



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95197457.2

[43]公开日 1998年2月11日

[11] 公开号 CN 1173168A

[22]申请日 95.11.15

[30]优先权

[32]94.11.24 [33]FR [31]94 / 14203

[32]95.9.20 [33]FR [31]95 / 11131

[86]国际申请 PCT / EP95 / 04516 95.11.15

[87]国际公布 WO96 / 16003 法 96.5.30

[85]进入国家阶段日期 97.7.24

[71]申请人 索尔维公司

地址 比利时布鲁塞尔艾伯特王子于33号

[72]发明人 J·P·肖布雷兹 F·詹森斯

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 邵红 吴大建

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 将氯代烷转化为较低氯代的烯烃的方法

[57]摘要

催化剂存在下与氢气反应使氯代烷转化成至少一种较低度氯代的烯烃的方法, 催化剂包含钨和选自下列金属中的一种及其混合物: 银、镓、铟、铊、镉、锡、铅、砷、铋和铟。

权 利 要 求 书

1. 催化剂存在下氯代烷与氢气反应使氯代烷转化为至少一种较低度氯代的烯烃的方法, 该催化剂沉积在载体上, 包含 VIII 族的一种金属和金属 M, 其特征在于该 VIII 族的金属是钌, 金属 M 选自银、镓、铟、
5 铊、锗、锡、铅、砷、锑、铋及其混合物。
2. 根据权利要求 1 的方法, 其特征在于金属 M 选自银、锡、铅、铊和铋。
3. 根据权利要求 2 的方法, 其特征在于金属 M 是锡或银。
4. 根据权利要求 1 到 3 中任一项的方法, 其特征在于氯代烷选自氯
10 代丙烷。
5. 根据权利要求 4 的方法, 其特征在于氯代丙烷是烯丙基氯和/或表氯醇生产中形成的副产物。
6. 根据权利要求 4 或 5 的方法, 其特征在于氯代烷是 1,2 - 二氯丙烷。
7. 根据权利要求 1 到 6 中任一项的方法, 其特征在于载体是活性炭。
15
8. 根据权利要求 1 到 7 中任一项的方法, 其特征在于载体上钌的重量相当于载体重量的 0.05 ~ 10 %。
9. 根据权利要求 1 到 8 中任一项的方法, 其特征在于载体上金属 M 的重量相当于载体重量的 0.05 % ~ 10 %。
10. 根据权利要求 1 到 9 中任一项的方法, 其特征在于钌对金属 M
20 的重量比为 0.05 ~ 20。
11. 根据权利要求 1 到 10 中任一项的方法, 其特征在于反应在温度 150 ~ 450 °C、压力 1 ~ 30 bar 的条件下进行。
12. 根据权利要求 1 到 11 中任一项的方法, 其特征在于氢气对氯代
25 烷的摩尔比为 0.1 ~ 40。
13. 根据权利要求 1 到 12 中任一项的方法, 其特征在于反应在气相下进行, 所用气体与催化剂的平均接触时间为 0.5 ~ 30 秒。

说明书

将氯代烷转化为较低度氯代的烯烃的方法

5 本发明涉及在催化剂存在下氯代烷与氢气反应使氯代烷转化为至少一种较低度氯化的烯烃的方法，催化剂包含载体上的 VIII 族的一种金属和另一种金属。

国际申请 WO - 94/07828、WO - 94/07827、WO - 94/07823、WO - 94/07821、WO - 94/07820、WO - 94/07819 和 WO - 94/07818 描述了在双金属催化剂存在下与氢气作用使不同的氯代烷转化为较低度氯代的烯烃的方法，该催化剂包含 VIII 族的一种金属和 IB 族的一种金属，置于一种载体上。欧洲专利申请 EP - A - 0 640 574 描述了在一种双金属催化剂存在下氯代烷向较低度氯代的烯烃的转化，该催化剂包含铂和第二种金属，如钨、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、铟、锡或铋，它们置于一种载体上，在这些已知的方法中，当使用活性炭上的钨 - 铜催化剂时，能得到氯代烷的最高转化和烯烃生产的最高选择性。国际申请 WO - 94/07819 和欧洲专利申请 EP - A - 0 640 574 描述了使 1, 2 - 二氯丙烷转化为丙烯的更明确的方法。明显地，上面特别提到的双金属催化剂不能同时获得 1, 2 - 二氯丙烷的高度转化率和丙烯的高选择性。而且，这些催化剂关于丙烯的选择性开始很低，大量生成的是丙烷。因此，这些已知催化剂不适于生产丙烯，该丙烯可以直接用作丙烯氯化生产烯丙基氯的生产线。实际上，当包含丙烯和丙烷的混合物在烯丙基氯生产段再循环时，1 - 氯丙烷和/或 2 - 氯丙烷由丙烷氯化产生，这些产物难以与烯丙基氯分离。这些已知催化剂的另一种不足是它们的快速减活。因而，为了提高这些催化剂的初始选择性和它们的稳定性，用氯化氢预处理是必要的。专利 US - 3 892 818 透露了一种用氢气使 1, 2 - 二氯丙烷脱氯的方法，该方法在沉积于氧化铝上的双金属铈 - 金催化剂存在下进行的。该催化剂有高活性和长寿命，但反应产物基本上是丙烷。

