



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

237613

(11) (B1)

(22) Přihlášeno 15 03 83
(21) PV 1754-83

(51) Int. Cl.⁴

C 07 C 19/08

(40) Zveřejněno 13 08 84

(45) Vydáno 16 02 87

(75)

Autor vynálezu

VACHTA JAROMÍR ing., GRUNT MILOSLAV ing., ROH ZDENĚK ing., MĚKOTA
FRANTIŠEK ing., PACHA JAROSLAV ing., SILER JAROSLAV, KRASL KAREL,
ÚSTÍ NAD LABEM, POŠTA ANTONÍN ing. ČSc., BARTA MILAN ing. ČSc.,
PRAHA

(54) Způsob přípravy fluorovaných derivátů tetrachlormetanu

Vynález se týká způsobu přípravy fluorovaných derivátů tetrachlormetanu.

Fluorace tetrachlormetanu bezvodým fluorovodíkem se provádí v plynné fázi na katalyzátoru aktivním uhlím impregnovaným cca 25 % hmot. chloridu železitého při teplotě cca 300 °C. Aktivita tohoto katalyzátoru klesá v čase ztrátou aktivních center a těkáním zakotveného chloridu železitého.

Cílem vynálezu je zvýšení stupně konverze vstupních složek nebo zachování stupně konverze při snížení reakční teploty za současného prodloužení životnosti katalyzátoru.

Tohoto cíle se podle vynálezu dosahuje postupem, při němž se fluorace provádí při teplotách 230 až 320 °C na katalyzátoru, tvořeném směsí chloridu železitého, kovového železa a kovové mědi, přičemž povrch kovových částí činí nejméně 0,01 m² vztaženého na 1 dm³ katalyzátoru a podíl mědi činí 10 až 50 % volného kovu.

Postupem podle vynálezu se podstatně zvýší životnost katalyzátoru při potlačení nežádoucí fluorace do třetího stupně a s možností fluorace při nižších teplotách (pod 260 °C) bez podstatného snížení využití vstupních surovin.

Podstatou popisované přípravy fluorovaných derivátů tetrachlormetanu je reakce fluorovodíku s tetrachlormetanem nebo jeho fluorovanými deriváty v plynné fázi v kontaktu se specifickým katalyzátorem, který umožňuje vysoký stupeň konverze vstupních složek při široce variabilních pracovních podmínkách, tj. teplotě, tlaku, zatížení apod., s možností proměnného stupně na fluorování produktu až na vysoký podíl nejžádanějšího difluordichlormetanu.

Používané typy katalyzátorů jsou založeny na bázi halogenidů kovů a nejrozšířenější použití dosáhly chloridy železa. Běžně používaným katalyzátorem na fluoraci tetrachlormetanu je chlorid železitý zakotvený na aktivním uhlí. Impregnace aktivního uhlí se přitom provádí adsorpcí účinné složky z roztoku s následným oddělením a vysušením aktivního uhlí tak, aby výsledný katalyzátor obsahoval hmotnostně cca 25 % chloridu železitého. Přes snadnou dostupnost a jisté přednosti tohoto typu katalyzátoru se projevuje poměrně nízká životnost při teplotách cca 300 °C, vyžadující vedení procesu pro získání hlavně druhého stupně fluorace. Aktivita těchto katalyzátorů klesá postupnou ztrátou center aktivní formy halogenidů a významnou roli hraje i těkavost halogenidů kovů při uvedené teplotě. Snahy o kompenzaci ztrát katalyzátoru kontinuálním vnášením nového halogenidu v nástřiku surovin přitom nedávají odpovídající výsledky. Při používaných teplotách cca 300 °C dochází k částečnému nafluorování do třetího stupně za vzniku trifluorchlormetanu, jenž je nežádoucím produktem fluorace. Snížení reakční teploty, která vede i k poklesu těkavosti halogenidů je doprovázeno významným poklesem fluorace ve všech stupních a tím i snížením využití vstupních surovin, případně i snížením kapacity zařízení.

