

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 19/045 (2006.01)

C07C 17/354 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02147044.8

[45] 授权公告日 2008年4月30日

[11] 授权公告号 CN 100384796C

[22] 申请日 2002.10.25 [21] 申请号 02147044.8

[30] 优先权

[32] 2001.10.25 [33] IT [31] MI2001A002241

[73] 专利权人 舒德化学公司

地址 意大利米兰

[72] 发明人 L·卡瓦利 F·卡萨格兰德

[56] 参考文献

US5527754A 1996.6.18

EP0176432A2 1986.2.4

US5192733A 1993.3.9

EP0375202A1 1990.6.27

US5260247A 1993.11.9

US5315051A 1994.5.24

审查员 马良晓

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 马崇德

权利要求书1页 说明书10页

[54] 发明名称

将乙烯氧氯化为1,2-二氯乙烷的催化剂

[57] 摘要

乙烯氧氯化成1,2-二氯乙烷的催化剂,其含有载在氧化铝上的Cu和Mg化合物,其中铜含量,以Cu表示,为2-8%(重量),Mg/Cu原子比为1.2~2.5,催化剂的比表面积为30~130m²/g。

1. 乙烯氧氯化成 1,2-二氯乙烷的催化剂, 其含有载在氧化铝上的 Cu 和 Mg 化合物, 具有以 Cu 表达的铜含量 2~8 重量%, 其特征是 Mg/Cu 原子比为 1.3~2.5, 铜原子的分布在催化剂颗粒里面多于表面, 即厚 20-30Å 的层, 镁原子的分布在表面, 即 20-30Å 的层, 多于颗粒的里面, 催化剂的比表面积为 30-130 m²/g。

2. 按照权利要求 1 的催化剂, 其特征在于 Mg/Cu 原子比为 1.3~2, 铜原子的分布是 X/Y 比为 1.2~2.7, X 是在表面的 Al/Cu 比, Y 是在催化剂颗粒内的 Al/Cu 比, 镁原子的分布是 V/Z 比为 1.5~3, V 是在催化剂颗粒内的 Al/Mg 比, Z 是在表面的 Al/Mg 比。

3. 按照权利要求 1 或 2 的催化剂, 其特征在于催化剂的比表面为 70-100 m²/g。

4. 按照权利要求 1 或 2 的催化剂, 其特征在于催化剂颗粒大小的分布是小于 40 μm 部分为 50~80 重量%, 小于 20 μm 部分实际上不存在。

5. 按照权利要求 1 或 2 的催化剂, 其特征在于铜化合物是氯化铜, 镁化合物是氯化镁。

6. 按照权利要求 1 或 2 的催化剂, 其特征在于载体是 γ-氧化铝, 其纯度是杂质含量, 以 Na 表示, 小于 10 ppm。

7. 通过流化床氧氯化乙烯制备二氯乙烷的方法, 采用空气和/或氧作为氧化剂, 在进入反应器的反应气混合物中 HCl/C₂H₄ 摩尔比, 采用空气时为 1.9-1.96, 采用氧时为 1.7-1.9, 反应温度 235~265 °C, 其特征是氧氯化在权利要求 1~6 任一项所定义的催化剂存在下进行。

8. 如权利要求 1~6 任一项所定义的催化剂的制备方法, 其特征在于氧化铝是用盐酸或其它强酸酸化的 Cu 和 Mg 盐的水溶液浸渍的, 其中, 铜含量是 2-8 重量%, Mg/Cu 原子比为高于 1.3, 所用溶液的体积是等于, 或小于氧化铝的孔体积。

将乙烯氧氯化为 1,2-二氯乙烷的催化剂

技术领域

本发明涉及通过高温流化床，提供高转化率而不降低选择性的乙烯氧氯化生成 1,2-二氯乙烷（DCE）的催化剂以及使用该催化剂的方法。

二氯乙烯是生产氯乙烯及 PVC（最广泛使用的塑料材料之一）的重要中间产品。

在氧氯化反应中采用了各种技术，反应器可以是固定床类型或流化床类型的，采用的氧化剂可以是空气和/或氧。

流化床方法优于固定床方法，因为它有几个优点：反应器的投资费用较低（因为它们不是钢制的），几乎等温的热模式，没有热斑点（所以有高选择性和有限的老化现象）。

流化床方法采用以铜盐为基础的催化剂，优选 CuCl_2 ，并混有各种促进剂，如碱金属盐，碱土金属盐和稀土的盐，载体以氧化铝或各种硅酸铝为基础（硅藻土，蒙脱石，硅胶，粘土，等）；一般优选具有良好流动性的特定大小的氧化铝。

催化剂必须提供以下性能：

- 由于满意的选择性和高活性（盐酸的高转化率）保证二氯乙烷最高的可能收率；

- 能在良好的流动条件下工作，避免增稠（颗粒的增稠，是由于低熔点的 CuCl_2 的聚合物形式）；通过减少 HCl 与乙烯之间的比例可以避免增稠，但显然不可避免地会减少二氯乙烷的收率；

- 避免活性元素和促进剂的损失，这是由于废水污染使催化活性恶化造成的问题；

- 提供高灵活性，使生产可适应市场的需求；在此情况下需要有能在较高温度下工作而不会降低选择性，不会增加活性元素和促进剂损失的催化剂。

当前，最有竞争性的流化床方法是一种采用氧做氧化剂的方法：在此条件下，反应在部分转化，从而循环未转化的乙烯和作为氧氯化反应副产物二氧化碳的情况下进行，该技术具有一些重要优点：盐酸

的转化基本完全；乙烯的效率平均高于空气方法。（因为乙烯被完全转化）；大大减少了排入大气的不凝气，因为不需要从循环排除像空气方法情况下和空气一起供应的氮。

这方面对于环境影响是特别重要的，感谢有毒的氯化物对环境的低排放；在没有更昂贵的处理情况下可将排出物送入大气。另一个优点是排除了与空气方法相关的吸附、解吸在排出系统中的二氯乙烷的部分。

能影响反应收率的重要因素是进入反应器的反应气混合物中 $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_4$ 的摩尔比：这个比例不是化学计算量的（2），但在空气法中是接近化学计算值的（1.9~1.96），而在氧法中是 1.7~1.9，因为乙烯的浓度也包括随循环气返回反应器的乙烯。

在具有高 $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_4$ 比的空气法中，选择性是一般的高，但限制因素是盐酸的转化和非流体化。

在具有较低的 $\text{HCl}/\text{C}_2\text{H}_4$ 摩尔比的氧法中，盐酸的转化容易，但燃烧成二氧化碳的不利反应也容易，这导致失去选择性，从而乙烯的消耗增高。

为了补偿这一方面，流化床的温度通常保持较低（210-225℃）：在此法中，反应的最后收率可高于 98% 摩尔（产生的 DCE 摩尔与加入的乙烯的摩尔相关）。此体系的特定生产率低。

该事实与当前的技术趋势相反：DCE 生产厂家趋向于增加体系的特定生产率，而不是求助于新反应器的一次性投资。为此，增加输入反应器的反应剂的流速，从而减少反应剂（特别是盐酸）的转化，这引起此法的收率减少而且也引起由未转化的盐酸带来的严重腐蚀问题。为了解决这个问题，升高流化床的温度，但这又会使燃烧反应增加，从而生成不需要的氯化剂产物，这不能用停留时间的缩短来补偿。

因此，该领域中强烈需要一种在氧气法和空气法中都能在高温下（>230℃）提供高选择性的氧氯化催化剂。

背景技术

在专利文献中的各种专利已公开了在高温下具有高选择性的催化剂。

例如，EP-A-582165 申请公开了含有各种促进剂（Mg, K 和稀土盐）

的铜盐为基础的催化剂。据称，3种促进剂的协同作用可获得良好的选择性。

最高的工作温度是 240℃；乙烯对纯二氯乙烷的选择性是 94.98% 摩尔；对燃烧产物的选择性是 3.86% 摩尔。对三烷（1,1,2-三氯乙烷，最重要的氯化副产物）的选择性是 0.71% 催化试验在空气法条件下进行；未给出有关氧气法的信息。载体浸渍法是“湿的”（即通过采用一定量的溶液）（等于或少于）的干浸渍法，底物的多孔性未被采用。

美国专利 US 5227548 公开了一种含有氯化铜和 Mg 和 K 的氯化物的催化剂，它具有减少乙烯燃烧成 CO 和 CO₂ 的协同作用。在实施例中采用的制备方法是湿浸渍法；采用的催化剂的 Mg/Cu 比为 0.3。

美国专利 US 5527734 公开了一种含有氯化铜和 Mg 和 Cs 的氯化物，以 γ -氧化铝为载体的催化剂，其中 Mg/Cu 原子比至少是 0.3，可达 2.6，但优选不超过 1.5，更优选 1。

为了避免沾污用于冷却流化床的管表面，结合使用 Mg 和 Cs 氯化物是必需的。

催化剂的 Cu 含量优选为 5-6%（重量）该含量是高的：这促进增稠和不要的反应（燃烧和大量生成 1,1,2-三氯乙烷）；催化剂用干浸法制备，但没有采用酸性溶液（盐酸或其它酸）。

美国专利 US 4587230 公开了含有氯化铜和氯化镁（Mg/Cu 比为 0.2 ~ 1.1）的催化剂，其中 Cu 原子更多地排在催化剂颗粒的里面（X/Y 比例至少为 1.4，此处 X=Al/Cu，在催化剂内，Y=Al/Cu，在催化剂表面）。

通过采用盐酸或其它酸的 Cu 和 Mg 盐的酸性溶液干浸来制备，每克原子 Cu 1 当量的酸，或通过用含氯化镁的酸性溶液处理市售含铜催化剂来制备。

Mg/Cu 比优选 0.5 ~ 0.8:1。

催化剂在高达 230℃ 仍具有良好的 DCE 选择性。

发明内容

现已惊奇地发现，获得能够提供比迄今已知的催化剂更好性能（特别是在高温下的选择性）的乙烯氧氯化成 1,2-二氯乙烷（DCE）的流化床催化剂是可能的。

本发明的催化剂含有铜化合物，优选氯化铜，其量表达为含 Cu 2~8% (重量)，和镁化合物，优选氯化物，载体为氧化铝，其特征是：

- Mg/Cu 的原子比等于，或大于 1.2，优选在 1.3 和 2.5 之间；
- 铜原子的分布在催化剂颗粒的里面多于表面 (20-30Å 的层)，镁原子在表面 (20-30Å 层) 比在颗粒里面分布更高；
- 催化剂的比表面为 30-130 m²/g，优选 70-100 m²/g。

而且，已经发现采用含有来自钠化合物的杂质 (以 Na 表示) 小于 50 ppm，优选小于 10 ppm 的 γ-氧化铝，可以提供更稳定的催化剂 (破碎少)，具有高抗磨损性，在反应过程中不会产生细粉，它们需要通过旋风分离器除去和/或可以沉积在床冷却管上，这样会妨碍热交换并影响反应控制。

正如已注意到的，该催化剂可在很高温度，优选高于 235℃，特别是在 240-265℃ 之间工作，而损害催化剂 DCE 选择性。在较高温度下能够比正常温度下提供更大的热交换，就可大大提高该体系的生产率。对于相等的生产率，所采用的冷却管的表面比较小，从而反应器比较小。在高温下能够获得较高的催化剂活性而不损害 DCE 的选择性，就可以使用较少的催化剂。

而且，该催化剂允许：

- 通过用高 C1/C 摩尔比操作可避免增稠，在工业应用中避免活性组分和促进剂的损失；
- 减少通过旋风分离器的细粉的损失和操作中铜化合物的损失；
- 通过增加反应剂的总流量而不改进反应器，增加二氯乙烷的产量。

催化剂用干浸法制备，即采用等于，或少于底物的多孔性的体积的溶液。

所采用的盐酸和/或其它强酸的酸溶液在数量上优选等于每克原子 Cu 1~2 当量。

该溶液喷雾到放在容器内的氧化铝上，该容器要保持旋转，或也可以流化床操作。

浸渍后，例如在 130℃ 将此催化剂干燥一夜。

所用的盐优选是氯化物，但也可使用其它盐，如硝酸盐和碳酸盐，只要它们是可溶性的。

用 XPS (X-射线光衍射分光镜) 法测定铜和镁的分布。此法测定 Cu 和 Mg 原子的表面浓度 (20-30Å 层), 即 A1/Cu 和 A1/Mg 的表面比。

此法的更多信息可参见 US 4587230 和 4871707。

具体地说, 在本发明的催化剂中, 在表面的比例 $X=A1/Cu$ 和在催化剂内的比例 $Y=A1/Cu$ 是: X/Y 大于 1.2, 并可达到 2.7 (Mg/Cu 原子比为 2); 在表面的比例 $A1/Mg=Z$ 和在催化剂内 $V=A1/Mg$ 是: V/Z 在 1.5 和 3 之间。具体是 Cu, 含量大约为 4% (重量), Mg 含量为 2.1~2.3% (重量), Mg/Cu 比例为 1.3 和 1.4, X/Y 比例为 1.4 和 1.6。

作为表达 Cu 催化剂的铜化合物含量优选为 4-5% (重量)。

用作载体的氧化铝具有 80-200 m^2/g 的表面积, 选择此催化剂具有 60-110 m^2/g 的表面积。孔的体积是 0.4-0.5 g/ml ; 优选颗粒大小的分布是在催化剂中 40 微米以下部分是 50~80% (重量), 基本不包括 20 微米以下部分。

具体实施方式

提供以下实施例是为了非限制地说明本发明的范围。

催化剂制备方法的说明

通过采用有特定特征的 γ -氧化铝制备各种催化剂, 特征包括表面积 (80-200 m^2/g), 孔体积 (0.4-0.5 ml/g), 纯度 ($Na < 2$ ppm, $F < 15$ ppm) 和颗粒大小分布如表中所限定。这种氧化铝被称重, 然后用含有铜盐和促进剂的一定体积的溶液浸渍, 其大约相当于孔体积的 90%。所用的盐一般是氯化铜 ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) 和氯化镁 ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$)。将 HCl, 按 100 g 氧化铝 2.5 g (HCl 37%—重量) 加到溶液中。

通过将所说的盐溶解于蒸馏水中并温和加热以利于溶解, 制得该盐溶液; 然后将溶液喷雾到放在通过齿轮保持旋转的圆筒形容器 (容量 10 升, 玻璃或石英造) 中的氧化铝上。操作缓慢进行, 以利于完全均匀。

浸渍后, 将催化剂于 130°C 干燥 1 夜, 然后装入反应器。

所用的盐一般是氯化物, 但也可用其它盐如硝酸盐、碳酸盐等, 只要是可溶性的。

浸渍可在圆筒形容器中也可在流化床中完成。

所制备的催化剂具有化学、物理特征；它们的特征列于表 1。而且为了验证铜和镁的分布要用 XPS 法进行测定。

催化试验用装置的说明

用于测定各种催化剂性能的装置由以下各部分组成：玻璃反应器，控制加料和反应剂剂量的体系，冷凝和回收可冷凝产物（DCE，含 HCl 的水，氯化副产物）的冷却体系。不可冷凝的产物（ N_2 ， O_2 ，CO， CO_2 ，Ar）通过气相色谱测定、分析，并释放入大气。在试验过程中（持续 1 小时），冷凝产物以两相收集，水相和有机相分离两相并称量；用酸度滴定法测定在水相中未转化的盐酸，用气相色谱分析有机相，以测定 DCE 的纯度，验证所形成的氯化副产物的量（特别是 1,1,2-三氯乙烷）。正如所说的，通过气相色谱测定和分析。不可冷凝性气体，以测定 C_2H_4 ， CO_2 ，CO， O_2 和 N_2 。在此法中，可能获得完全的平衡，并测定催化剂的性能，如盐酸和乙烯的转化率，乙烯和盐酸对 DCE 的选择性，以及 DCE 的纯度。

反应器的尺寸是：内径 37 mm，高 300 cm。

该试验在压力下（4 ata），线性速率 9-11 cm/s，工作温度 220-265 °C 的条件下进行。以空气作氧化剂的试验在 Cl/C 摩尔比为 0.97-0.99 和以 O_2 作氧化剂是 0.88-0.92 下进行（带循环的方法）。

试验反应器能够提供可外推到工业反应器的性能。

实施例 1

按照上面所述方法制备 Cu 含量 4.15% 和 Mg 含量 2.12% 的催化剂。Mg/Cu 比为 1.336。

所用的载体（所有的对比例的催化剂都相同）具有以下特性：

- 表面积：180 m^2/g ；
- 孔体积：0.45 ml/g；
- 63 ~ 40 μm 的颗粒部分：40%（重量）；
- 小于 40 μm 的颗粒部分：32%。

催化剂特征摘列于表 1，其中也列出了有关实施例 2 和 3 催化剂和对比实例 1 和 2 催化剂的数据。该表也报告了关于 Cu 和 Mg 原子分布的数值（用 XPS 测定），这表明当 Mg/Cu 比增加时，在颗粒内而不是

在表面的铜分布会减少（在任何情况下铜优选地分布在颗粒内），镁不同于Cu，其优先地分布在表面。

所有催化剂都在下列条件下在试验厂中进行了试验：

- $C_1/C=0.89-0.9$
- $O_2/C_2=0.53-0.56$
- 压力=4 ata
- 接触时间=18-20 秒
- 线性速率=10 cm/s

反应条件是典型的氧法：各种催化剂的试验过程中尽可能保持不变，以便具有平均可比性。

在3个温度(235, 245 和 255℃)下进行的各试验的结果列于表2。Mg/Cu 比增加的正效果是明显的：盐酸的转化提高，由于燃烧反应减少和产生的氯化副产物减少，DCE 的选择有改进：在此法中在高温下操作而不降低选择性是可能的。

实施例2和3的催化剂获得进一步的改进。

1. 采用如实施例1和对比实施例1和2相同的催化剂载体，但表面积减至 $83 \text{ m}^2/\text{g}$ ，制备实施例2的催化剂。
2. 采用具有不同颗粒大小的载体，制得实施例3的催化剂，其中小于 $40 \text{ }\mu\text{m}$ 部分是59%（重量）。

表2的结果也表明，2种变化进一步改进了性能。

对比例1和2

如实施例1制备催化剂并进行试验，仅有的差别是在对比例1中Mg/Cu 比为0.676，在对比例2中为0.988（见表1，化学、物理及颗粒大小特性，表2，催化剂试验结果）。

实施例2和3

如实施例1制备并试验催化剂；仅有的差别是在实施例2中Mg/Cu 比为1.402，在实施例3中为1.391，在实施例3中小于40微米的颗粒部分为59%（重量），在这2种催化剂中表面积分别为 83 和 $98.7 \text{ m}^2/\text{g}$ （两个载体的表面积为 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ ）。

实施例3催化剂也与实施例1催化剂作为比较。该试验在空气法

条件下进行, C1/C摩尔比为 0.97-0.99。试验结果证明小于 40 μm 部分的正效果。已经发现催化剂的流体动力学行为是满意的: 无增稠现象。

表 1
催化剂的化学组成与物理特性

催化剂	对比例 1	对比例 2	实施例 1	实施例 2	实施例 3
化学组成					
Cu	3.92	4.10	4.15	4.29	4.33
Mg	1.013	1.55	2.12	2.3	2.30
Mg/Cu	0.676	0.988	1.336	1.402	1.391
表面组成 (XPS)					
Al/Cu 体积 (Y)	27.05	25.12	24.13	23.06	22.82
Al/Cu XPS (X)	52.4	53	38.8	33.4	38.47
X/Y	1.94	2.11	1.61	1.45	1.69
Al/Mg 体积 (V)	43.83	25.41	18.07	16.45	16.40
Al/Mg XPS (Z)	9.73	9.14	7.00	6.68	8.83
Z/V	0.22	0.36	0.39	0.41	0.54
V/Z	4.50	2.78	2.58	2.46	1.86
物理特性					
表面积	130	125	123	83	98.7
表现密度	1.58	1.6	1.79	1.76	1.77
实际密度	3.19	3.15	2.85	2.75	2.77
孔体积	0.32	0.308	0.21	0.20	0.20
平均半径	49.1	49.2	33.79	49.29	40.53
颗粒分布					
> 125	0.8	0.6	0.5	1	0.3
125-90	4.5	5.0	3.5	5.8	1.4
90-63	19.2	23.8	21.5	23.2	4.6
63-40	37.2	41.7	45.1	38.4	31.5
<40	38.3	28.9	29.4	31.6	59
<20	0.0	0.0	0.0	0.0	3.2

表 2

试验的不变条件						
	压力 (ata)		4			
	Cl/C, 摩尔比		0.89-0.9			
	O ₂ /C, 摩尔比		0.53-0.56			
	接触时间 (s)		18-20			
	线性速率 (cm/s)		10			
温度 °C						
					235	
催化剂	转化率	选择性			DCE 纯度	收率 %
	%	摩尔 % of C ₂ H ₄ 对			摩尔 %	摩尔
	HCl	DCE	CO _x	三烷		C ₂ H ₄ 对
						DCE
对比例1	99.76	94.6	4.81	0.221	99.42	94.5
对比例2	99.64	95.7	3.79	0.219	99.53	95.6
实施例 1	99.78	96.6	2.93	0.208	99.53	96.5
实施例 2	99.01	98.1	1.01	0.164	99.56	98.0
温度 °C						
					245	
催化剂	转化率	选择性			纯度	收率
	%	摩尔 % of C ₂ H ₄ 对			DCE	%
	HCl	DCE	CO _x	三烷		C ₂ H ₄ 对
						DCE
对比例1	99.4	94.2	5.09	0.298	99.29	94.1
对比例2	99.4	94.7	4.68	0.278	99.33	94.6
实施例 1	99.6	95.6	3.76	0.287	99.35	95.5
实施例 2	99.3	97.0	2.43	0.285	99.38	96.9
实施例 3	99.2	97.6	1.81	0.26	99.39	97.5
温度 °C						
					255	
催化剂	转化率	乙烯选择性			DCE 纯度	收率 %
	%	摩尔 % of C ₂ H ₄ 对			摩尔 %	摩尔
	HCl	DCE	CO _x	三烷		C ₂ H ₄ 对
						DCE
对比例1	97.7	93.6	5.52	0.428	99.04	93.5
对比例2	98.9	94.6	4.49	0.375	99.20	94.5
实施例 1	99.0	94.6	4.76	0.373	99.29	94.5
实施例 2	98.9	96.5	2.80	0.368	99.26	96.4
实施例 3	98.9	96.66	2.70	0.320	99.35	96.6