

(19)



SUOMI - FINLAND

(FI)

PATENTTI- JA REKISTERIHALLITUS  
PATENT- OCH REGISTERSTYRELSEN  
FINNISH PATENT AND REGISTRATION OFFICE

(10) **FI 920273 A7**

(12) **JULKISEKSI TULLUT PATENTTIHAKEMUS  
PATENTANSÖKAN SOM BLIVIT OFFENTLIG  
PATENT APPLICATION MADE AVAILABLE TO THE  
PUBLIC**

(21) Patentihakemus - Patentansökan - Patent application **920273**

(51) Kansainvälinen patenttiluokitus - Internationell patentklassifikation -  
International patent classification  
**B01J 23/26  
C07C 17/00**

(22) Tekemispäivä - Ingivningsdag - Filing date **22.01.1992**

(23) Saapumispäivä - Ankomstdag - Reception date **22.01.1992**

(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig - Available to the public **08.09.1992**

(43) Julkaisupäivä - Publiceringsdag - Publication date **13.06.2019**

(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet - Priority

07.03.1991 GB 9104775

(71) Hakija - Sökande - Applicant

**1 •Imperial Chemical Industries PLC, 20 Manchester Square, London W1U 3AN, ISO-BRITANNIA, (GB)**

(72) Keksijä - Uppfinnare - Inventor

**1 •Scott, John David, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)**

**2 •Watson, Michael John, United Kingdom, ISO-BRITANNIA, (GB)**

(74) Asiamies - Ombud - Agent

**Kolster Oy Ab, Salmisaarenaukio 1, 00180 Helsinki**

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning - Title of the invention

**Fluorauskatallytti ja menetelmä**

**Fluorideringskatalyt och förfarande**

## Fluorauskatályytti ja menetelmä

Tämä keksintö koskee parannettua fluorauskatályyttiä ja menetelmää fluorattujen hiilivetyjen tuottamiseksi hiilivetyjen tai halogenoitujen hiilivetyjen ja fluorivedyn katálysoidun reaktion avulla. Keksintö koskee joudutettua kromia sisältävää katályyttiä, erityisesti joudutettua kromioksidi-, halogenoitua kromioksidi- tai kromioksihalidikatályyttiä ja erityisesti menetelmän suoritusmuotoa 1,1,1,2-tetrafluorietaanin tuottamiseksi 1-kloori-2,2,2-tetrafluorietaanin ja fluorivedyn katálysoidun reaktion avulla.

Tunnetaan hyvin fluorattujen hiilivetyjen tuotanto, jolloin fluoratut hiilivedyt voivat sisältää muitakin halogeeniatomeja kuin fluoria, hiilivetyjen tai halogenoitujen hiilivetyjen ja fluorivedyn katálysoidun höyryfaasi-fluorauksen avulla ja on ehdotettu lukuisia katályyttejä käytettäväksi tällaisessa menetelmässä. Tunnetuissa menetelmissä käytetään usein katályyttejä, jotka sisältävät kromia tai perustuvat tyypillisesti kromiin ja erityisesti kromioksidiin. Siten esimerkiksi kromioksidia tai halogenoitua kromioksidia voidaan käyttää trikloorietyleenin ja fluorivedyn höyryfaasireaktiossa 1-kloori-2,2,2-trifluorietaanin tuottamiseksi, kuten on kuvattu GB-patentissa 1 307 224 ja 1-kloori-2,2,2-trifluorietaanin ja fluorivedyn höyryfaasireaktiossa 1,1,1,2-tetrafluorietaanin tuottamiseksi, kuten on kuvattu GB-patentissa 1 589 924. Samaa katályyttiä voidaan käyttää klooridifluorietyleenin fluoraamiseksi 1-kloori-2,2,2-trifluorietaaniksi, esimerkiksi menetelmässä klooridifluorietyleenin epäpuhtauden poistamiseksi 1,1,1,2-tetrafluorietaanista, kuten myös on kuvattu GB-patentissa 1 589 924.

Nyt on havaittu, että kromia sisältävien katályyttien aktiivisuutta voidaan jouduttaa lisäämällä kontrolloituja määriä sinkkiä katályyttiin.

Tämän keksinnön mukaisesti tuotetaan kromia sisältävä fluorauskatalyytti, joka käsittää aktiivisuutta jouduttavan määrän sinkkiä tai sinkkiyhdistettä.

5 Tämän keksinnön mukaisesti tuotetaan myös menetelmä fluorattujen hiilivetyjen tuottamiseksi, joka sisältää hiilivedyn tai halogenoidun hiilivedyn saattamisen reagoimaan fluorivedyn kanssa höyryfaasissa fluorauskatalyytin läsnäollessa, kuten tässä määritellään.

10 Aktiivisuutta jouduttava määrä sinkkiä tai sinkkiyhdistettä voi olla läsnä kromia sisältävässä katalyytissä tai sen pinnalla, so. sinkki tai sinkkiyhdiste voidaan lisätä kromia sisältävään katalyyttiin tai se voidaan tukea katalyytin pinnalle, riippuen ainakin jossakin määrin erityisestä menetelmästä, jota käytetään keksinnön parannetun katalyytin valmistamiseksi ja katalyytin erityisestä  
15 koostumuksesta.

Edullisesti kromia sisältävä katalyytti sisältää kromia kromioksidin, halogenoidun kromioksidin tai kromioksisfluoridin muodossa. Vaihtoehtoisesti kromia sisältävä  
20 katalyytti voi sisältää kromia sinänsä. Tyypillisesti kuitenkin katalyytin toiminnan aikana fluorausmenetelmässä, jossa sitä käytetään, tai katalyytin esifluoraus käsittelyn aikana, kuten tuonnempana kuvataan, kromi, olipa se missä muodossa tahansa aluksi katalyytissä, muutetaan kromioksidiksi, halogenoiduksi kromioksidiksi tai kromioksisfluoridiksi.  
25

Lisäksi kromia sisältävä katalyytti voi sisältää metallioksideja, halogenoituja metallioksideja tai metallioksisfluorideja, jotka ovat muita kuin kromioksidi, halogenoitu kromioksidi tai kromioksisfluoridi, ja jotka voivat  
30 lisäksi olla läsnä kromioksidin, halogenoidun kromioksidin tai kromioksisfluoridin sijasta. Metallioksidi voi olla esimerkiksi aluminiumoksidi, magnesiumoksidi tai sirkoniumoksidi ja erityisesti magnesiumoksidi ja aluminiumoksidi, jotka katalyytin toiminnan aikana voidaan muuttaa  
35

ainakin osittain aluminiumfluoridiksi ja magnesiumfluoridiksi. Siten kromia sisältävä katalyytti voi sisältää myös metallifluorideja, esimerkiksi aluminiumfluoridia ja magnesiumfluoridia.

