



⑪

630 326

Erfolgspatent für die Schweiz und Liechtenstein
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

⑫ PATENTSCHRIFT A5

⑯1 Gesuchsnummer: 8137/77

⑯3 Inhaber:
Kali-Chemie Aktiengesellschaft, Hannover 1 (DE)

⑯2 Anmeldungsdatum: 01.07.1977

⑯72 Erfinder:
Dr. Horst Böhm, Hannover 61 (DE)
Dr. Karl-Heinz Hellberg, Hannover 91 (DE)

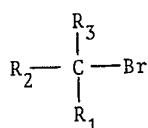
⑯4 Patent erteilt: 15.06.1982

⑯74 Vertreter:
Fritz Isler, Patentanwaltsbureau, Zürich

⑯5 Patentschrift
veröffentlicht: 15.06.1982

⑯4 Verfahren zur Herstellung von Brom-fluorkohlenwasserstoffen.

⑯7 Verbindungen der Formel



in welcher

R₁ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Alkyl oder Fluor oder enthaltendes Alkyl,

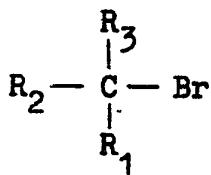
R₂ Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom

R₃ Fluor oder perfluoriertes Alkyl bedeuten, werden durch Umsetzung der entsprechenden Chlorverbindung mit HBr in der Gasphase bei 100 - 500°C in Gegenwart eines Katalysators hergestellt. Als Katalysator werden eine oder mehrere der folgenden Substanzen verwendet: Aktivkohle, Kieselsäuregel, Bromide der Alkali-Erdalkalimetalle, Zn-, Cd-, Cu-, Ag-, Al-, I₁ (I), Pb-, Cr-, Mn-, Fe-, Co-, Ni-Bromide, Bromide der seltenen Erden, Bromide der Platinmetalle oder Verbindungen der obigen Elemente, die mit Br oder HBr die entsprechenden Bromide bilden.

Die erhaltenen Verbindungen sind nützlich als Feuerlösch- oder Kältemittel.

PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zur Herstellung von gegebenenfalls chlorierten Brom-fluorkohlenwasserstoffen der allgemeinen Formel

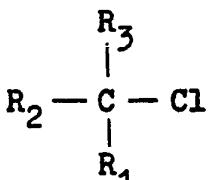


in der

R₁ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Alkyl oder Fluor enthaltendes Alkyl,

R₂ Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom

R₃ Fluor oder perfluoriertes Alkyl bedeuten,
durch Substitution von Chlor durch Brom in Verbindungen
der allgemeinen Formel



in der R₁, R₂ und R₃ die vorgenannte Bedeutung besitzen,
mit Bromwasserstoff in der Gasphase bei erhöhter Temperatur,
dadurch gekennzeichnet, dass man die Substitution bei
100 bis 500 °C in Gegenwart eines der folgenden Katalysato-
ren ausführt:

a) Aktivkohle

b) Kiesel säuregel

c) aktives Aluminiumoxid

d) Bromide der Elemente Li, Na, K, Rb, Cs; Mg, Ca, Sr,
Ba; Zn, Cd; Cu, Ag; Al, Tl(I); Pb; Cr; Mn; Fe, Co, Ni; Bro-
mide der seltenen Erdmetalle; Bromide der Platinmetalle;
Verbindungen der vorstehend genannten Elemente, die mit
Brom oder Bromwasserstoff ganz oder teilweise die entspre-
chenden Bromide bilden

