

**ПРО ОПТИМІЗАЦІЮ ПРОЦЕСУ УТВОРЕННЯ  
ГЕКСАФТОРПРОПІЛЕНУ**

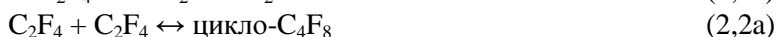
© Солодяк Л.Й., Кушина Й.Д., Левуш С.С., 2007

**У проточній системі в умовах, що забезпечують стабільність високого ступеня перетворення перфторорганічних сполук, вивчено вплив парціального тиску тетрафторетилену і температури піролізу його на вихід гексафторпропілену. Рекомендовано оптимальні параметри режиму піролізу тетрафторетилену, що забезпечують високий вихід гексафторпропілену.**

**In the continuous-flow system in the conditions that provide stability of summit of perfluoroorganic compositions transformations, the influence of partial pressure of tetrafluoroethylene and pyrolysis temperature on hexafluoropropylene isolation is studied. The optimum parameters of pyrolysis tetrafluoroethylene regime that provide summit isolation hexafluoropropylene are recommended.**

**Постановка проблеми.** Гексафторпропілен має широке застосування в хімічній промисловості. Його використовують як сировину для одержання високоякісних співполімерних матеріалів, а також для різних фторорганічних синтезів [1]. Одержання гексафторпропілену піролізом тетрафторетилену супроводжується побічними деструктивними перетвореннями перфторорганічних сполук, внаслідок чого вихід основного продукту – гексафторпропілену не перевищує 0,5 кг на 1 кг прореагованого тетрафторетилену.

**Аналіз останніх досліджень.** В основі промислового методу одержання гексафторпропілену є високотемпературний (750–800°C) піроліз тетрафторетилену [2], який здійснюється при атмосферному тиску. Згідно [3,4], початковими стадіями термічного перетворення тетрафторетилену, що призводить до утворення гексафторпропілену, є зворотні реакції карбенового розкладу і циклодимеризації:



Як видно із наведеної схеми, вихід тетрафторетилену залежить від концентрації тетрафторетилену. Експериментальні підтвердження цього факту в літературі відсутні.

**Мета роботи.** Дослідження впливу парціального тиску тетрафторетилену на вихід гексафторпропілену в умовах високих температур.

**Експеримент, результати та обговорення.** Досліди здійснювали в проточній системі під атмосферним тиском в інтервалі температур 750–800°C. Реактором слугувала кварцова трубка з внутрішнім діаметром 5 мм. Реактор вставляли в терморегульовану електропіч, виготовлену на основі фарфорової трубки діаметром 20 мм. Температуру в середині реактора заміряли пересувною платино-платинородієвою термопарою. Нерівномірність температурного профілю по довжині реакційної зони не перевищувала  $\pm 2^\circ\text{C}$ .

Вихідні суміші приготувляли розбавленням тетрафторетилену аргоном в сухому газометрі. Газові суміші аналізували хроматографічно на приладі „Цвет-100” при 20°C на колонці завдовжки 7м, заповненою сілохромом С-80 (0,35–0,50 мм).

Для кількісного визначення твердих продуктів реактор зважували на електронній вазі (ВЛКТ-500г-М) до і після кожного досліду, що тривав 1–2 год при незмінному режимі піролізу.

Під час проведення експериментів умови піролізу встановлювали такими, щоб ступінь перетворення тетрафторетилену був достатньо високим і, по можливості, постійним (78–80% відн.),

що досягали підбором відповідного режиму термічних перетворень перфторорганічних солюк (температури і часу реакції). У цих умовах основними продуктами високотемпературного піролізу тетрафторетилену є гексафторпропілен, октафторциклобутан, октафторізобутилен, перфторбутени нормальної будови та інші газоподібні перфторорганічні продукти, а також тверді продукти (політетрафторетилен, сажа), що відкладаються на стінці реактора.

Результати експериментів наведені в таблиці.

