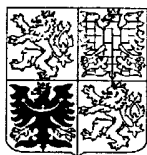


# PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

## 287 397

(19)  
ČESKÁ  
REPUBLIKA



ÚŘAD  
PRŮMYSLOVÉHO  
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **1996 - 225**  
(22) Přihlášeno: **25.07.1994**  
(30) Právo přednosti:  
**26.07.1993 GB 1993/9315450**  
(40) Zveřejněno: **15.05.1996**  
**(Věstník č. 5/1996)**  
(47) Uděleno: **13.09.2000**  
(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **15.11.2000**  
**(Věstník č. 11/2000)**  
(86) PCT číslo: **PCT/GB94/01591**  
(87) PCT číslo zveřejnění: **WO 95/03264**

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 C 17/10**  
**C 07 C 19/12**

(73) Majitel patentu:

ZENECA LIMITED, London, GB;

(72) Původce vynálezu:

Jackson Alan Raymond, Liverpool, GB;  
Doyle Sean James, Huddersfield, GB;  
Moorhouse Keith, Huddersfield, GB;  
Gray Thomas, Wakefield, GB;

(74) Zástupce:

Traplová Jarmila JUDr., Přístavní 24, Praha 7,  
17000;

(54) Název vynálezu:

**Způsob přípravy 1,1,1-trichlortrifluorethanu**

(57) Anotace:

Způsob přípravy 1,1,1-trichlortrifluorethanu při němž se 1,1-dichlor-2,2,2-trifluorethan uvede do styku s chlorem v reakční nádobě v kapalně fázi za přítomnosti chemického iniciátoru volných radikálů za tlaku od 0,1 do 2,0 MPa při teplotě v rozmezí od 50 do 120 °C, a produkt se oddělí z reakční směsi frakční destilací.

CZ 287397 B6



CZ 287397B6  
Batch : NOV2000

## Způsob přípravy 1,1,1-trichlortrifluorethanu

### Oblast techniky

5

Vynález se týká chloračního postupu pro přípravu 1,1,1-trichlortrifluorethanu.

### Dosavadní stav techniky

10

1,1,1-trichlortrifluorethan je významným chemickým meziproduktem, který se používá mimo jiné pro přípravu prekurzorů insekticidů na bázi pyrethroidů, jako je cyhalothrin a tefluthrin. Dosud se získal různými způsoby, včetně přesmyku isomerního produktu 1,1,2-trichlortrifluorethanu za přítomnosti halogenidů hliníku, a pomocí fotochemicky iniciované chlorace v plynné fázi z prekurzorů, které nejsou perhalogenované, jako je 1,1,1-trifluorethan. Použití těchto způsobů se však považuje za neuspokojivé, vzhledem k nízkým rychlostem přeměny, obtížnému oddělování produktu od výchozího materiálu nebo/a vytváření nežádoucích vedlejších produktů.

20

### Podstata vynálezu

Nyní bylo zjištěno, že pečlivou selekcí podmínek je možné získat 1,1,1-trichlortrifluorethan chlorací 1,1-dichlor-2,2,2-trifluorethanu, kterýžto postup je schopen zajišťovat vysoký stupeň přeměny s vysokou specificitou a snadným oddělením požadovaného produktu. Dále je možné upravit tento postup pro provádění nejen dávkovaným způsobem, ale rovněž semikontinuálním nebo kontinuálním způsobem, vhodným pro výrobu 1,1,1-trichlortrifluorethanu ve velkém rozsahu.

30

V souladu s tím vynález popisuje způsob přípravy 1,1,1-trichlortrifluorethanu, při kterém se 1,1-dichlor-2,2,2-trifluorethan podrobí chloraci uvedením 1,1-dichlor-2,2,2-trifluorethanu do styku s chlorem v reakční nádobě, kterýžto postup se vyznačuje tím, že se provádí v kapalně fázi za přítomnosti chemického iniciátoru volných radikálů za tlaku od 0,1 do 2,0 MPa při teplotě v rozmezí od 50 do 120 °C, a produkt se oddělí z reakční směsi frakční destilací.

35

V případě kontinuálního nebo semikontinuálního postupu se reaktanty postupně přivádějí do reakční nádoby v rychlosti, která je v souladu se stálou produkcí 1,1,1-trichlortrifluorethanu a s výhodným molárním poměrem chloru k 1,1-dichlor-2,2,2-trifluorethanu v rozmezí 1,0 až 2,5. Při stálé produkci se pohybuje molární poměr chloru k celkovému množství chlorovatelných atomů vodíku rovněž výhodně v rozmezí od 0,5 do 1,0.

