[19]中华人民共和国专利局

[11] 公开号 CN 1107754A

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94119761.1

[51]Int.Cl[6]

[43]公开日 1995 年 9 月 6 日

B01J 23／26

[22]申请日 94.12.9

[30]优先权

[32]93.12.9 [33]FR[31]9314780

[71]申请人 埃勒夫阿托化学有限公司

地址 法国普托

[72]发明人 F·加西亚 E·拉克拉瓦 A·勒希 A·卢塞特

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建

B01J 23／22

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 卤代烃气相催化氟化方法

[57]摘要

本发明涉及用氢氟酸气相催化氟化卤代烃。

该方法应用以铬和钒衍生物或化合物为基础的混合催化剂，其中这两种元素主要以（III）氧化态存在。

(BJ)第 1456 号

权　利　要　求　书

1.用氢氟酸气相催化氟化卤代烃的方法，其特征在于应用以铬和钒衍生物为基础的混合催化剂，其中这两种元素主要以(III)氧化态存在。

2.权利要求1的方法，其中90% 以上的铬和钒为(III)氧化态。

3.权利要求1或2的方法，其中V/Cr原子比为0.1- 3.5，优选0.15- 3。

4.权利要求1- 3之一的方法，其中Cr- V混合催化剂为本体催化剂。

5.权利要求4的方法，其中将铬(III)和钒(III)化合物沉淀或凝胶于200- 600℃下焙烧或将铬(III)和钒(III)的草酸盐加热分解而得到本体催化剂。

6.权利要求4或5的方法，其中用氯化钒(III)和铬的硫酸盐，乙酸盐或硝酸盐得到本体催化剂。

7.权利要求1- 3之一的方法，其中将铬和钒化合物沉积在载体上。

8.权利要求7的方法，其中载体为三氟化铝或金属氧化物如氧化铝，氧化镁或氧化锆。

9.权利要求7或8的方法，其中用氯化钒(III)和氯化铬(III)或三氧化铬得到加载体的催化剂。

10.权利要求1- 9之一的方法用于将1- 氯- 2，2，2- 三氟乙烷氟化成1，1，1，2- 四氟乙烷。

说　　明　　书

卤代烃气相催化氟化方法

本发明涉及用氢氟酸气相催化氟化卤代烃而制成氟化烃的方法，尤其是涉及以铬和钒为基础的催化剂的应用。

对含氯氟烃（CFC)替代品进行深入研究的方向之一是合成氟化氢卤化烷烃。这一合成方法的某些步骤可通过用氢氟酸进行多相气相催化氟化而实现。

这些氢卤化烷烃通常为比CFC更复杂的化合物，而且关键是其化学活性比后者更高，因此其合成过程就要求开发活性和选择性更高的催化剂。

已有许多金属(如铬、钴、镍、锰、镁、钒、铜等…)化合物对这些氟化反应具有催化效果。在文献中已提出的催化剂或者为本体催化剂或者为加载体的催化剂，其中常用载体主要为炭，氧化铝(氟化后部分转化成AlF_3)或三氟化铝。

已知可将铬和钒用来制备氧化催化剂。例如EP002682专利要求保护以钒和铬氧化物为基础的本体催化剂，该催化剂可用于将脂肪烃氧化成羧酸。

在氟化技术领域，几乎没有文献提到在氟化催化剂中应用钒。

在这方面，EP395885专利说明了通过用以六价铬和过渡金属为基础的催化剂气相氟化卤代烯烃而合成F134a(1,1,1,2- 四氟乙烷)的方法，其中所用催化剂以氧化铝为载体。特别优选的过渡金属为钛。该文献提到了钒，但未举例说明。制备时以固体氧化铝开始操作，其中用铬（Ⅵ）氧化物和过渡金属盐水溶液进行浸渍，制备过程结束时铬总是呈铬（Ⅵ）状态，而其它金属是呈被氧化状态(对钛而言，为

钛(Ⅳ)氧化态)。

此外EP 203807专利说明了通过卤素转移作用制备氟化烯烃的方法，其中应用以与包括钒在内的其它元素化合物结合的铬氧化物或铝氧化物为基础的催化剂。但以钒为基础的混合物并没有举例，而其基本反应亦不是本发明意义上的氟化反应。

钒也用于液相氟化。EP 503792说明了用过渡金属氟化物如五氟化钒进行的卤代烷烃氟化方法。

同样，Bardin和Coll.[J.Fluor.Chem.(1990)49(3)385- 400]说明了烯烃液相氟化(加两个氟原子)的方法。所用氟化剂为金属钒用氟直接氟化而合成的VF_5。

