

15 listopada 1932 r.

2

F25d 3/00

URZĄD PATENTOWY



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 16753.

Kl. 12 a 7.

Frigidaire Corporation
(Dayton, Stany Zjednoczone Ameryki).

Sposób oziębiania.

Zgłoszono 5 września 1930 r.

Udzielono 18 sierpnia 1932 r.

Pierwszeństwo: 8 lutego 1930 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Wynalazek niniejszy dotyczy chłodnictwa. W praktyce dotychczasowej oziębianie wybierano, uwzględniając głównie ich punkty wrzenia i stałość w obiegu oziębiania, niezależnie od innych pożądaných właściwości, jak np. niezapalność, nieszkodliwość dla zdrowia, gęstość pary i t. d.

W myśl wynalazku niniejszego własności te uzyskuje się w połączeniu ze wszelkim dowolnym punktem wrzenia zapomocą odpowiedniego, jakościowego oraz ilościowego ugrupowania poszczególnych czynników.

Część tych czynników, mająca na celu jedynie regulowanie właściwości oziębia-

cza, dotyczy związków alifatycznych, w których przynajmniej jeden wodór został zastąpiony przez fluor, względnie dalsze wodory zastąpione zostały przez chlorowce, w postaci bądź to fluoru, bądź innych chlorowców. Stwierdzono, że w ten sposób można otrzymać oziębiacz, wykazujący powyższe właściwości przy wszelkim pożądanym punkcie wrzenia. Jednofluorki alifatyczne tworzą tu związek strukturalny, na którym powstają oziębiacze.

Podstawienia te należy oczywiście wykonywać w ten sposób, aby powstawały związki stałe oraz nietlotne, które, nadając się teoretycznie w pewnych specjalnych wa-

Punkach, nie znajdują zastosowania w zwykłym obiegu oziębiającym. Ilość związków powyższych wzrasta szybko w miarę wzrostu liczby atomów węgla w związku.

Poniżej opisano zastosowanie wynalazku jedynie do regulowania właściwości związków o jednym tylko albo o dwóch atomach węgla. Fig. 1 i 2 przedstawiają wykresy zachowania się typowych związków jedno- i dwuwęglowych oraz ilustrują prawa rządzące wszystkimi pochodnymi jednofluorów alifatycznych.

Jeżeli we wzorze strukturalnym CH_3Fl zwiększyć zawartość fluoru zapomocą podstawienia fluoru zamiast wodoru, to punkt wrzenia związku obniża się, stałość wzrasta, zapalność zmniejsza się, a szkodliwość maleje. Jeżeli nie zmieniać zawartości fluoru w związku i zastąpić wodór innym chlorowcem, to punkt wrzenia podnosi się, stałość maleje, szkodliwość dla zdrowia wzrasta, a zapalność zmniejsza się. Zmiany te następują w stopniu zależnym od rodzaju tego drugiego chlorowca (chloru, bromu lub jodu). W miarę wzrostu stosunku zawartości chlorowca do zawartości wodoru zmniejsza się zapalność. Wobec kilku zmiennych użyto do zbudowania wykresu, według fig. 1, związków powyższej grupy, przyczem wykres ten uwidocznia wyraźnie wpływ zmian zawartości chlorowca na pożądane właściwości chłodzące; wykres ten ułatwia również uzyskanie oziębiacza do rozmaitych specjalnych użytków. Linje przerywane oznaczają zastąpienia fluoro-we, a linje ciągłe — zastąpienia chlorowe. Przy użyciu bromu zamiast chloru otrzymuje się wykres podobny, bardziej jednak wydłużony w kierunku temperatur wyższych. W razie użycia jodu temperatury jeszcze wzrastają. Wartość wydłużenia wykresu można określić z łatwością, stosując punkty wrzenia związków.

Wykres na fig. 1 zawiera wszystkie związki, które można wyprowadzić z CH_3Fl zapomocą zastąpień chlorowych i fluoro-

wych, wraz z danymi ułatwiającymi budowę wykresu. Na osi odciętych liczby 0 do 4 oznaczają zawartość chlorowca, a rzędne — w przybliżeniu punkty wrzenia w stopniach Celsjusza. W każdym punkcie przecięcia podano zawartość chloru i fluoru. Całkowity wzór odpowiedniego związku otrzymuje się, zastępując wodór chlorowcem we wzorze CH_4 . Pozioma linia przerywana na wysokości około $-25^{\circ}C$ wskazuje, w przybliżeniu, najkorzystniejsze warunki ciśnienia pary do uruchomienia oziębiacza chłodzonego powietrzem. Dla uzyskania najpomyślniejszych warunków, zależnie od okoliczności, można oczywiście odchyłać się mniej lub więcej od tej linii, a więc w sąsiedztwie tej linii można stosować oziębiacz odpowiadający bardzo szerokim zmianom, zależnie od istniejących ograniczeń. Jeżeli w odmiennych warunkach oziębiania potrzebna jest inna linia powyższego rodzaju, to można dokonać takiego samego doboru w sąsiedztwie tej linii. Działanie chłodni i cechy charakterystyczne oziębiacza są więc ze sobą związane w jedno zagadnienie, które należy rozwiązać tak, by otrzymać najlepsze oziębienie w danych warunkach.

