



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

208 251

(11) (B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 25 01 80
(21) PV 542-80

(51) Int. Cl.³C 01 B 9/08

(40) Zveřejněno 28 11 80
(45) Vydáno 01 11 81

(75)
Autor vynálezu POLA JOSEF RNDr. CSc., PRAHA
VÍTEK JOSEF, PRAHA

(54) Způsob současné výroby karbonylfluoridu a fluoridu siřičitého

Vynález se týká způsobu současné výroby karbonylfluoridu a fluoridu siřičitého reakcí kysličníku uhelnatého s fluoridem sírovým.

Podstata vynálezu spočívá v indukci uvedené reakce fokusovaným infračerveným zářením kontinuálního CO₂-laseru pracujícího na vlnové délce 10,6 μm s výkonem 20 W.

Popsaným způsobem lze současně vyrábět karbonylfluorid a fluorid sírový v jediné reakci, ve srovnání s jinými postupy z levnějších a snáze dostupných výchozích sloučenin, tj. kysličníku uhelnatého a fluoridu sírového při velmi jednoduchém experimentálním uspořádání a při dosažení vysokých konverzí kysličníku uhelnatého v krátkém reakčním čase a s prakticky kvantitativními výsledky obou produktů.

Vynález se týká způsobu současné výroby karbonylfluoridu a fluoridu siřičitého reakcí kysličníku uhelnatého s fluoridem sírovým.

Je známo, že karbonylfluorid, či fluorid siřičitý lze nezávisle připravit mnoha postupy, níže uvedené postupy jsou však nejpoužívanější.

Karbonylfluorid lze získat reakcí fosgenu s fluorovodíkem (USA patent č. 2 836 622) nebo s fluoridem sodným (USA patent č. 3 088 975), elektrolyzou karbonylsulfidu nebo kysličníku uhelnatého (USA patent č. 3 461 050) v kapalném fluorovodíku, reakcí perfluorovaných olefinů s kyslíkem za zvýšených teplot (USA patent č. 3 721 696) v přítomnosti ozonu (francouzský patent č. 1 531 902), fluoru (USA patent č. 2 712 554) nebo kysličníku fluorného (USA patent č. 3 639 426) nebo pod vlivem γ -záření, dále reakcí dibromdifluormethanu s kysličníkem sírovým (NSR patent č. 2 261 108) a též reakcí fluoridu vápenatého s kysličníkem titaničitým a uhlíkem v elektrickém oblouku (USA patent č. 3 322 823).

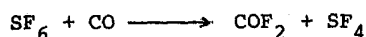
Fluorid siřičitý lze připravit reakcí fluoridu sírového s kovy vybuchujícími v elektrickém obvodu kondenzátoru (J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 2739 (1967)), fluorací síry (J. Chem. Soc. 1955, 3147), reakcí síry s fluoridem chloritým (J. Chem. Soc. 1962, 3180), či rozkladem pentafluorsulfonyltrifluormethanu vlivem výboje vysokého napětí (J. Amer. Chem. Soc. 72, 3624 (1950)). Používanými metodami jeho přípravy však je reakce chloridu sirnatého s fluoridem sodným, fluorace síry směsí chloru a fluoridu sodného a reakce síry s fluoridem jodičným (J. Amer. Chem. Soc. 82, 539 (1960)).

Nevýhodou uvedených způsobů výroby karbonylfluoridu a fluoridu siřičitého je, že vycházejí ze sloučenin, které jsou značně agresivní a vyžadují zvýšenou pozornost při manipulaci.

Výše uvedené nedostatky nemá způsob současné výroby karbonylfluoridu a fluoridu siřičitého podle vynálezu, jehož podstata spočívá v tom, že reakce se indukuje fokusovaným infračerveným zářením kontinuálního CO_2 -laseru pracujícího na vlnové délce $10,6 \mu\text{m}$ s výkonem 20 W.

Způsob současné výroby karbonylfluoridu a fluoridu sírového podle vynálezu umožňuje přípravu těchto sloučenin jedinou reakcí ve srovnání s jinými postupy, z levnějších a snáze dostupných výchozích sloučenin - kysličníku uhelnatého a fluoridu sírového - ve velmi jednoduchém experimentálním uspořádání a při dosažení vysokých konverzí kysličníku uhelnatého v krátkém reakčním čase a prakticky kvantitativních výtěžků obou produktů.

Podle vynálezu lze výrobu karbonylfluoridu a fluoridu siřičitého uskutečnit reakcí fluoridu sírového s kysličníkem uhelnatým indukovanou infračerveným zářením laseru. Typický laser poskytující uspokojivé výsledky je kontinuální CO_2 - N_2 -He laser o výkonu 20 W na vlnové délce $10,6 \mu\text{m}$, jehož záření je fokusováno. Plynná směs obou reagentů (mol. % $\text{SF}_6 \geq 30$) o celkovém tlaku nejméně 2,7 kPa ve vhodné kovové nádobě, opatřené vstupním a výstupním okénkem z chloridu sodného pro průchod záření laseru a ventilem se exponuje infračerveným zářením kontinuálního CO_2 -laseru, přičemž probíhá reakce



Téměř kvantitativních výtěžků karbonylfluoridu a fluoridu siřičitého lze dosáhnout i při vysokých konverzích kysličníku uhelnatého. Při vyšších počátečních hodnotách mol. % SF_6 dochází v systému i ke konkurenční následné reakci mezi fluoridem siřičitým a kysličníkem uhelnatým, která vede ke vzniku thionylfluoridu a tetrafluormethanu. Tuto minoritní reakci lze

208 251

však zcela potlačit vhodným poměrem obou výchozích sloučenin (mol. % $\text{SF}_6 < 60$). Reakce může být uskutečněna opakovaně nebo v průtokovém uspořádání a jednotlivé komponenty reakční směsi, fluorid sírový, fluorid siřičitý, karbonylfluorid a ev. kysličník uhelnatý, mohou být separovány nízkotepeelnou frakční destilací.

Při vhodném mol. % SF_6 není způsob současné výroby fluoridu siřičitého a karbonylfluoridu komplikován jinými vedlejšími produkty a zaslouží si pozornost zvláště proto, že karbonylfluorid i fluorid siřičitý jsou obecně používanými fluoračními činidly v syntetické organické chemii a karbonylfluorid je užitečný také jako inserční činidlo pro zabudování karbonylové skupiny do organických sloučenin s kyselým vodíkem.

Příklad

Kovová nádoba válcového tvaru o délce 11 cm a vnitřním průměru 35 mm vybavená NaCl-okénky byla napuštěna směsí fluoridu sírového (1,3 kPa) a kysličníku uhelnatého (1,3 kPa) a ozařování fokusem zářivým (ohnisková vzdálenost germaniové čočky 25 cm) kontinuálního CO_2 -laseru pracujícího na vlně 931 cm^{-1} (P(34)-linie 10,6 μm přechodu) výkonem záření 20 W. Ke stimulované emisi laserového záření dochází přechodem ze silně populované hladiny 00^0_1 molekuly CO_2 na hladinu 10^0_0 ; záření odpovídající tomuto přechodu se vyznačuje vlnovými délkami blízkými 10,6 μm , z nichž lze selektivně vyvázat záření o diskretních hodnotách vlnových délek, které odpovídají jednotlivým přechodům rotačních podhladin P a R větví. Průběžná analýza směsi pomocí infračerveného spektrometru prokázala za 6 minut 50% konversi kysličníku uhelnatého a prakticky kvantitativní tvorbu karbonylfluoridu a fluoridu siřičitého.

V případě ozařování směsí fluoridu sírového (2 kPa) s kysličníkem uhelnatým (0,7 kPa) ve stejném uspořádání bylo 50% konverze kysličníku uhelnatého dosaženo již po 40 s. Kromě tvorby karbonylfluoridu a fluoridu siřičitého však zároveň dochází ke vzniku malých množství thionylfluoridu (0,04 kPa) a tetrafluormethanu.

P R Ě D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob současné výroby karbonylfluoridu a fluoridu siřičitého reakcí kysličníku uhelnatého s fluoridem sírovým, vyznačený tím, že reakce se indukuje fokusem zářivým infračerveným zářením kontinuálního CO_2 -laseru pracujícího na vlnové délce 10,6 μm s výkonem 20 W.