

ČESKOSLOVENSKÁ
SOCIALISTICKÁ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

268 085

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 29/32

C 07 C 29/44

C 07 C 29/34

C 07 C 29/64

(21) PV 427-87.T

(22) Přihlášeno

21 01 87

(40) Zveřejněno

14 08 89

(45) Vydáno

31 10 90

(75)

Autor vynálezu

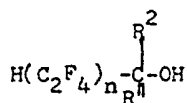
PALETA OLDŘICH ing. CSc.,
ŠORM MILOSLAV ing. CSc.,
NEŠPŮREK STANISLAV RNDr. CSc.,
ULBERT KAREL RNDr. CSc., PRAHA,
KOROPECKÝ IGOR ing. CSc., PARDUBICE,
KUBÁNEK VLADIMÍR prof. ing. CSc.,
DĚDEK VÁCLAV prof. ing. CSc., PRAHA

(54)

Způsob výroby fluorovaných alkanolů
a zařízení k provádění výroby

(57) Účelem řešení je výroba fluorovaných alkanolů, a to primárních, sekundárních i terciárních, které obsahují v molekule fluorované alkyly typu $H(C_2F_5)_n$. Fluorované alkanoly se vyrábějí reakcí tetrafluorethenu s alifatickými primárními a sekundárními alkoholy o počtu atomů uhlíku 1 až 8 za iniciace ultrafialovým zářením za tlaku 0,1 až 1,0 MPa při teplotách -50 až 150 °C. Výroba se provádí v soustavě dvou a více fotochemických reaktorů, které jsou střídavě nebo cyklicky zapojovány do činnosti, přitom alespoň dva jsou za činnosti zapojeny do série. Regulace reakčních podmínek, plnění a vyprazdňování fotochemických reaktorů je řízeno počítačem prostřednictvím příslušných akčních členů. Uvedené fluorované alkanoly připravené popsaným způsobem slouží jako speciální rozpouštědla, přísady do povrchové aktivních látek, uplatňují se v syntéze monomerů pro optoelektroniku, mikroelektroniku a v přípravě látek pro úpravu textilií.

Vynález se týká způsobu výroby fluorovaných alkanolů obecného vzorce



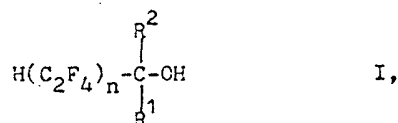
reakcí tetrafluorethenu s jednoduchými alifatickými alkoholy za iniciace ultrafialovým zářením v soustavě fotochemických reaktorů. Vynález se dále týká zařízení k provádění výroby.

Fluorované alkanoly se připravují řadou syntetických postupů. Výchozí sloučeniny jsou různorodé povahy a zpravidla se jedná o halogenované látky. Poslední stupeň syntéz využívá reakcí adičních, redukčních i substitučních. Adiční reakce zahrnují několik typů a mezi nimi jsou to adice alkanolů na fluorované alkeny, kdy vznikají primární, sekundární i terciární fluorované alkanoly. V literatuře je rovněž uvedena příprava fluorovaných alkanolů typu $\text{H}(\text{C}_2\text{F}_4)_n - \text{CR}^1\text{R}^2(\text{OH})$. Z technického hlediska se zařízení pro jejich přípravu rozděluje na dva základní typy a to na zařízení tlaková neprůtočná a na zařízení průtočná pracující s určitým přetlakem.

Vsádková tlaková zařízení jsou představována autoklávy nebo kovovými bombičkami, ve kterých se reakce iniciuje termickými iniciátory radikálových reakcí, jako jsou organické peroxidy a azolátky. Jediným druhem tlakového vsádkového reaktoru jsou skleněné ampule. V nich se iniciace provádí zahříváním stejně jako v autoklávech, nebo jsou-li zhotoveny z opticky propustného skla, lze adiční reakci iniciovat ultrafialovým zářením z vnějšku. Ve všech druzích tlakových zařízení lze k iniciaci rovněž použít gama-radia-
ci. Nevýhodou vsádkových autoklávů je především náročný provoz a menší možnost regulace reakčních podmínek, jako je stálá teplota od počátku reakce, stálá koncentrace reaktantů. Kromě toho počáteční relativně vysoká koncentrace tetrafluorethenu na počátku reakce vede ke zvýšené tvorbě telomerních produktů. Zařízení pro iniciace reakce gama-radia-
cí nelze instalovat v prostorách s běžným pracovním režimem. Nevýhodou tlakových ampulí je to, že jsou vhodné pro přípravu malých množství produktů v laboratorním měřítku.

