**Ausschlusspatent**

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

201 998Int.Cl.³

3(51)

C 07 C 19/08

C 07 C 17/04

C 07 C 17/08

C 07 C 17/22

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(1) AP C 07 C/ 2363 357
(31) 8027865(22) 28.12.81
(32) 31.12.80(44) 24.08.83
(33) FR

(1) siehe (73)

(2) ABEL, MICHEL; FINE, FRANCOIS; FOULLETIER, LOUIS; VEROT, YVAN; FR;

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

(4) IPB (INTERNATIONALES PATENTBUERO BERLIN) 60181/12/20 1020 BERLIN WALLSTR. 23/24

(4) **KONTINUIERLICHES VERFAHREN ZUR GASPHESENHERSTELLUNG VON TRICHLORTRIFLUORAETHAN, DICHLORTETRAFLUORAETHAN UND MONOCHLORPENTAFLUORAETHAN**

57) Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Gasphasenherstellung von Trichlortrifluoräthan, Dichlortetrafluoräthan und Monochlorpentafluoräthan in bestimmten Anteilen, ausgehend von Chlor, Flußsäure und Tetrachloräthylen in Anwesenheit eines Katalysators und ist gekennzeichnet durch die Kombination von zwei Chlorierungsfluorierungsreaktoren, die in Reihe angeordnet sind, mit einem parallel zu diesem angeordneten Fluorierungs-Dismutationsreaktor und einer Trennungseinheit, die die Gewinnung der gewünschten Produkte und die Rückführung zurückgewonnener Flußsäure und nicht fluorierter bzw. unzureichend fluorierter Produkte ermöglicht, wobei insbesondere Dichlortetrafluoräthan mit weniger als 7% asymmetrischen Isomeren und Trichlortrifluoräthan mit weniger als 2% symmetrischen Isomeren erhalten wird.

Kontinuierliches Verfahren zur Gasphasenherstellung
von Trichlortrifluoräthan, Dichlortetrafluoräthan
und Monochlorpentafluoräthan.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Gasphasenherstellung von 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluoräthan, 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetrafluoräthan und 1-Chlor-1,1,2,2,2-pentafluoräthan, wobei diese drei Verbindungen, ausgehend von Tetrachloräthylen, Chlor und Flußsäure in vorbestimmten Anteilen erhalten werden können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösung

Reaktionen zur katalytischen Fluorierung von Hexachloräthan, das in situ durch Zugabe von Chlor auf Tetrachloräthylen gebildet wird, sind seit langem bekannt.

Ein verbreitetes Verfahren besteht darin, diese Reaktionen in flüssiger Phase in Gegenwart eines Katalysators auf der Basis von Antimonhalogenid durchzuführen. Mit diesem Verfahren kann ohne weiteres 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluoräthan erhalten werden, die Herstellung von 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetrafluoräthan erfordert jedoch erhöhte Reaktionstemperaturen, was eine starke Korrosion der Vorrichtung bedingt. 1-Chlor-1,1,2,2,2-pentafluoräthan in

größeren Mengen zu erhalten ist praktisch unmöglich. Darüber hinaus ist die Aktivität der in flüssiger Phase verwendeten Katalysatoren sehr stark von den Verunreinigungen der Reaktionsteilnehmer abhängig, was gründliche Reinigungen erfordert und die Verfahrenskosten erhöht. Gleichzeitig bilden sich geringe Mengen an Pentahaloäthanen, die schwierig abzutrennen sind.

Bei anderen Verfahren werden diese Fluorierungsreaktionen in Gasphase auf verschiedenen Katalysatoren bei Temperaturen in der Größenordnung von 200 bis 450°C durchgeführt, wobei Oxide und Halogenide von Chrom, Aluminium, Kobalt, Eisen, Titan, Nickel, Kupfer, Palladium oder Zirkon in Frage kommen.

Diese Gasphasenverfahren haben auch eine Reihe von Nachteilen. Der wichtigste ist die in Gasphase im Vergleich zur flüssigen Phase beträchtliche Bildung von 1,1,1-Trichlor-2,2,2-trifluoräthan und 1,1-Dichlor-1,2,2,2-tetrafluoräthan. Diese asymmetrischen Isomere des 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluoräthans und 1,2-Dichlor-1,1,2,2-tetrafluoräthans sind unerwünscht, weil sie reaktiver und infolgedessen instabiler sind als die entsprechenden symmetrischen Isomeren. Bei zahlreichen kommerziellen Anwendungen werden für das Trichlortrifluoräthan höchstens 2 % des 1,1,1-Trichlor-2,2,2-trifluoräthan-Isomeren zugelassen. Dasselbe gilt für das Dichlortetrafluoräthan, das höchstens 15 %, vorzugsweise weniger als 7 % des asymmetrischen Isomeren 1,1-Dichlor-1,2,2,2-tetrafluoräthan enthalten soll.

Ein weiterer Nachteil der bekannten Gasphasenverfahren ist die Schwierigkeit der Beherrschung der Reaktionstemperatur wegen der stark exothermen Reaktion bei der Zugabe von Chlor zu Tetrachloräthylen.

Ein dritter Nachteil ergibt sich aus der Deaktivierung des Katalysators, die durch die Polymerisation des Tetrachloräthylens auf der katalytischen Oberfläche bedingt ist.

Außerdem erlauben die bekannten Gasphasenfluorierungsverfahren nur schwer, eine vorbestimmte Verteilung von Trichlortrifluoräthan, Dichlortetrafluoräthan und Monochlorpentafluoräthan zu erhalten.

Um diesen Nachteilen zumindest teilweise abzuweichen, sind verschiedene Lösungen vorgeschlagen worden. So lehrt die US-PS 3 632 834 die Verwendung eines spezifischen Katalysators auf der Basis von Chromtrifluorid, um in der Gasphase Trichlortrifluoräthan mit nicht mehr etwa 2 % des 1,1,1-Trichlor-2,2,2-trifluoräthan-Isomeren und Dichlortetrafluoräthan mit nicht mehr als etwa 15 % des 1,1-Dichlor-1,2,2,2-tetrafluoräthan-Isomeren zu erhalten. Mit diesem Verfahren kann man jedoch kein Chlorpentafluoräthan gewinnen und der Umwandlungsgrad des Fluorwasserstoffs überschreitet nicht 62 %.