e) Gemische der vorstehend genannten Katalysatoren

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
dass die Substitution bei Verweilzeiten zwischen 1 sec und
100 sec durchgeführt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
dass die Substitution bei Verweilzeiten zwischen 5 sec und 50
sec vorzugsweise 10 sec und 40 sec durchgeführt wird.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch
gekennzeichnet, dass die Substitution bei Temperaturen zwi-
schen 200 und 450 °C, vorzugsweise zwischen 300 und 400 °C
durchgeführt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet,
dass der Katalysator aus Aktivkohle und einem oder meh-
reren der genannten Metallbromide besteht.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet,
dass der Metallbromidanteil 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf
den Gesamtkatalysator, beträgt.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch
gekennzeichnet, dass das Molverhältnis Bromwasserstoff zu
Halogen-Kohlenwasserstoff-Ausgangsverbindung 1 : 10 bis
10 : 1 beträgt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass die Substitution in Gegenwart
von bis maximal 0,1 Mol Wasserstoff pro Mol Bromwasser-
stoff und/oder in Gegenwart von bis maximal 0,1 Mol Brom
pro Mol Bromwasserstoff durchgeführt wird.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch
gekennzeichnet, dass man Bromchloridfluormethan aus
Dichlordifluormethan herstellt und gegebenenfalls das bei

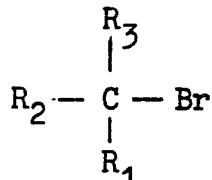
der Bromierung gebildete Dibromdifluormethan in die Re-
aktion zurückführt und zu Bromchloridfluormethan um-
setzt.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, da-
durch gekennzeichnet, dass man von Bromtrifluormethan
aus Chlortrifluormethan herstellt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, da-
durch gekennzeichnet, dass man 2-Brom-2-chlor-
1,1,1-trifluoräthan aus 2,2-Dichlor-1,1,1-trifluoräthan her-
stellt und gegebenenfalls das bei der Bromierung gebildete
2,2-Dibrom-1,1,1-trifluoräthan in die Reaktion zurückführt
und zu 2-Brom-2-chlor-1,1,1-trifluoräthan umsetzt.

15

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
gegebenenfalls chlorierten Brom-fluorkohlenwasserstoffen
der allgemeinen Formel

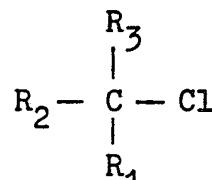


25 in der

R₁ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom, Alkyl oder Fluor
enthaltendes Alkyl,

R₂ Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom

R₃ Fluor oder perfluoriertes Alkyl bedeuten,
durch Substitution von Chlor durch Brom mit Bromwasser-
stoff in der Gasphase bei erhöhter Temperatur in Verbin-
dungen der allgemeinen Formel

30 in der R₁, R₂ und R₃ die vorgenannte Bedeutung besitzen.

Gegebenenfalls chlorierte Brom-fluorkohlenwasserstoffe
stellen wertvolle Feuerlöschmittel oder Kältemittel, wie z. B.
die Verbindungen Brom-chlor-difluormethan (CBrClF₂)
50 oder Bromtrifluormethan (CBrF₃), sowie Inhalations-
narkotika, wie z. B. die Verbindung 2-Brom-2-chlor-
1,1,1-trifluoräthan (CF₃CHBrCl), dar.

Die einzige Veröffentlichung zum eingangs erwähnten
Verfahren ist die US-PS 2 729 687, wonach die Substitution
55 bei Temperaturen von 500 bis etwa 650 °C erfolgt.

Nachteile bei diesem Verfahren sind die hohe Reak-
tionstemperatur, die damit zusammenhängende starke Ein-
engung der Werkstoffauswahl für den Reaktor, die niedrigen
Rohstoffumsätze und die geringe Selektivität für den Aus-
tausch nur eines von mehreren Chloratomen durch Brom.
Beispielsweise wird Dichlordifluormethan bei 600 °C, 22 Se-
kunden Kontaktzeit und einem HBr: CCl₂-F₂-Molverhältnis
von 0,8 nur zu 5 Mol-% zu Bromchloridfluormethan und
weiteren 5 Mol-% zu Dibromdifluormethan umgesetzt.

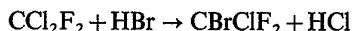
Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, die
Nachteile des bekannten Verfahrens zu vermeiden, insbeson-
dere die Reaktionstemperaturen zu erniedrigen, die Aus-
beute und die Selektivität der Substitution zu erhöhen.