30 现已找到一种方法，它没有了上述缺点，能使氯代烷转化为较低度氯代的烯烃时有好的选择性和优选的高度转化率，催化剂既不会随着时间快速减活，也不需要氯化氢预处理。

因而本发明涉及在催化剂存在下氯代烷与氢气反应使氯代烷转化为

至少一种较低度氯代的烯烃的方法，该催化剂包含 VIII 族的一种金属和金属 M 沉积在一种载体上，其特征在于 VIII 族的金属是钯，金属 M 选自：银、镓、铟、铊、锗、锡、铅、砷、锑、铋及其混合物。

5 用于本发明方法的氯代烷是一种包含至少一个氯原子的烷烃。对无环氯代烷已经得到的结果，更特别地，对于具有通式 $C_nH_{2n+2-x}Cl_x$ 的无环氯代烷，其中 n 是 2 ~ 6 的整数，x 为 1 ~ (2n+2) 的整数。氯代丙烷特别有利，二氯丙烷和三氯丙烷更是尤其如此，1, 2 - 二氯丙烷是非常特别有利的。

10 术语较低度氯代的烯烃是指表示一种烯烃，该烯烃中碳原子数与所用氯代烷中的碳原子数相当，而氯原子至少少一个。如本发明所定义的较低度氯代的烯烃中可能因而不含氯原子。就具有通式 $C_nH_{2n+2-x}Cl_x$ 的氯代烷（其中 $x = 1 \sim (2n+2)$ ）来说，根据本发明方法产生的烯烃因而相当于通式 $C_nH_{2n-y}Cl_y$ ，其中 y 在 0 ~ 2n 之间变化，不高于 (x - 1)。在本发明的方法中，氯代烷和氢气的反应可能产生一种单一的较低度氯代的烯烃或两种或多种较低度氯代的烯烃的混合物，其中较低度氯代的烯烃如上定义。

20 用于本发明方法的催化剂包含钯和选自如下的金属 M 中的至少一种：银、镓、铟、铊、锗、锡、铅、砷、锑和铋中的至少一种金属 M，它们沉积在载体上。金属 M 优选地从银、锡、铅、铊和铋中选取。当金属 M 是锡时已经得到了好的结果。当金属 M 是银时得到了极好的结果。催化剂优选地基本上由钯和金属 M 沉积在载体上组成。钯和金属 M 可能以元素状态存在或者以一种化合物的形式，例如盐或者氧化物存在。催化剂优选地包含钯和金属 M 以元素状态存在。

25 作为催化剂载体，它们通常由多孔载体制成，例如那些直接用于氢化反应的催化剂一起使用的物质。这些载体的例子有活性炭、氧化铝、二氧化硅、氧化钛、氧化锰、氧化锆、铝酸锂和硅胶 - 氧化铝。优选载体是活性炭。

按载体重量计，载体上有利的钯量至少为 0.05 %，优选地为至少为 0.15 %。通常，钯量不超过载体重量的 10 %。优选地不超过 5 %。

30 载体上金属 M 的量至少相当于载体重量的 0.05 % 有利，优选地为至少 0.15 %。通常，该金属 M 的量不超过载体重量的 10 %。优选不超过 5 %。

钯和金属 M 的重量比优选地至少为 0.05。该重量比特别优选地为至少 0.1。该重量比更特别优选地为至少 0.25。优选地，钯和金属 M 的重量比不超过 20。特别优选地，该比率不超过 10。更特别优选地不超过 4。

5 根据本发明的具体实施方案，其中金属 M 为银，钯对银的重量比特别优选地为至少 0.4。在本发明的这种具体方案中，钯对银的重量比优选地不超过 2.5。

10 该催化剂任选另外含有至少另一种金属，该金属选自 IB、IIB、IIIA、IVA、VA 和 VIII 族，以元素状态或者以其化合物的形式存在(上述金属组根据《CRC 化学物理手册》中的再版 CAS 命名法标示，该书第 75 版，1994 - 1995，D. R. Lide, 封面)。如果适当的话，该附加金属的量不应超过钯和金属 M 总重量的 50 %。

15 用于本发明方法的催化剂金属能沉积于载体上，方法是用一种或多种含催化剂金属组分的溶液浸渍后者。浸渍溶液优选盐的水溶液。特别地，用于此目的盐为氯化物、硝酸盐、醋酸盐或氨络合物。根据本发明方法的一种优选方案，由两次连续浸渍获得的催化剂得到使用。在这种情况下，载体首先用含钯溶液浸渍，干燥，然后用含金属 M 的溶液浸渍，再干燥。通常，浸渍和干燥后的载体在还原气氛中进行热处理，例如在至少 100 °C 和优选地小于或等于 400 °C 的温度下用氢气处理。浸渍后载体的热处理可以在催化剂用于本方法之前进行，或者在氯代烷和氢气用于本方法的同时进行。

20 本发明的方法中，氢气对氯代烷的摩尔比优选地为至少 0.1，更具体地至少为 0.5。该比率优选地不超过 40。特别优选，它不超过 20。

25 根据本发明的方法，氢气与氯代烷反应产生至少一种较低度氯代的烯烃，如上文所述。如果适当，氢气可以与另一种气体混合，该气体在氯代烷转化为较低度氯代的烯烃的反应条件下是惰性的。使用的另一种气体可以是严格意义上的惰性气体组中的一种，如氦气，或者是不干扰上述反应的一种气体，如氢氟酸或一种烯烃。在该惰性气体选用烯烃情况下，优选氯代烷与氢气反应产生的烯烃或产生的多种烯烃中的一种。氢气体积占氢气与另一种气体的总体积的分数优选为至少 5 %。特别优选地，氢气占总体积的分数至少 10 %。

30 本发明的方法可以在液相或气相中进行，优选地于气相中进行。本方法优选地于至少 150 °C 下进行，更特别地至少 200 °C。湿度通常不超

过 450 °C。优选地它不超过 400 °C。本方法进行时的压力本身没有严格要求。通常使用至少 1bar 的压力。通常，压力不超过 30bar。优选地不超过 10bar。

5 本发明的方法在气相进行的情况下，所用气体与催化剂的平均接触时间，即催化剂所占体积与总物料流率的比值，在反应温度和压力下测定，优选地至少 0.5 秒，更特别地至少 1 秒。该接触时间不超过 30 秒。特别优选地，接触时间不超过 20 秒。

10 本发明方法使同时获得氯代烷的高转化率和生成较低度氯代的烯烃的很大选择性成为可能。本发明方法也使获得较低度氯代的烯烃的高选择性而没有任何烷烃或氯代烷显著生成成为可能，它在催化剂第一次使用时就能达到此优点而无需对催化剂用氯化氯预处理。而且，本发明方法有下列好处即催化剂随时间的减活化作用比现有技术的已有催化剂的减活化作用要慢得多。

15 在本发明方法中使用的氯代烷为 1,2 - 二氯丙烷的特殊情况下，丙烯的获得有高选择性和高转化率。本发明因而特别涉及获得丙烯的方法，即催化剂存在下 1,2 - 二氯丙烷与氢气反应，该催化剂包含钨和金属 M，它们沉积在载体上，金属 M 选自银、镓、铟、铊、锗、锡、铅、砷、锑、铋、及其混合物。

20 本发明方法发现了在氯化丙烷转化中非常有利的应用，尤其是作为下列生产的副产生形成的氯化丙烷：由丙烯氯化生产烯丙基氯和/或由烯丙基氯过量氯化生产表氯醇。作为这些生产过程副产物的氯化丙烷，其特例是 1,2 - 二氯丙烷和 1,2,3 - 三氯丙烷。用于本发明方法的这种应用的氯化丙烷可以含少量其它产物，通常低于 5 %（重量），尤其是烯丙基氯和/或表氯醇的生产中得到的产物，更特别地是氯化丙烯，如 1,3 -
25 二氯丙烯、2 - 氯丙烯和烯丙基氯。本发明方法的这种特殊应用格外有益，因为它使获得这种丙烯成为可能，该丙烯仅含很少量丙烷，通常低于 3 %，更常见地是低于 1 %，因而能直接再循环至丙烯氯化生产烯丙基氯段。含少量丙烷的丙烯在烯丙基氯生产段的这种利用使限制 1 - 氯丙烷和/或 2 - 氯丙烷的量成为可能，它们由丙烷氯化生成，难以从烯丙基氯
30 中分离出来。

本发明通过下述实施例更详细地描述。

实施例 1 (根据本发明)

本实施例中, 使用钯-银催化剂, 沉积在活性炭上。

a) 沉积在载体上的催化剂的制备

微孔体积 0.5ml/g 的 10g 活性炭 (NC35 级, CECA 公司销售) 用
5 3.5ml 水和 1.5ml 含 0.10g Pd/ml 的溶液 (PdCl₂ 溶于 6N HCl 的溶液) 导
入圆底烧瓶。室温下 15 分钟后, 将浸渍活性炭于 80 °C 下真空干燥。冷
却至室温后, 含 0.05g Ag/ml 的溶液 6ml (AgCl 溶于含 NH₃ 25 % (重
量) 的氨水溶液) 导入烧瓶。室温下 15 分钟, 浸渍活性炭首先在 80
10 °C 下干燥, 然后在氨气气氛下 120 °C 干燥 1h 再在 280 °C 下 1h。浸渍且
干燥后的活性炭然后在 280 °C 下用氢气处理 4h。催化剂由此制得, 包含
相当于所用催化剂重量 1.5 % 的 Pd 和 3 % 的 Ag。催化剂的 X 射线衍射
分析显示金属部分以合金形式存在, 该合金含 20 ~ 50 % 银原子, 粒径
为 3 ~ 10nm。

b) 1,2 - 二氯丙烷的转化

15 3.43g (7.50cm³) 上述催化剂导入一反应管中 (内径 = 0.8cm)。
然后在 345 °C、1.5bar 条件下向含催化剂的反应管连续进料数小时以
2.6NI/h 的速度加入 1,2 - 二氯丙烷和 10.3NI/h 的氢气。停留时间估计为
1.39S;

在不同的时间间隔, 不断从反应器中取出产物样品并用气相层析进
20 行分析, 测 1,2 - 二氯丙烷的转化率和生成丙烯的选择性 (定义为参与反
应的 1,2 - 二氯丙烷中转化为丙烯的摩尔份)。测试结果整理于表 I 中。
由表可见, 反应进行超过 150h 以后, 催化剂仍然如开始一样有活性和选
择性。进行约 8 天以后, 催化剂仍然使获得超过约 95 % 的转化率成为可
能。此时, 每千克催化剂使约 711kg 1,2 - 二氯丙烷得到转化。

25 实施例 2 (不根据本发明)

1,2 - 二氯丙烷在如实施例 1 所述一样的操作条件下转化, 但是使用
3.67g (7.50cm³) 催化剂, 该催化剂包含相当于所用活性炭重量 2.7 %
的 Pt 和 1.8 % 的 Cu。催化剂应用在同实施例 1 一样的载体上和相同操
作条件下, 使用 H₂PtCl₆ · 6H₂O 和 CuCl₂ · 2H₂O 的水溶液。

30 不同的时间间隔以后, 同实施例 1 一样测 1,2 - 二氯丙烷的转化率和
和丙烯的选择性。测试结果也整理于表 I 中。

表 I

反应时间 (h)	实施例 1 (1,5% Pd-3,0% Ag)		实施例 2 (2,7% Pt-1,8% Cu)	
	转化率 %	选择性 mol%	转化率 %	选择性 mol%
0,50	99,80	87,12	99,96	80,69
3,50	99,93	90,42	99,94	84,49
5	99,95	91,05		
5,50			99,93	85,47
10,50			99,92	86,90
12	99,97	92,18		
18,50			99,89	88,13
20	100	92,86		
36	100	93,68		
38,50			99,76	89,82
52	100	93,70		
54,50			99,54	90,84
75	100	93,97		
77,50			98,53	90,69
99	99,95	94,89		
101,50			95,35	92,99
123	99,95	94,83		
125,50			85,54	93,51
131	99,95	94,00		
133,50			79,94	94,10
141,50			72,96	94,45
154	99,32	95,05		
178	97,00	96,28		
186	95,18	96,51		

比较所得结果可以观察到, 在相同的操作条件下和催化剂包含分别选自 VIII 族和 IB 的金属有相同的原子数量时, 实施例 1 中使用的催化剂 (根据本发明) 包含钯和银, 首先明显地比实施例 2 中使用的基于铂和铜的催化剂 (不根据本发明) 更有选择性。而且, 生成丙烯的选择达到



90 % 之间 Pt - Cu 催化剂需要 40 多小时的操作, 而 Pd - Ag 催化剂仅 3.50 小时后即可达到 90 % 的选择性。

此外, 转化度比较表明随时间进行, 实施例 1 中使用的 pd - Ag 催化剂比例 2 的 Pt - Cu 催化剂更稳定。

5 实施例 3 (根据本发明)

如实施例 1 所述相似的步骤且使用相同的载体制备催化剂, 该催化剂包含相当于所用活性炭重量 0.5 % 的 Pd 和 0.5 % 的 Ag。

10 3.61g (7.50cm³) 这种催化剂导入反应管中 (内径 = 0.8cm)。接着在 350 °C、 1.5bar 下向含催化剂的反应器中以 2.6NI/h 的速度加入 1,2 - 二氯丙烷和以 10.3NI/h 的速度通入氢气。停留时间估计为 1.4S。

不同的时间间隔后, 测 1, 2 - 二氯丙烷的转化率和生成丙烯的选择性及生成丙烷的选择性(定义为参与反应的 1,2 - 二氯丙烷中分别转化为丙烯和丙烷的摩尔份数)。这些测试结果整理于表 II 中。

实施例 4 (不根据本发明)

15 1, 2 - 二氯丙烷在如实施例 3 所述的相同操作条件下转化, 但使用 3.53g (7.50cm³) 的一种催化剂, 该催化剂包含相当于所用活性炭重量 1 % 的 Pt 和 0.5 % Ag。这种催化剂应用在与实施例 1 中一样的载体上和相同的操作条件下, 使用 H₂PtCl₆ · 6H₂O 的水溶液。

20 不同的时间间隔后, 测 1, 2 - 二氯丙烷的转化率及生成丙烯和丙烷的选择性。这些测试结果同样地整理于表 II 中。

实施例 5 (不根据本发明)

25 1, 2 - 二氯丙烷在如实施例 3 所述的相同操作条件下转化, 但使用包含相当于所用活性炭重量 1 % 的 Pt 和 0.3 % 的 Cu 的催化剂。这种催化剂应用在与实施例 1 中一样的载体上和相同的操作条件下, 使用 H₂PtCl₆ · 6H₂O 和 CuCl₂ · 2H₂O 的水溶液。

不同的时间间隔后, 测 1, 2 - 二氯丙烷的转化率及生成丙烯和丙烷的选择性。这些测试结果同样地整理于表 II 中。

表 II

反应时间 (h)	实施例 3 (0,5% Pd-0,5% Ag)			实施例 4 (1% Pt-0,5% Ag)			实施例 5 (1% Pt-0,3% Cu)		
	转化 率%	选择性 mol%		转化 率%	选择性 mol%		转化 率%	选择性 mol%	
		C ₃ H ₆	C ₃ H ₈		C ₃ H ₆	C ₃ H ₈		C ₃ H ₆	C ₃ H ₈
0,50	92,9	93,0	2,5						
0,73							98,9	32,3	66,7
1,55	96,2	94,4	1,7						
1,63							100	39,0	60,0
2,97							99,4	48,2	50,6
9,05							97,1	73,0	25,6
17,96				100	59,3	39,2			
20,1	96,9	97,7	0,0	100	61,4	37,1			
21,05							97,6	87,8	10,6
44,72				100	73,9	24,4			
46,05							97,1	93,1	5,3
50,1	97,1	98,5	0,0						
70,05							97,8	94,6	3,9
74,1	97,2	98,5	0,0						

比较在相同操作条件下和催化剂包含分别选自 VIII 族和 IB 族的金属有相同原子数量时得到的结果，包含钯和银的催化剂首先明显地比基于铂和银或铜的催化剂对生成丙烯更有选择性。在上述操作条件下，使用 Pt - Cu 催化剂，生成丙烯的选择性达到 95 % 时需要多于 70h 的操作。此时，产生的丙烷数量仍然约为 4 %。使用 Pd - Ag 催化剂，仅 1.55h 后生成丙烯的选择性即达到约 95 %。产生的丙烷数量在反应开始时即非常小，操作少于 20h 后可忽略。

实施例 6 (根据本发明)

用类似于实施例 1 所述的步骤制备催化剂，该催化剂包含相当于所用载体重量 0.5 % 的 Pd 和 0.5 % 的 Ag，用二氧化钛作载体 (HARSHAW n° Ti - 0720T 1/8" 级)。



2.16g (2.5cm³) 这种催化剂导入反应管中 (内径 = 1.0cm) 。接着 350 °C、 1.5 bar 下向含催化剂的反应器中以 0.4 NI/h 的速度加入 1, 2 - 二氯丙烷, 以 0.8NI/hr 的速度通入氢气和 2.7NI/h 的氮气。停留时间估计为 1.5s。

- 5 1, 2 - 二氯丙烷的转化率为 100 % , 生成丙烯的选择性为 82 % , 生成氯化丙烯的选择性 (1 - 、 2 - 、 3 - 氯化丙烯的摩尔份数之和) 为 18 % 。

实施例 7 (根据本发明)

10 对于 1, 2, 3 - 三氯丙烷的转化, 使用一种包含相当于活性炭重量 1.5% 的 Pd 和 3 % 的 Ag 的催化剂, 它如实施例 1 所述方法制备。

1.31g (2.5cm³) 的这种催化剂导入反应管中 (内径 = 1.0cm) 。然后在 300 °C、 3bar 下向含催化剂的反应器中以 0.78NI/h 的速度加入 1, 2, 3 - 三氯丙烷, 以 3.12NI/h 的速度通入氢气和以 3.9NI/h 的速度通入氮气。停留时间估计为 1.7s。

- 15 1, 2, 3 - 三氯丙烷的转化率为 93 % , 生成丙烯的选择性为 99 % 。

实施例 8 (根据本发明)

在本实施例中, 使用 Pd - Sn 催化剂, 沉积在载体活性炭上。

a) 沉积在载体上的催化剂的制备

20 微孔体积 0.5ml/g 的 50.0g 活性炭 (NC35 级, CECA 公司销售) 用 18.0ml 水和 17.0ml 含 0.0147g Pd/ml 的溶液 (PdCl₂ 溶于 6M HCl 中的溶液) 导入圆底烧瓶中。室温下 60 分钟后, 将浸渍活性炭真空干燥, 先在 80 °C 下, 然后在 100 °C。冷却至室温后, 16.08ml 含 0.0171g Sn/ml 的溶液 (SnCl₄ · 5H₂O 的水溶液) 导入烧瓶中。室温下 60 分钟后, 将浸渍活性炭真空干燥, 先在 80 °C 下, 然后在 100 °C, 浸渍且干燥后的活
25 性炭然后在 350 °C 下用氢气处理 4h。催化剂由此制得, 含相当于所用活性炭重量 0.5 % (4.7mmoles) 的 Pd 和 0.55 % (4.6mmoles) 的 Sn。

b) 1, 2 - 二氯丙烷的转化

30 4.5g (10cm³) 上述催化剂导入反应管 (内径 = 0.8cm) 。然后在 300 °C、 3bar 下向含催化剂的反应器连续进料数小时, 以 3.0 NI/h 的速度加入 1, 2 - 二氯丙烷, 以 21.0 NI/h 的速度通入氮气和 6 NI/h 的氢气。停留时间估计为 1.7s。

8.5 小时和 14.5 小时的操作后, 从反应器取出产物样品, 用气相色谱



法分析，测 1, 2 - 二氯丙烷的转化率和生成丙烯的选择性，测试结果整理于表 III。从该表可见，转化率大于或等于 95%，生成丙烯的选择性为 96%，且 14.5 小时的操作后，催化剂仍然与 8.5 小时操作后有一样的活性和选择性。

5 实施例 9 和 10 (不根据本发明)

1, 2 - 二氯丙烷在如例实施 8 所述相同的操作条件下转化，但使用包含重 1% 的 Pt 和重 0.3% 的 Cu 的催化剂 (实施例 9) 和包含重 0.5% 的 Pt 和重 0.3% 的 Sn 的催化剂 (实施例 10)，该含量是相对于活性炭重量来表示的。这些催化剂应用在如实施例 8 中一样的载体上和在相当的操作条件下，使用 $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ， $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液。

在 8.5 小时和 14.5 小时的时间间隔后，如实施例 8 中一样测 1, 2 - 二氯丙烷的转化率和生成丙烯的选择性。这些测试结果同样地整理于表 III 中。

15 实施例 11、12 和 13 (根据本发明)

1, 2 - 二氯丙烷在如实施例 8 所述相同的操作条件下转化，但使用包含重 0.5% 的 Pd 和重 0.97% 的 Pb 的催化剂 (实施例 11)，包含重 0.5% 的 Pd 和重 0.96% 的 Tl 的催化剂 (实施例 12) 和包含重 0.5% 的 Pd 和重 0.98% 的 Bi 的催化剂 (实施例 13)，该含量是相对于活性炭重量来表示的。这些催化剂应用在如实施例 8 中一样的载体上和相同的操作条件下，使用 $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Tl}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3$ 和 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液。

在 8.5 小时和 14.5 小时的时间间隔后，如例 8 中一样测 1, 2 - 二氯丙烷的转化率和生成丙烯的选择性。这些测试结果同样地整理于表 III 中。

表 III

实施例	催化剂	8.5h 操作后		14.5h 操作后	
		转化率 %	选择性 mol%	转化率 %	选择性 mol%
8	Pd-Sn/C	95	96	96	96
9	Pt-Cu/C	98	61	99	81
10	Pt-Sn/C	99	58	98	77
11	Pd-Pb/C	96	94	96	97
12	Pd-Tl/C	90	98	97	97
13	Pd-Bi/C	91	96	86	97

比较所得结果可以观察到，在相同的操作条件下，实施例 8、11、12 和 13（根据本发明）中使用的含钯催化剂使得到 1,2 - 二氯丙烷非常好的转化成为可能，同时就生成丙烯而论，它明显地比实施例 9 和实施例 10（不根据本发明）中使用的铂基催化剂更有选择性。

实施例 14（根据本发明）

本实施例中，使用 Pd - Sn 催化剂，沉积在氧化铝载体上。

催化剂在如实施例 8 中相同的操作条件下制备，使用一种氧化铝载体（ α -氧化铝，微孔体积 0.43ml/g，比表面积 3m²/g）。

1,2 - 二氯丙烷在如实施例 8 所述相同的操作条件下转化，但使用 9.1g（10cm³）催化剂，该催化剂包含相当于氧化铝重量 0.5% 的 Pd 和 0.55% 的 Sn。

8.5 小时和 14.5 小时间隔后，如实施例 8 中一样测 1,2 - 二氯丙烷的转化率和生成丙烯的选择性。这些测试结果整理于表 IV 中。

实施例 15（不根据本发明）

1,2 - 二氯丙烷在如实施例 14 中所述的操作条件下转化，但使用一种包含相当于氧化铝重量 0.5% 的 Pt 和 0.3% 的 Sn 的催化剂。这种催化剂应用在如实施例 14 一样的载体上和相同的操作条件下，使用 H₂PtCl₆ · 6H₂O 水溶液。

在相同的时间间隔后，如实施例 14 中一样测试 1,2 - 二氯丙烷的转化率和生成丙烯的选择性。这些测试结果同样地整理于表 IV 中。

表 IV

实施例	催化剂	8.5h 操作后		14.5h 操作后	
		转化率 %	选择性 mol%	转化率 %	选择性 mol%
14	Pd-Sn/Al ₂ O ₃	68	97	61	97
15	Pt-Sn/Al ₂ O ₃	66	88	54	78

比较所得结果可以观察到，在相同的操作条件下，实施例 14（根据本发明）中使用的含钯催化剂就生成丙烯而论明显地比实施例 15（不根据本发明）中使用的铂基催化剂更有选择性。