Die US-PS 3 157 707 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Tetrachlordifluoräthan, Trichlortrifluoräthan, Dichlortetrafluoräthan und Chlorpentafluoräthan, wobei eine Mischung aus Tetrachloräthylen, Chlor und Fluorwasserstoff in der Dampfphase über einen Katalysator auf Basis von Cr_2O_3 geführt wird. Die asymmetrischen Isomeren werden in geringen, nicht näher spezifizierten Mengen produziert. Eine besondere Ausführungsform dieses Verfahrens besteht darin, daß man zuerst bei einer Temperatur von 200 bis 350°C das Chlor und das Tetrachloräthylen auf einem Katalysator auf der Basis von Cr_2O_3 reagieren läßt und anschließend das Reaktionsprodukt mit Fluorwasserstoff mischt, bevor es in eine zweite Katalysezone mit Chromoxid bei einer Temperatur

von 300°C geleitet wird. Mit dieser Variante können nur Trichlortrifluoräthan und Dichlortetrafluoräthan erhalten werden.

Um Trichlortrifluoräthan, Dichlortetrafluoräthan und Chlorpentafluoräthan in bestimmten Anteilen zu erhalten regt die japanischen Patentanmeldung 73.26729 eine Kombination der Fluid- und Gasphasenreaktionen an. In einer ersten Stufe läßt man das Tetrachloräthylen, das Chlor und die Fluorwasserstoffsäure in flüssiger Phase unter Druck über einem Katalysator auf Basis von Antimontrichlorid reagieren und trennt das so gebildete rohe Trichlortrifluoräthan ab. Letzteres wird dann in der Gasphase in Gegenwart von Fluorwasserstoff über einen Katalysator auf der Basis von Aluminiumtrifluorid geleitet. Bei 320°C und 5 at Druck werden 60 % des Trichlortrifluoräthans in Dichlortetrafluoräthan umgewandelt. Wenn die Reaktion bei 440°C und 5 at Druck erfolgt, erhält man eine praktisch quantitative Ausbeute an Chlorpentafluoräthan. Die Hauptnachteile dieses Verfahrens sind eine schlechte Nutzung der Wärmereaktion von Chlor mit Tetrachloräthylen und die Bildung relativ großer Mengen an asymmetrischen Isomeren des Trichlortrifluoräthans und Dichlortetrafluoräthans im Verlauf der Gasphasenfluorierung.

Die DD-PS 118 221 beschreibt die Herstellung von Chlorpentafluoräthan in der Dampfphase, ausgehend von einer Mischung aus Tetrachloräthylen, Chlor und Fluorwasserstoff. Dieses Gemisch wird zunächst in eine erste Katalysezone gegeben, die auf 350°C erwärmt ist und einen mit Nickelfluorid dotierten Aluminiumtrifluorid-Katalysator enthält; die Reaktionsprodukte durchlaufen anschließend eine zweite Katalysezone, die einen auf 350°C erwärmten Chromoxidkatalysator enthält. Als Nebenprodukte bilden sich Trichlortrifluoräthan, Dichlortetrafluoräthan und Hexafluoräthan. Die wesent-

lichen Nachteile dieses Verfahrens sind die Verwendung von zwei unterschiedlichen Katalysatoren und die Tatsache, daß keine einfache Regelung der Anteile der gebildeten Produkte möglich ist und daß sehr hohe Gehalte der asymmetrischen Isomeren $C_2Cl_3F_3$ und $C_2Cl_2F_4$ gebildet werden.

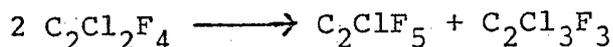
Die FR-PS 1 453 510 beschreibt ein Reinigungsverfahren des Dichlortetrafluoräthans, um es an symmetrischem Isomeren anzureichern, das darin besteht, daß man die Isomerenmischung im gasförmigen oder flüssigen Zustand bei Temperaturen zwischen 50 und 500°C, gegebenenfalls in Gegenwart von Flußsäure und/oder Chlor über einen Katalysator führt, der aus Aktivkohle, aktivierter Tonerde, Molekularsieben, Aluminiumfluorid, Chrom-, Kobalt-, Aluminium-, Kupfer-, Eisen- oder Molybdänsalzen ausgewählt und fakultativ auf einem Träger wie Aktivkohle oder Tonerde angeordnet ist. Wenn dieses Verfahren in Gegenwart von Flußsäure verwendet wird, werden zwei verschiedene Reaktionen durchgeführt:

- Eine Fluorierungsreaktion des Dichlortetrafluoräthans, die zu Chlorpentafluoräthan führt



bei gleichzeitiger Bildung sehr geringer Mengen an Hexafluoräthan,

- eine Dismutationsreaktion von Dichlortetrafluoräthan, die zu Chlorpentafluoräthan und Trichlortrifluoräthan führt



Das asymmetrische Isomere des Dichlortetrafluoräthans ist in diesen beiden Reaktionen reaktionsfähiger als das symmetrische Isomere, woraus eine Anreicherung des nicht umgewandelten Dichlortetrafluoräthans an symmetrischen Isomeren erfolgt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Trichlortrifluoräthan, Dichlortetrafluoräthan und Monochlorpentafluoräthan zur Verfügung zu stellen, das nicht die Nachteile der Verfahren nach dem Stand der Technik zeigt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein kontinuierliches Verfahren zur Gasphasenherstellung von Trichlortrifluoräthan, Dichlortetrafluoräthan und Monochlorpentafluoräthan zur Verfügung zu stellen, wobei diese Stoffe in vorbestimmten Mengenanteilen erhalten werden.

Bei der Gasphasenherstellung von Trichlortrifluoräthan und Dichlortetrafluoräthan, ausgehend von Chlor, Fluorwasserstoff und Tetrachloräthylen wurde gefunden, daß

- der Umwandlungsgrad der Flußsäure umso geringer ist, je höher die Zahl der zu bindenden Fluoratome ist,
- der Umwandlungsgrad der Flußsäure umso niedriger ist, je geringer der Gehalt der Reaktionsprodukte an asymmetrischen Isomeren ist
- ein Chlorüberschuß es ermöglicht, die Aktivität des Fluorierungskatalysators länger zu erhalten.

Es wurde gleichfalls gefunden, daß bei der Herstellung von Chlorpentafluoräthan und der Anreicherung von Dichlortetrafluoräthan an asymmetrischen Isomeren nach den Verfahren der FR-PS 1 453 510, die Anwesenheit von Trichlortrifluoräthan und/oder Chlorwasserstoffsäure in den Reaktionspartnern den Anreicherungsgrad des Dichlortetra-

fluoräthans an symmetrischem Isomeren beachtlich herabsetzt. Die Anwesenheit von Chlorwasserstoffsäure bedingt darüber hinaus eine Verzögerung der Fluorierungsreaktion von Dichlortetrafluoräthan zu Monochlorpentafluoräthan.

Erfindungsgemäß wird ein kontinuierliches katalytisches Verfahren zur Verfügung gestellt, das zur Gasphasenherstellung von Trichlortrifluoräthan, das arm an asymmetrischem Isomeren ist, von Dichlortetrafluoräthan, das gleichfalls einen geringen Anteil an asymmetrischen Isomeren besitzt und von Monochlorpentafluoräthan in vorbestimmten Mengenanteilen geeignet ist, von Chlor, Fluorwasserstoff und Tetrachloräthylen ausgeht und durch die Kombination folgender Merkmale gekennzeichnet ist:

- a) Einen ersten Chlorierungs-Fluorierungsreaktor, der mit Chlor, Fluorwasserstoffsäure und Rückgewinnungsprodukten:
 C_2Cl_4 , C_2Cl_6 , C_2Cl_5F , $C_2Cl_4F_2$ und $C_2Cl_3F_3$
gespeist ist und mit einem Überschuß an Chlor bezogen auf C_2Cl_4 und einem geringen Umwandlungsgrad der Flußsäure arbeitet;
- b) einen zweiten Chlorierungs-Fluorierungsreaktor, der in Reihe mit dem ersten angeordnet, mit frischem Tetrachloräthylen gespeist ist und vorzugsweise bei niedriger Temperatur als der Reaktor 1 arbeitet;
- c) einen dritten Fluorierungs-Dismutations-Reaktor, der parallel zu den ersten beiden angeordnet und mit Flußsäure und zurückgewonnenem Dichlortetrafluoräthan gespeist ist;
- d) eine Trennungseinheit, wo die Reaktionsgase mit an sich bekannten Mitteln so behandelt werden, daß die Rückgewinnung nicht umgewandelter Flußsäure und die Extraktion vorbestimmter Mengen Chlorpentafluoräthan, Dichlortetrafluoräthan und Trichlortrifluoräthan, die an symmetrischen Isomeren angereichert sind, ermöglicht wird, während das nicht umgewandelte Tetrachloräthy-

len und Hexachloräthan, das Pentachlorfluoräthan, das Tetrachlordifluoräthan und der Überschuß an Trichlortrifluoräthan zur Speisung des ersten Reaktors zurückgeführt werden und der Überschuß an Dichlortetrafluoräthan zur Speisung des dritten Reaktors zurückgeführt wird.

Zum besseren Verständnis des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Anordnung schematisch in der Figur dargestellt.

Der Reaktor 1 wird über eine Leitung 9 mit einer Mischung aus Chlor, das von einem Speicher 5 kommt, frischer und zurückgewonnener Flußsäure, die über eine Leitung 7 und aus einem Speicher 6 sowie einer Rückgewinnungsanlage 19 kommt, sowie zurückgewonnenen Produkten gespeist, die über eine Leitung 8 der Trennungseinheit bereitgestellt werden und aus Tetrachloräthylen, Hexachloräthan, Pentachlorfluoräthan, Tetrachlordifluoräthan und Trichlortrifluoräthan bestehen. Das zugegebene Chlor liegt im Verhältnis zu dem zurückgewonnenen Tetrachloräthylen im Überschuß vor.

Die über die Leitung 10 aus dem Reaktor 1 austretenden Gase werden derart mit frischem Tetrachloräthylen, das von einem Speicher 4 zur Verfügung gestellt wird, gemischt, daß das Gesamtmolverhältnis des über die Leitung 9 zugegebenen Chlors zu dem frischem Tetrachloräthylen zwischen 0,95 und 1,05 beträgt.

Die Mischung wird über die Förderleitung 11 zum Eingang des Reaktors 2 transportiert, der mit einer sehr viel geringeren Temperatur wie der Reaktor 1 arbeitet. Die Abwässer des Reaktors 2 gelangen über eine Transportleitung 12 zur Trennungseinheit. Sie bestehen im wesentlichen aus Dichlortetrafluoräthan, Trichlortrifluoräthan, Tetrachlordifluoräthan, Pentachlorfluoräthan, Hexachloräthan, Tetrachloräthylen, Fluorwasserstoff- und Chlorwasserstoffsäure.

Der Reaktor 3 wird über die Leitung 15 mit einer Mischung aus Fluorwasserstoff, der über eine Transportleitung 13 herangeführt wird und zurückgewonnenem Dichlortetrafluoräthan, das über eine Transportleitung 14 zugeführt wird, gespeist. Der Auslauf des Reaktors 3 wird über eine Rohrleitung 16 zur Trennungseinheit gefördert.

