

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B01J 27/138 B01J 27/135

C07C 19/08 C07C 17/093

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97110592.8

[45] 授权公告日 2002 年 10 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1091651C

[22] 申请日 1997.4.17 [21] 申请号 97110592.8

[30] 优先权

[32] 1996.4.17 [33] IT [31] MI96A000732

[32] 1997.3.21 [33] IT [31] 97A000655

[73] 专利权人 奥西蒙特公司

地址 意大利米兰

[72] 发明人 F·列尼尔迪 P·古扎托

L·布拉根提

[56] 参考文献

CN1109801A 1995.10.11 B01J27/12

JP2017138 1990.1.22 B01J23/26

JP57197233 1982.12.3 B01J23/26

US4547483 1985.10.15 B01J27/12

审查员 沙开清

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王其灏

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 氟化卤代烃的催化剂

[57] 摘要

基于非晶形 Cr(III) 化合物和一种选自 Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Ti 和 Zr 的金属的化合物(原子比 Cr/其它金属为 50: 1 - 1: 1)的、载于 AlF₃ 或氟化 Al₂O₃ 上的氟化催化剂。该催化剂适用于在气相中用 HF 进行卤代烃的氟化。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种氟化催化剂, 该催化剂由非晶形 Cr (III) 化合物和选自 Mg、Ca、Sr、Ba 的另一金属化合物组成, 其中催化剂中存在的铬量为 5-15% 重量, 原子比 Cr/其它金属为 50:1-1:1, 所述化合物载于 AlF_3 上, 所述催化剂是用含有摩尔比为 1-50 的可溶性 Cr (III) 盐和另一金属的可溶性盐的浓缩水溶液浸渍载体而制备的, 预先在 100-200℃ 干燥如此浸渍的载体, 然后用惰性气流在 300-400℃ 处理 5-15 小时, 然后用无水 HF 流在 300-400℃ 活化 15-30 小时。
5
2. 按照权利要求 1 的催化剂, 其中 Cr (III) 的可溶性盐和另一金属的可溶性盐是盐酸盐。
10
3. 按照权利要求 1 的催化剂, 其中原子比 Cr/其它金属为 4:1-20:1。
4. 按照权利要求 1 的催化剂, 该催化剂由载于 AlF_3 上的非晶形 Cr (III) 化合物和 Mg 化合物组成, 原子比 Cr/Mg 为 4:1-20:1, 铬含量为 6-12% 重量。
15
5. 用 HF 在气相中氟化卤代烃的方法, 其中利用权利要求 1-4 的氟化催化剂。
6. 按照权利要求 5 的方法, 该方法用于在 250-450℃ 的温度下, 由 1, 1, 1-三氟-2-氯乙烷和 HF 在气相中制备 1, 1, 1, 2-四氟乙烷。
20
7. 按照权利要求 6 的方法, 其中温度为 300-380℃。
8. 按照权利要求 5 的方法, 该方法用于制备 120 系列的 HFC/HCFC。
9. 按照权利要求 8 的方法, 其中反应产物是 1, 1, 1-三氟-2, 2-二氯乙烷、1, 1, 1, 2-四氟-2-氯乙烷和五氟乙烷。
25
10. 按照权利要求 8 的方法, 其中原子比 Cr/其它金属为 5:1-25:1。
11. 按照权利要求 8 的方法, 其中温度范围为 200-400℃。
12. 按照权利要求 8 的方法, 其中待氟化的卤代化合物是全氯乙
30 烯。

说明书

氟化卤代烃的催化剂

5 本发明涉及氟化催化剂, 该催化剂基于非晶形 Cr (III)化合物和元素周期表中 2a、3a 和 4b 族中的另一金属(最好是 Mg 或 Ca)的化合物, 载于 AlF_3 或氟化氧化铝上, 原子比 Cr/其它金属不低于 1。

这种催化剂特别适用于在大气压下的气相中、用 HF 进行的卤代烃的氟化, 具体地说, 特别适用来将 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 氟化为 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ 、将全氯乙烷(PCG)分别氟化为 CF_3CHCl_2 、 CF_3CHClF 、 CF_3CHF_2 (HCFC 123、HCFC 124、HFC 125, 同时选择性高, 效率高, 寿命长。

