



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

255099

(11)

(B1)

(51) Int. Cl.⁴

C 01 B 11/24

(22) Přihlášeno 14 01 86

(21) PV 302-86.S

(40) Zveřejněno 11 06 87

(45) Vydáno 15 09 88

(75)

Autor vynálezu

POLA JOSEF RNDr. CSc., PRAHA

(54) Způsob výroby fluoridu karbonylu

Řešení se týká způsobu výroby fluoridu karbonylu laserem indukovanou oxidací tetrafluoretylenu molekulárním kyslíkem. Podstata řešení spočívá v iniciaci uvedené reakce zářením kontinuálního CO₂ laseru s výkonem alespoň 3 W v přítomnosti fluoridu sírového jako fotosenzibilátoru infračerveného záření.

Řešení se týká způsobu výroby fluoridu karbonylu laserem indukovanou oxidací tetrafluoretylenu molekulárním kyslíkem.

Je známo, že fluorid karbonylu lze připravit reakcí oxidu uhelnatého s fluoridem stříbrným (Inorg. Synthesis 6, 155 (1960)) a reakcí fosgenu s fluoridem sodným v polárních rozpouštědlech (J. Am. Chem. Soc. 84, 4275 (1962), US patent č. 3 088 975) nebo s fluorida některých kovů při vysokých teplotách a tlacích (J. Chem. Soc. 1948, 2183, US patent č. 3 244 746, Britský patent č. 990 649, US patent č. 2 836 622) v tlakových aparaturách. Jinými výrobními postupy jsou termolýza bis(trifluormetyl)amidu kyseliny fluormravenčí (US patent č. 2 966 517) nebo reakce uhlíku a fluoridu vápenatého s oxidem titaničitým probíhající při velmi vysokých teplotách (2 800 až 3 500 °C) v atmosféře argonu (US patent č. 3 322 823). Nevýhodou těchto postupů však je, že vycházejí ze sloučenin, které jsou značně agresivní a vyžadují zvláštní pozornost při manipulaci, nebo že k jejich realizaci je třeba zvláštních zařízení. Je známa i laserová příprava fluoridu karbonylu z fluoridu sírového a oxidu uhelnatého (A.O. č. 208 205), která vede při poměrně velkých energetických nákladech k vysokým výtěžkům a laserový proces tvorby fluoridu karbonylu z tetrafluorhydrazinu a oxidu uhelnatého (Tr. Mosk. Inst. Tenkoi Khim. Tekhnol. 5, 53 (1975).

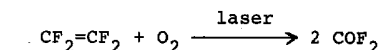
Fluorid karbonylu vzniká i oxidací fluorovaných uhlovodíků, nejčastěji tetrafluoretylenu. Zářením indukovaná oxidace (Nature 201, 610 (1964), Kogyo Kagaku Zashī 72, 1884 (1969)), UV-fotosenzibilovaná oxidace (U.S. Govt. Res. Rept. 39, 18 (1964), J. Phys. Chem. 70, 3893 (1966), Rev. Latinoam. Quim. 7, (1976)) nebo ozonem iniciovaná oxidace (Chem. Ind. (London) 1966, 340) tetrafluoretylenu molekulárním kyslíkem však vede k reakční směsi, ve které je fluorid karbonylu kontaminován fluoridem kyseliny trifluoroctové, tetrafluoretylenoxidem a blíže neurčenými vysokovroucími látkami. Obsah těchto vedlejších produktů lze podstatně snížit při reakci ekvimolárních množství tetrafluoretylenu s kyslíkem v přítomnosti recyklovaného fluoridu karbonylu, výtěžek fluoridu karbonylu však dosahuje pouze 48 % (Nizozem. patent č. 6 509 518).

Kontaminován vzniká fluorid karbonylu i oxidační degradací polytetrafluoretylenu (J. Polym. Sci. Chem. Ed. 11, 1465 (1973), Ind. Health 10, 107 (1972)) a elektrolytickým pochodem z oxidu uhelnatého (Japonský patent č. 7 026 611).