- 5                Siten kromia sisältävä katalyytti voi sisältää aktiivisuutta lisäävän määrän sinkkiä tai sinkkiyhdistettä metallioksidiseosalustassa ja/tai sen pinnalla, jolloin oksidiseos voi olla esimerkiksi kromioksidi/magnesiumoksidi tai kromioksidi/aluminiumoksidi, tai kromia sisältävä
- 10 katalyytti voi sisältää aktiivisuutta jouduttavan määrän sinkkiä tai sinkkiyhdistettä metallioksidialustassa tai sen pinnalla, jolloin metallioksidialusta sisältää myös kromia, esimerkiksi sinkkikromia sisältävän aluminiumoksidin tai magnesiumoksidin pinnalla. Jälkimmäisessä tapauksessa kromi voidaan muuttaa kromioksidiksi, halogenoiduksi kromioksidiksi tai kromioksifluoridiksi katalyyttiä käyttävän menetelmän toiminnan aikana. Lisäksi kromia sisältävä katalyytti voi sisältää aktiivisuutta jouduttavan määrän sinkkiä metallioksidi/fluoridi-seoksessa ja/tai sen
- 20 pinnalla, jolloin seos on esimerkiksi aluminiumoksidi/kromifluoridi tai kromioksidi/magnesiumfluoridi; tai se voi sisältää aktiivisuutta jouduttavan määrän sinkkiä metallifluoridin pinnalla, esimerkiksi kromifluoridin, magnesiumfluoridin tai aluminiumfluoridin pinnalla tai metallifluoridiseoksen pinnalla, esimerkiksi kromifluoridin/aluminiumfluoridin tai kromifluoridin/magnesiumfluoridin pinnalla, edellyttäen, että näissä kaikissa tapauksissa katalyytti sisältää kromia jossakin muodossa.

- 25                Lisäksi kromia sisältävä katalyytti voi sisältää
- 30 aktiivoidun hiilen muodostaman alustan.

- Katalyytissä on sinkkiä läsnä määrä, joka saa aikaan aktiivisuuden jouduttamisen kromia sisältävässä katalyytissä, johon sinkki tai sinkkiyhdiste on lisätty. Määrä on tärkeä, koska jos sinkkiä lisätään liian paljon, tuloksena voi olla katalyytin aktiivisuuden väheneminen
- 35

pikemmin kuin lisääntyminen ja vain silloin kun sinkkiä on läsnä optimaalinen määrä, tapahtuu huomattava aktiivisuuden jouduttaminen. Sinkin määrä riippuu ainakin jossakin määrin katalyytin pinta-alasta, joka sinänsä riippuu katalyytin koostumuksesta ja katalyytin valmistusmenetelmästä.

5 Yleensä mitä suurempi katalyytin toimiva pinta-ala on, sitä suurempi on edullinen sinkin määrä, joka on läsnä katalyytissä ja/tai sen pinnalla. Esimerkin avulla, kun sinkki on lisätty kyllästämällä tyypilliseen kromioksidipohjaiseen katalyyttiin, jonka toimiva pinta-ala on 20 -

10  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , optimaalinen aktiivisuuden jouduttaminen saadaan aikaan, kun sinkin määrä on noin 0,5 - 6 % katalyytin painon mukaan, edullisesti sinkin määrä on noin 1 - 5 % painon mukaan ja erityisesti noin 2 - 4 % painon mukaan; vähemmän kuin 0,5 % painon mukaan sinkkiä voi olla riittämätön määrä saamaan aikaan merkittävää katalyytin aktiivisuuden jouduttamista, kun taas enemmän kuin noin 6 % painon mukaan sinkkiä voi vähentää katalyytin aktiivisuutta viitaten peruskatalyytin myrkyttymiseen. Kuitenkin

20 opastuksen vuoksi, kun kysymyksessä ovat katalyytit, joilla on suurempi toimiva pinta-ala, esimerkiksi noin  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , sinkin määrä voi olla niinkin suuri kuin 15 - 25 % painon mukaan, kun taas, kun kysymyksessä ovat katalyytit, joilla on pienempi toimiva pinta-ala, so. vähemmän

25 kuin  $20 \text{ m}^2/\text{g}$ , esimerkiksi noin  $5 \text{ m}^2/\text{g}$ , sinkin määrä voi olla 0,5 - 1 % painon mukaan. Yleisesti sinkin määrä voi olla noin 0,5 - 25 % painon mukaan, jolloin edullinen määrä tällä alueella riippuu kromia sisältävän katalyytin luonteesta. On ymmärrettävä, että edellä annetut sinkin

30 määrät viittaavat sinkin määrään, olipa se läsnä alkuainesinkkinä tai sinkkiyhdisteenä, mutta että sinkin ollessa läsnä sinkkiyhdisteenä, määrä viittaa vain sinkin määrään eikä sinkkiyhdisteen määrään.

Kuten aikaisemmin on kuvattu, katalyyttiin lisätyn

35 sinkin määrä huomattavan aktiivisuuden jouduttamisen saa-

vuttamiseksi riippuu käytetystä erityisestä peruskatalyytistä ja menetelmästä, jota on käytetty parannetun katalyytin valmistamiseksi. Kuitenkin minkä tahansa erityisen peruskatalyytin ja katalyytin valmistusmenetelmän ollessa  
 5 kysymyksessä, optimaalinen aktiivisuuden jouduttimen määrä määritetään helposti yksinkertaisen rutiininomaisen kokeilun avulla.

Sinkkijoudutin voidaan lisätä katalyyttiin ja/tai sen pinnalle yhdisteen muodossa, esimerkiksi halidin, oksihalidin, oksidin tai hydroksidin muodossa riippuen ainakin jossakin määrin käytetystä katalyytin valmistustekniikasta. Siinä tapauksessa, että katalyytti valmistetaan kyllästämällä kromioksidi, halogenoitu kromioksidi tai kromioksihalidi, yhdiste on edullisesti vesiliuokoinen  
 10 suola, esimerkiksi halidi, nitraatti tai karbonaatti ja sitä käytetään vesiliuoksena tai -lietteenä. Vaihtoehtoisesti jouduttimen ja kromin hydroksidit voidaan saostaa yhdessä ja muuttaa sitten oksideiksi, jotta valmistetaan katalyytti, esimerkiksi katalyytti, joka sisältää sinkin ja kromin oksidiseoksen. Liukenemattoman sinkkiyhdisteen sekoittaminen ja jauhaminen peruskatalyytin kanssa tuottaa lisämenetelmän katalyytin valmistamiseksi. Kromioksihalidiin perustuva katalyyttien valmistusmenetelmä käsittää joudutinyhdisteen lisäämisen hydratoituun kromihalidiin ja  
 15 seoksen kalsinoimisen.

