



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 178 780** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) МПК⁷ **C 07 C 19/08**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ
ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 98100589/04, 12.06.1992
(24) Дата начала действия патента: 12.06.1992
(43) Дата публикации заявки: 10.01.2000
(46) Дата публикации: 27.01.2002
(56) Ссылки: US 3377394 A, 09.04.1968. КНУНЯНЦ
И.Л. и др. Некоторые реакции простых
фторсодержащих эфиров. - Изв. АН СССР.
ОХН, № 10, 1972, с.2242-2247.
(62) Первичная заявка, из которой выделена
настоящая: 3 (12150)

(71) Заявитель:
ИМПЕРИАЛ КЕМИКАЛ ИНДАСТРИЗ ПЛС (GB)
(72) Изобретатель: Джейн Лесли БАТЧЕР (GB),
Лесли БЕРГЕСС (GB), Томас Энтони РАЙАН
(GB)
(73) Патентообладатель:
ИМПЕРИАЛ КЕМИКАЛ ИНДАСТРИЗ ПЛС (GB)
(74) Патентный поверенный:
Лебедева Наталья Георгиевна

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ДИФТОРМЕТАНА

(57)
Изобретение относится к способу
получения дифторметана, включающему
контактирование формальдегида с фтористым
водородом в жидкой или паровой фазе при
повышенной температуре в присутствии
катализатора с образованием продукта,
содержащего бис(фторметилловый)эфир и

воду, отделение по крайней мере части воды
от бис(фторметилового)эфира. Процесс
включает подачу бис(фторметилового)эфира и
менее чем эквимолярного количества воды в
реакционную зону, содержащую катализатор.
В результате достигается высокий выход
дифторэтана и снижается выход побочных
продуктов. 2 с. и 7 з. п. ф-лы, 22 табл.

RU 2 178 780 C2

RU 2 178 780 C2



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 178 780** ⁽¹³⁾ **C2**
(51) Int. Cl.⁷ **C 07 C 19/08**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 98100589/04, 12.06.1992
(24) Effective date for property rights: 12.06.1992
(43) Application published: 10.01.2000
(46) Date of publication: 27.01.2002
(62) Earlier application: 3 (12150)

(71) Applicant:
IMPERIAL KEMIKAL INDASTRIZ PLS (GB)
(72) Inventor: Dzhejn Lesli BATChER (GB),
Lesli BERGESS (GB), Tomas Ehntoni RAJAN
(GB)
(73) Proprietor:
IMPERIAL KEMIKAL INDASTRIZ PLS (GB)
(74) Representative:
Lebedeva Natal'ja Georgievna

(54) **METHOD OF PREPARING DIFLUOROMETHANE**

(57) Abstract:

FIELD: chemical industry. SUBSTANCE:
method comprises contacting formaldehyde
with hydrogen fluoride in liquid or vapor
phase at elevated temperature in the
presence of catalyst to form product
comprising bis (fluoromethyl) ether and
water, separating at least some water from

bis (fluoromethyl) ether. Process comprises
feeding bis(fluoromethyl)ether and less than
equimolar amount of water to reaction zone
containing catalyst. As result, high yield
of difluoroethane is attained and yield of
by-products is decreased. EFFECT: more
efficient preparation method. 10 cl, 22 tbl

RU 2 178 780 C2

RU 2 178 780 C2

Настоящее изобретение относится к способу получения дифторметана из бис (фторметил) эфирных композиций.

За последние годы хлорфторуглеводороды, широко используемые во всем мире, стали рассматривать как продукты, оказывающие вредное действие на озоновый слой, и/или как вещества, вызывающие потепление на земном шаре.

Хлорфторуглеводороды используются, например, как хладагенты, как пенообразователи, как осветляющие растворители и как реактивное топливо с распылением их в виде аэрозолей, практическое использование которых ограничивается. В связи с этим была проведена большая работа с целью выявления подходящих заменителей хлорфторуглеводородов, которые (заменители) могли бы найти широкое использование, но при этом не оказывали указанных вредных влияний на экологию. Один из таких подходов к проблеме выявления подходящих заменителей заключается в выборе фторуглеводородов, не содержащих хлорного заместителя, но которые могли бы содержать водород. Дифторметан, известный также как HFA 32, представляет особый интерес как один из таких заменителей, в частности, как заменитель для использования в качестве хладагента, агента для воздушного кондиционирования и для других применений.

Известны различные способы получения дифторметана, но многие из этих способов включают использование исходных хлорсодержащих побочных продуктов. Известны также способы, не связанные с использованием хлора, и один из них - способ, включающий реакцию формальдегида с фтористым водородом при повышенной температуре в присутствии фторсодержащей неорганической кислоты, фторида металла, оксида металла или хромита металла, был описан в патенте США 3377394. Наибольший выход дифторметана при осуществлении этой реакции составляет 4,2%, причем основным продуктом реакции является метилфторид. В основе данного изобретения лежит открытие, что некоторые бис (фторметил) эфирные композиции особенно полезны как исходные продукты для получения дифторметанов, и что такие бис (фторметил) эфирные композиции могут быть легко получены.

Согласно первому аспекту данного изобретения предусматривается композиция, включающая простой бис (фторметиловый) эфир и которая содержит менее чем равномолярное количество воды относительно бис (фторметилового) эфира.

Было найдено, что такие бис (фторметил) эфирные композиции могут быть просто превращены в дифторметан с высокими выходами дифторметана и без образования значительных количеств каких-либо токсических побочных продуктов.

Обычно желательно, чтобы данная композиция включала, насколько возможно, небольшое количество воды, и молярное отношение простого бис (фторметил) эфира к воде в данной композиции обычно составляет не менее 2: 1, предпочтительно, не менее 10: 1, еще более предпочтительно, не менее 20: 1, и особенно 50: 1. Оптимальные выходы

дифторметана достигаются с использованием композиций, практически не содержащих воды.

В данной композиции могут присутствовать и другие продукты, например, непрореагировавшие исходные материалы, из которых были получены бис (фторметиловый) эфир и другие побочные продукты, но в целом данная бис (фторметил) эфирная композиция может заключать в себя не менее чем 20 мол. % бис (фторметилового) простого эфира, предпочтительно, не менее чем 35 мол. % бис (фторметилового) простого эфира, еще более предпочтительно, не менее чем 50 мол. %, и особенно предпочтительно, не менее чем 70 мол. % бис (трифторметилового) простого эфира, и особенно не менее чем 90 мол. % бис (трифторметилового) простого эфира.