Am Ausgang der Trennungseinheit sammelt man in der Leitung 17 die gewünschte Menge an Dichlortetrafluoräthan; der Rest wird über die Leitung 14 zum Reaktor 3 zurückgeführt. Der Dichlortetrafluoräthanextrakt enthält weniger als 7 % asymmetrische Isomere. Bei 18 entnimmt man das Chlorpentafluoräthan. Durch die Leitung 19 wird die gewünschte Menge Trichlortrifluoräthan abgezogen, die höchstens 2 % asymmetrische Isomere enthält; der Rest wird mit Tetrachloräthylen, Hexachloräthan, Pentachlorfluoräthan und Tetrachlordifluoräthan vermischt, das bei 8 aus der Trennungseinheit austritt.

Die nicht umgewandelte Flußsäure wird über die Leitung 20 zurückgeführt.

Die in den Reaktoren 1 und 2 verwendeten Katalysatoren können bekannte Fluorierungskatalysatoren sein, wie Oxide oder Halogenide von Chrom, Aluminium, Kobalt, Eisen, Titan, Nickel, Kupfer, Palladium oder Zirkon, die als solche oder auf Trägern verwendet werden. Es ist jedoch besonders vorteilhaft, Katalysatoren auf der Basis von Chromoxidmikrokugeln, wie sie in der französischen Patentanmeldung 80.27659 beschrieben sind, oder Katalysatoren auf der Basis von mit Chromsulfat getränkter Aktivkohle, wie sie in der französischen Patentanmeldung 80.27660 beschrieben sind oder auch Katalysatoren auf der Basis von mit Chromtrioxid getränkter Aktivkohle, wie sie in der französischen Patentanmeldung 80.27661 beschrieben

sind oder Katalysatoren auf Basis von Chromsalzen oder -oxiden und Aluminiumphosphat, wie sie in der französischen Patentanmeldung 80.27662 beschrieben sind, zu verwenden. Schon mit diesen Katalysatoren allein kann bereits ein hoher Anteil an symmetrischen Isomeren des Trichlortrifluoräthans und Dichlortetrafluoräthans erhalten werden.

Die im Reaktor 3 für die Fluorierungs-Dismutations-Reaktion von Dichlortetrafluoräthan verwendeten Katalysatoren können solche sein, wie sie in der FR-PS 1 453 510 beschrieben sind, aber wie die in den oben erwähnten französischen Patentanmeldungen Nr. 80.27659, 80.27660, 80.27661 und 80.27662 beschriebenen Katalysatoren eignen sich gleichermaßen.

Um das erfindungsgemäße Verfahren besonders einfach auszuführen, wird die Verwendung ein und desselben Katalysators in allen drei Reaktoren vorgeschlagen, was jedoch nicht zwingend ist.

Die Fluorierungs- und Fluorierungs-Dismutations-Katalysatoren können in Festbetten verwendet werden, vorzugsweise werden sie jedoch in Fluidbetten eingesetzt, was ihre Lebensdauer noch weiter steigert. Diese Katalysatoren werden durch die Bildung von Teer auf ihrer Oberfläche vergiftet. Die Verwendung eines Fluidbettes bewirkt die Beseitigung dieses Teers durch einfachen gegenseitigen Abrieb der Körner. Die Fluidisierung erlaubt gleichfalls eine sehr genaue Kontrolle der Arbeitstemperatur des Katalysators und eine gute Gleichmäßigkeit dieser Temperatur, was die unerwünschte Bildung von perfluorierten sowie pentahalogениerten Derivaten vermindert, die durch Cracken der Moleküle entstehen. Darüber hinaus ermöglicht es die Verwendung von Fluidbett-Reaktoren, die Katalysatoraktivität konstant zu halten, indem dieser

ständig teilweise erneuert wird ohne den Betrieb der Anlage zu unterbrechen.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei Drücken zwischen 0,1 und 20 bar durchgeführt werden. Die Wahl eines geeigneten Druckes wird durch technologische und ökonomische Bedingungen festgelegt.

Die Reaktionstemperaturen können zwischen 250 und 500°C liegen, wobei die Temperatur des Reaktors 1 immer über der des Reaktors 2 liegt.

Diese Temperaturen werden in Abhängigkeit von der gewünschten Aufteilung der Reaktionsprodukte eingestellt.

Die Kontaktzeit der Gase mit dem Katalysator kann zwischen 1 und 20 Sekunden variieren, ebenfalls in Abhängigkeit von der gewünschten Aufteilung der Reaktionsprodukte.

Das Molverhältnis von Chlor zu Tetrachloräthylen liegt in seiner Gesamtheit in der Nähe von 1 (zwischen 0,95 und 1,05), aber am Eintritt des ersten Reaktors beträgt der Chlorüberschuß zwischen 1,1 und 5,0.

Für die ersten beiden Reaktoren ist das Molverhältnis der Fluorwasserstoffsäure zu Tetrachloräthylen abhängig von der gewünschten Aufteilung von Trichlortrifluoräthan und Dichlortetrafluoräthan.

Für den dritten Reaktor kann das Molverhältnis der Flußsäure zu Dichlortetrafluoräthan zwischen 0,1 und 1 in Abhängigkeit von der gewünschten Chlorpentafluoräthanmenge schwanken.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachfolgend anhand von Beispielen näher erläutert, wobei alle angegebenen Teile Molteile darstellen. In allen Beispielen enthält der Dichlortetrafluoräthanextrakt weniger als 7 % und der Trichlortrifluoräthanextrakt weniger als 2 % asymmetrischen Isomeren.

Beispiel 1

Die drei Reaktoren der Vorrichtung sind Fluidbett-Reaktoren, die mit ein und demselben Chromoxid-Katalysator in Form von Mikrokugeln gespeist sind, wie sie in der französischen Patentanmeldung 80.27659 beschrieben sind. Die gewünschten Mengenanteile der einzelnen Reaktionsprodukte sind:

Trichlortrifluoräthan	14 Mol-%
Dichlortetrafluoräthan	70 Mol-%
Chlorpentafluoräthan	16 Mol-%.