Průtočná zařízení podle literatury reprezentuje způsob výroby uvedených fluoralkanolů v ponorném fotochemickém reaktoru. Reakční směs je míchána uváděným tetrafluoret-
henem, který je uváděn takovou rychlostí, aby stačil zreagovat. Avšak na konci reakce je průtok uváděného tetrafluorethenu nízký, směs je míchána nedostatečně, a tím se zhor-
šuje přívod tetrafluorethenu do reakční zóny nebo je nutno používat reaktory s rela-
tivně tenkou vrstvou reakčního roztoku v radiálním směru od pláště fotochemického zdro-
je ke stěně fotochemického reaktoru. Ke konci reakce se tak zároveň snižuje energetic-
ká účinnost zařízení.

Nevýhody dřívějších postupů odstraňuje způsob výroby fluorovaných alkanolů obecné-
ho vzorce I



kde n činí 1 až 6, R^1 je vodík nebo alkyl o počtu atomů uhlíku 1 až 3, R^2 je vodík ne-
bo alkyl o počtu atomů uhlíku 1 až 6 reakcí tetrafluorethenu s alifatickými alkoholy obec-
ného vzorce II,



kde R^1 a R^2 mají význam uvedený výše, za iniciace ultrafialovým zářením při teplotách
-50 až 150 °C a tlaku 0,1 až 1,0 MPa, vyznačující se tím, že tetrafluorethen podrobí
reakci s alifatickými alkoholy v soustavě fotochemických reaktorů, z nichž nejméně kaž-
dé dva jsou zapojeny do série za činnosti, za současného snímání hodnot průtoku tetra-

fluorethenu, načež se podle sejmutých hodnot první vypojí z činnosti a jeden z dosud nezapojených se zapojí do činnosti, přičemž se vypínání provádí při dosažení koncentrace produktů v reakční směsi nejvýše 15 % hmotnostních.

Podstata zařízení spočívá v tom, že sestává ze zásobníku na alifatický alkohol obecného vzorce II upravený pro fotochemickou reakci, opatřený čidlem tlaku, analyzátozem čistoty alkoholu obecného vzorce II, čidly výšky hladiny, akčním členem přívodu dusíku, akčním členem vyrovnávače tlaku a akčním členem vypouštění alkoholu obecného vzorce II, z odměrky na alkohol obecného vzorce II, opatřené čidlem tlaku, čidly výšky hladiny, akčním členem přívodu dusíku, akčním členem vyrovnávače tlaku a akčním členem vypouštění, a z fotochemických reaktorů, přitom každý z fotochemických reaktorů je opatřen čidlem tlaku, čidly výšky hladiny, přívodem tetrafluorethenu, analyzátozem koncentrace produktů, čidlem teploty, ventilem přívodu tetrafluorethenu, ventily přívodu a odvodu tetrafluorethenu z jiných fotochemických reaktorů v soustavě, akčním členem přívodu alkoholu obecného vzorce II, akčním členem přívodu dusíku, akčním členem vyrovnávače tlaku, akčním členem vypouštění reakční směsi, míchadlem a ponorným zdrojem ve zdroji ultrafialového záření.

Způsob výroby a zařízení pro výrobu fluorovaných alkanolů podle vynálezu má řadu výhod, spočívajících v účinném míchání reakční směsi a v lepším transportu tetrafluorethenu do reakční zóny, což má za následek větší rychlost reakce a celkově lepší využití energie záření. Další výhodou je podstatně vyšší produktivita zařízení při sériovém zapojení reaktorů ve srovnání se situací, jestliže každý z reaktorů pracuje nezávisle se samostatným vstupem tetrafluorethenu. Sériovým zapojením reaktorů a jejich střídavým odpojováním z činnosti a zapojováním do činnosti lze udržet rovnoměrný, maximální průtok tetrafluorethenu ze zdroje nezávisle na obsahu produktů v reaktorech. Konečně řízení regulačních činností počítačem vede k výraznému snížení počtu obsluhujících pracovníků.