Известны способы получения бис (фторметилового) эфира, молекулярной формулы $\text{FH}_2\text{COCH}_2\text{F}$, однако все эти способы приводят в результате к получению композиций, включающих значительные количества воды и других побочных продуктов. Кроме того, отвечающие данному изобретению бис (трифторметил) эфирные композиции, отвечающие настоящему изобретению, могут быть получены одним из указанных известных ранее приемов, например, путем

реакции α -полиоксиметилена, $(\text{CH}_2\text{O})_n$, с тетрафторидом серы, как описано в The Journal of Inorganic Nuclear Chemistry 32, 1970, 1748, или путем реакции триоксана с тетрафторидом серы, как описано в The Journal of the American Chemical Society 82, 1960, 543, или путем реакции параформальдегида с фторводородом в жидкой фазе при отсутствии катализатора, как описано в The Journal of Organic Chemistry 28, 492 (1963), поскольку выбираются такие этапы, которые гарантируют, что получаемые бис (фторметил) эфирные композиции включают, по меньшей мере, не больше молей воды, чем молей бис (трифторметилового) эфира, и предпочтительно, не менее 20 мол. % бис (фторметилового) эфира.

Однако, во многих из этих известных способов используются высоко токсические и дорогостоящие исходные продукты, и они не могут быть пригодными для производственного получения бис (фторметилового) простого эфира. Таким образом, желательно, чтобы бис (фторметил) эфирная композиция согласно данному изобретению приготавливалась путем контактирования формальдегида с фтористым водородом в жидкой фазе или в паровой фазе в присутствии катализатора, такого как активированный уголь. Активированный уголь может быть введен также вместе, например, с фторидом металла, такого как фторид калия или цезия.

Согласно следующему аспекту данного изобретения предусматривается способ получения простого бис (трифторметилового) эфира, который включает контактирование формальдегида с фтористым водородом и извлечение, по меньшей мере, части воды как побочного продукта из образующегося бис (фторметилового) простого эфира. Особенно предпочтительно, взаимодействие формальдегида с жидким фтористым водородом; данная реакция может осуществляться просто в результате

растворения формальдегида в жидком фтористом водороде в таких условиях температуры и давления, при которых фтористый водород представляет собой жидкую фазу. Реакция может легко осуществляться при комнатной температуре и под давлением, хотя может также использоваться и температура выше и ниже комнатной, при условии, что фтористый водород находится в жидкой фазе.

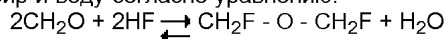
Формальдегид может находиться в любой из известных форм, например, в форме полимера, параформальдегида или триоксана, или в мономерной форме, которая может быть получена, например, из потока, в котором этот формальдегид может быть получен, например, путем окисления метанола.

Под понятием "формальдегид" имеется в виду продукт, включающий (но не ограничивающийся им) не только мономер, но и различные полимерные формы, которые могут находиться, например, в виде жидких растворов. Обычно предпочтительна полимерная форма формальдегида, такая как параформальдегид, где формальдегид растворяется в жидком фтористом водороде, образуя бис (фторметиловый) эфир.

Параформальдегид и триоксан легко растворяются в жидком фтористом водороде и бис (фторметиловый) эфир может быть легко получен путем растворения параформальдегида или триоксана в жидком фтористом водороде при температуре, близкой к комнатной температуре, при давлении, близком к атмосферному. Настоящее изобретение будет далее описано со ссылкой на бис (трифторметиловый) эфир, который получается таким путем, хотя настоящее изобретение им не ограничивается.

Молярное отношение формальдегида к фтористому водороду может в значительной мере изменяться, например, от 1: 0,5 до 1: 50, но обычно желателен стехиометрический избыток. Обычно молярное отношение формальдегида к фтористому водороду находится в пределах примерно от 1: 2 до 1: 10.

Формальдегид и фтористый водород взаимодействуют друг с другом в жидкой фазе, образуя простой бис (фторметиловый) эфир и воду согласно уравнению:



Таким образом, данный продукт представляет собой смесь непрореагировавших фтористого водорода и формальдегида, воды и бис (фторметилового) эфира. Было установлено, что чрезвычайно важно для дальнейшей обработки бис (фторметилового) эфира с целью получения дифторметана извлекать, по меньшей мере, часть воды из бис (фторметилового) простого эфира. Так, под выделением, по меньшей мере, части воды из бис (трифторметилового) эфира имеется в виду просто, что эти два компонента получаемой смеси, по крайней мере, частично выделены один из другого без ограничения с целью извлечения любого из компонентов данной смеси. Так, например, вода может быть выделена из всех других компонентов данной смеси, включая бис (трифторметиловый) эфир или бис (фторметиловый) эфир может быть выделен из всех других компонентов данной смеси, включая воду. Обычно мы предпочитаем, чтобы бис (фторметиловый) эфир и, при

желании, фтористый водород выделялись из других компонентов смеси.

Отделение простого бис (трифторметилового) эфира от воды может осуществляться любым подходящим приемом, например, путем выпаривания бис (фторметилового) эфира и при желании фтористого водорода из смеси, полученной путем химического взаимодействия формальдегида с фтористым водородом или путем контактирования полученной смеси с твердым высушивающим средством. Так, например, поток инертного газа, например, азота, может быть пропущен через раствор бис (фторметилового) простого эфира (и непрореагировавшего формальдегида и воды как побочного продукта) в фтористом водороде.

Бис (фторметиловый) простой эфир может быть выделен из воды в ходе реакции или же может быть выделен в последующем этапе после реакции. Так, например, бис (фторметиловый) эфир может быть выделен из формальдегида и фтористого водорода, в которых он образуется из воды и любых других побочных продуктов до последующей обработки бис (фторметилового) эфира. Простой бис (фторметиловый) эфир может быть выделен, например, путем ввода щелочи в жидкостную смесь параформальдегид/фтористый водород и нагрева полученного щелочного раствора, например, вплоть до температуры 50°C, для удаления бис (фторметилового) эфира. Как другой возможный вариант, бис (фторметиловый) простой эфир может быть легко выделен путем контактирования полученного продукта с водой при температуре в пределах от 50 до примерно 80 °C. Затем бис (фторметиловый) эфир может быть собран в холодную ловушку или после сушки он может направляться непосредственно в реакционный сосуд или в зону конверсии дифторметана, как будет описано ниже.

Однако, жидкофазная реакция между формальдегидом и фтористым водородом протекает лишь в условиях равновесия, при этом степень конверсии формальдегида с образованием бис (фторметил) эфира и воды при температуре 20°C и при значительном избытке фтористого водорода должна составлять 60%, чтобы равновесие смещалось в сторону продуктов реакции. В связи с этим желательно, чтобы один из продуктов или оба продукта, вода и бис (фторметиловый) эфир, были извлечены из реакционной смеси, по возможности, непосредственно после их образования для последующего смещения равновесия в сторону продуктов реакции и для доведения реакции до конца, в результате чего могут быть достигнуты более высокие степени конверсии реагентов. Кроме того, реакция формальдегида с жидким фтористым водородом с образованием бис (фторметилового) эфира протекает почти мгновенно, и для снижения тенденции к образованию нежелательных побочных продуктов, предпочтительно, чтобы бис (фторметиловый) простой эфир извлекался из реакционной смеси, по возможности, сразу после его образования.

