



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 699 29 897 T2 2006.10.26

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 133 354 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 699 29 897.0

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/EP99/07782

(96) Europäisches Aktenzeichen: 99 953 840.8

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 2000/021660

(86) PCT-Anmeldetag: 11.10.1999

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: 20.04.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 19.09.2001

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: 15.02.2006

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 26.10.2006

(51) Int Cl.⁸: B01J 23/26 (2006.01)

C07C 17/20 (2006.01)

C07C 17/21 (2006.01)

C07C 19/08 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

9800732 12.10.1998 BE

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE

(73) Patentinhaber:

Solvay (Société Anonyme), Brüssel/Bruxelles, BE

(72) Erfinder:

WILMET, Vincent, B-1301 Wavre, BE; LEJEUNE,
Georges, B-1080 Bruxelles, BE

(74) Vertreter:

Lederer & Keller, 80538 München

(54) Bezeichnung: KATALYSATOREN UND VERFAHREN ZUR HYDROFLUORIERUNG

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelebt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Hydrofluorierungskatalysator auf Chromoxidbasis, der insbesondere zum Umwandeln von Halogenkohlenwasserstoffen unter der Einwirkung von Fluorwasserstoff verwendet wird.

[0002] Für die Hydrofluorierungsreaktion von aliphatischen Halogenkohlenwasserstoffen unter der Einwirkung von Fluorwasserstoff sind zahlreiche Katalysatoren beschrieben worden. Am häufigsten wurden Oxide oder Halogenide von Chrom, Aluminium, Titan, Nickel, Zinn, Antimon oder von anderen Metallen erwähnt, die als solche verwendet wurden oder aufgebracht auf einen solchen Träger wie Aktivkohle, Graphit oder Aluminiumoxid.

[0003] Unter den in großem Umfang verwendeten Katalysatoren finden sich vorwiegend Chromfluoride, Chromoxyfluoride und Chromoxide, insbesondere das Chromsesquioxid (Cr_2O_3).

[0004] Das Kanadische Patent CA 861 572 beschreibt die Synthese und die Verwendung von wasserfreiem Chromoxid als Katalysator in den Hydrofluorierungsreaktionen von chlorierten oder bromierten Kohlenwasserstoffen. Es gibt jedoch keinerlei Information hinsichtlich der Reinheit des Katalysators, der nach den im Patent beschriebenen Herstellungsverfahren erhalten wird.

[0005] Die Patentanmeldung WO 92/19576 beschreibt die Verwendung von Chromoxid als Hydrofluorierungskatalysator in Gegenwart von Fluorwasserstoff sowie seine Herstellung durch thermische Zersetzung von Ammoniumdichromat. Das Vorliegen von Spuren von Alkalimetallen, und im spezielleren von Kalium, beeinträchtigt stark die Aktivität dieses Katalysators.

[0006] Es scheint, daß die Aktivität des Chromoxids als Hydrofluorierungskatalysator variabel ist, insbesondere in Abhängigkeit von seinem Herstellungsverfahren, seiner spezifischen Oberfläche, seinem Kristallinitätszustand, von der Oxidationsstufe des Chroms oder von seinem amorphen Charakter, ohne jedoch eine kohärente Erklärung hinsichtlich seiner Aktivität geben zu können.

[0007] Die Anmelderin hat gefunden, daß die katalytische Aktivität eines Katalysators auf Chromoxidbasis stark von der Menge der in Katalysator vorliegenden Ammoniumsalze abhängt. Im spezielleren hat die Anmelderin festgestellt, daß die katalytische Aktivität eines derartigen Katalysators umgekehrt proportional zu der Menge von Ammoniumsalzen ist, die als Verunreinigung im Katalysator zugegen sind.

[0008] Eine Ziel der vorliegenden Erfindung besteht somit darin, einen Hydrofluorierungskatalysator auf Chromoxidbasis mit einem Gehalt an Ammoniumsalzen zur Verfügung zu stellen, worin der Gehalt an Ammoniumionen kleiner oder gleich 0,2 Gew.-% ist.

[0009] Die im Katalysator vorliegenden Ammoniumsalze können insbesondere in der Form eines Ammoniumhalogenids, wie Ammoniumchlorid oder Ammoniumfluorid, oder in Form eines anderen Salzes einer Mineralsäure oder organischen Säure zugegen sein, wie Ammoniumnitrat, Ammoniumchromat, Ammoniumbichromat oder Ammoniumacetat.