Způsob a zařízení podle vynálezu jsou blíže vysvětleny na příkladném provedení podle připojených výkresů, kde obr. 1 a obr. 2 značí schéma zapojení fotochemických reaktorů na přívod a odvod tetrafluorethenu ve výrobní jednotce a obr. 3 značí schéma části zařízení s fotochemickým reaktorem 1. Jak je zřejmé z obr. 1 a 2, jedná se o výrobní jednotku se soustavou čtyř fotochemických reaktorů 1, 2, 3, 4, které jsou připojeny ke zdroji tetrafluorethenu jednak paralelně prostřednictvím ventilů 5, 7, 9, 11, jednak je každý fotochemický reaktor spojen se všemi třemi zbývajících prostřednictvím ventilů, které mohou působit jako vstupní nebo výstupní. Například fotochemický reaktor 2 je spojen s ostatními fotochemickými reaktory ventily 6, 8, 14. Zapojení umožňuje, aby kterákoliv dvojice nebo trojice fotochemických reaktorů byla zapojena do série, případně mohou být do série zapojeny všechny čtyři fotochemické reaktory soustavy v libovolném pořadí. Tetrafluorethen je do soustavy fotochemických reaktorů uváděn přes ventil 15. Všechny ventily 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 představují akční členy a jejich funkce je ovládána počítačem. Na obr. 1 jsou v činnosti fotochemické reaktory 1 a 2, přitom fotochemický reaktor 1 je zapojen jako první. Po dosažení stanoveného obsahu produktů ve fotochemickém reaktoru 1 je tento odpojen z činnosti a do činnosti je zapojen fotochemický reaktor 2. Obr. 2 znázorňuje, že prvním v sérii se nyní stal fotochemický reaktor 2. Po skončení reakce ve fotochemickém reaktoru 2 a jeho odpojením z činnosti se stane prvním reaktorem v sérii fotochemický reaktor 3 a druhým buď fotochemický reaktor 4, nebo 1. Využití reaktorů se tedy cyklicky opakuje. Po odpojení reaktoru z činnosti se z něj vyprázdní reakční směs a reaktor se opět naplní methanolem. Analogicky se cyklicky opakuje zapojení a vypojení, jsou-li do série zapojeny tři reaktory v soustavě čtyř fotochemických reaktorů.

Výrobu fluorovaných alkanolů uvedeným způsobem umožňuje zařízení podle vynálezu. Toto zařízení je s jedním fotochemickým reaktorem schematicky znázorněno na obr. 3. Znázorněné akční členy jsou dálkově ovládány a signály všech čidel jsou dálkově regi-

strovány, což umožňuje automatizovat výrobu do vysokého stupně a efektivně ji řídit počítačem podle stanoveného programu. Zařízení podle vynálezu sestává z následujících hlavních částí: Ze soustavy fotochemických reaktorů, přitom na obr. 3 je znázorněn jeden fotochemický reaktor 1 soustav, ze zásobníku 16 na methanol a z odměrky 24 na methanol. Celé zařízení pracuje v atmosféře dusíku nebo jiného inertního plynu a zároveň se udržuje ve všech částech zařízení nastavený přetlak proti atmosféře. Jakmile poklesne v kterékoli části zařízení tlak, který registrují čidla 17, 28, 37, proti nastavené hodnotě, dává počítač pokyn příslušným akčním členům 22, 26, 33, aby úbytek tlaku byl vyrovnán prostřednictvím dusíku nebo jiného inertního plynu, například argonu. Nádoby s kapalinami jsou opatřeny čidly pro signalizaci dvou úrovní hladiny, podle signálů čidel pak akční členy umožňují plnění nádob na požadovanou hladinu. Zásobník 16 na methanol obsahuje čidlo 20, které signalizuje minimální hladinu, čidlo 19 signalizuje horní hladinu, plnění zásobníku otevírá akční člen 21 a při plnění otevírá odvodušnění akční člen 23. Kvalita methanolu je periodicky nebo průběžně kontrolována analyzátozem 18. Ze zásobníku 16 přechází methanol do odměrky 24, která je opatřena čidly 29, 30 pro signalizaci horní hladiny a dolní hladiny, čidla ovládají prostřednictvím počítače akční člen 25. Při vyprazdňování zásobníku 16 se pokles tlaku, registrovaný čidlem 17, vyrovnává dusíkem prostřednictvím akčního členu 22. Při plnění odměrky se vzrůst tlaku vyrovná odvodušněním přes akční člen 27, při vyprazdňování odměrky 24 se pokles tlaku podle čidla 28 vyrovná inertním plynem prostřednictvím akčního členu 26. Z odměrky 24 je methanol přepouštěn do fotochemického reaktoru 1 prostřednictvím akčních členů 31 a 32, přitom přetlak v reaktoru, registrovaný čidlem 37, vyrovnává odvodušněním akční člen 36. Fotochemický reaktor 1 je kromě toho opatřen čidly 40, 42 signalizace výšky hladin, čidlem 37 tlaku, nízkotepeelným zpětným chladičem 35, zdrojem nebo zdroji 38 ultrafialového záření, účinným míchadlem 39, analyzátozem 43 obsahu produktů a akčním členem 44 pro vyprazdňování fotoreaktoru. Tetrafluorethen je veden ke dnu fotochemického reaktoru přes ventil 5, který se uzavírá podle signalizace analyzátoru 43 nebo čidla 34 průtoku. Nezareagovaný tetrafluorethen vychází fotochemického reaktoru 1 přes nízkotepeelný zpětný chladič 35 a přes ventily 6, 9, 13 do dalších fotochemických reaktorů. Čidlo průtoku trvale indikuje průtok tetrafluorethenu. Je-li průtok tetrafluorethenu pod minimální hranicí, dává signál prostřednictvím počítače ventilu 5, který se více pootevře. Takový stav může nastat na začátku reakce, kdy tetrafluorethen rychle reaguje a nastane pokles tlaku. Pokud vzroste průtok nad nastavenou maximální hranici, dojde k signalizaci odpojení fotochemického reaktoru z činnosti. Tento signál může být srovnáván s údajem analyzátoru 43 obsahu produktů. Při odpojení z činnosti se nejdříve uzavírají ventil 5 a příslušné ventily 6, 9, 13 podle způsobu zapojení fotochemických reaktorů, otevře se přívod dusíku přes akční člen 33 a otevře se akční člen 44 vypouštění. Po vyprázdnění na spodní hladinu čidla 42 se postupně uzavřou akční členy 44, 33 a nastane fáze napouštění fotochemického reaktoru methanolem sledem operací, jak byly uvedeny výše. Teplota ve fotochemických reaktorech je udržována vnějším plášťovým a nebo vnitřním chlazením, přitom režim chlazení je řízen pomocí signálů čidla 45 samostatně nebo zapojením rovněž na počítač, který řídí reakci. Ponorné zdroje 38 záření jsou chlazeny v případě, že se znatelně ohřívají. S výhodou se využívá ponorný obal zdroje záření s evakuovaným křemenným pláštěm. Režim chlazení zdrojů záření lze rovněž řídit samostatně nebo ve spojení s řízením reakce.

Způsob podle vynálezu je dále popsán na dalších příkladech provedení.

Příklad 1

V serii dvou ponorných fotochemických reaktorů objem 1 litr a opatřených hermetickým míchadlem obsahoval každý 700 g methanolu; zdroj ultrafialového záření tvořila ultrafialová výbojka 400 W. Stejně parametry měl i třetí fotochemický reaktor, který byl ponechán v rezervě. Chladičí médium ve vnějším plášti fotochemických reaktorů bylo udržováno na teplotě -30 až -40 °C. Do této soustavy fotochemických reaktorů byl po-