Желательно, чтобы реакция между формальдегидом и фтористым водородом протекала таким образом и в такой

аппаратуре, чтобы бис (фторметиловый) эфир непрерывно извлекался из воды по мере образования этих двух продуктов. Так, например, данная реакция может осуществляться в ходе реакционной отгонки в дистилляционной колонке, в которую непрерывно подаются фтористый водород и формальдегид, и из которой непрерывно отводится верхний погон, включающий бис (фторметиловый) эфир и фтористый водород, и донные фракции, содержащие воду, азеотропную смесь вода/фтористый водород и непрореагировавший формальдегид. Как другой возможный вариант, реакция между формальдегидом и фтористым водородом может осуществляться в присутствии несмешиваемого с водой органического растворителя простого бис (фторметилового) эфира с образованием бис (фторметилового) эфира, и при этом бис (фторметиловый) эфир экстрагируется в растворитель. Данные способы более подробно описываются в рассматриваемых одновременно с данной патентных заявках 9124087.9 и 9208769.1.

Установлено также, что композиции, включающие бис (фторметиловый) простой эфир и особенно бис (фторметиловый) эфир, согласно основному аспекту данного изобретения особенно полезны как исходные продукты для получения дифторметана.

Согласно третьему аспекту данного изобретения предусматривается способ получения дифторметана, включающий подачу бис (фторметилового) эфира в реакционную зону для получения дифторметана.

Согласно третьему аспекту данного изобретения способ данного изобретения может осуществляться с получением дифторметана, с выходами не менее чем 5%, предпочтительно, не менее 20%, еще более предпочтительно, не менее 50% и особенно не менее 70% в расчете от количества бис (фторметилового) эфира, подаваемого в реакционную зону.

Для осуществления данного способа согласно третьему аспекту данного изобретения используются, предпочтительно, бис (трифторметил) эфирные композиции, отвечающие первому аспекту изобретения, то есть бис (трифторметил) эфирные композиции, содержащие менее чем равномолярное количество воды, и для осуществления изобретения согласно второму аспекту используется, предпочтительно, бис (фторметил) эфирная композиция.

Согласно первому предпочтительному принципу осуществления изобретения предусматривается способ получения дифторметана, включающий а) контактирование формальдегида с жидким фтористым водородом с образованием продукта, содержащего бис (трифторметиловый) простой эфир и воду; в) отделение, по крайней мере, части воды от бис (трифторметил) эфира; и с) подачу бис (трифторметилового) эфира в реакционную зону, где образуется дифторметан.

Согласно второму предпочтительному аспекту данного изобретения предусматривается способ получения дифторметана, включающий а) контактирование формальдегида с фтористым водородом в паровой фазе при повышенной температуре в присутствии катализатора с

образованием продукта, включающего бис (трифторметиловый) простой эфир и воду; б) отделение, по меньшей мере, части воды от бис (фторметилового) эфира и с) подачу бис (фторметилового) эфира в реакционную зону, где образуется дифторметан. Этап (с) данных предпочтительных способов настоящего изобретения, то есть третий аспект настоящего изобретения, может осуществляться в жидкой или паровой фазе. Однако, для простоты мы предпочитаем, чтобы этап (с) осуществлялся в паровой фазе путем нагрева бис (фторметилового) простого эфира до повышенной температуры. В связи с этим желательно, чтобы бис (фторметиловый) простой эфир подавался в зону нагрева.

Зона нагрева может быть частью того же реакционного сосуда или аппаратуры, в которой осуществляется этап (а) данного способа. Так, например, формальдегид и фтористый водород могут контактировать в дистилляционной колонке как было описано ранее, при этом бис(фторметиловый) простой эфир проходит вверх через колонну, и вода стекает вниз колонны. Зона нагрева может быть предусмотрена в верхней части колонны, в которой бис (фторметиловый) эфир, отделенный от воды, превращается в дифторметан. Однако, как другой возможный вариант и, предпочтительно, для того, чтобы осуществлялось, по возможности, полное разделение воды и бис (фторметилового) простого эфира, этапы (а) и (с) могут осуществляться в отдельных реакционных сосудах.

Согласно второму аспекту данного изобретения, оба этапа (а) и (с) могут осуществляться при повышенной температуре и может использоваться катализатор таким образом, что, по крайней мере, часть бис (фторметилового) эфира, образуемого в этапе (а), будет превращаться в дифторметан (этап с) без изменения условий реакции. Однако, было обнаружено, что для достижения оптимальных результатов в этапе (а) и этапе (с) предпочтительны различные катализаторы; в этом случае данный способ будет включать осуществление процесса этапа (а) с использованием первого катализатора для получения бис (фторметилового) простого эфира и дифторметана, и осуществление процесса этапа (с) с использованием второго катализатора для превращения непрореагировавшего бис (фторметилового) простого эфира из этапа (а) в дифторметан.

Согласно второму предпочтительному аспекту данного изобретения, в случае, когда формальдегид и фтористый водород взаимодействуют друг с другом в паровой фазе с образованием бис (фторметилового) эфира, получаемый водяной пар из этапа (а) может направляться непосредственно во вторую реакционную зону послеотделения воды от водяного пара, получаемого в этапе (а), при желании, вместе с вводимым фтористым водородом.

Бис (фторметиловый) простой эфир может быть введен в зону нагрева в неразбавленном состоянии, хотя в зависимости от способа, используемого для получения бис (фторметилового) эфира, может быть желательным ввод бис (фторметилового) простого эфира в зону нагрева вместе с разбавителем, таким как газообразный инертный носитель, например, азот.

Температура, до которой нагревается бис (фторметиловый) эфир для получения диформметана, такова, что бис (фторметиловый) простой эфир находится в паровой фазе и в связи с этим температура должна составлять не менее 80 °С, предпочтительно, не менее 200°С, и, более предпочтительно, не менее 250°С. Температура не должна превышать примерно 500°С, хотя, при желании, могут использоваться и более высокие температуры, например, около 700°С.

Нагрев бис (трифторметилового) простого эфира может осуществляться в присутствии газообразного фтористого водорода. Фтористый водород может использоваться как газообразный разбавитель или как носитель, вместе с которым бис (фторметиловый) эфир вводится в реакционную зону, или фтористый водород может быть введен в реакционную зону отдельно.

Нагрев бис (фторметилового) простого эфира для получения диформметана может успешно осуществляться в присутствии катализатора. Конверсия бис (фторметилового) простого эфира и избирательность превращения его в диформметан зависят, в частности, от выбора катализатора, в присутствии которого бис (фторметиловый) простой эфир нагревается до повышенной температуры. Установлено, что некоторые катализаторы способствуют высокой степени избирательности превращения в диформметан, в то время как другие катализаторы способствуют высокой степени избирательности превращения в трифторметан, и другие катализаторы образуют смеси как диформметана, так и трифторметана.

Катализатором может быть, например, металл, такой как s - блок-металл, например, кальций, или p - блок-металл, такой как алюминий, олово или сурьма, или f - блок-металл, такой как лантан, или d - блок-металл, такой как никель, медь, железо, марганец, кобальт и хром или их сплавы; оксид металла, такой как оксид хрома или алюминия, фторид металла, такой как фторид алюминия, марганца или хрома, или оксифторид металла, такой как оксифторид указанных металлов. Предпочтительным металлом в качестве катализатора является d - или p - блок-металл, или его оксид, фторид или оксифторид, и, наиболее предпочтительно, хром, алюминий или металл из группы VIIIa периодической системы элементов.

Установлено, что диформметан может быть получен с очень высокой степенью избирательности процесса в случае, когда в качестве катализатора используется металл, выбранный из числа следующих: никель, алюминий, железо или хром, и особенно когда катализатором являются сплав или композиции, содержащие, по меньшей мере, один из этих металлов. Особенно желательно использование сплавов, содержащих более чем один из указанных металлов, и эти сплавы могут содержать также другие металлы, например, молибден. Примерами наиболее желательно используемых сплавов являются сплав Хастеллой и нержавеющей сталь и особенно нержавеющая сталь.

Кроме того, желательно, чтобы эти сплавы были обработаны воздухом до их

использования, то есть они должны нагреваться в присутствии воздуха, например, при температуре в диапазоне от 300 до 500 °С. Как другой возможный вариант или наряду с этим предварительная термическая обработка катализатора может осуществляться в присутствии фтористого водорода.

Другими предпочтительными используемыми катализаторами являются оксид хрома и оксид железа, которые хотя и не могут в такой же степени, как и предпочтительно используемые сплавы, повышать избирательность превращения в диформметан, но все же являются очень сильными катализаторами. Оксиды хрома и железа также должны подвергаться термической обработке до их использования как катализаторов.

Используемый катализатор может представлять собой также смесь металлов или их оксидов, фторидов или оксифторидов, например, пропитанных оксидов или оксифторидов металлов, или простые смеси. Так, например, катализатор может включать оксид хрома, пропитанный железом, никелем или другими металлами или их соединениями, например, их оксидами или галогенидами, или же катализатор может включать смесь оксида хрома с оксидами других металлов, например, с оксидом железа.

Могут использоваться также и другие катализаторы, позволяющие получить монофторметан с высокой степенью избирательности процесса, например, катализаторы, включающие пропитанные цинком оксид хрома или фторид олова.

Согласно третьему аспекту данного изобретения в его предпочтительном варианте предусматривается способ получения диформметана, включающий нагревание бис (трифторметилового) эфира в паровой фазе при повышенной температуре в присутствии фтористого водорода. Этот катализатор может быть выбран из числа следующих: металл, оксид металла, фторид металла или оксифторид металла.

Согласно следующему предпочтительному варианту осуществления данного изобретения предусматривается способ получения ди-фторметана, включающий нагревание бис (фторметилового) эфира в паровой фазе при повышенной температуре в присутствии катализатора, выбранного из числа следующих:

i) металл, выбранный из группы, включающей никель, хром, алюминий или железо или сплав, по меньшей мере, одного из этих металлов, или

ii) оксид, фторид или оксифторид одного из металлов, или сплавов, указанных в (i).

Температура, до которой должен нагреваться бис (фторметиловый) эфир, зависит, по крайней мере, в небольшой степени от того, происходит ли нагрев в присутствии катализатора и/или одного из указанных выше металлов или сплавов. В случае, когда нагрев осуществляется в присутствии катализатора, предпочтительно выбранная температура зависит от используемого катализатора; обычно в случае присутствия катализатора или одного из указанных выше металлов, или сплавов, температура может не быть такой же высокой, как в случае отсутствия указанных металлов

или их сплавов.

Обычно температура не должна превышать примерно 450°C в случае использования катализатора или одного из указанных выше металлов или сплавов в присутствии фтористого водорода. Так, например, при нагревании в присутствии нержавеющей стали и фтористого водорода желательно, чтобы температура составляла не менее чем примерно 250°C и, более предпочтительно, не менее 300°C, но она не должна превышать примерно 400°C, и, как правило, не выходит за пределы примерно 350°C. Однако, в случае, когда катализатором фторирования является оксид хрома, используемый в присутствии фтористого водорода, температура составляет, предпочтительно, примерно от 180 до 320°C, более предпочтительно, от 200 до 280°C.

Способ данного изобретения желательно осуществлять при атмосферном давлении, хотя, при желании, давление может быть выше или ниже атмосферного. При осуществлении процесса при низких температурах обычно желательно сверхатмосферное давление, превышающее атмосферное на значение вплоть до 15 Бар, поскольку при таких условиях может быть повышен выход продукта и увеличена избирательность в отношении получения диформетана.

После завершения реакции диформетан может быть отделен от непрореагировавших исходных продуктов обычными приемами, например, путем отгонки.

Особенно успешно способ данного изобретения осуществляется как непрерывный процесс, в котором не подвергнутый конверсии бис (фторметиловый) эфир и фтористый водород, присутствующие в получаемом диформетане, снова направляются в реакционную зону.

Далее настоящее изобретение иллюстрируется примерами, которыми, однако, оно не ограничивается.

Пример 1. Получение и выделение бис (фторметилового) эфира (BFME)

114 г безводного жидкого фтористого водорода вводят с одновременным охлаждением в 30 г параформальдегида в 200 мл колбе из FEP (сополимер тетрафторэтилена и гексафторпропилена), и раствор перемешивается в течение 12 ч примерно при 0°C. Затем этот раствор вводится по каплям в избыточное количество водного раствора КОН, содержащегося в пластмассовой конической колбе, которая подсоединена к последовательным двум ловушкам, в первой ловушке находится водный раствор КОН и вторая ловушка пустая и охлаждена до -78°C для конечного улавливания фторэфира. После ввода смеси параформальдегид/фтористый водород и водный раствор КОН, щелочной раствор нагревается до 50°C для пропускания через него фторэфира в охлажденную ловушку. Извлекается 6,2 г чистого эфира.

Пример 2. Получение и извлечение бис (фторметилового) эфира (BFME)

100 мл безводного жидкого фтористого водорода вводят с охлаждением в 21 г твердого триоксана в 200-миллилитровой колбе из сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом и раствор

перемешивается в течение нескольких минут при комнатной температуре. Затем раствор медленно вводится в 700 мл воды примерно при 50°C в колбе из сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом, которая соединена с двумя последовательными ловушками, и через которую непрерывно продувается азот со скоростью 100 мл/мин. В первой ловушке содержится безводный хлорид кальция для удаления любых следов воды из получаемого продукта, и второй поток продукта собирается во второй ловушке, которая охлаждается посредством Дриколд/трихлорэтиленовой бани. Продукт, собранный в этой ловушке, анализируется методом газовой хроматографии, и, как установлено, это чистый бис (фторметиловый) эфир.

