



ŘÁD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

203738

(11)

(B1)

(22) Přihlášeno 19 03 79
(21) [PV 1787-79]

(51) Int. Cl.³
C 07 C 17/24
C 07 C 21/02

(40) Zveřejněno 30 06 80

(45) Vydáno 15 05 83

(75)

Autor vynálezu

ROH ZDENĚK ing., VACHTA JAROMÍR ing., TRNKA BŘETISLAV ing.,
KUBÍK JIŘÍ ing. a ŠILER JAROSLAV, ÚSTÍ nad Labem

(54) Způsob přípravy fluorochlorethenů

1

Vynález se týká způsobu přípravy fluorochlorethenů dechlorací fluorochlorethanů ve vodném prostředí na upraveném povrchu práškového zinku. Úprava povrchu spočívá v vytvoření hydrofobního filmu propouštějícího příslušné halogenouhlovodíky. Uvedený postup je vhodný především k přípravě 1,1,2-trifluor-2-chlorethylenu.

Je známo, že fluorochloretheny se průmyslově připravují z fluorochlorethanů převážně dechlorací a v menší míře katalytickou hydrogenací. Převládá dechlorace v suspenzích práškovým kovem vedle železa hlavně zinkem avšak v prostředí různých rozpouštědel.

Rozpouštědlo musí tvořit roztok se vznikajícím chloridem kovu, aby nedocházelo k zastavení reakce obsazením povrchu kovu chloridem. Dává se přednost rozpouštědlu, které zároveň rozpouští výchozí halogenouhlovodík, aby se usnadnil styk reakčních komponent. Z těchto důvodů jsou používány především alkoholy a z nich pro svou snadnou regenerovatelnost hlavně metylalkohol.

Rozšířenému použití vody se známou výbornou rozpustností chloridů kovů brání nerozpustnost halogenovaných uhlovodíků, které se obcházejí použitím různých emulgátorů. Zpracováváný fluorochlorethan se převádí na jemné kapičky, které přicházejí do

2

styku se stále vodou oplachovaným povrchem kovu. Postup je doprovázen vysokou pěnivostí, způsobenou přítomnými emulgátory, a proto se používá někdy odpěňovačů, které proces dále komplikují, příp. znečišťují produkt. Průmyslovému rozšíření tohoto postupu brání hlavně schopnost částice kovového zinku spojovat se vlivem povrchových fyzikálních sil do větších celků za vzniku aglomerátů s minimálním reakčním povrchem. Reakční rychlost je pak pro realizační účely nedostatečná a využití zinku velice nízké.

Uvedené nevýhody odstraňuje způsob přípravy fluorochlorethenů dechlorací odpovídajících fluorochlorethanů s minimálně jedním atomem chloru na každém uhlíku ve vodném prostředí práškovým zinkem podle vynálezu, který spočívá v tom, že se příslušný fluorochlorethan přivádí při teplotě 30 až 60 °C do styku s vodnou suspenzí práškového zinku, jehož povrch je kryt olejovým filmem.

Postup podle vynálezu spočívá v vytvoření bariéry na povrchu jednotlivých částic práškového kovu, která brání bezprostřednímu dotyku a spojení jednotlivých částic a zároveň propouští žádoucí reakční komponenty. Tím, že dochází k přímému styku dechlorační látky s povrchem kovu, dosahuje

se vyšších reakčních rychlostech než v soustavě, kde je dechlorovaná látka silně ředěna rozpouštědlem např. methylalkoholem.

Nejvhodnější prostředek k utváření žádaných vlastností je film minerálního oleje rozestřený na povrchu částic práškového zinku. Uplatňuje se zde vzájemná vysoká adheze minerálních olejů k povrchu kovu a rozpustnost halogenuhlovodíků v tomto oleji. Reakcí vznikající chlorid zinku obsahuje pod filmem povrch kovu a přilnavost filmu se v takových místech snižuje. Intenzivním mícháním směsi se film v tomto místě rozrušuje a smršťuje, povrch kovu oplachuje vodným roztokem a chlorid transportuje do roztoku. Uvolněný povrch s obnovenou přilnavostí se opět pokrývá rozestřeným olejovým filmem. Proces rozprostírání filmu brání bezprostřednímu přiblížení částic a tím jejich spojování. Účelům pevné adheze na povrchu kovového zinku vyhovuje nejlépe minerální olej, který je směsí uhlovodíků s počtem nenasyčených vazeb charakterizovaných množstvím adovaného jodu na 100 g oleje v rozmezí 10 až 25 g jodu na 100 oleje. Případná aditiva zvyšující přilnavost olejového filmu k povrchu kovu není na překážku.

