

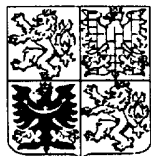
PATENTOVÝ SPIS

(11) Číslo dokumentu:

282 605

(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **3812-92**

(22) Přihlášeno: **21. 12. 92**

(30) Právo přednosti:
23. 12. 91 IT 91MI/3466

(40) Zveřejněno: **14. 07. 93**
(Věstník č. 7/93)

(47) Uděleno: **18. 06. 97**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **13. 08. 97**
(Věstník č. 8/97)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:
C 07 C 17/04
C 07 C 17/395

(73) Majitel patentu:

AUSIMONT S.p.A., Milan, IT;

(72) Původce vynálezu:

Guglielmo Giorgio, Venezia, IT;

Gambaretto Giampaolo, Padova, IT;

(74) Zástupce:

Švorčík Otakar JUDr. advokát, Žitná 25,
Praha 1, 11505;

(54) Název vynálezu:

**Způsob čištění fluorethanů a
chlorfluorethanů**

(57) Anotace:

Fluorethany a chlorfluorethany jako 1,1,1,2-tetrafluorethan, 1,1,1-trifluor-2,2-dichlorethan, 1,1,1,2-tetrafluor-2-chlorethan a pentafluorethan se zbavují halogenovaných olefinů, jako difluorchlorethylenu a difluordichlorethylenu, které zvyšují jejich toxicitu a snižují jejich stálost, reakcí s elementárním fluorem při teplotě -80 až -40°C.

CZ 282 605 B6

Způsob čištění fluorethanů a chlorfluorethanůOblast techniky

5

Vynález se týká způsobu čištění fluorethanů a chlorfluorethanů odstraňováním olefinických sloučenin, zvláště chlorovaných olefinických sloučenin, o nichž je známo, že zvyšují toxicitu a nepříznivě působí na chemickou stálost fluorethanů a chlorfluorethanů.

10

Obzvláště se vynález týká způsobu čištění 1,1,1,2-tetrafluorethanu a jeho izomerů, přičemž se z nich odstraňuje 1,1-difluor-2-chlorethylen, čištění 1,1,1-trifluor-2,2-dichlorethanu, 1,1,1,2-tetrafluor-2-chlorethanu a jejich izomerů a pentafluorethanu odstraňováním difluordichlorethylenu vzorce $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$ a popřípadě jeho izomeru vzorce $\text{CFCl}=\text{CFCl}$.

15

Dosavadní stav techniky

Je znám způsob přípravy 1,1,1,2-tetrafluorethanu fluorováním trifluormonochlorethanu vzorce $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$. Při tomto způsobu však vzniká také 1,1-difluor-2-chlorethylen, jehož toxicita je známa. Je proto třeba připravovat 1,1,1,2-tetrafluorethan po možnosti prostý 1,1-difluor-2-chlorethylen, jelikož oddělování 1,1-difluor-2-chlorethylenu z 1,1,1,2-tetrafluorethanu fyzikálními způsoby, například frakční destilací, je mimořádně obtížné.

Je popsáno převádění 1,1-difluor-2-chlorethylenu, obsaženého v 1,1,1,2-tetrafluorethanu, na snadněji oddělitelné sloučeniny oxidací peroxidem vodíku nebo manganistany (americký patentový spis číslo 4 129603). Takový způsob není však moc praktický, jelikož zahrnuje některé operace v kapalném stavu, čímž vzniká velký objem obtížného kapalného odpadu, zvláště v případě čištění velkých objemů 1,1,1,2-tetrafluorethanu.

Z jiných možných způsobů čištění je známo chlorování elementárním chlorem v přítomnosti ultrafialových paprsků (americký patentový spis číslo 4 948479) a katalytická hydrogenace (americký patentový spis číslo 5 001287). Tyto způsoby však nejsou vhodné pro provádění v průmyslovém měřítku.

Je také možné oddělovat 1,1-difluor-2-chlorethylen od 1,1,1,2-tetrafluorethanu až do zbytkových koncentrací 1,1-difluor-2-chlorethylenu nižších než 10 ppm reakcí 1,1-difluor-2-chlorethylenu s fluorovodíkem v přítomnosti katalyzátoru na bázi amorfního oxidu chromitého k jeho převedení na monochlorethan ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Cl}$), který se pro svoji vyšší teplotu varu než 30 °C ve srovnání s teplotou varu 1,1,1,2-tetrafluorethanu může oddestilovat (americký patentový spis číslo 4 158675).

V tomto případě se však zjistilo, že v průběhu reaktivace katalyzátoru vzduchem se vytváří značné množství těkavého a velmi toxického oxyfluoridu chromu (CrO_2F_2), který se disperguje do ovzduší. Dalším nedostatkem tohoto způsobu je nutnost, aby byl hlavní složkou reakční směsi fluorovodík: při uvažování skutečnosti, že se do reaktoru zavádí směs 1,1,1,2-tetrafluorethanu, obsahující o málo více než 3 % 1,1,1,2-tetrafluorethanu, představuje tato skutečnost značné omezení vhodnosti způsobu pro velkoprovozní procesy.

