

Gasphasen-Reaktionen, 34<sup>1-4)</sup>

## Ni/Pd-katalysierte Gasphasen-Bromierung von Trifluormethan

Hans Bock \*<sup>a</sup>, Jörg Wittmann<sup>a, 3)</sup>, Jan Mintzer<sup>a</sup> und Jürgen Russow<sup>b</sup>

Institut für Anorganische Chemie der Universität Frankfurt/M.<sup>a</sup>,  
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt (M) 50 und

Hoechst AG<sup>b</sup>,  
Postfach 800320, D-6230 Frankfurt (M) 80

Eingegangen am 9. November 1981

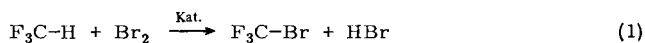
Die Reaktion  $F_3CH + Br_2 \rightarrow F_3CBr + HBr$  ist ein Lehrbeispiel, wie eine Vielparameter-Optimierung mit Hilfe PE-spektroskopischer Gasanalytik durchgeführt werden kann. Alle Reaktionspartner lassen sich an ihren Ionisationsmustern simultan und kontinuierlich verfolgen. Die Messung der Temperaturabhängigkeit erlaubt zugleich, die Güte der eingesetzten Katalysatoren zu beurteilen. Die Fluorierung oxidischer Träger durch das bei Temperaturen oberhalb 600 K stark korrodierende Trifluormethan wird an auftretenden PE-Banden von CO und HF erkannt. Die in Millimol-Ansätzen bei  $10^{-2}$  mbar ausgearbeitete heterogen-katalysierte Umsetzung läßt sich in den präparativen Maßstab übertragen.

Gasphase Reactions, 34<sup>1-4)</sup>

### Ni/Pd Catalysed Gasphase Bromination of Trifluoromethane

The reaction  $F_3CH + Br_2 \rightarrow F_3CBr + HBr$  is an instructive example, how a multiparameter optimization has been accomplished by means of PE spectroscopic gas analysis. All reaction components can be monitored simultaneously and continuously via their ionization patterns. Measurement of the temperature dependence allows to judge on the quality of the catalysts tested. The fluorination of oxide carriers by trifluoromethane, a strong corrosive at temperatures above 600 K, is recognized by the appearance of the CO and HF PE bands. The heterogeneously catalyzed reaction perfected in millimole quantities at  $10^{-2}$  mbar can be transferred to preparative scale.

Die Vorteile der PE-spektroskopischen Gasanalytik<sup>5)</sup> treten besonders deutlich hervor, wenn es gilt, Gasreaktionen mit vielen Parametern wie Temperatur, Druck, Mischungsverhältnis, Strömungsgeschwindigkeit etc. auszuarbeiten. Hier sollen die einzelnen Stufen einer solchen Gasreaktions-Optimierung am Beispiel der heterogen-katalysierten Bromierung von Trifluormethan zu Bromtrifluormethan gemäß (1) vorgestellt und erläutert werden.



Thermisch läuft die Umsetzung (1) oberhalb 870 K mit etwa 70% Ausbeute ab<sup>6,7)</sup> – Reaktionsbedingungen, bei denen die stark korrodierenden Eigenschaften des Reak-

tionsgemisches eine Durchführung im technischen Maßstab stark behindern würden. Das Reaktionsprodukt  $F_3CBr$  ist ein besonders wirksames Feuerlöschmittel in automatischen Löschanlagen – z. B. in Flugzeugen – zum Schutz hochwertiger Güter<sup>8)</sup>.

Zielsetzung der nachstehend beschriebenen Untersuchungen ist die Suche nach einem Katalysator, der die Reaktionstemperatur für (1) so weit senkt, daß Korrosionsprobleme und die Bildung von Nebenprodukten vernachlässigbar klein werden. Hierzu wird wie folgt vorgegangen<sup>5)</sup>:

A. Ausarbeitung der PE-spektroskopischen Gasanalytik.

B. Prüfung der thermischen Belastbarkeit der einzelnen Reaktionskomponenten am PE-Spektrometer.

C. Katalysator-Suche: Die Güte der einzelnen Kontakte wird vorteilhaft an derjenigen Temperatur abgelesen, bei der  $Br_2$  und  $HBr$  gleiche PE-Bandenhöhen aufweisen. Es kann pro Tag und Instrument ein Katalysator über den vorgegebenen Parameterbereich ausgetestet werden.

D. Standfestigkeit des Katalysators: Diese kann wie ein eventuell vorhandener Wassergehalt ebenfalls PE-spektroskopisch untersucht werden. So erkennt man das Versauern oxidischer Träger im  $F_3CH$ -Strom am Auftreten der Ionisationsmuster von  $CO^9)$ ,  $CO_2^9)$ ,  $H_2O^9)$  und  $SiF_4^{10)}$ .

E. Die Genauigkeit PE-spektroskopischer Gasanalysen übersteigt selten  $\pm 5\%$ ; daher muß anschließend die Reaktionsoptimierung im präparativen Maßstab unter Atmosphärendruck in einer Umlaufapparatur zu Ende geführt werden<sup>2,3)</sup>.

