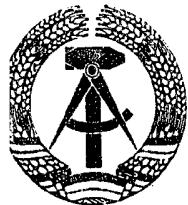


19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT



Ausschliessungspatent

ISSN 0433-6461

(11)

208 083

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes
zum Patentgesetz:

Int.Cl.³

3(51) B 01 J 21/18

B 01 J 27/02

C 07 C 17/20

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21)	AP B 01 J / 235 631 7	(22)	10.12.81	(44)	28.03.84
(31)	8027660	(32)	29.12.80	(33)	FR

(71) siehe (73)

(72) FOULLETIER, LOUIS;FR;

(73) PCUK PRODUITS CHIMIQUES UGINE KUHLMANN, COURBEVOIE, FR

(74) IPB (INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN) 60016/18/35/37 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

(54) KATALYSATOR UND VERFAHREN ZUR GASPHASENFLUORIERUNG VON CHLORIERTEN ALIPHATISCHEN
VERBINDUNGEN

(57) Die Erfindung betrifft Katalysatoren zur Gasphasenfluorierung von chlorierten aliphatischen Derivaten, die aus einem Aktivkohleträger bestehen, der eine spezifische Gesamtoberfläche über 1000 m²/g, eine Oberfläche an Poren von 40 bis 50 Å über 5 m²/g und eine Oberfläche an Poren gleich oder größer als 250 Å über 2 m²/g aufweist, und der mit einer wässrigen Chromsulfatlösung getränkt und bei einer Temperatur von etwa 150°C getrocknet wurde. Die Erfindung betrifft ebenfalls Verfahren zur Gasphasenfluorierung von chlorierten aliphatischen Derivaten, bei denen diese Katalysatoren in Fluidbettreaktoren eingesetzt werden.

Katalysator und Verfahren zur Gasphasenfluorierung
von chlorierten aliphatischen Verbindungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft Katalysatoren zur Gasphasenfluorierung von aliphatischen chlorierten Derivaten mit wasserfreier Flußsäure, die aus einem mit Chromsulfat imprägnierten Aktivkohleträger bestehen. Die Erfindung betrifft gleichfalls Verfahren zur Fluorierung von aliphatischen chlorierten Derivaten, bei denen diese Katalysatoren in Fluidbettreaktoren eingesetzt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Zahlreiche Katalysatoren sind für diese Fluorierungsreaktionen durch Substitution von Fluoratomen mit Chloratomen 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 und Tonerden verwendet werden.

Die FR-PS 72o 474 und das Zusatzzertifikat 43 972 lehren, die Fluorierung von Kohlenwasserstoffen, die außer dem Fluor ein anderes Halogenid enthalten, durch Flußsäure in gasförmiger Phase auf Katalysatoren auf der Basis von Holzkohle durchzuführen, die entweder mit Metallhalogeniden, außer Antimonhalogeniden, die als Fluorierungskatalysatoren in flüssiger Phase bekannt sind, imprägniert sind oder nicht.

Die GB-PS 2 210 369 beansprucht die Fluorierung von Halokohlenwasserstoffen von C₁ bis C₃ auf Katalysatoren auf der Basis von Chromhalogeniden, die auf Koks oder Aktivkohle angeordnet sind.

Die US-PS 2 458 551 beschreibt einen Katalysator, der durch Imprägnierung von Aktivkohle mit Chromtrichlorid und Erwärmung mit Flußsäure unter wasserfreien Bedingungen hergestellt ist.

Um Trichlortrifluoräthan und Dichlortetrafluoräthan mit einem geringen Gehalt an asymmetrischen Isomeren zu erhalten, regt die FR-PS 2 000 688 an, als Katalysator für die Reaktion von Tetrachloräthylen mit Chlor und Flußsäure Chromtrifluorid rein oder auf einem Holzkohle-, Petrolkoksk- oder Steinkohlekoksträger zu verwenden.

Alle diese Katalysatoren mit auf Kohlenstoffträgern niedergeschlagenem Chromhalogenid, eignen sich mehr oder weniger gut für die Gasphasenfluorierung von chlorierten oder chlorfluorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffen in Festbettreaktoren. Sie sind jedoch sehr schlecht zur Fluorierung in Fluidbettreaktoren geeignet, die Teilchen mit einer regelmäßigen Form und homogenen Körnung erfordern. Die einfache Zermalung der Katalysatoren, gefolgt von einer Sichtung, um die Teilchen mit geeigneter Größe abzutrennen, ergibt Teilchen unregelmäßiger Form und führt zu beträchtlichen Verlusten an Katalysator.

Es wurde gefunden, daß die Gasphasenfluorierungskatalysatoren insbesondere durch die Bildung von

235631 7

- 3 -
- 4 -

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 Zerreisen 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 mit auf Aktivkohle abgeschiedenen Chromhalogeniden zeigen:

- geringer Umwandlungsgrad von Flußsäure
- geringer Ertrag
- geringe Selektivität
- geringe Aktivität bei der Fluorierung von chlorierten Derivaten, außer den Chlorcarbiden und insbesondere bei der Fluorierung von chlorierten Nitrilen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Katalysatoren zur Verfügung zu stellen, die einen hohen Umwandlungsgrad von Flußsäure, gute Produktivität, hohe Selektivität und gute Aktivität besitzen.

- Erfindungsgemäß erhält man Gasphasenfluorierungskatalysatoren mit derartigen Eigenschaften durch Tränken einer Aktivkohle mit einer spezifischen Gesamtoberfläche über 1000 m²/g und

235631 7 -⁴₅-

einer erhöhten Mesoporosität und Makroporosität mit einer Chromsulfatlösung. Die Mesoporosität, definiert durch die Oberfläche der Poren mit einem Radius von 40 bis 50 Å, muß über $5 \text{ m}^2/\text{g}$ liegen. Die Makroporosität, definiert als die Oberfläche der Poren, deren Radius gleich oder größer 250 Å ist, muß über $2 \text{ m}^2/\text{g}$ liegen.

Die Wahl des Anions des Chromsalzes, das zur Imprägnierung der Aktivkohle dient, ist für die Eigenschaften des Katalysators besonders kritisch. Es wurde völlig überraschend gefunden, daß die Sulfationen zu Katalysatoren führen, die die Fluorierung mit guten Ausbeuten ermöglichen, und zwar nicht nur der chlorierten oder chlorfluorierten aliphatischen Kohlenwasserstoffe, sondern auch der chlorierten aliphatischen Nitrile, wie Trichloracetonitril.

Statt eine Chromsulfatlösung zur Imprägnierung der Aktivkohle zu verwenden, kann man eine wässrige Lösung von Chromtrioxid CrO_3 , die Schwefelsäure enthält, verwenden. Wenigstens ein Teil des sechswertigen Chroms wird durch die Aktivkohle zu dreiwertigem Chrom reduziert.

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 verwendet eine Holzkohle als Träger, die folgende Eigenschaften aufweist:

Dichte	0,55
spezifische Gesamtoberfläche	1200 m ² /g
Porenoberfläche $\geq 250 \text{ \AA}$	3 m ² /g
Porenoberfläche 40-50 \AA	9 m ² /g

Man imprägniert diese Aktivkohle mit einer wässrigen Lösung von reinem Chromsulfat mit einer Konzentration von 600 g/l derart, daß man ein Grammatom Chrom je Liter Katalysator hat. Der Katalysator wird bei 150°C in einem Fluidbett getrocknet.

Dieser Katalysator wird zur Gasphasenfluorierung von Trichlortrifluoräthan zu Dichlortetrafluoräthan in einem Fluidbettreaktor mit den folgenden Eigenschaften eingesetzt:

Molverhältnis HF/C ₂ Cl ₃ F ₃	1,02/1
Durchflussmenge	18 Mol/h/l
Temperatur	400°C

Der Umwandlungsgrad der Flußsäure beträgt 75 %. Das erhaltene Dichlortetrafluoräthan enthält 85 % des symmetrischen Isomeren CClF₂-CClF₂.

Beispiel 2

Man stellt einen dem Beispiel 1 entsprechenden Katalysator her, aber mit einem Gehalt von 0,75 Grammatom Chrom je Liter Katalysator.

235631 7 -⁶
-7-

Dieser Katalysator wird in einem Fluidbettreaktor zur Fluorierung von Trichlortrifluoräthan zu Dichlortetrafluoräthan unter folgenden Bedingungen eingesetzt:

Molverhältnis HF/C ₂ Cl ₃ F ₃	1,45/1
Durchflussmenge	11 Mol/h/l
Temperatur	400°C

Der Umwandlungsgrad der Flußsäure beträgt 67 % und das erhaltene Dichlortetrafluoräthan enthält 85 % des symmetrischen Isomeren.

Beispiel 3

Der Katalysator von Beispiel 1 wird bei der Fluorierungsreaktion von Hexachloräthan verwendet, das *in situ* durch Reaktion von Chlor mit Tetrachloräthylen erhalten wurde.

Über den auf 400°C gehaltenen Katalysator führt man eine Mischung von Flußsäure, Chlor und Tetrachloräthylen in einem Molverhältnis von 3,97/1,2/1 bei einer Durchflussmenge von 18,39 Mol/h/l.

Der Umwandlungsgrad der Flußsäure beträgt 85,4 %. Die Umsätze des Tetrachloräthylens sind:

44,6 % Trichlortrifluoräthan, das 98,5 % des symmetrischen Isomeren CClF₂-CCl₂F enthält
38,3 % Dichlortetrafluoräthan, das 82,7 % des symmetrischen Isomeren enthält.

235631 7

- 7 -
- 8 -

Beispiel 4

Vergleichsbeispiel

Entsprechend der FR-PS 2 000 688 imprägniert man 100 g einer Aktivkohle, die aus Erdöl stammt und unter dem Warenzeichen Columbia CXC vertrieben wird, mit einer Lösung von 61 g Chromtrichloridhydrat $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ in 200 g Wasser. Der Katalysator wird bei 110°C getrocknet.

Über den auf 400°C gehaltenen Katalysator führt man eine Mischung von Flußsäure, Chlor und Tetrachloräthylen in einem Molverhältnis von 4,3/1,2/1,1 bei einer Durchflussmenge von 13 Mol/h/l.

Der Umwandlungsgrad der Flußsäure beträgt nicht mehr als 32,5 %. Die Umsätze des Tetrachloräthylens betragen:

44,5 % Trichlortrifluoräthan, das 57 % symmetrisches Isomeres enthält
1,4 % Dichlortetrafluoräthan, das 43 % symmetrisches Isomeres enthält.

Beispiel 5

Der Katalysator nach Beispiel 1 wird zur Fluorierung von Trichloracetonitril in einem Fluidbett bei folgenden Bedingungen eingesetzt:

235631 7 -⁸
-⁹-

Verhältnis HF/CCl ₃ CN	5,36/1
Durchflussmenge	4,55 Mol/h/l
Temperatur	400°C.

Der Umwandlungsgrad der Flußsäure beträgt 49,9 %.
Die Umsätze des Trichloracetonitrils sind 45,2 % zu
Trifluoracetonitril und 28,4 % zu Chlordifluoracetonitril,

Beispiel 6

Man stellt einen Katalysator her, indem man einen Liter der Aktivkohle des Beispiels 1 einsetzt und sie mit 400 cm³ einer wässrigen Lösung tränkt, die 1 Mol Chromtrioxid CrO₃ und 1,83 Mol Schwefelsäure enthält. Die gesamte Lösung wird von der Aktivkohle adsorbiert. Der Katalysator wird bei 150°C in einem Fluidbett getrocknet.

Dieser Katalysator wird zur Fluidbettfluorierung von Trichloracetonitril unter folgenden Bedingungen verwendet:

Verhältnis HF/CCl ₃ CN	6,95/1
Durchflussmenge	5,71 Mol/h/l
Temperatur	400°C.

Man erhält einen Umwandlungsgrad von 38,7 % für die Flußsäure. Die Umsätze des Trichloracetonitrils sind 54,1 % zu Trifluoracetonitril und 24,9 % zu Chlordifluoracetonitril.

Beispiel 7

Vergleichsbeispiel

Dieses Beispiel zeigt die entscheidende Funktion der SO_4^{--} -Ionen für die Eignung des Katalysators zur Begünstigung der Fluorierung von Trichloracetonitril.

Man stellt einen Katalysator wie im Beispiel 6 her, indem man 1 Liter Aktivkohle, wie sie im Beispiel 1 verwendet wurde mit 400 cm^3 einer wässrigen Lösung von 2,5 Mol Chromtrioxid CrO_3 , die keine Schwefelsäure enthält, imprägniert. Die gesamte Lösung wird von der Kohle adsorbiert. Der Katalysator wird bei 150°C in einem Fluidbett getrocknet.

Dieser Katalysator wird zur Fluorierung von Trichloracetonitril in einem Fluidbett unter folgenden Bedingungen eingesetzt:

Verhältnis HF/ CCl_3CN	4,95/1
Durchflussmenge	4,2 Mol/h/l
Temperatur	400°C .

Der Umwandlungsgrad der Flußsäure beträgt nicht mehr als 21,8 %. Die Umsätze des Trichloracetonitrils betragen 2,8 % zu Trifluoracetonitril und 7,7 % zu Chlordifluoracetonitril.

Erfindungsanspruch

1. Katalysatoren zur Gasphasenfluorierung von chlorierten, aliphatischen Derivaten, gekennzeichnet dadurch, daß sie aus einem Aktivkohleträger bestehen, der eine spezifische Gesamtoberfläche über $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, eine Oberfläche der Poren mit einem Radius von 40 bis 50 Å über $5 \text{ m}^2/\text{g}$ und eine Oberfläche der Poren mit einem Radius gleich oder größer 250 Å über $2 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist, und der mit einer wässrigen Chromsulfatlösung getränkt und bei einer Temperatur von etwa 150°C getrocknet wurde.
2. Katalysator nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Chromsulfatlösung durch eine Lösung ersetzt wird, die eine Mischung von Chromtrioxid und Schwefelsäure enthält.
3. Katalysator nach Punkt 1 oder 2, gekennzeichnet dadurch, daß der Chromgehalt zwischen 0,5 und 1,5 Gramm-atom Cr je Liter Katalysator beträgt.
4. Katalysator nach einem der Punkte 1 bis 3, gekennzeichnet dadurch, daß er aus Teilchen mit einem Durchmesser zwischen 100 µm und 3000 µm besteht.
5. Verfahren zur Gasphasenfluorierung von aliphatischen chlorierten Derivaten, gekennzeichnet durch den Einsatz eines Katalysators nach dem einen oder anderen der Punkte 1 bis 4 in einem Fluidbettreaktor.