



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11) **1590 41**

Int.Cl.³ 3(51) **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/ 2301 184

(22) 20.05.81

(44) 16.02.83

(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 FUER DIE HERSTELLUNG VON CHLORFLUORMETHANEN IN DER GASPHASE**

(57) Herstellung von Harnstoffkörnern durch Prillen oder Granulieren einer Harnstoffschmelze oder einer wässrigen Harnstofflösung, welche Schmelze oder Lösung einen magnesiumoxydhaltigen Zusatz enthält. Die so erhaltenen Harnstoffkörner zeigen eine große Bruchfestigkeit, eine große scheinbare Dichte und eine sehr geringe Neigung zum Zusammenbacken und eignen sich zur Bulk-mischung mit Superphosphat- und Tripelphosphatkörnern.

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 Für die Gasphasenfluorierung von Chlorkohlenwasserstoffen ist ein Verfahren der Katalysatorherstellung durch Aufbringen von Eisen(III)-chlorid auf Aktivkohle bekannt [Ind. Eng. Chem. 39 (1947), 404-409]. Die Standzeit dieses Katalysators ist nicht ausreichend.
- 20 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
- 25 Chlorwasserstoff entstehen. Jedoch führt die Anwesenheit von metallischem Eisen zu verstärkter Dismutation, wodurch die schon geringe Selektivität bezüglich gewünschter Zielprodukte noch mehr gesenkt wird.
- In der DE-PS 1 568 918 wird vorgeschlagen, die Aktivkohle

mit Eisenchlorid und Natriumchlorid zu belegen und somit die Selektivität zu verbessern. Die Standzeitverbesserung ist aber nur sehr gering.

5 Ziel der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen Katalysator für die Gasphasenfluorierung zu finden. Der Katalysator soll sich durch hohe Fluorierungsaktivität und -selektivität auszeichnen, die Gasphasenfluorierung in
10 Richtung des gewünschten Produktes, vorzugsweise R 22, lenken, die Entstehung unerwünschter Nebenprodukte (z. B. R 23) unterdrücken, ausreichende Standfestigkeit besitzen und technisch einfach aus leicht zugänglichen Ausgangsstoffen gewinnbar sein.

15

Darlegung des Wesens der Erfindung

Erfindungsgemäß wird die Zielstellung erreicht, wenn das Katalysatorträgermaterial in Form von Aktivkohle vor der Belegung mit Eisenverbindungen einer thermischen Behand-
20 lung mit sauerstoffhaltigem Gas, vorzugsweise Luft, unterzogen worden ist.

Die thermische Vorbehandlung kann durch Leiten der sauerstoffhaltigen Gase über die im Reaktor angebrachte Aktivkohle erfolgen. Die Temperatur soll zwischen 500 K und
25 620 K, vorzugsweise 573 K, betragen. Die Belegung mit Eisenverbindungen erfolgt durch Tränken aus einer wässrigen Lösung.

Diese Vorbehandlung der Aktivkohle führt zu hoher Standfestigkeit, großer Selektivität und hoher Aktivität.

30

Ausführungsbeispiel

Herstellung des Katalysators I (Vergleichsbeispiel)

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

Herstellung des Katalysators II

Im vorgeheizten Reaktor wird die Aktivkohle bei 573 K unter ständiger Luftzufuhr 24 Stunden lang ausgeheizt. Die Belegung der erkalteten Aktivkohle mit Eisenchlorid 5 erfolgt wie oben beschrieben.

Fluorierung von Chloroform in Gegenwart dieser Katalysatoren

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 gasförmige Reaktionsprodukt und Meß- und Regeleinrichtungen. Das Reaktionsgemisch wurde nach Verlassen des Reaktors von Fluorwasserstoff und Chlorwasserstoff freigewaschen und gas-chromatografisch untersucht. Die Fluorierungsbedingungen und die Zusammensetzung der Reaktionsgase sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

20

Tabelle 1: Fluorierungsergebnisse

Katalysator	Fluorierungsbedingungen		Reaktionsgaszusammensetzung (Vol.-%)			
	Mol-Verhältnis HF : CHCl ₃	Reaktionstemperatur (K)				
			R 20	R 21	R 22	R 23
25	I	523	8,9	34,4	50,5	5,7
		543	10,8	11,1	63,1	14,8
35	II	523	4,8	19,05	70,1	6,2
		523	5,1	18,8	69,0	6,8

Erfindungsanspruch

1. Katalysator für die Herstellung von Chlorfluormethanen in der Gasphase auf Basis von Eisen-Aktivkohle-Kombinationen mit einem Gehalt von 8 bis 15 Masse-%
- 5 Eisen, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysatorträgermaterial vor dem Belegen mit Eisenverbindungen mit sauerstoffhaltigem Gas, vorzugsweise Luft, thermisch behandelt worden ist.
- 10 2. Katalysator gemäß Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die thermische Behandlung bei 500 bis 620 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.