[0010] Hervorragende Ergebnisse werden mit einem Katalysator erhalten, dessen Gehalt an Ammoniumionen kleiner oder gleich 0,1 Gew.-% ist. Besonders interessante Ergebnisse werden mit einem Katalysator erhalten, dessen Ammoniumionengehalt kleiner oder gleich 0,05 Gew.-% ist.

[0011] Vereinbarungsgemäß beziehen sich in der vorliegenden Beschreibung die für den Gehalt an Ammoniumsalzen im erfindungsgemäßen Katalysator angeführten Werte auf den Gehalt an NH_4^+ -Ionen, bezogen auf den Chromgehalt des Katalysators, ausgedrückt in Form von Cr_2O_3 .

[0012] Das im erfindungsgemäßen Katalysator verwendete Chromoxid kann eine variable spezifische Oberfläche von größer als oder gleich $20 \text{ m}^2/\text{g}$ und kleiner oder gleich $500 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweisen, bestimmt nach der BET-Methode (Brunauer Emmet Teller). Im allgemeinen liegt das Porenvolumen des Katalysators, bestimmt nach der Stickstoffadsorptionsmethode, über oder bei $0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$ und unter oder bei $1 \text{ cm}^3/\text{g}$. Der Katalysator kann vollständig amorph oder vollständig kristallisiert sein, ebenfalls kann er teilweise amorph und teilweise kristallisiert sein. Das Chromoxid im erfindungsgemäßen Katalysator liegt im allgemeinen im wesentlichen in der Oxidationsstufe III vor, doch kann der Katalysator auch unterschiedliche Mengen an Chrom enthalten, das sich auf einer höheren Oxidationsstufe als III befindet, beispielsweise Chrom (VI).

[0013] Die Synthese des Chromoxids kann typisch nach dem Fachmann bekannten Verfahren erfolgen, und im spezielleren durch Reduktion des Chrom(VI)oxids (CrO_3) mit einem Alkohol wie Ethanol, durch Dehydratation eines Chrom(III)hydroxidgels bei erhöhter Temperatur oder auch durch Pyrolyse von Ammoniumdichromat. Im letztgenannten Fall wird das im Hochtemperatur-Pyrolyseschritt (im allgemeinen über 500°C) erhaltenes Chromoxid meistens unter einem Luftstrom abgekühlt und mehrmals gewaschen, bis in dem Waschwasser nur mehr Spuren von Ammoniumionen vorliegen.

[0014] Im erfindungsgemäßen Katalysator kann das Chromoxid als solches in Masseform verwendet werden, oder es kann auf einen Träger aufgebracht werden, wie Aktivkohle, Graphit, Aluminiumoxid, fluoriertes Aluminiumoxid, Magnesiumoxid und dergleichen. Der Katalysator gemäß der Erfindung besteht vorzugsweise aus Chromoxid in Masseform.

[0015] Der Katalysator kann zusätzlich andere Metalle oder Salze anderer Metalle und deren Gemische als Co-Katalysatoren enthalten. Unter den generell verwendbaren Metallen oder Metallsalzen können beispielsweise Kobalt, Titan, Mangan, Zinn, Antimon, Nickel oder Zink sowie deren Salze und Oxide angeführt werden. Die Metallverbindungen können nach verschiedenen Methoden in den Chromkatalysator eingebracht werden, wie durch Imprägnieren des Chromoxids mit einer Metallverbindung, durch Co-Präzipitation von Vorläufern oder durch Mischen und Mahlen von festen Metallverbindungen.

[0016] Im allgemeinen ist es vorteilhaft, vor der Anwendung den Katalysator zu kalzinieren. In klassischer Weise erfolgt dieses Kalzinieren unter einem Strom von Inertgas bei einer Temperatur von über oder gleich 200°C und unter oder gleich 600°C. Vorteilhaft liegt die Kalzinierungstemperatur über oder bei 250°C und unter oder bei 450°C. Das Inertgas wird im allgemeinen unter Stickstoff oder den Edelgasen wie Helium, Argon oder Neon ausgewählt. Aus wirtschaftlichen Gründen wird Stickstoff bevorzugt. Die Kalzinierungsdauer liegt üblicherweise zwischen 2 und 20 Stunden. Vorteilhaft liegt die Kalzinierungsdauer über oder bei 4 Stunden und unter oder bei 16 Stunden. Vorzugsweise liegt die Kalzinierungsdauer über oder bei 6 Stunden und unter oder bei 14 Stunden.

