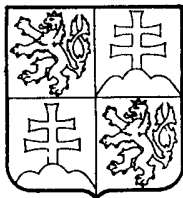


ČESKÁ A SLOVENSKÁ
FEDERATIVNÍ
REPUBLIKA
(19)



FEDERÁLNÍ ÚŘAD
PRO VYNÁLEZY

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 00853-91.C

(13) A3

5(51) C 07 C 19/08,
C 07 C 17/20

(22) 28.03.91

(32) 29.03.90

(31) 90/07029

(33) GB

(40) 15.10.91

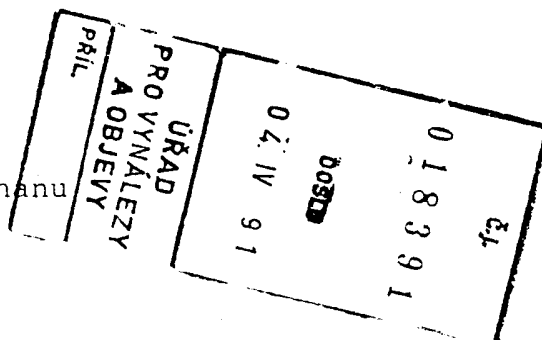
(71) IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES PLC, Londýn, GB

(72) Scott John David, Runcorn, GB
Steven Rachel Anne, Runcorn, GB

(54) Způsob výroby 1,1,1,2-tetrafluorethanu

(57) 1, 1, 1, 2-tetrafluorethan (HFA 134a) se vyrábí z trichlorethylenu dvoustupňovým postupem spočívajícím v reakci trichlorethylenu s fluorovodíkem v jednom reaktoru, za vzniku 1, 1, 1-trifluor-2-chlorethanu (133a) a v reakci 1, 1, 1-trifluor-2-chlorethanu s fluorovodíkem v dalším reaktoru, vedoucí k vzniku 1, 1, 1, 2-tetrafluorethanu. Řešení se vyznačuje obráceným pořadím reaktorů a tím, že se celý proud produktů z reaktoru, v němž vzniká HFA 134a spolu s trichlorethylenem vede reaktorem, v němž vzniká 133a a z recyklovaného proudu mezi reaktorem, kde vzniká 133a a reaktorem, kde vzniká 134a, se odděluje 134a a chlorovodík.

Způsob výroby 1,1,1,2-tetrafluorethanu



Oblast techniky

Vynález se týká způsobu výroby 1,1,1,2-tetrafluorethanu, obecně známého pod označením HFA 134a.

Dosavadní stav techniky

K výrobě 1,1,1,2-tetrafluorethanu (HFA 134a), který je možno používat jako náhradu obvyklých látek označovaných skupinovým označením CFC v chladicích zařízeních a při jiných aplikacích, bylo již navrženo několik metod. V britském patentovém spisu č. 1 589 924 je popsána výroba HFA 134a fluorací 1,1,1-trifluor-2-chlorethanu (HCFC 133a) v parní fázi, přičemž samotný 1,1,1-trifluor-2-chlorethan lze získat fluorací trichlorethylenu jak je popsáno v britském patentovém spisu č. 1 307 224. Výtěžek HFA 134a, dosahovaný při praktické aplikaci této metody, je však bohužel výrazně nižší než vypočítaný rovnovážný výtěžek. Vznik HFA 134a jako minoritního produktu při fluoraci trichlorethylenu je popsán v britském patentovém spisu č. 819 849. Hlavním reakčním produktem této fluorace je HCFC 133a.

Podstata vynálezu

V souladu s vynálezem bylo nyní zjištěno, že modifikovaný sled reakcí, jak je popsán níže, vede k výrazně zlepšenému výtěžku žádaného produktu.

Vynález popisuje způsob výroby 1,1,1,2-tetrafluorethanu, vyznačující se tím, že se

- (A) směs 1,1,1-trifluor-2-chlorethanu a fluorovodíku uvádí v první reakční zóně do kontaktu s fluoračním katalyzátorem při teplotě zhruba od 280 do 450 °C, za vzniku produktu obsahujícího 1,1,1,2-tetrafluorethan a chlorovodík spolu s nezreagovanými výchozími látkami,

