

APARATURA

BADAWCZA I DYDAKTYCZNA

Wpływ rozpuszczalnika na proces utleniania heksafluoropropylenu do tlenku heksafluoropropylenu

MONIKA ŁĄGIEWCZYK, KRZYSZTOF ZYCH, ROBERT PEŁECH, ZBIGNIEW CZECH
ZACHODNIOPOMORSKI UNIWERSYTET TECHNOLOGICZNY W SZCZECINIE, INSTYTUT TECHNOLOGII
CHEMICZNEJ ORGANICZNEJ

STRESZCZENIE

W artykule zostały przedstawione podstawowe metody epoksydacji heksafluoropropylenu do epoksyzwiązku w zależności od zastosowanego czynnika utleniającego. Omówiono także sposób i warunki prowadzenia procesu utleniania heksafluoropropylenu. Zbadano wpływ czterech rozpuszczalników na proces utleniania heksafluoropropylenu do tlenku heksafluoropropylenu, gdzie parametrami stałymi była temperatura, stosunek molowy heksafluoropropylenu do tlenu oraz trzykrotne dozowanie tlenu.

The influence of the solvent on the oxidation of hexafluoropropylene to hexafluoropropylene oxide

ABSTRACT

In this article the methods of the epoxidation of hexafluoropropylene to epoxy compound depending on used oxidizer were presented. The methods and conditions of conducting of the oxidation of the hexafluoropropylene were also discussed. The influence on the oxidation of the hexafluoropropylene of four solvents was investigated, where constant parameters were temperature, molar ratio of hexafluoropropylene to oxygen and threefold dosage of oxygen.

1. WSTĘP

Reakcje utleniania związków organicznych, w tym również węglowodorów, są bardzo ważnymi procesami w syntezie organicznej zarówno w skali laboratoryjnej jak i przemysłowej. Znalezienie tanich utleniaczy do selektywnego utleniania fragmentów węglowodorowych oraz grup funkcyjnych cząsteczek organicznych jest przedmiotem badań wielu laboratoriów. Zasadniczą rolę odgrywają także produkty redukcji stosowanych utleniaczy, gdyż powinny to być substancje jak najmniej szkodliwe dla środowiska naturalnego. Technologie związane ze związkami fluoroorganicznymi są od wielu już lat jedną z najszybciej rozwijających się gałęzi przemysłu chemicznego, a ich produkty znajdują dość szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach działalności człowieka. Tak duże zainteresowanie tą grupą związków wynika z szeregu szczególnych właściwości jakie powoduje obecność w ich strukturze atomów fluoru. Należy do nich zaliczyć: trwałość chemiczną i termiczną, stabilność chemiczną, nadawanie powłokom stałym odporności na zwilżanie zarówno przez wodę, jak również przez inne ciecze organiczne [1].

Na syntezę użytecznych związków o łańcuchach perfluoroalkilowych składają się zazwyczaj dwa główne procesy: uzyskanie łańcucha perfluoroalkilowego i uzupełnienie go grupami funkcyjnymi decydującymi o zastosowaniu związku. Łańcuchy perfluoroalkilowe można uzyskać kilkoma metodami między innymi przez: elektrofluorowanie anodowe łańcuchów alkilowych w stopionym wodorofluorku potasowym, oligomeryzację perfluoroolefin oraz telomeryzację perfluoroetyleny na odpowiednich telogenach [2]. Fluoropochodne to pochodne głównie takich związków jak: węglowodorów nasyconych i nienasyconych, alkoholi, kwasów karboksylowych, amin, aldehydów oraz estrów.

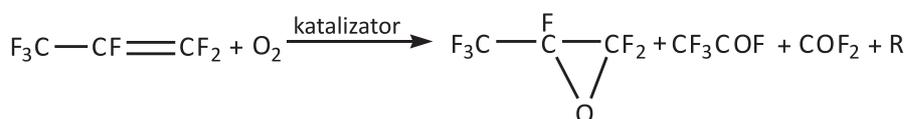
2. METODY OTRZYMYWANIA EPOKSYZWIĄZKU

Tlenek heksafluoropropylenu (THFP) na skalę przemysłową otrzymuje się różnymi metodami w zależności od użytego czynnika utleniającego. Ze względu na warunki prowadzenia procesu tj. temperaturę, ciśnienie oraz rodzaj użytego czynnika utleniającego można wyróżnić następujące metody epoksydacji heksafluoropropylenu: utlenianie za pomocą tlenu metodą ciśnieniową i bezciśnieniową, utlenianie nadtlaniem wodoru w temperaturze otoczenia i w niskiej temperaturze (-30°C), czy też podchłoniem sodu. Każda z tych metod posiada zarówno

wady jak i zalety, co rzutuje na sposób i metodykę prowadzonych w trakcie reakcji utleniania pomiarów.