Muihin menetelmiin katalyytin valmistamiseksi sisältyvät esimerkiksi kromi(VI)yhdisteen, esimerkiksi kromaatin, dikromaatin, erityisesti ammoniumdikromaatin, pelkistämisen kromi(III):ksi, sinkkimetallin avulla, sitten  
 20 saostamalla yhdessä, pesemällä ja kalsinoimalla; tai sekoittamalla kiinteät aineet, kromi(IV)yhdiste ja hapettuva sinkkiyhdiste, esimerkiksi sinkkiasetaatti tai sinkkioksaalaatti, ja kuumentamalla seos korkeaan lämpötilaan kromi(VI)yhdisteen pelkistämisen aikaansaamiseksi kromi(III)oksidiksi ja sinkkisuolan sinkkioksidiksi.  
 25  
 30  
 35

Mitä tahansa edellä mainittua menetelmää tai muita menetelmiä voidaan käyttää tämän keksinnön kromia sisältävän, sinkillä joudutettavien katalyyttien valmistamiseksi.

Kuten edellä on esitetty, katalyyttiin lisätyn jouduttimen määrä riippuu käytetystä katalyytin valmistuksesta. Uskotaan, että toimivalla katalyytillä on pinta, joka sisältää jouduttimen kationit, jotka sijaitsevat kromia sisältävässä, esimerkiksi kromioksidi-, oksihalidi- tai halidihilassa ja tällaisen pintajouduttimen määrä määrää katalyytin aktiivisuuden. Siten tarvittavan jouduttimen määrä on yleensä pienempi katalyyteissä, jotka on valmistettu kyllästämällä, kuin katalyyteissä, jotka on valmistettu käyttäen muita menetelmiä ja joissa joudutin ei sijaitse pinnalla.

Fluorauskatalyytti saatetaan yleensä esifluoraukskäsittelyyn fluorivedyn ja mahdollisesti inertin laimennusaineen kanssa ennen käyttöä fluorausreaktioiden katalyyssissä. Tyypillinen esikäsittely käsittää katalyytin kuumentamisen 250 - 450 °C:n lämpötilassa katalyytin ollessa kosketuksessa fluorivedyn kanssa, edullisesti fluorivedyn ja ilman seoksen kanssa. Toimiva katalyytti voi sen tähden sisältää ainakin osaksi sinkkifluoridia fluoratussa kromia sisältävässä katalyytissä, esimerkiksi fluoratussa kromioksidissa tai kromioksifluoridissa, ja/tai sen pinnalla.

Katalyytti voi olla pellettien tai rakeiden muodossa, jotka ovat kooltaan sopivia käytettäväksi kiintopedissä tai leijupedissä. Se voidaan regeneroida tai aktivoida uudelleen määrääjoin kuumentamalla ilmassa noin 300 - 500 °C:n lämpötilassa. Ilmaa voidaan käyttää seoksena inertin kaasun, kuten typen tai fluorivedyn kanssa, joka tulee esiin kuumana katalyytin käsittelyprosessista ja voidaan käyttää suoraan fluorausmenetelmissä, joissa käytetään uudelleen aktivoitua katalyyttiä.

Kromia sisältävän peruskatalyytin (jouduttamattoman), esimerkiksi halogenoidun kromioksidi- tai kromioksi-

halidikatalyytin, aktiivisuutta lisää sinkin tai sinkkiyhdisteen lisääminen. Lisäksi ja erityisesti katalyytin katalysoiman reaktion valikoivuus verrattuna 1,1,1,2-tetrafluorietaanin tuotantoon 1-kloori-2,2,2-trifluorietaanista ja fluorivedystä on vähintään yhtä suuri kuin käytettäessä vastaavia jouduttamattomia katalyyttejä, tyypillisesti se on yli 85 %.

Haluttaessa katalyytti voi sisältää yhtä tai useampaa metallia, joka on muu kuin sinkki, esimerkiksi nikkeliä tai kobolttia, tai se voi sisältää esimerkiksi muita kaksiarvoisia metalleja, vaikka yleensä pidämme edullisempana, että katalyytti ei sisällä muita metalleja, kuten nikkeliä ja kobolttia muista kaksiarvoisista metalleista.

Keksinnön lisäpiirteenä on joudutetun katalyytin käyttö fluorausmenetelmissä, jotka käsittävät hiilivedyn tai halogenoidun hiilivedyn reaktion fluorivedyn kanssa höyryfaasissa.

Alkeenit (tyydyttämättömät hiilivedyt) tai halogenoidut alkaanit, joissa on 1 - 4 C-atomia ja jotka sisältävät edullisesti vähintään yhden klooriatomin, voidaan fluorata ja esimerkkejä spesifisistä fluorauksista, jotka voidaan saada aikaan, ovat 1,1,1,2-tetrafluorietaanin tuotanto 1-kloori-2,2,2-trifluorietaanista, 1-kloori-2,2,2-trifluorietaanin tuotanto trikloorietyleenistä ja 1-kloori-2,2-difluorietyleenin muuttaminen 1-kloori-2,2,2-trifluorietaaniksi. Esimerkkejä muista fluorausreaktioista, joissa katalyytti on käyttökelpoinen, ovat perkloorietyleenin reaktio fluorivedyn kanssa höyryfaasissa diklooritritrifluorietaanin (123), klooritetrafluorietaanin (124) ja/tai pentafluorietaanin (125) tuottamiseksi ja perkloorietyleenin reaktio kloorin ja fluorivedyn kanssa höyryfaasissa triklooritritrifluorietaanin (113), diklooritetrafluorietaanin (114/114a) ja/tai klooripentafluorietaanin (115) tuottamiseksi.



Käytetyt fluorausolosuhteet voivat olla olosuhteita, joiden tiedetään olevan käyttökelpoisia käytettäessä kromia sisältäviä katalyyttejä, esimerkiksi ilmakehän paine tai sitä suurempi paine, fluorivety ja lämpötila, joka  
 5 on 180 - noin 500 °C riippuen toteutettavasta nimenomaisesta fluorausreaktiosta.

