



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101772480 B

(45) 授权公告日 2013. 12. 25

(21) 申请号 200880102212. 3

B01J 21/18 (2006. 01)

(22) 申请日 2008. 08. 08

B01J 35/06 (2006. 01)

(30) 优先权数据

60/963, 913 2007. 08. 08 US

12/187, 887 2008. 08. 07 US

(56) 对比文件

CN 1436591 A, 2003. 08. 20,

WO 2007053736 A2, 2007. 05. 10,

WO 2007056128 A1, 2007. 05. 18,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 02. 05

审查员 王静平

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/072549 2008. 08. 08

(87) PCT申请的公布数据

W02009/021154 EN 2009. 02. 12

(73) 专利权人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 H·王 童雪松

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 刘锴 韦欣华

(51) Int. Cl.

C07C 17/04 (2006. 01)

C07C 21/06 (2006. 01)

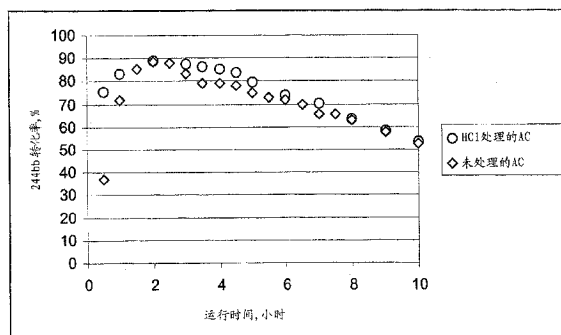
权利要求书1页 说明书4页 附图5页

(54) 发明名称

使用预处理的活性炭催化剂的氢氯氟烃脱氯化氢

(57) 摘要

本发明提供一种在用于脱氯化氢工艺之前, 预处理活性炭的方法。所述方法包括使活性炭与酸、液相氧化剂或气相氧化剂混合。经受这些方法中的一种或多种处理的活性炭在脱氯化氢工艺中可表现出改善的稳定性。



1. 一种生产氟化烯烃的方法,包括:

在稳定的去矿化的活性碳催化剂存在下使氢氟氯烷烃脱氯化氢;

其中,所述氢氟氯烷烃选自1,1,1,2-四氟-2-氯丙烷、1,1,1,2-四氟-3-氯丙烷、1,1,1,3-四氟-3-氯丙烷、1,1,1,3-四氟-2-氯丙烷、1,1,1,2,3-五氟-2-氯丙烷、1,1,1,2,3-五氟-3-氯丙烷、1,1,1,3,3-五氟-3-氯丙烷、1,1,1,3,3-五氟-2-氯丙烷、1,1,1,2,3,3-六氟-2-氯丙烷和1,1,1,2,3,3-六氟-3-氯丙烷组成的组。

2. 如权利要求1所述的方法,其中,所述氢氟氯烷烃是1,1,1,2-四氟-2-氯丙烷。

3. 如权利要求1所述的方法,其中,所述氟化烯烃选自2,3,3,3-四氟丙烯、1,3,3,3-四氟丙烯、1,2,3,3,3-五氟丙烯、1,1,3,3,3-五氟丙烯和1,1,2,3,3,3-六氟丙烯组成的组。

4. 如权利要求2所述的方法,其中,所述氟化烯烃是2,3,3,3-四氟丙烯。

5. 如权利要求1所述的方法,其中,所述稳定的催化剂是活性碳,所述活性碳已经在选自盐酸和氢氟酸组成的组中的至少一种酸存在下去矿化。

6. 如权利要求1所述的方法,其中,所述稳定的催化剂是去矿化的活性碳,所述活性碳还已经在选自硝酸和过氧化氢组成的组中的至少一种液相氧化剂存在下或在选自O₂和CO₂组成的组中的至少一种气相氧化剂存在下被氧化。

7. 如权利要求5所述的方法,其中,所述去矿化的活性碳已经在选自硝酸、过氧化氢、和O₂组成的组中的至少一种氧化剂存在下被进一步氧化。

8. 一种预处理活性碳催化剂的方法,包括:

通过使所述活性碳催化剂与选自盐酸和氢氟酸组成的组中的至少一种酸接触来去矿化所述活性碳催化剂,和

通过使所述活性碳催化剂与选自硝酸、过氧化氢、O₂和CO₂组成的组中的至少一种氧化剂接触来氧化所述活性碳催化剂。

9. 一种生产氟化烯烃的方法,包括:

