



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

215 013

Int.Cl.³ 3(51) B 01 J 27/12
B 01 J 21/18
C 07 C 19/08

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 01 J/ 2503 923 (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.;DD;

(54) **KATALYSATOR FUER DIE HERSTELLUNG VON CHLORFLUORMETHANEN IN DER GASPHASE**

(57) Die Erfindung betrifft einen Katalysator für die Gasphasenfluorierung von Chlorkohlenwasserstoffen der Methanreihe zur Gewinnung von wahlweise Dichlormonofluormethan (R 21), Monochlordifluormethan (R 22) und/oder Trifluormethan (R 23). Der Katalysator besteht aus Aktivkohle, die mit Eisenoxifluoriden belegt ist. Die mit dem Katalysator hergestellten fluorhaltigen Kohlenwasserstoffe finden Anwendung als Kältemittel, Aerosoltreibgase, für die Herstellung von Polytetrafluorethylen und anderen Fluorpolymeren sowie als Ätzwasser in der Mikroelektronik.

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 wahlweise Dichlormonofluormethan (R 21), Monochlordifluormethan (R 22) und/oder Trifluormethan

10 (R 23).

Die fluorhaltigen Kohlenwasserstoffe finden Anwendung als Kältemittel, Aerosoltreibgase, für die Herstellung von Polytetrafluorethylen und anderen Fluorpolymeren sowie als Ätzelektrolyt in der Mikroelektronik.

15

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Für die Gasphasenfluorierung von Chlorkohlenwasserstoffen ist ein Verfahren der Katalysatorherstellung durch Aufbringen von Eisen(III)-chlorid auf Aktivkohle bekannt

20 Ind. Eng. Chem. 39 (1947), 404-409, 7. Die Standzeit dieses Katalysators ist nicht ausreichend.

Deshalb wird in der US-PS 3 342 881 vorgeschlagen, dem Katalysator 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 Chlorwasserstoff entstehen. Jedoch führt die Anwesenheit von metallischem Eisen zu verstärkter Dismutation, wodurch die schon geringe Selektivität bezüglich gewünschter Zielprodukte noch mehr gesenkt wird.

30

In der DE-PS 15 68 918 wird vorgeschlagen, die Aktivkohle mit Eisenchlorid und Natriumchlorid zu belegen und somit die Selektivität zu verbessern. Die Standzeitverbesserung

ist aber nur sehr gering.

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

5 Ziel der Erfindung

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

Die Katalysatoren sollen sich durch hohe Fluorierungsakti-
10 vität und -selektivität auszeichnen, die Gasphasenfluorie-
rung je nach Bedarf in Richtung eines wählbaren Fluorie-
rungsgrades lenken, die Entstehung unerwünschter Nebenpro-
dukte unterdrücken, ausreichende Standfestigkeit besitzen
und technisch einfach aus leicht zugänglichen Ausgangs-
stoffen gewinnbar sein.

15

Darlegung des Wesens der Erfindung

Überraschenderweise wird die Zielstellung erreicht, wenn
das Katalysatorträgermaterial in Form von Aktivkohle mit
Eisenoxifluoriden belegt worden ist. Die Belegung mit den
20 Eisenverbindungen erfolgt entweder durch Tränken mit wäss-
rigen Suspensionen oder mit fluorwasserstoffhaltigen Lö-
sungen (bis etwa 2 % HF) des jeweiligen Oxifluorides. Die
nach beiden Methoden hergestellten Katalysatoren unterschei-
den sich weder in ihren Eigenschaften noch in ihrer Wirk-
25 samkeit.

Diese Art der Eisenbelegung führt überraschend zu hoher
Aktivität und großer Selektivität bezüglich gewünschter
Produkte unterschiedlichen Fluorierungsgrades, vorzugsweise
R 21 und R 22 oder auch R 23 und R 22.

30

Ausführungsbeispiel

Herstellung des Katalysators I

500 ml Aktivkohle werden mit 130 ml einer 9,1%igen Eisen-
35 oxifluorid-Suspension (FeOF) getränkt und anschließend bei
373 K getrocknet.

Herstellung des Katalysators II

500 ml Aktivkohle werden mit 130 ml einer 10,2%igen Eisen-oxifluorid-Suspension (Fe_2OF_4) getränkt und anschließend bei 373 K getrocknet.

5

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. Das Reaktionsgemisch wurde nach Verlassen des Reaktors von Fluorwasserstoff und Chlorwasserstoff freigewaschen und gas-chromatografisch untersucht.

15 Die Versuchsbedingungen und die Zusammensetzung der Reaktionsgase sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

20

Katalysator	Reaktionstemp.	Reaktionsgase (Vol.-%)			
	K	R 20	R 21	R 22	R 23
I	503	3,2	71,2	23,7	0,8
I	523	3,8	49,9	43,9	2,4
II	503	-	3,0	78,0	19,0
II	513	-	2,8	64,1	33,1
II	523	0,4	6,5	53,1	40,0
II	543	-	0,6	21,5	77,9

Erfindungsanspruch

1. Katalysator für die Herstellung von Chlorfluormethanen
in der Gasphase auf der Basis von Eisen-Aktivkohle-
5 Kombinationen und mit einem Gehalt von 8 bis 15 Masse-%
Eisen, dadurch gekennzeichnet, daß das Eisen als Eisen-
verbindung in Form von Eisenoxifluoriden aufgebracht
und danach der Katalysator bei 300 bis 420 K, vorzugs-
weise bei 373 K, getrocknet worden ist.
10
2. Katalysator gemäß Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die Eisenverbindungen in Form von wässrigen Suspensio-
nen der Eisenoxifluoride oder in Form von fluorwasser-
stoffhaltigen Lösungen aufgebracht worden sind und da-
15 nach der Katalysator bei 300 bis 420 K, vorzugsweise
bei 373 K, getrocknet worden ist.