Die Lösung dieser Aufgabe gelingt gemäss der Erfindung dadurch, dass man die Substitution bei 100 bis 500 °C in Gegenwart eines der folgenden Katalysatoren ausführt:

- a) Aktivkohle
 - b) Kieselsäuregel
 - c) aktives Aluminiumoxid
 - d) Bromide der Elemente Li, Na, K, Rb, Cs; Mg, Ca, Sr, Ba; Zn, Cd; Cu, Ag; Al, Tl(I); Pb; Cr; Mn; Fe, Co, Ni; Bromide der seltenen Erdmetalle (= SE); Bromide der Platinmetalle; Verbindungen der vorstehend genannten Elemente, die mit Brom oder Bromwasserstoff ganz oder teilweise die entsprechenden Bromide bilden
 - e) Gemische der vorstehend genannten Katalysatoren
- Katalysatoren für den Austausch von Chlor gegen Brom sind zwar schon bekanntgeworden (Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, 4. Auflage, Bd V/4, Seite 356; Z. E. Jolles in «Bromine and its Components», Verlag Ernest Benn Ltd., London 1966, Seite 384). Bei den dort umgesetzten Verbindungen handelt es sich jedoch um nicht fluorierte Chlorkohlenwasserstoffe. Wegen der bekannten Reaktionsträgheit von Chlor, gebunden in fluorinierten Chlorkohlenwasserstoffen, war es überraschend, dass der Chlor-Brom-Austausch in der Gasphase zur Herstellung von Brom(chlor)-fluorkohlenwasserstoffen durch Katalysatoren unter Ausschaltung der vorstehend aufgeführten Nachteile des in der USA-Patentschrift 2 729 687 beschriebenen Verfahrens bewirkt werden kann.

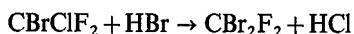
Nach dem erfindungsgemässen, kontinuierlich ausführbaren Verfahren können Verbindungen vorstehend genannter Formel eingesetzt bzw. hergestellt werden, die unter den erfindungsgemässen Reaktionsbedingungen in die Gasphase überführbar bzw. ausreichend stabil sind. Vorzugsweise enthalten diese Verbindungen ein bis drei Kohlenstoffatome im Molekül.

Wie in den nachstehenden Beispielen näher beschrieben, kann nach dem erfindungsgemässen Verfahren Dichlordifluormethan mit Bromwasserstoff nach der Gleichung

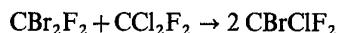


schon bei 350 °C an einem Kontakt, bestehend aus Aktivkohle mit 45 Gew.-% Zinkbromid bei einer Kontaktzeit von 11 sec und einem Molverhältnis Dichlordifluormethan zu Bromwasserstoff von 1:1 kontinuierlich umgesetzt werden unter Bildung von 36 Mol-% Bromchlordifluormethan, 5 Mol-% Dibromdifluormethan sowie ca. 0,5 Mol-% sonstiger organischer Bestandteile (wie Trifluormethan und Chlortrifluormethan) bezogen auf das eingesetzte Dichlordifluormethan.

Das als Nebenprodukt nach der Gleichung



entstandene Dibromdifluormethan kann, zusammen mit den nichtumgesetzten Ausgangsprodukten aus dem Reaktionsgemisch abgetrennt und, wie Beispiel 47 zeigt, kontinuierlich über den Kontakt zurückgeführt werden. Dabei wird das Dibromdifluormethan mit dem Dichlordifluormethan nach der Gleichung



zum gewünschten Bromchlordifluormethan umgesetzt, so dass sich letztlich eine Gleichgewichtskonzentration von 5 Dibromdifluormethan im Reaktionsgas einstellt. Dadurch wird eine außerordentlich hohe Selektivität der kontinuierlichen Bromierungsreaktion erreicht, indem aus Dichlordifluormethan in über 98%iger Ausbeute Bromchlordifluormethan gebildet wird. Der eingesetzte Katalysator besitzt 10 eine hohe Lebensdauer. Nach 674 Betriebsstunden war noch kein merklicher Abfall der Katalysatoraktivität zu beobachten. Aufgrund der relativ niedrigen Reaktionstemperaturen von 350 °C können kostengünstige Werkstoffe zum Bau des Reaktors eingesetzt werden, beispielsweise gängige Chromnickelstähle.

