

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

OPIS PATENTOWY

49520

Patent dodatkowy
do patentu _____

Zgłoszono: 08.VI.1963 (P 101 844)

Pierwszeństwo: 13.VI.1962 Włochy

Opublikowano: 16.VIII.1965

Kl. 12 a, 19/02

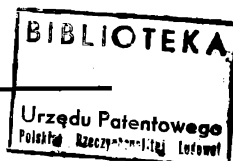
MKP G-07-f

007e 21/02

UKD

Współtwórcy wynalazku: Dario Sianesi, Giuseppe Nelli

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



Sposób wytwarzania fluorku winylu

1

Wynalazek dotyczy sposobu wytwarzania fluorku winylu. Jak wiadomo, z fluorku winylu uzyskuje się drogą polimeryzacji sztuczne tworzywa o niezwykle cennych właściwościach użytkowych (patrz np. VL. Simril, B.A. Curry, J. Appl. Polymer Sci. IV (1960) str. 62 — 68).

Znanych jest kilka sposobów wytwarzania fluorku winylu przez przyłączenie kwasu fluorowodorowego do acetylenu w obecności różnych katalizatorów.

O ile analogiczny sposób wytwarzania innych halogenków winylu, np. chlorku winylu jest bardzo dogodny w realizacji, to wytwarzanie fluorku winylu przez przyłączenie cząsteczki kwasu fluorowodorowego do acetylenu ma wiele wad. W istocie, reakcja taka powoduje wytworzenie się mieszaniny fluorku winylu i asymetrycznego dwufluoroetanu, która wraz z nie uległym reakcji acetylenem zanieczyszcza produkt końcowy. Dwufluoroetan występuje często w nadmiernej ilości i dlatego trzeba go wyosobnić i poddać odszczepieniu fluorowodoru, w celu odzyskania fluorku winylu.

Ponadto, zarówno ilość jak i skład produktów wytworzonych drogą reakcji acetylenu z kwasem fluorowodorowym, zależą ściśle od aktywności katalizatora. Ponieważ podczas reakcji katalizator ulega zwykle zmianom tracąc szybko aktywność, obserwuje się znaczne wahania w ilości i składzie wytworzonych produktów.

Wreszcie, fluorek winylu wytworzony powyż-

2

szym sposobem jest zawsze zanieczyszczony acetylenem, a jego oczyszczenie jest szczególnie trudnym i żmudnym procesem z powodu zbliżonych temperatur wrzenia acetyleny i fluorku winylu a do polimeryzacji fluorku winylu konieczne jest uwolnienie go od acetyleny.

Inny sposób, dogodny do wytwarzania fluorku winylu, polega na odszczepianiu chlorowodoru z 1-chlorofluoroetanu-1. Związek ten można łatwo wytworzyć przez częściowe fluorowanie dwuchloroetanu lub przez przyłączenie cząsteczki kwasu fluorowodorowego do chlorku winylu.

Pirolityczne odszczepianie chlorowodoru z 1-chlorofluoroetanu-1 pod ciśnieniem atmosferycznym nie było dotychczas dogodne w praktyce. Towarzyszy mu bowiem zjawisko krakingu połączone z tworzeniem się produktów zawierających węgiel i częstym zatykaniem się rur w urządzeniu reakcyjnym.

Ponadto, zgodnie z niemieckim opisem patentowym nr 859887, reakcja odszczepiania chlorowodoru nie przebiega jednokierunkowo i produkt reakcji zawiera w praktyce jedną część chlorku winylu (wytworzonego przez wydzielenie kwasu fluorowodorowego z chlorofluoroetanu) w stosunku do czterech części fluorku winylu.

Oczywistym jest więc, że wady te znacznie ograniczają praktyczne zastosowanie sposobu wytwarzania fluorku winylu przez odszczepianie chlorowodoru z chlorofluoroetanu.

Stwierdzono nieoczekiwanie, że można prowadzić termiczne odszczepienie chlorowodoru z 1-chlorofluoroetanu-1 osiągając w wysokim stopniu konwersję w fluorek winylu, bez tworzenia się większych ilości produktów ubocznych (jak np. chlorku winylu) i praktycznie bez występowania niepożądanego zjawiska karbonizacji, przez prowadzenie odszczepiania chlorowodoru pod zmniejszonym ciśnieniem.

Przedmiotem wynalazku jest więc sposób wytwarzania fluorku winylu przez pirolityczne odszczepienie chlorowodoru z 1-chlorofluoroetanu-1 w fazie gazowej, pod cząstkowym ciśnieniem w granicach 5 — 500 mm Hg, korzystnie 50 — 400 mm Hg. Pirolizę prowadzi się według wynalazku w temperaturze 500 — 800°C, korzystnie w granicach 600 — 750°C. Przy takiej temperaturze reakcja odszczepiania chlorowodoru przebiega z dostateczną szybkością.

Odmianą sposobu według wynalazku jest rozcieńczenie 1-chlorofluoroetanu-1, biorąc udział w reakcji, gazem obojętnym, np. azotem lub dwutlenkiem węgla przy cząstkowym ciśnieniu chlorofluoroetanu wynoszącym 5 — 500 mm Hg, korzystnie 50 — 400 mm Hg. W tych warunkach reakcja odszczepiania cząsteczki kwasu chlorowodorowego z cząsteczki fluorochloroetanu zachodzi ze znaczną szybkością tak, że okres rzędu jednej sekundy jest wystarczający dla uzyskania konwersji fluorochloroetanu wyższej niż 50%. Czas pirolizy stosowany zwykle w procesie według wynalazku wynosi 0,1 — 10 sek., korzystnie 0,2 — 4 sek.

W warunkach według wynalazku występuje znaczna jednokierunkowość procesu odszczepiania chlorowodoru, dzięki temu odszczepienie cząsteczki kwasu chlorowodorowego z cząsteczki 1-chlorofluoroetanu-1 dominuje w znacznym stopniu nad możliwością odszczepiania się cząsteczki kwasu fluorowodorowego.

Ilość chlorku winylu, zawartego w produktach reakcji nie przekracza zasadniczo 5% objętościowych fluorku winylu.

Ponieważ podczas prowadzenia procesu w tych warunkach nawet w ciągu dłuższego czasu nie obserwuje się zjawiska karbonizacji reagentu czy produktów ani innych pirolitycznych reakcji ubocznych, wydajność w procesie prowadzonym sposobem według wynalazku w odniesieniu do fluorku winylu jest bardzo wysoka, na ogół wyższa od 90%.

Reakcja odszczepiania chlorowodoru z 1-chlorofluoroetanu-1 pod zmniejszonym ciśnieniem i w temperaturze w granicach 500° — 800°C przebiega pomyślnie bez stosowania katalizatorów lecz wyłącznie za pomocą ogrzewania.

W przeciwieństwie do tego, podczas prób prowadzonych przy zastosowaniu tego samego urządzenia (opisane poniżej), przy czasie zetknięcia około 1 sekundy, w temperaturze 500° — 700° pod ciśnieniem atmosferycznym, gazy otrzymane na początku pirolizy, wykazywały zawartość chlorku winylu różną w różnych przypadkach i wynoszącą 27 — 52%, a po krótkim czasie trzeba było przerwać proces ze względu na okluzję w rurze reakcyjnej spowodowaną tworzeniem się osadu węglowego.

Sposób według wynalazku prowadzi się korzystnie z zachowaniem ciągłości przez przepuszczanie chlorofluoroetanu w stanie gazowym pod zmniejszonym ciśnieniem lub rozcieńczonego gazem obojętnym, przez reaktor w postaci rury utrzymywanej w temperaturze odpowiedniej dla procesu pirolizy. Reaktor musi być zbudowany z materiału odpornego na korozję w temperaturze reakcji oraz na działanie reagentu i produktów reakcji.

Rurę reakcyjną stosuje się korzystnie pustą, lecz przy znacznych wymiarach wewnętrznych można ją wypełnić materiałem wypełniającym, w celu lepszego przenoszenia i rozprowadzenia ciepła w przepuszczanych w tej rurze gazach. Odpowiednimi materiałami konstrukcyjnymi są np. metale szlachetne, węgiel, stopy miedzi i niklu, stal nierdzewna itd. Nie jest koniecznym wykonanie z takiego materiału całego reaktora, lecz wystarcza wyłożenie nim go wewnątrz.

Ogrzewanie strefy reakcyjnej można dogodnie prowadzić, np. za pomocą elektrycznych elementów grzejnych otaczających reaktor; temperaturę reakcji mierzy się za pomocą termoelementu umieszczonego dogodnie wewnątrz lub na zewnątrz rury reakcyjnej.

Gazy opuszczające strefę reakcyjną traktuje się korzystnie czynnikami zasadowymi w stanie stałym lub w roztworze, w celu usunięcia zawartego w nich kwasu chlorowodorowego, a następnie, w razie potrzeby, odwodnia i zbiera w stanie gazowym lub skroplonym. Następnie łatwo oddziela się fluorek winylu (temperatura wrzenia — 72,2°C) od chlorofluoroetanu (temperatura wrzenia — 16,5°C) i ewentualnie od małych ilości znajdującego się chlorku winylu przez destylację lub przez kondensację frakcyjną.

Poniżej podane przykłady wyjaśniają bliżej wynalazek nie ograniczając jednakże jego zakresu. W przykładach tych „konwersja w %” oznacza ilość molową wytworzonego fluorku winylu w stosunku do chlorofluoroetanu wprowadzonego do reakcji, a „wydajność” oznacza ilość molową wytworzonego fluorku winylu w stosunku do chlorofluoroetanu zużytego podczas reakcji.

Przykłady I — XXII. Stosuje się szczelne, próżniowe urządzenie, reakcyjne opisane poniżej.

Urządzenie to posiada szklany zbiornik o wydłużonym kształcie i o pojemności 500 cm³ z zaznaczoną podziałką co 1 cm³, stanowiący zbiornik 1-chlorofluoroetanu-1. Zbiornik w górnej części jest zamknięty w celu uniknięcia odparowywania cieczy. Jego dolna część jest połączona z zaworem, który reguluje prędkość wprowadzania reagentu do reaktora rurowego umieszczonego w pozycji poziomej.

Reaktor jest rurą z nierdzewnej stali (o średnicy wewnętrznej 15 mm, zewnętrznej 19 mm i długości 1100 mm), ogrzewaną na odcinku 640 mm za pomocą rurowego termoregulowanego grzejnika elektrycznego. Termoelement w obudowie ze stali nierdzewnej umieszcza się wewnątrz rury tak, aby wrażliwy element znajdował się po środku ogrzewanej strefy.

Wychodzące z wylotu reaktora gazy wprowadza się przez bełkotkę do 20%-owego roztworu wodoro-

tlenku sodowego i przeprowadza do dwóch wież absorpcyjnych wypełnionych stałym, wodorotlenkiem sodowym. Gazy przechodzą przez manostat służący do regulacji i utrzymywania stałego ciśnienia w strefie reakcyjnej i są zasysane przez mechaniczną pompę olejową i zawracane pod ciśnieniem atmosferycznym. Dwa manometry rtęciowe w odpowiednim położeniu są połączone z wlotem i wylotem rury pirolitycznej, wskazują ciśnienie w strefie reakcyjnej.

Wychodzący z wylotu pompy gaz skierowuje się

Przykład	Temperatura (°C)	Ciśnienie (mm Hg)	Czas zetknięcia (sek)	Konwersja (%)	Wydajność (%)
I	600	60	1,25	47,5	93
II	600	60	0,55	25,2	92
III	600	60	0,30	16,7	97
IV	600	120	2,30	78,0	91
V	600	120	1,25	44,2	93
VI	600	120	0,55	36,4	93
VII	600	180	1,70	58,8	92
VIII	650	60	1,20	90,2	93
IX	650	60	0,55	58,3	97
X	650	60	0,30	48,8	96
XI	650	120	3,30	87,5	95
XII	650	120	1,10	85,0	95
XIII	650	120	0,55	67,0	97
XIV	650	180	1,65	91,0	93
XV	650	180	0,85	77,0	97
XVI	650	240	2,15	84,0	94
XVII	650	240	1,15	64,5	94
XVIII	650	360	1,0	61,6	96
XIX	700	120	0,55	79,0	91
XX	750	120	0,50	93,6	89
XXI	500	120	1,25	2,0	95
XXII	550	120	1,10	12,0	95

do płuczki oziębionej do temperatury -20°C , w której następuje kondensacja znacznej części nieprzereagowanego chlorofluoroetanu, a pozostałość doprowadza do gazometru, gdzie zbiera go się oraz dokonuje się jego pomiarów i analizy. W takim urządzeniu przeprowadzono szereg prób różniących się między sobą wartościami temperatury, ciśnienia i czasu zetknięcia, każda próba trwała około 5 godzin; wyniki podane są w tablicy.

Po każdej próbie oznacza się obecność bardzo niewielkich ilości produktów węglowych w rurze reakcyjnej. Zawartość fluorku winylu w produkcie reakcji przekracza zwykle 95%, różnica do 100% jest związana z mechanicznymi stratami chlorofluoroetanu i fluorku winylu. Jedynie w produkcie w przykładzie XX stwierdzono, za pomocą odpowiednich reagentów, obecność małej ilości acetyleny, poniżej 1%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania fluorku winylu na drodze pirolitycznego odszczepiania chlorowodoru z 1-chloro-1-fluoroetanu-1 w stanie gazowym, **znamienny tym**, że odszczepianie chlorowodoru z 1-chloro-1-fluoroetanu prowadzi się pod cząstkowym ciśnieniem 5 — 500 mm Hg 1-chloro-1-fluoroetanu-1 w temperaturze 500° — 800°C w ciągu 0,1 — 10 sekund.
2. Sposób według zastrz. 1, **znamienny tym**, że odszczepianie chlorowodoru prowadzi się korzystnie w temperaturze 600° — 750°C .
3. Sposób według zastrz. 1 — 2, **znamienny tym**, że odszczepianie chlorowodoru prowadzi się korzystnie w ciągu 0,2 — 4 sekund.
4. Sposób według zastrz. 1 — 3, **znamienny tym**, że odszczepianie chlorowodoru prowadzi się w obecności obojętnego gazu.