- (B) celý produkt vzniklý ve stupni A se vede do druhé reakční zóny obsahující fluorační katalyzátor při teplotě v rozmezí zhruba od 200 do 400 °C, jež je však nižší než teplota ve stupni A, za vzniku produktu obsahujícího 1,1,1-trifluor-2-chlorethan, 1,1,1,2-tetrafluorethan, chlorovodík a trichlorethylen,
- (C) produkt ze stupně B se zpracuje k oddělení 1,1,1,2-tetrafluorethanu a chlorovodíku od 1,1,1-trifluor-2-chlorethanu, nezreagovaného fluorovodíku a trichlorethylenu,
- (D) směs obsahující 1,1,1-trifluor-2-chlorethan, získaná ve stupni C, se spolu s fluorovodíkem uvádí do první reakční zóny popsané výše ve stupni A a
- (E) ze směsi 1,1,1,2-tetrafluorethanu s chlorovodíkem, oddělené ve stupni C, se izoluje 1,1,1,2-tetrafluorethan.

Fluorační katalyzátor používaný ve stupních A a B způsobu podle vynálezu může, ale nemusí být nanesen na nosiči. K popisovanému účelu je možno používat libovolné fluorační katalyzátory známé z dosavadního stavu techniky, včetně různých anorganických sloučenin, například oxidů, halogenidů a oxyhalogenidů kovů, jako hliníku, kobaltu, manganu, hořčíku a zejména chromu. Mezi vhodné katalyzátory na bázi chromu náleží oxidy, hydroxidy, oxyhalogenidy, halogenidy, soli anorganických kyselin, zásaditý fluorid chromu a katalyzátory popsané v britském patentovém spisu č. 1 307 224. Výhodnými katalyzátory jsou chromia (oxid chromitý) a chromia aktivovaná zinkem nebo niklem. Tyto katalyzátory je možno podrobit předběžné fluoraci k příslušné kondicionaci před vlastním použitím. Toto zpracování spočívá v tom, že se přes katalyzátor při teplotě zhruba od 250 do 450 °C vede fluorovodík, a to buď samotný nebo zředěný dusíkem.

Katalyzátory mohou být slisovány do pelet a používány v pevném loži nebo alternativně je možno katalyzátory s příslušnou velikostí částic používat v pohyblivém loži, jako ve fluidním loži.

V reakčním stupni A způsobu podle vynálezu je možno používat široký rozsah množství fluorovodíku, a to od značně nižších do značně vyšších množství vzhledem k množství stechiometrickému. Toto množství se typicky pohybuje od 1 do 10 mol, s výhodou od 2 do 6 mol fluorovodíku na každý mol 1,1,1-trifluor-2-chlorethanu. V souladu s tím obsahuje produkt resultující v tomto reakčním stupni obvykle kromě 1,1,1,2-tetrafluorethanu, chlorovodíku a vedlejších produktů nezreagovaný fluorovodík. Výhodná reakční teplota pro tento reakční stupeň se pohybuje od 285 do 385 °C, zejména od 300 do 385 °C a zvláště pak od 325 do 385 °C, přičemž doba kontaktu se pohybuje od 1 do 100, s výhodou od 5 do 30 sekund při tlaku 0,5 až 2 MPa.

V reakčním stupni B se typicky používá od 10 do 100, s výhodou od 15 do 60 mol fluorovodíku na každý mol trichlorethylenu. I v tomto případě obsahuje reakční produkt vznikající v tomto stupni normálně nezreagovaný fluorovodík a někdy i malé množství nezreagovaného trichlorethylenu. Je možno používat kontaktní doby do 100 sekund, s výhodou 5 až 30 sekund, typicky při teplotě 220 až 350 °C a za tlaku 0,5 až 2 MPa.

Stupeň A a stupeň B způsobu podle vynálezu, a obvykle nejméně ještě stupeň C se obecně provádějí za stejného tlaku, který se může pohybovat například od 0,1 do 3 MPa.

Pracovní tlak používaný při práci způsobem podle vynálezu obecně závisí na použitém žádaném schématu zpracování produktu, obvykle se však pohybuje v rozmezí od 0,1 do 3 MPa.

Reakční a separační stupně, jimiž se způsob podle vynálezu realizuje, je možno provádět za použití konvenčního zařízení a běžných technik. Tak například izolaci 1,1,1,2-tetrafluorethanu ve stupni E je možno uskutečnit promytím plynného tetrafluorethanu vodou a vodným roztokem hydroxidu sodného a následujícím vysušením a zkondenzováním tetrahydrofuranu.