Hierfür werden folgende Arbeitsbedingungen gewählt:

Reaktor 1

Temperatur	330°C
Druck	2,0 at
Verweilzeit	2,6 sec

zugegeben werden:

Chlor	100 Teile
Fluorwasserstoff	425 "
zurückgewonnenes C_2Cl_4	65 "
zurückgewonnenes C_2Cl_6 , C_2Cl_5F und $C_2Cl_4F_2$	35 "
zurückgewonnenes $C_2Cl_3F_3$	35 "

Am Austritt beträgt der Umwandlungsgrad der Flußsäure 75%.

Reaktor 2

Temperatur	290°C
Druck	1,5 at
Verweilzeit	2,2 sec

zugegeben werden:

Ablauf des ersten Reaktors	
frisches C_2Cl_4	100 Teile

Am Austritt liegt der Gesamtumsatz der Flußsäure über 91,7 %. Der organische Teil der Abwässer enthält:

Nicht umgewandeltes C_2Cl_4	65 Teile
C_2Cl_6 , C_2Cl_5F und $C_2Cl_4F_2$	35 Teile
$C_2Cl_3F_3$	45 Teile
$C_2Cl_2F_4$	90 Teile

Nach Trennung der Bestandteile in der Trennungseinheit wird das Dichlortetrafluoräthan zur selben Zeit wie 28 Teile der Flußsäure zum Reaktor 3 transportiert. Der Reaktor 3 wird auf einer Temperatur von 330°C unter einem Druck von 0,3 at gehalten, wobei die Kontaktzeit 5,6 sec beträgt. Man erhält folgende Produkte:

$C_2Cl_3F_3$	4 Teile
$C_2Cl_2F_4$	70 Teile
C_2ClF_5	16 Teile

Das gesamte Dichlortetrafluoräthan und Chlorpentafluoräthan wird aus der Vorrichtung zusammen mit 16 Teilen Trichlortrifluoräthan entfernt. Das restliche Trichlortrifluoräthan wird zum Eingang des Reaktors 1 mit weiteren weniger fluorierten Produkten gefördert.

Beispiel 2

Man verwendet denselben Katalysator wie in Beispiel 1, wobei jedoch eine andere mengenmäßige Aufteilung der Reaktionsprodukte gewünscht wird, nämlich:

$C_2Cl_3F_3$	23 Mol-%
$C_2Cl_2F_4$	68 Mol-%
C_2ClF_5	9 Mol-%

Die Arbeitsbedingungen des Reaktors sind folgende:

Reaktor 1

Temperatur	405°C
Druck	1,9 at
Verweilzeit	4,6 sec

zugegeben werden:

Cl_2	100 Teile
HF	415 Teile
zurückgewonnenes C_2Cl_4	28 Teile
zurückgewonnenes C_2Cl_6 , C_2Cl_5F und $C_2Cl_4F_2$	72 Teile
zurückgewonnenes $C_2Cl_3F_3$	35 Teile

Am Austritt beträgt der Umwandlungsgrad der Flußsäure 56,6 %.

Reaktor 2

Temperatur	285°C
Druck	1,4 at
Verweilzeit	4,6 sec

zugegeben werden:

Der Ablauf des Reaktors 1, zusammen mit 100 Teilen frischem C_2Cl_4 . Am Ausgang des Reaktors 2 erreicht der Gesamtumsatz der Flußsäure 91,3 %.

Der organische Teil der Reaktionsprodukte hat folgende Zusammensetzung:

Nicht umgewandeltes C_2Cl_4	28 Teile
C_2Cl_6 , C_2Cl_5F und $C_2Cl_4F_2$	72 Teile
$C_2Cl_3F_3$	55 Teile
$C_2Cl_2F_4$	80 Teile

Nach der Trennung der Reaktionsprodukte wird das Dichlortetrafluoräthan zusammen mit 44 Teilen Flußsäure zum Reaktor 3 gefördert. Dieser arbeitet bei einer Temperatur von $395^\circ C$ bei 0,7 at mit einer Verweilzeit von 4,9 sec.

Es bildet sich:

$C_2Cl_3F_3$	3 Teile
$C_2Cl_2F_4$	68 Teile
C_2ClF_5	9 Teile

Man führt das gesamte Chlorpentafluoräthan und Dichlortetrafluoräthan sowie 23 Teile des Trichlortrifluoräthans aus der Vorrichtung ab. Der Rest des $C_2Cl_3F_3$ wird zusammen mit anderen weniger fluorierten Produkten zum ersten Reaktor zurückgeführt.

Beispiel 3

Die drei Fluidbett-Reaktoren werden mit ein und demselben auf Aktivkohle angeordnetem Chromoxidkatalysator, wie er in der französischen Patentanmeldung 80.27661 beschrieben ist, beschickt. Folgende Aufteilung der Reaktionsprodukte wird angestrebt:

$C_2Cl_3F_3$	78,9 %
$C_2Cl_2F_4$	17,3 %
C_2ClF_5	3,8 %

Dazu wählt man folgende Arbeitsbedingungen:

Reaktor 1

Temperatur	375°C
Druck	2,1 at
Verweilzeit	7,3 sec

Folgende Mischung wird zugegeben:

Cl ₂	100 Teile
HF	341 Teile
zurückgewonnenes C ₂ Cl ₄	50 Teile
zurückgewonnenes C ₂ Cl ₆ , C ₂ Cl ₅ F und C ₂ Cl ₄ F ₂	50 Teile
zurückgewonnenes C ₂ Cl ₃ F ₃	29 Teile

Der Umwandlungsgrad der Flußsäure in diesem Reaktor beträgt 66 %.

Reaktor 2

Temperatur	300°C
Druck	1,2 at
Verweilzeit	7,3 sec

Der Ablauf des Reaktors 1 wird zusammen mit 100 Teilen frischem C₂Cl₄ in den Reaktor 2 gegeben.