Die Reaktionsprodukte werden in üblicher Weise, bevorzugt durch Destillation unter Druck in ihre Bestandteile aufgetrennt. Eine weitere Variante für die Auf trennung des Reaktionsgemisches besteht darin, durch Zugabe von Chlor 20 zum Reaktionsgas den nicht umgesetzten Bromwasserstoff in Brom und weiteren Chlorwasserstoff umzusetzen und das Reaktionsgas entsprechend der deutschen Patentschrift 1 947 754 aufzutrennen, wobei das abgetrennte Brom zur 25 Herstellung von Bromwasserstoff-Ausgangsprodukt eingesetzt werden kann.

Beispiele 1 bis 46

Dichlordifluormethan und Bromwasserstoff wurden über Rotameter dosiert und in Rohrreaktoren an verschiedenen 30 Kontakten (Katalysatoren) bei Temperaturen zwischen 170 und 475 °C sowie unter Einhaltung von unterschiedlichen Verweilzeiten zur Umsetzung gebracht. Die Reaktoren waren aus Nickel bzw. Quarz gefertigt; die Beheizung derselben erfolgte von aussen.

In der nachfolgenden Tabelle I sind die Katalysatoren und die bei der Umsetzung eingehaltenen Reaktionsbedingungen zusammengestellt. Die mit den Ziffern 1) bis 9) bezeichneten Katalysatoren bestanden aus:

- 40) 1) Aktivkohle, Typ Contarbon WS4 der Firma Lurgi
- 2) Aktivkohle, gekörnt, der Firma Riedel de Haen
- 3) Aktivkohle, Typ Norit RKD Spezial der Firma Norit
- 4) Aktivkohle, Typ Contarbon W der Firma Lurgi
- 5) Al_2O_3 -activée, Typ A 2/5 der Firma Pechiney
- 6) KC-Trockenperlen der Firma KALI-CHEMIE
- 7) Aktivkohle, gekörnt, der Firma Riedel de Haen, belegt mit Metallbromid (in Gew.-%)
- 8) Aktivkohle, Typ Contarbon WS4 der Firma Lurgi, belegt mit CaBr_2 (in Gew.-%)
- 50) 9) Aktivkohle, Typ Norit RKD Spezial der Firma Norit, belegt mit 45 Gew.-% ZnBr_2

Die Reaktionsgase wurden nach Wasser- und NaOH-Wäsche sowie nach Schwefelsäuretrocknung durch Gaschromatographie auf die organischen Bestandteile untersucht. Die Ergebnisse sind in der Tabelle I zusammengestellt. Unter den meisten Versuchsbedingungen wurde das gewünschte Chlorbromdifluormethan in der Hauptsache erhalten.

Tabelle I
Beispiele 1 bis 46

Vers. Nr.	Katalysator	$\text{CCl}_2\text{F}_2 /$ HBr- Molverh.	Reakt.- Temp. (°C)	Kontakt- zeit (sec)	Org. Verb. im Reaktionsgas, Mol-%	CBrClF_2	CBr_2F_2	CCl_2F_2	sonstige Bestandteile
1	A-Kohle ¹	0,65	400	~12	6	0,5	93	0,5	
2	A-Kohle ¹	0,65	450	~12	20	2	76	4	

Tabelle I (Fortsetzung)
Beispiele 1 bis 46

Vers. Nr.	Katalysator	CCl ₂ F ₂ / HBr- Molverh.	Reakt.- Temp. (°C)	Kontakt- zeit (sec)	Org. Verb. im Reaktionsgas, Mol-%	CBrClF ₂	CBr ₂ F ₂	CCl ₂ F ₂	sonstige Bestandteile
3	A-Kohle ²	0,65	400	~12	7	—	92	1	
4	A-Kohle ²	0,65	475	10	21	1	70	8	
5	A-Kohle ³	0,92	430	10	21	3	74	2	
6	A-Kohle ⁴	0,65	450	~12	10	1	86	3	
7	Al ₂ O ₃ ⁵	1,0	170	17	8	3	85	4	
8	Al ₂ O ₃ ⁵	1,0	200	15	12	1	73	14	
9	SiO ₂ ⁶	1,0	450	~10	5	3	88	4	
10	Pyrophillit	1,0	350	11	2	0,5	97	0,5	
11	A-Kohle + 40% LiBr ⁷	1,0	380	20	9	1	—	0,5	
12	A-Kohle + 20% NaBr ⁷	1,0	380	20	11	1	87	1	
13	A-Kohle + 20% KBr ⁷	1,0	380	20	10	1	88	1	
14	A-Kohle + 20% RbBr ⁷	1,0	380	20	13	1	85	1	
15	A-Kohle + 40% CsBr ⁷	1,0	380	20	22	1	75	2	
16	A-Kohle + 10% MgBr ₂ ⁷	1,0	350	22	7	1	91	1	
17	A-Kohle + 10% CaBr ₂ ⁷	1,0	350	22	11	1	86	1	
18	A-Kohle + 10% CaBr ₂ ⁷	1,0	400	11	21	3	73	3	
19	A-Kohle + 40% CaBr ₂ ⁸	1,0	300	39	25	2	72	1	
20	A-Kohle + 40% CaBr ₂ ⁸	1,0	380	~11	21	4	73	2	
21	A-Kohle + 10% SrBr ₂ ⁷	1,0	360	22	8	1	91	0	
22	A-Kohle + 10% BaBr ₂ ⁷	1,0	360	22	7	—	92	1	
23	A-Kohle + 40% (Mg-Ca-Sr- Ba-Br ₂) ⁷	1,0	390	19	19	3	77	1	
24	A-Kohle + 45% ZnBr ₂ ⁷	1,0	300	~12	12	3	85	0,1	
25	A-Kohle + 45% ZnBr ₂ ⁷	1,0	320	~12	21	7	72	0,2	
26	A-Kohle + 45% ZnBr ₂ ⁷	1,0	350	~11	33	5	62	0,4	
27	A-Kohle + 45% ZnBr ₂ ⁹	1,0	350	~11	36	5	59	1,5	
28	A-Kohle + 50% ZnBr ₂ ⁷	1,5	350	20	39	10	49	2	
29	A-Kohle + 50% ZnBr ₂ ⁷	1,5	320	17	31	7	62	—	
30	A-Kohle + 50% ZnBr ₂ ⁷	2,0	320	21	21	2	77	—	
31	A-Kohle + 50% ZnBr ₂ ⁷	4,0	320	21	19	1	80	—	
32	A-Kohle + 45% CdBr ₂ ⁷	1,0	320	21	26	2	72	—	
33	A-Kohle + 45% CuBr ₂ ⁷	1,0	400	10	27	4	63	2	
34	A-Kohle + 30% AgNO ₃ ⁷	1,0	350	11	18	5	74	3	
35	A-Kohle + 15% AlCl ₃ ⁷	1,0	280	13	5	2	91	2	
36	A-Kohle + 45% ZnCl ₂ ⁷	1,0	350	11	29	4	66	1	
37	A-Kohle + 25% TlBr ⁷	1,0	350	20	11	4	83	2	
38	A-Kohle + 40% PbBr ₂ ⁷	1,0	300	24	21	3	75	1	
39	A-Kohle + 10% CrBr ₃ ⁷	1,0	400	19	23	4	65	8	
41	A-Kohle + 10% SEBr ₃ ⁷	1,0	300	24	5	1	93	1	
42	A-Kohle + 40% FeCl ₃ ⁷	1,0	275	13	30	3	62	5	
43	A-Kohle + 30% CoCl ₂ ⁷	1,0	400	10	18	3	64	3	
44	A-Kohle + 30% NiCl ₂ ⁷	1,0	425	10	20	3	64	3	
45	A-Kohle + 45% Zn(BF ₄) ₂ ⁷	1,0	350	11	35	7	57	1	
46	A-Kohle + 50% (Cu-, Ca-, Zn-Br ₂) ⁷	1,0	350	11	31	4	65	1	

Beispiel 47

In einem Quarzreaktor wurden an Aktivkohle (Typ Norit RKD Spezial der Firma Norit), die mit 40 Gew.-% Zinkbromid beaufschlagt war, Dichlordifluormethan, Dibromdifluormethan und Bromwasserstoff im molaren Verhältnis von 1 : 1 : 1 bei einer Reaktionstemperatur von 320 °C und einer Verweilzeit von 16 sec umgesetzt. Das säurefrei gewaschene und getrocknete Reaktionsgas enthielt 31 Mol-% Dichlordifluormethan, 28 Mol-% Bromchlordifluormethan und 41 Mol-% Dibromdifluormethan.

Beispiel 48

In einem Reaktor aus Nickel, der mit Aktivkohle (Typ Norit RKD Spezial der Firma Norit), die mit 45 Gew.-% Zinkbromid belegt war, wurden Chlortrifluormethan und

Bromwasserstoff im Molverhältnis 1 : 1 bei einer Reaktionstemperatur von 400 °C und einer Verweilzeit von 15 sec umgesetzt. Im halogenwasserstofffreien Reaktionsprodukt wurden durch Gaschromatographie 27 Mol-% Bromtrifluormethan neben 73 Mol-% nicht umgesetztem Chlortrifluormethan gefunden.

60

Beispiel 49

In einem Quarzreaktor, der mit einem Katalysator, bestehend aus 50 Gew.-% Aktivkohle (Typ Norit RKD-Spezial der Firma Norit), 25 Gew.-% Zinkbromid und 25 Gew.-% Calciumbromid, gefüllt war, wurden Chlortrifluormethan und Bromwasserstoff im molaren Verhältnis von 1 : 1,2 bei 400 °C und einer Verweilzeit von 22 sec umgesetzt. Im organischen Reaktionsprodukt wurden 36 Mol-% Bromtri-

fluormethan und 64 Mol-% nicht umgesetztes Chlortrifluoromethan gefunden.

Beispiel 50

In einem Nickelreaktor, der Aktivkohle enthielt, die mit 45 Gew.-% Zinkbromid beaufschlagt war, wurden Chlor-pentafluoräthan und Bromwasserstoff in einem molaren Verhältnis von 1 : 1 bei einer Temperatur von 450 °C und einer Verweilzeit von 15 sec umgesetzt. Das Reaktionsgas wurde mit Wasser und Natronlauge gewaschen und anschliessend mit Schwefelsäure getrocknet. Im getrockneten säurefreien Reaktionsgas wurden durch Gaschromatographie 13 Mol-% Brompentafluoräthan und 87 Mol-% Chlor-

pentafluoräthan gefunden. Nebenbestandteile hatten sich nicht gebildet.

Beispiel 51

In dem obengenannten Reaktor wurden 2,2-Dichlor-1,1,1-trifluoräthan und Bromwasserstoff im molaren Verhältnis 1 : 1 bei einer Temperatur von 350 °C und einer Verweilzeit von 15 sec an einem Katalysator, bestehend aus 55 Gew.-% Aktivkohle und 45 Gew.-% Zinkbromid, umgesetzt. Im getrockneten Reaktionsgas wurden gaschromatographisch 26 Mol-% 2-Brom-2-chlor-1,1,1-trifluoräthan und 9 Mol.-% 2,2-Dibrom-1,1,1-trifluoräthan neben nicht umgesetztem Ausgangsprodukt nachgewiesen.