Kuitenkin joudutetun katalyytin lisääntynyt aktiivisuus sallii reaktioden toteuttamisen ilman tehon häviötä jonkin verran matalammissa lämpötiloissa kuin käytettäessä  
 10 jouduttamatonta katalyyttiä. Esimerkiksi 1,1,1,2-tetrafluorietaanin tuotanto ilmakehän paineessa 1-kloori-2,2,2-trifluorietaanista vaatii 300 °C:n lämpötilan tai sitä korkeamman lämpötilan käytettäessä jouduttamatonta katalyyttiä, kun taas pienempi lämpötila, sanokaamme 280 °C,  
 15 on riittävä saamaan aikaan saman reaktiotehokkuuden käytettäessä sinkillä joudutettua katalyyttiä. Vaihtoehtoisesti, jos lämpötila on sama, sanokaamme 300 °C, tarvitaan lyhyempi kontaktiaika käytettäessä joudutettua katalyyttiä.

Keksinnön menetelmän edullinen suoritusmuoto on menetelmä, jonka avulla valmistetaan 1,1,1,2-tetrafluorietaani ja joka käsittää 1-kloori-2,2,2-trifluorietaanin saattamisen reagoimaan fluorivedyn kanssa höyryfaasissa keksinnön joudutetun katalyytin läsnäollessa. Tämä menetelmä voidaan toteuttaa ilmakehän paineessa tai sitä suuremmassa paineessa noin 250 - 500 °C:n lämpötilassa.  
 20  
 25

Menetelmä voi olla yksi vaihe kaksi- tai kolmevaiheisesta menetelmästä, esimerkiksi se voi olla toinen vaihe menetelmästä 1,1,1,2-tetrafluorietaanin tuottamiseksi trikloorietyleenistä, jolloin ensimmäinen vaihe on trikloorietyleenin fluoraus höyryfaasissa fluorivedyllä kromia sisältävän katalyytin läsnäollessa. Keksinnön joudutettua katalyyttiä voidaan käyttää tämän kaksivaiheisen menetelmän ensimmäisessä vaiheessa sekä toisessa vaiheessa. Tyyppilliset reaktio-olosuhteet ensimmäistä vaihetta varten  
 30  
 35

ovat ilmakehän paine tai sitä suurempi paine ja noin 180 - 300 °C:n lämpötila.

1,1,1,2-tetrafluorietaanin tuotannosta 1-kloori-2,2,2-trifluorietaanista on seurauksena tuotevirta, joka sisältää myrkyllistä epäpuhtautta, 1-kloori-2,2-difluorietyyleeniä. Tämä epäpuhtaus voidaan poistaa saattamalla se reagoimaan fluorivedyn kanssa höyryfaasissa kromia sisältävän katalyytin läsnäollessa lämpötilassa, joka on vähemmän kuin noin 270 °C, esimerkiksi 150 - 270 °C:n lämpötilassa. Keksinnön joudutettua katalyyttiä voidaan käyttää tässä reaktiossa, tuottaen siten kolmevaiheisen menetelmän, jonka avulla valmistetaan 1,1,1,2-tetrafluorietaanin, joka on olennaisesti puhdas 1-kloori-2,2-difluorietyleenistä, trikloorietyleenistä käyttäen joudutettua katalyyttiä kaikissa kolmessa reaktiovaiheessa.

Edellä kuvatun kaksivaiheisen menetelmän erityisen edullinen suoritusmuoto 1,1,1,2-tetrafluorietaanin valmistamiseksi trikloorietyleenistä käsittää seuraavat vaiheet:

(A) saatetaan seos, jossa on 1-kloori-2,2,2-trifluorietaanin ja fluorivetyä, kosketukseen joudutetun katalyytin kanssa 250 - 350 °C:n lämpötilassa ensimmäisessä reaktiovyöhykkeessä, jotta muodostuu tuote, joka sisältää 1,1,1,2-tetrafluorietaanin ja kloorivetyä yhdessä reagoimattomien lähtöaineiden kanssa,

(B) kuljetetaan vaiheen A kokonaistuote yhdessä trikloorietyleenin kanssa toiseen reaktiovyöhykkeeseen, joka sisältää joudutetun katalyytin 180 - 300 °C:n lämpötilassa, jotta muodostuu tuote, joka sisältää 1-kloori-2,2,2-trifluorietaanin, 1,1,1,2-tetrafluorietaanin ja kloorivetyä;

(C) käsitellään vaiheen B tuote, jotta erotetaan seos, joka sisältää kloorivedyn ja 1,1,1,2-tetrafluorietaanin, 1-kloori-2,2,2-trifluorietaanista, reagoimattomasta fluorivedystä ja reagoimattomasta trikloorietyleenistä;

(D) syötetään 1-kloori-2,2,2-trifluorietaaniseos, joka on saatu vaiheesta C yhdessä ylimääräisen fluorivedyn kanssa mainittuun ensimmäiseen vyöhykkeeseen ja

(C) otetaan talteen 1,1,1,2-tetrafluorietaani  
5 1,1,1,2-tetrafluorietaanin ja kloorivedyn seoksesta, joka on saatu vaiheesta C.

Edullisen suoritusmuodon vaiheessa A käytetään tavallisesti vähintään stökiometristä määrää fluorivetyä. Tyypillisiin määriin sisältyvät 1 - 10 moolia ja edullisesti 1 - 6 moolia fluorivetyä moolia kohden 1-kloori-  
10 2,2,2-trifluorietaania. Niin ollen tämän reaktiovaiheen tuote sisältää tavallisesti reagoimatonta fluorivetyä 1,1,1,2-tetrafluorietaanin, kloorivedyn ja sivutuotteiden lisäksi. Menetelmän tämän vaiheen edulliset reaktiolämpö-  
15 tilat ovat 280 - 350 °C, jolloin kontaktiajat ovat 1 - 100 s, edullisesti 5 - 30 s, paineen ollessa 0,5 - 2 MPa.

Vaiheessa B käytetään tyypillisesti 10 - 100, edullisesti 15 - 60 moolia fluorivetyä moolia kohden trikloorietyleenä. Myös tämän vaiheen reaktiotuote sisältää normaalisti reagoimatonta fluorivetyä. Voidaan käyttää kontaktiaikoja, jotka ovat 1 - 100 s, edullisesti 5 - 30 s, tyypillisesti 180 - 300 °C:n lämpötilassa ja 0,5 - 2 MPa:n  
20 paineessa.

Reaktio- ja erotusvaiheet, jotka muodostavat keksinnön menetelmän edullisen suoritusmuodon, voidaan toteuttaa käyttäen tavanomaisia laitteita ja tekniikkaa. Sitten esimerkiksi 1,1,1,2-tetrafluorietaanin talteenotto vaiheessa E voidaan toteuttaa pesemällä kaasumainen seos (joka sisältää tetrafluorietaanin ja kloorivedyn) vedellä ja natriumhydroksidin vesiliuoksella ja sitten kuivaamalla ja kondensoimalla tetrafluorietaani.  
30

On edullista, että keksinnön mukainen menetelmä, mukaan luettuna edulliset suoritusmuodot, on käynnissä keskeytymättömästi. Käytännössä kuitenkin katalyytin deaktivoituminen, vaatien jaksottaisen katalyytin regeneroi-  
35

misen tai uudelleen aktivoimisen, voi keskeyttää menetelmän jatkuvan toiminnan. Ilman syöttö katalyyttiin menetelmän toiminnan aikana voi vastustaa katalyytin deaktivoitumista ja vähentää menetelmän keskeyttämistiheyttä katalyytin regeneroimiseksi tai uudelleen aktivoimiseksi.

Seuraavat esimerkit kuvaavat keksintöä, mutta eivät rajoita sitä millään tavalla.

#### Esimerkit 1 - 5

Lisättiin 10 g kromioksidia rakeina, joiden koko oli 0,5 - 1,4 mm ja pinta-ala 50 m<sup>2</sup>/g, sinkkikloridin (0,2 g) vesiliuokseen tislatussa vedessä (10 ml) ja seosta sekoitettiin, jotta varmistettiin että liuos kostutti kiinteän aineen perusteellisesti. Seos kuivattiin sitten kuumentamalla suoraan ja tulokseksi saatu kiinteä aine seulottiin, jolloin saatiin valmiin katalyytin hiukkasia, joiden koko oli 0,5 - 1,4 mm, katalyytin sisältäessä 0,9 % sinkkiä painon mukaan kromioksidin pinnalla. Edellä esitetty menettely toistettiin paitsi, että käytettiin sinkkikloridiliuoksia, joiden konsentraatio lisääntyi, jotta saatiin sarja valmiita katalyyttejä, joissa oli korkeintaan 6 paino-% sinkkiä. Sinkin avulla joudutettujen kromioksidien fluorausaktiviteetti mitattiin käyttäen ilmakehän paineessa mikroreaktoria. Katalyytit (2g) pantiin mikroreaktoriin ja niitä käsiteltiin HF-virrassa 300 °C:n lämpötilassa yhden tunnin ajan ja sitten ne kuumennettiin 350 °C:n lämpötilaan ja käsiteltiin edelleen ilman/HF:n (suhde 1 : 20) virrassa suunnilleen 15 tunnin ajan.

Mikroreaktoriin syötettiin sitten 1-kloori-2,2,2-trifluorietaania (133a) ja fluorivetyä käyttäen molaarista syöttösuhdetta 1,0 : 3,5, mikä tuotti 2 s:n kontaktiajan 300 °C:n lämpötilassa. Vertailutarkoituksia varten tutkittiin myös jouduttamaton kromioksidi, josta joudutetut kromioksidit valmistettiin.

Tutkimuksen tulokset esitetään 1,1,1,2-tetrafluorietaanin saantoprosentteina taulukossa 1 ja ne osoittavat

sinkkilisäyksen hyödyllistä vaikutusta kromioksidiin lisä-  
ten 1,1,1,2-tetrafluorietaanin (134a) saantoa.

Sinkillä kyllästetyn kromioksidikatalyytin aktiivi-  
suus saavutti maksimin sinkkipitoisuuden ollessa noin 2 -  
5 5 painoprosenttia.

Taulukko I

|    | Esimerkki | Katalyytti     | Reaktiolämpötila (°C) |      |      |      |
|----|-----------|----------------|-----------------------|------|------|------|
|    |           |                | 300                   | 310  | 320  | 330  |
| 10 | 1         | 0,9 % Zn-Cr2O3 | 5,9                   | 9,6  | 13,5 | 19,7 |
|    | 2         | 1,9 % Zn-Cr2O3 | 7,8                   | 11,5 | 17,0 | 20,1 |
|    | 3         | 2,7 % Zn-Cr2O3 | -                     | 14,4 | 18,4 | 20,5 |
|    | 4         | 4,3 % Zn-Cr2O3 | -                     | 13,6 | 16,4 | 18,2 |
|    | 5         | 5,9 % Zn-Cr2O3 | 3,7                   | 5,1  | 6,9  | 9,0  |
| 15 | Vertailu  | Cr2O3          | 2,9                   | 6,7  | 10,4 | 15,9 |

## Esimerkki 6

Esimerkissä 3 valmistettu katalyytti pantiin paine-  
reaktoriin ja sitä esifluorattiin fluorivedyllä 250 °C:n  
20 lämpötilassa 24 tunnin ajan käyttäen 1 MPa:n painetta.  
Reaktoriin syötettiin sitten tuote 133a ja fluorivety  
käyttäen moolisuhdetta 1 : 3,5. Käyttäen edellä mainittuja  
syöttöjä 1 MPa:n paineessa, 325 °C:n reaktiolämpötilaa ja  
10 s:n kontaktiaikaa on mahdollista saavuttaa tuotteen  
25 134a saanto, joka on > 15 %. Reaktion selektiivisyys oli  
> 99 %.

## Esimerkki 7

Valmistettiin painon mukaan 2 %:nen sinkki-kromiok-  
sidilla-katalyytti kyllästämällä kromioksidi (4,8 g) sink-  
30 kikloridin (0,21 g) vesiliuoksella tislatussa vedessä  
(5 ml). Katalyytti kuivattiin kuumennetussa ilmavirrassa  
120 °C:n lämpötilassa ja pantiin Inconel-reaktoriin. Kata-  
lyyttiä kuivattiin 310 °C:n lämpötilassa työssä yhden  
tunnin ajan ja esifluorattiin 310 °C:n lämpötilassa fluo-  
35 rivedyllä 2 tunnin ajan. Trikloorietyleeni ja fluorivety

syötettiin sitten reaktoriin 310 °C:n lämpötilassa käyttäen trikloorietyleeniä ja fluorivetyä moolisuhteessa 1 : 10 kontaktiajan ollessa 1 s. Sinkki-kromioksidilla-

5 katalyytti muutti 40,9 % trikloorietyleenistä 1-kloori-2,2,2-trifluorietaaniksi. Tämä verrattuna 26,7 %:seen trikloorietyleenin muuttumiseen, joka saavutettiin käyttäen alkuperäistä jouduttamatonta kromioksidia.

#### Esimerkit 8 - 10

Sinkki, joko sinkkinitraatin vesiliuoksena tai

10 sinkkikarbonaatin vesilietteenä (kuten ilmoitetaan), li-  
sättiin kromi(III)hydroksidin lietteeseen ja liuoksen pH-  
arvo säädettiin 7:ksi käyttäen ammoniumhydroksidia. Tulok-  
seksi saadut kiinteät aineet suodatettiin, pestiin ja nii-  
tä kalsinoitiin 300 °C:n lämpötilassa työssä 5 tunnin

15 ajan ja ne pelletoititiin tiheyteen, joka oli 2 g/cms<sup>3</sup>, ja  
edellä mainittu menettely toistettiin käyttäen sinkkikar-  
bonaatti- tai sinkkinitraattiliuoksia, joiden konsentraa-  
tiot vaihtelivat, jotta saatiin joukko katalyyttejä, jois-  
sa oli korkeintaan 10 % sinkkiä painon mukaan lopullisessa

20 katalyytissä. Katalyytit testattiin ilmakehän paineessa  
esimerkkien 1 - 5 menetelmien mukaan.

Tutkimuksen tulokset esitetään 1,1,1,2-tetrafluori-  
etaanin saantoprosentteina taulukossa 2 ja ne osoittavat  
sinkkilisäyksen hyödyllistä vaikutusta kromioksidiin lisä-

25 ten 1,1,1,2-tetrafluorietaanin (134a) saantoa.

Taulukko 2

| Esimerkki | Katalyytti                                    | Lämpötila |      |      |      |
|-----------|-----------------------------------------------|-----------|------|------|------|
|           |                                               | 330       | 320  | 310  | 300  |
| 30        | 8      2 % Zn-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 19,2      | 16,9 | 13,6 | 10,1 |
|           | 9      6 % Zn-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 18,5      | 16,7 | 13,3 | 9,9  |
|           | 10     10 % Zn-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 19,3      | 17,4 | 13,9 | 11,2 |
|           | Vertailu    Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | 17,1      | 12,8 | 9,0  | 3,9  |

### Esimerkit 11 - 13

Valmistettiin joukko katalyyttejä esimerkkien 8 - 10 menetelmän mukaan paitsi, että käytettiin kromi(III)-nitraattia kromi(III)hydroksidin sijasta. Katalyytit testattiin esimerkkien 1 - 5 yhteydessä kuvatun menettelyn mukaan.

Tutkimuksen tulokset esitetään 1,1,1,2-tetrafluorietaanin saantoprosentteina taulukossa 3 ja ne osoittavat sinkkilisäyksen hyödyllistä vaikutusta kromioksidiin lisä-  
ten 1,1,1,2-tetrafluorietaanin (134a) saantoa.

Taulukko III

| Esimerkki | Katalyytti                             | Lämpötila |      |      |      |
|-----------|----------------------------------------|-----------|------|------|------|
|           |                                        | 330       | 320  | 310  | 300  |
| 11        | 6 % Zn-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | -         | 16,6 | 15,5 | 14,0 |
| 12        | 9 % Zn-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | 15,1      | 12,6 | 10,4 | 7,8  |
| 13        | 13 % Zn-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 16,3      | 15,5 | 14,9 | 11,5 |
| Vertailu  | Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>         | 17,1      | 12,8 | 9,0  | 3,9  |

### Esimerkki 14

Pantiin 10 g esimerkissä 9 valmistettua katalyyttiä painereaktoriin ja sitä esifluorattiin fluorivedyllä 300 °C:n lämpötilassa 24 tunnin ajan käyttäen 1,0 MPa:n painetta. Sitten reaktoriin syötettiin fluorivetyä ja orgaanista syöttöseosta, jossa oli 0,5 paino-% trikloorietyleeniä tuotteessa 133a, käyttäen orgaanisten aineiden ja fluorivedyn välistä moolisuhdetta 1 : 3,5. Käyttäen edellä mainittuja syöttöjä 1,0 MPa:n paineessa ja 11 s:n kontaktiaikaa, saatiin tuotteen 134a 12 %:n saanto 295 °C:n lämpötilassa. Reaktion selektiivisyys oli suurempi kuin 99,5 %.

Vertailussa 10 g jouduttamatonta kromioksidikatalyyttiä tuotti tuotteen 134a 12 %:n saannon 330 °C:n lämpötilassa, kun se esifluorattiin ja testattiin paineessa

samanlaisissa olosuhteissa kuin esimerkissä 17 on kuvattu. Reaktion selektiivisyys oli 99,0 %.

#### Esimerkit 15 - 19

5 Lisättiin 4,3 g aluminiumoksidia (jonka toimitti Harshaw Ltd), jonka pinta-ala oli 180 m<sup>2</sup>/g, 0,5 - 1,4 mm:n suuruisten rakeiden muodossa sinkkikloridin (0,21 g) ja kromi(III)kloridiheksahydraatin (0,51 g) vesiliuokseen tislatussa vedessä (5 ml) ja seosta sekoitettiin, jotta varmistettiin, että liuos kostutti kiinteät aineet perusteellisesti. Seos kuivattiin sitten kuumentamalla suoraan ja tulokseksi saatu kiinteä aine seulottiin, jolloin saatiin lopullisen katalyytin hiukkasia, joiden koko oli 0,5 - 1,4 mm, katalyytin sisältäessä 2 % Cr / 2 % Zn painon mukaan aluminiumoksidin pinnalla. Edellä mainittu menettely toistettiin vaihdellen sinkkikloridin konsentraatiota, jotta saatiin sarja valmiita katalyyttejä, jotka sisälsivät 2 paino-% kromia ja korkeintaan 8 paino-% sinkkiä. Katalyytit testattiin ilmakehän paineessa esimerkkien 1 - 5 yhteydessä kuvatun menetelmän mukaan. Vertailutarkoituksia varten mitattiin myös katalyytin aktiivisuus, kun katalyytti sisälsi 2 paino-% kromia aluminiumoksidilla ja oli valmistettu kromi(III)kloridin vesiliuoksesta.

