



## Ausschliessungspatent

Erreicht gemäss § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

# 201 856

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51) B 01 J 21/18

B 01 J 23/26

### AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) AP B 01 J / 235 786 5  
(31) 8027661

(22) 15.12.81  
(32) 29.12.80

(44) 17.08.83  
(33) FR

(71) siehe (73)  
(72) FOULLETIER, LOUIS;FR;  
(73) PCUK PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN, COURBEVOIE, FR  
(74) IPB (INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN) 60045/18/35/20 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

(54) KATALYSATOR ZUR GASPHASENFLUORIERUNG VON CHLORIERTEN UND CHLORFLUORIERTEN ALIPHATISCHEN KOHLENWASSERSTOFFEN

(57) Die Erfindung betrifft Katalysatoren zur Gasphasenfluorierung von chlorierten und chlorfluorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, die durch einen Aktivkohleträger gebildet werden, der eine spezifische Gesamtoberfläche über 1000 m<sup>2</sup>/g aufweist und eine Oberfläche der Poren mit einem Radius von 40 bis 50 Å über 5 m<sup>2</sup>/g, eine Oberfläche der Poren mit einem Radius gleich oder größer 250 Å über 2 m<sup>2</sup>/g besitzt, durch eine wässrige Chromtrioxidlösung getränkt und bei einer Temperatur von etwa 150°C getrocknet wurden. Die Erfindung betrifft gleichfalls ein Verfahren zur Gasphasenfluorierung von chlorierten und chlorfluorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen, wobei diese Katalysatoren in Fluidbettreaktoren eingesetzt werden.

235786 5

<sup>1</sup>  
- 2 -

Katalysator zur Gasphasenfluorierung von  
chlorierten und chlorfluorierten aliphatischen Kohlen-  
wasserstoffen

---

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft verbesserte Katalysatoren zur Gasphasenfluorierung von chlorierten oder chlorfluorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit Flußsäure, die durch Chromoxide gebildet werden, die auf Aktivkohle angeordnet sind. Die Erfindung betrifft gleichfalls Verfahren zur Fluorierung dieser fluorierten oder chlorfluorierten Derivate, bei denen diese Katalysatoren in Fluidbettreaktoren eingesetzt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösung

Zahlreiche Katalysatoren sind für diese Substitutionsreaktionen von Chloratomen durch Fluoratome in Gasphase vorgeschlagen worden. Dabei handelt es sich meistens um Oxide oder Halogenide von Chrom, Aluminium, Kobalt, Eisen, Titan, Nickel, Kupfer, Palladium oder Zirkon, die als solche oder auf verschiedenen Trägern, wie Aktivkohlen oder Tonerden verwendet werden.

So beschreibt die US-PS 2 458 551 Katalysatoren auf der Basis von Chromtrifluorid, die auf Aktivkohle oder Kobaltfluorid angeordnet sind.

In der US-PS 3 258 500 wird ein Katalysator auf der Basis von dreiwertigem Chromoxid beansprucht, der wasserfrei und nicht auf einem Träger angeordnet ist, und

15. DEZ. 1931 \* 977981

durch Reduktion von Chromtrioxid mit Äthanol und Aktivierung durch Erwärmung auf 400 bis 600°C hergestellt wird.

Die japanischen Patentanmeldungen 70 116 696 und 74 131 610 geben die Lehre einer Reduktion von Chromtrioxid durch Aldehyde oder Hydrazin zur Herstellung von Fluorierungskatalysatoren.

Die GB-PS 896 068 und US-PS 3 157 707 beschreiben die Reduktion von  $\text{CrO}_3$ , das auf einer aktivierten Tonerde angeordnet ist mit Wasserstoff, um Fluorierungskatalysatoren des Trichlortrifluoräthans, Dichlortetrafluoräthans oder Hexachloräthans herzustellen.

Die US-PS 2 892 000 beschreibt die Herstellung von Vinylfluorid und 1,1-Difluoräthan durch Zugabe von Flußsäure zu Acetylen in Gegenwart von Katalysatoren, die durch Tränkung einer Holzkohle mit einer Chromtrioxidlösung und Reduktion mit Wasserstoff bei 400°C erhalten wurden. In einem Beispiel dieser Patentschrift ist die Reduktionsstufe mit Wasserstoff offensichtlich weggelassen.