[0017] Im allgemeinen wird der Katalysator mit Fluorwasserstoff vorbehandelt, bevor er in einer Hydrofluorierungsreaktion eingesetzt wird. Es wird vermutet, daß diese Vorbehandlung das oberflächlich vorliegende Chromoxid zu Chromoxyfluorid umwandelt. Im allgemeinen erfolgt diese Vorbehandlung in einem Reaktor, üblicherweise jenem, der für die Hydrofluorierungsreaktionen gemäß der Erfindung dient, indem Fluorwasserstoff über das kalzinierte und getrocknete Chromoxid geführt wird, um das Chromoxid mit Fluorwasserstoff zu sättigen. Diese Vorbehandlung erfolgt üblicherweise während einer Dauer von 15 bis 300 Minuten bei einer Temperatur, die im allgemeinen zwischen 200 und 700°C liegt. Diese Vorbehandlung ist häufig nützlich, ist aber für den guten Ablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens nicht wesentlich.

[0018] In welcher Weise auch immer das Chromoxid hergestellt wird, ist es besonders vorteilhaft, daß die Vorbehandlung mit Fluorwasserstoff an einem erfindungsgemäßen Katalysator auf Chromoxidbasis vorgenommen wird, der arm an Ammoniumsalzen ist oder zuvor arm an Ammoniumsalzen gemacht worden ist.

[0019] Ein anderes Ziel der vorliegenden Erfindung besteht in einem Verfahren zur Herstellung eines Katalysators auf der Basis von Chromoxid, der gemäß der Erfindung arm an Ammoniumsalzen ist, typisch durch Kalzinieren einer passenden Chromverbindung bei einer Temperatur von 300 bis 500°C, vorzugsweise unter Spülung mit einem Inertgas wie Stickstoff, oder durch Waschen des rohen Chromoxids mit Wasser, gegebenenfalls mit einer anschließenden Stufe des Zusammenbringens des Chromoxids mit anderen Katalysatorbestandteilen, einem Kalzinieren und einer Behandlung mit Fluorwasserstoff.

[0020] Ein anderes Ziel der vorliegenden Erfindung besteht in der Bereitstellung eines Verfahrens zur Hydrofluorierung von halogenierten Kohlenwasserstoffen durch Einwirkung von Fluorwasserstoff auf einen Halogenkohlenwasserstoff in Gegenwart eines derartigen Katalysators.

[0021] Unter Hydrofluorierung wird die Additionsreaktion von Fluorwasserstoff an eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung sowie die Substitutionsreaktion eines Halogenatoms, im allgemeinen von Chlor oder Brom, durch ein Fluoratom auf einem gesättigten Substrat verstanden.

[0022] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung laufen die Hydrofluorierungsreaktionen unter der katalytischen Wirkung des Katalysators auf Chromoxidbasis ab, der so wie er ist in das Reaktionsgemisch eingeführt wird, oder nach vorangegangener Fluorierung durch Reaktion mit Fluorwasserstoff.

[0023] Der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Halogenkohlenwasserstoff kann ein aliphatisches Alkan entsprechend der allgemeinen Formel $C_wH_xX_yF_z$ (I) sein, worin w eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt, x eine ganze Zahl von 0 bis $(2w + 1)$ ist, y eine ganze Zahl von 1 bis $(2w + 1)$ ist, z eine ganze Zahl von 0 bis $(2w + 1)$ ist, die Summe $(x + y + z)$ den Wert $(2w + 2)$ hat und X für Chlor oder Brom steht. In vorteilhafter Weise ist der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte halogenierte Kohlenwasserstoff ein aliphatisches Alkan entsprechend der allgemeinen Formel (I), worin w eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist und x eine ganze Zahl von 1 bis $2w$ ist.

[0024] Als nicht beschränkende Beispiele für im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Halogenalkane können Dichlormethan, Chlorfluormethan, Chlordifluormethan, 1-Chlor-1-fluorethan, 1,1-Dichlor-1-fluorethan, 1-Chlor-1,1-difluorethan, die Isomeren von Chlortetrafluorethan, die Isomeren von Dichlortrifluorethan, die Isomeren von Trichlordinfluorethan, die Isomeren von Tetrachlorfluorethan, Pentachlorethan, die Verbindungen mit der allgemeinen Formel $C_3H_3Cl_{(5-z)}F_z$ und $C_4H_5Cl_{(8-z)}F_z$, worin z eine ganze Zahl bedeutet, die die Werte 1 bis 4 annehmen kann, angeführt werden.

[0025] Der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte halogenierte Kohlenwasserstoff kann auch ein aliphatisches Alken entsprechend der allgemeinen Formel $C_wH_xX_yF_z$ (I) sein, worin w eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt, x eine ganze Zahl von 0 bis $(2w - 1)$ ist, y eine ganze Zahl von 1 bis $(2w - 1)$ ist, z eine ganze Zahl von 0 bis $(2w - 1)$ ist, die Summe $(x + y + z)$ den Wert $2w$ hat und X für Chlor oder Brom steht. Der im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte halogenierte Kohlenwasserstoff kann in vorteilhafter Weise auch ein aliphatisches Alken der Formel (I) sein, worin w eine ganze Zahl von 1 bis 4 darstellt.

[0026] Als nicht beschränkende Beispiele für im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Halogenalkene können 1,1-Dichlorethylen, Trichlorethylen, Perchlorethylen, Vinylchlorid, 3,3,3-Trichlorprop-1-en, 1,1,3-Trichlorprop-1-en, 1,1,3,3-Tetrachlorbut-1-en, 1,1,1,3-Tetrachlorbut-2-en, 1,1,1,3-Tetrachlorbut-3-en, 1,1,4,4,4-Pentachlorbut-1-en, 1,1,1,3-Tetrachlorprop-2-en, 1,1,3,3-Tetrachlorprop-1-en, 1,1,3,3-Tetrachlor-2-methylprop-2-en, 1,1,1,3-Tetrachlor-2-methylprop-2-en, 1,1,1,3,3-Pentachlorprop-2-en, 3-Chlor-1,1,1-trifluorprop-2-en sowie Gemische dieser Verbindungen genannt werden.

[0027] Die Erfindung hat somit zum Ziel, ausgehend von gesättigten oder ungesättigten halogenierten Kohlenwasserstoffen, fluorierte oder chlorfluorierte Alkane herzustellen, die mehr Fluoratome und weniger Chloratome enthalten als die eingesetzten Reaktionskomponenten. Die Erfindung zielt insbesondere auf die Synthese von Fluorkohlenwasserstoffen ab, wie insbesondere Difluormethan, Pentafluorethan, 1,1,1,2-Tetrafluorethan, 1,1,1-Trifluorethan, 1,1-Difluorethan, 2,2-Dichlor-1,1,1-trifluorethan, 1,1,1-Trifluor-2-chlorethan, 1,1,1,3,3-Pentafluorpropan, 1,1,1,3,3-Pentafluorbutan, 1,1,1,3,3-Hexafluorbutan, 1,1,1,3,3-Pentafluor-2-methylpropan und 1,1,1,3,3-Hexafluorpropan. Im spezielleren ist das Ziel der Erfindung die Herstellung von Fluoralkanen, die keine Chloratome enthalten, unter der katalytischen Einwirkung eines Chromoxids, das gemäß der Erfindung arm an Ammoniumsalzen ist.

[0028] Im spezielleren hat die Erfindung zum Ziel, unter der Einwirkung des Katalysator gemäß der Erfindung Pentafluorethan durch Hydrofluorierung von Perchlorethylen herzustellen, Difluormethan durch Hydrofluorierung von Dichlormethan herzustellen, 1,1,1,2-Tetrafluorethan durch Hydrofluorierung von 2-Chlor-1,1,1-trifluorethan herzustellen und 2-Chlor-1,1,1-trifluorethan durch Hydrofluorierung von Trichlorethylen herzustellen.

[0029] Die Hydrofluorierungsreaktion kann in der Gasphase oder in kondensierter Phase erfolgen. Die Gasphase wird bevorzugt.

[0030] Im allgemeinen wird das erfindungsgemäße Verfahren in kontinuierlicher Weise ausgeführt.

[0031] Üblicherweise liegt das Molverhältnis zwischen dem Fluorwasserstoff und dem eingesetzten halogenierten Kohlenwasserstoff über oder bei 1 und unter oder bei 100. Vorteilhaft liegt dieses Molverhältnis über oder bei 3 und unter oder bei 50. In bevorzugter Weise liegt dieses Molverhältnis über oder bei 4 und unter oder bei 20.

[0032] Der Reaktionsdruck ist nicht kritisch. Üblicherweise ist ein Druck zwischen 1 und 10 bar gut geeignet.

[0033] Im allgemeinen liegt die Reaktionstemperatur zwischen der Umgebungstemperatur und 600°C. Vorteilhaft liegt die Reaktionstemperatur über oder bei 100°C und unter oder bei 500°C. In bevorzugter Weise liegt die Reaktionstemperatur über oder bei 200°C und unter oder bei 450°C.

[0034] Generell gilt, daß je höher die Reaktionstemperatur ist, je höher das Molverhältnis HF/halogenierter Kohlenwasserstoff ist und je länger die Kontaktzeit ist, um so höher ist der Umwandlungsgrad der Reaktionskomponenten zu Fluorkohlenwasserstoffen und um so größer ist der Hydrofluorierungsgrad. Die zuvor erwähnten Parameter können derart adaptiert werden, daß das gewünschte Produkt mit großer Selektivität sowie mit einem hohen Umwandlungsgrad und in großer Ausbeute erhalten wird.

[0035] In vorteilhafter Weise können die nicht umgewandelten Reaktionskomponenten und die Zwischenverbindungen in den Hydrofluorierungsreaktor recycelt werden, um die Produktivität an dem gewünschten fluorierten Produkt zu vergrößern.

[0036] Das erfindungsgemäße Verfahren kann in jeglicher Reaktortype oder Vorrichtung ausgeführt werden, die gegenüber dem Druck, gegenüber dem Fluorwasserstoff und gegenüber dem Chlorwasserstoff beständig ist und, im Falle eines kontinuierlichen Verfahrens, eine dauerhafte Aufrechterhaltung einer im wesentlichen stabilen Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ermöglicht. Meistens wird das erfindungsgemäße Verfahren kontinuierlich in einem Gasphasenreaktor ausgeführt, der mit einer Vorrichtung zum Einführen der Reaktionskomponenten in flüssiger oder gasförmiger Phase und mit einer Vorrichtung zur Abnahme eines Gasstroms ausgestattet ist, beispielsweise in einem rohrförmigen Reaktor, der mit einem Katalysatorfestbett ausgerüstet ist.

[0037] Die optimale Verweilzeit, ausgedrückt als das Verhältnis zwischen dem Gesamtdurchsatz der Reaktionskomponenten (bei der Temperatur und dem Druck der Reaktion) und dem freien Volumen des Reaktors, kann im allgemeinen von 5 Sekunden bis zu 10 Minuten variieren.

[0038] Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung in nicht beschränkender Weise. In diesen Beispielen ist der Umwandlungsgrad des halogenierten Kohlenwasserstoffes das Verhältnis zwischen der eingesetzten Menge, verringert um die nicht umgewandelte Menge, und der eingesetzten Menge, multipliziert mit 100; die Selektivität auf Fluoralkan oder Chlorfluoralkan ist das Verhältnis zwischen der gebildeten Menge an Fluoralkan oder Chlorfluoralkan und jener Menge, die gebildet worden wäre, wenn der gesamte ungewandelte halogenierte Kohlenwasserstoff Fluoralkan oder Chlorfluoralkan gebildet hätte; die Gesamtselektivität ist die Summe der Selektivität sämtlicher Zwischenprodukte, die zu dem gewünschten Fluoralkan oder Chlorfluoralkan verwertet werden können; die Ausbeute an Fluoralkan oder Chlorfluoralkan ist das Produkt aus dem Umwandlungsgrad und der Selektivität an diesem Fluoralkan oder Chlorfluoralkan.

Beispiele 1 bis 10

[0039] In einen zylindrischen Autoklaven von 15 mm Innendurchmesser wurden 20 cm³ Chromoxid in Masse, das einen variablen Gehalt an NH₄⁺ enthielt, und ein Gemisch Fluorwasserstoff/Perchlorethylen (PER) in einem Molverhältnis von 10 Mol/Mol eingeführt. Der Reaktionsdruck wurde auf 1 bar gehalten, die Temperatur auf 350°C. Die Verweilzeit betrug 12,5 Sekunden. Das erhaltene Hauptprodukt ist das 1,1,1,2,2-Pentafluorethan (HFC-125).

[0040] Die Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle I zusammengefaßt.

Tabelle 1

Versuch Nr.	[NH ₄ ⁺] (%)	PER- Umwandlungsgrad (%)	Ausbeute an HFC-125 (Mol-%)	Gesamtselektivität (Mol-%)
1(C)	0,27	43	12	73
2	0,17	63	30	79
3	0,11	69	34	81
4	0,07	85	47	80
5	0,05	96	58	81
6	0,001	95	58	85
7	0,001	96	59	85
8	0,001	97	60	84
9(C)	6,5	7	0,2	85

(C) bezeichnet ein nicht erfindungsgemäßes Vergleichsbeispiel.

Patentansprüche

1. Hydrofluorierungskatalysator auf Chromoxidbasis mit einem Gehalt an Ammoniumsalzen, worin der Gehalt an Ammoniumsalzen kleiner oder gleich 0,2 Gew.-%, ausgedrückt in Form von NH₄⁺, bezogen auf den Chromgehalt des Katalysators, ausgedrückt als Cr₂O₃, ist.
2. Katalysator nach Anspruch 1, worin der Gehalt an Ammoniumsalzen kleiner oder gleich 0,1 Gew.-% an Ammoniumsalzen ist.
3. Katalysator nach Anspruch 2, worin der Gehalt an Ammoniumsalzen kleiner oder gleich 0,05 Gew.-% an Ammoniumsalzen ist.
4. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin das Chromoxid in Masseform vorliegt.
5. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 bis 4, der zusätzlich andere Metalle oder Salze anderer Metalle und deren Gemische als Co-Katalysator enthält.
6. Verfahren zur Hydrofluorierung eines halogenierten Kohlenwasserstoffes durch Umsetzung mit Fluorwasserstoff in Gegenwart eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
7. Verfahren nach Anspruch 6, worin der halogenierte Kohlenwasserstoff ein aliphatisches Alkan entsprechend der allgemeinen Formel C_wH_xX_yF_z (I) ist, worin w eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt, x eine ganze Zahl von 0 bis (2w + 1) ist, y eine ganze Zahl von 1 bis (2w + 1) ist, z eine ganze Zahl von 0 bis (2w + 1) ist, die Summe (x + y + z) den Wert (2w + 2) hat und X für Chlor oder Brom steht.
8. Verfahren nach Anspruch 6, worin der halogenierte Kohlenwasserstoff ein aliphatisches Alken entsprechend der allgemeinen Formel C_wH_xX_yF_z (I) ist, worin w eine ganze Zahl von 1 bis 6 darstellt, x eine ganze Zahl von 0 bis (2w – 1) ist, y eine ganze Zahl von 1 bis (2w – 1) ist, z eine ganze Zahl von 0 bis (2w – 1) ist, die Summe (x + y + z) den Wert 2w hat und X für Chlor oder Brom steht.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, worin die Umsetzung des halogenierten Kohlenwasserstoffes mit Fluorwasserstoff in gasförmige Phase erfolgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9 zur Herstellung von Pentafluorethan durch Umsetzung von Fluorwasserstoff mit einer unter Perchlorethylen, Fluortetrachlorethan, Difluortrichlorethan, Trifluordichlorehthan und Chlortetrafluorethan ausgewählten Verbindung.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9 zur Herstellung von Difluormethan durch Umsetzung von

Fluorwasserstoff mit Dichlormethan.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 9 zur Herstellung von 1,1,1,2-Tetrafluorethan durch Umsetzung von Fluorwasserstoff mit einer unter Trichlorethylen und 2-Chlor-1,1,1-trifluorethan ausgewählten Verbindung.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen