ČESKÁ A SLOVENSKÁ FEDERATIVNÍ REPUBLIKA
(19)

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(21) 00171-92

(13) A3

(22) 21.01.92

(32) 07.03.91

(31) 91/04775

(33) GB

5(51) B 01 J 23/06, 23/26, C 07 C 17/20, 19/08

FEDERÁLNÍ ÚŘAD PRO VYNÁLEZY

(40) 16.09.92

(71) IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES, PLC, London, GB

(72) Scott John David, Runcorn, GB
Watson Michael John, Runcorn, GB

(54) Fluoračnní katalyzátor a způsob výroby fluorovaných uhlovodíku

(57)
Vynález se týká chrom - obsahujícího fluoračního katalyzátoru, který obsahuje účinnost - zlepšující množství zinku nebo sloučenin zinku, způsobu zlepšení účinnosti chrom - obsahujícího fluoračního katalyzátoru zavedením účinnost - zlepšujícího množství zinku nebo sloučeniny zinku do katalyzátoru a způsobu přípravy fluorovaných uhlovodíku, zejména 1,1,1,2-tetrafluorethanu, který spočívá v tom, že se uhlovodík nebo halogenovaný uhlovodík, zejména 1-chlor-2,2,2-trifluorethan, uvede v reakci s fluorovodíkem v plynné fázi v přítomnosti zinkem - aktivovaného chrom - obsahujícího katalyzátoru.

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY
1992

Fluorační katalyzátor a způsob výroby fluorovaných uhlovodíků

Oblast techniky

Vynález se týká zlepšeného fluoračního katalyzátoru a způsobu výroby fluorovaných uhlovodíků katalyzovanou reakcí uhlovodíků nebo halogenovaných uhlovodíků s kyselinou fluorovodíkovou. Vynález se týká aktivovaného chrom-obsahujícího katalyzátoru, zejména aktivovaného katalyzátoru na bázi oxidu chromitého, halogenovaného oxidu chromitého nebo chromoxyhalogenidového katalyzátoru a zejména způsobu přípravy 1,1,1,2-tetrafluorethanu katalyzovanou reakcí 1-chlor-2,2,2-tetrafluorethanu s kyselinou fluorovodíkovou.

Dosavadní stav techniky

Příprava fluorovaných uhlovodíků, které mohou obsahovat i jiné atomy halogenu než atomy fluoru, katalyzovanou fluorací v plynné fázi uhlovodíků nebo halogenovaných uhlovodíků působením kyseliny fluorovodíkové je velmi dobře známa a pro tento proces již byly navrženy četné katalyzátory. Při uvedené fluoraci uhlovodíků se používají katalyzátory na bázi chromu a zejména na bázi oxidu chromitého. Tak například oxid chromitý nebo halogenovaný oxid chromitý mohou být použity při reakci v plynné fázi trichlorethylenu s chlorovodíkem za účelem přípravy 1-chlor-2,2,2-trifluoethanu, jak je to popsáno v patentu GB 1,307,224, a při reakci v plynné fázi 1-chlor-2,2,2-trifluorethanu s fluorovodíkem za účelem přípravy 1,1,2,2-tetrafluorethanu, jak je to popsáno v patentu GB 1,589,924. Stejný katalyzátor může být použit pro fluoraci chlordifluorethylenu na 1-chlor-2,2,2-trifluorethan, například při procesu odstranění chlordifluorethylenových nečistot z 1,1,1,2-tetrafluorethanu, jak je to rovněž popsáno v patentu GB 1,589,924.

Nyní bylo nově zjištěno, že účinnost chrom-obsahujících katalyzátorů se zvýší zabudováním regulovaných množství zinku

do těchto katalyzátorů. Toto zvýšení účinnosti katalyzátorů bude dále označováno jako aktivace katalyzátorů, přičemž takové katalyzátory se zvýšenou účinností budou dále označovány jako aktivované katalyzátory a látky, které toto zvýšení účinnosti způsobují, zde budou označovány jako aktivátory.

Podstata vynálezu

Předmětem vynálezu je chrom-obsahující fluorační katalyzátor, jehož podstata spočívá v tom, že obsahuje účinnost-zvyšující množství zinku nebo sloučeniny zinku.

Předmětem vynálezu je také způsob přípravy fluorovaných uhlovodíků, jehož podstata spočívá v tom, že se uhlovodík nebo halogenovaný uhlovodík uvede v reakci s fluorovodíkem v plynné fázi v přítomnosti fluoračního katalyzátoru, který byl definován výše.

Účinnost-zlepšující množství zinku nebo sloučeniny zinku může být přítomno v chrom-obsahujícím katalyzátoru nebo na chrom-obsahujícím katalyzátoru, t.zn., že zinek nebo sloučenina zinku mohou být zabudovány do chrom-obsahujícího katalyzátoru nebo mohou být naneseny na povrchu tohoto katalyzátoru, což závisí alespoň do jisté míry na konkrétní metodě, která je použita pro přípravu zlepšeného katalyzátoru podle vynálezu, a na konkrétním složení katalyzátoru.

S výhodou chrom-obsahující katalyzátor obsahuje chrom ve formě oxidu chromitého, halogenovaného oxidu chromitého nebo fluorid-oxidu chromitého. Alternativně může chrom-obsahující katalyzátor obsahovat samotný chrom. Obvykle se však chrom v jakékoliv formě přítomné ve výchozím katalyzátoru převede v průběhu fluoračního procesu, při kterém je tento katalyzátor použit, nebo v průběhu předfluoračního zpracování katalyzátoru, které bude popsáno dále, na oxid chromitý, halogenovaný oxid chromitý nebo fluorid-oxid chromitý.

Kromě toho může uvedený chrom-obsahující katalyzátor obsahovat také oxidy kovů, halogenované oxidy kovů nebo

fluorid-oxidy kovů, které jsou jiné než oxid chromitý, halogenovaný oxid chromitý nebo fluorid-oxid chromitý, které mohou být v katalyzátoru obsažené vedle oxidu chromitého, halogenovaného oxidu chromitého nebo fluorid-oxidu chromitého nebo místo oxidu chromitého, halogenovaného oxidu chromitého nebo fluorid-oxidu chromitého. Takovým oxidem kovu může být například alumina (oxid hlinitý), magnesie (oxid hořečnatý) nebo zirkonie (oxid zirkoničitý) a zejména magnesie a alumina, které mohou být v průběhu použití katalyzátoru převedeny alespoň částečně na fluorid hlinitý a fluorid hořečnatý. Chrom-obsahující katalyzátor může takto rovněž obsahovat fluoridy kovů, například fluorid hlinitý a fluorid hořečnatý.

Chrom-obsahující katalyzátor může tudíž obsahovat účinnost zlepšující množství zinku nebo sloučeniny zinku a/nebo nosič tvořený směsí oxidů, například směsí oxid chromitý/magnesie nebo oxid chromitý/alumina nebo chrom obsahující katalyzátor může obsahovat účinnost zlepšující množství zinku nebo sloučeniny zinku v nosiči na bázi oxidu kovu a/nebo na nosiči na bázi kovu, který rovněž obsahuje chrom, například zinek na chrom-obsahující alumině nebo magnesii. V posledním případě může být chrom konvertován na oxid chromitý, halogenovaný oxid chromitý nebo fluorid-oxid chromitý v průběhu procesu, při kterém se uvedený katalyzátor používá. Dále může chrom-obsahující katalyzátor obsahovat účinnost-zlepšující množství zinku nebo sloučeniny zinku a nosič na bázi směsného oxidu/fluoridu kovu, například na bázi aluminy/fluoridu chromitého nebo oxidu chromitého/fluoridu hořečnatého, nebo účinnost-zlepšující množství zinku na fluoridu kovu, například na fluoridu chromitém, fluoridu hořečnatém nebo fluoridu hlinitém, nebo nosič na bázi směsného fluoridu kovů, například na bázi fluoridu chromitého/fluoridu hlinitého nebo fluoridu chromitého/fluoridu hořečnatého, za předpokladu, že ve všech těchto případech katalyzátor obsahuje chrom v té či oné formě.

Kromě toho chrom-obsahující katalyzátor může obsahovat nosič na bázi aktivního uhlí.

Zinek je v katalyzátoru přítomen v takovém množství, které způsobuje zlepšení účinnosti chrom-obsahujícího katalyzátoru, do kterého byly zinek nebo sloučenina zinku zavedeny. Regulace tohoto množství zinku je důležitá, neboť zavedení příliš velkého množství zinku do katalyzátoru může mít za následek spíše snížení než zvýšení účinnosti katalyzátoru, přičemž pouze přítomnost optimálního množství zinku v katalyzátoru má za následek podstatné zvýšení účinnosti katalyzátoru. Toto množství zinku alespoň do jisté míry závisí na povrchové ploše katalyzátoru, která zase závisí na složení katalyzátoru a způsobu přípravy katalyzátoru. Obecně platí, že čím větší je efektivní povrchová plocha katalyzátoru, tím větší je výhodné množství zinku, které je přítomno v katalyzátoru a/nebo na katalyzátoru.

Například v případě zinku zavedeného impregnací do katalyzátoru na bázi oxidu chromitého majícího efektivní povrchovou plochu 20 až 50 m_2/g se optimálního zvýšení účinnosti katalyzátoru dosáhne v případě, kdy množství přítomného zinku je rovné asi 0,5 až asi 6 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost katalyzátoru, výhodně asi 1 až asi 5 % hmotnostních, zejména asi 2 až asi 4 % hmotnostní, vztaženo na hmotnost katalyzátoru; méně než 0,5 % hmotnostního zinku může být pro významné zlepšení účinnosti katalyzátoru nedostatečné, zatímco více než asi 6 % hmotnostních zinku může způsobit snížení účinnosti katalyzátoru, pravděpodobně v důsledku otravy základního katalyzátoru.

Jako vodítko však může sloužit zjištění, že v případě katalyzátorů majících větší efektivní povrchovou plochu, například povrchovou plochu rovnou asi 100 m^2/g, může množství zinku činit až 15 % nebo až 25 % hmotnostních, zatímco v případě katalyzátorů, majících menší efektivní povrchovou plochu, to jest menší než 20 m^2/g, například rovnou 5 m^2/g, může množství přítomného zinku činit 0,5 až 1 % hmotnostní.

Obecně může tedy množství zinku v katalyzátoru činit asi 0,5 až asi 25 % hmotnostních, přičemž výhodné množství

v rámci tohoto obecného rozmezí závisí na povaze chrom-obsahujícího katalyzátoru.

Je samozřejmé, že výše uvedená množství zinku se vztahují k množství zinku jako takového a to jak v případě, kdy je zinek přítomen v elementární formě, tak i v případě, kdy je zinek přítomen fe formě sloučeniny zinku, přičemž v tomto případě se uvedené množství vztahuje pouze na množství zinku a nikoliv na množství sloučeniny zinku.

Jak již bylo výše uvedeno, závisí množství zinku zavedeného do katalyzátoru a způsobujícího významné zvýšení účinnosti katalyzátoru na konkrétním použitém základním katalyzátoru a na způsobu přípravy zlepšeného katalyzátoru. Pro konkrétní základní katalyzátor a konkrétní způsob přípravy katalyzátoru se optimální množství aktivátoru snadno stanoví jednoduchým rutinním experimentálním postupem.