Alle diese Katalysatoren bekannter Art eignen sich mehr oder weniger gut zur Gasphasenfluorierung von Chloralkanen oder Chlorfluoralkanen in Festbettreaktoren. Sie sind jedoch sehr schlecht zur Fluorierung in Fluidbettreaktoren geeignet, die Teilchen mit einer regelmäßigen Form und homogenen Körnung erfordern. Die einfache Zermahlung der Katalysatoren, gefolgt von einer Sichtung, um die Teilchen mit geeigneter Größe (Form) abzutrennen, ergibt Teilchen unregelmäßiger Form und führt zu beträchtlichen Verlusten an Katalysator.

Es wurde nun gefunden, daß die Gasphasenfluorierungskatalysatoren insbesondere durch die Bildung von Teer auf ihrer Oberfläche vergiftet wurden. Die Verwendung von Fluidbettkatalysatoren, die den Abrieb der Katalysatorkörner bewirkt, erlaubt es diese Teere zu eliminieren und die Aktivität des Katalysators zu erhalten. Dieser verbraucht sich nur durch gegenseitiges Zerreiben und es ist nicht notwendig die Anlage anzuhalten, um den Reaktor mit Katalysator neu zu beschicken.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, Katalysatoren bereitzustellen, die nicht die folgenden Nachteile der Katalysatoren nach dem Stand der Technik aufweisen:

- geringer Umwandlungsgrad von Flußsäure
- geringer Ertrag
- geringe Selektivität
- erhöhter Gehalt an asymmetrischen Isomeren bei der Produktion von Trichlortrifluoräthan und Dichlortetrafluoräthan.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Katalysatoren zur Verfügung zu stellen, die einen hohen Umwandlungsgrad von Flußsäure, guten Ertrag, hohe Selektivität und geringe Mengen an asymmetrischen Isomeren bei der Herstellung von Trichlortrifluoräthan und Dichlortetrafluoräthan besitzen.

Erfindungsgemäß erhält man Gasphasenfluorierungskatalysatoren mit derartigen Eigenschaften durch Tränken einer Aktivkohle mit einer spezifischen Gesamtoberfläche über  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  und einer erhöhten Meso- und Makroporosität mit einer wässrigen Chromtrioxidlösung und durch Trocknen des Katalysators bei etwa  $150^\circ\text{C}$ .

Die Mesoporosität, definiert als die Oberfläche derjenigen Poren mit einem Radius von  $40$  bis  $50 \text{ \AA}$ , muß über  $5 \text{ m}^2/\text{g}$  liegen. Die Makroporosität, definiert als die Oberfläche derjenigen Poren mit einem Radius gleich oder größer  $250 \text{ \AA}$  muß über  $2 \text{ m}^2/\text{g}$  liegen. Diese Werte sind besonders wichtig zum Erhalt eines verbesserten Umwandlungsgrades der Flußsäure.

Der größte Teil des zum Tränken (Imprägnieren) verwendeten Chromtrioxides  $\text{CrO}_3$  ist im fertigen Katalysator durch die Aktivkohle selbst zu dem Sesquioxid  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  reduziert, ohne daß ein weiteres Reduktionsmittel notwendig wäre. Die Reaktion ist stark exotherm, aber sie kann auch in größerem Maßstab leicht kontrolliert werden. Die Reduktion des Chromtrioxides durch die Aktivkohle hat den wesentlichen Vorteil einer Erhöhung der Makroporosität der Aktivkohle.

Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können als solche nach einer Trocknung verwendet oder einer Aktivierung durch Flußsäure am Ende der Trocknung unterworfen werden, was zu einer Bildung geringer Mengen Chromtrifluorid auf der Oberfläche der Körner führt.

Diese Katalysatoren eignen sich insbesondere zur Gasphasenfluorierung von chlorierten oder chlorfluorierten Derivaten von Methan und Äthan. Sie sind weniger gut zur Fluorierung von halogenierten Derivaten, Ketonen, wie Hexachloraceton oder Nitrilen, wie Trichloracetonitril, geeignet.

#### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen näher erläutert, die verschiedene Möglichkeiten der Herstellung von erfindungsgemäßen Katalysatoren und den Einsatz dieser Katalysatoren bei unterschiedlichen Fluorierungsreaktionen zeigen.

#### Beispiel 1

Man stellt eine Lösung von 1 Mol Chromtrioxid in 300 cm<sup>3</sup> Wasser her und tränkt darin 1 Liter pflanzlicher Aktivkohle mit den folgenden Eigenschaften:

Dichte		0,586
Körnung		1,8 mm
spezifische Gesamtoberfläche		1096 m <sup>2</sup> /g
Porenoberfläche $\geq 250 \text{ \AA}$		2,16 m <sup>2</sup> /g
Porenoberfläche 250-50 $\text{\AA}$		16,42 m <sup>2</sup> /g
Porenoberfläche 50-40 $\text{\AA}$		8,01 m <sup>2</sup> /g.

Die Aktivkohle adsorbiert die gesamte Lösung. Der Katalysator wird in einem Fluidbett durch Luft von 150°C getrocknet. Die Analyse des trocknen Katalysators zeigt, daß der größte Teil des Chromes dreiwertig ist.

235786 5

- <sup>6</sup>/<sub>7</sub> -

Dieser Katalysator wird zur Fluorierung von Trichlortrifluoräthan in einem Fluidbett unter den folgenden Bedingungen verwendet:

Molverhältnis HF/C <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub> F <sub>3</sub>	1,11/1
Durchflussmenge	14,4 Mol/h/l
Temperatur	412°C.

Der Umwandlungsgrad der Flußsäure beträgt 71 %. Die Umsätze des Trichlortrifluoräthans betragen 68 % zu Dichlortetrafluoräthan, das 89 % symmetrisches Isomeres enthält und 5 % zu Monochlorpentafluoräthan.

#### Beispiel 2

Mit der Aktivkohle gemäß Beispiel 1 stellt man unter denselben Bedingungen einen Katalysator her, der 2 Grammatom Chrom je Liter enthält.

Dieser Katalysator wird zur Fluorierung von Trichlortrifluoräthan in einem Fluidbett gemäß den Bedingungen des Beispiels 1 verwendet.

Der Umwandlungsgrad der Flußsäure beträgt 83 %. Die Umsätze des Trichlortrifluoräthans betragen 72 % zu Dichlortetrafluoräthan, das 82 % symmetrisches Isomeres enthält und 10 % zu Monochlorpentafluoräthan.

Beispiel 3Vergleichsbeispiel

Wie im Beispiel 1 stellt man einen Katalysator her, der 1 Grammatom Chrom je Liter enthält. Man verwendet jedoch als Träger eine Aktivkohle, die nicht die gewünschten Eigenschaften der Mesoporosität und Makroporosität aufweist und insoweit nicht zur Herstellung von Katalysatoren gemäß der Erfindung geeignet ist.

Diese Aktivkohle weist folgende Eigenschaften auf:

Dichte		0,659
spezifische Gesamtoberfläche		1347 m <sup>2</sup> /g
Porenoberfläche $\geq 250 \text{ \AA}$		1,41 m <sup>2</sup> /g
Porenoberfläche 250-50 $\text{\AA}$		8,7 m <sup>2</sup> /g
Porenoberfläche 50-40 $\text{\AA}$		4,7 m <sup>2</sup> /g

Dieser Katalysator wird unter den Bedingungen des Beispiels 1 zur Fluorierung von Trichlortrifluoräthan in einem Fluidbett verwendet.

Der Umwandlungsgrad der Flußsäure beträgt nicht mehr als 51 %. Die Umsätze des Trichlortrifluoräthans betragen 63 % zu Dichlortetrafluoräthan, das 78 % symmetrisches Isomeres enthält und 2 % zu Monochlorpentafluoräthan.