#### Дані з піролізу тетрафторетилену та в суміші його з аргоном

Вміст $C_2F_4$ в вихід. суміші, % об	Режим піролізу		Степінь перетворення, $C_2F_4$ , % відн.	Склад продуктів піролізу*, % відн.					Вихід на прореагований $C_2F_4$ , кг/кг	
	Температура, С	Час реакції, С		$C_2F_4$	$C_3F_6$	Цикло- $C_4F_8$	ізо- $C_4F_8$	інші	$C_3F_6$	Тверді продукти
100	750	0,30	79,6	32,2	31,2	26,3	5,6	4,1	0,37	0,055
66,7	760	0,32	79,2	31,6	42,4	17,1	5,0	3,9	0,53	0,042
50,0	770	0,35	78,7	31,3	48,1	12,0	4,7	3,8	0,62	0,030
40,0	780	0,37	78,2	31,5	52,0	8,6	4,5	3,6	0,69	0,023
25,0	790	0,42	78,3	30,9	56,0	5,1	4,3	3,8	0,75	0,015
16,7	800	0,48	78,0	30,7	57,8	2,8	4,2	3,7	0,79	0,009

\* в перахунку на звільнені від аргону перфторорганічні сполуки

Як видно із таблиці, найнижчий вихід гексафторпропілену (0,37 кг/кг  $C_2F_4$ ) існує при піролізі тетрафторетилену, де його концентрація найвища (100% об.). І навпаки, в цьому разі спостерігається найвищі виходи побічних продуктів, особливо таких як октафторциклобутан, твердофазні продукти (переважно політетрафторетилен). Зниження парціального тиску тетрафторетилену в вихідній суміші супроводжується істотним підвищенням виходу гексафторпропілену в продуктах піролізу (зниження парціального тиску  $C_2F_4$  в шість разів зумовлює збільшення виходу  $C_3F_6$  більше ніж удвічі). Цей ефект досягається, переважно, за рахунок різкого зниження вмісту октафторциклобутану в продуктах реакції по мірі зниження парціального тиску  $C_2F_4$  в вихідній суміші. Поясненням цього ефекту є, по-перше, те, що утворення октафторциклобутану відбувається за другим порядком, і, по-друге, що поступове підвищення температури піролізу зміщує реакцію утворення цикло- $C_4F_8$  в зворотний бік.

При утворенні октафторізобутилену та інших газоподібних перфторорганічних сполук (переважно, перфторбутенів нормальної будови, гексафторетана, гексафторбутину) хоч і проявляється тенденція до зниження їх виходів із зниженням концентрації  $C_2F_4$  в вихідній суміші, але вона не така істотна.

Очікуваною є тенденція до різкого зниження виходу так званих твердих продуктів, основою яких є політетрафторетилен, при піролізі сумішей, зміна концентрації  $C_2F_4$  в яких відбувається в напрямку їх зниження.

Найпридатнішим варіантом реалізації результатів виконаних досліджень у виробничих умовах може бути проведення високотемпературного піролізу тетрафторетилену під вакуумом, оскільки звільнення реакційної суміші від інертного газу пов'язано з технологічними затрудненнями. Оптимальними параметрами такого режиму можуть бути:

- абсолютний тиск в реакторі піролізу – 0,020–0,025 МПа
- температура в реакторі піролізу – 780–800 °С.

**Висновки.** В умовах стабільного термічного перетворення тетрафторетилену вивчено вплив величини парціального тиску  $C_2F_4$  у вихідній суміші на вихід гексафторпропілену. Показано, що вихід  $C_3F_6$  знаходиться в зворотній залежності від величини парціального тиску  $C_2F_4$ , що підлягає піролізу. Знайдено оптимальні умови піролізу  $C_2F_4$ , що дасть змогу підвищити вихід  $C_3F_6$  майже вдвічі.

1. Новое в технологии соединений фтора / Под ред. Н. Исикаваа. – М.: Мир, 1984. – С. 289, 391, 451. 2. Промышленные фторорганические продукты: Справочник / Н. Максимов, В.Г. Барбанов, И.Л. Серушкин и др. – Л.: Химия, 1990. – 303 с. 3. Atkinson B., Atkinson V.A. // J.Chem. Soc., 1957. – P.2086. 4. Butler J.N. // Amer Chem. Soc. 1962. – V.84. – P. 1393.