Zinkový aktivátor může být zaveden do katalyzátoru a/nebo na katalyzátor ve formě sloučeniny, jakou je například halogenid, halogenid-oxid, oxid nebo hydroxid, což alespoň do jisté míry závisí na použité technice přípravy katalyzátoru. V případě, kdy se katalyzátor připravuje impregnací oxidu chromitého, halogenovaného oxidu chromitého nebo halogenid-oxidu chromitého, je uvedenou sloučeninou výhodně ve vodě rozpustná sůl, například halogenind, dusičnan nebo uhličitan a tato sůl se použije jako vodný roztok nebo suspense. Alternativně mohou být společně vysráženy hydroxid aktivátoru a hydroxid chromitý a tyto hydroxidy se potom převedou na oxidy za účelem přípravy katalyzátoru, například katalyzátoru obsahujícího směsný oxid zinečnatý a chromitý. Smíšením a semletím nerozpustné sloučeniny zinku se základním katalyzátorem představuje další možnou metodu přípravy uvedeného katalyzátoru. Způsob přípravy katalyzátorů na bázi halogenid-oxidu chromitého zahrnuje přidání sloučeniny aktivátoru k hydratovanému halogenidu chromitému a kalcinaci takto vzniklé směsi.

Další způsoby přípravy uvedeného katalyzátoru zahrnují

například redukci sloučeniny šestimocného chromu, například chromanu nebo dvojchromanu, zejména dvojchromanu amonného, na sloučeninu trojmocného chromu, kovovým zinkem a následnou koprecipitaci, promytí a kalcinaci, nebo smíšení v pevné formě sloučeniny šestimocného chromu a oxidovatelné sloučeniny zinku, například octanu zinečnatého nebo oxalátu zinečnatého a zahřívání směsi na vysokou teplotu za účelem provedení redukce sloučeniny šestimocného chromu na oxid chromitý a převedení soli zinku na oxid zinečnatý.

Pro přípravu chrom-obsahujícího, zinkem aktivovaného katalyzátoru podle vynálezu může být použita libovolná z výše uvedených metod nebo jiná metoda.

Jak již bylo uvedeno výše, závisí množství aktivátoru zavedeného do katalyzátoru na použitém způsobu přípravy uvedeného katalyzátoru. Předpokládá se, že pracovní katalyzátor má povrch obsahující aktivátorové kationty, umístěné v mřížce obsahující chrom, například jako oxid chromitý, halogenid-oxid chromitý nebo halogenid chromitý, přičemž právě množství takového povrchově umístěného aktivátoru určuje účinnost katalyzátoru. Proto je množství aktivátoru, které má být přidáno k základnímu katalyzátoru, obecně menší v případě katalyzátorů připravených impregnací než v případě katalyzátorů připravených jinými postupy, při kterých je aktivátor přiváděn do styku i s místy základního katalyzátoru, která se nenachází na povrchu.

Fluorační katalyzátor se obvykle podrobí předfluoračnímu zpracování fluorovodíkem, případně v inertním ředidle, a to ještě před použitím katalyzátoru při katalyzování fluoračních reakcí. Takové typické předfluorační zpracování zahrnuje zahřívání katalyzátoru na teplotu 250 ^{o}C až 450 ^{o}C v přítomnosti fluorovodíku, výhodně v přítomnosti směsi fluorovodíku a vzduchu. Pracovní katalyzátor může tudíž obsahovat alespoň částečně fluorid zinečnatý ve fluorovaném chrom-obsahujícím katalyzátoru nebo na fluorovaném chrom-obsahujícím katalyzátoru, například fluorovaný oxid chromitý nebo fluorid-

oxid chromitý.

Katalyzátor může mít formu pelet nebo granulí o velikosti, která je vhodná pro použití v pevném nebo fluidním loži. Tento katalyzátor může být periodicky regenerován nebo reaktivován zahřátím na vzduchu na teplotu 300 až 500 °C. Vzduch může být použit ve směsi s inertním plynem, jakým je dusík, přičemž fluorovodík, který se zvýšenou teplotou opouští stupeň zpracování katalyzátoru, může být použit přímo ve fluoračním procesu používajícím reaktivovaný katalyzátor.

Účinnost základního (neaktivovaného) chrom-obsahujícího katalyzátoru, například katalyzátoru na bázi halogenovaného oxidu chromitého nebo halogenid-oxidu chromitého, je zlepšena zavedením zinku nebo sloučeniny zinku. Kromě toho zejména selektivita reakce katalyzované katalyzátorem podle vynálezu směrovaná na produkci 1,1,2,2-tetrafluorethanu z 1-chlor-2,2,2-trifluorethanu a fluorovodíku je alespoň tak vysoká jako v případě použití odpovídajících neaktivovaných katalyzátorů, přičemž tato selektivita je typicky vyšší než 85 %.

Je-li to žádoucí, může katalyzátor obsahovat jeden nebo více kovů odlišných od zinku, například nikl nebo kobalt, nebo může obsahovat například jiné dvojmocné kovy, i když je obecně dávána přednost tomu, aby katalyzátor neobsahoval jiné kovy, jako nikl, kobalt nebo jiné dvojmocné kovy.

Předmětem vynálezu je dále použití aktivovaného katalyzátoru při fluoračních procesech zahrnujících reakci uhlovodíku nebo halogenovaného uhlovodíku s fluorovodíkem v plynné fázi.