Geordnet nach vorstehenden Punkten wird im folgenden am Beispiel der Trifluormethan-Bromierung (1) erläutert, wie sich PE-Spektrometer zur Optimierung von Multiparameter-Reaktionen einsetzen lassen.

### A. Ausarbeitung einer PE-spektroskopischen Gasanalytik für $F_3CH$ , $Br_2$ , $HBr$ und $F_3CBr$

PE-spektroskopisch lassen sich Reaktionen in strömenden Gasen umso besser verfolgen, je stärker sich die einzelnen Ionisationsmuster der Edukte und Produkte unterscheiden<sup>5)</sup>. Ein Vergleich der Einzelspektren der vier Reaktionskomponenten (Abb. 1) ergibt, daß hier ein Idealfall einer PES-Gasphasenanalytik vorliegt: Die charakteristischen Banden ( $Br_2$  10.6/10.9 eV<sup>11)</sup>,  $HBr$  11.7/12.0 eV<sup>12)</sup>,  $F_3CH$  17 eV<sup>13)</sup>,  $F_3CBr$  12.1 eV<sup>3)</sup>) überlappen nicht oder nur teilweise.

Wie ersichtlich (Abb. 1), läßt sich die temperaturabhängige Bromierung von Trifluormethan sowohl an der Abnahme der Brom-Banden bei 10.6/10.9 eV als auch an der Zunahme der  $HBr$ -Banden bei 11.7/12.0 eV verfolgen. Diese beiden charakteristischen „Doppelnadeln“ sind jeweils den Spin/Bahn-gekoppelten Zuständen von  $Br_2^{\odot}$  und  $HBr^{\odot}$  zugeordnet. Gleichzeitig kann die Umsetzung von  $F_3CH$  am Verschwinden der Bande bei 17 eV und das Entstehen von  $F_3CBr$  an der Mehrfachbande mit Maximum bei 12.1 eV erkannt werden.

Die Aufnahme der Temperaturabhängigkeit von Ionisations-Bandenmustern strömender Gasgemische schließt die Aufstellung einer PE-spektroskopischen Gasanalytik<sup>5)</sup> ab.

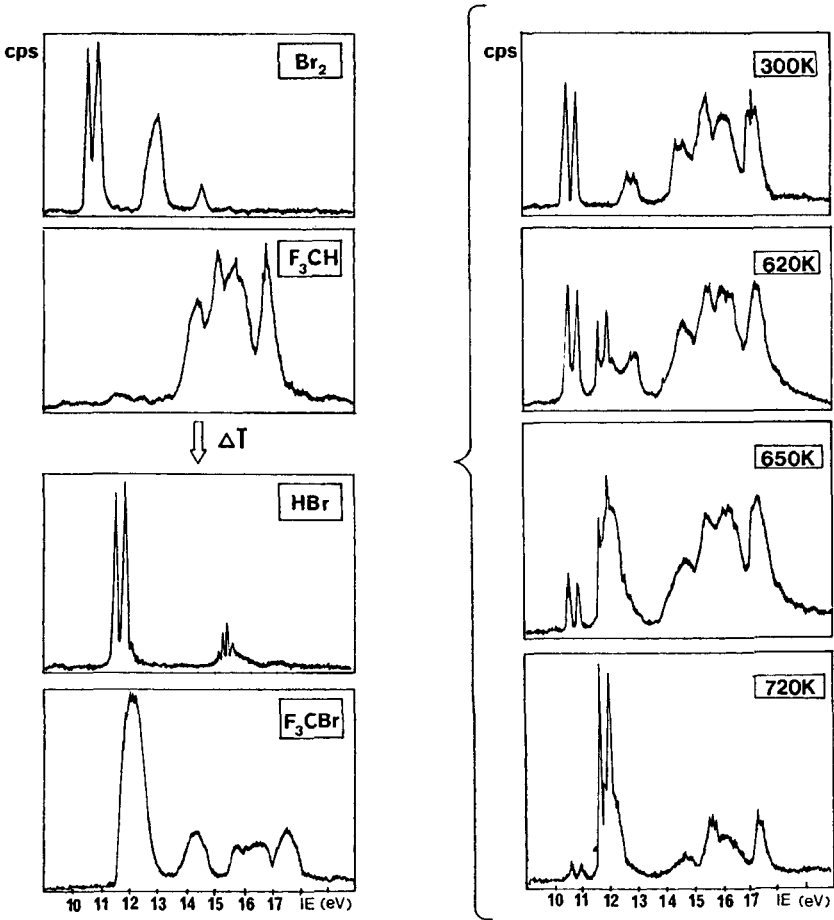


Abb. 1. He(I)-PE-Spektren der Startverbindungen  $\text{Br}_2$  und  $\text{F}_3\text{CH}$ , der Reaktionsprodukte  $\text{F}_3\text{CBr}$  und  $\text{HBr}$  sowie ihrer Gemische bei verschiedenen Temperaturen

## B. Thermisches Verhalten der Reaktionskomponenten

Vor Beginn einer Reaktionsoptimierung ist sicherzustellen, daß die einzelnen Reaktionspartner im Bereich möglicher Umsetzungsbedingungen thermisch stabil sind. Außer den jeweiligen Zersetzungstemperaturen ist wichtig, welche Bruchstücke zu welchen Verbindungen reagieren. Zusätzlich ist darauf zu achten, daß möglichst alle restlichen Reaktionsparameter wie Druck, Rohrdurchmesser und insbesondere Rohrfüllung unverändert bleiben. Die PE-Spektren der bei den einzelnen Thermolysereaktionen auftretenden Zersetzungsprodukte vervollständigen zugleich die PE-spektroskopische Gasanalytik (vgl. Abschnitt A).