10  
15  
20

Tutkimuksen tulokset esitetään 1,1,1,2-tetrafluorietaanin saantoprosentteina taulukossa 4 ja ne osoittavat sinkkilisäyksen hyödyllistä vaikutusta kromia sisältävään aluminiumoksidiin lisäten 1,1,1,2-tetrafluorietaanin (134a) saantoa.

25



Taulukko 4

|    | Esimerkki | Katalyytti                                   | Lämpötila |      |      |     |     |     |
|----|-----------|----------------------------------------------|-----------|------|------|-----|-----|-----|
|    |           |                                              | 340       | 330  | 320  | 310 | 300 | 290 |
| 5  | 15        | 2 % Cr/2 % Zn-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 12,4      | 8,3  | 5,3  | 3,3 | 2,6 | 1,4 |
|    | 16        | 2 % Cr/3 % Zn-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 13,2      | 9,5  | 7,1  | 4,4 | 3,1 | 1,9 |
|    | 17        | 2 % Cr/4 % Zn-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 15,7      | 13,9 | 10,3 | 7,4 | 5,3 | 3,9 |
|    | 18        | 2 % Cr/6 % Zn-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 10,6      | 8,5  | 6,8  | 5,2 | 3,8 | 2,6 |
|    | 19        | 2 % Cr/8 % Zn-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 5,1       | 4,4  | 3,8  | 3,0 | 2,5 | 2,1 |
| 10 | Vertailu  | 2 % Cr-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>        | 12,2      | 8,0  | 4,6  | 2,3 | 1,2 | 0,5 |

## Esimerkit 20 - 22

Lisättiin 4,43 g aluminiumfluoridia, joka oli valmistettu käsittelemällä aluminiumoksidi fluorivedyllä 24 tunnin ajan 300 °C:n lämpötilassa, 0,5 - 1,4 mm:n suuruisina rakeina, joiden pinta-ala oli 13 m<sup>2</sup>/g, sinkkikloridin (0,053 g) ja kromi(III)kloridiheksahydraatin (0,51 g) vesiliuokseen tislatussa vedessä (5 ml) ja seosta sekoitettiin, jotta varmistettiin, että liuos kostutti perusteellisesti kiinteät aineet. Seos kuivattiin sitten kuumentamalla suoraan ja tulokseksi saatu kiinteä aine seulottiin, jolloin saatiin valmiin katalyytin 0,5 - 1,4 mm:n suuruisia hiukkasia, katalyytin sisältäessä 2 % Cr / 0,5 % Zn painon mukaan AlF<sub>3</sub>:n pinnalla. Edellä kuvattu menettely toistettiin vaihdellen sinkkikloridin konsentraatioita, jotta saatiin sarja valmiita katalyyttejä, jotka sisälsivät 2 % painon mukaan kromia ja korkeintaan 2 % painon mukaan sinkkiä. Katalyytit testattiin ilmakehän paineessa esimerkeissä 1 - 5 kuvatun menettelyn mukaan.

Vertailutarkoituksia varten mitattiin kahden katalyytin aktiivisuus, jolloin katalyytit sisälsivät 2 % ja 2,4 % painon mukaan kromia aluminiumfluoridin pinnalla ja ne oli valmistettu kromi(III)kloridin vesiliuoksesta.

Tutkimuksen tulokset esitetään 1,1,1,2-tetrafluorietaanin saantoprosentteina taulukossa 5 ja ne osoittavat sinkkilisäyksen hyödyllistä vaikutusta kromia sisältävään

aluminiumfluoridiin lisäten 1,1,1,2-tetrafluorietaanin (134a) saantoa.

Taulukko 5

| 5  | Esimerkki | Katalyytti                     | Lämpötila |      |     |     |     |     |
|----|-----------|--------------------------------|-----------|------|-----|-----|-----|-----|
|    |           |                                | 340       | 330  | 320 | 310 | 300 | 290 |
|    | 20        | 2 % Cr/0,5 Zn-AlF <sub>3</sub> | 16,0      | 13,0 | 9,9 | 6,3 | 4,5 | 2,9 |
|    | 21        | 2 % Cr/1 % Zn-AlF <sub>3</sub> | 11,9      | 9,3  | 7,0 | 5,7 | 3,6 | 2,5 |
|    | 22        | 2 % Cr/2 % Zn-AlF <sub>3</sub> | 1,4       | 1,1  | 0,9 | 0,7 | 0,5 | 0,3 |
| 10 | Vertailu  | 2 % Cr-AlF <sub>3</sub>        | 14,3      | 9,1  | 7,0 | 3,6 | 1,7 | 0,8 |
|    | Vertailu  | 2,4 % Cr-AlF <sub>3</sub>      | 12,0      | 8,1  | 4,6 | 2,3 | 1,3 | 0,6 |

## Esimerkki 23

Magnesiumoksiditabledit (toimittanut Merck & Co)

- 15 jauhettiin, jolloin saatiin 0,5 - 1,4 mm:n suuruisia rakeita. Lisättiin 4,44 g jauhettua magnesiumoksidia vesiliuokseen, jossa oli sinkkikloridia (0,053 g) ja kromi(III)kloridiheksahydraattia (0,513 g) tislatussa vedessä (5 ml) ja seosta sekoitettiin, jotta varmistettiin, että
- 20 liuos kostutti perusteellisesti kiinteän aineen. Seos kuivattiin kuumentamalla suoraan ja tulokseksi saatu kiinteä aine seulottiin, jolloin saatiin valmiin katalyytin 0,5 - 1,4 mm:n suuruisia hiukkasia, jotka sisälsivät 2 % Cr / 0,5 % Zn painon mukaan magnesiumoksidin pinnalla.
- 25 Katalyytti testattiin ilmakehän paineessa esimerkkien 1 - 5 yhteydessä kuvatun menetelmän mukaan.

- 30 Vertailutarkoituksia varten testattiin myös katalyytit, jotka sisälsivät 2 % ja 2,4 % painon mukaan kromia ja jotka oli valmistettu kyllästämällä 0,5 - 1,4 mm:n suuris-  
 30 riset magnesiumoksidirakeet kromi(III)kloridin vesiliuoksella.

Tutkimuksen tulokset esitetään 1,1,1,2-tetrafluori-  
etaanin saantoprosentteina taulukossa 6 ja ne osoittavat  
sinkkilisäyksen hyödyllistä vaikutusta kromia sisältävään  
magnesiumoksidiin lisäten 1,1,1,2-tetrafluorietaanin  
(134a) saantoa.

