



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

0154 603

Int.Cl.³

3(51) C 07 C 19/08

C 07 C 17/20

B 01 J 23/74

B 01 J 23/78

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

21) WP C 07 C/ 225 387 (22) 21.11.80 (44) 07.04.82

71) siehe (72)

72) MAETZING, HANS-DIETER, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;
KOLDITZ, LOTHAR, PROF. DR. RER. NAT. HABIL. SC. DIPL.-CHEM.;
KLEIN, WOLFGANG, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; DD;

73) siehe (72)

74) HUMBOLDT-UNIVERSITÄT ZU BERLIN, DIREKTORAT FÜR FORSCHUNG, 1086 BERLIN, UNTER
DEN LINDEN

54) VERFAHREN ZUR SELEKTIVEN FLUORIERUNG VON METHANCHLORIDEN

57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Fluorierung von Methanchloriden. Ziel der Erfindung ist es, durch Verbesserung der Selektivität der Fluorierung insbesondere Chlordifluormethan aus Methanchloriden mit wasserfreiem Fluorwasserstoff in Gegenwart eines standfesten Katalysators zu gewinnen. Das erfindungsgemäße Verfahren wird in der Gasphase in Gegenwart eines geeigneten Katalysators durchgeführt, der durch Tränken von Aktivkohle mit wässriger FeCl_3 -Lösung und Nachbehandlung mit $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}$ oder durch Tränken von Aktivkohle mit einer altsauren Lösung von FeCl_3 und einem oder mehreren Alkali- oder/und Erdalkalichloriden hergestellt wird. Solche Katalysatoren zeichnen sich durch eine hohe Selektivität hinsichtlich der gewünschten Produkte und hohe Standfestigkeit aus. Das Verfahren kann in der chemischen Industrie angewendet werden.

Verfahren zur selektiven Fluorierung von Methanchloriden

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Fluorierung von Methanchloriden, das insbesondere der Gewinnung von Chlordifluormethan dient. Chlordifluormethan wird zum Beispiel als Ausgangsstoff für die Herstellung von Polytetrafluorethylen und als Kältemittel angewendet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Aus der Literatur ist bekannt, dass beim Überleiten einer Mischung von wasserfreiem Fluorwasserstoff mit einem Methanchlorid über mit Eisen(III)-chlorid beladene Aktivkohle eine partielle Fluorierung des organischen Substrats erfolgt (Ind. Eng. Chem. 39 (1947), 404-409). Der beschriebene Katalysator besitzt jedoch keine ausreichende Standzeit. In der US-PS 3 342 881 wird deshalb vorgeschlagen, dem Katalysator metallisches Eisen beizumengen bzw. einen Reaktor aus Eisen zu verwenden, um so zu gewährleisten, dass vom Katalysator abdampfendes Eisen(III)-chlorid ständig durch Eisen(III)-chlorid ersetzt wird, das als Folge der Reaktion von Eisen mit dem während der Fluorierung des Methanchlorids gebildeten Chlorwasserstoff entsteht; der Katalysator wird langzeitstabil.

Nachteilig für dieses Verfahren ist die Tatsache, dass Trichlormethan bei den für die Fluorierungsreaktion erforderlichen Temperaturen von 200-300°C bei Anwesenheit von metallischem Eisen erfahrungsgemäss dismutiert, so dass im Produktgemisch neben den gewünschten Fluorverbindungen aus Trichlormethan auch Fluorverbindungen der Tetrachlormethanreihe enthalten sind, deren destillative Abtrennung mit technischen Schwierigkeiten verbunden ist. Ausserdem ist die Selektivität für die Herstellung von CHClF_2 bzw. CHF_3 nicht ausreichend. In der Japan.Kokai 75 122 480 wird vorgeschlagen, ein Gemisch aus Methan, Chlor und wasserfreiem Fluorwasserstoff in Gegenwart eines Katalysators, bestehend aus mit Eisen(III)-chlorid und Natriumchlorid beladener Aktivkohle, umzusetzen. Man erhält jedoch nur ein Gemisch von verschiedenen Fluorierungsprodukten des Trichlor- und des Tetrachlormethans, das nur unter grossem technischem Aufwand mehr oder weniger vollständig getrennt werden kann.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Verbesserung der Selektivität der Fluorierung von Methanchloriden mit wasserfreiem Fluorwasserstoff in Gegenwart eines Katalysators, insbesondere in der Gewinnung von Chlordifluormethan, in der Verringerung technisch nicht gewünschter Fluorierungsprodukte bei genügender Standfestigkeit des Katalysators.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur selektiven Fluorierung von Methanchloriden zu entwickeln, das in Gegenwart eines geeigneten Katalysators durchgeführt wird, der die Selektivität der Fluorierung vorteilhaft beeinflusst, die Bildung technisch interessierender Fluorierungsprodukte wie Chlordifluormethan und Trifluormethan begünstigt, das Entstehen unerwünschter Nebenprodukte mindert und sich durch gute Standfestigkeit auszeichnet.