Vhodný je přídavek chloridu zinečnatého k vytvoření aktivního povrchu zinku, aby reakce začínala v plném rozsahu povrchu kovu od počátku dávkování halogenuhlovodíku. Plný rozsah využití reakčního povrchu vzniká až při vytvoření cca 3 až 5 % roztoku chloridu zinečnatého. Je proto vhodnější uměle tuto koncentraci připravit na počátku a vyhnout se časové ztrátě postupným najížděním reakce aktivizováním povrchu zinku.

Vodnou suspenzi práškového zinku jehož povrch je kryt olejovým filmem lze připravit vnesením práškového zinku do oleje obsahujícího nenasyčené uhlovodíky s jodovým číslem 10 až 25 v množství 0,2 až 0,5 dílu hm. oleje na 1 díl hm. použitého zinku a následným přidáváním vody nebo intenzivním mícháním vodné emulze oleje obsahujícího nenasyčené uhlovodíky s jodovým číslem 10 až 25, do níž se vnáší práškový zinek v množství 1 dílu hm. použitého zinku na 0,005 až 0,1 dílu hm. oleje, popřípadě emulgací oleje obsahujícího nenasyčené uhlovodíky s jodovým číslem 10 až 25, za přítomnosti 0,02 až 0,05 dílu hm. emulgátoru na 1 díl hm. oleje, zvoleného s výhodou ze skupiny anionaktivních emulgátorů alkylosulfonového typu, přičemž do vzniklé emulze se vnáší práškový zinek v množství 1 díl hm. práškového zinku na 0,005 až 0,1 dílu hm. oleje.

Uvedené postupy přípravy vodné suspenze práškového zinku se liší co do výše dosahovaného účinku v různých aspektech technologie. Přímé smísení oleje se zinkovým prachem před anebo po přidání vody vyžaduje vyšší spotřebu oleje (0,2 až 0,5 dílu

hm. na 1 díl hm. použitého zinku), aby došlo k prokazatelnému pokrytí všech částic. Technicky a energeticky je to postup nejméně náročný a pokud se olej vrací zpět do reakce po každé operaci, je i v tomto případě spotřeba oleje minimální. Utvoření jemné olejové emulze ve vodě intenzivním mícháním s jednorázovým vnesením zinku do vytvořené emulze je náročnější na strojní vybavení, především vyžaduje míchadla s vysokými smykovými účinky, spotřeba oleje je velmi nízká (0,005 až 0,1 dílu hm. na 1 díl hm. zinku).

Utvoření jemné olejové emulze ve vodě pomocí emulgátoru dovoluje při požadavku krátké životnosti emulze použít daleko nižších dávek emulgátoru než jakých se používá k tvorbě trvalých emulzí a je dostačující středně intenzivní míchání. Spotřeba oleje je velmi nízká (0,005 až 0,1 dílu hm. oleje na 1 díl hm. zinku). Tvorba pěny je vzhledem k nízkým dávkám emulgátoru (0,02 až 0,05 dílu hm. na 1 díl hm. oleje) minimální a je na prosto vyloučená použitím takového typu emulgátoru, který ruší svou funkci v přítomnosti disociované soli jako je chlorid zinečnatý. Přidáním chloridu zinečnatého k suspenzi zinkového prachu ve vodné emulzi ještě před reakcí, dochází k rozrušení zbytků emulze a ke kvantitativnímu ulpění oleje na zinkový povrch. Roztok nad usazeným zinkovým prachem je pak čirý a prostý stop oleje nebo emulgátoru.

Dechlorace postupem podle vynálezu, tj. ve vodném prostředí při použití olejového filmu ve fázovém rozhraní se vyznačuje i sníženým podílem nežádoucích vedlejších reakcí. Snižuje se vznik hydrogenderivatů omezením transportu vody přes olejový film do míst vlastní reakce. Vlastní dechlorace přeměna je velmi dobře vystižena rychlostí rovnici, která předpokládá tvorbu produktu s časem úměrnou reakčnímu povrchu kovu. Konstanta úměrnosti je dána druhem použitého práškového zinku, geometrií uspořádání míchadla a intenzitou míchání.

Reakční rychlost se proto s časem snižuje tak, jak ubývá povrch kovu reakcí. Kdyby byla rychlost dávkování halogenuhlovodíku do směsi vyšší než okamžitá reakční rychlost, hromadila by se nezreagovaná složka v olejovém filmu a rušila by jeho přilnavost k povrchu kovu. Docházelo by k odtržení oleje od povrchu a spontánnímu spojování částic, tak jako v nechráněném stavu čistě vodného prostředí. Osvědčuje se dávkovat výchozí fluorochlorethan stálou rychlostí odpovídající reakční rychlosti při využití už 90 procent hmoty zinku. V takovém případě je vyloučeno nebezpečí naředění a rozrušení olejového filmu převážnou dobou reakce. V konečné fázi reakce, nad 90 % využití zinku je pravděpodobnost vzájemného setkání nechráněných částic podstatně snížena a překročení rychlosti dávkování nad rychlost spotřeby reakcí již není nebezpečná.