Fig. 2 przedstawia taki sam sposób wytwarzania oziębiacza ze związków tegoż typu, co i na fig. 1, lecz zawierających dwa atomy węgla. Na dole rysunku podany jest klucz do wykresu na fig. 2, gdzie, np., związek oznaczony przez O.I. posiada wzór $CH_3 \cdot CH_2F$, związek 2.9 — $CHF_2 \cdot CH_2F$, związek 1.4 — CH_2FCHCl_2 , a związek 2.2 — CHF_2CHF_2 .

Jeżeli w roli związku zastosować związek o dwu lub więcej atomów węgla, to wzór strukturalny wskaże, który z chlorowców ma zastąpić wodór. Naprzykład, C_2H_5F posiada wzór strukturalny $CH_3 \cdot CH_2F$ o punkcie wrzenia około $-321^{\circ}C$. Gdy zastąpić wodór fluorem w drugim rodniku tego wzoru strukturalnego, to przyjmuje on postać związku $CH_3 \cdot CHF$ o punkcie wrzenia około $-45^{\circ}C$. Jeżeli zastąpić wodór

fluorem w obu rodnikach, natenczas otrzymamy związek $CH_2F - CH_2F$ o punkcie wrzenia około $-22^{\circ}C$. Stwierdza to ogólna reguła, że zastąpienie wodoru fluorem przy atomie węgla już związanym chlorowcem obniża punkt wrzenia, natomiast zastąpienie wodoru fluorem przy atomie węgla jeszcze nie związanym z chlorowcem podnosi punkt wrzenia. Zastąpienie wodoru przez chlor, brom lub jod, podnosi punkt wrzenia, lecz zastąpienie wodoru w rodniku, nie zawierającym już chlorowca, podnosi punkt wrzenia w większym stopniu, aniżeli w wypadku zastąpienia wodoru w rodniku, który zawiera już chlorowiec.

Wykres można rozciągnąć i na inne jednofluorki alifatyczne. W miarę wzrostu ilości atomów węgla, wzrasta złożoność i zakres wykresu wraz z ilością obecnych chlorowców. Te pochodne chlorowcowe jednofluorków alifatycznych można przedstawić zapomocą wzoru: $C_n H_m F_p X_r$, gdzie C oznacza węgiel, n — ilość atomów węgla w cząsteczce, wynoszącą zawsze jednostkę lub więcej; H — wodór, m — ilość atomów jego, która może nawet równać się zeru i pomimo to odpowiadać warunkom wynalazku; F — fluor, p — ilość jego atomów równą zawsze jednostce lub więcej; X — chlor, brom, jod lub ich kombinacje, a r — całkowitą ilość tych atomów, przy czym r może równać się zeru, gdy p jest większe od jednostki.

Wśród grup chemicznych, pod które podpadają oziębiacze niniejsze, znajdują się pochodne chlorowcowe jednofluorków węglowodorów alifatycznych, pochodne chlorowcowe jednofluorków alkilowych, fluorochlorowce węglowodorów alifatycznych, fluorochlorowce alkilowe, pochodne fluorowe fluorków metylu, pochodne fluorochlorowcowe metanu oraz pochodne fluorochlorowe metanu.

Z pomiędzy tych grup do chłodzonych powietrzem chłodnic pokojowych nadają się najlepiej fluorochlorowcowe pochodne

grupy metanowej, a zwłaszcza dwufluorodwuchlorometan, z grupy zaś olefinowej — 1,2-fluoro-chloro etylen.

Zapomocą niniejszego sposobu można sprostać wszelkim warunkom oziębiania i otrzymać potrzebny do tego oziębiacz, oraz zbudować urządzenie do stosowania tego oziębiacza. Wynalazek znajduje szerokie zastosowanie przy chłodzeniu najbardziej odpowiadającym danym warunkom. Najkorzystniej stosować oziębiacze wrzące powyżej $-60^{\circ}C$.

Zabieg podstawiania, opisany powyżej, nie wymaga początkowego istnienia niepożądanego oziębiacza, który ma ulec zmianie, gdyż nowy oziębiacz można wytwarzać bezpośrednio z dowolnego surowca.

Związki wskazywane powyżej jako nieszkodliwe stanowią związki o toksyczności tak niskiej, że w praktyce codziennej nie wywierają, w porównaniu ze stosowanymi obecnie oziębiaczami, żadnego trującego lub szkodliwego wpływu na organizm ludzki w wypadku przesączenia się jego z oziębiarki na zewnątrz.