Am Austritt erreicht der Gesamtumsatz der Flußsäure 95 %. Der organische Teil des Ablaufs besteht aus:

nicht umgewandeltem C ₂ Cl ₄	50 Teile
C ₂ Cl ₆ , C ₂ Cl ₅ F, C ₂ Cl ₄ F ₂	50 Teile
C ₂ Cl ₃ F ₃	78,9 Teile
C ₂ Cl ₂ F ₄	24 Teile

Reaktor 3

Temperatur	390°C
Druck	1,5 at
Verweilzeit	7,0 sec

Der Reaktor wird mit dem in den ersten beiden Reaktoren produzierten Dichlortetrafluoräthan zusammen mit 2,5 Teilen Flußsäure beschickt. Am Ausgang des Reaktors erhält man:

$C_2Cl_3F_3$	2,9 Teile
$C_2Cl_2F_4$	17,3 Teile
C_2ClF_5	3,8 Teile

Man entnimmt das Dichlortetrafluoräthan und Chlorpentafluoräthan. Der nicht gewünschte Überschuß an Trichlortrifluoräthan wird zum Reaktor 1 zusammen mit C_2Cl_6 , C_2Cl_5F und $C_2Cl_4F_2$ zurückgeführt.

Beispiel 4

Man arbeitet mit demselben Katalysator wie im Beispiel 3. Um 6,5 % $C_2Cl_2F_4$ und 93,5 % C_2ClF_5 zu erhalten, arbeitet man unter folgenden Bedingungen:

Reaktor 1

Temperatur	420°C
Druck	2,6 at
Verweilzeit	6,0 sec

Folgende Mischung wird zugegeben:

Chlor	101,8 Teile
Fluorwasserstoff	488,5 Teile
zurückgewonnenes C_2Cl_4	50,5 Teile
zurückgewonnenes C_2Cl_6 , C_2Cl_5F und $C_2Cl_4F_2$	44,4 Teile
zurückgewonnenes $C_2Cl_3F_3$	108,2 Teile

Der Umwandlungsgrad der Flußsäure in diesem Reaktor beträgt 65 %.

Reaktor 2

Temperatur	320°C
Druck	2,1 at
Verweilzeit	6,0 sec

Zusammen mit 100 Teilen frischem Tetrachloräthylen werden die Abwässer des Reaktors 1 zugeführt. Am Austritt beträgt der Gesamtumsatz der Flußsäure 85 %. Die organischen Reaktionsprodukte bestehen aus:

C_2Cl_4	50,5 Teile
$C_2Cl_6, C_2Cl_5F, C_2Cl_4F_2$	44,4 Teile
$C_2Cl_3F_3$	93,8 Teile
$C_2Cl_2F_4$	114,4 Teile

Reaktor 3

Temperatur	420°C
Druck	1,5 at
Verweilzeit	10,2 sec

Der Reaktor 3 wird mit 114,4 Teilen $C_2Cl_2F_4$ aus dem Reaktor 2 und 245,8 Teilen zurückgewonnenem $C_2Cl_2F_4$, zu dem man 150,6 Teile Flußsäure zugibt, gespeist. Am Ausgang des Reaktors enthalten die organischen Reaktionsprodukte:

$C_2Cl_3F_3$	14,4 Teile
$C_2Cl_2F_4$	252,1 Teile
C_2ClF_5	90,0 Teile
C_2F_6	3,6 Teile

Man entfernt das gesamte C_2ClF_5 und 6,3 Teile $C_2Cl_2F_4$ aus der Vorrichtung. Der Rest an $C_2Cl_2F_4$ wird zum Reaktor 3 zurückgeführt, während das gesamte produzierte $C_2Cl_3F_3$ zum Reaktor 1 zurückgeführt wird.

Beispiel 5

In den drei Fluidbett-Reaktoren verwendet man denselben auf Aktivkohle angeordneten Chromsulfat-Katalysator, wie er in der französischen Patentanmeldung 80.27660 beschrieben ist. Es sollen folgende Anteile der Reaktionsprodukte erhalten werden:

$C_2Cl_3F_3$	13,2 %
$C_2Cl_2F_4$	80,1 %
C_2ClF_5	6,7 %

Die Arbeitsbedingungen sind folgende:

Reaktor 1

Temperatur	400°C
Druck	2,1 at
Verweilzeit	6,0 sec

zugegeben werden:

Cl_2	100,0 Teile
HF	489,3 Teile
zurückgewonnenes C_2Cl_4	47,0 Teile
zurückgewonnenes C_2Cl_6 , C_2Cl_5F und $C_2Cl_4F_2$	35,0 Teile
zurückgewonnenes $C_2Cl_3F_3$	115,9 Teile

Der Umwandlungsgrad der Flußsäure in diesem Reaktor beträgt 54 %.

Reaktor 2

Temperatur	300°C
Druck	1,6 at
Verweilzeit	4,0 sec

Der Reaktor wird mit den Abwässern des Reaktors 1 sowie 100 Teilen frischem Tetrachloräthylen gespeist. Der Gesamtumsatz der Flußsäure beträgt 79 % am Ausgang dieses Reaktors und die Zusammensetzung der organischen

Abwässer ist:

C_2Cl_4	47,0 Teile
C_2Cl_6 , C_2Cl_5F und $C_2Cl_4F_2$	35,0 Teile
$C_2Cl_3F_3$	127,4 Teile
$C_2Cl_2F_4$	88,5 Teile

Reaktor 3

Temperatur	385°C
Druck	1,5 at
Verweilzeit	9 sec

Das gesamte aus dem Reaktor 2 austretende Dichlortetrafluoräthan wird zusammen mit 12,8 Teilen Flußsäure in den Reaktor 3 geleitet.

Die Abläufe bestehen aus:

$C_2Cl_3F_3$	1,7 Teile
$C_2Cl_2F_4$	80,1 Teile
C_2ClF_5	6,7 Teile

Man zieht das gesamte Dichlortetrafluoräthan und Chlorpentafluoräthan ebenso wie 13,2 Teile Trichlortrifluoräthan aus der Vorrichtung ab. Der Rest dieses Produktes wird zum Reaktor 1 zurückgeführt.