Současné podávaná přihláška vynálezu se týká způsobu odstraňování 1,1-difluor-2-chlorethylenu jako nečistoty z 1,1,1,2-tetrafluorethanu fluorovodíkem za horka v přítomnosti katalyzátoru na bázi oxidu chromitého v podstatě v krystalické formě. Způsob umožňuje snížit obsah 1,1-difluor-2-chlorethylenu v 1,1,1,2-tetrafluorethanu na hodnoty pod 100 ppm, vyžaduje však častou reaktivaci katalyzátoru k udržení jeho účinnosti.

Se zřetelem na oddělování difluordichlorethylenu a 1,1-difluor-2-chlorethylenu od 1,1,1-trifluor-2,2-dichlorethanu, 1,1,1,2-tetrafluor-2-chlorethanu a pentafluorethanu nejsou známy významnější způsoby. Rovněž v tomto případě je oddělování destilací velmi obtížné.

5

Podstata vynálezu

Nyní se s překvapením zjistilo, že zpracováním 1,1,1,2-tetrafluorethanu, znečištěného 1,1-difluor-2-chlorethylenem nebo zpracováním 1,1,1-trifluor-2,2-dichlorethanu, 1,1,1,2-tetrafluor-2-chlorethanu a pentafluorethanu, znečištěného difluordichlorethylenem a/nebo 1,1-difluor-2-chlorethylenem, elementárním fluorem v kapalně fázi při teplotě nižší než -40°C a obecně -80 až -40°C je možno selektivně a kvantitativně dosáhnout adicí fluoru na dvojnou vazbu uvedených olefinických sloučenin za vytvoření nasycených produktů, snadno oddělitelných destilací.

Způsob čištění fluorethanů a chlorfluorethanů oddělováním 1,1-difluor-2-chlorethylenu z 1,1,1,2-tetrafluorethanu a z jeho izomerů a 1,1-difluor-2,2-dichlorethylenu a/nebo 1,2-difluor-1,2-dichlorethylenu z 1,1,1-trifluor-2,2-dichlorethanu, z 1,1,1,2-tetrafluor-2-chlorethanu a z jejich izomerů a z pentafluorethanu, spočívá podle vynálezu v tom, že se nechává reagovat v kapalném stavu 1,1,1,2-tetrafluorethan, obsahující 1,1-difluor-2-chlorethylen, nebo 1,1,1-trifluor-2,2-dichlorethan, 1,1,1,2-tetrafluor-2-chlorethan a jejich izomery a pentafluorethan, obsahující 1,1-difluor-2,2-dichlorethylen a/nebo 1,2-difluor-1,2-dichlorethylen, jednotlivě nebo ve vzájemných směsích, s elementárním fluorem při teplotě -80 až -40°C .

Především se 1,1-difluor-2-chlorethylen převádí na monochlortetrafluorethan (CF_3CHClF), zatímco difluordichlorethylen a 1,1-difluor-2-chlorethylen se převádějí na tetrafluordichlorethan (CF_3CFCl_2 a $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CF}_2\text{Cl}$).

Nebylo možno očekávat, že za shora uvedených podmínek dojde k adici fluoru na olefin bez reakce s hydrogenovanými obsaženými sloučeninami, jako jsou 1,1,1,2-tetrafluorethan, 1,1,1-trifluor-2,2-dichlorethan, 1,1,1,2-tetrafluor-2-chlorethan a pentafluorethan.

Reakce se může provádět za tlaku okolí nebo za vyššího tlaku, obecně však za tlaku nejvýše 1 MPa a s výhodou nejvýše 0,2 MPa. Výhodnou je reakční teplota -70 až -50°C . Obecně se reakce provádí probubláváním plynného fluoru s výhodou zředěného dusíkem v objemovém poměru fluor/dusík 1/99 až 20/80, s výhodou 1/99 až 5/95 organickou směsí v kapalném stavu.

Fluorované ethany a chlorfluorované ethany 1,1,1,2-tetrafluorethan, 1,1,1-trifluor-2,2-dichlorethan, 1,1,1,2-tetrafluor-2-chlorethan a pentafluorethan, čištěné způsobem podle vynálezu, mohou obsahovat vedle shora uvedených nečistot také ještě další produkty, kterých se použilo při přípravě nebo které se vytvořily reakcemi při přípravě uvedených sloučenin. Například 1,1,1,2-tetrafluorethan, připravovaný hydrofluorováním trichlorethylenu a/nebo 1,1,1-trifluor-2-chlorethan může obsahovat vedle 1,1-difluor-2-chlorethylenu ještě další sloučeniny, jako jsou například trichlorethylen, $\text{CFCl}=\text{CHCl}$, $\text{CF}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$ a CF_3CH_3 .