Příklad 1

Reakce byla prováděna ve skleněné baňce vybavené axiálním dvoulopatkovým míchadlem s otáčkami 400/min. Plyná produkce procházela zpětným chladičem chlazeným na 0 °C a byla jímána v plynojem. Použitý zinkový prášek obsahoval 4,2 % hm. kyslíčnicku zinečnatého, příměs cizích kovů (měď, olovo apod.) nepřestoupila 0,01 proc. hm. Použitý 1,1,2-trifluor 1,2,2-trichlorethan (R 113), obsahoval 0,1 % hmot. 1,2-difluor-1,1,2,2-tetrachlorethanu (R 112).

Do 25 g minerálního oleje s jodovým číslem 23 bylo za míchání přidáno 50 g práškového zinku a 125 g destilované vody. Suspenze byla vyhřáta na 50 °C a zahájeno připouštění kapalného R 113. Rychlost dávkování byla 15 g prvních 30 min. a 105 g dalších 100 min. Reakční teplota vystoupila až na 58 °C a vyhříváním reaktoru se na této hodnotě udržovala. Po této době získaná produkce měla objem 15,7 l (25 °C, atmosférický tlak) a následující složení: (% obj.)

0,8 1,1,2-trifluorethylen a níževroucí látky
80,0 1,1,2-trifluor-2-chlorethylen
cca 0,1 1,2-difluor 1,2-dichlorethylen a
1,1-difluor 2,2-dichlorethylen
17,1 1,1,2-trifluor 1,2,2-trichlorethan
2,0 1,1,2-trifluor 1,2-dichlorethan

Po oddělení vodné fáze, obsahuje zbylá reakční směs práškový zinek s olejem. Veškerý přítomný R 112 byl dokonale dechlorován. Pro nepřítomnost chloridu zinečnatého v reakční směsi na počátku reakce, musela být rychlost dávkování R 113 redukována tak, aby nedošlo hromadění této nezreagované látky v reakční směsi k rozrušení olejového filmu na povrchu zinku. Asi po 30 min., kdy je již reakční povrch zinku aktivován postupně vzniklým chloridem, stoupá produkce 1,1,2-trifluor-2-chlorethylenu tak, že může být rychlost dávkování R 113 podstatně zvýšena. Během procesu nebyl v reakční směsi pozorován vznik pěny.

Příklad 2

Uspořádání reaktoru bylo stejné jako v 1. příkladě a byly použity i stejné suroviny.

Do 20 g minerálního oleje o jodovém čísle 19 bylo za míchání přidáno 100 g práškového zinku a 70 g destilované vody. Suspenze byla vyhřáta na 40 °C a po přidání 3,5 g chloridu zinečnatého zahájeno dávkování kapalného R 113 konstantní rychlostí 110 g po dobu 110 minut. Reakční teplota byla udržována na hodnotě 40 °C. Produkce o objemu 14,4 l (25 °C, atmosférický tlak) získaná v uvedené době reakce měla přibližně stejné složení uvedené v příkladě 1.

Zbylá reakční směs po oddělení vodné fá-

ze a přidání 35 g nového zinku a 70 g vody byla použita v další operaci. Obnova spotřebovaného zinku a výměna vodné fáze byla provedena celkem čtrnáctkrát. Během opakování byl získán stále stejný objem produkce, jejíž složení se významně nelišilo od složení první operace. Spektroskopicky bylo prokázáno, že nedochází ani k hromadění cizích kovů v reakční směsi. Využití zinku po 15 operacích dosáhlo 96 %, reakce nebyla doprovázena tvorbou pěny, při době trvání jedné operace cca 110 minut.

Dechlorace práškovým zinkem vedená ve vodném prostředí bez olejového filmu na povrchu zinku, vyžadovala při podobné násadě a uspořádání na 1 operaci cca 20 hodin. Využití zinku bylo na cca 65 % a obsah nežádoucího hydrogenderitátu R 123 a (1,1,2-trifluor 1,2-dichlorethanu) dosahoval cca 7 % obj. v získaných cca 14,4 l produkce. Nezreagovaný zinek byl ve formě tuhých shluků neschopen další reakce.