Пример 3. Нагрев бис (фторметилового) эфира в присутствии подвергнутого обработке воздухом хрома и HF

114 г безводного жидкого фтористого водорода вводится с охлаждением в 30 г параформальдегида в 200-миллилитровой колбе из сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом и раствор перемешивается в течение нескольких минут при температуре 10°C.

Через жидкую смесь параформальдегид/фтористый водород барбатируется азот со скоростью 50 см³/мин, и этот пар подается в реактор, изготовленный из никелевого сплава Инконель, заполненный 200 г (70 см³) обработанных воздухом хромовых гранул. Обработка воздухом осуществляется путем нагрева хромовых гранул в воздушном потоке (1,5 л/мин) в течение 16 ч примерно при 400°C.

Трубка из сплава Инконель нагревается до повышенной температуры. Отходящие газы анализируются методом газовой хроматографии. Полученные результаты анализа представлены в таблице 1.

Пример 4. Нагрев бис (фторметилового) эфира в присутствии обработанных воздухом меди и HF

Процедура осуществляется таким же образом, как в примере 3, с той разницей, что трубка из сплава Инконель набивается 133,5 г (170 см³) обработанной воздухом медной сетки. Полученные результаты представлены в таблице 2, в которой указываются выходы CH₃F и CH₂F₂, определяемые по количеству молей бис (фторметилового) эфира, введенного в реактор.

Пример 5. Нагревание бис (фторметилового) простого эфира в присутствии железа и HF

Осуществляется процедура согласно примеру 3, с той разницей, что трубку из сплава Инконель заполняют 464 г (144 см³) железной стружки. Полученные результаты представлены в таблице 3, в которой даны выходы CH₃F и CH₂F₂, определяемые по числу молей бис (фторметилового) эфира, введенного в реактор.

Пример 6. Нагрев BFME в присутствии обработанного воздухом никеля и HF

Осуществляется процедура таким же образом, как в примере 3, с той разницей, что в реактор, изготовленный из сплава Инконель, вводят 402 г (80 см³) обработанных воздухом никелевых шариков. Полученные

результаты представлены в таблице 4, где даются значения выходов CH_2F_2 и CH_3F , определяемые по числу молей бис (фторметилового) эфира, вводимого в реактор.

Пример 7. Нагрев бис (фторметилового) эфира в присутствии обработанного воздухом сплава Хастеллой С и HF

Осуществляется процедура согласно примеру 3, с той разницей, что реактор из материала Инконель наполняется 83,6 г (150 см^3) частицами фольги из Hastelloy C, обработанной воздухом. Полученные результаты приведены в таблице 5, где даются выходы CH_2F_2 и CH_3F , определяемые по числу молей бис (фторметилового) эфира, вводимого в реактор.

Пример 8. Нагревание бис (фторметилового) эфира в присутствии сплава Хастеллой С и HF

Процедура осуществляется таким же образом, как и в примере 7, с той разницей, что реактор из материала Инконель наполняется 83,6 г (150 см^3) кусочков фольги из сплава Хастеллой, который не подвергался обработке воздухом. Полученные результаты представлены в таблице 6, в которой даны выходы CH_2F_2 и CH_3F , определяемые по числу молей бис (фторметилового) эфира, вводимого в реактор.

Пример 9. Нагревание бис (фторметилового) эфира в присутствии обработанных воздухом частиц нержавеющей стали марки 304 и HF

Процедура осуществляется таким же образом, как и в примере 3, с той разницей, что реактор из материала Инконель наполняется 82,8 г (200 см^3) обработанных воздухом частиц нержавеющей стали марки 304. Полученные результаты представлены в таблице 7, где даются выходы CH_2F_2 и CH_3F , определяемые по числу молей бис (фторметилового) эфира, вводимого в реактор.

Пример 10. Нагревание бис (фторметилового) эфира в присутствии частиц нержавеющей стали марки 304 и HF

Процедура осуществляется таким же образом, как и в примере 9, с той разницей, что реактор из материала Инконель наполняется 82,8 г (200 см^3) частиц нержавеющей стали марки 304, которая не была подвергнута обработке воздухом. Результаты представлены в таблице 8, где даны выходы CH_2F_2 и CH_3F , определяемые по числу молей бис (фторметилового) эфира, вводимого в реактор.

Пример 11. Нагревание бис (фторметилового) эфира в присутствии частиц обработанной воздухом нержавеющей стали марки 316 и HF

Процедура осуществляется таким же образом, как и в примере 3, с той разницей, что реактор, изготовленный из материала Инконель, наполняется 133,5 г (200 см^3) обработанных воздухом частиц в форме колец из нержавеющей стали марки 316, и данный пример осуществляется как изотермический процесс; состав отходящего газа анализируется постоянно через определенные интервалы времени. Полученные результаты приведены в таблице 9, где даны выходы CH_2F_2 и CH_3F , которые определены по числу

молей бис (фторметилового) эфира, вводимого в реактор.

Пример 12. Нагревание бис (фторметилового) эфира в присутствии частиц в форме колец из нержавеющей стали марки 316 и HF

Процедура осуществляется таким же образом, как и в примере 11, с той разницей, что реактор, изготовленный из материала Инконель, наполняется 133,5 г (200 см^3) частиц нержавеющей стали марки 316. Полученные результаты представлены в таблице 10, в которой даются выходы CH_2F_2 и CH_3F , определяемые по числу молей бис (фторметилового) эфира, вводимого в реактор.

Пример 13. Нагревание бис (фторметилового) эфира в присутствии фторида алюминия

Бис (фторметилового) эфир выпаривается путем пропускания азота через жидкий бис (фторметилового) эфир при комнатной температуре со скоростью ниже $50 \text{ см}^3/\text{мин}$. Этот парообразный продукт подается в реакционную трубку из сплава Инконель (длиной 18 дюйм и диаметром 1 дюйм ($457 \text{ мм} \bullet 25 \text{ мм}$)), наполненную частицами фтористого алюминия, и нагревается от комнатной до повышенной температуры в течение 5 ч. Проведено три цикла испытания при различных температурах. Отходящие газы отбираются по мере роста температуры. Результаты анализа приведены в таблице 11

Пример 14. Нагревание бис (фторметилового) эфира в присутствии фторида алюминия и HF

Осуществляется процедура согласно примеру 3 с той разницей, что трубка из сплава Инконель наполняется 200 см^3 гранул фторида алюминия. Полученные результаты представлены в таблице 12, в которой указаны выходы CH_2F_2 и CH_3F , определяемые по числу молей бис (фторметилового) эфира, вводимого в реактор.

Пример 15. Нагревание бис (фторметилового) эфира в присутствии пропитанного цинком оксида хрома (как катализатора) и HF

Процедура осуществляется таким же образом, как и в примере 3, с той разницей, что трубка из материала Инконель наполняется 135 г (200 см^3) гранулированных частиц пропитанного цинком оксида хрома.

