



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K PATENTU

198294

(11)

(B2)

(51) Int. Cl.³
C 07 D 251/28

/22/ Přihlášeno 05 04 78
/21/ /PV 2222-78/
/32//31//33/ Právo přednosti
od 06 04 77 /4359/77/ a
od 15 04 77 /4703/77/ Švýcarsko

(40) Zveřejněno 31 08 79

(45) Vydáno 15 09 82

(72) Autor vynálezu

SEIFERT GOTTFRIED, MUTTENZ a STÄUBLI SEBASTIAN, MAGDEN /ŠVÝCARSKO/

(73) Majitel patentu

CIBA-GEIGY AG, BASILEJ /ŠVÝCARSKO/

(54) Způsob výroby fluorovaných s-triazinů

1

Předložený vynález se týká způsobu výroby fluorovaných s-triazinů, který spočívá v tom, že se kyanurhalogenidy, které obsahují alespoň jeden halogen rozdílný od atomu fluoru, uvádějí v reakci s kyselinou fluorovodíkovou v přítomnosti aktivního uhlí.

Jako kyanurhalogenidy, které obsahují alespoň jeden od atomu fluoru rozdílný atom halogenu, použitelné pro postup podle vynálezu, přicházejí v úvahu například: 2-fluor-4,6-dichlor-s-triazin, 2,4-difluor-6-chlor-s-triazin, 2-fluor-4,6-dibrom-s-triazin, 2,4-difluor-6-brom-s-triazin, kyanurbromid, kyanurjodid a zejména kyanurchlorid.

Aktivním uhlím se zde rozumí jako obvykle amorfni uhlík, který je velmi bohatý na póry a má velký vnitřní povrch /300 až 2 000 m²/g/. Aktivní uhlí může být ve formě prášku, nebo zejména pro reakci v plynné fázi se může používat ve formě zrn nebo tablet.

Reakce podle vynálezu se může provádět v kapalně směsi /popřípadě v autoklávu při vyšší teplotě a za tlaku/, která obsahuje aktivní uhlí v jemně dispergované formě. Výhodně se reakce provádí v plynné fázi.

Při výhodném provedení postupu podle vynálezu se uvádí v reakci kyanurchlorid s fluorovodíkem v plynné fázi v přítomnosti aktivního uhlí. Přitom se řídí spodní mez teploty použitým nadbytkem fluorovodíku, při němž je kyanurchlorid přítomen ještě v plynné fázi; například při molárním poměru fluorovodíku : kyanurchloridu 4:1 činí spodní mez teploty 150 °C. Aby se dosáhlo vysokých výtěžků vztaženo na čistý kyanurfluorid, provádí se reakce výhodně při teplotách mezi 150 a 300 °C. Výhodně se reakce provádí při teplotách mezi 180 a 220 °C, vzhledem k tomu, že v tomto rozmezí teplot se dosahuje nejvyšších výtěžků vztaženo na čistý kyanurfluorid. Nejnižší hodnota molárního poměru fluorovodíku ku kyanurchloridu, při kterém se kyanurfluorid tvoří ještě jako hlavní produkt, činí asi 3:1. Výhodně se reakce podle vynálezu provádí při molárním poměru fluorovodíku ku kyanurchloridu 3:1 až 10:1 a zejména 4:1 až 5:1, i když vyšší hodnoty molárního poměru fluorovodíku ku kyanurchloridu než 10:1 poskytují rovněž velmi dobré výtěžky vztaženo na čistý kyanurfluorid.

Používá-li se místo kyanurchloridu 2,4-difluor-6-chlor-s-triazinu nebo 2-fluor-4,6-dichlor-s-triazinu jako výchozí látky, pak je možno dosáhnout velmi dobrých výtěžků vztaheno na čistý kyanurfluorid i při nižších molárních poměrech fluorovodíku ku kyanurchloridu než shora uvedených. Při použití 2,4-difluor-6-chlor-s-triazinu se pracuje například výhodně při molárním poměru fluorovodíku ku 2,4-difluor-6-chlor-s-triazinu od 1:1 do 4:1, výhodně asi 2:1; používá-li se 2-fluor-4,6-dichlor-s-triazinu jako výchozí látky, získá se při molárním poměru fluorovodíku ku 2-fluor-4,6-dichlor-s-triazinu od 2:1 do 5:1 příznivých výsledků, výhodně se však pracuje při molárním poměru fluorovodíku ku 2-fluor-4,6-dichlor-s-triazinu 3:1. Také při použití 2,4-difluor-6-chlor-s-triazinu nebo 2-fluor-4,6-dichlor-s-triazinu jako výchozí látky se provádí reakce při teplotách mezi 150 a 300 °C. Výhodně se reakce provádí rovněž při použití kyanurchloridu jako výchozí látky při teplotách mezi 180 a 220 °C. Získá se rovněž čistý kyanurfluorid ve vysokém výtěžku, jestliže se místo kyanurchloridu, 2,4-difluor-6-chlor-s-triazinu nebo 2-fluor-4,6-dichlor-s-triazinu používá směs 2,4-difluor-6-chlor-s-triazinu a 2-fluor-4,6-dichlor-s-triazinu nebo směs kyanurchloridu, 2,4-difluor-6-chlor-s-triazinu a 2-fluor-4,6-dichlor-s-triazinu jako výchozí látky. V tomto případě se řídí nejpříznivější molární poměr směsi fluorovodíku a kyanurhalogenidu podle směsného poměru obou popřípadě třech kyanurhalogenidových složek ve výchozí směsi. Nejpříznivější rozmezí teplot reakce při použití směsi kyanurhalogenidů je stejné jako při použití čistého kyanurchloridu jako výchozí látky.

Při technicky zvláště výhodné formě provedení se reakce podle vynálezu provádí kontinuálně tím, že se reakční složky v množství potřebném pro žádanou konversi uvádějí současně a kontinuálně do reakčního prostoru, tak, aby koncentrace reakčních složek po dobu trvání reakce zůstávala konstantní, a vzniklé reakční produkty se kontinuálně odvádějí z reakčního prostoru.

Reakce se provádějí ve vhodných reakčních nádobách, které umožňují současný a kontinuální přívod reakčních složek a po provedení reakce pak opět kontinuální odvádění vzniklých reakčních produktů.

Reakční nádoby vhodné pro reakci podle vynálezu jsou známy v různých formách provedení a jsou popsány v literatuře [srov. například Ullmanovu "Encyklopädie der technischen Chemie", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., 4. vydání /1973/, sv. 3, str. 321 a další]. Budiž uveden například trubkový reaktor, u něhož se reakční složky přivádějí na téže místě trubky a reakce se dokončí za intenzivního promíchávání.

Doba setrvání reakčních složek v reaktoru se reguluje přívodní rychlostí reakčních složek a rychlostí odvádění reakční směsi a může se řídit tak, aby reakce probíhala s pokud možno co nejvyššími výtěžky žádaného reakčního produktu.

Doba setrvání reakčních složek v reakčním prostoru, nutná pro žádoucí průběh reakce, závisí na vzájemné reaktivitě reakčních složek a může se zjistit jednoduše předběžnými pokusy.

Podle známých postupů se kyanurfluorid vyrábí reakcí kyanurchloridu s anorganickými sloučeninami fluoru /jako jsou například fluorid sodný, fluorid draselný, fluorid stříbrný, fluorovodík, fluorid siřičitý, fluorosiřičitan draselný nebo fluorid antimonitý/ v kapalné fázi při teplotách od -10 °C do 320 °C a za tlaku 0,1 MPa až 10 MPa. Reakce probíhá z části v rozpouštědlech a za přídavku sloučenin antimonu jako katalyzátoru.