Uvedeným způsobem mohou být fluorovány alkeny (nenasycené uhlovodíky) nebo halogenované alkany s 1 až 4 uhlíkovými atomy, které výhodně obsahují alespoň jeden atom chloru, přičemž příklady specifických fluorací jsou produkce 1,1,1,2-tetrafluorethanu z 1-chlor-2,2,2-trifluorethanu, produkce 1-chlor-2,2,2-trifluorethanu z trichlorethylenu a konverze 1-chlor-2,2-difluorethylenu na 1-chlor-2,2,2-trifluorethan. Příklady dalších fluoračních reakcí, při kterých

lze použít uvedený katalyzátor, jsou reakce perchlorethylenu s fluorovodíkem v plynné fázi za vzniku dichlortrifluorethanu (123), chlortetrafluorethanu (124) a/nebo pentafluorethanu (125) a reakce perchlorethylenu s chlorem a fluorovodíkem v plynné fázi za vzniku trichlortrifluorethanu (113), dichlortetrafluorethanu (114/114a) a/nebo chlorpentafluorethanu (115).

Při uvedených fluoračních reakcích mohou být použity reakční podmínky, o kterých je známo, že jsou vhodné v případě, kdy se používají chrom-obsahující katalyzátory, přičemž takové podmínky například zahrnují atmosférický tlak nebo tlak vyšší než atmosférický, použití fluorovodíku a teploty z teplotního rozmezí 180 až asi 500 °, což závisí na konkrétní prováděné fluorační reakci.

Zvýšená účinnost aktivovaného katalyzátoru podle vynálezu umožňuje provádět fluorační reakce bez ztráty účinnosti při poněkud nižších teplotách, než při jakých se stejné fluorační reakce provádí za použití neaktivovaného katalyzátoru. Tak například, zatímco účinná produkce 1,1,1,2-tetrafluorethanu z 1-chlor-2,2,2-trifluorethanu za atmosférického tlaku vyžaduje teplotu 300 °C nebo vyšší v případě, že se používá neaktivovaný katalyzátor, postačuje k dosažení stejné účinnosti za použití zinkem aktivovaného katalyzátoru nižší teplota, tj. 280 °C. Alternativně lze za použití aktivovaného katalyzátoru zkrátit dobu styku reakčních složek v případě, kdy se použije stejné teploty jako u neaktivovaného katalyzátoru, tj. teploty 300 °C.

Podle výhodného provedení způsobu podle vynálezu se připravuje 1,1,1,2-tetrafluorethan způsobem, jehož podstata spočívá v tom, že se 1-chlor-2,2,2-trifluorethan uvedev reakci s fluorovodíkem v plynné fázi v přítomnosti aktivovaného katalyzátoru podle vynálezu. Tento způsob může být prováděn za atmosférického tlaku nebo za tlaku vyššího než atmosférický a při teplotě asi 250 až 500 °C.

Tento způsob může tvořit jeden stupeň dvou nebo tří-

stupňového procesu, přičemž uvedený způsob může například tvořit druhý stupeň procesu pro produkci 1,1,1,2-tetrafluorethanu z trichlorethylenu, při kterém je prvním stupněm fluorace v plynné fázi trichlorethylenu fluorovodíkem v přítomnosti chrom-obsahujícího katalyzátoru. Aktivovaný katalyzátor podle vynálezu může být rovněž použit v prvním stupni i ve druhém stupni tohoto dvoustupňového procesu. Typickými reakčními podmínkami pro uvedený první stupeň jsou atmosférický tlak nebo tlak vyšší než atmosférický a teplota v rozmezí od asi 180 °C do asi 300 °C.

Při produkci 1,1,1,2-tetrafluorethanu z 1-chlor-2,2,2-trifluorethanu se získá proud produktu obsahující toxickou nečistotu tvořenou 1-chlor-2,2-difluorethylenem. Tato nečistota může být odstraněna reakcí s fluorovodíkem v plynné fázi v přítomnosti chrom-obsahujícího katalyzátoru při teplotě nižší než asi 270 °C, například při teplotě 150 až 270 °C. Při této reakci může být použit aktivovaný katalyzátor podle vynálezu, čímž tento katalyzátor poskytuje třístupňový způsob přípravy 1,1,1,2-tetrafluorethanu, který je v podstatě prostý 1-chlor-2,2-difluorethylenu, z trichlorethylenu za použití aktivovaného katalyzátoru podle vynálezu v každém z uvedených tří reakčních stupních.

Obzvláště výhodné provedení výše popsaného dvoustupňového způsobu přípravy 1,1,1,2-tetrafluorethanu z trichlorethylenu zahrnuje následující stupně:

A) uvedení do styku směsi 1-chlor-2,2,2-trifluorethanu a fluorovodíku s aktivovaným katalyzátorem při teplotě 250 až 350 °C v první reakční zóně za vzniku produktu obsahujícího 1,1,1,2-tetrafluorethan a chlorovodík společně s nezreagovanými výchozími látkami,

B) převedení veškerého produktu ze stupně A společně s trichlorethylenem do druhé reakční zóny obsahující aktivovaný katalyzátor při teplotě

180 až 300 °C za vzniku produktu obsahujícího 1-chlor-2,2,2-trifluorethan, 1,1,1,2-tetrafluorethan a chlorovodík,

C) zpracování produktu ze stupně B za účelem oddělení směsi obsahující chlorovodík a 1,1,1,2-tetrafluorethan od 1-chlor-2,2,2-trifluorethanu, nezreagovaného fluorovodíku a nezreagovaného trichlorethylenu,

D) zavedení 1-chlor-2,2,2-trifluorethanové směsi, získané ve stupni C, společně s dodatečným množstvím fluorovodíku do uvedené první reakční zóny a

E) izolace 1,1,1,2-tetrafluorethanu ze směsi 1,1,1,2-tetrafluorethanu a chlorovodíku získané ve stupni C.