Im untersuchten Temperaturbereich bis 1370 K sind von den Komponenten der  $\text{F}_3\text{CH}$ -Bromierung  $\text{Br}_2$  und  $\text{HBr}$  stabil.  $\text{F}_3\text{CH}$  wurde über 6 verschiedenen Kontakten – Quarzwolle,  $\text{AlF}_3$ , Aktivkohle (C),  $\text{CoCl}_2/\text{C}$ ,  $\text{MnCl}_2/\text{C}$  und  $\text{CrOF}_2$ -Pellets – bis auf

jeweils 1100 K erhitzt: Oberhalb 850 K treten die PE-Spektren von  $\text{HF}^{14)}$  und  $\text{SiF}_4^{10)}$  auf; zugleich scheidet sich an der Rohrwandung außerhalb der Ofenzone Graphit-Kohlenstoff ab.

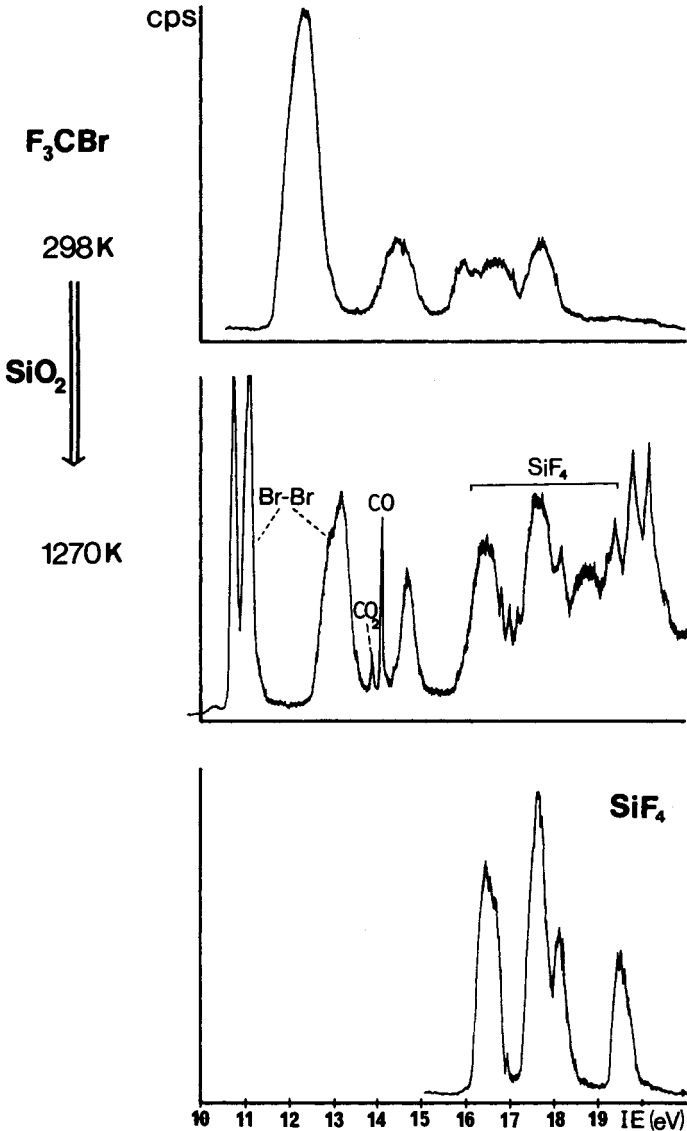
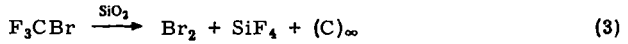
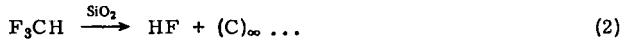


Abb. 2. He(I)-Spektren von  $\text{F}_3\text{CBr}$  bei 298 und 1270 K sowie von  $\text{SiF}_4$  (vgl. Exp. Teil)

Die beschriebenen Untersuchungen lassen sich im Millimol-Maßstab innerhalb eines Tages PE-spektroskopisch durchführen, was einen wesentlichen Vorteil der PES-Gasanalytik darstellt (vgl. Abschnitt D).