Najkorzystniej stosować oziębiacze wrzące powyżej $-60^{\circ}C$.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób oziębiania, znamienny tem, że polega na skraplaniu pochodnej fluorochlorowcowej węglowodoru alifatycznego i następnem odparowywaniu owej pochodnej w pobliżu chłodzonego ciała.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że stosuje się pochodną fluorochlorowcową nasyconego węglowodoru alifatycznego.

3. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że stosuje się pochodną fluorochlorowcową metanu.

4. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że stosuje się pochodną fluorochlorowcową metanu.

5. Sposób według zastrz. 4, znamien-

ny tem, że stosuje się metan dwufluorodwuchlorowy.

6. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że stosuje się niepalny i nietrujący alifatyczny związek węglowodorowy, zawierający lotny fluor.

7. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że stosuje się alifatyczny związek węglowodorowy, zawierający lotny fluor i wrzący pod ciśnieniem atmosferycznym powyżej -60°C .

8. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że stosuje się alifatyczny związek

węglowodorowy, zawierający więcej niż 1 atom fluoru z atomem innego chlorowca lub bez niego, albo jeden atom fluoru z jednym lub więcej atomami chlorowca.

9. Sposób według zastrz. 1, znamien-ny tem, że stosuje się fluorochlorowcowe pochodne etanu, w rodzaju np. cztero-fluoro-jedno-chloro-etanu (C_2HClF_4) albo cztero-fluoro-dwu-chloro-etanu ($\text{C}_2\text{F}_4\text{Cl}_2$).

Frigidaire Corporation.

Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

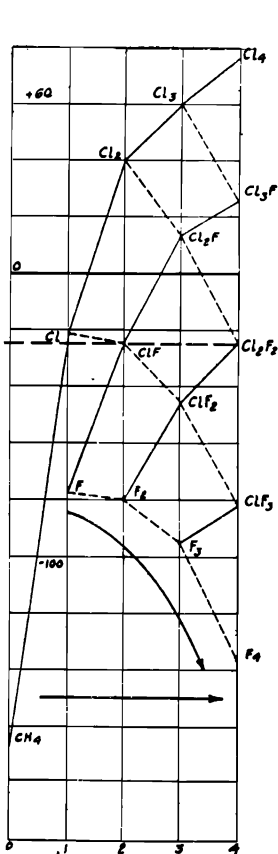


Fig. 1

- 0 = CH₄
- 1 = CH₂F
- 2 = CHF₂
- 3 = CF₃
- 4 = CH₂Cl
- 5 = CHCl₂
- 6 = CCl₃
- 7 = CHClF
- 8 = CClF₂
- 9 = CCl₂F

Fig. 2

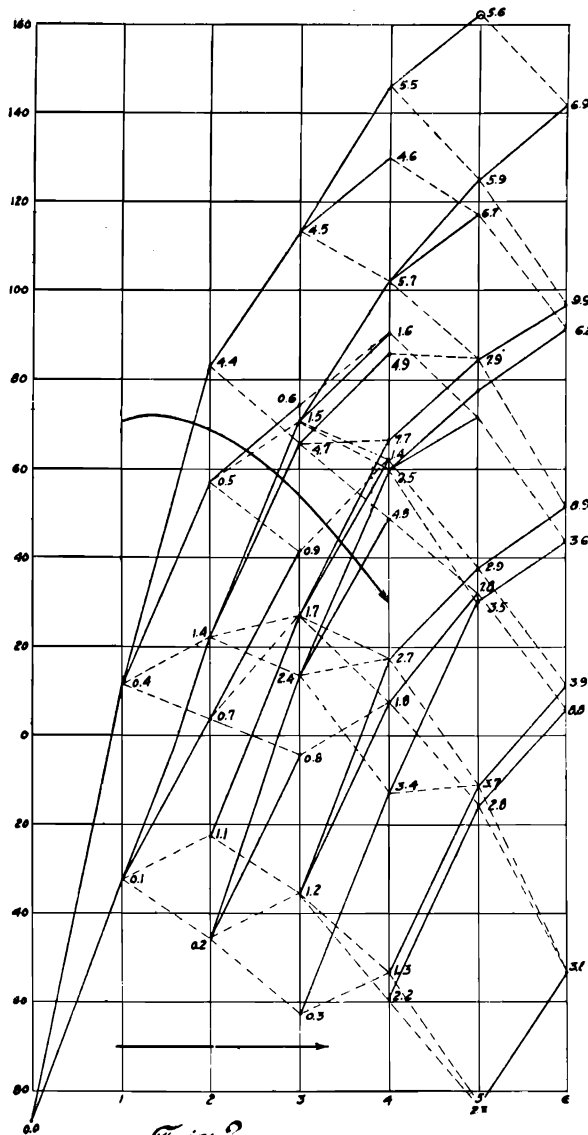


Fig. 2

Fig. 1