

POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWAURZĄD
PATENTOWY
PRL

OPIS PATENTOWY

60068

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 17.VII.1967 (P 121 744)

Pierwszeństwo: _____

Opublikowano: 20.IV.1970

Kl. 12 o, 2/01

MKP C 07 c₁ 19/08

UKD

Twórca wynalazku: inż. Włodzimierz Rzepczyński

Właściciel patentu: Centralne Biuro Konstrukcji Okrętowych Nr 2,
Gdańsk-Wrzeszcz (Polska)

Sposób otrzymywania dwubromodwufuorometanu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania dwubromodwufuorometanu, który znajduje głównie zastosowanie jako szybko działający środek gaśniczy. Używany on jest szczególnie do gaszenia pomieszczeń zamkniętych w obecności ludzi, a także do gaszenia czułych urządzeń i ładunków zamiast dotychczas stosowanego dwutlenku węgla, tetry, czy bromku metylu.

Według znanych dotychczas metod dwubromodwufuorometanu można otrzymać między innymi działając fluorkiem srebra na trójbromofluorometan (H. Rathsburg, Berichte 51 s 669), lub spalając katalitycznie metan wobec bromu, fluoru, lub fluorowodoru (opis patentowy Stanów Zjednoczonych Ameryki nr 2.578.913 i brytyjski opis patentowy nr 745.818).

Według innej znanej metody pochodne fluorowe poddaje się katalitycznej bromolizie w temperaturze około 500—900°C na przykład w platynowej rurze, (opisy patentowe Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 2.639.301, 2.871.274, 2.875.274), lub działa się katalitycznie fluorowodorem na pochodne halogenowe węgla w temperaturze 300—500°C (opisy patentowe Stanów Zjednoczonych Ameryki nr nr 2.744.148, 2.745.886 i brytyjski opis patentowy nr 805.503). Dwubromodwufuorometan otrzymuje się również przez ogrzewanie w platynowej butelce fluorku antymonu z czterobromkiem węgla — CBr₄ osiągając przy tym wydajność produktu rzędu 5—10% (Y. Dessirant, Bull. Soc. Chim. Belges 67 s.

2

676—687, J. M. Birchall i inni J. Chem. Soc. 1959 r. s. 13—17), lub działając czterofluorkiem siarki na czterobromek węgla (J. Am. Chem. Soc. 82 s 5107—5110).

Według dwóch ostatnich publikacji dwufuorodwubromometan otrzymuje się przez ogrzewanie trójfaluorku antymonu z czterobromkiem węgla i bromem w ciśnieniowej butelce platynowej w czasie do 9 godzin i w temperaturze 125—160°C. Wydajność CF₂ Br₂ wynosi w pierwszym przypadku 4—5%, a w drugim 5—10%.

Wadą opisanych metod jest niska wydajność, duża ilość toksycznych zanieczyszczeń, konieczność stosowania ciśnień i drogiej aparatury oraz trudności technologiczne związane z użyciem lotnych substratów oraz wysokich temperatur lub katalizatorów.

Celem niniejszego wynalazku było opracowanie nowego sposobu wytwarzania dwubromodwufuorometanu pozwalającego otrzymać produkt bez toksycznych zanieczyszczeń, podwyższyć wydajność procesu i uniknąć wysokich ciśnień, temperatur, a także stosowania platynowej aparatury.

Sposobem według wynalazku dwubromodwufuorometan wytwarza się na drodze bezciśnieniowej reakcji soli złożonej SbBr₂F₃ z czterobromkiem węgla w roztworze bezwodnego bromku antymonowego, przy ciągłym usuwaniu powstającego produktu. Reakcja ta przebiega szybko, jednofazowo w zakresie temperatur 50—200°C.

Produkt końcowy odznacza się wysoką czystością, co ma istotne znaczenie ze względu na jego fizjologiczne działanie na ludzi podczas gaszenia pożarów.

Stwierdzono, że na zwiększoną wydajność reakcji i spadek zanieczyszczeń w produkcie końcowym wpływa niska temperatura reakcji, bezwodne środowisko i krótki czas trwania procesu. Osiąga się to dzięki użyciu SbBr_3 jako rozpuszczalnika i ciągłemu odprowadzaniu produktu poprzez kolumnę deflegmacyjną. Substraty można regenerować periodycznie.

Sposób według wynalazku nie posiada wad znanych dotychczas sposobów. Pozwala na uzyskanie do 75% wydajności czystego produktu, a ponadto pozostałe po reakcji sole antymonu można w części regenerować i w części oddzielać oraz zawracać do ponownego wykorzystania. Surowy produkt wrze w granicach 2–3°C, a koniec destylacji objawia się gwałtownym spadkiem temperatury. Pozostałości poreakcyjne soli antymonowych i związków węgla zawraca się do reakcji po uprzednim rozfrakcjonowaniu przez destylację. Niedogon rozpuszcza się w stężonym kwasie fluorowodorowym lub solnym i wytrąca jako tlenek antymonu roztworem NaOH , a następnie przeprowadza we fluorek za pomocą fluorowodoru.

Otrzymywanie dwubromodwufuorometanu sposobem według wynalazku wyjaśnia niżej podany przykład.

Przykład. Do 36 części wagowych bezwodnego CBr_4 dodaje się 15 części wagowych bezwodnego SbBr_3 oraz 40 części wagowych SbBr_2F_3 i po zmieszaniu ogrzewa do temperatury 95°C w naczyniu szklanym, lub ze stopu Monela zaopatrzo-

nym w kolumnę deflegmacyjną. Po 30 minutach następuje wrzenie mieszaniny. Wydzielający się produkt gazowy kieruje się do kolumny deflegmacyjnej chłodzonej do temperatury 21°C tak, by temperatura par wylotowych była zawarta w granicach 19–22°C. Produkt odbiera się w odbieralniku chłodzonym solanką do temperatury –10°C. Na odpowietrzeniu instaluje się wymrażalnik chłodzony suchym lodem w celu wyłapania resztek produktu.

Po upływie 3 godzin otrzymuje się około 19 części surowego CBr_2F_2 , co stanowi około 80% wydajności. Surowy produkt rektyfikuje się na kolumnie, potem płucze kolejno 6% roztworem kwasu winowego, 8% siarczynem sodu, 1,5% ługiem sodowym i wodą. Po wysuszeniu nad silikażelem warstwę CBr_2F_2 destyluje się w kolumnie rektyfikacyjnej zbierając frakcję o temperaturze wrzenia 21–23°C. Resztki CBr_2F_2 odzyskuje się z wymrażalnika, z roztworów płuczających i silikażelu przez odparowanie w temperaturze 80°C. Wydajność czystego produktu — 17 części wagowych, to jest około 75% teoretycznej.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania dwubromodwufuorometanu przez działanie dwubromotrójfluorku antymonu na czterobromek węgla **znamienny tym**, że reakcję prowadzi się w roztworze bezwodnego trójbromku antymonu, w temperaturze 50–200°C przy ciągłym odprowadzaniu gazowego produktu ze środowiska reakcyjnego i wykraplaniu go przez oziębienie.