基于 Cr (III)化合物、最好是载于氧化铝、氟化氧化铝、三氟化铝或碳上的氟化催化剂是本领域已知的, 并且在工业上用来制备对臭氧层无害的 HCFC 和 HFC。

15 然而, 这种铬催化剂的缺点是也产生次级反应, 导致生成非常讨厌的副产物。

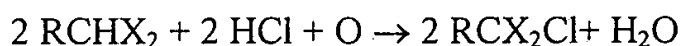
例如, 在 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ (HCFC-133a)氟化为 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ (HFC-134a)的情况下, 也获得 $\text{CF}_2=\text{CHCl}$ (HCFC-1122)的生成, 而后者不仅有毒, 而且难以从 134a 中分离, 为此需要进一步的诸如美国专利 5,475,168 中描述的那些昂贵的纯化过程。

20 在制备 HFC-125 的情况下, 获得讨厌量的 CFC-115, 所述的 CFC 非常难以从 HFC-125 中分离(参见美国专利 5,087,329)。

而且所述的 Cr 催化剂易于失活, 由于在使用期间, 在其表面沉淀了由放入反应的或在反应期间生成的有机化合物(特别是不饱和有机化合物)的解理和/或低聚化而产生的含碳残余物和/或低聚残余物。

25 为了能够再活化催化剂, 因而需要间断地停止生产过程, 以进行催化剂的再生, 一般在高温下用空气氧化含碳沉淀物。

为了克服这种缺点，在现有技术中已知是将少量氧气加入反应混合物中(参见例如 WO 90/08755)。这种氧气的加入尽管有效地维持催化剂的活性，然而却有两个缺点：生成危险的、不稳定的卤代环氧化物，以及氧气与主要反应中生成的 HCl 反应，产生分子氯，而分子氯随后与 HFC/HCFCs 反应，生成污染所需产物的 CFCs。



(X = F、Cl; R = 卤代烷基)

众所周知，CFC 不能排到大气中，因为它们影响臭氧层，因此必须进行适当的处理。这需要工业生产中的额外设备。

已知催化剂的另一缺点是能够促使有机化合物不成比例。例如，由单氢化的氟化碳(120 系列)，我们可获得二氢化氟化碳和零氢化氟化碳(130 系列和 110 系列或 CFCs)。这在所需产物是 HFC-125 时，尤为不利，因为在 110 系列中生成 HFC-115，后者极难从 125 中分离(参见美国专利 5,087,329)。

其它含铬和镁的催化剂是本领域已知的：参见例如美国专利 5,559,069，涉及含氟化铬和氟化镁催化剂而不涉及 120 系列的制备。而且不饱和原材料进行氟化时，催化活性非常低，其选择性对工业生产是不实际。

欧洲专利 417,680 中描述了在基于 Cr (III)和 Mg 的非载体上的混合催化剂(其中原子比 Cr/Mg 不高于 0.66)的情况下，由 133a 和 HF 在气相中制备 134a。

这种催化剂可按照美国专利 4,547,483 中描述的方法制备，包括 1 摩尔 Cr (III) 可溶性盐与至少 1.5 摩尔氧化镁或氢氧化镁在水溶液中反应，生成含氢氧化铬和 Mg 盐的糊剂，后者在干燥后，在 20-500 °C 用 HF 处理。

应该说明的是，所述的共沉淀方法不适用于载体上的催化剂的制备，而且 Mg 的唯一目的是作为粘合剂，以赋予催化剂所需的机械性质。

所述催化剂在高压下使用时，在减少烯烃副产物的量方面特别有效，具体地说，在大气压下使用时，在不能有效地减少 $\text{CF}_2=\text{CHCl}$ 的量。

然而，高压的使用使得氟化工厂有关材料和工厂结构部分的成本增加，材料和结构部分不仅必须耐高机械/化学应力，而且必须适应更严格的管理要求，以避免 HF 和反应产物泄漏的可能的危险。

欧洲专利 657,408 描述了在气相中、在混合结晶的催化剂（基于铬氧化物或氧化物以及至少另一种具有催化活性的选自 Ni、Co、Mn、Mg、Fe、Zn 和 V 的金属）的情况下，用 HF 进行的卤代脂族烃、特别是 HCFC-133a 的氟化。

