



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU

K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

230 448

(11)

(B1)

(61)

(23) Výstavní priorita
(22) Přihlášeno 21 02 83
(21) PV 1165-83

(51) Int. Cl.³ C 07 C 17/20
C 07 C 19/08

(40) Zveřejněno 26 08 83
(45) Vydáno 01 04 86

(75)

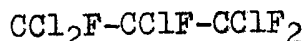
Autor vynálezu PALETA OLDŘICH ing. CSc.,
DĚDEK VÁCLAV prof. ing. CSc., PRAHA

(54) Způsob přípravy 1,1,2,3-tetrachlortetrafluorpropanu

Účelem vynálezu je příprava uvedené sloučeniny jednoduchou syntézou, která v souhrnu sestává ze dvou reakčních stupňů, jestliže se vychází z průmyslově vyráběných látek.

Účelu se dosáhne tím, že se fluoruje fluoridy antimonu směs isomerů pentachlorotrifluorpropanu, která vzniká reakcí trichlorfluormethanu s 1,2-dichlordifluorethenem v přítomnosti chloridu hlinitého. Fluorace se provádí za tlaku atmosférického nebo do tlaku 1,5 MPa, jako fluorační činidlo se používá fluorid antimonitý, jeho směs s chloridem antimoničným a fluoridchlorid antimoničným, připravený reakcí fluoridu antimonitého s chlorem.

Vynález se týká způsobu přípravy 1,1,2,3-tetrachlortetrafluorpropanu obecného vzorce

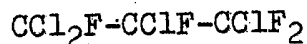


fluorací pentachlortrifluorpropanu fluoridy antimonu.

Tetrachlortetrafluorpropany se připravují různými způsoby. Některé představují jednostupňovou reakci, jiné sestávají z více-
cestupňových syntetických postupů. Mezi jednostupňové syntézy
náleží fluorace pentachlortrifluorpropanu, adice chloru na di-
chlortetrafluorpropen, adice chloru na tetrafluorallen, adice
halogenmethanů na fluorované etheny, dále fluorace chlorovaných
a fluorovaných propenů fluoridem olovičitým. Mezi více-
stupňové syntézy tetrachlortetrafluorpropanů náleží chlorace částečně
fluorovaných propanů, spojená s následnou fluorací a postupnou
chlorací fluorovaných propanů.

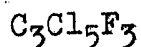
1,1,2,3-Tetrachlortetrafluorpropan se připravuje fluorací
1,1,1,2,2-pentachlortrifluorpropanu, radikálovou chlorací 1,1,2-
-trichlor-1,1,2,3-tetrafluorpropanu, fluorací 1,1,2-trichlortri-
fluorpropenu fluorovodíkem v přítomnosti oxidu olovičitého za
tlaku nebo oxidu manganičitého v plynné fázi. Jako prekursory
1,1,2,3-tetrachlortetrafluorpropanu slouží v těchto případech
chemická individua. Rovněž příprava prekursorů této látky se
provádí více-
stupňovými syntézami, jestliže jako výchozí slouče-
niny uvažujeme průmyslově vyráběné látky.

Nevýhody dřívějších postupů odstraňuje způsob přípravy
1,1,2,3-tetrachlortetrafluorpropanu obecného vzorce



fluorací pentachlortrifluorpropanu, připraveného reakcí trichlor-

fluormethanu s 1,2-dichlordifluorethenem v přítomnosti chloridu hlinitého, fluoridy antimonu. Jeho podstata spočívá v tom, že pentachlorotrifluorpropan obecného vzorce



se fluoruje za tlaku 0,1 až 1,5 MPa a při teplotě 110 až 160 °C. Jako fluorační činidlo slouží fluorid antimonitý jako takový nebo ve směsi s chloridem antimoničným a/nebo polyfluorid-chlorid antimoničným připravený reakcí fluoridu antimonitého s chlorem.

Uvedený postup má několik výhod. Především celý syntetický postup sestává ze dvou reakčních stupňů počínaje od průmyslově vyráběných látek, zatímco předchozí postupy jsou vícestupňové. Výchozí pentachlorotrifluorpropan představuje směs isomerů, v níž dominuje z 55 až 65 % hmot. 1,1,1,2,3-pentachlorotrifluorpropan a z 20 až 28 % hmot. 1,1,2,3,3-pentachlorotrifluorpropan, zbylý podíl tvoří ostatní tři isomery. Postupem podle vynálezu se získá 1,1,2,3-tetrachlortetrafluorpropan o isomerní čistotě 90 až 95 % hmot., zbylý podíl tvoří dva isomery tetrachlortetrafluorpropanu. Další výhodou způsobu podle vynálezu je skutečnost, že fluorace probíhá za atmosférického tlaku, přitom zvýšením reakční teploty a tlaku je možno reakci dále urychlit.