An einem aus Aktivkohle, beladen mit Eisen(III)-chlorid, bestehenden Katalysator durchgeführte eigene Untersuchungen zeigen, dass sich vor dem Formierungsprozess auf der Aktivkohle keine einheitliche Phase, sondern eine Mischung von Eisen(III)-chlorid, Eisen(III)-oxid-hydroxid, Eisen(III)-oxid und komplizierter zusammengesetzten Verbindungen befindet. Diese komplexe Zusammensetzung der Katalysatorbelegung hat zur Folge, dass Eisen(III)-chlorid-Aktivkohle-Katalysatoren nur unter Schwierigkeiten reproduzierbar hergestellt werden können. Nach der üblichen Formierung mit dem zur Reaktion einzusetzenden Gemisch aus wasserfreiem Fluorwasserstoff und einem Methanchlorid liegt auf dem Katalysator eine röntgenamorphe Belegung vor. Die Bindungslängen sind nicht einheitlich, was eine unterschiedliche Aktivität der katalytisch wirksamen Zentren zur Folge hat. Dieser Katalysator besitzt eine nicht ausreichende Selektivität, was beispielsweise darin zum Ausdruck kommt, dass die Fluorierung im Falle des Trichlormethans nicht genügend selektiv verläuft. Des weiteren wird auf Grund von Kristallisationserscheinungen, und nicht durch Abdampfen von Eisen(III)-chlorid, die katalytische Aktivität des Katalysators mit der Zeit geringer, der Katalysator besitzt eine unzureichende Standzeit.

Erfindungsgemäss wird die Aufgabe dadurch gelöst, dass ein Methanchlorid, beispielsweise Mono-, Di-, vorzugsweise Trichlormethan, oder Tetrachlormethan mit wasserfreiem Fluorwasserstoff in der Gasphase in einem Mengenverhältnis von 1 : 0,25 bis 1 : 4,5 bei einer Temperatur zwischen 200°C und 400°C in einem an sich bekannten Strömungsreaktor in Gegenwart eines geeigneten Katalysators zur Reaktion gebracht wird. Die Kontaktzeit beträgt wenige Sekunden.

Wir fanden, dass man einen geeigneten Katalysator A erhält, wenn Aktivkohle mit einer wässrigen Lösung von Eisen(III)-chlorid getränkt, mit einer alkalischen Lösung, vorzugsweise einer wässrigen konzentrierten Ammoniaklösung überschichtet, nach erfolgter Umsetzung abdekantiert und mehrmals mit destilliertem

Wasser gewaschen und die so imprägnierte Aktivkohle bei 220°C getrocknet wird. Auf der so behandelten Aktivkohle wird dabei eine austauschaktive Phase abgeschieden, die bereits vor der Formierung eine weitestgehende einheitliche Zusammensetzung besitzt und unerwartet während des Formierungsprozesses kristallisiert und im Vergleich zu dem in der US-PS 3 342 881 genannten Katalysator eine höhere Standzeit aufweist. Untersuchungen zeigen, dass dieser Katalysator A vor dem Formierungsprozess eine einheitliche Belegung, bestehend aus α -Eisen(III)-oxid aufweist.

Bei der oben genannten Gasphasenreaktion in Gegenwart dieses Katalysators A wird das α -Eisen(III)-oxid in eine komplexe Verbindung der allgemeinen Formel $H_{x-3}FeCl_{x-y}F_y$ umgewandelt. Die Fluorierungen ergaben überraschend, dass der so bereitete Katalysator dem nach der US-PS 3 342 881 hergestellten Katalysator überlegen ist und schon bei einer um 50°C tieferen Reaktionstemperatur eine bessere Selektivität besitzt. Im Falle der erfindungsgemässen Fluorierung von Trichlormethan werden keine Nebenprodukte erhalten, die durch die Fluorierung von Dismutationsprodukten des Trichlormethans entstehen könnten. Die Ausbeute an Chlordifluormethan beträgt 60 bis 72 % neben 29 bis 11 % Trifluormethan.