然而这种结晶催化剂在操作中迅速失活：例如，基于 Mg、 CrO_4 和 Cr_2O_3 的结晶催化剂在只操作 24 小时后就失活。

业已发现，在大气压下催化在气相中卤代烃与 HF 的氟化反应的、基于载体上的 Cr (III) 和 Mg 化合物的氟化催化剂，通过减少烯烃副产物的生成，并且由于其寿命长，使得在所需产物中获得高选择性。

具体地说，本发明的氟化催化剂特别适用于在大气压下、在气相中卤代烃与 HF 的氟化，由于减少讨厌的 HCFC-1122 的生成并且在长操作周期（长达至少 10 天）后不丧失其活性，因而获得对 HFC 134a 的高选择性（高达 99%）。

因此本发明的一个目的是提供基于 Cr (III) 化合物和选自 Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Ti、Zr 的另一金属化合物的非晶形催化剂，其中原子比 Cr/其它金属为 50:1-1:1，所述化合物载于选自 AlF_3 、 Al_2O_3 、氟化 Al_2O_3 和碳的载体上，所述催化剂是用含有可溶性 Cr (III) 盐和另一金属的可溶性盐（摩尔比为 1-50）的浓缩水溶液浸渍载体而制备的，预先在 100-120 °C 干燥的这样浸渍的载体，用惰性气流在 300-400 °C 处理 5-15 小时，然后用无水 HF 流在 300-400 °C 活化 15-30 小时。

Cr (III) 非晶形化合物，指的是在 X-射线衍射分析中不显示结晶性的化合物。

其它金属最好在 Mg 和 Ca 之间选择, 最好是 Mg。

载体最好是 AlF_3 或至少氟化 90% 的 Al_2O_3 , 最好是 AlF_3 。

AlF_3 最好是以 γ 和/或 β 形式。

5 Cr (III) 的可溶性盐和浸渍中使用的另一金属的可溶性盐最好选自盐酸盐、硝酸盐和乙酸盐, 更好是盐酸盐。

本发明的催化剂适用于用 HF 在气相中进行的卤代烃、具体地说是 HCFC-133a 的氟化。对于 HFC 134a 的制备, 以下是推荐实施方案。

原子比 Cr/其它金属最好为 4:1-20:1。

10 催化剂中存在的非晶形 Cr (III) 化合物的量一般为 5-15%(重量)(按金属计算)。最好将氮气作为惰性气体。

催化剂的活化也可以在氟化反应器中, 用 HF 或用 HF/有机反应物的混合物“现场”进行。

使用本发明的催化剂, 可以在大气压或高压下, 使用 250-450 °C、最好是 300-380 °C 的反应温度, 将 HCFC-133a 氟化为 HFC-134a。

15 在所述氟化结果中, 特别适合的催化剂(按照本发明包含非晶形 Cr (III) 化合物和 Mg 化合物, 原子比 Cr/Mg 为 4:1-20:1) 载于 AlF_3 上, 并且铬含量为 6-12%(重量)。

上述催化剂还适于制备 120 系列中的 HCFC/HFC(具体地说是 123、124、125), 催化剂的寿命长, 选择性强, 效率高。

20 在 120 系列的情况下, 我们可以在大气压或高于大气压的压力下、在推荐的 200-400 °C 的温度范围内、最好是 250-350 °C 的温度范围内进行操作。

在 120 系列合成中使用的催化剂的原子比 Cr/Mg 最好为 10/1-25/1; 推荐的载体是 AlF_3 上, Cr 含量为 6-12%(重量)。

25 给出一些实施例进行说明。

实施例 1 A

载体上的 Cr/Mg 催化剂(Cr/Mg 原子比为 5:1)的制备

用 4 份 327 cc 含 327 g $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 49.9 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液浸渍 500 g AlF_3 。

如此浸渍的催化剂在 400 °C 用氮气流处理 10 小时，然后在 360 °C 用 HF 流连续处理 24 小时。

5 如此获得的催化剂的铬含量为 9.5% (重量)，而镁含量为 0.9% (重量)，原子比 Cr/Mg 为 5:1。

实施例 1 B

HCFC-133a 在 320 °C 的氟化

10 将 220 g 实施例 1A 中制备的催化剂置于直径为 50 mm 的 Inconel® 600 管状反应器中，在氮气流中加热至 320 °C，然后送入 95 g/小时的 HF 和 140 g/小时的 HCFC-133a，接触时间为 2.5 秒，摩尔比 HF/133a 为 4:1。

反应在 320 °C、大气压下进行。

15 接触时间根据在反应温度下反应物的体积和在催化剂床的休息状态下的表观体积之间的比例来计算。

流出反应器的气体用水或碱性水溶液洗涤，以除去酸性，然后用气-液色谱(GLC)分析。

20 133a 的转化率为 12.1%，HFC-134a 的选择性为 99.0%，而 HCFC-1122 的含量为 0.04% (重量)。

在操作 75 小时后，转化率和选择性保持不变。

实施例 1C

HCFC-133a 在 335 °C 的氟化

25 在含有实施例 1B 中利用的催化剂的同样反应器中继续氟化 75 小时，但反应温度为 335 °C，并且稍微改变气态反应物 HF 和 133a 的流速，使得接触时间同样为 2.5 秒，摩尔比 HF/133a 同样为 4:1。

获得的 133a 的转化率为 14.2%，HFC-134a 的选择性为 98.9%，

而 HCFC-1122 的含量为 0.09-0.1% (重量)。这些数值在催化剂再操作 95 小时 (总共 170 小时) 后保持不变。

实施例 1D

HCFC-133a 在 350 °C 的氟化

继续实施例 1C 的氟化, 但将温度升至 350 °C。

133a 的转化率为 17.5%, HFC-134a 的选择性为 98.5%, 而 HCFC-1122 的含量为 0.15 % (重量)。

在催化剂再操作 50 小时(总共 220 小时)后, 我们注意到获得的结果没有变化。

实施例 1E

HCFC-133a 在 375 °C 的氟化

继续实施例 1D 的氟化, 但将温度升至 375 °C。

133a 的转化率为 21%, HFC-134a 的选择性为 97.5%, 而 HCFC-1122 的含量为 0.25 % (重量)。

在催化剂再操作 30 小时(总共 250 小时)后, 转化率和选择性保持不变。

实施例 2 (比较)

按实施例 1B、1C、1D 和 1E 进行 133a 的氟化, 但利用不用镁盐、按实施例 1A 制备的不含镁的 Cr 催化剂。获得以下结果:

实施例	2B	2C	2D	2E
反应温度	320 °C	335 °C	350 °C	375 °C
133a 的起始转化率 %	13.5-14	16	19.5	19.0
134a 的选择性 %	98	98	97.2	95
HCFC-1122 的含量 % (重量)	0.18	0.2	0.25	0.5

在实施例 2B 中获得的结果在操作 77 小时后保持不变。

实施例 2C 的结果在总时间为 146 小时后保持不变。

实施例 2D 的结果在总时间多达 200 小时时保持不变，然而在总
5 时间为 220 小时后，转化率开始降低，降至 15%。

在实施例 2E 的温度下，催化剂迅速衰退，在总共 250 小时后，
转化率降至 13.3%，而选择性为 92%。

实施例 3A

10 **Cr/Mg 原子比为 10:1 的催化剂的制备**

用 4 份 330 cc 含 329.5 g $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 26.9 g $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的水溶液浸渍 500 g AlF_3 。

如此浸渍的催化剂在 400 °C 用氮气流处理 10 小时，然后在 360 °C 用 HF 流连续处理 24 小时。

15 如此获得的催化剂的铬含量为 10.5% (重量)，而镁含量为 0.5% (重量)，Cr/Mg 原子比为大约 10。

实施例 3B

PCE 在 300 °C 的氟化

20 将 265 g (220 cc) 实施例 1A 的催化剂置于 Inconel® 600 管状反应器 (直径为 50 mm) 中，在氮气流中加热至 300 °C。然后氮气流用 56 g/小时的无水 HF 和 93 g/小时的 PCE 取代，因此得到的停留时间为 5 秒，HF/PCE 摩尔比为 5/1。

出口气进行洗涤以除去 HF 和 HCl，干燥并用气相色谱(GC)分析。

25 PCE 的转化率为 45%，120 系列产物的混合选择性为 98%，而具体的 115/125 比例为大约 0.6%。

以下反应产物的成分是代表成分：

	摩尔%
CF ₃ CHF ₂ (125)	10.19
CF ₃ CHClF (124)	11.71
CF ₃ CCl ₂ H + CF ₂ Cl-CHClF + CHF ₂ CCl ₂ F (123 + 123a + 123b)	15.71
CHCl ₂ CCl ₂ F + CHCl ₂ CClF ₂ + CClF=CCl ₂ (121 + 122 + 1111)	5.08
CClF ₂ CF ₃ (115)	0.06
CCl ₂ FCClF ₂ + CClF ₂ CClF ₂ + CClFCHF ₂ 等 (113 + 114 + 133 + ...)	0.85
PCE	56.36

在流上 50 小时后, 转化率和选择性都保持不变。

实施例 3C

5 PCE 在 280 °C 的氟化

继续实施例 3A 的氟化, 将温度降低至 280 °C (稍微提高试剂流速以保持恒定的停留时间)。

以下反应产物的成分是代表成分:

	摩尔%
CF ₃ CHF ₂ (125)	1.66
CF ₃ CHClF (124)	7.04
CF ₃ CCl ₂ H + CF ₂ Cl-CHClF + CHF ₂ CCl ₂ F (123 + 123a + 123b)	19.59
CHCl ₂ CCl ₂ F + CHCl ₂ CClF ₂ + CClF=CCl ₂ (121 + 122 + 1111)	7.72
CClF ₂ CF ₃ (115)	0.01
CCl ₂ FCClF ₂ + CClF ₂ CClF ₂ + CClFCHF ₂ 等 (113 + 114 + 133 + ...)	0.59
PCE	63.38

PCE 的转化率为大约 35%，120 系列的选择性为 98%。115/125 的比率为 $0.4 \div 0.5\%$ 。

在流上 70 多小时(总共 120 小时)后，催化活性稍微降低，PCE 的转化率为 30%。

5

实施例 4A

Cr/Mg 原子比为 5:1 的 PCE 的氟化

在与实施例 3A 相同条件的 PCE 氟化中，使用与实施例 1A 的相同催化剂。

10 以下成分是获得产物的代表：

	摩尔%
CF ₃ CHF ₂ (125)	0.66
CF ₃ CHClF (124)	4.7
CF ₃ CCl ₂ H + CF ₂ Cl-CHClF + CHF ₂ CCl ₂ F (123 + 123a + 123b)	17.1
CHCl ₂ CCl ₂ F + CHCl ₂ CClF ₂ + CClF=CCl ₂ (121 + 122 + 1111)	6.93
CClF ₂ CF ₃ (115)	< 0.01
CCl ₂ FCClF ₂ + CClF ₂ CClF ₂ + CClFCHF ₂ 等 (113 + 114 + 133 + ...)	0.76
PCE	69.88

实施例 5 - 比较

15 按实施例 3A 制备催化剂，但不用镁。将该催化剂用于与实施例 3C 相同条件的 PCE 氟化中。

获得以下结果：

	摩尔%
CF_3CHF_2 (125)	1.0
CF_3CHClF (124)	8.13
$\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{H} + \text{CF}_2\text{Cl-CHClF} + \text{CHF}_2\text{CCl}_2\text{F}$ (123 + 123a + 123b)	22.4
$\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{F} + \text{CHCl}_2\text{CClF}_2 + \text{CClF=CCl}_2$ (121 + 122 + 1111)	6.94
CClF_2CF_3 (115)	0.02
$\text{CCl}_2\text{FCClF}_2 + \text{CClF}_2\text{CClF}_2 + \text{CClFCHF}_2$ 等 (113 + 114 + 133 + ...)	0.95
PCE	60.55

活性和总选择性接近实施例 3 和实施例 4，但 115/125 比率较高，为 1 ÷ 1.5%。

但催化剂的失活要快得多：在流上 70 小时后，损失接近 40% 的原始活性。

5