



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

211038

(11)

(B1)

/22/ Přihlášeno 14 02 80
/21/ /PV 999-80/

(51) Int. Cl.³
C 07 C 17/26
C 07 C 19/08

(40) Zveřejněno 30 06 81

(45) Vydáno 15 04 83

(75)

Autor vynálezu

PALETA OLDŘICH ing. CSc., ŠIMEK STANISLAV ing.,
DĚDEK VÁCLAV prof. ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob přípravy pentachlortrifluorpropanu

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

Uvedeného účelu se dosáhne tím, že se reakce provádí v prostředí chlorovaných uhlovodíků, přičemž se reakční složky, tj. trichlorfluormethan, 1,2-dichlordifluorethen a chlorid hlinitý, přidávají do reaktoru postupně při teplotě 10 až 50 °C a za tlaku atmosférického nebo do tlaku 0,5 MPa. Jako chlorovaná rozpouštědla se používají dichlormethan, tetrachlormethan, tetrachlorethen, hexachlorpropen, trichlortrifluorethan, trichlorpentafluorpropen, tetrachlortetrafluorpropen a hexachlordifluorpropan.

Vynález se týká způsobu přípravy pentachlorotrifluorpropanu obecného vzorce



reakcí trichlorfluormethanu s 1,2-dichlordifluorethenem v přítomnosti chloridu hlinitého.

Perhalogenované chlorfluorpropany se připravují různými způsoby. Některé představují jednostupňovou reakci, jiné sestávají z vícešupňových syntetických postupů.

Mezi jednostupňové syntézy náleží fluorace oktachlorpropanu, fluorace hexachlordifluorpropanu, adice chlóru na trichlorotrifluorpropény, přesmyk a halogenace chlorfluorpropanů pomocí chloridu hlinitého, iontová adice tetrachlormethanu a trichlorfluormethanu na fluorované etheny.

Mezi vícešupňové syntézy pentachlorotrifluorpropanu náleží chlorace částečně fluorovaných propanů spojená s následnou fluorací, postupná chlorace fluorovaných propanů, radikálová adice trifluorjodmethanu na ethin následovaná chlorací, radikálová adice bromtrichlormethanu na chlortrifluorethen spojená s následující chlorací.

V literatuře je rovněž uvedena příprava pentachlorotrifluorpropanu adicí trichlorfluormethanu na 1,2-dichlordifluorethan v přítomnosti chloridu hlinitého. Tato adice je exotermní reakcí a dosavadní postup neumožňuje dostatečné regulování teploty reakce zejména tehdy, provádí-li se adice ve větším objemu, kdy může nabýt nekontrolovatelného průběhu. Při neregulovatelné reakci hrozí poškození výrobního zařízení a tvoří se vyšší podíl vedlejších chlorovaných produktů.

Nevýhody dřívějšího postupu odstraňuje způsob přípravy pentachlorotrifluorpropanu obecného vzorce



reakcí trichlorfluormethanu s 1,2-dichlordifluorethenem v přítomnosti chloridu hlinitého. Jeho podstata spočívá v tom, že se reakce provádí v chlorovaných uhlovodících, například v dichlormethanu a/nebo tetrachlormethanu a/nebo tetrachlorethenu a/nebo hexachlorpropenu a/nebo trichlorotrifluorethanu a/nebo trichlorpentafluorpropanu a/nebo tetrachlortetrafluorpropanu a/nebo pentachlorotrifluorpropanu a/nebo hexachlordifluorpropanu, přičemž se reakční složky do reaktoru přidávají postupně při teplotě 10 až 50 °C za tlaku atmosférického až tlaku 0,5 MPa.

Obvyklý postup spočívá v tom, že se k rozpouštědлу v reakční nádobě přidá část celkového množství chloridu hlinitého, trichlorfluormethanu, 1,2-dichlordifluorethenu a pak se přidává odděleně chlorid hlinitý, trichlorfluormethan a 1,2-dichlordifluorethen nebo jejich směs. 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 promíchávání reakční směsi.

Technický 1,2-dichlordifluorethen zpravidla obsahoval 3 až 6 % molových 1,1-dichlordifluorethenu.

Pentachlorotrifluorpropan je směsí pěti strukturálních isomerů. Jejich obsah v produktu závisí do jisté míry na reakčních podmínkách, teplotě a množství chloridu hlinitého. Hlavní podíl ve směsi isomerů tvoří 1,1,2-trifluorpentachlorpropan s obsahem 40 až 70 % molových, dále následuje 1,2,3-trifluorpentachlorpropan s obsahem 15 až 30 % molových. Zbylý podíl 5 až 25 % molových je tvořen ostatními isomery pentachlorotrifluorpropanu.