### C. Katalysatoren-Test am PE-Spektrometer

Bei nachgewiesener thermischer Stabilität der Reaktionskomponenten und des eingesetzten Materials, z. B. für Reaktionsrohr oder Kontakt-Träger (vgl. Abschnitt D), wird die Katalysatorsuche mit Vorteil wie folgt begonnen: Unter dem verminderten Spektrometer-Arbeitsdruck von etwa  $10^{-2}$  mbar werden Millimol-Mengen der strömenden Gase durch ein rasch auswechselbares, mit dem Katalysator gefülltes und von außen beheiztes Rohr direkt in das PE-Spektrometer geleitet und dort ausgefrozen. Die PE-spektroskopische Messung stützt sich zweckmäßig auf nadelartige, isolierte Spitzen je eines Ausgangs- und eines Endproduktes, hier z. B.  $\text{Br}_2$  und  $\text{HBr}$  (vgl. Abb. 1). Ablesen der Temperatur erfolgt bei jeweils gleichen Peakhöhen, welche somit eine interne Eichung für jeweils gleichen Umsatz im strömenden Reaktionssystem ermöglichen. Die abgelesenen Temperaturen sind ein angenähertes Maß für die „Güte“ des betreffenden Katalysators.

In Reihenversuchen bei verschiedenen Drucken wurde bei zahlreichen untersuchten Reaktionen beobachtet, daß zwar die Art der Reaktionsprodukte im Bereich  $10^{-2}$  mbar bis 1 bar druckunabhängig war, die abgelesene Reaktionstemperatur dagegen um etwa 100 bis 200 K anstieg. Aus diesem Grund wurde die Katalysatorsuche für die  $\text{F}_3\text{CH}$ -Bromierung von Anfang an unter Atmosphärendruck durchgeführt und zur Gasanalyse beim Spektrometerdruck von etwa  $10^{-2}$  mbar die Proben kontinuierlich über eine Ausblut-Kapillare entnommen (Abb. 3).

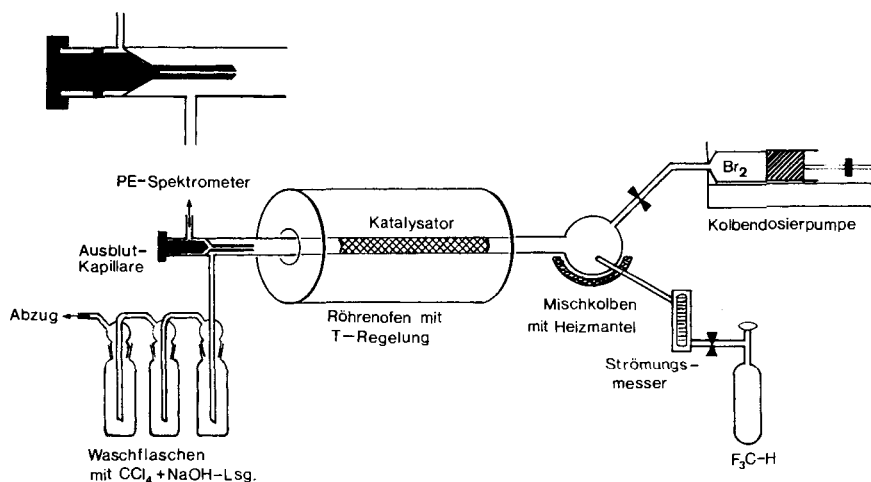


Abb. 3. Zur Katalysatorsuche für die  $\text{F}_3\text{CH}$ -Bromierung verwendete Apparatur (vgl. Text)

Die verwendete Apparatur sei wie folgt skizziert: Aus einer Vorratsbombe gelangt Trifluormethan über einen Gasströmungsmesser und Brom aus einer Elektromotor-ge-

triebenen Kolbendosierpumpe in einen auf 350 K geheizten, mit Raschig-Ringen gefüllten Mischkolben. Das  $F_3CH/Br_2$ -Gemisch wird durch ein von außen beheiztes Quarzrohr über den Katalysator geleitet. Am Rohrende befindet sich eine Glaskapillare (Durchmesser 0.5 mm) mit einem Teflon-Dosierventil; durch sie wird laufend aus dem Reaktionsgasstrom eine dem PE-Spektrometer-Betriebsdruck entsprechende Gasmenge abgezweigt. Das weiterströmende Gasgemisch wird durch mehrere Waschflaschen geleitet, wo es in  $CCl_4$  absorbiert ( $Br_2$ ) oder in NaOH neutralisiert (HBr) wird.

Die Ergebnisse der mit einem Molverhältnis  $F_3CH:Br_2 = 0.67$  bei einem Druck von 1 bar und einer Verweilzeit von etwa 12 Sekunden durchgeführten Katalysatorsuche sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Tab. 1. Repräsentative Ergebnisse von Katalysator-Testreihen ( $T_1(K)$ : Reaktionsbeginn,  $T_{max}(K)$ : maximaler Umsatz), unterteilt nach Trägermaterial Aktivkohle (C) oder Aluminiumtrifluorid (vgl. Text)

Katalysator (Träger: C)	$T_1(K)$	$T_{max}(K)$	Katalysator (Träger: $AlF_3$ )	$T_1(K)$	$T_{max}(K)$
Aktivkohle (C)	670	870	$AlF_3$	720	870
10% KF	670	850	10% $TiCl_2$	570	740
10% $CaCl_2$	620	850	8% $CoCl_2$	570	740
10% NaF	570	770	9% $CrCl_3$	570	720
10% $CuCl_2$	570	770	5% $NiCl_2$	570	720
10% KBr	570	720	5% $NiCl_2$ + 1% KBr	570	720
10% $FeCl_3$	570	720	5% $NiCl_2$ +	570	710
6% $FeCl_3$ + 1% KBr	570	720	0.2% Pd-Acetyl- acetonat		

Die im Exp. Teil näher beschriebene Darstellung der Katalysatoren (vgl. auch Abschnitt D) erfolgte durch Erhitzen der Metallsalz-getränkten Träger im  $F_3CH$ -Strom. Wie ersichtlich (Tab. 1), sind die Temperaturunterschiede insbesondere für die Übergangsmetall-Kontakte nur gering; die niedrigste Reaktionstemperatur lieferte  $NiCl_2$  mit  $PdCl_2$  als Promotor-Zusatz auf  $AlF_3$ -Träger. Ausgehend von diesem Befund wurde die weitere Optimierung des Katalysators im präparativen Maßstab (Abschnitt E) vorgenommen.

