результати також наведені в таблиці 1.

Таблиця 1

Приклад	2	3
Молярне співвідношення VC/CCl <sub>4</sub> /AcN/CuCl	1/6/2/0,07	1/3,1/2,2/0,03
Температура реакції	120°C	115°C
Тривалість реакції	36 год	96 год
Конверсія VC /%VC введенного/	83%	99%
Селективність на 1,1,1,3,3-пентахлорпропану /% конвертованого VC, трансформованого в 1,1,1,3,3-пентахлорпропан/	91%	85%

Приклад 4 Гідрофторування 1,1,1,3,3-пентахлорпропану

В автоклав ємністю 0,5л з нержавіючої сталі HASTELLOY B2, обладнаний механічною мішалкою з лопатями, температурним зондом та зануреною трубкою, яка дозволяє проводити відбір проб з рідкої фази в ході роботи, вводять 0,21 моля 1,1,1,3,3-пентахлорпропану, 0,076 моля пентахлориду стибію та 10 молей фтористого водню. Автоклав потім занурюють в термостатичну баню, в якій підтримують температуру 120°C при перемішуванні безперервно, на 21 годину. Встановлюють тиск 25бар. Аналіз проби, взятої через 2 години реакції, показує, що більше 99% мол. введенного 1,1,1,3,3-пентахлорпропану було перетворено, з них 66% в 1,1,1,3,3-пентафторпропан. Після 21 години реакції був перетворений майже весь введений 1,1,1,3,3-пентахлорпропан 92% мол. якого в 1,1,1,3,3-пентафторпропан та біля 6% в проміжні хлорфторпропани, які утворюються внаслідок неповного фторування 1,1,1,3,3-пентахлорпропану.