



Wirtschaftspatent

Erteilt gemaeß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

215 014

Int.Cl.³ 3(51) B 01 J 27/12
C 07 C 19/08

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

(21) WP B 01 J/ 2503 915 (22) 29.04.83 (44) 31.10.84

(71) VEB CHEMIEWERK NUENCHRITZ;DD;
(72) LEHMS, INGEBURG,DIPL.-CHEM.;KADEN, REINFRIED,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;
MROSS, DIETER,DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;HASS, DIETER,PROF. DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;DD;

(54) KATALYSATOR FUER DIE HERSTELLUNG VON CHLORFLUORMETHANEN IN DER GASPHERE

(57) Die Erfindung betrifft einen Katalysator für die Gasphasenfluorierung von Chlorkohlenwasserstoffen der Methanreihe zur Gewinnung von vorzugsweise Monochlordifluormethan (R 22) und Dichlormonofluormethan (R 21). Der Katalysator besteht aus Aktivkohle, die mit Eisen(II)- und/oder Eisen(III)-fluoriden, gegebenenfalls mit einem Eisen(II)/(III)-Mischfluorid, belegt ist. Die mit dem Katalysator hergestellten fluorhaltigen Kohlenwasserstoffe finden Anwendung als Kältemittel, Aerosoltreibgase, für die Herstellung von Polytetrafluorethylen und anderen Fluorpolymeren.

Titel der Erfindung

Katalysator für die Herstellung von Chlorfluormethanen in der Gasphase.

5 Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft einen Katalysator für die Gasphasenfluorierung von Chlorkohlenwasserstoffen der Methanreihe zur Gewinnung von vorzugsweise Monochlordifluormethan (R 22) und Dichlormonofluormethan (R 21).

- 10 Die fluorhaltigen Kohlenwasserstoffe finden Anwendung als Kältemittel, Aerosoltreibgase, für die Herstellung von Polytetrafluorethylen und anderen Fluorpolymeren.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

- 15 Bekannt ist ein Verfahren der Katalysatorherstellung für die Gasphasenfluorierung von Chlorkohlenwasserstoffen durch Aufbringen von Eisen(III)-chlorid auf Aktivkohle [Ind. Eng. Chem. 39 (1947), 404-409] 7. Die Standzeit dieses Katalysators ist aber noch zu gering.

- 20 In der DE-PS 15 68 918 wird deshalb vorgeschlagen, die Aktivkohle mit Eisen(III)-chlorid und Natriumchlorid zu belegen.

- In der US-PS 3 342 881 wird vorgeschlagen, das während des Fluorierungsprozesses ausgetragene Eisen(III)-chlorid
25 ständig durch neues zu ersetzen, indem dem Katalysator metallisches Eisen zugemischt wird. Dieses soll mit dem sich während der Fluorierung von Chlorkohlenwasserstoffen bildenden Chlorwasserstoff reagieren. Jedoch begünstigt die Zugabe von metallischem Eisen gleichzeitig ein Dismutieren

der Fluorverbindungen, wodurch die geringe Selektivität bezüglich gewünschter Zielprodukte noch mehr gesenkt wird.

Bei allen genannten Beispielen bildet sich die austausch-
5 aktive Phase erst während der Formierung heraus.

Ziel der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Katalysator für die Gasphasenfluorierung zu finden.

- 10 Der Katalysator soll sich durch hohe Fluorierungsaktivität und -selektivität auszeichnen, die Gasphasenfluorierung in Richtung eines Produktes mit mittlerem Fluorierungsgrad, vorzugsweise R 21 und R 22, lenken, die Entstehung unerwünschter Nebenprodukte unterdrücken, ausreichende Stand-
15 festigkeit besitzen und technisch einfach aus leicht zugänglichen Ausgangsstoffen gewinnbar sein.

Darlegung des Wesens der Erfindung

- Erfindungsgemäß wird die Zielstellung erreicht, wenn das
20 Katalysatorträgermaterial in Form von Aktivkohle mit Eisenfluoriden belegt wird. Die Belegung mit den Eisenfluoriden kann durch Tränken mit Lösungen oder wässrigen Suspensionen erfolgen. In beiden Fällen haben die Katalysatoren gleiche Eigenschaften und gleiche Wirksamkeit.