#### D. PE-spektroskopische Optimierung des Katalysators

Die PE-spektroskopische Gasanalytik liefert zusätzlich zur Kontrolle der Stöchiometrie des jeweiligen Gasgemisches und dem am Wechsel des Ionisationsmusters verfolgten Reaktionsverlauf weitere Informationen. Als Beispiel seien im folgenden die Entwicklung eines reaktionsinerten Trägermaterials sowie eine Überwachung der Trocknung von Katalysatoren angeführt: Wie eingangs erwähnt, ist  $F_3CH$  bei höheren Temperaturen ein aggressives Gas. So traten bei Vorversuchen mit Katalysatoren auf oxidischen Trägern wie  $SiO_2$  oder  $Al_2O_3$  stets die leicht identifizierbaren Ionisations-„Fingerabdrücke“ von  $SiF_4$  und HF auf zusammen mit denen von  $H_2O$ , CO und  $CO_2$  (Abb. 4).

Die sich vor allem auf die nadelartigen Banden (Abb. 4) bei bestimmten Ionisierungsenergien stützende Identifizierung der gasförmigen Produkte aus der komplexen Reak-

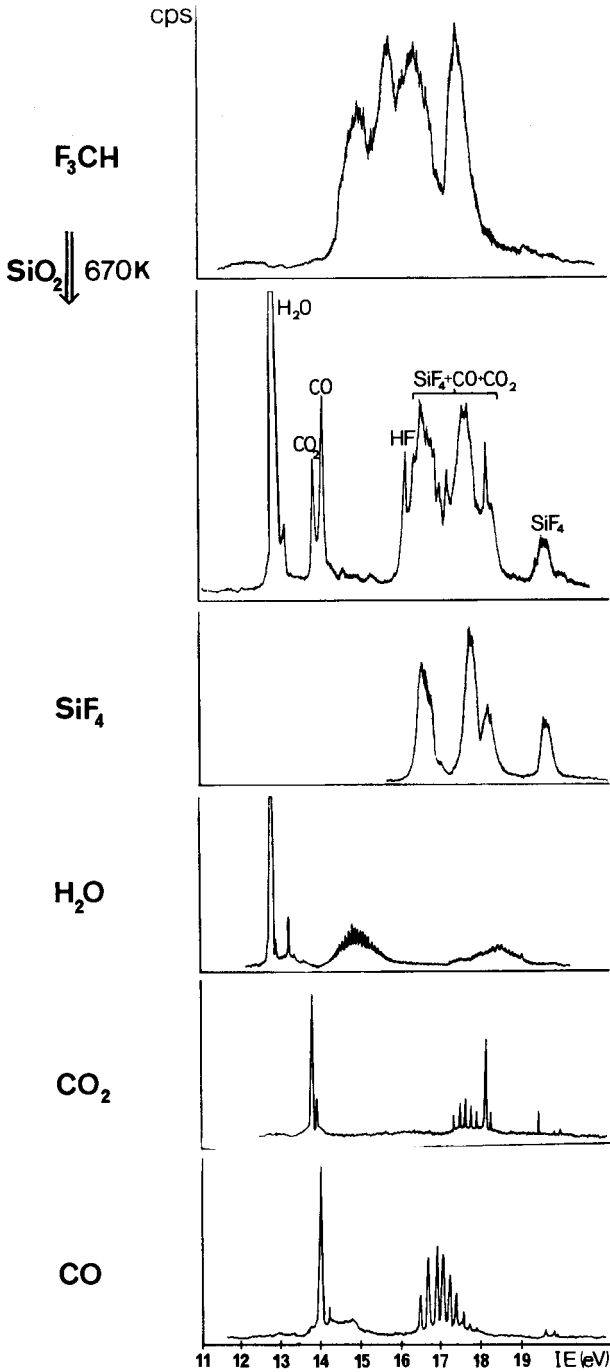


Abb. 4. PE-Spektren von  $F_3CH$  vor und nach Reaktion bei 670 K mit  $SiO_2$ . Zum Vergleich sind die schematisierten PE-Spektren von  $H_2O$ <sup>9)</sup>,  $CO$ <sup>9)</sup>,  $CO_2$ <sup>9)</sup> und  $SiF_4$ <sup>10)</sup> (vgl. Abb. 2) angegeben