Výše uvedené nedostatky nemá způsob výroby fluoridu karbonylu podle vynálezu; jehož podstata spočívá v tom, že oxidace tetrafluoretylenu molekulárním kyslíkem se iniciuje nefokusem zářením kontinálního CO₂ laseru pracujícího na vlnové délce 10,6 μm v přítomnosti fluoridu sírového jako senzibilátoru.

Způsob výroby fluoridu karbonylu podle vynálezu vychází z levných a snadno dostupných sloučenin, které nejsou agresivní a umožňuje provést přípravu fluoridu karbonylu o vysoké čistotě ve velmi jednoduchém experimentálním uspořádání při dosažení vysokých konverzí v krátkém reakčním čase.

Podle vynálezu lze výrobu fluoridu karbonylu uskutečnit oxidací tetrafluoretylenu molekulárním kyslíkem, která se iniciuje infračerveným zářením laseru v přítomnosti fluoridu sírového jako senzibilátoru. Typický laser poskytující uspokojivé výsledky je kontinuální CO₂ laser o výkonu větším než 3 W pracující na vlnové délce 10,6 μm. Plyná směs obou reagentů, tj. tetrafluoretylenu a kyslíku se senzibilátorem (fluorid sírový) o celkovém tlaku menším než 100 kPa, ve vhodné kovové nebo skleněné nádobě, opatřené vstupním okénkem z chloridu sodného pro průchod záření laseru a napouštěcím ventilem se exponuje zářením laseru, přičemž probíhá reakce



Reakce má explosivní charakter při tlacích vyšších než limitní tlak. Ten je určen parametry, zářením, koncentrací senzibilátoru a objemem reaktoru. Při explosivní reakci vznikají též nežádoucí produkty jako sulfurylchlorid, tetrafluormetan a oxid uhlíčitý.

Pod limitním tlakem však probíhá oxidace tak, jak je uvedeno výše. Oxidace má charakter reakce 2. řádu a probíhá výhradně v plynné fázi uvnitř reaktoru bez účasti jeho stěn. Vedlejší produkty jako tetrafluoretylenoxid, perfluorocyklopropan a peroxidické polymery, které vznikají vznikají v konvenčních zařízeních s přispěním horkých stěn reaktorů (Tetrahedron 22, 1765 (1968), J. Chem. Soc. 5430 (1964), Phys. Fluids 125 (1969)), vůbec nevznikají.

Reakce, vedoucí během krátké doby k vysokým konverším a kvantitativnímu výtěžku fluoridu karbonylu může být uskutečněna opakovaně nebo v průtokovém uspořádání. Resultující fluorid karbonylu je nepatrně kontaminován pouze inertním senzibilátorem (fluoridem sírovým) a jako takový může být proto přímo používán pro syntetické účely (adiční a inserční činidlo pro zabudování karbonylové skupiny do organických sloučenin s kyselým vodíkem (Fieser, Fieser: Reagents in Organic Synthesis, 1967)).

Příklady provedení vynálezu

P ř í k l a d 1

Kovová nádoba válcovitého tvaru o délce 0,8 cm a vnitřním průměru 3,6 cm vybavená NaCl okénky byla napuštěna směsí fluoridu sírového (2,6 kPa), tetrafluoretylenu (3,5 kPa) a kyslíku (3,5 kPa) a ozařována nefokusevaným zářením kontinuálního CO₂ laseru pracujícího na vlnočetu 944,2 cm⁻¹ o výkonu 9 W. Analýza reakční směsi pomocí IČ spektroskopie prokázala, že téměř 100% konverze bylo dosaženo během 6 minut a že jediným produktem je fluorid karbonylu.

P ř í k l a d 2

V případě ozařování ekvimolární směsi tetrafluoretylenu a kyslíku (oba 20 kPa) a fluoridu sírového (2 kPa) ve skleněném 1 l kulovém reaktoru opatřeném NaCl okénkem bylo při použití téhož záření o výkonu 7,5 W dosaženo 80% konverze na fluorid karbonylu během 20 minut.

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob výroby fluoridu karbonylu oxidací tetrafluoretylenu molekulárním kyslíkem vyznačený tím, že oxidace se iniciuje zářením kontinuálního CO₂ laseru o vlnové délce 10,5 až 10,8 μm v přítomnosti fluoridu sírového jako senzibilátoru infračerveného záření.