Otrzymywanie epoksytlenku metodą ciśnieniową prowadzi się bezkatalitycznie, przy użyciu rozpuszczalników tj. CF_4 , CCl_4 , $izo-C_6F_{14}$, co umożliwia prowadzenie reakcji w fazie ciekłej. Utlenianie prowadzi się w autoklawie, stosując gazy inertne tj.: azot, dwutlenek węgla oraz hel. Preferowana temperatura procesu znajduje się w zakresie od 50-250°C, natomiast ciśnienie od 100-350 atmosfer. Stosunek molowy olefiny/tlenu powinien być większy od 1[3].

Proces bezciśnieniowego utleniania heksafluoropropylenu tlenem cząsteczkowym do epoksyzwiązku polega na wykorzystaniu katalizatorów i przebiega według reakcji:



gdzie $R = C_2F_4$, C_2F_4O , C_3F_6 , $CO_2 > 240^\circ C$.

Znaczący wpływ na wydajność ma temperatura procesu epoksydacji heksafluoropropylenu. Proces można prowadzić przy użyciu katalizatorów silikażelowych według dwóch etapów. Pierwszy etap polega na aktywowaniu silikażelu roztworem kwasu solnego w temperaturze 175-400°C, natomiast drugi na aktywowaniu żelu tlenem i perfluoropropylem w 140-280°C [4, 5].

Utlenianie alkalicznych roztworów nadtlaniem wodoru w temperaturze pokojowej lub niższej okazuje się uniwersalną metodą epoksydacji fluoroolefin. Synteza tlenku heksafluoropropylenu przy użyciu tejże metody stosowana jest na skalę przemysłową. Otrzymanie epoksyzwiązku z dobrą wydajnością nie jest możliwe z uwagi na to iż proces jest trudno kontrolować. W metodzie tej tworzy się dużo produktów ubocznych. W zasadzie połowa przereagowanej olefiny zużyta zostaje na utworzenie produktów ubocznych rozpuszczonych w wodno-alkoholowej warstwie mieszaniny reakcyjnej. Produktami ubocznymi epoksydacji są produkty nukleofilowego przyłączenia alkoholu do olefiny i epoksyzwiązku. Sokołow zbadał strukturę ubocznych produktów epoksydacji heksafluoropropylenu alkalicznym roztworem wodno-alkoholowego H_2O_2 . Reakcja przebiegała w fazie ciekłej w -30°C. Ustalenie składu produktów ubocznych umożliwiło stwierdzenie, że w warunkach utleniania, olefina i tlenek heksafluoropropylenu wchodzi w reakcję z rozpuszczalnikiem [6].

3. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

W procesie epoksydacji heksafluoropropylenu zastosowano: heksafluoropropylen otrzymany w wyniku odbromowania 1,2-dibromoheksapropanu. Tlen i azot oraz rozpuszczalnik [tetrachlorek węgla (CCl_4), perfluorotributyloamina $[(\text{C}_4\text{F}_9)_3\text{N}]$, perfluorotripropyloamina $[(\text{C}_3\text{F}_7)_3\text{N}]$, 1,2,2-trichloro-1,1,2-trifluoroetan (CFC-113)].

Do reaktora uprzednio sprawdzonego na szczelność wprowadzono odpowiednią ilość aprotowego rozpuszczalnika. Reaktor ogrzewano w zakresie temperatur 130-170°C, dodatkowo do reaktora wprowadzano gaz inertny (azot), w celu wytworzenia nadciśnienia w reaktorze. Substraty gazowe tzn. olefina i tlen wprowadzane były z określonymi szybkościami. Olefinę dozowano do reaktora w zakresie temperatury od 70-90°C. Pobieranie próbek do analizy odbywało się w trakcie trwania procesu w trzech miejscach. Bezpośrednio u wylotu produktów z reaktora (przed układem absorbcyjnym i przed wykropleniem w kriostacie), po zaabsorbowaniu ale przed wykropleniem oraz na wylocie z wymrażacza. Temperatura kriostatu: -45°C, całkowity czas prowadzenia reakcji: 1-3h.

W celu oceny składu produktów otrzymanych podczas epoksydacji heksafluoropropylenu tlenem cząsteczkowym zastosowano chromatografię gazową jako podstawową instrumentalną metodę analityczną.