tion von  $F_3CH$  mit  $SiO_2$  stellt einen typischen Fall für zusätzlich verfügbare Meßdaten aus der PE-spektroskopischen Gasanalytik dar. Hiervon sowie von analogen Ergebnissen mit anderem oxidischem Trägermaterial ausgehend, wurde entweder Aktivkohle oder durch 90proz. Fluorierung von  $Al_2O_3$  mit  $F_3CH$  bei etwa 700 K hergestelltes  $AlF_3$  (vgl. Exp. Teil) zur Herstellung der Bromierungs-Kontakte verwendet. Nochmals zu Abb. 4 zurückkehrend, ist offensichtlich, daß auch die Trocknung von Katalysatoren am PE-Spektrometer überwacht werden kann: Nach Reihenuntersuchungen lassen sich in günstigen Fällen noch 2% Wasser im Gasstrom an der nadelartigen Bande bei 12.6 eV nachweisen.

### E. Feinoptimierung der $F_3CH$ -Bromierung im präparativen Maßstab

Im allgemeinen läßt sich mit PE-spektroskopischer Gasanalytik eine Genauigkeit von  $\pm 5\%$  erzielen<sup>5,15)</sup>, wobei getrennte, nadelartige Banden ohne nennenswerten Untergrund Voraussetzung sind. Wie vorstehend beschrieben, ist die PES-Methodik beim sogenannten „Screening“, d. h. der Vorooptimierung einschließlich der Auswahl des Katalysators, vielen anderen Analysenverfahren überlegen<sup>5)</sup>. Andererseits ist es unbedingt erforderlich, bei einer angestrebten Genauigkeit von 1% eine „Feinoptimierung“ mit konventioneller Gasanalytik und unter Isolierung der Reaktionsprodukte im präparativen Maßstab anzuschließen. Ein gleiches gilt auch für den Spezialfall, daß die Standfestigkeit, d. h. die Lebensdauer des Katalysators, ermittelt werden soll.

Die verwendete Apparatur ist bezüglich des Reaktionsteiles mit der in Abb. 3 gezeigten identisch. Statt des PE-Spektrometers sind jedoch ein Abscheider für flüssige Produkte sowie Waschflaschen und Ausfrierfallen für konventionelle Analytik angeschlossen: Die Hauptmenge des nicht umgesetzten  $Br_2$  sammelt sich im Abscheider, und Restanteile lassen sich mit  $CCl_4$  auswaschen; die Bestimmung des Umsatzes erfolgt durch Titration mit Cyclohexen. Das entstandene  $HBr$  wird in drei hintereinander geschalteten Waschflaschen mit verd. Natronlauge absorbiert und durch Rücktitration mit 1 N  $HCl$  bestimmt. Die gasförmigen Komponenten  $F_3CH$  und  $F_3CBr$  werden nach Trocknen und Reinigen in gekühlten Ausfrierfallen in Gasmäusen aufgefangen und mit GC und MS bestimmt. Die Resultate repräsentativer Reihenversuche sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

Die Diskussion der Meßdaten (Tab. 2) beginnt zweckmäßig bei weitgehend konstant gehaltenen Reaktionsbedingungen: Geringer Brom-Überschuß, Ofentemperaturen zwischen 700 und 800 K und Verweilzeiten zwischen 5 und 15 Sekunden. Aus diesem Grund geben die für die Reaktionsprodukte angegebenen Kenngrößen direkt die Wirkung der einzelnen Kontakte wieder. Die Selektivität, d. i. das Verhältnis von Ausbeute zu Umsatz, zeigt: Aktivkohle ist ein schlechterer Träger als  $AlF_3$ . Selektivitäten von 98% werden insbesondere mit Ni-, Ni/Co- sowie Ti-Kontakten erzielt (vgl. Exp. Teil) und ist Katalysatoren vom Typ  $CrCl_3/AlF_3/Al_2O_3$ , welche bei 720 K maximal 57% Umsatz erreichen<sup>16)</sup>, deutlich überlegen. Die bereits beim PE-spektroskopischen Screening erkannte Promotorwirkung von Pd-Zusätzen wird durch die Ergebnisse im präparativen Maßstab bestätigt.

Die Metallsalz/ $AlF_3$ -Katalysatoren (Tab. 2) verändern bei 60–80 Stunden Reaktionsdauer ihre Aktivität nicht.



Tab. 2. Resultate von  $F_3CH$ -Bromierung im präparativen Maßstab, unterteilt nach Reaktionsbedingungen und Reaktionsprodukten

Träger + Katalysator- dotierung	Reaktionsbedingungen			Reaktionsprodukte		
	$F_3CH:$ $Br_2$	$T(K)$	Verweil- zeit (s)	Umsatz (%)	Ausb. (%)	Selektivität <sup>a)</sup> (%)
Aktivkohle	0.77	720	12	42	21.8	52
+ $CuCl_2$	0.67	720	5	40	22.4	56.1
+ $CuCl_2$	0.83	720	12	48	28.3	59
+ $FeCl_3$	0.77	720	15	58	38.3	65.8
+ $KBr$	0.77	720	15	55	28.1	51
+ $FeCl_3$ + $KBr$	0.83	720	12	59	41.9	71
$AlF_3$						
+ $NiCl_2$	0.77	720	10	67	66.7	99.5
+ $NiCl_2$	0.77	770	10	76	74.5	98
+ $NiCl_2$ + $PdCl_2$	0.77	720	11	79	74.6	94.5
+ $NiCl_2/CoCl_2$ + $PdCl_2$	0.83	730	10	78	76.4	98
+ $TiCl_2$	0.83	720	11	70	70.7	93
+ $TiCl_2$ + $PdCl_2$	0.83	720	11	78	77	98.6
+ $MnCl_2$ + $PdCl_2$	0.83	770	12	71	63	89
+ $CrCl_3$ + $PdCl_2$	0.83	770	12	73	70	96