Ve stupni A výhodného provedení se používá alespoň stechiometrické množství fluorovodíku. Obvyklá množství zahrnují 1 až 10 molů, výhodně 1 až 6 molů, fluorovodíku na jeden mol 1-chlor-2,2,2-trifluorethanu. V souladu s tím bude produkt z tohoto reakčního stupně obvykle obsahovat vedle 1,1,1,2-tetrafluorethanu, chlorovodíku a vedlejších produktů také nezreagovaný fluorovodík. Výhodnými reakčními teplotami pro tento stupeň procesu jsou teploty z teplotního rozmezí 280 až 350 °C při době styku reakčních složek 1 až 100, výhodně 5 až 30, sekund a tlaku 0,5 až 2 MPa.

Ve stupni B se obvykle používá 10 až 100, výhodně 15 až 60, molů fluorovodíku na jeden mol trichlorethylenu. Rovněž reakční produkt z tohoto stupně bude normálně obsahovat nezreagovaný fluorovodík, přičemž doba styku reakčních složek činí 1 až 100 sekund, výhodně 5 až 30 sekund, teplota se pohybuje od 180 do 300 °C a tlak se pohybuje od 0,5 do 2 MPa.

Reakční a separační stupně výhodného provedení způsobu podle vynálezu mohou být provedeny za použití konvenčního

vybavení a konvenčních technik. Izolace 1,1,1,2-tetrafluorethanu ve stupni E může být například provedeno promytím plynné směsi (obsahující tetrafluorethan a chlorovodík) vodou a vodným roztokem hydroxidu sodného a potom vysušením a kondenzací tetrafluorethanu.

Je výhodné provádět způsob podle vynálezu, včetně jeho výhodných provedení, kontinuálně. Při praktickém provádění takového kontinuálního procesu však může být tento kontinuální proces přerušen tím, že použitý katalyzátor musí být periodicky regenerován a reaktivován. Zaváděním vzduchu do katalyzátoru v průběhu fluoračního katalyzovaného procesu může být redukována potřeba reaktivace katalyzátoru a tím i snížena četnost přerušení kontinuálního procesu z důvodu regenerace nebo reaktivace katalyzátoru.

V následující části popisu bude vynález blíže objasněn pomocí konkrétních příkladů jeho provedení. Tyto příklady mají pouze ilustrační chrakter a nikterak neomezují rozsah vynálezu, který je jednoznačně vymezen formulací patentových nároků.

Příklady provedení vynálezu

Příklady 1 až 5

K vodnému roztoku chloridu zinečnatého (0,2 g) se přidá 10 g oxidu chromitého ve formě granulí s velikostí 0,5 až 1,4 mm, majících povrchovou plochu 50 m^2/g. K přípravě vodného roztoku chloridu zinečnatého bylo použito destilované vody. Získaná směs se důkladně promíchá k dosažení úplného smočení povrchu granulí uvedeným roztokem. Směs se potom vysuší přímým zahřátím a získaný podíl impregnovaných granulí se prosije za účelem vytřídění částic s velikostí 0,5 až 1,4 mm finálního katalyzátoru, obsahujícího 0,9 % zinku na oxidu chromitém.

Výše uvedený postup se opakuje s výjimkou, spočívající

v tom, že se použijí roztoky chloridu zinečnatého se vzrůstající koncentrací za účelem získání řady finálních katalyzátorů obsahujících až 6 % hmotnostních zinku ve finálním katalyzátoru.

Fluorační účinnosti zinkem aktivovaných oxidů chromitých byly měřeny za použití mikroreaktoru provozovaného za atmosférického tlaku. Do tohoto mikroreaktoru byly předloženy výše uvedeným způsobem získané katalyzátory (2 g) a tyto katalyzátory byly zpracovány v proudu fluorovodíku při teplotě 300 °C po dobu jedné hodiny, načež byly zahřáty na teplotu 350 °C a dále zpracovány v proudu vzduchu a fluorovodíku v objemovém poměru 1:20 po dobu asi 15 hodin.

Do mikroreaktoru byl potom zaváděn 1-chlor-2,2,2-trifluorethan (133a) a fluorovodík v molárním poměru 1,0:3,5, rezultujícím v době styku 2 sekund při teplotě 300 °C. Pro srovnání byl takto rovněž testován neaktivovaný oxid chromitý, ze kterého byl připraven uvedený aktivovaný katalyzátor.

Výsledky tohoto testu jsou uvedeny jako procentické výtěžky 1,1,1,2-tetrafluorethanu v následující tabulce 1. Tyto výsledky demonstrují příznivý vliv přidání zinku k oxidu chromitému na výtěžek 1,1,1,2-tetrafluorethanu (134a).

Účinnost katalyzátoru na bázi zinkem aktivovaného oxidu chromitého dosáhla maxima při obsahu zinku v rozmezí asi 2 až asi 5 % hmotnostních.

Tabulka 1

Příklad	Katalyzátor	Reakční teplota (°C)			
		300	310	320	330
1	0,9%Zn-Cr_2O_3	5,9	9,6	13,5	19,7
2	1,9%Zn-Cr_2O_3	7,8	11,5	17,0	20,1
3	2,7%Zn-Cr_2O_3	-	14,4	18,4	20,5
4	4,3%Zn-Cr_2O_3	-	13,6	16,4	18,2
5	5,9%Zn-Cr_2O_3	3,7	5,1	6,9	9,0
Srovnávací	Cr_2O_3	2,9	6,7	10,4	15,9

Příklad 6

Katalyzátor připravený v příkladu 3 byl předložen do tlakového reaktoru a předfluorován fluorovodíkem při teplotě 250 °C po dobu 24 hodin za použití tlaku 1 MPa. Do reaktoru byl potom zaváděn 133a a fluorovodík v molárním poměru 1:3,5. Za použití výše uvedených výchozích látek a při tlaku 1 MPa, reakční teplotě 325 °C a době styku 10 sekund byl získán produkt 134a ve výtěžku vyšším než 15 %. Reakční selektivita byla vyšší než 99 %.