Fluorované ethany a chlorfluorované ethany 1,1,1-trifluor-2,2-dichlorethan a 1,1,1,2-tetrafluor-2-chlorethan, připravené hydrofluorováním tetrachlorethylenu, mohou tedy obsahovat vedle difluordichlorethylenu a 1,1-difluor-2-chlorethylenu sloučeniny, jako jsou například tetrachlorethylen, $\text{CFCl}=\text{CCl}_2$ a $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CHCl}_2$.

Totéž platí pro pentafluorethan, připravený hydrofluorováním tetrachlorethylenu nebo dismutací 1,1,1,2-tetrafluor-2-chlorethanu.

Způsob podle vynálezu se může provádět kontinuálně, polokontinuálně nebo přetržitě.

Po reakci se nečistoty mohou oddělit od 1,1,1,2-tetrafluorethanu, 1,1,1-trifluor-2,2-dichlor-ethanu, 1,1,1,2-tetrafluor-2-chlorethanu a pentafluorethanu destilací.

Vynález objasňují, nijak však neomezují následující příklady praktického provedení.

5

Příklady provedení vynálezu

10 Příklad 1

Do skleněného reaktoru o obsahu 500 ml, vybaveného míchadlem a vnějším chladicím pláštěm, se zavede 500 g 1,1,1,2-tetrafluorethanu, obsahujícího hmotnostně 80 ppm $\text{CF}_2=\text{CHCl}$. Teplota v reaktoru se udržuje na -60°C za tlaku okolí a za míchání, přičemž se zavádí směs plynného fluoru a dusíku (za objemového množství fluoru 1 %) (ponořenou trubicí) rychlostí 1 N l/h. Po 15 60 minutách, když se zavedlo množství fluoru větší o 10 %, než je množství stechiometrické, je koncentrace 1,1,1,2-tetrafluor-2-chlorethanu (který není obsažen ve výchozím vzorku) hmotnostně 90 ppm.

20

Příklad 2

Postupuje se způsobem podle příkladu 1, avšak rychlost zavádění plynné reakční směsi fluoru a dusíku je 6 N l/h a reakce se ukončí po 10 minutách. Dosáhne se stejných výsledků.

25

Příklad 3

Postupuje se způsobem podle příkladu 1, používá se však 1,1,1,2-tetrafluorethanu, obsahujícího 30 hmotnostně 100 ppm difluormonochlorethylenu ($\text{CF}_2=\text{CHCl}$) a rychlost zavádění plynné směsi fluoru a dusíku (obsahující objemově 5 % fluoru) je 5 N l/h. Po 320 minutách (po množství zavedeného fluoru většího o 10 %, než je množství stechiometrické), je v 1,1,1,2-tetrafluorethanu hmotnostní množství difluormonochlorethylenu ($\text{CF}_2=\text{CHCl}$) ≤ 10 ppm a množství 1,1,1,2-tetrafluor-2-chlorethanu je hmotnostně 120 ppm.

35

Příklad 4

Postupuje se způsobem podle příkladu 3, avšak za tlaku 0,15 MPa, přičemž se dosáhne stejných 40 výsledků jako podle příkladu 3.

Příklad 5

Do reaktoru jako podle příkladu 1 se zavede 370 g trifluordichlorethanu ve formě směsi izomerů, obsahující hmotnostně 0,22 % difluordichlorethylenu. Při teplotě -60°C za tlaku okolí se zavádí 45 ponořenou trubicí 83 l/h směsí plynného fluoru a dusíku, obsahující objemově 1,3 % fluoru. Po 60 minutách, když se zavedlo množství fluoru větší o 8 %, než je množství stechiometrické, dokládá GLC analýza dokonalé vymizení difluordichlorethylenu a jeho dokonalou konverzi na 50 tetrafluordichlorethan.

Průmyslová využitelnost

Velkoprovazní způsob odstraňování halogenovaných olefinů z fluorethanů a z chlorfluorethanů.

5

PATENTOVÉ NÁROKY

- 10 Způsob čištění fluorethanů a chlorfluorethanů oddělováním 1,1-difluor-2-chlorethylenu z 1,1,1,2-tetrafluorethanu a z jeho izomerů a 1,1-difluor-2,2-dichlorethylenu a/nebo 1,2-difluor-1,2-dichlorethylenu z 1,1,1-trifluor-2,2-dichlorethanu, z 1,1,1,2-tetrafluor-2-chlorethanu a z jejich izomerů a z pentafluorethanu, **v y z n a ě u j í c í s e t í m**, že se nechává reagovat v kapalném stavu 1,1,1,2-tetrafluorethan, obsahující 1,1-difluor-2-chlorethylen, nebo 1,1,1-
- 15 trifluor-2,2-dichlorethan, 1,1,1,2-tetrafluor-2-chlorethan a jejich izomery a pentafluorethan, obsahující 1,1-difluor-2,2-dichlorethylen a/nebo 1,2-difluor-1,2-dichlorethylen, jednotlivě nebo ve vzájemných směsích, s elementárním fluorem při teplotě -80 až -40 °C.

20

25

Konec dokumentu