$$a) = \frac{\text{Ausb.}}{\text{Umsatz}} \cdot 100.$$

Die Untersuchungen wurden vom *Land Hessen*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* sowie der *Hoechst AG* gefördert. Für Überlassung von Chemikalien danken wir Herrn Dr. G. Siegemund.

## Experimenteller Teil

*PE-Spektren* wurden mit Spektrometern Perkin-Elmer PS 16 aufgenommen und sind jeweils mit  $^2P_{3/2}$ -Banden von Xenon (12.13 eV) und Argon (15.76 eV)<sup>9)</sup> geeicht.

*Durchführung der Gasreaktion:* Ergänzend zu den bereits im Text gemachten Angaben sei auf die ausführliche Beschreibung apparativer Details in Lit. 2,5,17–19) hingewiesen.

*Herstellung der Katalysatoren:* Alle Metallsalz-getränkten Träger werden wie folgt behandelt: Im  $F_3CH$ -Strom von etwa 5 l/h wird 1 h bei 300 K belassen, anschließend je 2 h auf 470, 570 sowie 720 K erhitzt und schließlich 4 h bei 670 K gehalten. Während dieser sog. „Formierungsphase“ werden die Metallchloride in Metallfluoride übergeführt, restliche Wasser- oder Fremdgasanteile vertrieben und eine Homogenisierung der Katalysatoren erreicht.

*Katalysatoren auf Aktivkohle als Träger:* Als Aktivkohle wurde Alfa-Ventron 88765/28 mesh verwendet und die einzelnen Dotierungen wie folgt vorgenommen:

*Kupfer:* 30 g Aktivkohle werden in einer Lösung von  $10.8 \text{ g } CuCl_2 \cdot 2H_2O$  in Methanol imprägniert. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer unter langsam reduziertem Druck zuerst bei 300 K und innerhalb 3 h bis 373 K ansteigend abgepumpt. Nach 5 h Vakuumtrocknung bei 520 K hinterbleibt ein Kontakt mit 4.0 g (10 Gew.-%) Cu.

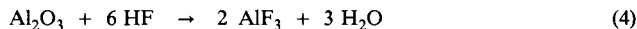
*Kalium:* In gleicher Weise werden 28 g Aktivkohle mit einer Lösung von 12 g  $KBr$  in Methanol imprägniert. Kaliumgehalt des Kontaktes 4.0 g (10 Gew.-%).

*Eisen:* 28.5 g Aktivkohle werden mit einer methanolischen Lösung von 11.6 g  $FeCl_3$  imprägniert. Eisengehalt des Kontaktes 4.0 g (10 Gew.-%).

*Eisen/Kalium:* Über 30 g Aktivkohle wird bei 423 K 1 h HCl geleitet. Nach Abkühlen im HCl-Strom imprägniert man mit 5.6 g FeCl<sub>3</sub> (±6 Gew.-% auf Träger) sowie 0.6 g KBr in 100 ml Methanol. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird 5 h i. Vak. bei 420 K getrocknet.

*Katalysatoren mit Aluminiumfluorid als Träger*

*Herstellung von Aluminiumfluorid:* AlF<sub>3</sub> läßt sich durch Fluorierung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit F<sub>3</sub>CH darstellen, da dieses bei höheren Temperaturen Fluorwasserstoff abspaltet, der als eigentliches Fluorierungsgas wirkt.



*Arbeitsvorschrift:* 60 ml (45.5 g) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Pellets (Alfa-Ventron 89372, 3 × 3 mm) werden in einem Nickelrohr von 18 mm Durchmesser und 70 cm Länge (Kontaktraumlänge 23 cm) bei 720 K während 48 h von etwa 5 l F<sub>3</sub>CH/h durchströmt. Anfangs wird die Temperatur stufenweise erhöht (1 h 470 K, 2 h 570 K und 3 h 670 K). Man erhält etwa 65 g fluorierten Träger mit einem Fluorierungsgrad von etwa 70%. Dasselbe Resultat wird bei der höheren Temperatur von 770 K in 24 h erreicht, wobei jedoch die Gefahr der Carbonisierung entsteht. Im Falle eines ausreichenden Vorrats an Fluorierungsmittel F<sub>3</sub>CH ist eine 100proz. Fluorierung zu empfehlen, für welche der Erfahrungswert bei 96 h und 720 K mit 5 l F<sub>3</sub>CH/h liegt. Es ist möglich, daß ein nur zu 70% fluoriertes Aluminiumoxid bei nachfolgenden Umsetzungen bei höheren Temperaturen zu Nebenreaktionen führt.