Příklad 3

Kvalita surovin a uspořádání aparatury bylo stejné jako v příkladě 1. Do předložených 70 g destilované vody bylo za míchání přidáno 3 g minerálního oleje o jodovém čísle 12 a 0,15 g neionogenního emulgátoru polyoxyethylenového typu. Do vzniklé emulze bylo vneseno 40 g práškového zinku a reakční směs vyhřáta na 30 °C. Tato teplota byla chlazením reaktoru udržována během celé operace. Přidávání kapalného R 113 bylo nejprve pozvolné (10 g/30 min.), doprovázené mírným pěněním reakční směsi. Po této době nastává zrychlení reakce, doprovázené zvýšenou tvorbou pěny, která ve zmenšené míře trvá i v další části operace. Rychlost nasazování dalších 100 g R 113 po dobu 230 min. je pak konstantní a omezená reakční rychlostí při dané teplotě. Získaná produkce má prakticky shodné složení s produkcí prvního příkladu.

Eliminovaný zbytek zinku (cca 4 g) je práškovitého charakteru a schopen další reakce.

Použití vyšších dávek tohoto emulgátoru obvyklých pro vedení dechlorace ve vodném prostředí bez ochrany povrchu zinku olejovým filmem, je doprovázeno tak intenzívní tvorbou pěny, že je pěna tlačena až do části aparatury za reaktorem.

Příklad 4

Do reaktoru uvedeného v příkladě 1 bylo předloženo 70 g destilované vody a za míchání přidáno 0,2 g minerálního oleje o jodovém čísle 19 a 0,004 anionaktivního emulgátoru alkylsulfonového typu. Do vzniklé emulze bylo vneseno 40 g práškového zinku. Reakční směs byla vyhřáta na 40 °C a po přidání 3,5 g chloridu zinečnatého, kterým byla okamžitě rozrušena nepatrná vrstva pěny na povrchu suspenze, byl do reaktoru

dávkován kapalným R 113 uvedené kvality stálou rychlostí 110 g/120 min. Reakční teplota byla chlazením reaktoru udržována na 42 °C. Složení produkce odpovídalo hodnotám příkladu 1.

Zbylý zinek cca 4 g, stále krytý olejovým filmem, byl schopen další reakce, jak bylo prokázáno využitím těchto nashromážděných zbytků z více podobných operací pro další dechloraci, tentokrát již bez dalšího přídatku oleje na tvorbu filmu. Během operace nebyla vůbec pozorována v reakční směsi tvorba pěny.

Příklad 5

Postup přípravy byl zcela shodný s příkladem 4, přičemž nebylo použito emulgátoru.

Obsah 1,1,2-trifluor 1,2-dichlorethanu ve výsledné produkci byl cca 3 % obj., což je o 1 % obj. vyšší než při použití emulgátoru (př. 3 a 4) nebo většího množství použitého minerálního oleje.

Doba trvání operace byla 180 minut, avšak nebyla opět vůbec pozorována tvorba pěny v reakční směsi.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob přípravy fluorochlorethenů dechlorací odpovídajících fluorochlorethanů s minimálně jedním atomem chloru na každém uhlíku práškovým zinkem, vyznačený tím, že se příslušný fluorochlorethan přivádí při teplotě 30 až 60 °C do styku s vodnou suspenzí práškového zinku, jehož povrch je kryt olejovým filmem.

2. Způsob přípravy fluorochlorethenů podle bodu 1, vyznačený tím, že se příslušný fluorochlorethan přivádí do styku s vodnou suspenzí práškového zinku připravitelnou vnesením práškového zinku do oleje obsahujícího nenasycené uhlovodíky s jodovým číslem 10 až 25 v množství 0,2 až 0,5 dílu hm. oleje na 1 díl hm. použitého zinku a následným přidáváním vody.

3. Způsob přípravy fluorochlorethenů podle bodu 1, vyznačený tím, že se příslušný fluorochlorethan přivádí do styku s vodnou suspenzí práškového zinku připravitelnou

intenzivním mícháním vodné emulze oleje obsahujícího nenasycené uhlovodíky s jodovým číslem 10 až 25, do níž se vnáší práškový zinek v množství 1 dílu hm. použitého zinku na 0,005 až 0,1 dílu hm. oleje.

4. Způsob přípravy fluorochlorethenů podle bodu 1, vyznačený tím, že se příslušný fluorochlorethan přivádí do styku s vodnou suspenzí práškového zinku připravitelnou emulzací oleje obsahujícího nenasycené uhlovodíky s jodovým číslem 10 až 25, za přítomnosti 0,02 až 0,05 dílu hm. emulgátoru na 1 díl hm. oleje, zvoleného s výhodou ze skupiny anionaktivních emulgátorů alkylsulfonového typu, přičemž do vzniklé emulze se vnáší práškový zinek v množství 1 díl hm. práškového zinku na 0,005 až 0,1 dílu hm. oleje.

5. Způsob přípravy fluorochlorethenů podle bodu 1, vyznačený tím, že se zinek aktivuje přidavkem chloridu zinečnatého.