Beispiel 4

Man verwendet den Katalysator des Beispiels 2 um Monochlortrifluormethan unter den nachfolgenden Be-

dingungen zu fluorieren:

Molverhältnis HF/CF <sub>3</sub> Cl	1,55/l
Kontaktzeit	3,72 sec
Temperatur	450°C.

Der Umwandlungsgrad der Flußsäure beträgt 47 %. Die Umsätze des Chlortrifluormethans zu Tetrafluormethan betragen 73 %.

Zum Vergleich ergibt ein Katalysator, der durch Tränkung von Aktivkohle mit Chromtrifluorid nach den Anweisungen der US-PS 2 458 551 hergestellt ist, unter sehr viel strengeren Arbeitsbedingungen:

Molverhältnis HF/CF <sub>3</sub> Cl	3,1/1
Kontaktzeit	12 sec
Temperatur	880°C.

einen Umwandlungsgrad der Flußsäure von lediglich 28 % und einen Umsatz von CF<sub>3</sub>Cl zu CF<sub>4</sub> von 88,5 %.

Ein solcher Katalysator hat darüber hinaus eine extrem kurze Lebensdauer, weil er Temperaturen über 500°C schlecht widersteht.

#### Beispiel 5

Man stellt einen analogen Katalysator wie in Beispiel 1 her, der jedoch 2,5 Grammatom Chrom je Liter enthält und man aktiviert ihn 3 h bei 150°C am Ende der Trocknung durch eine Behandlung mit Flußsäure.

Dieser Katalysator wird zur Fluorierung von Dichlordifluormethan in einer kontinuierlichen Anlage verwendet, die zwei in Reihe geschaltete Fluidbettreaktoren umfasst.

Der erste Reaktor, der auf einer Temperatur von 430°C gehalten wird, wird mit einer Mischung von 17,9 Mol Flußsäure, 16,1 Mol Chlortrifluormethan und 1,8 Mol zurückgewonnenem Dichlordifluormethan gespeist. Die Kontaktzeit beträgt 3 sec.

Die ausströmende Flüssigkeit dieses ersten Reaktors wird mit 11 Mol Dichlordifluormethan gemischt und in den zweiten Reaktor eingespeist, der auf einer Temperatur von 450°C gehalten wird. Die Kontaktzeit in diesem Reaktor beträgt 4 sec.

Die Flüssigkeiten enthalten:

- Trichlorfluormethan (gebildet durch Dismutation)	1,2 Mol%
- nicht umgesetztes Dichlordifluormethan	6,2 Mol%
- Chlortrifluormethan	71,8 Mol%
- Tetrafluormethan	20,8 Mol%

Der Gesamtumwandlungsgrad der Flußsäure beträgt 94,9 %. Man extrahiert aus der Anlage das gesamte Tetrafluormethan und einen Teil des Chlortrifluormethans, während der Rest zur Aufgabestelle des Reaktors 1 zurückgeführt wird. Das nicht-umgesetzte Dichlordifluormethan wird zur Aufgabestelle des Reaktors 2 zurückgeführt.

E r f i n d u n g s a n s p r u c h :

1. Katalysator zur Gasphasenfluorierung von chlorierten und chlorfluorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen auf der Basis von auf Aktivkohle angeordnetem Chromoxid, gekennzeichnet dadurch, daß er durch Tränkung einer Aktivkohle mit einer wässrigen Chromtrioxidlösung und Trocknung bei einer Temperatur von etwa 150°C hergestellt wird, wobei die Aktivkohle eine spezifische Gesamtoberfläche über 1000 m<sup>2</sup>/g, eine Oberfläche der Poren mit einem Radius von 40 bis 50 Å über 5 m<sup>2</sup>/g und eine Oberfläche der Poren mit einem Radius gleich oder größer 250 Å über 2 m<sup>2</sup>/g aufweist.
2. Katalysator nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß er 0,5 bis 2,8 Grammatom Chrom je Liter enthält.
3. Katalysator nach einem der Punkte 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß er aus Teilchen mit einem Durchmesser zwischen 100 µm und 3000 µm besteht.
4. Katalysator nach einem der Punkte 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß er vor dem Einsatz durch eine Behandlung mit wasserfreier Flußsäure aktiviert wurde.