5

Taulukko 6

| Esimerkki | Katalyytti          | Lämpötila |      |      |      |     |
|-----------|---------------------|-----------|------|------|------|-----|
|           |                     | 340       | 330  | 320  | 310  | 300 |
| 23        | 2 % Cr/0,5 % Zn-MgO | 2,51      | 1,66 | 1,07 | 0,59 | 0,4 |
| Vertailu  | 2 % Cr-MgO          | 1,25      | 0,87 | 0,53 | 0,35 | 0,2 |
| Vertailu  | 2,4 % Cr-MgO        | 2,00      | 1,30 | -    | -    | -   |

10

## Patenttivaatimukset:

1. Kromia sisältävä fluorauskatalyytti, t u n -  
n e t t u siitä, että se sisältää aktiivisuutta joudutta-  
5 van määrän sinkkiä tai sinkkiyhdistettä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen katalyytti,  
t u n n e t t u siitä, että kromia sisältävä katalyytti  
sisältää metallioksidin, halogenoidun metallioksidin tai  
metallioksihalidin.

10 3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen katalyytti,  
t u n n e t t u siitä, että metallioksidin, halogenoidun  
metallioksidin tai metallioksihalidin metalli on kromi,  
magnesium, aluminium tai sirkonium.

15 4. Patenttivaatimuksen 3 mukainen katalyytti,  
t u n n e t t u siitä, että kromia sisältävä katalyytti  
sisältää kromioksidia, halogenoitua kromioksidia tai kro-  
mioksihalidia.

20 5. Patenttivaatimuksen 4 mukainen katalyytti,  
t u n n e t t u siitä, että aktiivisuutta jouduttava määrä  
sinkkiä tai sinkkiyhdistettä on tuettu kromioksidin, halo-  
genoidun kromioksidin tai kromioksihalidin pinnalle.

25 6. Patenttivaatimuksen 4 tai 5 mukainen katalyytti,  
t u n n e t t u siitä, että kromioksidi, halogenoitu kro-  
mioksidi tai kromioksihalidi kyllästetään aktiivisuutta  
jouduttavalla määrällä sinkkiä tai sinkkiyhdistettä.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen katalyytti,  
t u n n e t t u siitä, että sinkin määrä on noin 0,5 - 6 %  
katalyytin painon mukaan.

30 8. Patenttivaatimuksen 4 mukainen katalyytti,  
t u n n e t t u siitä, että se sisältää sinkin ja kromin  
oksidiseoksen.

35 9. Menetelmä kromia sisältävän fluorauskatalyytin  
aktiivisuuden lisäämiseksi, t u n n e t t u siitä, että  
menetelmässä katalyyttiin lisätään aktiivisuutta joudutta-  
va määrä sinkkiä tai sinkkiyhdistettä.

10. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että siinä sinkkihydroksidi ja kromihydroksidi saostetaan yhdessä ja sen jälkeen hydroksidit muutetaan sinkkioksidiksi ja kromioksidiksi.

5 11. Patenttivaatimuksen 9 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se käsittää kromia sisältävän katalyytin kyllästämisen vesiliukoisella sinkkisuolalla.

12. Menetelmä fluorattujen hiilivetyjen tuottamiseksi, t u n n e t t u siitä, että siinä hiilivety tai halogenoitu hiilivety saatetaan reagoimaan fluorivedyn kanssa höyryfaasissa minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 8 mukaisen fluorauskatalyytin läsnäollessa.

13. Patenttivaatimuksen 12 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että halogenoitu hiilivety käsittää alkeenin tai alkaanin, jolla on 1 - 4 hiiliatomia ja vähintään yksi klooriatomi.

14. Patenttivaatimuksen 13 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että halogenoitu hiilivety valitaan ryhmästä, joka käsittää 1-kloori-2,2,2-trifluorietaanin, trikloorietyleenin, 1-kloori-2,2-difluorietyleenin ja perkloorietyleenin.

15. Patenttivaatimuksen 14 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että 1-kloori-2,2,2-trifluorietaani saatetaan reagoimaan fluorivedyn kanssa höyryfaasissa 1,1,1,2-tetrafluorietaanin tuottamiseksi.

16. Patenttivaatimuksen 15 mukainen menetelmä, jossa (a) saatetaan trikloorietyleenin reagoimaan fluorivedyn kanssa 1-kloori-2,2,2-trifluorietaanin tuottamiseksi ja (b) saatetaan 1-kloori-2,2,2-trifluorietaani reagoimaan fluorivedyn kanssa 1,1,1,2-tetrafluorietaanin tuottamiseksi, t u n n e t t u siitä, että minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 8 mukaista kromia sisältävää katalyyttiä käytetään ainakin toisessa vaiheista (a) ja (b).

17. Patenttivaatimuksen 16 mukainen menetelmä, t u n n e t t u siitä, että se käsittää seuraavat vaiheet:

A) seos, jossa on 1-kloori-2,2,2-trifluorietaania ja fluorivetyä, saatetaan kosketukseen minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 8 mukaisen katalyytin kanssa 250 -350 °C lämpötilassa ensimmäisessä reaktiovyöhykkeessä, jotta muodostuu tuote, joka sisältää 1,1,1,2-tetrafluorietaania ja fluorivetyä yhdessä reagoimattomien lähtöaineiden kanssa,

B) kuljetetaan vaiheen A kokonaistuote yhdessä trikloorietyleenin kanssa toiseen reaktiovyöhykkeeseen, joka sisältää minkä tahansa patenttivaatimuksista 1 - 8 mukaisen katalyytin 180 - 300 °C:n lämpötilassa, jotta muodostuu tuote, joka sisältää 1-kloori-2,2,2-trifluorietaania, 1,1,1,2-tetrafluorietaania ja kloorivetyä;

C) käsitellään vaiheen B tuote, jotta erotetaan seos, joka sisältää kloorivetyä ja 1,1,1,2-tetrafluorietaania, 1-kloori-2,2,2-trifluorietaanista, reagoimattomasta fluorivedystä ja reagoimattomasta trikloorietyleenistä,

D) syötetään 1-kloori-2,2,2-trifluorietaaniseos, joka on saatu vaiheesta C, yhdessä ylimääräisen fluorivedyn kanssa mainittuun ensimmäiseen reaktiovyöhykkeeseen ja

E) otetaan talteen 1,1,1,2-tetrafluorietaani 1,1,1,2-tetrafluorietaanin/kloorivedyn seoksesta, joka on saatu vaiheesta C.