



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

212 982

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 09 07 80
(21) PV 4890-80

(51) Int. Cl.³ C 07 C 17/38

(40) Zveřejněno 31 08 81
(45) Vydáno 01 01 84

(75)

Autor vynálezu

BÁRTA MILAN ing.CSc.

FIKAR JIŘÍ ing.CSc.

HEMER IVAN ing.CSc., PRAHA

LINHART IGOR ing., BANSKA BYSTRICA

LIŠKA FRANTIŠEK ing.CSc.

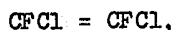
DĚDEK VÁCLAV prof.ing.CSc., PRAHA

(54)

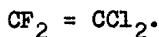
Způsob rafinace 1,2-dichlordifluorethylenu

Vynález spadá do oboru chemie a řeší odstranění 1,1-dichlordifluorethylenu z technického 1,2-dichlordifluorethylenu. Jeho podstata spočívá v tom, že se směs 1,2-dichlordifluorethylenu a 1,1-dichlordifluorethylenu podrobí působení roztoku alkoholů s alkalickým hydroxidem a/nebo s alkoxidem alkalického kovu. Přítomný 1,1-dichlordifluorethylen kvantitativně zreaguje na alkyl(2,2-dichlor-1,1-difluorethyl)ether, který má vyšší bod varu než 1,2-dichlordifluorethylen, jenž při rafinaci nereaguje.

Vynález se týká způsobu rafinace surového 1,2-dichlordifluorethylenu vzorce



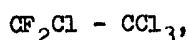
obsahujícího do 25 % relativních 1,1-dichlordifluorethylenu vzorce



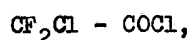
Je známo, že dichlordifluorethyleny nelze rektifikací rozdělit, z důvodu velmi blízkého bodu varu. Dosavadní způsob přípravy čistého 1,2-dichlordifluorethylenu spočíval v rafinaci tetrachlor-1,2-difluorethanu vzorce



z něhož se 1,2-dichlordifluorethylen vyrábí dehalogenací zinkem. Tetrachlor-1,2-difluorethan obsahuje isomerní tetrachlor-1,1-difluorethan vzorce

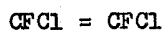


který rovněž podléhá dehalogenaci na 1,1-dichlordifluorethylen. Rafinace výchozí směsi pro dehalogenaci byla založena na její hydrolyse oleem, při níž tetrachlor-1,1-difluorethan přechází na chloridifluoracetylchlorid vzorce

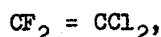


zatímco tetrachlor-1,2-difluorethan se nehydrolysuje. Nevýhodou uvedeného postupu je práce s přebytkem olea, zejména při rozkladu reakční směsi vodou.

Uvedený nedostatek odstraňuje podle vynálezu způsob rafinace 1,2-dichlordifluorethylenu vzorce



obsahujícího do 25 % relativních 1,1-dichlordifluorethylen vzorce



jeho oddělením z reakční směsi rektifikací.

Jeho podstata spočívá v tom, že se směs obou dichlordifluorethylenů podrobí působení 1 až 10 molárního přebytku roztoku alkanolu o počtu uhlíků 1 až 6, obsahující alkalický hydroxid a/nebo odpovídající alkoxid alkalického kovu v koncentraci 0,1 až 20 % hmot.

Jako alkalické hydroxidy je možno použít hydroxid sodný a/nebo hydroxid draselný. Jako alkoholy je možno použít primární a/nebo sekundární a/nebo terciární alkoholy o počtu uhlíků 1 až 6, výhodně methanol a/nebo ethanol.

Rafinace se provádí mícháním směsi surového 1,2-dichlordifluorethylenu s alkoholickým roztokem alkalického hydroxidu a/nebo s alkoholickým roztokem odpovídajícího alkoxidu, nejprve za ochlazení ledovou lázní a po odeznění exotermní reakce se rafinace dokončí mícháním reakční směsi při teplotě místnosti a/nebo při jejím bodu varu.

Reakční směs se po rafinaci může zpracovat rektifikací nebo promytím vodou a/nebo vodným roztokem chloridu vápenatého, sušením a rektifikací.

Účinek způsobu podle vynálezu spočívá v tom, že přítomný 1,1-dichlordifluorethylen kvantitativně zreaguje na (2,2-dichlor-1,1-difluorethyl)alkylether, který má vyšší bod varu než 1,2-dichlordifluorethylen, jenž při rafinaci nereaguje.