Пропитанные цинком частицы оксида хрома приготавливаются путем погружения гранул оксида хрома в водный раствор хлорида цинка таким образом, что вся поверхность оксида хрома смачивается, и затем эти гранулы высушиваются в воздухе путем их прямого нагрева. Полученные результаты даются в таблице 13, где приводятся выходы CH_2F_2 и CH_3F , определяемые по числу молей бис (фторметилового) эфира, вводимого в реактор.

Пример 16. Нагревание бис (фторметилового) эфира в присутствии обработанного воздухом оксида хрома и HF

Процедура осуществляется согласно примеру 3, с той разницей, что трубка из сплава Инконель наполняется 200 см^3 обработанных воздухом гранулированных частиц оксида хрома.

Полученные результаты представлены в

таблице 14, в которой даны выходы $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$ и $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$, определяемые по числу молей бис (фторметилового) эфира, вводимого в реактор.

Пример 17. Нагревание бис (фторметилового) эфира в присутствии обработанного HF оксида хрома

Бис (фторметиловый) эфир выпаривается путем пропускания азота через жидкий бис (фторметиловый) эфир при комнатной температуре со скоростью 75 мл/мин. Этот парообразный продукт подается в реакционную трубку из материала Инконель (длиной 12 дюймов и диаметром 1 дюйм (305 мм • 25 мм)), наполненную 120 г гранулированных частиц оксида хрома, предварительно обработанных путем нагрева при температуре до 350°C в течение 4 ч в потоке фтористого водорода, пропускаемого со скоростью 150 мл/мин. Трубка нагревается от комнатной до повышенной температуры, и состав отходящего газа определяется по мере повышения температуры (методом газовой хроматографии), полученные результаты представлены в таблице 15.

Пример 18. Нагревание бис (фторметилового) эфира в присутствии легированного железом (III) оксида хрома

100 г гранулированных частиц оксида хрома вводятся в водный раствор нитрата железа ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), после чего вода удаляется путем прямого нагрева и в результате получается оксид хрома, пропитанный 2,6% железа (3 - вал), служащий в качестве катализатора. 100 г этого катализатора вводятся в реактор из материала Инконель (длиной 12 дюймов и диаметром 1 дюйм) и нагревается в азоте при температуре 300°C в течение 28 ч и затем осуществляется его предварительное фторирование путем нагревания во фтористом водороде при 350°C в течение 12 ч. В конечном итоге катализатор нагревается в азоте при 250°C в течение 15 ч.

Бис (фторметиловый) эфир выпаривается путем пропускания азота через жидкий бис (фторметиловый) эфир при комнатной температуре со скоростью 75 мл/мин. Этот парообразный продукт подается в реактор из материала Инконель. Реакционная трубка нагревается от комнатной до повышенной температуры, и состав отходящего газа анализируется по мере повышения температуры реактора (методом газовой хроматографии), полученные результаты даются в таблице 16.

Пример 19. Нагревание бис (фторметилового) эфира в присутствии легированного железом (2 - вал) оксида хрома

85 г легированного железом (3 - вал) оксида хрома (как катализатора), полученного как описано в примере 18, вводят в реактор из сплава Инконель как описано в примере 18, и осуществляют нагрев в водороде при 375 °C, в результате чего трехвалентное железо восстанавливается, превращаясь в двухвалентное. Затем этот катализатор фторируется путем нагрева его во фтористом водороде при 350°C в течение 12 ч, в результате чего получается оксид железа (FeO).

Бис (фторметиловый) эфир выпаривается путем пропускания через него (в жидком состоянии) азота со скоростью 75 мл/мин.

Этот парообразный продукт подается в реактор из материала Инконель. Данная реакционная трубка нагревается от комнатной до повышенной температуры и определяется состав отходящего газа по мере повышения температуры (методом газовой хроматографии), результаты представлены в таблице 17.

Пример 20. Нагревание BFME в присутствии легированного никелем оксида хрома

100 г гранул оксида хрома вводится в насыщенный водный раствор нитрата никеля, после чего вода удаляется путем прямого нагрева до 150°C, и в результате получается оксид хрома, пропитанный никелем (2,7%), служащий в качестве катализатора, 100 г этого катализатора вводится в реактор (из материала Инконель) (длиной 12 дюймов и диаметром 1 дюйм (305 мм • 25 мм)) и нагревается в азоте при температуре 300°C в течение 28 ч, а затем фторируется путем нагревания во фтористом водороде при 350 °C в течение 4 ч. И, наконец, этот катализатор нагревается в азоте при 250°C в течение 15 ч.

Бис (фторметиловый) эфир выпаривается путем пропускания через него (когда он в жидком состоянии) азота при комнатной температуре со скоростью 75 мл/мин. Полученный пар подается в реактор Инконель. Эта реакционная трубка нагревается от комнатной температуры до повышенной температуры и состав отходящего газа определяется с ростом температуры методом газовой хроматографии; результаты представлены в таблице 18.

Пример 21. Нагревание BFME в присутствии смеси оксид железа/оксид хрома

112,7 г катализатора, включающего оксид железа (Fe_2O_3) и оксид хрома в соотношении 9: 1, вводят в реактор Инконель (длиной 12 дюймов и диаметром 1 дюйм (305•25 мм)) и нагревают во фтористом водороде при 300°C в течение 12 ч. Затем реактор нагревается в азоте при 230°C в течение 15 ч.

Бис (фторметиловый) эфир выпаривается путем пропускания азота через жидкий бис (фторметиловый) эфир при комнатной температуре со скоростью 75 мл/мин. Этот парообразный продукт подается в реактор Инконель. Эта реакционная трубка нагревается от комнатной температуры до повышенной температуры, и состав отходящего из реактора газа определяется с ростом температуры методом газовой хроматографии; полученные результаты даются в таблице 19.

Пример 22. Нагревание бис (фторметилового) эфира в присутствии предварительно фторированного фторида алюминия

103,9 г фторида алюминия вводится в реактор Инконель (длиной 12 дюймов и диаметром 1 дюйм (305•1 мм)), нагреваются в азоте при 300°C в течение 4 ч и затем нагреваются во фтористом водороде при 300 °C в течение 12 ч. Затем этот катализатор нагревается в азоте при 240°C в течение 16 ч.

Бис (фторметиловый) эфир выпаривается путем пропускания азота через жидкий бис (фторметиловый) эфир при комнатной

температуре со скоростью 75 мл/мин. Этот парообразный продукт подается в реактор Инконель. Данная реакционная трубка нагревается от комнатной температуры до повышенной температуры, и состав отходящих реакционных газов определяется с ростом температуры (методом газовой хроматографии), полученные результаты приведены в таблице 20.