在活性碳催化剂存在下使氢氟氯烷烃脱氯化氢,该活性碳催化剂经去矿化和氧化,

其中,所述氢氟氯烷烃选自1,1,1,2-四氟-2-氯丙烷、1,1,1,2-四氟-3-氯丙烷、1,1,1,3-四氟-3-氯丙烷、1,1,1,3-四氟-2-氯丙烷、1,1,1,2,3-五氟-2-氯丙烷、1,1,1,2,3-五氟-3-氯丙烷、1,1,1,3,3-五氟-3-氯丙烷、1,1,1,3,3-五氟-2-氯丙烷、1,1,1,2,3,3-六氟-2-氯丙烷和1,1,1,2,3,3-六氟-3-氯丙烷组成的组。

使用预处理的活性炭催化剂的氢氯氟烃脱氯化氢

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请涉及和要求 2007 年 8 月 8 日申请的美国专利申请 60/963,913 的优先权，其在此参考引入。

背景技术

[0003] 1. 技术领域

[0004] 本发明涉及一种在脱氯化氢工艺中使用活性炭的方法。更具体地说，本发明涉及一种使用预处理的活性炭由氢氯氟烷烃制备氟代烯烃的方法。

[0005] 2. 相关技术说明

[0006] 活性炭可以用作脱氯化氢、或氢氯氟烃 (HCFC) 转化成具有低的全球变暖潜值 (GWP) 的氟化烯烃的催化剂。这些氟化烯烃可用于各种各样的用途，包括作为冷冻剂、推进剂、清洁剂和作为大分子化合物的单体。

[0007] 活性炭失效快，然而，这导致了 HCFC 的转化率急速地降低。因此，需要一种能够改善脱氯化氢工艺中活性炭的稳定性的方法或工艺。

[0008] 发明概述

[0009] 申请人发现，在某些脱氯化氢反应例如 1,1,1,2- 四氟 -2- 氯丙烷 (HCFC 244bb) 脱氯化氢生成 2,3,3,3- 四氟丙烯 (HFC-1234yf) 中，去矿化 (demineralizing) 和 / 或氧化活性炭催化剂可出乎意料地稳定催化剂。

[0010] 相应地，本发明的某些方面中，提供一种生产氟化烯烃的方法，包括在稳定的催化剂存在下使氢氟氯烷烃脱氯化氢，其中，所述稳定的催化剂选自自由去矿化的活性炭、氧化的活性炭或它们的组合所组成的组。

[0011] 在本发明的另一方面，提供一种预处理活性炭催化剂的方法，包括去矿化所述活性炭催化剂和氧化所述活性炭催化剂。

[0012] 在本发明的又一方面，提供一种根据该预处理工艺制备的活性炭催化剂。

[0013] 附图简述

[0014] 图 1-5 显示涉及本发明方法若干实施方案的实验数据。

[0015] 本发明优选实施方案详述

[0016] 本发明有利地发现一种在相邻碳原子上具有至少一个氢和至少一个氯的 HCFC 的脱氯化氢中改善活性炭 (AC) 稳定性的新方法。所述 AC 用于脱氯化氢工艺之前，可以根据下文详述的方法预处理。如所提供的数据显示，这种预处理能显著改善 AC 的稳定性和性能。

[0017] 在第一实施方案中，在室温或更高的温度下用酸预处理 AC。本工艺中优选的酸包括盐酸 (HCl)、氢氟酸 (HF) 或二者的结合。使用酸的预处理包括以下步骤：1) 使 AC 与酸的水溶液混合，2) 在室温或更高的温度下搅拌该悬浮液至少第一时间段然后过滤，以从 AC 中分离出酸，3) 用蒸馏水洗涤 AC 直到基本上无该酸的离子，和 4) 在第一温度下干燥 AC 至少第二时间段。AC 样品可在空气中于约 50℃ - 约 120℃ 或更高的温度下干燥。AC 也可在空气中于约 100℃ - 约 110℃ 的温度下干燥。所述第一时间段可以是约 0.5 小时 - 约 24 小时

或更长。所述第二时间段也可以是约 0.5 小时 – 约 24 小时或更长。

[0018] 在第二实施方案中,使用液相氧化剂进行 AC 的预处理。在该实施方案中,所述预处理包括以下步骤:1) 使 AC 与所述氧化剂的水溶液混合;2) 在室温或更高的温度下搅拌该悬浮液至少第三时间段然后过滤,以从氧化剂中分离出 AC,3) 在第二温度下干燥 AC 至少第四时间段,然后 4) 在第三温度下于惰性气体例如氮气中热处理至少第五时间段。所述第三和第四时间段也可以是约 0.5 小时 – 约 24 小时或更长。步骤 3) 中,可在约 50℃ – 约 120℃ 或更高的温度下干燥 AC。步骤 4) 中,第五时间段可以是约 0.5 小时 – 约 4 小时或更长。所述第三温度可以是约 250℃ – 750℃ 或更高。所述第三时间段也可以是 1 小时,并且所述第三温度也可以是约 400℃。对于液相,所述氧化剂的非限制性示例包括硝酸 (HNO₃) 和过氧化氢 (H₂O₂) 水溶液,或二者的结合。