Výše uvedené nedostatky odstraňuje podle tohoto vynálezu způsob přípravy fluorovaných derivátů tetrachlormetanu reakcí fluorovodíku s tetrachlormetanem v plynné fázi na kontaktním katalyzátoru, obsahujícím chlorid železitý na nosiči, při teplotách v rozmezí 230 až 320 °C. Tento způsob spočívá v tom, že se reakce provádí na katalyzátoru, tvořeném směsí chloridu železitého na nosiči, kovového železa a kovové mědi, přičemž povrch kovových částic činí nejméně 0,01 m² vztaheno na 1 dm³ katalyzátoru a podíl mědi činí hmotnostně 10 až 50 % volného kovu.

Způsob přípravy fluorovaných derivátů tetrachlormetanu podle vynálezu se vyznačuje při zlepšení životnosti katalyzátoru vysoce specifickým složením produkce ve prospěch nejvíce žádaného difluordichlormetanu s potlačením vzniku v některých případech nežádoucího trifluorchlormetanu. Vedle této významné přednosti, vykazuje postup podle vynálezu tyto další výhody:

1. - vysoká životnost použitého katalyzátoru (několik tisíc hodin) se snadnou reaktivací za chodu krátkodobým přefluorováním;
2. - vysoký stupeň využití obou vstupních složek v rozmezí 95 až 99,5 % podle požadavku vedení reakce s cílem maximálního využití té které suroviny;
3. - regulovatelné složení produkce podle požadavku na zastoupení jednotlivých stupňů fluorace úpravou molárního poměru složek ve vstupu, nebo změnou teplotního režimu v rozmezí 200 až 300 °C, s výhodou zajišťující žádaný vysoký obsah difluordichlormetanu (nad 90 % v produkci) až při teplotách 260 °C a při vysokém využití surovin;
4. - schopnost trvalého vysokého specifického zatížení cca 5 000 objemu plynu na objem katalyzátoru/hod;
5. - jednoduchý postup přípravy katalyzátoru a jeho aktivace.

Používaný kombinovaný typ katalyzátoru je směs volných samostatných částic kovového železa a mědi běžné technické kvality s částicemi impregnovaného aktivního uhlí jako nosiče aktivní formy katalyzátoru. Použitím mědi ve směsi s práškovým železem dochází k celkovému výraznému zlepšení aktivity katalyzátoru. Je možno předpokládat, že tento pozitivní vliv je výsledkem tvorby chloridu měďnatého v náplni katalyzátoru, který podmiňuje zajištění chloru v reakční směsi. Reakcí s práškovým železem se tak získává chlorid železitý ve stavu in-situ, který vytváří velmi reaktivní aktivní centra na aktivním uhlí. Impregnace

aktivního uhlí se provádí běžnou adsorpcí chloridu železitého z roztoku např. vnesením granulí aktivního uhlí do roztoku předepsaného složení s následným oddělením a vysušením aktivního uhlí při teplotě cca 300 °C. Běžně používaný katalyzátor obsahuje hmotnostně cca 25 % halogenidu kovu. Impregnované aktivní uhlí se pak promísí s požadovaným množstvím směsi práškového železa a mědi. Směs částic kovů obsahuje hmotnostně 10 až 50 % mědi. Částice kovů jsou ve formě jemných pilin a požadovaný specifický povrch těchto částic je minimálně 0,1 m²/kg, maximální hranice specifického povrchu je určena prahovou rychlostí úletu částic kovů z reaktoru při daném zatížení reaktoru. Minimální množství použitého volného kovu v katalyzátoru je dáno podmínkou min. povrchu kovů cca 0,01 m² na list použitého katalyzátoru (nosiče). Volba jemnější zrněného kovu s vyšším specifickým povrchem vede k snížení obsahu volného kovu v katalytickém loži a naopak.

