



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) **1595 28**

Int.Cl.³

3(51) B 01 J 21/18
C 07 C 19/08

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 01 J/ 2301 176
(61) 155 515

(22) 20.05.81

(44) 16.03.83

- (71) siehe (72)
(72) KADEN, REINFRIED, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; LEHMS, INGEBURG, DIPL.-CHEM.;
MROSS, DIETER, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; DD;
(73) siehe (72)
(74) VEB CHEMIEWERK NUENCHRITZ, FORSCHUNGSSTELLE RADEBEUL, PATENTWESEN, 8122 RADEBEUL 1,
WILHELM-PIECK-STR. 35

(54) KATALYSATOR FÜR DIE HERSTELLUNG VON CHLORFLUORMETHANEN IN DER GASPHASE

(57) Die Erfindung betrifft einen Katalysator für die Gasphasenfluorierung von Chlorkohlenwasserstoffen der Methanreihe zur Gewinnung von vorzugsweise Dichlormonofluormethan (R 21). Der Katalysator besteht aus einer mit anorganischen Stickstoffverbindungen vorbehandelten Aktivkohle, die mit Eisenverbindungen 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 Dichlormonofluormethan (R 21) und Monochlordifluormethan (R 22).

- 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. Jedoch haben die nach diesem Verfahren erhaltenen Katalysatoren geringe
- 20 Stabilität und Standzeit, weil die im Kontakt enthaltenen Eisenverbindungen nicht fest mit der Aktivkohle verbunden sind und aus der Reaktionszone ausgetragen werden. Deshalb wird in der DE-PS 1 568 918 vorgeschlagen, die Aktivkohle mit Eisen(III)-chlorid und Natriumchlorid zu
- 25 belegen.

In der US-PS 3 342 881 wird vorgeschlagen, das während des Fluorierungsprozesses ausgetragene Eisen(III)-chlorid 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
5 bezüglich gewünschter Zielprodukte noch mehr gesenkt wird.

Ziel der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Katalysator für die Gasphasenfluorierung zu finden. Der Katalysator
10 soll sich durch hohe Fluorierungsaktivität und -selektivität auszeichnen, die Gasphasenfluorierung in Richtung eines Produktes mit einem mittleren Fluorierungsgrad, vorzugsweise R 21, lenken, die Entstehung unerwünschter Nebenprodukte, insbesondere R 23, 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 gemäß Verfahren des Hauptpatentes DD-PS 155 515 vor der Belegung mit Eisenverbindungen einer Behandlung mit anorganischen Stickstoffverbindungen, vorzugsweise mit molekularem Stickstoff, unterzogen worden ist. Die Behand-
25 lung kann zwischen 373 K und 673 K, vorzugsweise bei 573 K, erfolgen.

Ausführungsbeispiel

30 Herstellung des Katalysators I (Vergleichsbeispiel)
500 ml Aktivkohle werden mit 130 ml einer 37,8%igen Eisen(III)-chlorid-Lösung getränkt und anschließend bei 373 K getrocknet.

35 Herstellung des Katalysators II

Im vorgeheizten Reaktor wird die Aktivkohle bei 573 K unter

ständiger Stickstoffzufuhr 3 Stunden lang ausgeheizt. Die Belegung der erkalteten Aktivkohle mit Eisenchlorid erfolgt wie oben beschrieben.

5 Herstellung des Katalysators III

Im vorgeheizten Reaktor wird die Aktivkohle bei 573 K unter ständiger Stickstoffzufuhr 5 Stunden lang ausgeheizt. Die Belegung der erkalteten Aktivkohle mit Eisenchlorid erfolgt wie oben beschrieben.

10

Fluorierung von Chloroform in Gegenwart dieser Katalysatoren

Der Einsatz der Eisen-Aktivkohle-Katalysatoren erfolgte mit je 160 ml Katalysator in einer Apparatur, bestehend
15 aus Nickelrohrreaktor, Dosiereinrichtung für Fluorwasserstoff und Chloroform, Chloroform-Verdampfer, Mischer für Fluorwasserstoff und Chloroform, Wascheinrichtung für das gasförmige Reaktionsprodukt und Meß- und Regeleinrichtungen. Das Reaktionsgemisch wurde nach Verlassen des
20 Reaktors von Fluorwasserstoff und Chlorwasserstoff freigewaschen und gas-chromatografisch untersucht. Die Fluorierungsbedingungen und die Zusammensetzung der Reaktionsgase sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Fluorierungsergebnisse

Kataly- 5 sator	Fluorierungs- bedingungen		Reaktionsgas- zusammensetzung (Vol.-%)				
	Mol-Ver- hältnis	Reaktions- temperatur	R 20	R 21	R 22	R 23	
	HF : CHCl ₃	(K)					
10	I	1,9	523	8,9	34,4	50,5	5,7
		2,0	523	6,1	43,6	47,0	2,2
15	II	1,65	523	1,4	70,9	27,6	Sp. ¹⁾
		1,68	523	2,5	67,2	30,0	Sp. ¹⁾
20	III	1,81	523	4,7	68,7	26,6	Sp. ¹⁾
		2,2	523	4,9	66,3	28,7	Sp. ¹⁾

1) Sp. = Spuren

Erfindungsanspruch

1. Katalysator für die Herstellung von Chlorfluormethanen in der Gasphase auf der Basis von Eisen-Aktivkohle-Kombinationen mit einem Gehalt von 8 bis 15 Masse-%
- 5 Eisen gemäß Hauptpatent DD-Rs 155 545 , dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysatorträgermaterial vor dem Belegen mit Eisenverbindungen mit anorganischen Stickstoffverbindungen, vorzugsweise mit molekularem Stickstoff, behandelt worden ist.
- 10
2. Katalysator gemäß Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung des Trägermaterials bei Temperaturen von 373 K bis 673 K, vorzugsweise bei 573 K, erfolgte.
- 15 3. Katalysator gemäß Punkt 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Eisenverbindungen in Form von Eisen(III)-chlorid-Lösungen aufgebracht worden sind und danach der Katalysator bei 373 K getrocknet worden ist.