Pentachlorotrifluorpropan je technické nehořlavé rozpouštědlo se zvýšenou chemickou stálostí, například při srovnání s tetrachlorethenem, a se sníženou celkovou toxicitou. Způsob podle vynálezu je dále popsán na několika příkladech provedení.

P ř í k l a d 1

Reaktor obsahoval jako výchozí vsádkové množství 1 litr dichlormethanu a 0,1 kg bezvodého chloridu hlinitého. Během 5 hodin byl do reaktoru za míchání přidáván trichlorfluormethan v celkovém množství 6 kg a 1,2-dichlordifluorethen v celkovém množství 4,5 kg. V intervalech 1 hodiny byl do reaktoru přidáván chlorid hlinitý v dávkách 0,1 kg a v celkovém množství 0,4 kg. Reakční teplota byla postupně zvyšována z 10 na 30 °C. Přetlak v reaktoru byl regulován vypouštěcím ventilem a nepřesáhl hodnoty 0,5 MPa absolutní hodnoty.

Reakční směs byla míchána celkem 9 hodin, poslední půlhodinu byla teplota zvýšena na 50 °C. Do reaktoru pak bylo přidáno 5 litrů vody, surový produkt byl po rozložení chloridu hlinitého oddělen, vysušen bezvodým chloridem vápenatým a rektifikován. Pentachlorotrifluorpropan byl jímán v rozmezí 150 až 156 °C, výtěžek činil 6,35 kg.

P ř í k l a d 2

Reaktor obsahoval jako výchozí vsádkové množství 1 litr tetrachlorethenu, 0,1 kg chloridu hlinitého, 1 kg trichlortrifluormethanu a 1 kg 1,2-dichlordifluorethenu při 10 °C. Během 5 hodin byla do reaktoru přidávána za míchání směs 5 kg trichlortrifluormethanu a 3,5 kg 1,2-dichlordifluorethenu. V intervalech 1 hodiny byl do reaktoru přidáván chlorid hlinitý po 0,1 kg v celkovém množství 0,4 kg. Reakční teplota byla udržována v rozmezí 15 až 35 °C, reakční směs byla míchána celkem 9 hodin.

Po zpracování jako v příkladu 1 byl získán pentachlorotrifluorpropan ve výtěžku 6,17 kg.

P ř í k l a d 3

Reaktor obsahoval jako výchozí vsádkové množství 1 litr tetrachlortetrafluorpropanu, 0,2 kg bezvodého chloridu hlinitého, 1 kg trichlorfluormethanu a 1 kg 1,2-dichlordifluorethenu při 10 °C. Během 4 hodin byl za míchání do reaktoru postupně přidáván trichlorfluormethan v množství 5 kg a 1,2-dichlordifluorethen v množství 3,5 kg. V intervalech 1 hodiny byl ke směsi přidáván chlorid hlinitý po 0,1 kg v celkovém množství 0,3 kg. Reakční teplota byla po dobu reakce, která činila 10 hodin, udržována v rozmezí 15 až 40 °C. Hydraulickým ventilem byl v reakčním prostoru udržován přetlak 26,7 kPa.

Po zpracování jako v příkladu 1 byl získán pentachlorotrifluorpropan s výtěžkem 6,9 kg.

P ř í k l a d 4

Reaktor obsahoval jako výchozí vsádkové množství 0,5 litru tetrachlormethanu, 0,5 l pentachlorotrifluorpropanu, 0,4 kg bezvodého chloridu hlinitého a směs byla uvedena do reakce při 20 °C. Za míchání byly do reaktoru přidány v hodinových intervalech čtyři jednotlivé dávky složené z 1,5 kg trichlortrifluormethanu a 1 kg 1,2-dichlordifluorethenu. Teplota byla udržována v rozmezí 15 až 35 °C po dobu 8 hodin. Reaktorový prostor byl spojen s atmosférou bez přetlaku.

Po zpracování reakční směsi jako v příkladu 1 byl získán pentachlorotrifluorpropan ve výtěžku 7,03 kg.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy pentachlorotrifluorpropanu obecného vzorce



reakcí trichlorfluormethanu a 1,2-dichlordifluorethenem v přítomnosti chloridu hlinitého, vyznačený tím, že se reakce provádí v chlorovaných uhlovodících, například v dichlormethanu a/nebo v tetrachlormethanu a/nebo tetrachlorethenu a/nebo hexachlorpropenu a/nebo trichlortrifluorethenu a/nebo trichlorpentafluorpropanu a/nebo tetrachlortetrafluorpropanu a/nebo pentachlortrifluorpropanu a/nebo hexachlordifluorpropanu, přičemž se reakční složky do reaktoru přidávají postupně při teplotě 10 až 50 °C za tlaku atmosférického až tlaku 0,5 MPa.