P ř í k l a d 1

Aktivní uhlí se impregnuje adsorpcí z vodného roztoku chloridu železitého tak, aby byl po vysušení tohoto uhlí získán katalyzátor s obsahem cca 0,2 až 0,3 g chloridu železitého na 1 g katalyzátoru. Takto běžně připravený a používaný katalyzátor se smísí s kovovými pilinami železa a mědi (o specifickém povrchu 0,4 m²/kg a 0,3 m²/kg) v množství cca 0,05 kg (20 % mědi) na 1,9 l uvedeného katalyzátoru. Takto upravený katalyzátor se naplní do niklové trubky o vnitřním průměru 40 mm a délce 1,5 m a vyhřeje na 295 °C. Po aktivaci katalyzátoru bezvodým fluorovodíkem se začne dávkovat odpařený fluorovodík a tetrachlormetan s upraveným mol. poměrem fluorovodíku a tetrachlormetanu 2,1 : 1. Při absolutním tlaku 0,2 MPa a zatížení 2,05 Nm³/h se mění produkce s časem následovně:

Průběh složení produkce	300 h	700 h	1 400 h	3 000 h
složení produkce				
obj. %				
CCl ₄	0,4	0,7	1,0	1,2
CCl ₃ F	4,3	7,3	9,0	8,8
CCl ₂ F ₂	94,2	91,2	89,4	89,5
CClF ₃	1,0	0,8	0,6	0,5
konverze HF %	94,5	92,8	91,59	91,4

Za obdobných reakčních podmínek, při použití katalyzátoru bez přídavku kovového železa a mědi byla změna složení produktu s časem tato:

složení produkce	300 h	700 h
obj. %		
CCl ₄	1,4	2,5
CCl ₃ F	7,0	10,4
CCl ₂ F ₂	90,1	86,6
CClF ₃	1,5	1,1
konverze HF	91,28	88,43

P ř í k l a d 2

Katalyzátor se připraví obdobně jako u příkladu 1, jako reaktoru se použije uspořádání uvedené v příkladě 1 a po najetí reaktoru se udržuje mol. poměr fluorovodíku k tetrachlormetanu cca 2,03 : 1 a teplota lázně temperuje na cca 260 °C. Při absolutním tlaku 0,2 MPa je průběh složení produkce následující

složení produkce	300 h	600 h	1 500 h	3 300 h
obj. %				
CCl_4	0,8	1,6	2,0	2,1
CCl_3F	8,0	9,0	10,2	11,6
CCl_2F_2	90,8	89,0	87,5	86,1
CClF_3	0,4	0,4	0,3	0,2
využití HF %	93,99	92,7	91,6	90,8

P ř í k l a d 3

Katalyzátor obdobný jako u příkladu 1 a 2, uspořádání rektoru jako v předešlých případech a po njetí reaktoru se udržuje mol. poměr fluorovodíku a tetrachlormetanu v poměru cca 2,07 : 1. Teplota lázně je temperována na 290 °C a při absolut. tlaku 0,2 MPa a zatížení reaktoru 2,4 Nm³/h je složení produktu následující:

složení produktu	300 h	700 h	1 400 h
obj. %			
CCl_4	0,9	1,7	2,0
CCl_3F	6,2	8,3	9,9
CCl_2F_2	92,1	89,4	87,5
CClF_3	0,8	0,6	0,6
konverze HF	92,12	90,32	88,79

V příkladech značí:

CCl_4	tetrachlormetan
CCl_3F	fluortrichlormetan
CCl_2F_2	difluordichlormetan
CClF_3	trifluorchlormetan
HF	fluorovodík

P Ř E D M Ě T V Y N Á L E Z U

Způsob přípravy fluorovaných derivátů tetrachlormetanu reakcí fluorovodíku s tetrachlormetanem v plynné fázi na kontaktním katalyzátoru, obsahujícím chlorid železitý na nosiči, při teplotách v rozmezí 230 až 320 °C, vyznačený tím, že se reakce provádí na katalyzátoru, tvořeném směsí chloridu železitého na nosiči, kovového železa a kovové mědi, přičemž povrch kovových částic činí nejméně 0,01 m² vztaženo na 1 dm³ katalyzátoru, podíl mědi činí hmotnostně 10 až 50 % volného kovu a zatížení katalyzátoru nejvýše 1,5 m³/h, vztaženo na normální podmínky a na 1 dm³ katalyzátoru.