



Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 06. VI. 1963 (P 101 824)

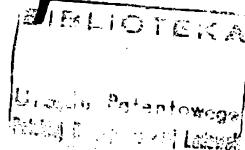
Pierwszeństwo: 07. VI. 1962 Włochy

Opublikowano: 29. X. 1965

Kl. 12 o, 2/01

MKP C 07 c

UKD



Współtwórcy wynalazku: Dario Sianesi, Giuseppe Nelli

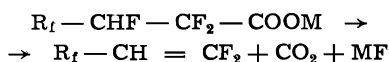
Właściciel patentu: Montecatini Società Generale per l'Industria
Mineraria e Chimica, Mediolan (Włochy)

Sposób wytwarzania fluorowanych olefin

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania fluorowanych olefin o ogólnym wzorze $R_f-CH=CH_2$, w którym R_f oznacza atom fluoru lub organiczną grupę maksymalnie fluorowaną; to znaczy organiczną grupę, w której wszystkie atomy wodoru zastąpiono atomami fluoru.

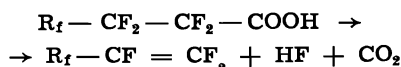
Jak wiadomo, z alkalicznych soli kwasu hydronadfluorokarboksylowego można wytworzyć odpowiednie 2-wodronadfluoroolefiny, zawierające o jeden atom węgla mniej według schematu reakcji:



w którym M oznacza atom alkalicznego metalu.

Sposób ten jednak nastęrcza pewne trudności w realizacji metodą ciągłą czy też prowadzonej na większą skalę niż laboratoryjna.

Sposób rozkładania termicznie fluorowanych kwasów karboksylowych w stanie wolnym drogą suchej pirolizy, w celu wytworzenia odpowiednich olefin zawierających o jeden atom węgla mniej, według reakcji:

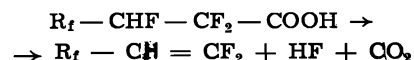


uważano dotychczas za odpowiedni tylko w zastosowaniu do kwasów karboksylowych nadfluo-

2

rowanych lub hydro-omega nadfluorowanych (patrz R.N. Griffin. M. I. Bro., J. Org. Chem., 25, 1960, str. 1068—1069; włoski opis patentowy nr 608.627), a więc ograniczony do wytwarzania olefin zawierających grupę nadfluorowinyłową. Ponadto, sposoby takie mogły być dotychczas realizowane tylko przez działanie w obecności znacznej ilości gazu obojętnego jako rozcieńczalnika ze wszystkimi niedogodnościami wynikającymi z rozdzielania produktów.

Stwierdzono nieoczekiwanie i to stanowi przedmiot wynalazku, że można prowadzić termiczny rozkład kwasu betahydronadfluorokarboksylowego w fazie gazowej, pod ciśnieniem niższym od atmosferycznego, uzyskując z wysoką wydajnością odpowiednią 2-hydronadfluoroolefinę zawierającą o jeden atom węgla mniej od produktu wyjściowego, bez stosowania rozcieńczających gazów obojętnych, według reakcji:



Według sposobu będącego przedmiotem wynalazku wysoką wydajność olefin o wzorze $R_f-CH=CF_2$, w którym R_f oznacza atom fluoru lub nadfluorowaną grupę alkaliczną zawierającą 1—10 atomów węgla, uzyskuje się przez przeprowadzenie fluorowanego kwasu karboksylowego o ogólnym wzorze $R_f-CHF-CF_2-$

—COOH, w którym R_f ma wyżej podane znaczenie przez strefę reakcji utrzymywaną w temperaturze 500—800°C pod całkowitym ciśnieniem w granicach 40—400 mm Hg.

Sposób według wynalazku prowadzi się korzystnie na drodze ciągłej przez wprowadzanie par kwasu beta-hydronadfluorokarboksylowego do rurowego reaktora utrzymywanego w temperaturze reakcji pirolizy i pod ciśnieniem niższym od atmosferycznego. Czas przebywania reagentu w strefie reakcji w temperaturze i ciśnieniu stosowanym przy pirolizie, w celu osiągnięcia korzystnej konwersji wynosi zwykle 0,1—10 sekund, najkorzystniej 1—5 sekund.