Beispiel 6

Man arbeitet wie im Beispiel 5, aber unter folgenden Arbeitsbedingungen:

Reaktor 1

Temperatur	375°C
Druck	2,5 at
Verweilzeit	3,6 sec

Zugegeben werden:

Cl_2	100 Teile
HF	444 Teile
zurückgewonnenes C_2Cl_4	71 Teile
zurückgewonnenes C_2Cl_6 , C_2Cl_5 und $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$	42 Teile
zurückgewonnenes $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$	129 Teile

Der Umwandlungsgrad der Flußsäure in diesem Reaktor beträgt 74,5 %.

Reaktor 2

Temperatur	290°C
Druck	2,0 at
Verweilzeit	4,1 sec

Der Reaktor wird mit den Abwässern des Reaktors 1 sowie 100 Teilen frischem C_2Cl_4 gespeist. Der Gesamtumsatz der Flußsäure in diesen ersten beiden Reaktoren beträgt 87,6 %. Die Zusammensetzung der organischen Abwässer ist folgende:

C_2Cl_4	71 Teile
C_2Cl_6 , $\text{C}_2\text{Cl}_5\text{F}$, $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{F}_2$	42 Teile
$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$	140 Teile
$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$	89 Teile

Reaktor 3

Temperatur	400°C
Druck	1,4 at
Verweilzeit	8,9 sec

Der Reaktor wird durch 89 Teile $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$ und 42 Teile Flußsäure gefüllt. Am Ausgang enthalten die Abläufe:

$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$	5 Teile
$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_4$	65 Teile
C_2ClF_5	19 Teile

Man entnimmt der Anlage das gesamte $C_2Cl_2F_4$ und das gesamte C_2ClF_5 ebenso wie 16 Teile $C_2Cl_3F_3$. Der Rest des $C_2Cl_3F_3$ wird zusammen mit anderen unterfluorierten Produkten zum Reaktor 1 zurückgeführt.

Beispiel 7

Ebenfalls mit dem Katalysator des Beispiels 5 in allen drei Reaktoren wird jetzt unter folgenden Bedingungen gearbeitet:

Reaktor 1

Temperatur	410°C
Druck	2,6 at
Verweilzeit	2,8 sec

Folgende Mischung wird dem Reaktor zugegeben:

Chlor	100 Teile
Fluorwasserstoff	350 Teile
zurückgewonnenes C_2Cl_4	39 Teile
zurückgewonnenes C_2Cl_6 , C_2Cl_5F , $C_2Cl_4F_2$	91 Teile
zurückgewonnenes $C_2Cl_3F_3$	74 Teile

Der Umwandlungsgrad der Flußsäure am Ausgang beträgt 60,8 %.

Reaktor 2

Temperatur	280°C
Druck	2,0 at
Verweilzeit	2,5 sec

Der Reaktor wird mit den Abläufen des Reaktors 1 sowie 100 Teilen frischem Tetrachloräthylen gespeist. Der Gesamtumsatz der Flußsäure in den beiden ersten Reaktoren beträgt 98,5 %. Die Zusammensetzung der organischen Anteile sieht wie folgt aus:

C_2Cl_4	39 Teile
$C_2Cl_6, C_2Cl_5F, C_2Cl_4F_2$	91 Teile
$C_2Cl_3F_3$	146 Teile
$C_2Cl_2F_4$	28 Teile

Reaktor 3

Temperatur	400°C
Druck	1,3 at
Verweilzeit	9,5 sec

Der Reaktor wird mit einer Mischung aus 28 Teilen $C_2Cl_2F_4$ und 8 Teilen Flußsäure gespeist. Am Ausgang erhält man:

$C_2Cl_3F_3$	1 Teil
$C_2Cl_2F_4$	23 Teile
C_2ClF_5	4 Teile

Man zieht aus der Vorrichtung das gesamte $C_2Cl_2F_4$, C_2ClF_5 und 73 Teile $C_2Cl_3F_3$ ab. Das restliche $C_2Cl_3F_3$ wird zum ersten Reaktor mit anderen weniger fluorierten Produkten zurückgeführt.

Beispiel 8

Die drei Fluidbett-Reaktoren werden mit einem Chromsalzkatalysator auf Aluminiumphosphat gefüllt, wie er in der französischen Patentanmeldung 80.27662 beschrieben ist. Es sollen nur 70 % $C_2Cl_2F_4$ und 30 % C_2ClF_5 erhalten werden. Die Arbeitsbedingungen sind folgende:

Reaktor 1

Temperatur	411°C
Druck	2,2 at
Verweilzeit	4,6 sec

Zugegeben wird eine Mischung aus:

Chlor	100 Teile
Fluorwasserstoff	443 Teile
zurückgewonnenes C_2Cl_4	32 Teile
zurückgewonnenes C_2Cl_6 , C_2Cl_5F und $C_2Cl_4F_2$	43 Teile
zurückgewonnenes $C_2Cl_3F_3$	91 Teile

Der Umwandlungsgrad der Flußsäure beträgt 56,9 %.

Reaktor 2

Temperatur	305°C
Druck	1,9 at
Verweilzeit	4,2 sec

Der Reaktor wird mit den Abwässern des Reaktors 1, die mit 100 Teilen frischem C_2Cl_4 gemischt sind, gespeist. Am Ausgang enthalten die Gase:

C_2Cl_4	32 Teile
C_2Cl_6 , C_2Cl_5F und $C_2Cl_4F_2$	43 Teile
$C_2Cl_3F_3$	84 Teile
$C_2Cl_2F_4$	106 Teile

Der Gesamtumsatz der Flußsäure beträgt 92 %.

Reaktor 3

Temperatur	410°C
Druck	0,9 at
Verweilzeit	5,6 sec

Der Reaktor wird mit 106 Teilen $C_2Cl_2F_4$ und 55 Teilen Fluorwasserstoffsäure gespeist. Man erhält am Ausgang:

$C_2Cl_3F_3$	7 Teile
$C_2Cl_2F_4$	70 Teile
C_2ClF_5	29 Teile

Das gesamte produzierte $C_2Cl_3F_3$ wird zurückgeführt, während man das gesamte $C_2Cl_2F_4$ und C_2ClF_5 aus der Vorrichtung entfernt.