[0019] 在第三实施方案中,使用气相氧化剂进行 AC 的预处理。在该实施方案中,所述预处理包括以下步骤:1) 将 AC 输入反应器,2) 将纯的或稀释的气相氧化剂通入反应器,和 3) 在第四温度下使至少一部分 AC 氧化第六时间段。步骤 2 中,所述氧化剂可用惰性气体例如氮气稀释。该稀释的混合物中所述氧化剂的浓度可以是约 1% – 约 10%。步骤 3) 中,第六时间段可以是约 5 秒 – 约 12 小时或更长,或者,约 2 小时。所述第四温度可以是约 250℃ – 约 750℃ 或更高。所述第四温度还可以是约 450℃。一般而言,较低的温度需要较长的时间段。在此氧化步骤中,在 AC 的表面上形成含氧的基团,并且 AC 的一小部分可在高温下由于深度氧化而被烧掉。对于气相,所述氧化剂的非限制性示例包括二原子的氧 (O₂) 和二氧化碳 (CO₂),或二者的结合。

[0020] AC 可单独用上述预处理中的任意一种预处理,或者也可以用这三种的任意组合进行处理。例如,AC 可用 HCl 预处理,随后用 HNO₃ 进行第二预处理。此外,虽然上述与 AC 有关的方法是用在脱氯化氢工艺之前的预处理,但本发明也考虑到处理成本或用这些方法使去活化的 AC 再生为所述 AC。去活化的 AC 可进行如上所述的处理方法,然后,一旦它们已再生,就可用在脱氯化氢工艺中。

[0021] 可用于本发明脱氯化氢工艺中的 HCFC 有很多。下表 1 显示出可能的 HCFC 目录以及通过脱氯化氢工艺生成的相应的氟化烯烃。

[0022] 表 1

[0023]

HCFC	氟化烯烃
CF ₃ CFC1CH ₃ (244bb)	CF ₃ CF = CH ₂ (1234yf)
CF ₃ CHFCH ₂ Cl (244eb)	CF ₃ CF = CH ₂ (1234yf)
CF ₃ CH ₂ CHFC1 (244fa)	CF ₃ CH = CHF (trans/cis-1234ze)
CF ₃ CHClCH ₂ F (244db)	CF ₃ CH = CHF (trans/cis-1234ze)
CF ₃ CFC1CH ₂ F (235bb)	CF ₃ CF = CHF (Z/E-1225ye)
CF ₃ CHFCHFC1 (235ea)	CF ₃ CF = CHF (Z/E-1225ye)

$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{Cl}$ (235fa)	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ (1225zc)
$\text{CF}_3\text{CHClCHF}_2$ (235da)	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ (1225zc)
$\text{CF}_3\text{CFC1CHF}_2$ (226ba)	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ (1216)
$\text{CF}_3\text{CHFCF}_2\text{Cl}$ (226ea)	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ (1216)

[0024] 在上述具体实施方案中的任一中,进行脱氯化氢的 HCFC 可以是 1,1,1,2- 四氟 -2- 氯丙烷,亦称 244bb,和生成的氟化烯烃是 2,3,3,3- 四氟丙烯,亦称 1234yf。以下实验数据表明,用在脱氯化氢工艺之前,AC 的预处理可改善 AC 催化 HCFC 转化成氟化烯烃的能力,优于未处理的 AC 所达到的能力。未决的 2007 年 1 月 3 日申请的美国专利申请 11/619,592(下文中的“’ 592 申请”)中描述了脱氯化氢的方法,其在此参考引入。AC 可从各种来源获得,包括 Alfa Aesar 公司。

[0025] 实施例 1 :244bb 在未处理的和 HCl 处理的 AC 上脱氯化氢

[0026] 在实施例 1 中,使用未处理的和 HCl 处理的活性炭 (AC) 作为脱氯化氢催化剂。使用 20cc 的催化剂颗粒。使 92.7% 的 244bb/6.5% 的 1233xf 的混合物以 6g/h 的速度通过每一种 AC 催化剂床。如’ 592 申请所述,1233xf 是 $\text{CCl}_2=\text{CClCH}_2\text{Cl}$ 氟化过程中的中间产物,并可作为生产 244bb 的原料。因此,244bb 流经常包含少许 1233xf。记录并上报催化剂床底部和催化剂床顶部的温度。如显示 350-385℃ 下数据的图 1 所示℃,用 HCl 处理后 AC 的稳定性略有改善。

[0027] 实例 2 :244bb 在 HCl 和 HCl&HNO₃ 处理的活性炭上脱氯化氢

[0028] 在实施例 2 中,根据上述方法,使用 HCl 预处理的 AC 和 HCl&HNO₃ 预处理的 AC 作为脱氯化氢催化剂。使用 20cc 的催化剂颗粒。使 92.7% 的 244bb/6.5% 的 1233xf 的混合物以 6g/h 的速度通过每一种 AC 催化剂床。记录并上报催化剂床底部和催化剂床顶部的温度。如图 2 所示,在 350-385℃ 下,与仅用 HCl 预处理的 AC 相比,用 HCl&HNO₃ 预处理的 AC 表现出高得多的稳定性。运行 10 小时后 244bb 在后者上的转化率依然在 80% 以上,而运行 10 小时后其在前者上的转化率已低于 55%。此结果表明在液相中用 HNO₃ 氧化处理,特别是当与 HCl 的预处理同时使用时,可极大地改善 AC 的稳定性。

[0029] 实例 3 :244bb 在 HCl 和 HCl&H₂O₂ 处理的活性炭上脱氯化氢

[0030] 在实施例 3 中,根据上述方法,使用 HCl 预处理的 AC 和 HCl&H₂O₂ 预处理的 AC 作为脱氯化氢催化剂。使用 20cc 的催化剂颗粒。使 92.7% 的 244bb/6.5% 的 1233xf 的混合物以 6g/h 的速度通过每一种 AC 催化剂床。记录并上报催化剂床底部和催化剂床顶部的温度。如图 3 所示,在 350-385℃ 下,与仅用 HCl 预处理的 AC 相比,用 HCl&H₂O₂ 预处理的 AC 表现出更高的稳定性。运行 10 小时后 244bb 在后者上的转化率约 70%,而运行 10 小时后其在前者上的转化率已低于约 55%。此结果表明在用 HCl 预处理后在液相中用 H₂O₂ 预处理 AC,与仅用 HCl 预处理相比,可改善 AC 的稳定性。

[0031] 实例 4 :244bb 在 HCl 和 HCl&5% O₂/N₂ 处理的活性炭上脱氯化氢

[0032] 在实施例 4 中,使用仅用 HCl 预处理的 AC 和用 HCl&5% O₂/95% N₂ 混合物预处理的 AC 作为脱氯化氢催化剂。使用 20cc 的催化剂颗粒。使 92.7% 的 244bb/6.5% 的 1233xf 的

混合物以 6g/h 的速度通过每一种 AC 催化剂床。记录并上报催化剂床底部和催化剂床顶部的温度。如图 4 所示,在 350-385℃下,用 HCl 和 5% O₂/95% N₂ 混合物处理的 AC 至少能够将其活性在约 70%的水平上维持约 7 小时(从运行的第 3 到第 10 小时)。相比之下,HCl 处理的 AC 的性能随着时间不断降低。这表明用气相 O₂ 混合物氧化预处理 AC,特别是与用 HCl 预处理同时使用,可以长时间极大地改善 AC 的稳定性。

[0033] 实施例 5 :244bb 在原始的和 HNO₃ 处理的活性碳上脱氯化氢

[0034] 在实施例 5 中,使用未处理的 AC 和根据上述方法用 HNO₃ 预处理的 AC 作为脱氯化氢催化剂。在典型试验中使用 20cc 的催化剂颗粒。使 97.2%的 244bb/2.0%的 1233xf 的混合物以 6g/h 的速度通过催化剂床。记录并上报催化剂床底部和催化剂床顶部的温度。如图 5 所示,在 350-385℃下,用 HNO₃ 预处理的 AC 能够在第 4 到第 8 小时将其活性维持在 75%以上。相比之下,未处理的 AC 的性能随着时间不断地降低。这表明用 HNO₃ 预处理 AC,即使没有用 HCl 预处理,可显著地改善 AC 的稳定性。

[0035] 尽管本发明已经根据其特别优选的形式进行描述,但很明显地,可在不背离本发明精神和本发明附加的权利要求所定义的范围的情况下,对本发明进行不同的改变和修饰。

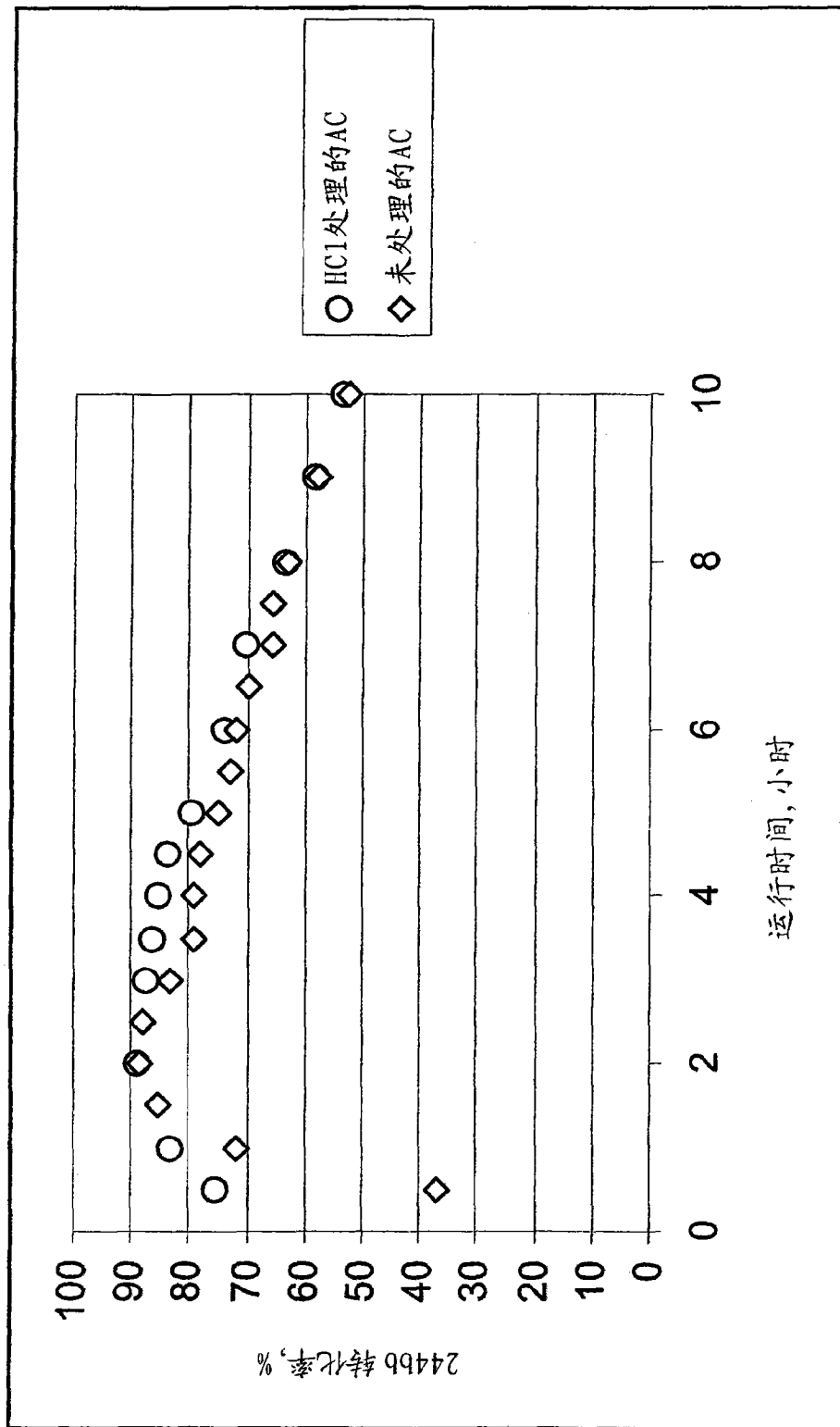


图 1

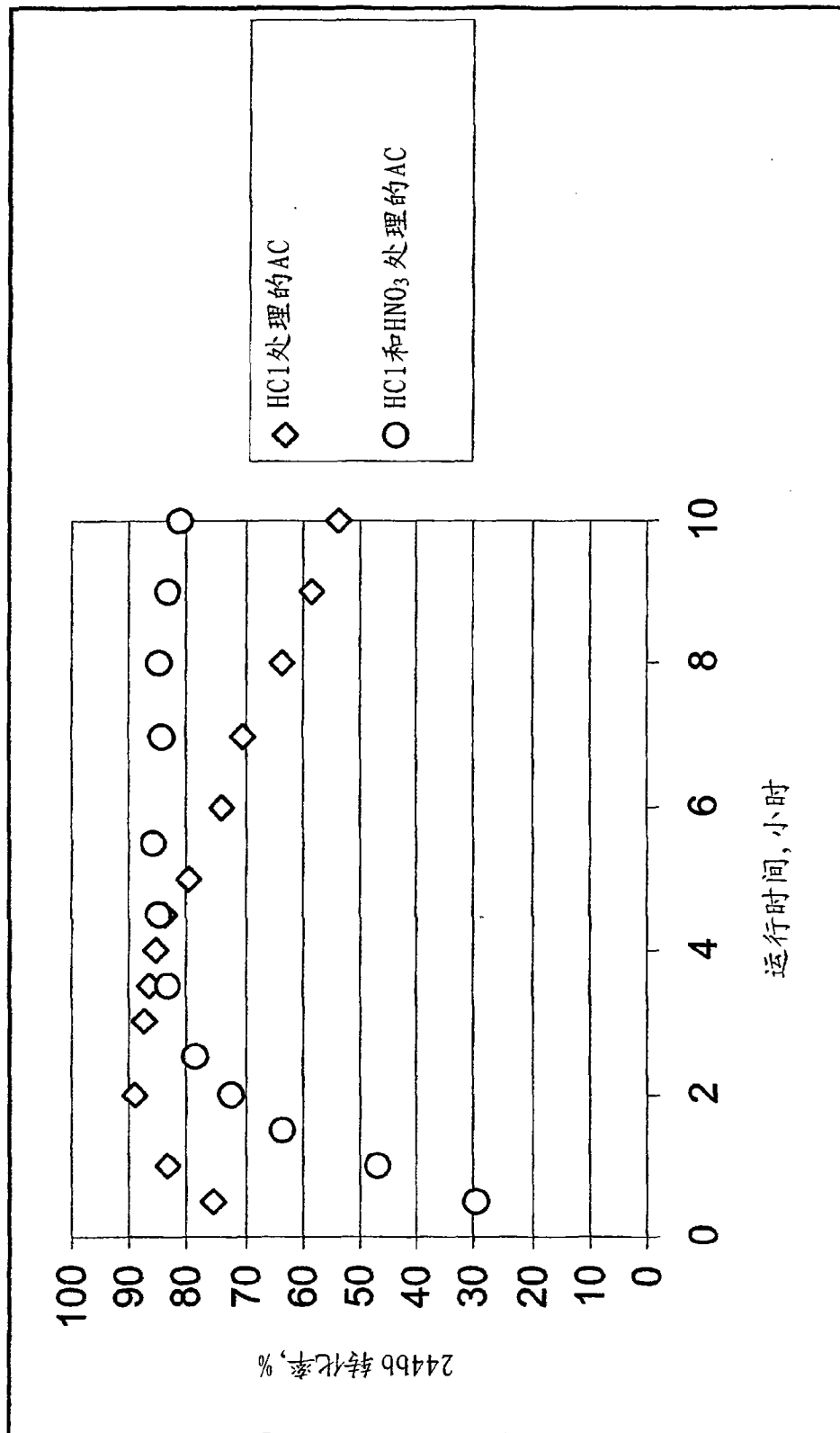


图 2

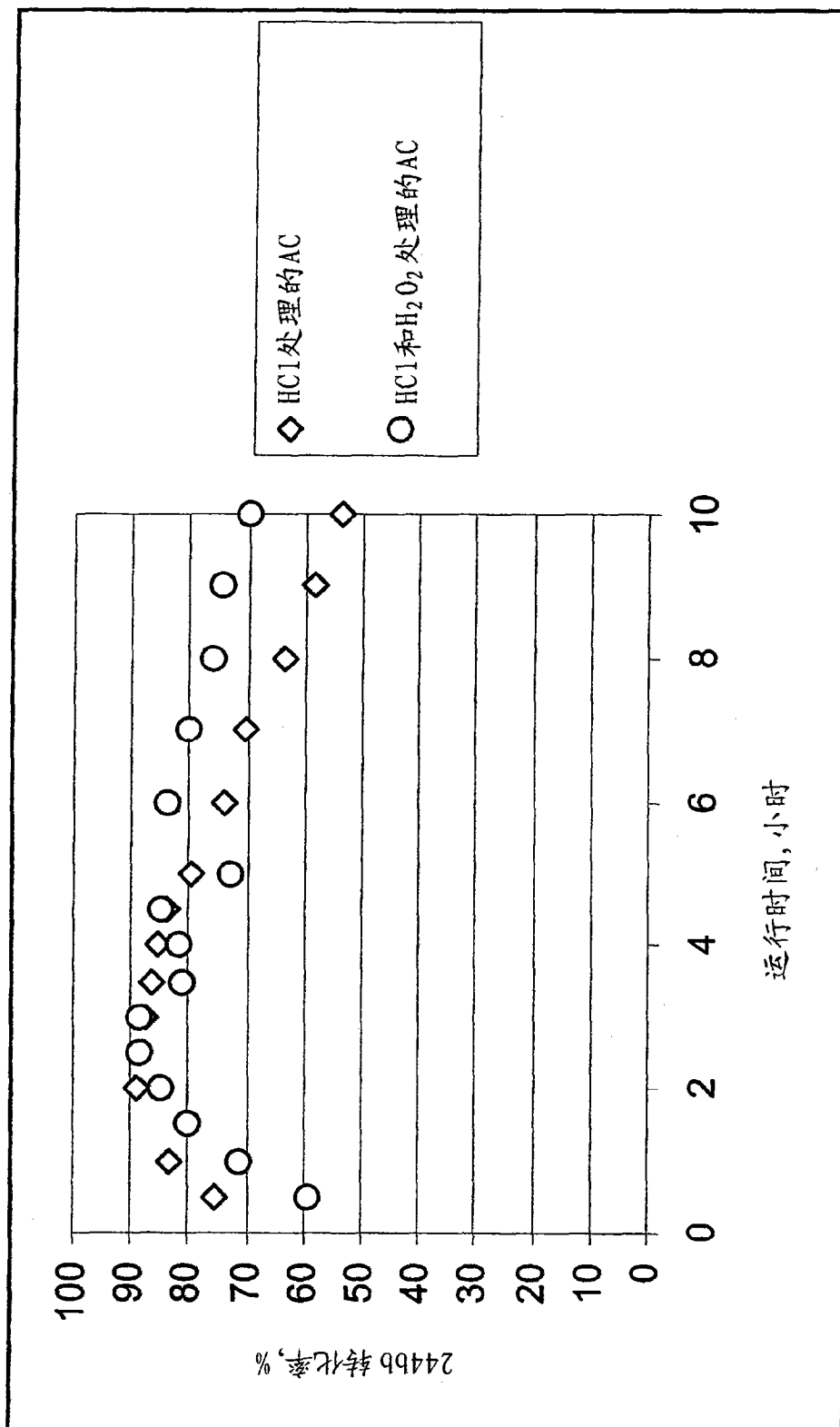


图 3

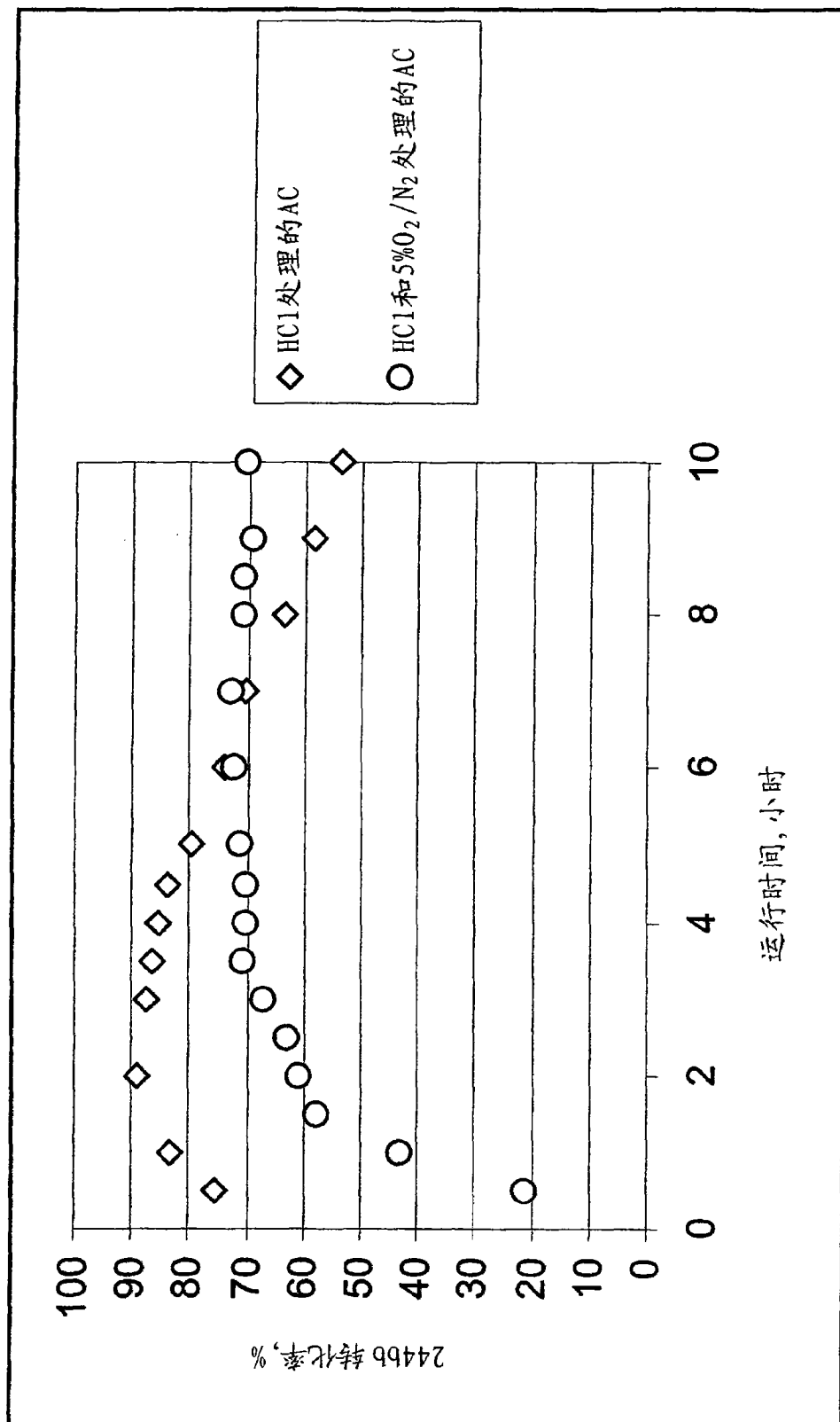


图 4

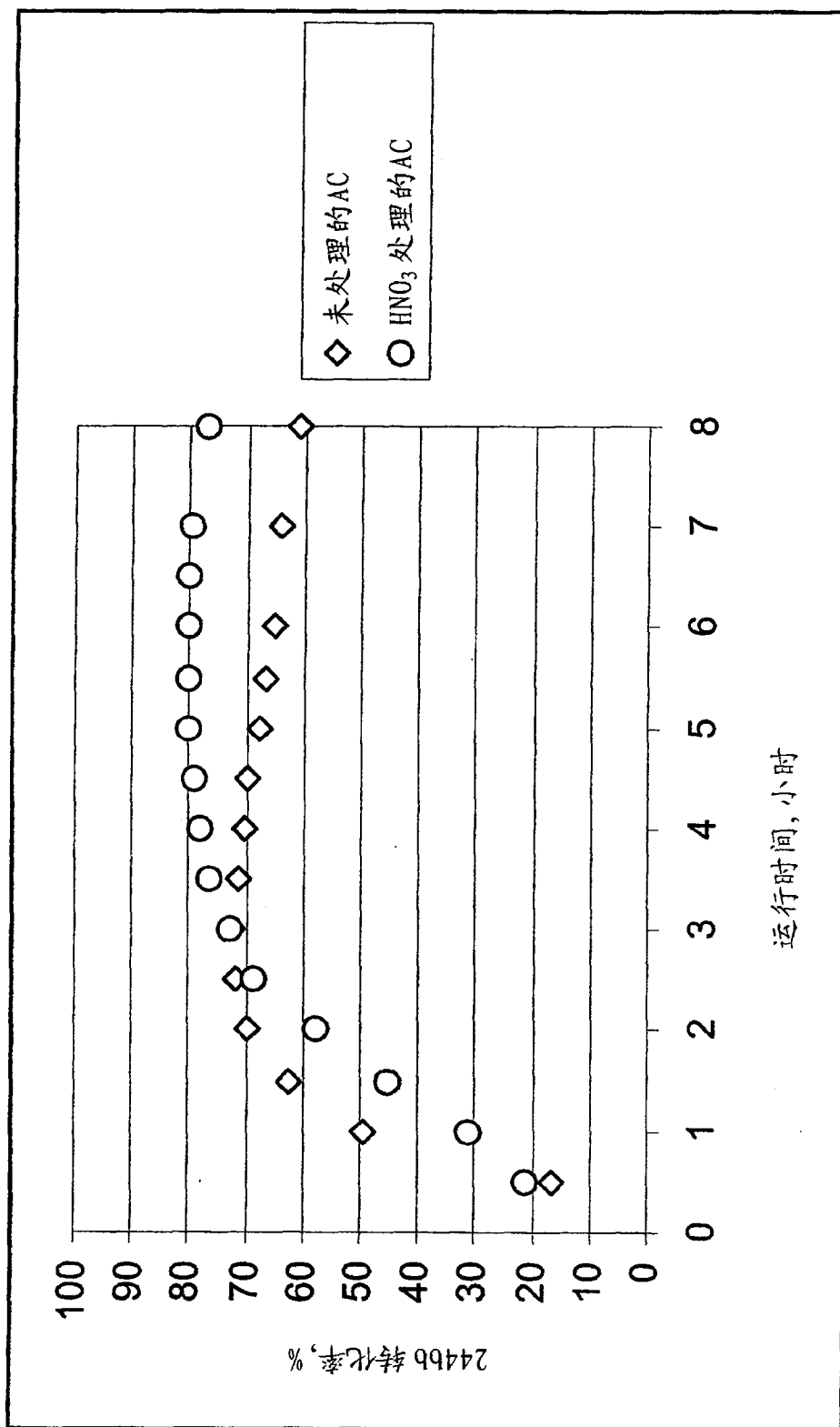


图 5