S výhodou se způsob podle vynálezu provádí kontinuálním postupem. V praxi však obvykle dochází k deaktivaci katalyzátoru, v důsledku které je třeba tento způsob provádět diskon-

tinuálně aby bylo možno katalyzátor regenerovat nebo reaktivovat, což je možno účelně uskutečnit tak, že se přes katalyzátor při teplotě v rozmezí od 300 do 500°C vede vzduch nebo směs vzduchu a inertního plynu, například dusíku. Výhodný způsob reaktivace katalyzátoru spočívá v zahřívání katalyzátoru ve směsi vzduchu a fluorovodíku, přičemž výsledný horký fluorovodík lze přímo použít ve stupni A (nebo ve stupni B) způsobu podle vynálezu. Četnost regenerací katalyzátoru je možno snížit tak, že se k reakční směsi ve stupni A a ve stupni B způsobu podle vynálezu přidá vzduch.

Zvlášť užitečným aspektem vynálezu je skutečnost, že exothermickou konversi trichlorethylenu na 1,1,1-trifluor-2-chlorethan ve stupni B je možno uskutečnit v levném adiabatickém reaktoru, čímž se dosahuje výrazných ekonomických výhod v porovnání s prací v reaktorovém systému používajícím vnitřní chladičí povrchy. Je-li to žádoucí, lze i stupeň A provádět v adiabatickém reaktoru.

Jak již bylo uvedeno výše, je reakční teplota používaná ve stupni B způsobu podle vynálezu nižší než teplota používaná ve stupni A. Recyklující proud produktů vznikajících ve stupni A je tedy obvykle nutno ochladit na teplotu používanou ve stupni B nebo na teplotu ještě nižší. Vhodná technika tohoto chlazení spočívá v mísení trichlorethylenu uváděného do stupně B s recyklujícím proudem ještě před vstupem do reaktoru, v němž probíhá stupeň B. Při tomto uspořádání se recyklující proud ochladí a současně se zahřeje trichlorethylen, čímž se snižuje potřeba vnějšího záhřevu.

Separaci 1,1,1,2-tetrafluorethanu a chlorovodíku z proudu produktů ze stupně C způsobu podle vynálezu je možno uskutečnit destilačně. Separace chlorovodíku z proudu produktů je žádoucí, protože přítomnost chlorovodíku v recyklujícím proudu (stupeň D) by mohla snižovat stupeň konverse 1,1,1-trifluor-2-chlorethanu na 1,1,1,2-tetrafluorethan ve stupni A. Z tohoto důvodu je výhodné odstraňovat chlorovodík co možno úplně.

Způsob podle vynálezu je výhodný v tom, že HFA 134a odcházející ze stupně B způsobu podle vynálezu může obsahovat pouze malé množství, například 10 až 40 ppm, toxické nečistoty, jíž je 1-chlor-2,2-difluorethylen obecně známý pod označením 1122, v porovnání s obsahem této příměsi v HFA 134a vzniklým ve stupni A způsobu podle vynálezu, který se pohybuje v rozmezí například od 200 do 1000 ppm. Do postupu používaného při zpracování proudu produktů ze stupně B (včetně dělení prováděného ve stupni C) se obvykle zařazuje jedno nebo několik opatření k odstranění 1122, který má v důsledku podobné teploty varu s HFA 134a tendenci provázet HFA 134a při zpracování produktů vznikajících při práci způsobem podle vynálezu.

Alespoň část 1122 je možno odstranit z proudu produktů před separačním stupněm C tak, že se proud produktů ze stupně B spolu s fluorovodíkem (již přítomným v proudu produktů) vede přes fluorační katalyzátor, jako je chromia, při teplotě v rozmezí od 150 do 250 °C. Všechn 1122 přítomný v HFA 134a po zpracování ve stupni C je možno odstranit azeotropickou destilací nebo extraktivní destilací nebo/a kontaktem HFA 134a se zeolitickým molekulárním sítem.

Příklady provedení vynálezu

Vynález ilustrují následující příklady provedení, jimiž se však rozsah vynálezu v žádném směru neomezuje.

