

[19] 中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1059320A



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91105801.X

[51] Int.Cl⁵

C01G 33/00

[43] 公开日 1992年3月11日

[22] 申请日 91.8.15

[30] 优先权

[32] 90.8.15 [33] US [31] 567,815

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 M·J·纳帕

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 齐曾度 谭明胜

C01G 35/02 B01J 27/12

B01J 37/26

说明书页数: 10 附图页数:

[54] 发明名称 无水五氟化铌和五氟化钽的制备

[57] 摘要

一种制备无水五氟化铌或五氟化钽的方法, 该方法包括: 在足量的能与生成水反应的脱水剂 (如 COCl_2 , SOCl_2 或 SO_2Cl_2) 存在下, 将相应的五氧化物或卤氧化物与过量的无水氟化氢反应, 该方法基本上是一步液相反应, 用于制备具有催化活性的无水五氟化铌或五氟化钽。

权 利 要 求 书

1. 一种制备无水五氟化铌或五氟化钽的方法，该方法包括下列步骤：
 - (a) 在约 $50-200^{\circ}\text{C}$ 下，将铌或钽的五氧化物或卤氧化物与过量的氟化氢接触足够长的时间，使至少大部分铌或钽的五氧化物或卤氧化物转化为五氟化铌或五氟化钽，其中所述的接触是在有效量的与生成水反应的脱水剂存在下进行的；和
 - (b) 回收无水五氟化铌或五氟化钽
2. 按权利要求 1 的方法，其中所述脱水剂选自光气、亚硫酰氯和硫酰氯。
3. 按权利要求 1 的方法，其中所述脱水剂是光气。
4. 按权利要求 1 的方法，其中所述过量氟化氢用量为每摩尔五氧化二铌或五氧化二钽至少 10 摩尔氟化氢。
5. 按权利要求 2 的方法，其中所述过量氟化氢用量为每摩尔铌或钽的五氧化物或卤氧化物至少 10 摩尔氟化氢。
6. 按权利要求 3 的方法，其中所述过量氟化氢用量为每摩尔铌或钽的五氧化物或卤氧化物至少 10 摩尔氟化氢。
7. 按权利要求 1-6 的方法，其中温度为约 $75-160^{\circ}\text{C}$ 。
8. 按权利要求 1-6 的方法，其中温度高于 100°C 。

无水五氟化铌和五氟化钽的制备

本发明涉及无水五氟化铌和五氟化钽的制备方法。更明确地说，本发明涉及在脱水剂的存在下，将五氟化二铌或五氧化二钽与过量的无水氟化氢反应，制备具有催化活性的无水五氟化铌或五氟化钽。

众所周知，在石油加工工业中，五氟化钽(TaF_5)和五氟化铌(NbF_5)用作异构化和烷基化催化剂。在用氟化氢的催化加成或用氟取代氯代烃或氯代卤代烃中的氯的催化交换反应制备氯氟代烃过程中，五氟化钽和五氟化铌也用作氟化催化剂。

已经提出了多种制备五氟化钽和五氟化铌的方法。常用的方法是在高温下使氟气通过铌或钽金属或其氯化物。但是，铌和钽金属的生产成本很高，使用元素氟价格较贵，加上为了防护该气体的腐蚀和反应特性需要特殊的设备，使得用该方法制备五氟化铌和五氟化钽变高非常昂贵。人们还知道，在现有技术中，由于各种脏物或毒物的累积，特别是由于水或其它含氧化合物的累积，五氟化钽和五氟化铌的催化活性逐步减弱。这刺激人们去再生失效的五氟化钽或五氟化铌催化剂，目前已经提出了各种完成这一任务的方法。

例如，在两件美国专利4,098,833和4,120,912中，介绍了液相弗瑞德-克来福特型烃转化催化剂的再生方法，该催化剂包括与质子酸(如HF)一起使用的金属卤化物(包括氟化钽和氟化铌)。在第一份参考文献中，在0-150℃下，失效的催化剂与贵金属和氢接触。在第二份参考文献中，失效的催化剂在100-150℃下，与分压至少为1个大气压的氢气接触，美国专利4,469,804公开了与固体载体以化学键相连的铌或钽催化剂的再生方法，其中由于与氧或含氧化物接触，使该载体催化剂已失去活性。在该再生方法中，在热力学许可的条件

下，失效的固体催化剂和载体与液态或固态的卤化烃接触，将五氧化二铌或五氧化二钽转化为五卤化铌或五卤化钽。

美国专利 4,124,692 公开了用脱水剂由水和氟钽酸的混合物制备和再生无水 TaF_5 的方法。在该参考文献中，首先，氧化钽与卤氧化钽的水混合物与氟化氢反应生成水和氟钽酸的混合物，除去多余的 HF 后，加入脱水剂（如光气或氯仿）与水反应。按照该现有技术参考文献，当氧与钽之比大于或等于 2，并且温度为 100°C 时，水和氟钽酸的混合物分解，形成氟氧化物和 HF，在该条件下脱水反应不能顺利进行。如果水和氟钽酸的混合物是由五氧化二钽（ Ta_2O_5 ）和 HF 反应得到的，则氧与钽之比是固定的，为 2.5。因而，现有技术参考文献指出，该比例必须调低，最好调为 1.25，方法是每摩尔 Ta_2O_5 原料加入 2 摩尔无水 TaF_5 。无水 TaF_5 必须在加入脱水剂之前加入，所以，该现有技术方法实质上是三步或三个阶段。

考虑到现有技术，具体地说，考虑到需要一种便宜而又可靠的方法制备无水五氟化铌和五氟化钽 / 或再生失效的五氟化铌和五氟化钽催化剂，本发明提出了基本上是一步法的制备和 / 或再生五氟化铌和五氟化钽的方法，按照本发明方法，在有效量的脱水剂存在下，五价钽或五价铌的氧化物、卤氧化物、或氧化物和卤氧化物的混合物与过量的无水氟化氢接触，脱水剂与生成的水反应。较好的脱水剂是光气，因为脱水反应的气体反应产物易于从液相 HF 中分离出来，这样，在适合于加氢脱氯反应的介质中得到理想的无水氟化钽或五氟化铌。进一步发现：残余的光气并不有害于随后的加氢脱氯反应。本发明的方法特别适用于从相应的氧化物制备无水五氟化铌或五氟化钽或再生由于水或其它含氧化合物作用而失去活性的失效五氟化铌或五氟化钽催化剂。

因而，本发明提出了一种无水五氟化铌或五氟化钽的制备方法，

该方法包括下述步骤:

(a) 在约 50—200℃下, 将铌或钽的五氧化物或卤氧化物与过量的氟化氢接触足够长的时间, 使至少部分的铌或钽的五氧化物或卤氧化物转化为五氟化铌或五氟化钽, 其中该接触是在有效量的脱水剂存在下进行的, 所述脱水剂能与生成的水反应; 和

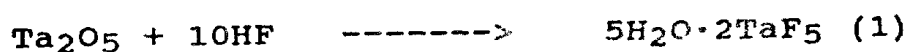
(b) 回收无水五氟化铌或五氟化钽

在一具体实施例中, 脱水剂选自光气、亚硫酰氯和硫酰氯。在另一实施例中, 过量的氟化氢为每摩尔五氧化二铌或五氧化二钽至少用10摩尔氟化氢。

本发明的目的是提供一个便宜而又可靠的从五氧化铌或五氧化钽一步制备无水五氟化铌或五氟化钽的方法, 本发明另一个目的是提供一种便宜而又可靠的再生五氟化铌或五氟化钽催化剂的方法, 该催化剂由于水或其它含氧化合物使其活性已降低。本发明的相关目的是通过下述方法达到上述目的: 在脱水剂存在下, 将钽或铌的五氧化物或卤氧化物与HF接触, 在完全读完本发明说明书和权利要求书之后实现上述发明目的及其它目的是显而易见的。

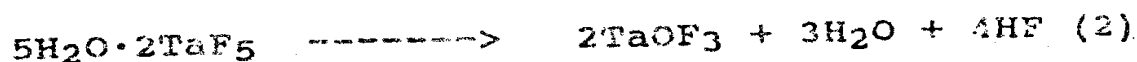
五氟化铌或五氟化钽作为催化剂用于烃加工工业和氯氟代烃的制备中时, 要求它基本无水。水或一些含氧化合物的存在将大大降低这些五氟化化合物的催化活性。因而, 就本发明的目的而言, “无水”五氟化铌或“无水”五氟化钽泛指任何催化型的五氟化铌或五氟化钽。

可以用氟化氢处理五氧化铌或二氧化钽, 生成水合的五氟化物, 通常用下列反应式(1)表示(用 Ta_2O_5):



但是, 要将上述水合物制成无水 TaF_5 是很困难的。如果想要制备

无水五氟化物，例如采用加热的方法，得到的产品不是无水五氟化物，而是按照反应式(2)，得到卤氧化物：



在美国专利4,124,692中，Kim公开了一种从含有水和氟钽酸的混合物中制备无水TaF₅的方法，该方法是将所述混合物与脱水剂接触，水和氟钽酸的混合物是按下述方法制备的：钽的五氧化物或卤氧化物与氟化氢接触，以五氧化二钽为例，反应按反应式(3)进行：



Kim的方法一个重要的局限性是用脱水剂不能使反应式(3)的产品转化为无水TaF₅。Kim指出(见第3列，第11—29行)：当水与氟钽酸的摩尔比大于约1.5时，用所公开的脱水剂进行脱水反应，生成的不是无水五氟化物而是氟氧化物。Kim还指出(第3列，第31—39行)：在反应式(3)所获得的混合物中，水与氟钽酸的摩尔比是2.5(与反应式(1)的产物的摩尔比相同)，要想获得无水TaF₅，只有首先向该混合物中另外加入无水TaF₅，将水与氟钽酸的摩尔比降低到小于或等于1.25。Kim的实施例1和2清楚地表明，要获得无水TaF₅，向水和氟钽酸的混合物中加外加入无水TaF₅是必不可少的，该混合物由氟化氢处理Ta₂O₅获得。因而，从Ta₂O₅制备无水TaF₅，Kim方法的主要缺点是：在实施该方法过程中，必须加入至少等量的另外的无水TaF₅。

我们发现了从五氧化铌或五氧化钽制备无水五氟化铌或无水五氟化钽的方法，该方法不象Kim指出的那样需要使用另外的无水五氟化物。本发明方法包括：在约50—200℃的温度范围内，将五氧化铌或

五氧化钽与氟化氢和脱水剂(如光气、亚硫酰氯或硫酰氯)和混合物一起加热。

在本发明的方法中,与五氧化铌或五氧化钽一起使用的氟化氢的量应该为每摩尔五氧化物至少用10摩尔氟化氢,这样五氧化物才能按照反应式(1)生成五氟化物。为了最大限度地利用五氧化物并使反应进行到底,通常使用多于化学计量的氟化氢。这样氟化氢的用量可以从化学计量量的每摩尔五氧化二铌或五氧化二钽用5摩尔氟化氢到每摩尔金属氧化物约50摩尔氟化氢。必要时,甚至可以使用更大量的氟化氢,这并不偏离本发明的范围。使用的氟化氢最好是无水氟化氢,但是,可以使用含至多约5%水的工业氟化氢。

同时,有多种脱水剂可以使用,如硫酰氯(SO_2Cl_2)、亚硫酰氯(SOCl_2)等等,本发明特别优选的脱水剂是光气,光气与氟化氢一起使用,将五氧化铌或五氧化钽转化成各自的无水五氟化物。正如反应式(1)所表明的那样,反应的化学计量要求5摩尔光气(即脱水剂)与反应产生的5摩尔水反应。因而,每摩尔金属氧化物应该用至少5摩尔光气。通常,使用过量的光气较好,范围为每摩尔金属氧化物用约6—30摩尔光气,使用更大量的光气也是无害的,并且属于本发明的范围。

五氧化二铌或五氧化二钽与氟化氢和光气的反应温度范围为约50—200℃,优选的为约75—160℃。反应压力并不重要,最好是在反应温度下,在密闭的反应器中,由反应物和产物自身产生的压力。通常在适用于氟化氢的设备中,当反应温度如上所述,并且过量的氟化氢和光气加入五氧化铌或五氧化钽中时,自身压力的范围为约100—1000磅/吋²。将混合物加热至约50—200℃,优选的为约75—160℃,让其产生自身压力。反应时间为约1—10小时,在优选的温度范围内,反应完全通常约需3—5小时。然后除去挥发性产物,例如采用减压蒸

馏的方法，得到无水五氟化铌或无水五氟化钽。可以用元素分析来证实所获得的产物就是无水五氟化铌或无水五氟化钽。另一个实用的证实方法是将获得的产物作为催化剂用在氟化反应中。例如，众所周知，只有无水五氟化钽能催化四氯乙烯与氟化氢之间的反应，得到各种氯氟代乙烯。氟氧化钽不催化这一反应。

如实施例所示：由本发明的方法制备的无水五氟化物是氟化反应的有效催化剂。实施例中，在按本发明方法制备的无水五氟化钽存在下，四氯乙烯与氟化氢反应，得到氯氟化乙烷，包括1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷、1,1,2,2-四氯-2-氟乙烷和1,1,2-三氯-2,2-二氯乙烷。

与Kim的美国专利4,123,692的现有技术方法相比，本发明制备无水五氟化钽的方法具有意想不到的优越之处，其区别在于：

Kim所指出的从 Ta_2O_5 制备 TaF_5 的方法需要的步骤有：(a) Ta_2O_5 与过量的氟化氢反应；(b) 除去过量的氟化氢；(c) 加入无水 TaF_5 将水与氟钽酸的比例降到小于或等于1.5，因为步骤(a)和(b)所获得的比例是2.5；(d) 加入脱水剂除去水；(e) 除去过量的脱水剂得到无水五氟化钽。

与此相反，从 Ta_2O_5 制备无水 TaF_5 ，本发明的方法只需要的步骤为：(a) Ta_2O_5 与氟化氢和光气反，然后(b) 除去多余的氟化氢和挥发性产物。

因而，本发明的方法不仅大大减少了所需的反应步骤，而且更重要的是，从 Ta_2O_5 制备无水 TaF_5 时，本发明方法不需要无水 TaF_5 的供给。

用下述实施例对本发明从 Nb_2O_5 制备无水 NbF_5 （实施例1和2）和从 Ta_2O_5 制备无水 TaF_5 （实施例3和4）的具体实例的进一步说明，将它们与现有技术方法得到的结果（对比例1）进行比较。

实施例1

在干燥箱中，向150cc的一端封闭的不锈钢圆筒中加入 Nb_2O_5 (16.1g, 60.2mmol)、 HF (39.6g, 1980mmol)、 COCl_2 (27.3g, 276mmol)，然后装上搅拌棒。在圆筒上装上在9℃下操作的回流冷凝器、压力计和设定在500磅/吋²的反压调节器。将装有反应物的圆筒浸入125–163℃油浴中，在51分钟内，反应温度(由插在圆筒中的热电偶监控)由93℃升至148℃，同时所产生的自身压力由约225Psi升至505Psi。将浴温维持在162–167℃，筒内温度在147–152℃之间变化，时间为4.9小时。反应压力维持在490–505Psi。用真空转移除去多余的 HF 和 COCl_2 收集干固体(21.2g, 113mmol, 产率94%)。NbF(计算值)：Nb, 49.4%；F, 50.6%；(实测值) Nb, 48.5, F, 50.0。计算得F：Nb = 5 : 1。

实施例2

在干燥箱中，向150cc的一端封闭的不锈钢圆筒中加入 Nb_2O_5 (14.7g, 55.5mmol)、 HF (60.3g, 3.015mmol)、 COCl_2 (41.6g, 420mmol)然后装上搅拌棒，并在圆筒上装上在9℃下操作的回流冷凝器、压力计和设定在500Psi的反压调节器。将装有反应物的圆筒浸入100–168℃的油浴中，在51分钟内，反应温度(由插在圆筒中的热电偶监控)由66℃升至148℃，同时所产生的自身压力由约115Psi升至510Psi。将浴温维持在152–168℃，筒内温度在148–154℃之间变化，时间为6.1小时。反应压力维持在460–510Psi。用真空转移除去多余的 HF 和 COCl_2 ，收集干燥的固体(19.0g, 71.5mmol, 产率92%)。NbF(计算值)：Nb, 49.4%；F, 50.6%；(实测值) Nb, 48.5, F, 51.3。计算得F：Nb = 5.2。

实施例3

在干燥箱中，向150cc的一端封闭的不锈钢圆筒中加入 Ta_2O_5

(17.8 g, 40.3 mmol)、HF(40.4 g, 2,020 mmol)、 COCl_2 (27.2 g, 275 mmol)装上搅拌棒,并在圆筒上装上在 9℃ 下操作的回流冷凝器(冷凝器的操作温度为 9℃)、压力计和设定在 500 Psi 的反压调节器。将装有反应物的圆筒浸入 125–165℃ 的油浴中,在 94 分钟内,反应温度(由插在圆筒中的热电偶监控)由 71℃ 升至 154℃,同时所产生的自身压力由约 150 Psi 升至 510 Psi。将浴温维持在 164–166℃,筒内温度维持在 154℃ 之间变化,时间为 3.3 小时。反应压力维持在 510 Psi。用真空转移除去多余的 HF 和 COCl_2 ,收集干燥的固体(17.8 g, 64.5 mmol, 产率 80%)。TaF (计算值): Ta, 65.6%; F, 34.4%; (实测值) Ta, 68.3, F, 35.5。计算得 F: Ta = 5.0。

实施例4

在干燥箱中,向 150 cc 的一端封闭的不锈钢圆筒中加入 Nb_2O_5 (13.4 g, 30.3 mmol) 装上搅拌棒,经真空蒸馏加入氟化氢(20.4 g, 1650 mmol) 和光气(23.0 g, 233 mmol)。然后在圆筒上装上在 9℃ 下操作的回流冷凝器、压力计和设定在 500 Psi 的反压调节器。将圆筒浸入 155℃ 的油浴中,在 1 小时的时间内,反应温度(由插在圆筒中的热电偶监控)由 54℃ 升至 152℃,然后在 152℃ 维持 3.8 小时。所产生的自身压力超过了 500 Psi。将圆筒从油浴中取出并冷却。真空蒸馏除去挥发性产物。在干燥箱中,向不锈钢圆筒中加入四氯乙烯(29.8 g, 180 mmol) 和 HF(29.0 g, 1450 mmol)。将反应圆筒与上述的反应系统相连,然后浸入 99–157℃ 的油浴中,在 1.3 小时内,反应温度升至 143℃。反应温度在 138–143℃ 下维持 2 小时,冷却反应圆筒后,通过真空转移将里面的有机产物分离至一个带有插入升气器的转移筒中。然后用氮气将转移筒里的东西吹到冰上,得到 23.6 g 有机产物,分析结果如下: $\text{CHCl}_2\text{CClF}_2$ (14.5%) 和 CHCl_2CF_3 (84.4%)。

对比实施例1

本对比实施例证明；当按照美国专利 4,124,692所指出的方法处理 Ta_2O_5 （即，首先用氟化氢处理 Ta_2O_5 ，除去多余的氟化氢，然后用脱水剂处理而不加另外的无水 TaF_5 ）时，得到的产品不是无水 TaF_5 ，该产品不象上述实施例3的产品那样能催化四氯乙烯与氟化氢的氟化反应。

在干燥箱中，向150cc的一端封闭的不锈钢圆筒中加入 Ta_2O_5 （8.76g，19.8mmol）、HF（22.0g，1100mmol），装上搅拌棒，然后，在圆筒上装上在9℃下操作的回流冷凝器、压力计和设定在500psi的反压调节器。将装有反应物的圆筒浸入103—116℃的油浴中，在1.2小时的时间内，反应温度（由插在圆筒中的热电偶监控）由81℃升至113℃，同时所产生的自身压力由约85psi升至190psi。这一阶段结束后，真空蒸馏除去挥发性产物。向反应圆筒中加入光气（9.80g，99.1mmol），然后将圆筒浸入101—160℃的油浴中，在3.8小时内，反应温度从39℃升至157℃，同时所产生的自身压力从约20psi升至415psi。此后，真空蒸馏除去挥发性产物。再向圆筒充以氮气，然后盖上。在干燥箱中，加入四氯乙烯（19.5g，118mmol），并通过真空蒸馏加入HF（19.6g，980mmol）。将反应圆筒与我们的反应系统（见前面）相连，并浸入164℃的油浴中保持2小时，在2小时中，反应温度由148℃升至153℃。试验完后用真空转移将反应圆筒中的有机产物分离至一个带有插入升气器的转移圆筒中。用氮气将转移圆筒里的东西吹到冰上，得到9.5g有机物，分析结果如下：四氯乙烯（97.8%）和 $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{F}$ （17%）。

经过对本发明的一定程度的具体介绍和举例后，应该明白，下面的权利要求并不局限于上述实施例，而是提出了与权利要求书的每一项权利要求相称的和相当的范围。

勘 误 表

文件名称	页	行	补 正 前	补 正 后
说明书	1	12	变高	变得
	4	17	加外	另外
	5	1	和混合物	的混合物
	6	19	光气反	光气反应
		26	对比例	对比实施例
	7	3	COCl	COCl ₂
		10	NbF	NbF ₅
		15	COCl	COCl ₂
		18	51分	53分
	8	9	TaF	TaF ₅
		12	Nb ₂ O ₅	Ta ₂ O ₅
	9	22	(17)	(1.7)