*Nickel:* 47.8 g getrocknetes und entgastes AlF<sub>3</sub> werden mit einer Lösung von 2.2 g NiCl<sub>2</sub> in 65 ml Methanol imprägniert. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer unter langsam ansteigendem Vakuum zuerst bei 300 K, danach zunehmend bis 373 K in etwa 2 h abgedampft. Nach 3 h Vakuumtrocknen bei 473 K erhält man einen Kontakt mit einem Nickelgehalt von 2% (1.0 g).

*Nickel/Palladium:* In gleicher Weise werden 47.5 g AlF<sub>3</sub> in 65 ml Methanol mit 2.2 g NiCl<sub>2</sub> und 0.29 g Pd-Acetylacetonat umgesetzt. Der Metallgehalt des resultierenden Kontaktes beträgt 2% Ni und 0.2% Pd.

*Ni/Co/Pd:* Umgesetzt werden 46.3 g AlF<sub>3</sub>, 2.2 g NiCl<sub>2</sub>, 1.1 g CoCl<sub>2</sub> und 0.43 g Pd-Acetylacetonat in 65 ml Methanol. Der Metallgehalt des Kontaktes beträgt 2% Ni, 1% Co und 0.3% Pd.

*Titan:* 45.2 g AlF<sub>3</sub> werden mit einer Lösung 4.8 g TiCl<sub>3</sub> (15% in 10proz. Salzsäure) imprägniert. Das Wasser wird im Rotationsverdampfer innerhalb 4 h unter langsam ansteigendem Vakuum zuerst bei 323 K und schließlich bei 423 K abgesaugt. Nach 4 h Trocknen i. Vak. bei 520 K hinterbleibt ein Kontakt mit einem Titangehalt von 3% (1.5 g).

*Titan/Palladium:* Zusätzlich werden 0.51 g Pd-Acetylacetonat zugegeben, und es resultiert ein Kontakt mit 3% Titan und 0.35% Pd.

*Mangan/Palladium:* Die Dotierung von 45 g AlF<sub>3</sub> mit einer wässrigen Lösung von 4.6 g MnCl<sub>2</sub> und 0.41 g PdCl<sub>2</sub> liefert einen Kontakt mit 4% Mn und 0.5% Pd.

*Chrom/Palladium:* Gleichartige Imprägnierung mit einer wässrigen Lösung von 4.56 g CrCl<sub>3</sub> und 0.41 g PdCl<sub>2</sub> führt zu einem Kontakt mit 3% Cr und 0.4% Pd auf AlF<sub>3</sub> als Träger.

<sup>1)</sup> 33. Mittel.: H. Bock, J. Wittmann und H. Müller, Chem. Ber. **115**, 2338 (1982), vorstehend.

<sup>2)</sup> Vorläufige Mittel.: H. Bock, J. Wittmann, J. Mintzer und J. Russow, Angew. Chem. **92**, 136 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 147 (1980).

<sup>3)</sup> Dissertation J. Wittmann, Univ. Frankfurt/M. 1981.

<sup>4)</sup> H. Bock, J. Mintzer, J. Wittmann und J. Russow, Dtsch. Ausg. Schrift P 3046330.0 (1980).

- 5) H. Bock und B. Solouki, *Angew. Chem.* **93**, 425 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 427 (1981).
- 6) T. J. Brice, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 968 (1946).
- 7) Onoda Chem. Co (Erf. J. Yuichi und K. Kazuhara), *Jap. Pat.* 7762208 (1977) [*Chem. Abstr.* **87**, 133857 (1977)].
- 8) Z. B. K. Weissermel und H.-J. Arpe, *Industrielle Organische Chemie*, S. 57, Verlag Chemie, Weinheim 1976.
- 9) D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker und C. R. Brundle, *Molecular Photoelectron Spectroscopy*, Wiley-Interscience, London 1970.
- 10) P. J. Basset und D. R. Lloyd, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 641.
- 11) H. J. Lempka, I. R. Passmore und W. C. Price, *Proc. Roy. Soc. London A* **304**, 53 (1968).
- 12) A. B. Cornford, D. C. Frost, C. A. McDowell, J. L. Ragle und J. A. Stenhouse, *J. Chem. Phys.* **54**, 2651 (1971).
- 13) C. R. Brundle, M. B. Robin und H. Basch, *J. Chem. Phys.* **53**, 2196 (1970).
- 14) H. J. Lempka und W. C. Price, *J. Chem. Phys.* **48**, 1875 (1968).
- 15) H. Bock, J. Wittmann und H.-J. Arpe, *Chem. Ber.* **115**, 2326 (1982).
- 16) Central Glass Co. Ltd. (Erf. N. Koketsu, F. Inone, T. Komatsu und K. Matsuoka), *Jap. Pat.* 7834705 (1978) [*Chem. Abstr.* **89**, 42399 (1978)].
- 17) H. Bock, B. Solouki, G. Bert, T. Hirabayashi, S. Mohmand und P. Rosmus, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* **26**, 634 (1978).
- 18) H. Bock, B. Solouki und J. Wittmann, *Angew. Chem.* **90**, 985 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 933 (1978).
- 19) H. Bock, *Chem. Rundschau* **34**, 3 (1981).

[393/81]