



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

265 821

(11)

(13) B1

(51) Int. Cl.⁴
C 07 C 19/08,
C 07 C 17/24

(21) PV 9475-86.Q

(22) Přihlášeno 18 12 86

(40) Zveřejněno 14 03 89

(45) Vydáno 27.7.1990

(75)
Autor vynálezu

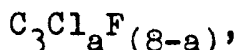
KVÍČALA JAROSLAV ing.,
PALETA OLDŘICH ing. CSc.,
DĚDEK VÁCLAV prof. ing. CSc., PRAHA,
HUŇKOVÁ ALENA, TEREZÍN,
HRUBÝ VÁCLAV ing., DUCHCOV

Způsob přípravy chlorfluorpropanů

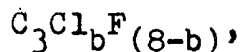
(54)

(57) Řešení spočívá v tom, že se jednostupnově nebo dvoustupnově fluorují chlorfluorpropany, přičemž nejméně jeden stupeň fluorace se provádí plynným fluorovodíkem na katalyzátoru, kterým je chlorid železitý, zakotvený na aktivním uhlí. Výchozí chlorfluorpropany se získají reakcí halogenmethanu s halogenethenem v přítomnosti chloridu hlinitého. Fluorace takto připravených chlorfluorpropanů se provádí dvoustupnově tak, že se v prvním stupni chlorfluorpropany fluorují fluoridy antimonu a v druhém stupni výše uvedeným způsobem při teplotě 370 až 430 °C, nebo dvoustupnově tak, že se fluorace provádí výše uvedeným způsobem v prvním stupni při teplotě 350 až 390 °C a v druhém stupni při teplotě 390 až 430 °C, nebo jednostupnově výše uvedeným způsobem při teplotě 350 až 410 °C.

Vynález se týká způsobu přípravy chlorfluorpropanů obecného vzorce



kde a činí 2 nebo 3, fluorací chlorfluorpropanů obecného vzorce



kde b činí 3 až 7, plynným fluorovodíkem.

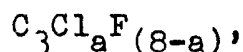
Perhalogenované chlorfluorpropany se připravují četnými syntetickými postupy, mezi nimiž jsou nejvýhodnější postupy jednostupňové. Podstatou těchto postupů jsou reakce obecně rozdělitelné na reakce substituční a reakce adiční. Substituční reakce vycházejí z chlorovaných propanů a patří mezi ně jednak fluorace fluoridem antimonitým nebo dichloridem-trifluoridem antimoničným, jednak fluorace fluoridem draselným v polárním aprotickém rozpouštědle. Jedním typem adiční reakce je adice halogenethenů na halogenmethany, např. dichlordifluorethenu, chlortrifluorethenu nebo tetrafluorethenu na tetrachlormethan nebo trichlorfluormethan. Dalším typem adiční reakce je adice chloru nebo fluoru na halogenované propeny.

Například trichlorpentafluorpropan ($C_3Cl_3F_5$) se připravuje vícestupňovou fluorací dichloridem-trifluoridem antimoničným, nebo tlakovou adicí trichlorfluormethanu na tetrafluorethen, a nebo pyrolytickou chlorací hexafluorpropenu a následnou radikálovou adicí chloru na vzniklý chlorfluorpropen.

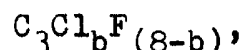
Dichlorhexafluorpropan ($C_3Cl_2F_6$) se připravuje tlakovou fluorací nížefluorovaných halogenpropanů dichloridem-trifluoridem antimoničným nebo radikálovou adicí chloru na hexafluorpropen.

Oba typy výše uvedených sloučenin lze také připravit tlakovou fluorací níže fluorovaných chlorfluorpropanů fluorovodíkem za katalýzy oxidem rtuťnatým nebo adicí fluoru na chlorfluorpropany, prováděnou například fluoridem kobaltitým nebo fluorovodíkem za katalýzy oxidem olovičitým. Při použití některých syntetických postupů je nutno použít tlakové zařízení, při užití dalších postupů vznikají značně toxické odpady nebo vedlejší produkty. Hexafluorpropen jako prekursor chlorfluorpropanů v některých postupech má značně vysokou cenu a při jeho výrobě vznikají vysoce toxické vedlejší produkty. Nevýhodou některých postupů je větší počet reakčních kroků.

Uvedené nedostatky odstraňuje způsob pří-
pravy chlorfluorpropanů obecného vzorce



kde a činí 2 nebo 3, jednostupňovou nebo dvoustupňovou fluorací chlorfluorpropanů obecného vzorce



kde b činí 3 až 7, podle vynálezu. Jeho podstata spočívá v tom, že se nejméně jeden stupeň fluorace provádí plynným fluorovodíkem za katalýzy chloridem železitým, zakotveným na aktivním uhlí, při teplotě 350 až 430 °C a za atmosférického tlaku.

S výhodou lze fluoraci provést tak, že se v prvním stupni fluorují chlorfluorpropany fluoridy antimonu a v druhém stupni výše uvedeným způsobem při teplotě 370 až 430 °C, nebo tak, že se výše uvedená fluorace provede ve dvou stupních, nejdříve při teplotě 350 až 390 °C a potom při teplotě 390 až 430 °C, nebo tak, že se výše uvedená fluorace provede jednostupňově při teplotě 350 až 410 °C.

Výhody způsobu přípravy spočívají především v tom, že se celá syntéza provádí za výstupního atmosférického tlaku s použitím cenově výhodného fluoračního činidla. Při reakci nevznikají vysoce toxické vedlejší produkty. Syntéza sestává pouze ze dvou až tří reakčních stupňů, počínaje od průmyslově vyráběných látek. Během fluorace v plynné fázi vznikají v někte-

rých případech jako vedlejší produkty chlorfluorpropeny v množství 0 až 30 % hmot., které lze snadno pomocí radikálové adice chloru převést zpět na výchozí látky.

Vysoce fluorované chlorfluorpropany se uplatňují jako technická nehořlavá rozpouštědla freonového typu s vysokou chemickou stálostí v kyselém a oxidačním prostředí, která mají ve srovnání s 1,1,2-trichlortrifluorethanem vyšší obsah fluoru, tedy lepší rozpouštěcí schopnost a zároveň větší chemickou stálost. Vedle toho se chlorfluorpropany uplatňují jako prekursoři pro přípravu hexafluorpropenu nebo chlorpentafluorpropenů, které se dále využívají jako meziprodukty v chemii fluorovaných polymerů.

Způsob podle vynálezu je dále popsán na několika příkladech provedení.

Příklad 1

Ocelový trubkový reaktor o průměru 12 cm a délce 80 cm, naplněný aktivním uhlím /válečky o délce 2 až 3 mm a průměru 1 mm/, obsahujícím 25 % hmot. zakotveného chloridu železitého, byl při 370 °C proplachován 30 min směsí 80 % obj. bezvodého fluorovodíku a 20 % obj. chloru, načež byl přívod chloru zastaven a rychlostí 50 ml/h bylo do reaktoru přidáno 171 g pentachlortrifluorpropanu. V jímadle, obsahujícím vodný roztok hydroxidu sodného, bylo při 0 až 5 °C zachyceno 33 g produktu, sestávajícího z 35 % hmot. dichlorhexafluorpropanu, 35 % hmot. trichlorpentafluorpropanu a 30 % hmot. fluorovaných propenů.

Příklad 2

Ocelový trubkový reaktor byl připraven k fluoraci podle příkladu 1, načež bylo při teplotě 360 °C rychlostí 180 ml/h přidáno do reaktoru 14,7 g pentachlortrifluorpropanu. Zároveň byla do reaktoru přiváděna rychlostí 30 l/h směs, obsahující 40 % obj. bezvodého fluorovodíku, 10 % obj. chloru a 50 % obj. dusíku. V chlazeném jímadle podle příkladu 1 bylo zachyceno 737 g směsi 60 % hmot. trichlorpentafluorpropanu a 40 % hmot. tetrachlortetrafluorpropanu, což odpovídá výtěžku 58 %.

Příklad 3

Ocelový trubkový reaktor byl připraven k fluoraci podle příkladu 1, načež bylo při teplotě 360 °C rychlostí 100 ml/h přidáno do reaktoru 154 g tetrachlortetrafluorpropanu. V chlazeném jímadle podle příkladu 1 bylo zachyceno 82 g směsi, obsahující 18 % hmot. dichlorhexafluorpropanu a 82 % hmot. trichlorpentafluorpropanu. Směs byla frakcionací rozdělena a 182 g takto připraveného trichlorpentafluorpropanu bylo při průtoku 30 ml/h a teplotě 390 °C opět fluorováno podle příkladu 1. Bylo získáno 97 g směsi 85 % hmot. dichlorhexafluorpropanu a 15 % hmot. trichlorpentafluorpropanu, ze které byl frakcionací získán dichlorhexafluorpropan. Frakce obsahující trichlorpentafluorpropan byly recyklovány. Výtěžek dichlorhexafluorpropanu v tomto uspořádání činil 36 %.

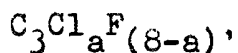
Příklad 4

161 g trichlorpentafluorpropanu, připraveného fluorací 226 g tetrachlortetrafluorpropanu dichloridem-trifluoridem antimoničným, bylo podrobeno fluoraci podle příkladu 1 při průtoku 50 ml/h a teplotě 370 °C. V chlazeném jímadle podle příkladu 1 bylo zachyceno 120 g produktu, který obsahoval 29 % hmot. dichlorhexafluorpropanu a 71 % hmot. trichlorpentafluorpropanu. Frakcionací této směsi byl získán dichlorhexafluorpropan, zatímco frakce obsahující trichlorpentafluorpropan byly recyklovány. Výtěžek takto připraveného dichlorhexafluorpropanu činil 38 %, vztaženo na výchozí tetrachlortetrafluorpropan.

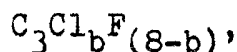
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

265 821

1. Způsob přípravy chlorfluorpropanů obecného vzorce



kde a činí 2 nebo 3, jednostupňovou nebo dvoustupňovou fluorací chlorfluorpropanů obecného vzorce



kde b činí 3 až 7, vyznačující se tím, že se nejméně jeden stupeň fluorace provádí plynným fluorovodíkem za katalýzy chloridem železitým, zakotveným na aktivním uhlí, při teplotě 350 až 430°C a za atmosférického tlaku.

2. Způsob přípravy podle bodu 1, vyznačující se tím, že se první stupeň fluorace provádí fluoridy antimonu a druhý stupeň fluorace plynným fluorovodíkem za katalýzy chloridem železitým, zakotveným na aktivním uhlí, při teplotě 370 až 430 °C a za atmosférického tlaku.

3. Způsob přípravy podle bodu 1, vyznačující se tím, že se fluorace provádí plynným fluorovodíkem za katalýzy chloridem železitým, zakotveným na aktivní uhlí, a za atmosférického tlaku, nejdříve při teplotě 350 až 390°C a následovně při teplotě 390 až 430°C.

4. Způsob přípravy podle bodu 1, vyznačující se tím, že se fluorace provádí jednostupňově plynným fluorovodíkem za katalýzy chloridem železitým, zakotveným na aktivním uhlí, při teplotě 350 až 410°C a za atmosférického tlaku.