



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

220740

(11)

(B1)

[22] Přihlášeno 02 07 81
[21] (PV 5113-81)

[40] Zveřejněno 15 09 82

[45] Vydáno 15 12 85

[51] Int. Cl.³
C 07 C 19/00

[75]

Autor vynálezu

PALETA OLDŘICH ing. CSc., SVOBODA JIŘÍ ing. CSc., PRAHA,
ŠTĚPAN LEO ing., ÚSTÍ nad Labem, KVIČALA JAROSLAV ing.,
ČESKÉ BUDĚJOVICE, POŠTA ANTONÍN ing. CSc., DĚDEK VÁCLAV
prof. ing. CSc., PRAHA

[54] Způsob přípravy tetrachlortetrafluorpropanu

1

2

Účelem vynálezu je snížit nebezpečí nekontrolovaného průběhu reakce, při níž tetrachlortetrafluorpropan vzniká, a umožnit zlepšenou regulaci reakční teploty zejména tehdy, jestliže se syntéza tetrachlortetrafluorpropanu provádí ve větším objemu.

Uvedeného účelu se dosáhne tím, že se reakce provádí v prostředí chlorovaných uhlovodíků, přičemž se reakční složky, tj. trichlorfluormethan, chlortrifluorethen a chlorid hlinitý přidávají do reaktoru postupně při teplotě -10 až 50°C a za tlaku atmosférického nebo do tlaku $1,5\text{ MPa}$. Jako chlorovaná rozpouštědla se používají dichlormethan, tetrachlormethan, tetrachlorethen, hexachlorpropan, trichlortrifluorethan, trichlorpentafluorpropan, tetrachlortetrafluorpropan, pentachlortrifluorpropan a hexachlordifluorpropan.

Vynález se týká způsobu přípravy tetrachlortetrafluorpropanu obecného vzorce



reakcí trichlorfluormethanu s chlortrifluorethenem v přítomnosti chloridu hlinitého.

Perhalogenované chlorfluorpropany se připravují různými způsoby. Některé představují jednostupňovou reakci, jiné sestávají z vícestupňových syntetických postupů. Mezi jednostupňové syntézy náleží fluorace pentachlortrifluorpropanu, adice chloru na dichlortetrafluorpropen, adice chloru na tetrafluorallen, adice halogenmethanů na fluorované etheny a fluorace chlorovaných a fluorovaných propenů fluoridem olovičitým. Mezi vícestupňové syntézy tetrachlortetrafluorpropanu náleží chlorace částečně fluorovaných propanů spojená s následnou fluorací a postupná chlorace fluorovaných propanů. V literatuře je rovněž uvedena příprava tetrachlortetrafluorpropanu adicí trichlorfluormethanu na chlortrifluorethen v přítomnosti chloridu hlinitého. Tato adice je exotermní reakcí a provádí-li se ve větším objemu může nabýt nekontrolovaného průběhu. Při neregulované reakci hrozí poškození výrobního zařízení a tvoří se vyšší podíl vedlejších chlorovaných produktů.

Nevýhody dřívějšího postupu odstraňuje způsob přípravy tetrachlortetrafluorpropanu obecného vzorce



reakcí trichlorfluormethanu s chlortrifluorethenem v přítomnosti chloridu hlinitého. Jeho podstata spočívá v tom, že se reakce provádí v halogenovaných uhlovodících, například v dichlormethanu a/nebo tetrachlormethanu a/nebo tetrachlorethenu a/nebo hexachlorpropenu a/nebo trichlortrifluorethanu a/nebo trichlorpentafluorpropanu a/nebo tetrachlortetrafluorpropanu a/nebo pentachlortrifluorpropanu a/nebo hexachlordifluorpropanu, přičemž se reakční složky přidávají do reaktoru postupně při teplotě -10 až 50°C za tlaku atmosférického nebo do tlaku $1,5\text{ MPa}$. Obvyklý postup je takový, že se k rozpouštědлу v reakční nádobě přidá část celkového množství chloridu hlinitého a trichlorfluormethanu a pak se přidává odděleně chlortrifluorethen, trichlorfluormethan a chlorid hlinitý. Velikosti počátečních podílů reaktantů a rychlost přidávání se řídí podle konstrukce zařízení tak, aby reakční teplota byla udržována v mezích -10 až 50°C . Důležitým faktorem je účinné míchání reakční směsi. Nový postup umožňuje dobrou kontrolu reakce, která se provádí ve větším měřítku, a dále se tímto postupem snižuje podíl vedlejších produktů.

Tetrachlortetrafluorpropan sestává zpravidla ze směsi šesti isomerů. Jejich obsah v produktu závisí na reakčních podmínkách, mj. na teplotě a množství chloridu hlinitého.

ho. Hlavní podíl ve směsi tvoří 1,1,1,2-tetrachlortetrafluorpropan s obsahem 35 až 60 procent molových, dále následuje 1,1,1,3-tetrachlortetrafluorpropan s obsahem 20 až 50 % molových. Zbýlý podíl 10 až 25 % molových je tvořen ostatními isomery tetrachlortetrafluorpropanu.

Tetrachlortetrafluorpropan je technickým nebořlavým rozpouštědlem, které se vyznačuje zvýšenou chemickou stálostí ve srovnání například s tetrachlorethenem.

Způsob podle vynálezu je dále popsán na několika příkladech provedení.

Příklad 1

Reaktor obsahoval jako výchozí vsádkové množství 1 litr tetrachlorethenu, 0,1 kg chloridu hlinitého a 2 kg trichlorfluormethanu při -10°C . Během 8 hodin byl do reaktoru uváděn plynný chlortrifluorethen v množství 5 kg, dále bylo postupně přidáno 5 kg trichlorfluormethanu. V intervalech 1 hodiny byl do reaktoru přidáván chlorid hlinitý po 0,1 kg v celkovém množství 0,5 kg. Reakční teplota byla postupně zvyšována na 40°C . Tlak v reaktoru nepřesáhl velikosti $1,5\text{ MPa}$ absolutní hodnoty. Ke konci reakce byla teplota krátce zvýšena na 50°C . Pak bylo do reaktoru přidáno 10 litrů vody, 1 litr kyseliny chlorovodíkové, surový produkt byl po rozložení chloridu hlinitého oddělen, vysušen bezvodým chloridem vápenatým a rektifikován. Tetrachlortetrafluorpropan byl jímán v rozmezí $110-113^\circ\text{C}$, výtěžek činil 7,86 kg.

Příklad 2

Reaktor obsahoval jako výchozí vsádkové množství 1 litr dichlormethanu, 0,1 kg bezvodého chloridu hlinitého a 2 kg trichlortrifluorethanu při -10°C . Během 8 hodin byl do reaktoru uváděn chlortrifluorethen v celkovém množství 5 kg a postupně přidáván trichlorfluormethan v celkovém množství 5,5 kg. V intervalech 1 hodiny byl do reaktoru přidáván chlorid hlinitý po dávkách 0,1 kg a v celkovém množství 0,5 kg. Reakční teplota byla postupně zvyšována až na 30°C . Po zpracování reakční směsi jako v příkladu 1 byl získán tetrachlortetrafluorpropan ve výtěžku 7,95 kg.

Příklad 3

Reaktor obsahoval jako výchozí vsádkové množství 1 litr pentachlortrifluorpropanu, 0,2 kg bezvodého chloridu hlinitého a 2 kg trichlorfluormethanu při 0°C . Během 8 hodin byl do reaktoru postupně přidáván chlortrifluorethen v celkovém množství 5 kg a trichlorfluormethan v celkovém množství 5 kilogramů. V intervalech 1 hodiny byl ke směsi přidáván chlorid hlinitý v celkovém množství 0,3 kg. Reakční teplota byla udr-

žována v rozmezí 10 až 30 °C. Hydraulickým ventilem byl v reakčním prostoru udržován přetlak 32 kPa. Po zpracování jako v příkladu 1 byl získán tetrachlortetrafluorpropan s výtěžkem 7,76 kg.

Příklad 4

Reaktor obsahoval jako výchozí vsádkové množství 1 litr trichlortrifluorethanu, 0,5 litru tetrachlortetrafluorpropanu, 0,3 kg bezvodého chloridu hlinitého a 2 kg trichlorfluormethanu při 0 °C. Během 8 hodin byl za míchání do reaktoru přidáván chlortrifluorethen v celkovém množství 5 kg a trichlorfluormethan v celkovém množství 5 kilogramů. V intervalech 1 hodiny byl ke

směsi přidáván chlorid hlinitý v celkovém množství 0,4 kg. Reakční teplota byla udržována v rozmezí 10 až 35 °C. Po zpracování reakční směsi jako v příkladu 1 byl získán tetrachlortetrafluorpropan ve výtěžku 8,06 kilogramu.

Tetrachlortetrafluorpropan je možno označit za nehořlavé, chemicky stálé rozpouštědlo s t. v. 110 až 112 °C. Z těchto vlastností vyplývá i jeho použití zejména tam, kde se dosud používá chemicky méně stálý perchlorethylen a kde cena rozpouštědla není rozhodující položkou. V první řadě je to oblast elektrotechniky, například v procesech sítotisku, při čištění elektrotechnických součástek a plošných spojů. Další použití se nabízí k čistícím operacím v jemné mechanice.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy tetrachlortetrafluorpropanu obecného vzorce



reakcí trichlorfluormethanu s chlortrifluorethenem v přítomnosti chloridu hlinitého vyznačený tím, že se reakce provádí v halogenovaných uhlovodících, například v dichlormethanu a/nebo tetrachlormethanu a/

/nebo tetrachlorethenu a/nebo hexachlorpropenu a/nebo trichlortrifluorethanu a/nebo trichlorpentafluorpropanu a/nebo tetrachlortetrafluorpropanu a/nebo pentachlortrifluorpropanu a/nebo hexachlordifluorpropanu, přičemž se reakční složky přidávají do reaktoru postupně při teplotě -10 až 50 °C za tlaku atmosférického nebo až do tlaku 1,5 MPa.