Пример 23. Нагревание бис(фторметилового) эфира в присутствии оксида хрома и фтористого водорода при повышенном давлении

Бис(фторметиловый) эфир выпаривается путем пропускания пузырьков азота через жидкий бис(фторметиловый) эфир при комнатной температуре со скоростью 75 мл/мин. Этот парообразный продукт подается в реактор Инконель (в форме трубки диаметром 0,37 дюйма (9 мм)), наполненный частицами оксида хрома. Фтористый водород пропускается также в реактор со скоростью 0,038 г/мин с пропусканием азота со скоростью 44 мл/мин через сосуд высокого давления, содержащий жидкий фтористый водород. В реакторе создается давление 15 Бар.

Данная реакционная трубка нагревается от комнатной до повышенной температуры, и определяется состав отходящего из реактора газа с ростом температуры методом газовой хроматографии. Результаты представлены в таблице 21.

Примеры 24-29

В нижеследующих примерах 1 мл катализатора в тонко измельченном состоянии вводится в реакционную трубку из нержавеющей стали с внутренним диаметром 0,5 мм и в нее вводится путем нагнетания через испаритель бис(фторметиловый) эфир со скоростью 5 мл/мин. Он смешивается с азотом, подаваемым со скоростью 10 мл/мин, и проходит через катализатор при температуре, приведенной в таблице 22. Отходящий из реактора газ анализируется методом газовой хроматографии, полученные результаты представлены в таблице 22.

Пример 30

1 г CaF_2 вводится в реактор Инконель, нагреваемый при 240°C . Фтористый водород пропускается через катализатор в течение 15 мин со скоростью 4,5 мл/мин, после чего бис(фторметиловый) эфир также пропускается через катализатор со скоростью 1,5 мл/мин. Температура увеличивается до 350°C и отходящий из реактора газ анализируется методом газовой хроматографии. Анализ показывает, что этот газ состоит из 90% бис(фторметилового) эфира, 9,5% CH_2F_2 и 0,5% CH_3F .

Пример 31

Формальдегид (в форме мономера), получаемый путем нагрева параформальдегида, вводится со скоростью

80 $\text{см}^3/\text{мин}$ в потоке азота ($400 \text{ см}^3/\text{мин}$) в реакционную трубку Инконель, наполненную катализатором, состоящим из CsF на угольном носителе, и одновременно с этим вводится фтористый водород со скоростью $1000 \text{ см}^3/\text{мин}$. Реакционная трубка нагревается до 300°C . Отходящие из реактора газы промываются в скруббере для удаления фтористого водорода и анализируются методом газовой хроматографии. Отходящие из реактора газы содержат 48,5% бис(фторметилового) эфира.

Формула изобретения:

1. Способ получения дифторметана, включающий контактирование формальдегида с жидким фтористым водородом с образованием продукта, содержащего бис(фторметиловый)эфир и воду, отделение, по крайней мере, части воды от бис(фторметилового)эфира, отличающийся тем, что бис(фторметиловый)эфир и менее чем эквимолярное количество воды подают в реакционную зону, содержащую катализатор.

2. Способ получения дифторметана, включающий контактирование формальдегида с фтористым водородом в паровой фазе при повышенной температуре в присутствии катализатора с образованием продукта, содержащего бис(фторметиловый)эфир и воду, отделение, по крайней мере, части воды от бис(фторметилового)эфира, отличающийся тем, что бис(фторметиловый)эфир и менее чем эквимолярное количество воды подают в реакционную зону, содержащую катализатор.

3. Способ по п. 1 или 2, отличающийся тем, что бис(фторметиловый)эфир нагревают в реакционной зоне до повышенной температуры в паровой фазе.

4. Способ по п. 3, отличающийся тем, что температура паровой фазы составляет, по крайней мере, 200°C .

5. Способ по п. 4, отличающийся тем, что температура паровой фазы составляет, по крайней мере, 350°C .

6. Способ по п. 3, отличающийся тем, что нагревание осуществляют в присутствии фтористого водорода.

7. Способ по любому из пп. 1-6, отличающийся тем, что используют катализатор, содержащий, по крайней мере, один металл либо его оксид, фторид или оксифторид.

8. Способ по п. 7, отличающийся тем, что используют катализатор, содержащий: (i) металл, выбранный из группы, состоящей из никеля, хрома, алюминия и железа или сплава, по крайней мере, одного из этих металлов; или (ii) оксид, фторид или оксифторид одного из металлов или сплавов, определенных в (i).

9. Способ по п. 8, отличающийся тем, что используют катализатор, содержащий хром, окись хрома или оксифторид хрома.

Таблица 1

Температура, °C	Степень конверсии, % BFME	Выход (%) (молей)		Молярное отношение CH ₂ F ₂ / CH ₃ F
		CH ₃ F	CH ₂ F ₂	
275	26,08	1,88	24,20	12,86
309	57,81	2,96	54,85	18,54
362	65,09	1,64	63,44	38,61
403	59,99	2,41	57,57	23,84

Таблица 2

Температура, °C	Выход (%)		Степень конверсии, % BFME	Молярное отношение CH ₂ F ₂ / CH ₃ F
	CH ₃ F	CH ₂ F ₂		
209	0,0	0,0	0,0	-
229	1,61	1,23	15,23	0,76
250	3,29	3,9	41,9	1,18
324	3,0	5,26	66,67	1,75

Таблица 3

Температура, °C	Выход (%)		Степень конверсии, % BFME	Молярное отношение CH ₂ F ₂ / CH ₃ F
	CH ₃ F	CH ₂ F ₂		
274	1,5	0,93	2,44	0,62
311	3,25	4,35	7,59	1,34
364	6,15	16,37	22,36	2,66
394	7,31	24,69	34,46	3,38
452	10,81	55,84	76,10	5,16

RU 2 1 7 8 7 8 0 C 2

RU 2 1 7 8 7 8 0 C 2

Таблица 4

Температура, °C	Выход (%)		Степень конверсии, % BFME	Молярное отношение CH ₂ F ₂ / CH ₃ F
	CH ₃ F	CH ₂ F ₂		
305	2,62	2,39	5,01	0,91
334	3,73	9,56	13,29	2,57
366	5,83	23,41	29,24	4,01
399	6,51	41,47	47,98	6,37
463	11,92	55,13	68,73	4,62

Таблица 5

Температура, °C	Выход (%)		Степень конверсии, % BFME	Молярное отношение CH ₂ F ₂ / CH ₃ F
	CH ₃ F	CH ₂ F ₂		
209	0,82	3,49	4,31	4,34
242	1,25	12,75	13,99	10,23
300	1,92	40,82	42,74	21,29
343	2,80	59,89	62,70	21,36
387	3,70	78,74	82,45	21,28
428	5,32	85,23	90,55	16,04
466	7,41	90,56	97,98	12,22