Korzystna temperatura dla prowadzenia reakcji pirolizy mieści się w granicach 550—700°C, przy czym zależy ona również od okresu czasu w ciągu którego reagent jest poddawany działaniu temperatur i od ciśnienia, które powinno być niższe od 400 mm Hg, w celu uniknięcia zjawiska karbonizacji i innych pirolitycznych reakcji ubocznych. Ciśnienie wewnątrz strefy reakcji wynosi korzystnie 10—200 mm Hg przy zastosowaniu obróbki cieplnej substratu w ciągu 1—5 sekund i w temperaturze około 600°C.

Reaktor, w którym prowadzi się reakcję pirolizy powinien być wykonany z materiału odpornego w temperaturze reakcji na silne działanie reagentu i produktów reakcji. Odpowiednimi materiałami mogą być na przykład metale szlachetne, węgiel, stopy miedzi i niklu i kwarc. Bardzo dobre wyniki osiągnięto również stosując reaktory z nierdzewnej stali.

Jeśli średnica rury reakcyjnej przekracza rozmiary, np. 20—30 mm, może być dogodne lecz nie niezbędne wypełnienie jej materiałem wypełniającym, w celu uzyskania lepszego przenikania i rozprowadzania ciepła między reagentami gazowymi.

Ogrzewanie strefy reakcji może się na przykład dogodnie odbywać za pomocą elektrycznych elementów grzejnych otaczających rurę. Temperaturę reakcji mierzy się korzystnie za pomocą termoelementu umieszczonego wewnątrz rury, mniej więcej w środku ogrzewanej strefy.

Gaz wychodzący z reaktora traktuje się korzystnie zasadowym czynnikiem w stanie stałym lub w roztworze, w celu związania wodoronadfluorku i bezwodnika węglowego wytworzonych podczas reakcji oraz ewentualnie nie przereagowanego kwasu beta-hydronadfluorokarboksylowego. Tak więc gaz w razie potrzeby suszy się i zbiera w najdogodniejszy sposób w stanie gazowym lub skroplonym.

Zgodnie ze sposobem według wynalazku można łatwiej wytworzyć z wyższymi wydajnościami, niż przy zastosowaniu znanych sposobów, olefiny o wzorze $R_f - CH = CF_2$, w którym R_f ma wyżej podane znaczenie, a w szczególności oznacza trójfluoroetylen $CHF - CF_2$, 2-hydronadfluoropropylen $CF_3 - CH = CF_2$, 2-hydronadfluoropropylen-1, $CF_3 - CF_2 - CH = CF_2$, 2-hydronadfluoroheksen-1, $CF_3 - CF_2 - CF_2 - CF_2 - CH = CF_2$, 2-hydronadfluorononen-1, $CF_3(CF_2)_6 - CH = CH_2$ itd. Olefiny takie mogą być zastosowane do

wytwarzania fluorowanych polimerów i kopolimerów o bardzo dobrych właściwościach fizycznych i chemicznych.

Kwasy beta-hydronadfluorokarboksylowe stosowane w sposobie według wynalazku jako związki wyjściowe można wytworzyć znanymi sposobami, np. sposobem opisanym przez Y.D. La Zert'a i R.J. Koshar'a w J. Amer. Soc. **77** (1955), str. 910—914.

Poniżej podano kilka przykładów nie mających charakteru ograniczającego, w celu wykazania praktycznego sposobu przeprowadzenia pirolizy kwasu beta-hydronadfluorokarboksylowego według wynalazku.