močí ventilů ovládaných počítačem prostřednictvím čidel uváděn plynný tetrafluorethen objemovou rychlostí $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ za tlaku $0,18 \text{ MPa}$. Obsah produktů byl sledován plynovou chromatografií. Po dosažení obsahu produktů cca 4 % hmot. byl první fotochemický reaktor vypojen z činnosti a druhý fotochemický reaktor byl nyní zapojen v pořadí jako první, zároveň třetí fotochemický reaktor byl zapojen do činnosti a v sérii jako druhý. Činnost reaktorů byla přerušena po dosažení obsahu produktů přibližně 4 % hmot. Postupně byly fotochemické reaktory cyklicky přepojovány do činnosti, po vypojení z činnosti byly reaktory vyprázdněny, znovu naplněny methanolem a připraveny k činnosti. Reakční směs ze tří fotochemických reaktorů byla rektifikována a po odstranění methanolu surový produkt obsahoval (rel. % hmotnostních, stanoveno plynovou chromatografií) 62 % 2,2,3,3-tetrafluorpropanolu 21 % 1H,1H,5H-oktafluorpentanolu, 8 % 1H,1H,9H-hexa-dekafluornonanolu, cca 4 % 1H,1H,11H-eikosafluorundekanolu a cca 2 % 1H,1H,13H-tetra-kosafluortridekanolu, přitom cca 3 % tvořily neidentifikované látky.

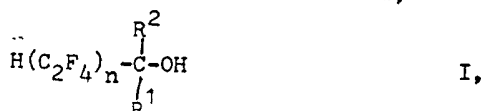
Příklad 2

V soustavě čtyř fotochemických reaktorů byly zapojeny v sérii a činnosti tři z nich a obsahovaly po 750 g 1-butanolu. Zdrojem záření ve fotochemických reaktorech byla ultrafialová výbojka 400 W. Tetrafluorethen byl do této série tří fotochemických reaktorů uváděn za tlaku $0,47 \text{ MPa}$ objemovou rychlostí $58 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Obsah hlavního produktu, 1,1,2,2-tetrafluor-3-hexanolu, byl ve fotochemických reaktorech sledován plynovou chromatografií a po dosažení jeho obsahu cca 2,5 % hmot. byl první fotochemický reaktor vypojen z činnosti jako první v sérii byl zapojen dosud rezervní čtvrtý fotochemický reaktor se stejnou počáteční náplní 1-butanolu jako předchozí tři fotochemické reaktory. Reakční směs z fotochemických reaktorů byla rektifikována a po odstranění hlavního podílu 1-butanolu obsahoval surový produkt cca 89,5 % hmot. 1,1,2,2-tetrafluor-3-hexanolu, zbylý podíl tvořil 1-butanol a výševroucí látky podle analýzy plynovou chromatografií.

Fluorované alkanoly připravené podle vynálezu slouží jako speciální rozpouštědla polymerů, jako přísady do povrchově aktivních látek, uplatňuje se ve výrobě látek pro úpravu textilií a při syntéze monomerů pro mikroelektroniku a optoelektroniku.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby fluorovaných alkanolů obecného vzorce I,



kde n činí až 6, R^1 je vodík nebo alkyl o počtu atomů uhlíku 1 až 3, R^2 je vodík nebo alkyl o počtu atomů uhlíku 1 až 6 reakcí tetrafluorethenu s alifatickými alkoholy obecného vzorce II,

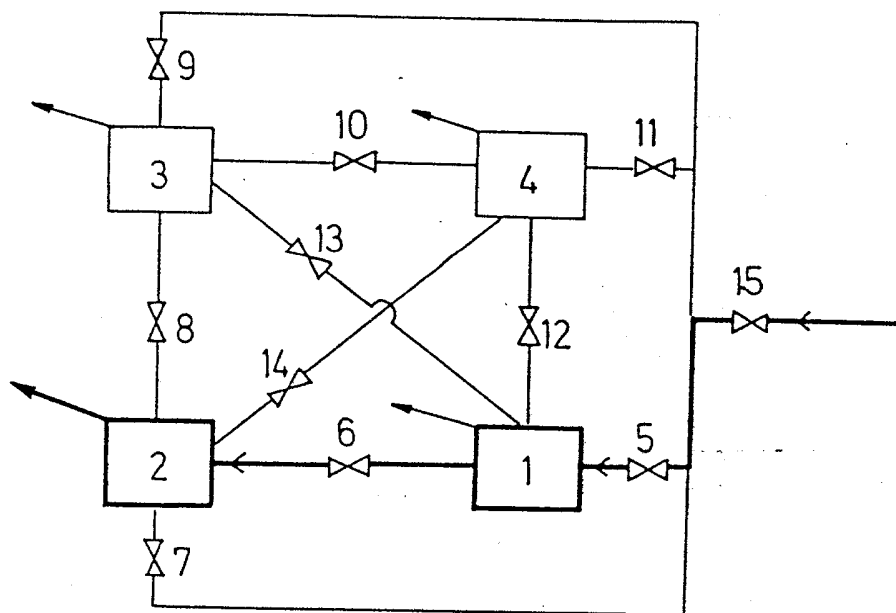


kde R^1 a R^2 mají význam uvedený výše, na iniciace ultrafialovým zářením při teplotách -50 až 150°C a tlaku $0,1$ až $1,0 \text{ MPa}$, vyznačující se tím, že se tetrafluorethen podrobí reakci s alifatickými alkoholy v soustavě fotochemických reaktorů, z nichž nejméně každé dva jsou napojeny do série za činnosti, za současného snižování hodnot průtoku tetrafluorethenu, načež se podle sejmутých hodnot první vypojí z činnosti a jeden z dosud nezapojených se zapojí do činnosti, přičemž se vypínání provádí při dosažení koncentrace produktů v reakční směsi nejvýše 15 % hmotnostních.

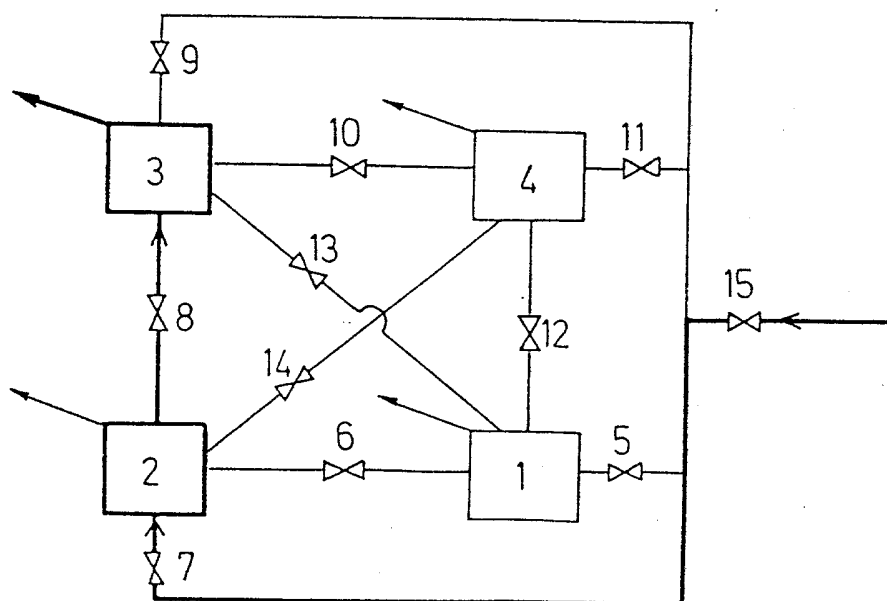
2. Zařízení k provádění způsobu podle bodu 1, vyznačující se tím, že se skládá ze zásobníku (16) na alifatický alkohol obecného vzorce II upravený pro fotochemickou reakci, opatřený čidlem (17) tlaku, analyzátozem (18) čistoty alkoholu obecného vzorce II, čidly (19, 20) výšky hladiny, akčním členem (21) přívodu dusíku, akčním členem (23) vyrovnávače tlaku a akčním členem (25) vypouštění alkoholu obecného vzorce II, z odměrky (24) na alkohol obecného vzorce II, opatřené čidlem (28) tlaku, čidly (29, 30) výšky hladiny, akčním členem (26) přívodu dusíku, akčním členem (31) vypouštění a z fotochemických reaktorů, přitom každý z fotochemických reaktorů (1) je opatřen čidlem (37) tlaku, čidly (40, 42) výšky hladiny, přívodem (41) tetrafluorethenu, analyzátozem (43) koncentrace produktů, čidlem (45) teploty, ventilem (5) přívodu tetrafluorethenu, ventily (6, 12, 13) přívodu a odvodu tetrafluorethenu z jiných fotochemických reaktorů v soustavě, akčním členem (12) přívodu alkoholu obecného vzorce II, akčním členem (33) přívodu dusíku, akčním členem (36) vyrovnávače tlaku, akčním členem (44) vypouštění reakční směsi, míchadlem a ponorným zdrojem nebo zdroji (38) ultrafialového záření.

3 výkresy

C3 268085 B1

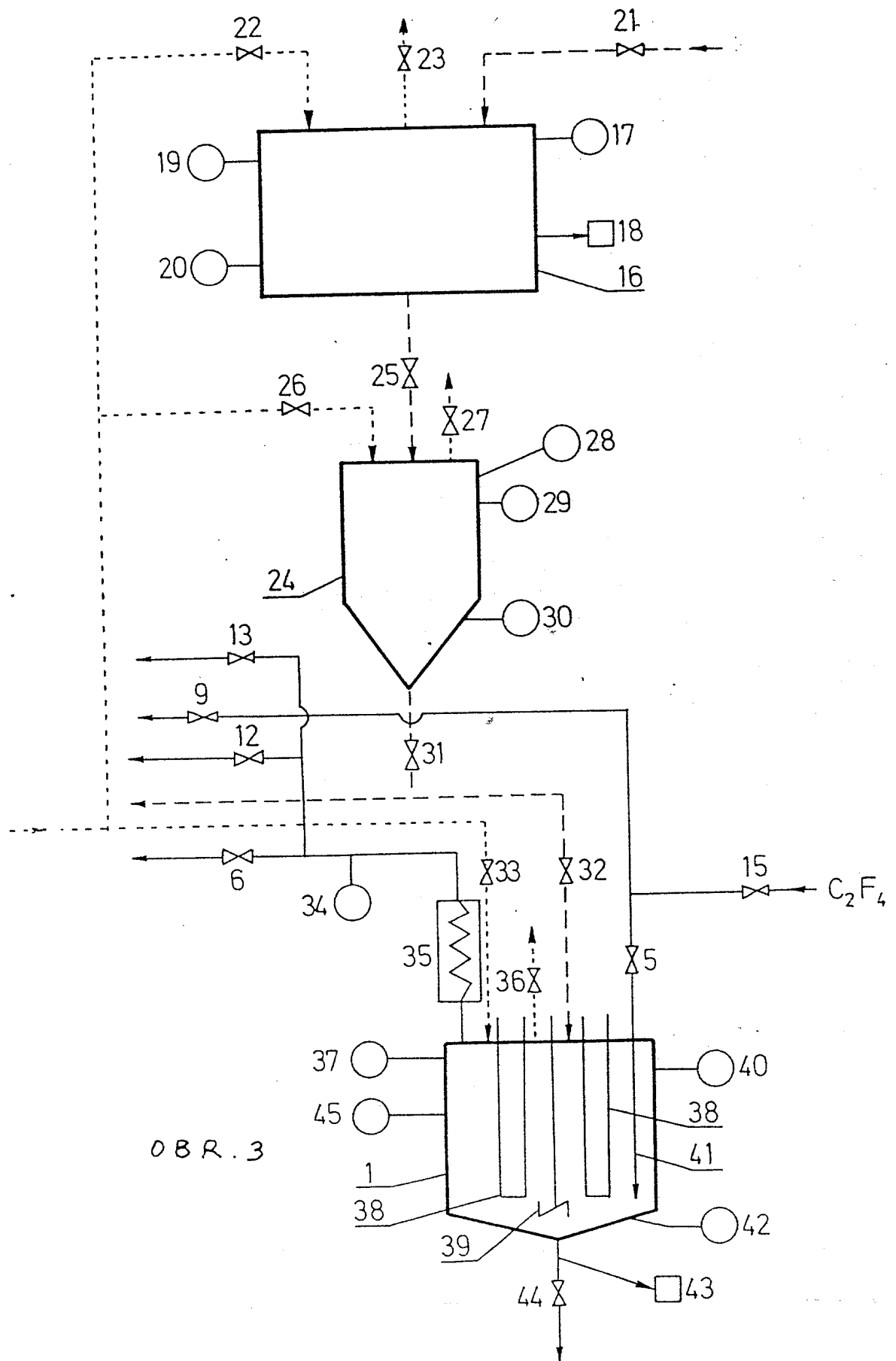


OBR 1



OBR 2

CS 268085 B1



0 B R . 3