1,1,2,3-Tetrachlortetrafluorpropan se uplatňuje ve dvou směrech. Z chemického hlediska představuje chemické individuum přijatelné čistoty jako meziprodukt k dalším syntézám. Pro druhou oblast použití slouží jako technické nehořlavé rozpouštědlo freonového typu s vysokou chemickou stálostí v kyselém a oxidačním prostředí, protože neobsahuje terminální trichlormethylové skupiny. Ve srovnání s 1,1,2-trichlorotrifluorethanem má podstatně vyšší bod varu, což snižuje jeho ztráty při aplikaci jako rozpouštědlo, buď samotné nebo ve směsích, a usnadňuje jeho regeneraci.

Způsob podle vynálezu je dále popsán na několika příkladech provedení.

Příklad 1

Ke směsi 1 litru dichlormethanu a 0,1 kg bezvodého chloridu

hlinitého ve vsádkovém reaktoru byl během 5 hodin za míchání přidáván trichlorfluormethan v celkovém množství 6 kg a 1,2-dichlordifluorethen v celkovém množství 4,5 kg. V intervalech 1 hodiny byl do reaktoru přidáván chlorid hlinitý v dávkách 0,1 kg a celkovém množství 0,4 kg. Reakční teplota byla postupně zvyšována z 10 ° na 30 °C, směs byla míchána celkem 9 hodin, poslední půlhodinu byla teplota zvýšena na 50 °C. Po zpracování reakční směsi byl pentachlortrifluorpropan jímán v rozmezí 150 až 156 °C, výtěžek činil 6,35 kg.

Příklad 2

Skleněný reaktor obsahoval jako výchozí vsádkové množství 200 g fluoridu antimonitého a 270 g pentachlortrifluorpropanu. Reakční směs byla zahřívána k varu a průběžně byl jímán destilát v rozmezí 110 až 115 °C po dobu 16 h. Surový produkt byl promyt zředěnou kyselinou chlorovodíkovou, vodou, roztokem hydrogenuhlitanu a vysušen. Při rektifikaci byl jímán 1,1,2,3-tetrachlortetrafluorpropan v rozmezí 111 až 112 °C, výtěžek činil 182 g.

Příklad 3

Skleněný reaktor obsahoval jako výchozí vsádkové množství 204 g fluoridu antimonitého, 31 g chloridu antimoničného a 272 g pentachlortrifluorpropanu. Reakční směs byla zahřívána na 120 až 145 °C a průběžně byl jímán destilát v rozmezí 110 až 118 °C po dobu 7 h. Po zpracování reakční směsi a rektifikaci surového produktu byl získán 1,1,2,3-tetrachlortetrafluorpropan ve výtěžku 193 g.

Příklad 4

Skleněný reaktor obsahoval jako výchozí vsádkové množství 202 g fluoridu antimonitého a 15 g chloridu antimoničného. K této směsi byl po dobu 6 h uváděn suchý chlor při teplotě 120 až 130 °C. Do reaktoru byl pak přidán pentachlortrifluorpropan /276 g/ a směs byla zahřívána na 120 až 140 °C, přitom byl průběžně jímán destilát v rozmezí 110 až 117 °C po dobu 6 h. Po zpracování reakční směsi a rektifikaci surového produktu byl získán 1,1,2,3-tetrachlortetrafluorpropan ve výtěžku 201 g.

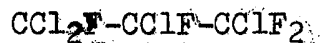
Příklad 5

Ocelový reaktor obsahoval jako výchozí vsádkové množství 205 g fluoridu antimonitého, ke kterému byl uváděn suchý chlor při 120 až 130 °C do nasycení substrátu. Do reaktoru byl pak přidán pentachlorotrifluorpropan a směs byla zahřívána 4 h na teplotu 110 až 150 °C, přitom tlak v reaktoru nepřestoupil 1,5 MPa. Po zpracování reakční směsi a rektifikaci surového produktu byl získán 1,1,2,3-tetrachlortetrafluorpropan ve výtěžku 209 g.

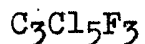
PŘEDMĚT VYNÁLEZU

230 448

Způsob přípravy 1,1,2,3-tetrachlortetrafluorpropanu obecného vzorce



fluorací pentachlortrifluorpropanu, připraveného reakcí trichlorfluormethanu s 1,2-dichlordifluorethenem v přítomnosti chloridu hlinitého, fluoridy antimonu vyznačující se tím, že pentachlortrifluorpropan obecného vzorce



se fluoruje za tlaku 0,1 až 1,5 MPa a při teplotě 110 až 160 °C.