RU 2178780 C2

RU 2178780 C2

Таблица 6

Температура, °C	Выход (%)		Степень конверсии, % BFME	Молярное отношение CH ₂ F ₂ / CH ₃ F
	CH ₃ F	CH ₂ F ₂		
257	0,42	1,87	2,28	4,5
299	0,92	3,03	8,95	8,74
330	1,46	16,64	18,10	11,43
356	1,94	31,01	32,95	16,00
384	2,59	49,53	52,12	19,15
418	3,32	60,02	63,35	18,05
472	4,67	59,91	64,58	12,83

Таблица 7

Температура, °C	Выход (%)		Степень конверсии, % BFME	Молярное отношение CH ₂ F ₂ / CH ₃ F
	CH ₃ F	CH ₂ F ₂		
229	6,41	85,85	92,26	13,40
258	7,36	86,72	94,08	11,78
296	10,16	86,34	96,51	8,49
320	10,68	86,30	96,98	8,76
364	11,97	85,90	97,87	7,18
400	10,692	85,68	99,13	8,01

Таблица 8

Температура, °C	Выход (%)		Степень конверсии, % BFME	Молярное отношение CH ₂ F ₂ / CH ₃ F
	CH ₃ F	CH ₂ F ₂		
285	0,28	0,30	0,58	1,05
336	3,94	6,91	10,85	1,75
369	19,34	58,61	83,15	3,03
395	10,05	51,51	74,85	5,12

Таблица 9

Температура, °C	Выход (%)		Степень конверсии, % BFME	Молярное отношение CH ₂ F ₂ / CH ₃ F
	CH ₃ F	CH ₂ F ₂		
316	6,41	92,72	94,28	14,46
316	7,36	93,63	95,38	12,72
316	10,16	95,90	97,86	9,4
316	10,68	90,00	94,51	8,43
316	11,97	90,62	96,95	7,57

Таблица 10

Температура, °C	Выход (%)		Степень конверсии, % BFME	Молярное отношение CH ₂ F ₂ / CH ₃ F
	CH ₃ F	CH ₂ F ₂		
188	0,00	0,00	0,00	-
231	0,31	1,71	2,03	5,5
266	0,66	6,97	7,63	10,6
295	0,96	12,94	13,91	13,5
325	1,53	18,57	20,10	12,1
339	3,17	35,06	38,24	11,1
357	5,23	67,06	72,77	12,8
367	6,75	91,45	99,22	13,5

Таблица 11

Температура, °C	CH ₄	Выход (%)				Молярное отношение CH ₂ F ₂ / CH ₃ F
		CH ₃ F	CH ₂ F ₂	BFME	Другие	
145	-	1,15	1,15	91,7	6,0	1,0
340	-	3,69	3,29	48,9	44,1	0,89
405	3,39	21,5	19,9	35,0	20,1	0,92

Таблица 12

Температура, °C	Выход (%)					Молярное отношение CH ₂ F ₂ / CH ₃ F
	CH ₄	CH ₃ F	CH ₂ F ₂	BFME	Другие	
155	-	3,06	0,08	81,6	15,1	0,03
257	0,05	37,9	20,12	20,2	21,6	0,53
343	1,5	10,5	16,2	10,4	73,5	1,54
398	9,2	0,4	26,2	3,6	61,0	65,5

Таблица 13

Температура, °C	Выход (%)		Степень конверсии, % BFME	Молярное отношение CH ₂ F ₂ / CH ₃ F
	CH ₃ F	CH ₂ F ₂		
172	82,42	1,39	83,81	0,02
192	93,96	2,14	96,11	0,02
218	97,58	2,09	99,67	0,02
267	100,00	0,00	100,0	0,00
193	100,00	0,00	100,0	0,00
160	93,85	2,85	97,65	0,03

Таблица 14

Температура, °C	Выход (%)		Степень конверсии, % BFME	Молярное отношение CH ₂ F ₂ / CH ₃ F
	CH ₃ F	CH ₂ F ₂		
174	35,5	30,9	66,4	0,87
216	46,6	43,3	89,9	0,98
225	44,2	48,4	92,6	1,10
230	43,6	48,35	92,0	1,11

Таблица 15

Температура, °C	Выход (%)		Степень конверсии, % BFME	Молярное отношение CH ₂ F ₂ / CH ₃ F
	CH ₃ F	CH ₂ F ₂		
185	29,11	43,79	74,38	1,2
224	32,34	62,54	95,71	1,93
246	35,40	63,67	99,97	1,8
256	35,22	62,21	100,0	1,77
292	35,66	57,45	98,09	1,61
320	35,88	54,57	97,62	1,52

Таблица 16

Температура, °C	Выход (%)		Степень конверсии, % BFME	Молярное отношение CH ₂ F ₂ / CH ₃ F
	CH ₃ F	CH ₂ F ₂		
232	23,32	70,72	94,27	3,03
250	22,59	73,92	99,87	3,27
265	20,89	76,36	98,93	3,66
272	19,15	77,24	99,63	4,03
288	17,65	77,10	99,79	4,37
300	19,34	77,80	99,45	4,02

Таблица 17

Температура, °C	Выход (%)		Степень конверсии, % BFME	Молярное отношение CH ₂ F ₂ / CH ₃ F
	CH ₃ F	CH ₂ F ₂		
235	16,09	61,86	77,95	3,34
256	10,51	68,70	79,22	6,54
270	9,23	66,58	75,81	7,21

Таблица 18

Температура, °C	Выход (%)		Степень конверсии, % BFME	Молярное отношение CH ₂ F ₂ / CH ₃ F
	CH ₃ F	CH ₂ F ₂		
223	36,78	60,35	97,14	1,64
234	28,25	69,10	97,35	2,45
241	21,60	77,56	99,16	3,6
251	23,42	73,27	97,82	3,13
265	26,48	71,64	98,12	2,7
279	24,45	72,35	99,53	3,0

Таблица 19

Температура, °C	Выход (%)		Степень конверсии, BFME, %	Молярное отношение CH ₂ F ₂ / CH ₃ F
	CH ₃ F	CH ₂ F ₂		
223	23,34	73,52	99,15	3,15
235	19,99	68,41	87,75	3,54

Таблица 20

Температура, °C	Выход (%)		Степень конверсии, BFME, %	Молярное отношение CH ₂ F ₂ / CH ₃ F
	CH ₃ F	CH ₂ F ₂		
235	30,46	66,5	98,96	2,25

Таблица 21

Температура, °C	Выход (%)		Степень конверсии BFME, %	Молярное отношение CH ₂ F ₂ / CH ₃ F
	CH ₃ F	CH ₂ F ₂		
240	39,0	29,6	95,0	0,76

RU 2178780 C2

RU 2178780 C2

Таблица 22

Пример	Катализатор	Температура, °C	Выход	
			CH ₂ F ₂	CH ₃ F
24	HgF ₂	400	40	Не опред.
25	LaF ₃	350	84	Не опред.
26	SnF ₂	450	Не опред.	4
27	MnF ₃	240	23	Не опред.
28	CrF ₃	200	50	25
29	FeF ₃	340	11	Не опред.

RU 2178780 C2

RU 2178780 C2