Postup podle předloženého vynálezu se ve srovnání se známým stavem techniky vyznačuje řadou výhod, a to následujícími:

Při nepatrném nadbytku fluorovodíku se dosahuje vysokých výtěžků kyanurfluoridu a kromě toho se jako katalyzátoru používá levného aktivního uhlí. Postup podle vynálezu je vhodný pro kontinuální vedení reakce, přičemž se dosahuje vysokého specifického výkonu /tj. malé aparatury, nízké množství látek v reaktoru při vysokém prosazení/. Posledně uvedená výhoda znamená s ohledem na vysokou toxicitu kyanurfluoridu současně snížení bezpečnostního rizika. Dále vzniká jako vedlejší produkt pouze chlorovodík, který je možno dále používat pro jiné účely. Postup podle předloženého vynálezu má tudíž i ekologickou výhodu.

Fluorované s-triaziny, získané podle postupu, který je předmětem tohoto vynálezu, jsou cennými meziprodukty, které jsou vhodné pro výrobu barviv, která jsou reaktivní vůči vláknům.

Postup podle vynálezu blíže objasňují, avšak nikterak neomezuji, následující příklady:

P ř í k l a d 1

Vyhřátým trubkovým reaktorem o obsahu 50 ml, který je naplněn 20 g zrnitého aktivního uhlí, se při 200 °C hodinově současně vede 0,5 mol kyanurchloridu a 2,5 ml fluorovodíku. Po průchodu reaktorem se reakční plyny postupně ochladí až na -70 °C, aby bylo možno oddělit vzniklý chlorovodík od ostatních složek. Nadbytečný fluorovodík se oddělí v kontinuálně pracující destilační koloně od vzniklých kyanurfluoridů. Kyanurfluoridy se ve druhé destilační koloně kontinuálně rozdělí na čistý 2,4,6-trifluor-s-triazin a směs 2,4-difluor-6-chlor-s-triazinu a 2-fluor-4,6-dichlor-s-triazinu.

Výtěžek:

2,4,6-trifluor-s-triazin /kyanurfluorid/:

61 g/hodina asi 90 % teorie /t.v. 72 °C/,

2,4-difluor-6-chlor-s-triazin:

6 g/hodina asi 8 % teorie,

2-fluor-4,6-dichlor-s-triazin:

0,5 g/hodina asi 0,6 % teorie.

Použije-li se v uvedeném příkladu místo kyanurchloridu odpovídajícího množství 2-fluor-4,6-dichlor-s-triazinu nebo 2,4-difluor-6-chlor-s-triazinu jako výchozí látky, pak se rovněž získá čistý kyanurfluorid ve vysokém výtěžku.

Použije-li se v uvedeném příkladu místo kyanurchloridu odpovídajícího množství kyanurbromidu jako výchozí látky, pak se rovněž získá čistý kyanurfluorid ve vysokém výtěžku.

P ř í k l a d 2

Stejným reaktorem jako v příkladu 1 se při 200 °C hodinově současně vede 0,5 mol kyanurchloridu a 2 mol fluorovodíku. Zpracování se provádí analogicky jako v příkladu 1.

Výtěžek:

2,4,6-trifluor-s-triazin /kyanurfluorid/:

56 g/hodina, tj. asi 83,0 % teorie,

2,4-difluor-6-chlor-s-triazin:

11,5 g/hodina, tj. asi 15,2 % teorie,

2-fluor-4,6-dichlor-s-triazin:

1 g/hodina, tj. asi 1,3 % teorie.

P ř í k l a d 3

Stejným reaktorem jako v příkladu 1 se při 200 °C současně hodinově přivádí 1 mol kyanurchloridu a 5 mol fluorovodíku. Zpracování se provádí analogicky jako v příkladu 1

Výtěžek:

2,4,6-trifluor-s-triazin /kyanurfluorid/:

114 g/hodina, tj. asi 84,4 % teorie,

2,4-difluor-6-chlor-s-triazin:

21 g/hodina, tj. asi 13,9 % teorie,

2-fluor-4,6-dichlor-s-triazin:

1,5 g/hodina, tj. asi 0,9 % teorie.

