



## Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

# 203 314

Int.Cl.<sup>3</sup>

3(51)

C 07 C 19/08

B 01 J 23/74

**AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 07 C/ 2354 042

(22) 04.12.81

(44) 19.10.83

(71) siehe (72)

(72) LEHMS, INGEBURG, DIPL.-CHEM.; KADEN, REINFRIED, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.;  
MROSS, DIETER, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; DD;

(73) siehe (72)

(74) VEB CHEMIEWERK NUENCHRITZ FORSCHUNGSST. RADEBEUL PATENTWESEN 8122 RADEBEUL 1  
WILHELM-PIECK-STR. 35

(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 Dichlormonofluormethan (R 21). Der Katalysator besteht aus Aktivkohle, die mit Eisen(II)-Verbindungen, gegebenenfalls im Gemisch mit Eisen(III)-Verbindungen, 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).

- 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]. Die Standzeit dieses Katalysators wird aber nur sehr geringfügig verbessert.

- 20 Deshalb wird in der DE-PS 1 568 918 vorgeschlagen, die Aktivkohle mit Eisen(III)-chlorid und Natriumchlorid zu belegen und somit die Selektivität zu verbessern.
- In der US-PS 3 342 881 wird vorgeschlagen, dem Katalysator  
25 metallisches Eisen zuzusetzen und somit den Verlust an Eisen(III)-chlorid während der Fluorierung zu ersetzen. Das Eisenchlorid soll bei der Reaktion mit dem sich während der Fluorierung von Chlormethan gebildeten Chlor-

wasserstoff entstehen. Jedoch führt die Anwesenheit von metallischem Eisen zu verstärkter Dismutation, wodurch die schon geringe Selektivität bezüglich gewünschter Zielprodukte noch mehr gesenkt wird.

5 Die Standzeitverbesserung ist nur sehr gering.

#### Ziel der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Katalysator für die Gasphasenfluorierung zu finden, der sich  
10 durch hohe Fluorierungsaktivität auszeichnet, die Gasphasenfluorierung in Richtung eines gewünschten Produktes, vorzugsweise R 21, lenkt, die Entstehung unerwünschter Nebenprodukte (z. B. R 23) unterdrückt, ausreichende Standfestigkeit besitzt und der technisch einfach aus  
15 leicht zugänglichen Ausgangsstoffen gewinnbar ist.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Erfindungsgemäß wird die Zielstellung erreicht, wenn das Katalysatorträgermaterial in Form von Aktivkohle mit  
20 Eisen(II)-Verbindungen belegt wird. Die Belegung mit Eisen(II)-Verbindungen erfolgt durch Tränken mit einer wäßrigen Lösung. Diese Art der Eisenbelegung führt überraschenderweise zu hoher Aktivität und großer Selektivität bezüglich des Produktes Dichlormonofluormethan  
25 (R 21).

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

AusführungsbeispielHerstellung des Katalysators I (Vergleichsbeispiel)

500 ml Aktivkohle werden mit 130 ml einer 37,8%igen  
 5 Eisen(III)-chlorid-Lösung getränkt und anschließend  
 bei 373 K getrocknet.

Herstellung des Katalysators II

500 ml Aktivkohle werden mit 130 ml einer 27,8%igen  
 10 Eisen(II)-chlorid-Lösung getränkt und anschließend  
 bei 373 K getrocknet.

Fluorierung von Chloroform in Gegenwart dieser Katalysatoren

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

Tabelle 1

Katalysatorbelegung (Vol.-%)		Reaktionsgase (Vol.-%)				
30	FeCl <sub>2</sub>	FeCl <sub>3</sub>	R 20	R 21	R 22	R 23
	100	0	6,3	69,8	24,0	Spuren
	50	50	8,4	43	46	2,6
	29	71	5,3	38,1	53,8	2,8
35	0	100	Spuren	27	65	8

Erfindungsanspruch

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-%  
5 Eisen, dadurch gekennzeichnet, daß das Eisen als Eisen-  
verbindung in Form von Eisen(II)-salzen, vorzugsweise  
als Eisen(II)-chlorid-Lösung, 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  
die Eisenverbindungen in Form von Eisen(II)- und  
Eisen(III)-salzen, vorzugsweise von Eisen(II)-chlorid-  
Lösung und Eisen(III)-chlorid-Lösung, aufgebracht  
15 worden sind und danach der Katalysator bei 300 bis  
420 K, vorzugsweise bei 373 K, getrocknet worden ist.