Beispiel 9

Man arbeitet wie im Beispiel 8 mit demselben Katalysator, versucht jedoch folgende Mengenanteile zu erhalten:

$C_2Cl_3F_3$	47 %
$C_2Cl_2F_4$	42 %
C_2ClF_5	11 %

Die drei Reaktoren arbeiten unter folgenden Bedingungen:

Reaktor 1

Temperatur	408°C
Druck	1,8 at
Verweilzeit	5,7 sec

Zu dem Reaktor gibt man eine Mischung aus:

Chlor	100 Teile
Fluorwasserstoff	384 Teile
zurückgewonnenes C_2Cl_4	71 Teile
zurückgewonnenes C_2Cl_6 , C_2Cl_5F ,	
$C_2Cl_4F_2$	32 Teile
zurückgewonnenes $C_2Cl_3F_3$	79 Teile

Der Umwandlungsgrad der Flußsäure beträgt 78,9 %.

Reaktor 2

Temperatur	290°C
Druck	1,1 at
Verweilzeit	5,9 sec

Dieser Reaktor wird mit den Abläufen des Reaktors 1 zusammen mit 100 Teilen frischem C_2Cl_4 gespeist. Der Gesamtumsatz der Flußsäure in den beiden Reaktoren erreicht 94 %. Die austretenden Gase bestehen aus:

C_2Cl_4	71 Teile
C_2Cl_6 , C_2Cl_5F , $C_2Cl_4F_2$	32 Teile
$C_2Cl_3F_3$	122 Teile
$C_2Cl_2F_4$	57 Teile

Reaktor 3

Temperatur	410°C
Druck	0,9 at
Verweilzeit	5,9 sec

Der Reaktor wird mit einer Mischung aus 57 Teilen $C_2Cl_2F_4$ und 18 Teilen Flußsäure gespeist. Man erhält am Ausgang:

$C_2Cl_3F_3$	4 Teile
$C_2Cl_2F_4$	42 Teile
C_2ClF_5	11 Teile

Man entnimmt der Vorrichtung das gesamte $C_2Cl_2F_4$, C_2ClF_5 und 47 Teile $C_2Cl_3F_3$, während der Rest zurückgewonnen und mit den weniger fluorierten Produkten dem ersten Reaktor zugeführt wird.

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

1. Kontinuierliches Verfahren zur Gasphasenherstellung von Trichlortrifluoräthan, Dichlortetrafluoräthan und Monochlorpentafluoräthan in bestimmten Anteilen, ausgehend von Chlor, Fluorwasserstoff und Tetrachloräthylen in Gegenwart eines Katalysators, gekennzeichnet

durch die Kombination folgender Merkmale:

- a) einen ersten Chlorierungs-Fluorierungsreaktor, der mit Chlor, Fluorwasserstoff und Rückgewinnungsprodukten, bestehend aus Tetrachloräthylen, Hexachloräthan, Pentachlorfluoräthan, Tetrachlordifluoräthan und Trichlortrifluoräthan derart gefüllt ist, daß das Molverhältnis von Chlor zu rückgewonnenem Tetrachloräthylen zwischen 1,1 und 5,0 liegt,
- b) einen zweiten Chlorierungs-Fluorierungsreaktor, der in Reihe mit dem ersten Reaktor angeordnet ist, aus dem er die Abläufe und frisches Tetrachloräthylen erhält, so daß das Gesamt-Molverhältnis von Chlor zu frischem Tetrachloräthylen zwischen 0,95 und 1,05 liegt,
- c) einen Fluorierungs-Dismutationsreaktor, der parallel zu den beiden ersten Reaktoren angeordnet und mit Fluorwasserstoffsäure und zurückgewonnenem Dichlortetrafluoräthan gespeist ist,
- d) eine Trennungseinheit, die es erlaubt die Reaktionsgase mit an sich bekannten Mitteln zur Rückgewinnung nicht verbrauchter Flußsäure zu behandeln, gewünschte Mengen an Chlorpentafluoräthan, Dichlortetrafluoräthan und Trichlortrifluoräthan zu entnehmen, nicht umgewandeltes Tetrachloräthylen und Hexachloräthan sowie Pentachlorfluoräthan, Tetrachlordifluoräthan und überschüssiges Trichlortrifluoräthan zum ersten Reaktor zurückzuführen und überschüssiges Dichlortetrafluoräthan zum dritten Reaktor zurückzuleiten.

2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das abgezogene Trichlortrifluoräthan weniger als 2 % asymmetrisches Isomeres enthält.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das abgezogene Dichlortetrafluoräthan weniger als 7 % asymmetrisches Isomeres enthält.
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß in den drei Reaktoren derselbe Katalysator verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß alle drei Reaktoren Fluidbett-Reaktoren sind.
6. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 4, gekennzeichnet dadurch, daß die beiden Chlorierungs-Fluorierungs-Reaktoren Fluidbett-Reaktoren und daß der Fluorierungs-Dismutationsreaktor ein Festbett-Reaktor ist.
7. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 6, gekennzeichnet dadurch, daß der Betriebsdruck zwischen 0,1 und 20 bar beträgt.
8. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 7, gekennzeichnet dadurch, daß die Temperatur der ersten Reaktors zwischen 300 und 500°C und die des zweiten Reaktors zwischen 250 und 450°C liegt.
9. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 8, gekennzeichnet dadurch, daß die Temperatur des dritten Reaktors zwischen 250 und 500°C liegt.

10. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 9, gekennzeichnet dadurch, daß das Molverhältnis von Fluorwasserstoff zu Dichlortetrafluoräthan am Eintritt des dritten Reaktors in Abhängigkeit von der gewünschten Chlorpentafluoräthanmenge zwischen 0,1 und 1,0 liegt.

236335 7