40

Postup se provádí v uzavřeném systému s uspořádáním umožňujícím přívod a odvádění produktu. Všechny složky lze přivádět na jednom místě, typicky ve spodní části reaktoru, takže chlor probublává kapalinou. Při alternativním uspořádání lze chlor přivádět ve spodní části, zatímco ostatní složky se přivádějí ve vrchnější části, takže se vytváří protiproud, umožňující účinnější míchání. V samotné reakční nádobě lze podmínky postupu řídit regulací rychlosti přivádění reaktantů, reakční teploty a tlaku, za kterého se reakce provádí. Výběrem teploty a tlaku lze ovlivnit zejména rychlosti potencionálních konkurenčních reakcí. Tlak je částečně závislý na příspěvcích relativního tlaku par všech složek v plynné fázi, která je v rovnováze s kapalnou fází, ve které probíhá reakce a lze ho zvýšit zavedením tlakového inertního plynu, například dusíku. Pro optimální přeměnu se tlak výhodně udržuje v rozmezí 0,5 až 1,5 MPa a ještě výhodněji v rozmezí od 0,7 do 1,3 MPa.

55

Teplota, při které se postup provádí, je rovněž důležitým činitelem určujícím optimální přeměnu, a výhodně leží v rozmezí od 80 do 110 °C.

Postup se provádí za přítomnosti chemického iniciátoru volných radikálů, jehož smyslem je katalyzovat produkci radikálů chloru podporujících chlorační reakci. Mezi vhodné chemické iniciátory volných radikálů patří například aroylperoxydy, jako je dibenzoylperoxid, a azosloučeni-  
 5 niny, jako je azobisisobutyronitril, který je zvláště výhodný. Je výhodné, aby iniciátor byl přítomen v průběhu postupu v konstantním množství, a tudíž se při použití kontinuálního provádění může iniciátor přivádět kontinuálně konstantní rychlostí v poměru ke kontinuálnímu přidávání  
 10 reaktantů. Rovněž je výhodné, aby byl iniciátor přítomen v rozpuštěné formě za účelem maximalizace jeho účinků a vyhnutí se komplikacím vznikajícím v důsledku přítomnosti pevné fáze v reakční nádobě. Nejlépe se toho dosáhne rozpouštěním iniciátoru ve vhodném rozpouštědle, které je buďto nereaktivní nebo je samo spotřebováno během postupu přípravy požadovaného produktu. Zejména jsou určité prekurzory 1,1,1-trichlortrifluorethanu, které nejsou perhalogenované, včetně 1-chlor-2,2,2-trifluorethanu a samotného 1,1-dichlor-2,2,2-trifluorethanu.

Mezi zejména výhodné kombinace podmínek pro provádění reakce kontinuálním způsobem patří  
 15 provádění postupu za tlaku v rozmezí 0,7 až 1,3 MPa a při teplotě v rozmezí 80 až 120 °C, za přítomnosti azobisisobutyronitrilu, za kontinuálního přivádění reaktantů v molárním poměru chloru k 1,1-dichlor-2,2,2-trifluorethanu v rozmezí od 1,2 do 1,4.

Azobisisobutyronitril je výhodně přítomen v koncentraci v rozmezí 1000 až 5000 ppm.  
 20

Produkt, který je přítomen jako podstatná složka reakční směsi, se oddělí od ostatních složek postupem frakční destilace. Dalšími složkami reakční směsi jsou nezreagovaný chlor a nezreagovaný 1,1-dichlor-2,2,2-trifluorethan. Po oddělení lze tyto další složky recyklovat do reakční  
 25 nádoby za účelem maximalizace přeměny na požadovaný produkt. Frakční destilace představuje jednoduchý způsob rozdělení složek reakční směsi, vzhledem k rozdílům v teplotách varu, které činí 26 °C pro 1,1-dichlor-2,2,2-trifluorethan a 46 °C pro 1,1,1-trichlortrifluorethan.

Typicky se postup provádí zaváděním předmíchaného proudu reaktantů do reaktoru, kterým může  
 30 být například chlorační probublávací kolona, do které se rovněž zavádí roztok iniciátoru, přičemž rychlosti přidávání jsou řízeny tak, aby se umožnilo dosažení stálého složení obsahu reaktoru, ve kterém převládá produkt, a kontinuálně se odvádí obsah, jako proud produktu, v rychlosti, která je v souladu s rychlostí přidávání reaktantů. Proud produktu se poté přenesení do destilačního přístroje a frakcionuje, čímž se získá 1,1,1-trichlortrifluorethan bez ostatních složek proudu, které se recyklují zpět do proudu reaktantů.

V postupu, ve kterém proudu reaktantů zahrnuje recyklované složky, může stálá směs (s výjimkou chloru) obsahovat od přibližně 40 % do 85 % hmotn. požadovaného 1,1,1-trichlortrifluorethanu a méně než přibližně 60 % hmotn. 1,1-dichlor-2,2,2-trifluorethanu. Výhodou postupu je,  
 40 že dochází pouze k malému nebo k žádnému vytváření nežádoucích dimerních nebo polymerních vedlejších produktů, a v důsledku toho poskytuje velmi vysoký výtěžek požadovaného produktu, pokud se bere v úvahu recyklace.

Postup podle vynálezu ilustrují následující příklady, ve kterých se postup provádí v probublávací chlorační koloně (bubble column chlorinator) o kapacitě 950 ml, jejíž střední část je vybavena ohříváním pláštěm a vrchní část, při naplnění nad hladinou kapaliny, je obklopena chladicím pláštěm chlazeným proudícím butanolem na teplotu -25 °C. Kolona je připojena na zásobu dusíku pod tlakem. V příkladech 1 a 2 se složky přivádějí na dno kolony v předem určených rychlostech a poměrech a reakce se nechá probíhat až do stálého stavu, jenž se určí odebráním vzorků reakční směsi až do dosažení neměnného složení (které se stanovuje plynovou chromatografií). V příkladech 3 až 7 se chlor přivádí na dno kolony a další složky se přivádějí  
 50 svrchu, pro vytvoření protiproudu.

Příklady provedení vynálezu

## 5   Příklad 1

Reaktor se naplní po hladinu kapaliny 1,1-dichlor-2,2,2-trifluorethanem a natlakuje se dusíkem na tlak 0,95 MPa. Obsah se zahřívá na teplotu 100 °C a v následujících množstvích se kontinuálně přivádějí reaktanty:

10

1,1-dichlor-2,2,2-trifluorethan: 2,18 g/min,  
 azobisisobutyronitril: 4,36 mg/min (přidáván jako 0,2 % roztok v 1,1,1-trichlortrifluorethanu),  
 chlor: 800 ncm<sup>3</sup> (objem měřený za normálních podmínek).

15

V průběhu přidávání se teplota udržuje v rozmezí 90 až 103 °C a tlak v rozmezí 0,95 až 1 MPa. Stálého (s výjimkou chloru) se dosáhne po přibližně 165 minutách, a je následující:

20

1,1,1-trichlortrifluorethan: 43,91 %,  
 1,1-dichlor-2,2,2-trifluorethan: 56,01%.

## Příklad 2

25

Postup se provádí podobným způsobem jako v příkladu 1, s tím rozdílem, že reaktor se naplní směsí 1,1-dichlor-2,2,2-trifluorethanu a 1,1,1-trichlortrifluorethanu v hmotnostním poměru 1 : 1 a rychlosti přidávání jsou následující:

30

1,1-dichlor-2,2,2-trifluorethan: 1,05 g/min,  
 1,1,1-trichlortrifluorethan: 1,05 g/min,  
 azobisisobutyronitril: 8,37 mg/min,  
 chlor: 400 ncm<sup>3</sup>

35

Stálého složení (s výjimkou chloru) se dosáhne po přibližně 220 minutách, a je následující:

1,1,1-trichlortrifluorethan: 78,89 %,  
 1,1-dichlor-2,2,2-trifluorethan: 20,26 %.

40

## Příklady 3 až 7

45

V těchto příkladech se na koloně pracuje protiproudým způsobem, připevněním chloru na dně kolony a přiváděním dalších složek svrchu. Teplotní a tlakové podmínky a rychlostech přivádění složek jsou uvedeny níže v tabulce I, a stálé složení vytvořené směsi a rychlost odebrání 1,1-dichlor-2,2,2-trifluorethanu a 1,1,1-trichlortrifluorethanu jsou uvedeny v tabulce II. Rychlosti přivádění a rychlosti odebrání jsou vyjádřeny v grammech za hodinu. V tabulkách jsou použity následující zkratky:

50

DCTFE: 1,1-dichlor-2,2,2-trifluorethan

TCTFE: 1,1,1-trichlortrifluorethan

AIBN: azobisisobutyronitril

Tabulka I

příklad č.	teplota (°C)	tlak (MPa)	rychlosti přidává			koncentrace AIBN (ppm)
			DCTFE	TCTF	Cl <sub>2</sub>	
3	102	0,945	0,380	0,311	0,371	2000
4	98	0,945	0,427	0,310	0,245	4000
5	100	0,950	0,399	0,326	0,204	2000
6	100	0,950	0,347	0,283	0,204	2000
7	101	0,950	0,343	0,280	0,390	4000

5 Tabulka II

příklad č.	stálé složení (%)		rychlost odebrání	
	DCTFE	TCTFE	DCTFE	TCTFE
3	28,407	71,045	0,23	0,47
4	20,146	79,002	0,187	0,593
5	22,693	76,443	0,190	0,524
6	21,560	75,591	0,163	0,467
7	21,765	77,940	0,164	0,477

10

## PATENTOVÉ NÁROKY

1. Způsob přípravy 1,1,1-trichlortrifluorethanu, při kterém se 1,1-dichlor-2,2,2-trifluorethan podrobí chloraci uvedením 1,1-dichlor-2,2,2-trifluorethanu do styku s chlorem v reakční nádobě, **vyznačující se tím**, že se provádí v kapalně fázi za přítomnosti chemického iniciátoru volných radikálů za tlaku od 0,1 do 2,0 MPa při teplotě v rozmezí od 50 do 120 °C, a produkt se oddělí z reakční směsi frakční destilací.
2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že 1,1-dichlor-2,2,2-trifluorethan a chlor se do reakční nádoby přivádějí kontinuálně.
3. Způsob podle nároku 2, **vyznačující se tím**, že molární poměr chloru k 1,1-dichlor-2,2,2-trifluorethanu je v rozmezí 1,0 až 2,0.
4. Způsob podle nároku 3, **vyznačující se tím**, že molární poměr chloru k celkovému množství chlorovatelných atomů vodíku je v rozmezí od 0,5 do 1,0.
5. Způsob podle libovolného z nároků 1 až 4, **vyznačující se tím**, že se provádí za tlaku v rozmezí 0,5 až 1,5 MPa.
6. Způsob podle libovolného z nároků 1 až 5, **vyznačující se tím**, že se provádí při teplotě v rozmezí 80 až 110 °C.
7. Způsob podle libovolného z nároků 1 až 6, **vyznačující se tím**, že chemický iniciátor volných radikálů je vybrán ze skupiny zahrnující aroylperoxy a azosloučeniny.
8. Způsob podle nároku 7, **vyznačující se tím**, že chemickým iniciátorem volných radikálů je azobisisobutyronitril.

40

9. Způsob podle nároku 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že chemický iniciátor volných radikálů se do reakční nádoby přivádí kontinuálně.
- 5 10. Způsob podle nároku 9, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že chemický iniciátor volných radikálů se používá ve formě roztoku v rozpouštědle, které není perhalogenované.
- 10 11. Způsob podle nároku 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se provádí za tlaku v rozmezí 0,7 až 1,3 MPa a při teplotě v rozmezí 80 až 120 °C, za přítomnosti azobisisobutyronitrilu, přičemž morální poměr chloru k 1,1-dichlor-2,2,2-trifluorethanu je v rozmezí od 1,0 do 2,0.
- 10 12. Způsob podle nároku 2, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že se chlor přivádí do reakční nádoby ve spodní části a ostatní složky se přivádějí ve vrchnější části pro vytvoření protiproudů.
- 15 13. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že jakýkoli nezreagovaný 1,1-dichlor-2,2,2-trifluorethan se izoluje z frakcionované reakční směsi a recykluje se do reakční nádoby.
- 20 14. Způsob podle nároku 1, **v y z n a č u j í c í s e t í m**, že jakýkoli nezreagovaný chlor se izoluje z frakcionované reakční směsi a recykluje se do reakční nádoby.

25

---

Konec dokumentu

---