Wir fanden weiterhin, dass man einen ebenfalls geeigneten Katalysator B erhält, indem Aktivkohle mit einer Lösung von Eisen(III)-chlorid und einem Metallchlorid oder mehreren Metallchloriden von Elementen der 1. und /oder 2. Hauptgruppe des PSE, vorzugsweise von Elementen der 2. Hauptgruppe des PSE in Salzsäure, insbesondere in konzentrierter Salzsäure, getränkt wird. Vornehmlich wurden Magnesium- oder Bariumchlorid verwendet. Die in dieser Weise imprägnierte Aktivkohle wird bei etwa 200°C getrocknet und danach im Strömungsreaktor bei Reaktionstemperatur solange mit gasförmigem Fluorwasserstoff behandelt, bis ein vollständiger Austausch von Chlor gegen Fluor stattgefunden hat.

Anschliessend wird in Gegenwart dieses Katalysators B ein Chlormethan, vorzugsweise Trichlormethan, mit gasförmigem Fluorwasserstoff in einer Gasphasenreaktion wie beschrieben umgesetzt. Die Ausbeute an Chlordifluormethan beträgt 52 bis 71 %, daneben entsteht Trifluormethan in untergeordneter Menge. Andere Fluorierungsprodukte treten nicht auf.

Untersuchungen an dem Katalysator B mittels Röntgendiffraktometrie sowie ESR- und Mößbauer-Spektroskopie zeigen, dass man auf diese Weise unerwartet auf der Aktivkohle ebenfalls kristalline austauschaktive Phasen abscheiden kann. Dabei handelt es sich um Koordinationsverbindungen des Eisens mit Fluor, Chlor und gegebenenfalls Sauerstoff als Liganden und den entsprechenden Kationen, vorzugsweise von Elementen der 2. Hauptgruppe des PSE. Die Fluorierungsversuche ergaben, dass durch das zusätzliche Aufbringen von Metallchloriden in Verbindung mit der oben beschriebenen Formierung im Vergleich mit dem herkömmlichen Eisen(III)-chlorid-Aktivkohle-Katalysator nach der US-PS 3 342 881 und den Katalysatoren nach der Japan-Kokai 75 122 480 die Selektivität verbessert ist. Die Fluorierungsaktivität ist nach unseren Untersuchungen abhängig von der Gitterenergie der Fluoride der zusätzlich als Chlorid aufgebrachten Metalle, der Temperatur, dem Eisengehalt des Katalysators sowie der Menge an zusätzlich aufgebrachtem Metallchlorid.

Durch die erfindungsgemässe Abscheidung einer kristallinen austauschaktiven Phase wird ausserdem erreicht, dass der Anteil an technisch nicht gewünschten Fluorierungsprodukten bei genügender Standfestigkeit des Katalysators B verringert wird. Im Falle der Fluorierung von Trichlormethan in Gegenwart von B treten Nebenprodukte, die durch Fluorierung von Dismutierungsprodukten des Trichlormethans entstehen können, nicht mehr auf.

Ausführungsbeispiele

1. Herstellung des Katalysators A

50 g Aktivkohle werden mit einer Lösung von 13,5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 30 ml Wasser getränkt, dann wird mit einer konzentrierten wässrigen NH_3 -Lösung überschichtet. Nach beendeter Reaktion wird abdekantiert, mit destilliertem Wasser chloridfrei gewaschen und die so imprägnierte Aktivkohle bei 200°C im Trockenschrank getrocknet. Nach dem Trocknen wird der Katalysator im Strömungsreaktor mit dem einzusetzenden Reaktionsgemisch bis zur Produktkonstanz behandelt. Der so erhaltene Katalysator wird im folgenden als A bezeichnet.

2. Herstellung des Katalysators B

50 g Aktivkohle werden mit einer Lösung von 13,5 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und einer dem Molverhältnis $\frac{1}{a} m_{\text{Ma}^+} / m_{\text{Fe}^{3+}} = x$ entsprechenden Menge an dem zusätzlich aufzubringenden Metallchlorid $\text{M}^{\text{a}+}\text{Cl}_a$ in 30 ml konz. Salzsäure getränkt, dann wird bei 200°C im Trockenschrank getrocknet und anschließend im Strömungsreaktor bei Reaktionstemperatur solange mit gasförmigem Fluorwasserstoff behandelt, bis ein vollständiger Austausch von Chlor gegen Fluor erfolgt ist. Danach wird der Katalysator mit dem einzusetzenden Reaktionsgemisch bis zur Produktkonstanz behandelt. Der so erhaltene Katalysator wird im folgenden als B bezeichnet.