P ř í k l a d 4

Stejným reaktorem jako je popsán v příkladu 1 se při 200 °C vede 0,5 mol/hodina 2,4-difluor-6-chlor-s-triazinu a 1 mol/h fluorovodíku. Zpracování se provádí stejně jako v příkladu 1.

Výtěžek:

2,4,6-trifluor-s-triazin /kyanurfluorid/:

64 g/hodina, tj. asi 94,8 % teorie,

2,4-difluor-6-chlor-s-triazin:

3 g/hodina, tj. asi 4,0 % teorie.

Příklad 5

Stejným reaktorem jako v příkladu 1 se při 200 °C hodinově současně vede 0,5 mol 2-fluor-4,6-dichlor-s-triazinu a 1,5 mol fluorovodíku. Zpracování se provádí jako v příkladu 1. Výtěžek:

2,4,6-trifluor-s-triazin /kyanurfluorid/:

61,5 g/hodina, tj. asi 91,0 % teorie,

2,4-difluor-6-chlor-s-triazin:

6 g/hodina, tj. asi 7,9 % teorie.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob výroby fluorovaných s-triazinů, vyznačující se tím, že se kyanurhalogenidy, které obsahují alespoň jeden atom halogenu, rozdílný od atomu fluoru, uvádějí v reakci s fluorovodíkem v přítomnosti aktivního uhlí.
2. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se reakce provádí v plynné fázi.
3. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se kyanurchlorid uvádí v reakci s fluorovodíkem v plynné fázi v přítomnosti aktivního uhlí.
4. Způsob podle bodu 3, vyznačující se tím, že se reakce provádí při molárním poměru fluorovodíku ku kyanurchloridu od 3:1 do 10:1.
5. Způsob podle bodu 3, vyznačující se tím, že se reakce provádí při molárním poměru fluorovodíku ku kyanurchloridu od 4:1 do 5:1.
6. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se 2,4-difluor-6-chlor-s-triazin uvádí v reakci s fluorovodíkem v plynné fázi v přítomnosti aktivního uhlí.
7. Způsob podle bodu 6, vyznačující se tím, že se reakce provádí při molárním poměru fluorovodíku ku 2,4-difluor-6-chlor-s-triazinu od 1:1 do 4:1.
8. Způsob podle bodu 6, vyznačující se tím, že se reakce provádí při molárním poměru fluorovodíku ku 2,4-difluor-6-chlor-s-triazinu 2:1.
9. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se 2-fluor-4,6-dichlor-s-triazin uvádí v reakci s fluorovodíkem v plynné fázi v přítomnosti aktivního uhlí.
10. Způsob podle bodu 9, vyznačující se tím, že se reakce provádí při molárním poměru fluorovodíku ku 2-fluor-4,6-dichlor-s-triazinu 2:1 až 5:1.
11. Způsob podle bodu 9, vyznačující se tím, že se reakce provádí při molárním poměru fluorovodíku ku 2-fluor-4,6-dichlor-s-triazinu 3:1.
12. Způsob podle bodu 1, vyznačující se tím, že se směs 2,4-difluor-6-chlor-s-triazinu a 2-fluor-4,6-dichlor-s-triazinu nebo směs kyanurchloridu, 2,4-difluor-6-chlor-s-triazinu a 2-fluor-4,6-dichlor-s-triazinu uvádí v reakci s fluorovodíkem v plynné fázi v přítomnosti aktivního uhlí.
13. Způsob podle jednoho z bodů 1 až 12, vyznačující se tím, že se reakce provádí při teplotách mezi 150 °C a 300 °C.
14. Způsob podle jednoho z bodů 1 až 12, vyznačující se tím, že se reakce provádí při teplotách mezi 180 a 220 °C.
15. Způsob podle jednoho z bodů 1 až 14, vyznačující se tím, že se reakce provádí kontinuálně.