Příklad 7

Katalyzátor tvořený 2 % hmotnostními zinku na oxidu chromitém byl připraven impregnováním oxidu chromitého (4,8 g) vodným roztokem chloridu zinečnatého (0,21 g) v destilované vodě (5 ml). Katalyzátor byl potom vysušen v proudu teplého vzduchu (120 °C) a potom předložen do inconelového reaktoru. Katalyzátor byl vysušen při teplotě 310 °C proudem dusíku po dobu jedné hodiny a potom předfluorován při teplotě 310 °C fluorovodíkem po dobu dvou hodin. Do tohoto reaktoru se při teplotě 310 °C zavádí trichlorethylen a fluorovodík v molárním poměru 1:10 a při době styku 1 sekundy. Katalyzátor tvořený zinkem na oxidu chromitém konvertuje 40,9 % trichlorethylenu na 1-chlor-2,2,2-trifluorethan. Při použití neaktivovaného výchozího oxidu chromitého se dosáhne pouze 26,7% konverze trichlorethylenu.

Příklady 8 až 10

K suspensi hydroxidu chromitého byl přidán zinek buď jako vodný roztok dusičnanu zinečnatého nebo jako vodná suspense uhličitanu zinečnatého a pH roztoku se nastaví na hodnotu 7 použitím hydroxidu amonného. Získané pevné podíly se odfiltrují, promyjí, kalcinují při teplotě 300 °C v dusíku po dobu 5 hodin a peletují na hustotu 2 g/cm^3 a výše uvedený postup se opakuje za použití roztoků uhličitanu zinečnatého nebo dusičnanu zinečnatého různých koncentrací za účelem přípravy řady katalyzátorů s nejvýše 10 % hmotnostními zinku ve finálním katalyzátoru. Tyto katalyzátory se testují za atmosférického tlaku postupem podle příkladů 1 až 5.

Výsledky tohoto testu jsou uvedeny v následující tabulce 2 jako procentické výtěžky 1,1,1,2-tetrafluorethanu. Tyto výsledky demonstrují příznivý vliv přidání zinku k oxidu chromitému na zvýšený výtěžek 1,1,1,2-tetrafluorethanu (134a).

Tabulka 2

Příklad	Katalyzátor	Reakční teplota (°C)			
		330	320	310	300
8	2%Zn-Cr_2O_3	19,2	16,9	13,6	10,1
9	6%Zn-Cr_2O_3	18,5	16,7	13,3	9,9
10	10%Zn-Cr_2O_3	19,3	17,4	13,9	11,2
Srovnávací	Cr_2O_3	17,1	12,8	9,0	3,9

Příklady 11 až 13

Připraví se řada katalyzátorů postupem podle příkladů 8 až 10 s výjimkou, spočívající v tom, že namísto hydroxidu chromitého se použije dusičnan chromitý. Takto získané katalyzátory se testují postupem, popsaným v příkladech 1 až 5.

Výsledky tohoto testu jsou uvedeny v následující tabulce 3 jako procentické výtěžky 1,1,1,2-tetrafluorethanu. Uvedené výsledky demonstrují příznivý vliv přidání zinku k oxidu chromitému na zvýšený výtěžek 1,1,1,2-tetrafluorethanu (134a).

Tabulka 3

Příklad	Katalyzátor	Reakční teplota (°C)			
		330	320	310	300
11	6%Zn-Cr_2O_3	-	16,6	15,5	14,0
12	9%Zn-Cr_2O_3	15,1	12,6	10,4	7,8
13	13%Zn-Cr_2O_3	16,3	15,5	14,9	11,5
Srovnávací	Cr_2O_3	17,1	12,8	9,0	3,9

Příklad 14

10 g katalyzátoru, připraveného v příkladu 9, se předloží do tlakového reaktoru a předfluoruje fluorovodíkem při teplotě 300 °C po dobu 24 hodin za použití tlaku 1 MPa. Do reaktoru se potom zavádí fluorovodík a smíšený organický podíl, obsahující 0,5 % hmotnostního trichlorethylenu v produktu 133a za použití molárního poměru smíšeného organického podílu k fluorovodíku rovného 1:3,5. Za použití výše uvedených výchozích látek při tlaku 1 MPa a době styku 11 sekund se získá produkt 134a ve výtěžku 12 % při teplotě 295 °C. Reakční selektivita je vyšší než 99,5 %.

Za účelem srovnání lze uvést, že 10 g neaktivovaného katalyzátoru na bázi oxidu chromitého poskytne produkt 134a ve výtěžku 12 % při teplotě 330 °C v případě, kdy byl katalyzátor předfluorován a testován za podmínek popsaných v příkladu

17. Reakční selektivita v tomto případě činí 99,0 %.

Příklady 15 až 19

K vodnému roztoku chloridu zinečnatého (0,21 g) a hexahydrátu chloridu chromitého (0,51 g) v destilované vodě (5 ml) se přidá 4,3 g aluminy (komerčně dostupné u firmy Harshaw Ltd.), mající povrchovou plochu 180 m^2/g, ve formě granulí o velikosti 0,5 až 1,4 mm a směs se míchá až do okamžiku, kdy bylo dosaženo dokonalého smočení povrchu granulí uvedeným roztokem. Směs se potom vysuší přímým zahřátím a získaný pevný podíl se prosije za účelem vytřídění částic finálního katalyzátoru o velikosti 0,5 až 1,4 mm, obsahující 2 % hmotnosti chromu a 2 % hmotnostní zinku na alumině. Výše uvedený postup se opakuje s použitím různých koncentrací chloridu zinečnatého za účelem získání řady finálních katalyzátorů obsahujících 2 % hmotnosti chromu a nejvýše 8 % hmotnosti zinku. Takto získané katalyzátory se testují za atmosférického tlaku postupem, který je popsán pro příklady 1 až 5. Za účelem srovnání se rovněž měří účinnost katalyzátoru obsahujícího 2 % hmotnosti chromu na alumině a připraveného z vodného roztoku chloridu chromitého.

Výsledky tohoto testu jsou uvedeny v následující tabulce 4 jako procentické výtěžky 1,1,1,2-tetrafluorethanu. Tyto výsledky demonstrují příznivý vliv přidání zinku k chrom-obsahující alumině na zvýšení výtěžku 1,1,1,2-tetrafluorethanu (134a).

Tabulka 4

Příklad	Katalyzátor	Reakční teplota (°C)					
		340	330	320	310	300	290
15	2%Cr/2%Zn-Al_2O_3	12,4	8,3	5,3	3,3	2,6	1,4
16	2%Cr/3%Zn-Al_2O_3	13,2	9,5	7,1	4,4	3,1	1,9
17	2%Cr/4%Zn-Al_2O_3	15,7	13,9	10,3	7,4	5,3	3,9
18	2%Cr/6%Zn Al_2O_3	10,6	8,5	6,8	5,2	3,8	2,6
19	2%Cr/8%Zn Al_2O_3	5,1	4,4	3,8	3,0	2,5	2,1
Srovnávací	2%Cr-Al_2O_3	12,2	8,0	4,6	2,3	1,2	0,5

Příklady 20 až 22

K vodnému roztoku chloridu zinečnatého (0,053 g) a hexahydrátu chloridu chromitého (0,51 g) v destilované vodě (5 ml) se přidá 4,43 g fluoridu hlinitého, připraveného vystavením aluminy působení fluorovodíku po dobu 24 hodin při teplotě 300 °C a majícího formu granulí o velikosti 0,5 až 1,4 mm a povrchové ploše 13 m^2/g a směs se důkladně promísí

za účelem dosažení úplného smočení povrchu granulí uvedeným roztokem. Získaná směs se potom vysuší přímým zahřátím, načež se získaný pevný podíl prosije za účelem vytřídění částic finálního katalyzátoru s velikostí 0,5 až 1,4 mm, obsahujících 2% chromu a 0,5 % zinku na fluoridu hlinitém. Výše uvedený postup se potom opakuje s různými koncentracemi chloridu zinečnatého za účelem získání řady finálních katalyzátorů obsahujících 2 % hmotnostní chromu a nejvýše 2 % hmotnostní zinku. Takto získané katalyzátory se potom testují za atmosférického tlaku postupem, popsaným v příkladech 1 až 5.

Za účelem srovnání se takto rovněž testuje účinnost dvou katalyzátorů obsahujících 2 % a 2,4 % hmotnostního chromu na fluoridu hlinitém a připravených z vodného roztoku chloridu chromitého.

Výsledky tohoto testu jsou uvedeny v následující tabulce 5 jako procentické výtěžky 1,1,1,2-tetrafluorethanu. Tyto výsledky demonstrují příznivý vliv přidání zinku ke chrom-obsahujícímu fluoridu hlinitému na zvýšení výtěžku 1,1,1,2-tetrafluorethanu (134a).

Tabulka 5

Příklad	Katalyzátor	Reakční teplota (°C)					
		340	330	320	310	300	290
20	2%Cr/0,5%Zn-AlF_3	16,0	13,0	9,9	6,3	4,5	2,9
21	2%Cr/1%Zn-AlF_3	11,9	9,3	7,0	5,7	3,6	2,5
22	2%Cr/2%Zn-AlF_3	1,4	1,1	0,9	0,7	0,5	0,3
Srovnávací	2%Cr-AlF_3	14,3	9,1	7,0	3,6	1,7	0,8
Srovnávací	2,4%Cr-AlF_3	12,0	8,1	4,6	2,3	1,3	0,6

Příklad 23

K vodnému roztoku chloridu zinečnatého (0,053 g) a hexahydrátu chloridu chromitého (0,513 g) v destilované vodě (5 ml) se přidají tablety oxidu hořečnatého (komerčně dostupné u firmy Merck and Co.), které byly předtím rozemlety na granule o velikosti 0,5 až 1,4 mm (4,44 g), a směs se promísí za účelem dosažení dokonalého smočení povrchu granulí uvedeným roztokem. Směs se potom vysuší přímým zahřátím a získaný pevný podíl se prosije za účelem vytřídění částic finálního katalyzátoru s velikostí 0,5 až 1,4 mm, obsa-

hujících 2%Cr a 0,5 % Zn na magnesii. Takto získaný katalyzátor byl testován za atmosférického tlaku postupem, popsaným pro příklady 1 až 5.

Za účelem srovnání byly takto rovněž testovány katalyzátory obsahující 2 % hmotnostní a 2,4 % hmotnostního chromu a připravené impregnací granulí oxidu hořečnatého s velikostí 0,5 až 1,4 mm vodným roztokem chloridu chromitého.

Výsledky tohoto testu jsou uvedeny v následující tabulce 6 jako procentické výtěžky 1,1,1,2-tetrafluorethanu. Tyto výsledky demonstrují příznivý vliv přidání zinku k chrom-obsahujícímu oxidu hořečnatému na zvýšení výtěžku 1,1,1,2-tetrafluorethanu (134a).