- 25 Diese Art der Eisenbelegung mit Eisenfluoriden führt im Gegensatz zur Belegung mit Eisenchloriden überraschenderweise bei Eisen(II)-fluorid-Belegung zu höherer Fluorierungsaktivität als bei Eisen(III)-fluorid-Belegung.

- Die Belegung kann auch mit einem Gemisch aus Eisen(II)- und
30 Eisen(III)-fluorid erfolgen. Auf diese Weise ist die Produktzusammensetzung gezielt in Richtung R 21 (hoher Anteil Eisen(III)-fluorid) bzw. R 22 (niedriger Anteil Eisen(III)-fluorid) lenkbar. Dabei kann mit maximaler Eisen(III)-fluorid-Belegung eine maximale Produktion an R 21 und mit
35 maximaler Eisen(II)-fluorid-Belegung eine maximale Produktion an R 22 erreicht werden.

Tränkt man Aktivkohle mit einer Lösung des Mischfluorides $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ so entspricht das Fluorierungsprodukt dem Reaktionsgas, das mit einem Gemisch von FeF_2 -belegten Katalysator und FeF_3 -belegten Katalysator im Verhältnis 1 : 1 erreicht wird.

Ausführungsbeispiel

Herstellung des Katalysators I

10 500 ml Aktivkohle werden mit 130 ml einer 16,6%igen Eisen(II)-fluorid-Lösung getränkt und anschließend bei 373 K getrocknet.

Herstellung des Katalysators II

15 500 ml Aktivkohle werden mit 130 ml einer 16,7%igen Eisen(III)-fluorid-Lösung getränkt und anschließend bei 373 K getrocknet.

Herstellung der Katalysatoren III bis V

20 Die Katalysatoren I und II werden im angegebenen Verhältnis gemischt.

Herstellung des Katalysators VI

25 500 ml Aktivkohle werden mit 130 ml einer 16,7%igen Eisen(II, III)-fluorid-Lösung getränkt und anschließend bei 373 K getrocknet.

Fluorierung von Chloroform in Gegenwart dieser Katalysatoren

Der Einsatz der Eisen-Aktivkohle-Katalysatoren erfolgte mit je 150 ml Katalysator in einer Apparatur, bestehend aus Nickelrohrreaktor, Dosiereinrichtung für Fluorwasserstoff und Chloroform, Chloroform-Verdampfer, Mischer für Fluorwasserstoff und Chloroform, Wascheinrichtung für das gasförmige Reaktionsprodukt und Meß- und Regeleinrichtungen.

35 Das Reaktionsgemisch wurde nach Verlassen des Reaktors von Fluorwasserstoff und Chlorwasserstoff freigewaschen und

gas-chromatografisch untersucht.

Die Katalysatoren wurden mittels Röntgendiffraktometrie sowie ESR- und Mößbauer-Spektroskopie untersucht.

Die Katalysatorbelegung und die Zusammensetzung der Reaktionsgase bei einer Reaktionstemperatur von 523 K sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

10	Katalysatorbelegung (Vol.-%)			Reaktionsgase (Vol.-%)			
	FeF_2	Fe_2F_5	FeF_3	R 20	R 21	R 22	R 23
	100	0	0	Spuren	30	56	13
15	70	0	30	2	44	43	10
	50	0	50	4	56	36	4
	30	0	70	4	64	27	4
	0	0	100	6	78	15	Spuren
	0	100	0	5	54	36	5
20							

Erfindungsanspruch

- 5 1. Katalysator für die Herstellung von Chlorfluormethanen
in der Gasphase auf der Basis von Eisen-Aktivkohle-
Kombinationen und mit einem Gehalt von 8 bis 15 Masse-%
Eisen, dadurch gekennzeichnet, daß das Eisen als Eisen-
Fluor-Verbindung aufgebracht und danach der Katalysator
bei 300 bis 420 K, vorzugsweise bei 373 K, getrocknet
worden ist.
- 10 2. Katalysator gemäß Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß
als Eisen-Fluor-Verbindung die Eisenfluoride FeF_2
und/oder FeF_3 bzw. das Mischfluorid $\text{Fe}_2\text{F}_5 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ in
Form von Lösungen oder Suspensionen aufgebracht worden
15 sind.