Příklad 1

Pro účely srovnání se způsobem podle vynálezu se vyrábí 1,1,1,2-tetrafluorethan ve dvoureaktorovém systému obsahujícím první reaktor pro konversi trichlorethylenu na 1,1,1-trifluor-2-chlorethan a druhý reaktor pro konversi 1,1,1-trifluor-2-chlorethanu na 1,1,1,2-tetrafluorethan (tj. opačné pořadí reaktorů v porovnání se způsobem podle vynálezu). Do prvního

reaktoru pracujícího při nižší teplotě (273°C) za přetlaku $1,35\text{ MPa}$ se uvádí trichlorethylen a fluorovodík, k selektivní konverzi trichlorethylenu na 1,1,1-trifluor-2-chlorethan (133a). Produkty z prvního reaktoru se vedou do druhého reaktoru pracujícího při vyšší teplotě (366°C) za přetlaku $1,35\text{ MPa}$, přičemž se 133a vzniklý v prvním stupni parciálně převede na HFA 134a. K simulaci typického nástřiku obsahujícího recyklovaný 133a, fluorovodík a malé množství trichlorethylenu z druhého reaktoru se do prvního reaktoru uvádí 133a spolu s fluorovodíkem a trichlorethylenem. Za použití molárního poměru fluorovodík : organický podíl $3,5 : 1$ v prvním stupni a obsahu trichlorethylenu v organickém nástřiku (133a) 15% mol., při kontaktní době $13,5\text{ s}$ v každém reaktoru se pro tento dvoureaktorový systém měří parametry účinnosti reakce, které jsou uvedeny níže v tabulce 1.

K doložení způsobu podle vynálezu se shora uvedené pořadí reaktorů obrátí. Při tomto uspořádání se používají stejné nástřiky trichlorethylenu a fluorovodíku a tytéž přídavky 133a a fluorovodíku (k simulaci recyklu) jako výše a stejné rychlosti recyklu s tím rozdílem, že se trichlorethylen zavádí do oběhu mezi oběma reaktory. Obrátí se i teploty jednotlivých reaktorů, takže první reaktor, produkující HFA 134a, pracuje při vyšší reakční teplotě (366°C). Výsledky dosažené při tomto uspořádání jsou rovněž uvedeny v tabulce 1.

Bylo zjištěno, že způsob podle vynálezu má výrazné přednosti jak co do stupně konverze na HFA 134a tak co do zvýšení selektivity reakce. Mimoto má způsob podle vynálezu ještě tu výhodu, že významně snižuje obsah nenasycené toxické nečistoty, tj. 1-chlor-2,2-difluorethylenu, ve vzniklém HFA 134a z 933 ppm (srovnávací postup) na 16 ppm (způsob podle vynálezu).

T a b u l k a 1

Reak- tor č.1	Reak- tor č.2	Konverse trichlor- ethyleny (%)	Výtěžek (%) počítaný na trichlorethylene vedlej- ší pro- dukty	Selektivita pro R 134a Selektivita pro R 134a + R 133a (%)	Obsah $\text{CHCl}=\text{CF}_2$ v organickém pro- duktu (%)
---------------------	---------------------	--	--	--	--

Srovnáva-
cí pokus

(serie reaktorů) 273 °C	366 °C	99,5	16,7	76,3	6,5	76,6	91,4	933
-------------------------------	--------	------	------	------	-----	------	------	-----

Podle
výsledků
(obrácené
pořadí
reaktorů)
366 °C

275 °C	97,8	0,0	93,7	4,1	95,8	95,8	16
--------	------	-----	------	-----	------	------	----

Příklad 2

Pro srovnávací účely se do reaktoru předloží katalyzátor na bázi oxidu chromitého, který se používá k reakci trichlorethylenu s fluorovodíkem při teplotě 250 °C za atmosférického tlaku, při době kontaktu 10 sekund. Zjištěné konverze a selektivity jsou uvedeny v následující tabulce 2.

Pro další srovnávací účely se do reaktoru předloží katalyzátor na bázi oxidu chromitého a tímto druhým reaktorem se při teplotě 360 °C za atmosférického tlaku při době kontaktu 1 s provádí proud produktu z výše popsaného prvního reaktoru. Používá se molární poměr fluorovodík : organický podíl 3 : 5,1 a obsah trichlorethylenu v organickém nástřiku 15 % mol. Za těchto podmínek se měří parametry účinnosti reakce, konverze a selektivity. Zjištěné výsledky jsou uvedeny níže v tabulce 2.

K doložení způsobu podle vynálezu se pořadí obou reaktorů obrátí a trichlorethylen se uvádí do proudu produktů mezi oběma reaktory. Dosažené konverze a selektivity jsou rovněž uvedeny v tabulce 2.

T a b u l k a 2

Reak-
tor
č.1

Reak-
tor
č.2

Konverse
trichlor-
ethylenu
(%)

Výtěžek (%) počítaný
na trichlorethylen
vedlej-
ší pro-
dukty

Selektivita pro R 134a
pro R 134a (%)

Selektivita pro R 134a + R 133a
v organickém pro-
duktu (%)

Obsah $\text{CHCl}=\text{CF}_2$

Srovnáva-
cí pokus
(pouze
jeden re-
aktor)
250 °C

31

93,2

0,4

6,7

0,4

90,5

97,6

Srovnáva-
cí pokus
(serie
reaktorů)
250 °C

979

87,6

44,1

11,9

42,4

41,9

96,2

360 °C

Podle
výsledku
(obrácené
pořadí
reaktorů)
360 °C

29

91,7

89,1

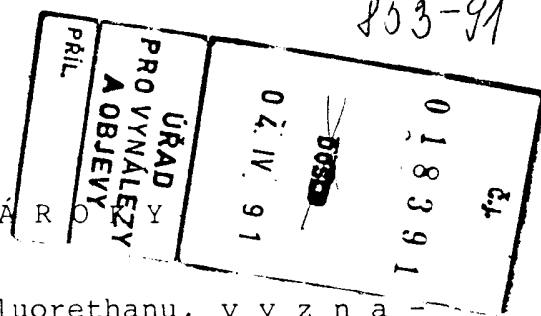
8,2

87,5

2,5

98,2

250 °C



1. Způsob výroby 1,1,1,2-tetrafluorethanu, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se

- (A) směs 1,1,1-trifluor-2-chlorethanu a fluorovodíku uvádí v první reakční zóně do kontaktu s fluoračním katalyzátorem při teplotě zhruba od 280 do 450 °C, za vzniku produktu obsahujícího 1,1,1,2-tetrafluorethan a chlorovodík spolu s nezreagovanými výchozími látkami,
- (B) celý produkt vzniklý ve stupni A se vede do druhé reakční zóny obsahující fluorační katalyzátor při teplotě v rozmezí zhruba od 200 do 400 °C, jež je však nižší než teplota ve stupni A, za vzniku produktu obsahujícího 1,1,1-trifluor-2-chlorethan, 1,1,1,2-tetrafluorethan, chlorovodík a nezreagovaný trichlorethylen,
- (C) produkt ze stupně B se zpracuje k oddělení 1,1,1,2-tetrafluorethanu a chlorovodíku od 1,1,1-trifluor-2-chlorethanu, nezreagovaného fluorovodíku a trichlorethylenu,
- (D) směs obsahující 1,1,1-trifluor-2-chlorethan, získaná ve stupni C, se spolu s fluorovodíkem uvádí do první reakční zóny popsané výše ve stupni A a
- (E) ze směsi 1,1,1,2-tetrafluorethanu s chlorovodíkem, oddělené ve stupni C, se izoluje 1,1,1,2-tetrafluorethan.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se první reakční zóny ve stupni (A) uvádí na každý mol 1,1,1-trifluor-2-chlorethanu 2 až 6 mol fluorovodíku.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se teplota v první reakční zóně ve stupni (A) pohybuje v rozmezí od 305 do 385 °C.

4. Způsob podle nároku 1, 2 nebo 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se do druhé reakční zóny ve stupni (B)

uvádí na každý mol trichlorethylenu 15 až 60 mol fluorovodíku.

5. Způsob podle libovolného z nároků 1 až 4, v y z n a -
č u j í c í s e t í m , že se teplota ve druhé reakční
zóně ve stupni (B) pohybuje v rozmezí od 220 do 350 °C.

6. Způsob podle libovolného z předcházejících nároků,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se doba kontaktu ve
stupni (A) a ve stupni (B) pohybuje od 5 sekund do 30 sekund.

7. Způsob podle libovolného z předcházejících nároků,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se reakce ve stup-
ni (A) a ve stupni (B) provádějí za tlaku od 0,5 do 2,0 MPa.

8. Způsob podle libovolného z předcházejících nároků,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se provádí konti-
nuálně.

9. Způsob podle libovolného z předcházejících nároků,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že shora uvedená první
a druhá reakční zóna se realizují za pomoci adiabatických re-
aktorů.

10. Způsob podle libovolného z předcházejících nároků,
v y z n a č u j í c í s e t í m , že se trichlorethylen
uváděný do druhé reakční zóny ve stupni (B) spolu s proudem
produktů ze stupně (A), přidává do tohoto proudu produktů ze
stupně (A) za účelem záhřevu trichlorethylenu a ochlazení
proudu produktů ještě před vstupem do druhé reakční zóny.