3. Fluorierung von Trichlormethan in Gegenwart von Katalysator A

Die Fluorierung erfolgt in einer aus folgenden Einheiten bestehenden Versuchsanordnung:

1. Fluorwasserstoff-Dosierteil
2. Trichlormethan-Dosierteil
3. Verdampfer
4. Mischer
5. Reaktor

Die Dosierung von Fluorwasserstoff und Chloroform erfolgt nach bekannten Methoden.

Im Mischer, bestehend aus Nickel, erfolgt die Durchmischung des Chloroforms mit dem über einen beheizten Teflonschlauch zugeführten Fluorwasserstoff sowie eine Vorwärmung des Gemisches, das dann in den Nickelreaktor geleitet und dort an dem auf einem Siebboden befindlichen Katalysator umgesetzt wird.

Ausführungsbeispiel 3.1, Kontaktzeit $t_K = 5$ sec

Kontaktgemisch HF:CHCl₃ 1:0,5

T [°C]	CHClF ₂ [Masse-%]	CHF ₃ [Masse-%]
300	60,9	29,9
250	71,7	10,8

4. Fluorierung von Trichlormethan in Gegenwart von Katalysator B

Die Fluorierung erfolgt in der oben beschriebenen Apparatur. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Ausführungsbeispiel 4.1, Molverhältnis: $x = \frac{1}{a} m_{Ma} + m_{Fe} 3+$

Reaktionstemperatur: 270°C

Reaktionsgemisch: HF:CHCl₃ 1:0,5

Kontaktzeit: 5 sec

M	$U_{MF}^{1)}$	$CHClF_2$ [Masse-%]	CHF_3 [Masse-%]
Mg	2 925	60	14
Ca	2 636	57	12
Ba	2 360	57	8
Li	1 030	57	6
Na	910	52	4

1) Gitterenergie der Fluoride der zusätzlich aufgetragenen Metalle in kJ/mol

Ausführungsbeispiel 4.2, Molverhältnis: $x = \frac{1}{a} m_{M^{a+}}/m_{Fe^{3+}}$

Reaktionstemperatur: 290°C

Reaktionsgemisch: HF:CHCl₃ 1:0,5

Kontaktzeit: 5 sec

M	$CHClF_2$ [Masse-%]	CHF_3 [Masse-%]
Li	70,8	22,3

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur selektiven Fluorierung von Methanchloriden mit Fluorwasserstoff in der Gasphase in Gegenwart eines Katalysators gekennzeichnet dadurch, daß in an sich bekannter Weise ein Methanchlorid, beispielsweise Mono-, Di-, vorzugsweise Trichlormethan, oder Tetrachlormethan mit Fluorwasserstoff in einem Mengenverhältnis von 1 : 0,25 bis 1 : 4,5 in der Gasphase in Gegenwart eines Katalysators A, der durch Tränken von Aktivkohle mit einer wäßrigen Eisen (III)-Salzlösung, Überschichten mit einer alkalischen Lösung, durch Abdekantieren dieser Lösung nach der Reaktion, Waschen mit Wasser und Trocknen zwischen 100°C und 200°C als einheitlich mit α -Eisen (III)-oxid belegte Aktivkohle bereitete worden ist, oder in Gegenwart eines Katalysators B, der durch Tränken von Aktivkohle mit einer salzsauren Lösung von Eisen (III)-chlorid und einem Metallchlorid oder mehreren Metallchloriden von Elementen der 1. und/oder der 2. Hauptgruppe des PSE im molaren Verhältnis von Eisen(III)-chlorid zu dem Metallchlorid oder den Metallchloriden zwischen 1 : 0,001 und 1 : 3, Trocknen zwischen 100°C und 200°C und Nachbehandlung mit wasserfreiem, gasförmigem Fluorwasserstoff in einem Strömungsreaktor zwischen 200°C und 400°C bis zum vollständigen Austausch von Chlor gegen Fluor hergestellt worden ist, bei Temperaturen zwischen 200°C und 400°C zur Reaktion gebracht wird.

2. Verfahren nach Punkt 1 gekennzeichnet dadurch, daß der Katalysator A oder B einen Eisengehalt von 2 bis 15 % besitzt.