1,2-Dichlordifluorethylen je výchozí látkou pro syntesu alkyltrifluorpropenoátů, které slouží k přípravě polymerů a kopolymerů se speciálními vlastnostmi.

Způsob podle vynálezu je v dalším blíže popsán na několika příkladech provedení.

Příklad 1

K 610 g 1,2-dichlordifluorethylenu, který obsahoval 17 % relativních 1,1-dichlordifluorethylenu, bylo ze míchání přikapáno 400 g 10% methanolickeho roztoku hydroxidu draselneho. Po odeznění exotermní reakce byla reakční směs zahřáta k bodu varu a poté rektifikována. Rektifikací bylo získáno 510 g produktu, který byl dvakrát promyt ledovou vodou, roztokem chloridu vápenatého, vysušen chloridem vápenatým a rektifikován. Bylo získáno 439 g (72 %) 1,2-dichlordifluorethylenu o bodu varu 21 - 21,5 °C, který podle ^{19}F nukleárně magnetických spekter neobsahoval 1,1-dichlordifluorethylen.

Příklad 2

Ke 150 g 1,2-dichlordifluorethylenu s obsahem 17 % relativních 1,1-dichlordifluorethylenu bylo přilito 200 g 5% ethanolického roztoku hydroxidu sodného. Reakční směs byla nejprve chlazená ledovou drtí, poté míchána při teplotě místnosti a nakonec 2 hodiny při bodu varu reakční směsi. Z reakční směsi bylo potom oddestilováno 103 g produktu, který byl promyt ledovou vodou, vysušen bezvodým chloridem vápenatým a rektifikován. Bylo získáno 93 g (75 %) 1,2-dichlordifluorethylenu o bodu varu 21 - 21,5 °C.

Příklad 3

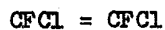
939 g 1,2-dichlordifluorethylenu s obsahem 17 % relativních 1,1-dichlordifluorethylenu bylo přikapáno za míchání k ethanolickému roztoku ethoxidu sodného, který byl připraven reakcí 25 g sodíku a 500 ml ethanolu. Po dvouhodinovém míchání při teplotě místnosti bylo z reakční směsi oddestilováno 600 g produktu, který po promytí vodou, vysušení bezvodým chloridem vápenatým a po rektifikaci poskytl 526 g (68 %) 1,2-dichlordifluorethylenu o bodu varu 21 - 21,5 °C.

Příklad 4

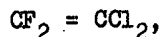
149 g 1,2-dichlordifluorethylenu s obsahem 20 % relativních 1,1-dichlordifluorethylenu bylo v plynném stavu uváděno do 400 g míchaného 1,5% methanolickeho roztoku hydroxidu sodného při teplotě 0 - 5 °C během 1 hodiny. Reakční směs byla pak míchána ještě 2 hodiny při teplotě místnosti a následující destilací z ní bylo získáno 103 g (86 %) 1,2-dichlordifluorethylenu o bodu varu 21 - 21,5 °C, neobsahujícího 1,1-dichlordifluorethylen. Zředěním reakční směsi ledovou vodou a oddělením spodní vrstvy bylo získáno 13,0 g (35 %) surového 2,2-dichlor-1,1-difluorethylmethyletheru o bodu varu 105 °C, který vznikl reakcí 1,1-dichlordifluorethylenu s methanolem.

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

1. Způsob rafinace 1,2-dichlordifluorethylenu obecného vzorce



obsahujícího do 25 % relativních 1,1-dichlordifluorethylen vzorce



jeho oddělováním z reakční směsi rektifikací, vyznačený tím, že se směs obou dichlordifluorethylenů podrobí působení 1. až 10. molárního přebytku roztoku alkanolu o počtu uhlíků 1 až 6, obsahující alkalický hydroxid a/nebo odpovídající alkoxid alkalického kovu v koncentraci 0,1 až 20 % hmot.

2. Způsob rafinace 1,2-dichlordifluorethylenu podle bodu 1, vyznačený tím, že se jako alkalické hydroxidy použijí hydroxid sodný a/nebo hydroxid draselný.
3. Způsob rafinace 1,2-dichlordifluorethylenu podle bodů 1 a 2, vyznačený tím, že se jako alkoholy použijí primární a/nebo sekundární a/nebo terciární alkoholy o počtu uhlíků 1 až 6, výhodně methanol a/nebo ethanol.
4. Způsob rafinace 1,2-dichlordifluorethylenu podle bodů 1 až 3, vyznačený tím, že se použijí alkoxidy sodné a/nebo draselné, výhodně methoxid sodný a/nebo draselný a ethoxid sodný a/nebo draselný.