Tabulka 6

Příklad	Katalyzátor	Reakční teplota (°C)				
		340	330	320	310	300
23	2%Cr/0,5%Zn-MgO	2,51	1,66	1,07	0,59	0,4
Srovnávací	2%Cr-MgO	1,25	0,87	0,53	0,35	0,2
Srovnávací	2,4%Cr-MgO	2,00	1,30	-	-	-

ÚŘAD PRO VYNÁLEZY A OBJEVY

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Fluoračním katalyzátor obsahující chrom, v y z n a č e n ý t í m , že obsahuje účinnost-zlepšující množství zinku nebo sloučeniny zinku.

2. Fluoračním katalyzátor podle nároku 1, v y z n a č e n ý t í m , že chrom-obsahující katalyzátor obsahuje oxid kovu, halogenovaný oxid kovu nebo halogenid-oxid kovu.

3. Fluoračním katalyzátor podle nároku 2, v y z n a č e n ý t í m , že kovem oxidu kovu, halogenovaného oxidu kovu nebo halogenid-oxidu kovu je chrom, hořčík, hliník nebo zirkonium.

4. Fluoračním katalyzátor podle nároku 3, v y z n a č e n ý t í m, že chrom-obsahující katalyzátor obsahuje oxid chromitý, halogenovaný oxid chromitý nebo halogenid-oxid chromitý.

5. Fluoračním katalyzátor podle nároku 4, v y z n a č e n ý t í m, že účinnost-zlepšující množství zinku nebo sloučeniny zinku je neseno oxidem chromitým, halogenovaným oxidem chromitým nebo halogenid-oxidem chromitým.

6. Fluoračním katalyzátor podle nároku 4 nebo 5, v y z n a č e n ý t í m , že oxid chromitý, halogenovaný oxid chromitý nebo halogenid-oxid chromitý je impregnován účinnost-zlepšujícím množstvím zinku nebo sloučeniny zinku.

7. Fluoračním katalyzátor podle nároku 6, v y z n a č e n ý t í m , že množství zinku činí asi 0,5 až asi 6 % hmotnostních, vztaženo na hmotnost katalyzátoru.

8. Fluoračnf katalyzátor podle nároku 4, v y z n a č e n ý t í m , že obsahuje směsný oxid zinku a chromu.

9. Způsob zvýšení účinnosti chrom-obsahujícího fluoračního katalyzátoru, v y z n a č e n ý t í m , že se do katalyzátoru zavede účinnost-zlepšující množství zinku nebo sloučeniny zinku.

10. Způsob podle nároku 9. v y z n a č e n ý t í m , že se společně vysráží hydroxid zinečnatý a hydroxid chromitý, načež se tyto hydroxidy převedou na oxid zinečnatý a oxid chromitý.

11. Způsob podle nároku 9, v y z n a č e n ý t í m , že se chrom-obsahující katalyzátor impregnuje ve vodě rozpustnou zinečnatou solí.

12. Způsob přípravy fluorovaných uhlovodíků, v y z n a č e n ý t í m , že se uhlovodík nebo halogenovaný uhlovodík uvede v reakci s fluorovodíkem v plynné fázi v přítomnosti fluoračního katalyzátoru podle některého z nároků 1 až 8.

13. Způsob podle nároku 12, v y z n a č e n ý t í m , že halogenovaný uhlovodík obsahuje alken nebo alkan obsahující 1 až 4 uhlíkové atomy a alespoň jeden atom chloru.

14. Způsob podle nároku 13, v y z n a č e n ý t í m , že halogenovaný uhlovodík je zvolen z množiny zahrnující 1-chlor-2,2,2-trifluorethan, trichlorethylen, 1-chlor-2,2-difluorethylen a perchlorethylen.

15. Způsob podle nároku 14, v y z n a č e n ý t í m , že 1-chlor-2,2,2-trifluorethan se uvede v reakci s fluorovodíkem v plynné fázi za vzniku 1,1,1,2-tetrafluorethanu.

16. Způsob podle nároku 15, v y z n a č e n ý t í m , že zahrnuje stupeň a), ve kterém se trichlorethylen uvede v reakci s fluorovodíkem za vzniku 1-chlor-2,2,2-trifluorethanu, a stupeň b), ve kterém se 1-chlor-2,2,2-trifluorethan uvede v reakci s fluorovodíkem za vzniku 1,1,1,2-tetrafluorethanu, přičemž v alespoň jednom ze stupňů a) a b) se použije chrom-obsahující katalyzátor podle některého z nároků 1 až 8.

17. Způsob podle nároku 16, v y z n a č e n ý t í m , že zahrnuje následující stupně:

A) uvedení 1-chlor-2,2,2-trifluorethanu a fluorovodíku do styku s aktivovaným katalyzátorem při teplotě 250 až 350 °C v první reakční zóně za vzniku produktu obsahujícího 1,1,1,2-tetrafluorethan a chlorovodík společně s nezreagovanými výchozími látkami,

B) převedení veškerého produktu ze stupně A společně s trichlorethylenem do druhé reakční zóny obsahující aktivovaný katalyzátor při teplotě 180 až 300 °C za vzniku produktu obsahujícího 1-chlor-2,2,2-trifluorethan, 1,1,1,2-tetrafluorethan a chlorovodík,

C) zpracování produktu ze stupně B za účelem oddělení směsi obsahující chlorovodík a 1,1,1,2-tetrafluorethan od 1-chlor-2,2,2-trifluorethanu, nezreagovaného fluorovodíku a nezreagovaného trichlorethylenu,

D) zavedení 1-chlor-2,2,2-trifluorethanové směsi, získané ve stupni C, společně s dodatečným množstvím fluorovodíku do uvedené první reakční zóny a

E) izolace 1,1,1,2-tetrafluorethanu ze směsi 1,1,1,2-tetrafluorethanu a chlorovodíku získané ve stupni C.

Zastupuje: