

**POLSKA
RZECZPOSPOLITA
LUDOWA**



**URZĄD
PATENTOWY
PRL**

O P I S P A T E N T O W Y P A T E N T U T Y M C Z A S O W E G O

80 248

Patent tymczasowy dodatkowy
do patentu _____

Kl. 12o, 2/01

Zgłoszono: 19.07.1969 (P. 134947)

Pierwszeństwo: _____

MKP C07c 17/00

Zgłoszenie ogłoszono: 26.02.1973

Opis patentowy opublikowano: 10.09.1975

Twórcy wynalazku: Abram Ostaszyński, Andrzej Czerkawski, Wojciech Dmowski

Uprawniony z patentu tymczasowego: Polska Akademia Nauk Instytut Chemii Organicznej,
Warszawa (Polska) Główny Instytut Górnictwa,
Katowice (Polska)

Sposób otrzymywania wysokohalogenowych produktów z surowców węglowych

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania wysokohalogenowych produktów z surowców węglowych, zwłaszcza węgla brunatnego, węgla kamiennego lub peptyzatu węglowego.

Znane dotychczas sposoby halogenowania, głównie fluorowania, substancji węglowych polegają na działaniu na grafit, sadzę, węgiel drzewny, węgiel kamienny w temperaturze 300–1100°C gazowymi czynnikami halogenującymi takimi jak np. gazowy fluor, gazowy trójfluorek chloru rozcieńczony znacznymi ilościami azotu, mieszaniny fluoru i chloru, fluoru i bromu rozcieńczone azotem, pięciofluorek fosforu lub czterofluorek siarki. Zasadniczymi produktami znanych reakcji halogenowania (fluorowania lub fluorohalogenowania) surowców węglowych są nisko wrzące substancje zawierające 1–5 atomów węgla w cząsteczce, głównie w postaci czterofluorku węgla. Działając na grafit lub porowaty węgiel pierwiastkowy gazowym fluorem lub mieszaniną fluoru i chloru w temperaturze 400–500°C otrzymywano produkty zawierające 28–79% fluoru, nierozpuszczalne w wodzie, kwasach, zasadach i rozpuszczalnikach organicznych.

Opisane wyżej sposoby fluorowania węgla wymagają stosowania wysokiej temperatury reakcji, a otrzymane produkty reakcji są gazami lub substancjami stałymi, jednakże nierozpuszczalnymi w rozpuszczalnikach organicznych, co utrudnia rozdzielenie produktów na poszczególne związki lub grupy związków fluoroorganicznych.

Celem wynalazku było znalezienie sposobu halogenowania surowców węglowych, umożliwiającego otrzymanie produktów reakcji rozpuszczalnych w rozpuszczalnikach organicznych. Cel ten spełnia sposób według wynalazku, według którego na surowce węglowe takie jak węgiel brunatny, kamienny lub peptyzat węglowy działa się w temperaturze nieprzekraczającej 45°C trójfluorkiem bromu, który ma postać cieczy, w środowisku ciekłego bromu lub innych rozpuszczalników odpornych na działanie trójfluorku bromu takich jak bezwodny fluorowodór albo freony. Zaletą wynalazku oprócz podanej wyżej, a polegającej na otrzymaniu rozpuszczalnych produktów w postaci stałej jest ponadto fakt, że reakcję halogenowania można prowadzić bez konieczności stosowania wysokiej temperatury reakcji. Produkty reakcji po usunięciu nadmiaru bromu i oddzieleniu od rozpuszczalnika i substancji mineralnych zawartych w surowcu węglowym przez ekstrakcję acetonem lub eterem, stanowią substancje stałe koloru od jasnobrązowego do ciemnobrązowego, o szklistym połysku, rozpuszczalne bardzo dobrze w etanolu, metanolu, acetonie wodnych roztworach alkaliów, dość dobrze w eterze, chloroformie,

benzenie, lecz nie rozpuszczalne w wodzie, heksanie i czterochlorku węgla. Otrzymane produkty reakcji zawierają 20–27% wagowych fluoru oraz 20–30% wagowych bromu. Zastosowany w reakcji czynnik halogenujący to znaczny trójfluorek bromu działa zarówno jako czynnik fluorujący i bromujący.

Sposób według wynalazku pozwala na otrzymywanie mieszaniny związków fluoro-bromo-organicznych na drodze bezpośredniej syntezy z surowców węglowych. Charakteryzuje się on prostotą wykonania oraz dużym stopniem przemiany surowców węglowych w rozpuszczalne produkty fluoro-bromo-organiczne. Mieszanina powyższa jest półproduktem i stanowi źródło cennych i trudno dostępnych a poszukiwanych w technologii chemicznej związków fluoroorganicznych, które można otrzymywać przez rozdział rozpuszczalnej mieszaniny w dowolny sposób.

Przykład I. W miedzianym reaktorze umieszcza się 10 g węgla brunatnego wielkości ziarna poniżej 0,2 mm, dodaje się 20 ml (62,5 g) bromu, następnie wkrapla się 50 g trójfluorku bromu z taką szybkością, aby temperatura nie przekroczyła 45°C. Po wdropleniu całej ilości ciekłego trójfluorku bromu, usuwa się nadmiar bromu przez nadmuchiwanie azotem w temperaturze 60°C. Surowy produkt reakcji ekstrahuje się eterem, ekstrakt odparowuje się do sucha. Otrzymuje się 15,5 g produktu w postaci stałej, który według analizy elementarnej zawiera 26,13% wagowych fluoru i 23,93% wagowych bromu, 30,75% wagowych węgla i 2,36% wagowych wodoru.

Przykład II. Reakcji poddano 10 g węgla kamiennego, o wielkości ziarna poniżej 0,2 mm i postępuje się jak w przykładzie I. Otrzymuje się 3,4 g produktu w postaci stałej. Analiza elementarna produktu wykazała 21,2% wagowych fluoru oraz 30,18% wagowych bromu, 29,40% wagowych węgla i 1,94% wagowych wodoru.

Przykład III. W reaktorze umieszcza się 25 g węgla kamiennego oraz 130 ml bezwodnego fluoro-wodoru. Mieszając i chłodząc wkrapla się 60 g BrF_3 utrzymując temperaturę poniżej 10°C. Mieszaninę poreakcyjną wylewa się do wody, płucze wodą, odsącza, suszy pod zmniejszonym ciśnieniem. Otrzymuje się 51 g produktu w postaci stałej o zawartości wyrażonej w procentach wagowych według analizy elementarnej 30,62% F, 22,52% Br, 34,80% C, 1,67% H.

Przykład IV. Do reakcji użyto 25 g węgla kamiennego zawieszzonego w 100 ml freonu 112. Wkropiono 78 g BrF_3 w temperaturze 30–40°C. Otrzymano 50 g produktu w postaci stałej o zawartości 23,89% F, 24,99% Br, 31,01% C i 2,20% H wyrażonej w procentach wagowych według analizy elementarnej

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania wysokohalogenowych produktów z surowców węglowych, zwłaszcza z węgla brunatnego, kamiennego lub peptyzatu węglowego przez reakcję tych surowców węglowych z czynnikami halogenującymi, znamienny tym, że na surowiec węglowy działa się trójfluorkiem bromu w środowisku ciekłego bromu lub w innym środowisku odpornym na działanie trójfluorku bromu takim jak ciekły bezwodny fluoro-wodór albo freony, w temperaturze do 45°C.