4. WYNIKI I DYSKUSJA

Zbadano wpływ czterech rozpuszczalników na proces utleniania heksafluoropropylenu do tlenku heksafluoropropylenu. Parametrami stałymi był: czas 3h, temperatura 160-180°C, stosunek molowy HFP/ O_2 1:1,05 oraz trzykrotne dozowanie tlenu $3 \times 3 \text{ dm}^3$. Uzyskane wyniki przedstawiono w Tabeli 1.

Z przeprowadzonych badań wynika, iż najlepsze wyniki utleniania heksafluoropropylenu do epoksyzwiązku w doniesieniu do wydajności uzyskanego epoksytlenku, otrzymuje się na rozpuszczalniku 1,2,2-trichloro-1,1,2-trifluoroetanie (CFC-113), gdzie wydaj-

ność epoksyzwiązku wynosi 85%. Wynika to z bardzo dobrej rozpuszczalności zarówno olefiny jak i tlenu w tymże rozpuszczalniku aprotowym. Najniższą wydajność około 44% uzyskano przy użyciu czterochlorku węgla, jest to związane z słabą rozpuszczalnością obu substratów w tym rozpuszczalniku.

5. PODSUMOWANIE

Proces epoksydacji heksafluoropropylenu do epoksyzwiązku przy użyciu tlenu cząsteczkowego jako czynnika utleniającego jest procesem bardzo skomplikowanym a zarazem czasochłonnym. Zbyt szybkie dozowanie tlenu do znajdującej się w reaktorze olefiny powoduje, iż reakcja utleniania zachodzi bardzo gwałtownie (proces egzotermiczny). Dobranie odpowiednich parametrów epoksydacji tj. temperatura, stosunek molowy heksafluoropropylenu/tlenu ogranicza przede wszystkim ryzyko wybuchu a tym samym tworzy się mniejsza ilość produktów ubocznych.

Istotny wpływ na przebieg procesu utleniania heksafluoropropylenu do epoksytlenku ma rozpuszczalnik. Użycie odpowiedniego aprotowego rozpuszczalnika do procesu epoksydacji z jednej strony poprawia rozpuszczalność substratów zaś z drugiej prowadzi do uzyskania bardzo dobrej wydajności pożądanego produktu co w syntezie organicznej jest bardzo ważnym parametrem. Z przeprowadzonych badań najbardziej efektywnym rozpuszczalnikiem okazał się 1,2,2-trichloro-1,1,2-trifluoroetanie (CFC-113). Wydajność epoksyzwiązku przy użyciu tego rozpuszczalnika wynosi 85%. Ze względu na słabą rozpuszczalność substratów (olefina, tlen) najmniejsze wartości wydajności epoksyzwiązku uzyskuje się w obecności rozpuszczalnika tetrachlorku węgla (CCl_4). Zastosowanie do procesu zarówno perfluorotributyloaminy czy perfluorotripropyloaminy wpływa również bardzo korzystnie biorąc pod uwagę wydajność epoksyzwiązku. Na powyższych rozpuszczalnikach uzyskuje się wydajność powyżej 50%. Jedynym mankamentem tych rozpuszczalników jest trudność związana z wyodrębnieniem otrzymanego epoksyzwiązku z mieszaniny poreakcyjnej.

Tabela 1. Wpływ rodzaju rozpuszczalnika na wydajność epoksyzwiązku

rodzaj rozpuszczalnika	rozpuszczalnik	HFP		O_2		temp. [°C]	wydajność [%]
	cm^3	g	moli	dm^3	moli		
CCl_4	1310	115	0,766	9	0,4	165	44
$(\text{C}_4\text{F}_9)_3\text{N}$	1310	115	0,766	9	0,4	168	59
$(\text{C}_3\text{F}_7)_3\text{N}$	1310	115	0,766	9	0,4	172	67
CFC-113	1310	115	0,766	9	0,4	174	85

LITERATURA

- [1] Kirk-Othamer, Encyclopedia of Chemical Technology, 10, 829-835, 1966.
- [2] Du Pont, Polymerization of hexafluoropropylene epoxide, GB Pat. 1033574.
- [3] Du Pont, Fluorocarbon compounds, GB Pat. 904 877.
- [4] Sulzbach R., Heller F., Process for the manufacture of hexafluoropropylene oxide, GB Pat. 1547493.
- [5] Mcbee E., Robb R., Ligett W., Perfluorination, US Pat. 2614129.
- [6] Sokołow L., Manujłowa E., Sass B., Z. Prikl. Chem., 52 (3), 621-625, 1979.