Przykład I. Stosuje się szczelny próżniowy aparat reakcyjny o następującej budowie:

Szklane naczynie o kształcie wydłużonym i o pojemności 300 cm³ z zaznaczoną podziałką co 1 cm³ stanowi zbiornik kwasu beta-hydronadfluorokarboksylowego o wzorze $R_f - CHF - CF_2 - COOH$, w którym R_f ma wyżej podane znaczenie i który ma być poddawany pirolizie. W dolnej części naczynia jest połączone zaworem z umieszczoną w pozycji poziomej rurą reakcyjną z nierdzewnej stali (średnica wewnętrzna 15 mm, zewnętrzna 19 mm, długość 1200 mm) i ogrzewaną na odcinku 640 mm rurowym termoregulowanym grzejnikiem elektrycznym.

Termoelement w obudowie z nierdzewnej stali umieszcza się wewnątrz rury tak, by wrażliwy element znajdował się w środku ogrzewanej strefy. U wylotu reaktora gazy barbotuje się do 20%-owego roztworu wodorotlenku sodowego, po czym przeprowadza do dwóch wień absorpcyjnych wypełnionych odpowiednio stałym wodorotlenkiem sodowym i bezwodnym siarczanem wapniowym.

Przechodząc przez zawór służący do regulacji i utrzymywania stałego ciśnienia, gazy są zasysane przez mechaniczną pompę olejową. Dwa manometry rtęciowe połączone z wlotem i wylotem rury do pirolizy wskazują ciśnienie w strefie reakcji. Gazy pochodzące z pirolizy, przechodząc wylotem pompy zbierają się w gazomierzu, w którym dokonuje się ich pomiarów i analizy.

W opisanym urządzeniu prowadzi się reakcję pirolizy kwasu beta-hydronadfluoromasłowego, $CF_3 - CHF - CF_2 - COOH$ o temperaturze wrzenia 140—142°C, w temperaturze 620°C i pod ciśnieniem 120 mm Hg.

80 g kwasu beta-hydronadfluoromasłowego wprowadza się do reaktora z prędkością 0,8 g/minut (okres czasu pirolizy 3,4 sekundy).

W temperaturze 0°C i pod ciśnieniem 760 mm Hg zbiera się 9,2 litra gazu, którego analiza wykazuje 93% (objętościowych) 2-hydronadfluoropropylenu (temperatura wrzenia od -19° do -20°C).

Tak więc w wyniku pirolizy uzyskano wydajność wyższą, niż 92%.

Przykład II. W urządzeniu jak w przykładzie I, w temperaturze 600—640°C i pod ciśnieniem 120 mm Hg poddaje się reakcji pirolizy 302 g kwasu beta-hydronadfluoromasłowego wprowadzanego z prędkością stałą 1,62 g/minuty (okres czasu pirolizy 1,4 sekundy). Zebrany gaz skrapla się i podaje destylacji frakcyjnej; otrzymuje się 188 g

2-hydronadfluoropropylenu (temperatura wrzenia od -19°C do -20°C) czyli wydajność przekracza 92%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania fluorowanych olefin i wzorze ogólnym $\text{R}_f\text{—CH=CF}_2$, w którym R_f oznacza atom fluoru lub nadfluorowaną grupę alkilową zawierającą 1—10 atomów węgla, drogą pirolizy kwasów o wzorze $\text{R}_f\text{—CHF—CF}_2\text{—COOH}$, **znamienny tym**, że pirolizę kwasów o wzorze $\text{R}_f\text{—CHF—CF}_2\text{—COOH}$ prowadzi

się pod ciśnieniem niższym od atmosferycznego. Korzystnie niższym, niż 400 mm Hg, w temperaturze $500\text{—}800^{\circ}\text{C}$ w ciągu 0,1 — 10 sekund.

2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że stosuje się korzystnie ciśnienie w granicach 10—200 mm Hg.
3. Sposób według zastrz. 1 i 2, **znamienny tym**, że pirolizę prowadzi się korzystnie w temperaturze $550\text{—}700^{\circ}\text{C}$.
4. Sposób według zastrz. 1—3, **znamienny tym**, że pirolizę prowadzi się korzystnie w ciągu 1—5 sekund.

Dokonano jednej poprawki