现已发现，在用HF气相氟化卤代饱和烃或烯烃的过程中，用钒和铬主要以(III)氧化态存在的混合Cr- V催化剂可使其催化性能优于单独用铬或单独用钒获得的催化性能。而且，应用(III)氧化态的钒和铬可明显降低钒的损失，其中避免形成挥发性钒(V)氟氧化物或氟化物。因此，(III)氧化态的混合Cr- V相可提高催化性能或催化效果，而且同时限制了活性物质损失。

因此，本发明目的是提出用氢氟酸气相催化氟化卤代烃的方法，其特征在于应用以铬和钒为基础的混合催化剂，其中这两种元素主要以(III)氧化态存在。

所谓“主要”，指的是至少80% (优选90% 以上)的元素铬和钒以(III)氧化态存在。

在可为本体或加载体的本发明催化剂中，V/Cr原子比为0.05- 5，优选为0.1- 3.5，更优选为0.15- 3。

按本发明应用的催化剂可用铬和钒前体按本身已知的本体或加载体的催化剂制备方法得到。

作为铬前体，可举出铬的氧化物，氢氧化物，卤化物，卤氧化物，硝酸盐，乙酸盐，草酸盐和硫酸盐，但也可用其它各种可得到铬和钒

固相均匀混合物的铬化合物。为了制得本体催化剂，优选前体为铬盐如氯化物，尤其是硫酸盐，乙酸盐和硝酸盐。为了制得加载体的催化剂，优选应用氯化铬(III)或三氧化铬(CrO_3)。

合适的钒前体数量较少，可举出其氯化物，乙酰丙酮酸盐，氧氯化物和羟硫酸盐，其中特别优选氯化钒(III)。

作为限制性例子，本发明本体催化剂制备方法包括用碱(氢氧化钠，氨水，胺等…)中和上述铬(III)和钒的化合物或在上述钒化合物存在下还原CrO_3。所得沉淀或凝胶洗涤后干燥，再于200- 600℃温度下焙烧。

本发明本体催化剂也可通过在有机介质(醇，醚，氯代烃等…)中沉积的铬和钒草酸盐热分解(200- 450℃)而得到。

可采用本技术领域技术人员已知的各种技术(压片，挤出，成粒等……)使最终催化剂成形。可在制备过程中加入各种添加剂以提高最终产品的物理化学性能和催化活性。也可加入(以最终催化剂重量计的wt% (重量百分比))：

2- 30% 预先于300℃下干燥的粉状Cr_2O_3或$Cr_2O_3 \cdot 2H_2O$或$Al_2O_3 \cdot xH_2O$以提高最终催化剂的机械性能，

0.1- 5% 石墨和/或0.1- 10% 聚乙烯醇以促进压片或挤出成形，

0.1- 20% 絮凝剂如聚丙烯酸酯或聚丙烯酰胺以有利于中和后收集的饼的过滤。

对于加载体的催化剂，所用载体应与含HF的介质相容。可适当地应用常见载体如三氟化铝和金属氧化物如氧化铝，氧化镁，氧化锆。对于在HF气氛中通常会氟化(生成水的放热反应)的这类氧化物，通常优选将其在氟化条件下处理后再用铬和钒化合物对其过行浸渍。这样对载体进行的浸渍操作可例如用$CrCl_3$和VCl_3的一种水溶液或用

两种水溶液进行，后两种水溶液中一种水溶液含CrO_3，另一种含VCl_3和还原剂如甲醇。在某些情况下，载体(炭)也可作为还原剂。在这样加载体的催化剂中，铬和钒的总含量为0.5- 25wt%，优选2-15wt%。

本发明Cr- V混合催化剂可用于用HF气相催化氟化卤代饱和烃或烯烃。这些催化剂特别适宜于氟化卤代烃而得到含一或多个氢原子的氟化C_1- C_4化合物。作为原料卤代烃的非限制性例子，可举出下列化合物：$CHCl_3$，CH_2Cl_2，$CCl_2=CHCl$，$CHCl_2-CClF_2$，$CHCl_2-CF_3$，$CHFCl-CF_3$，CH_3-CCl_3，CH_3-CFCl_2，CH_3-CF_2Cl，CH_2Cl-CF_3，$CH_3-CCl_2-CH_3$，$CCl_3-CF_2-CH_3$，$CCl_3-CF_2-CHCl_2$，$CCl_3-CF_2-CH_2Cl$，$CHCl_2-CHCl-CH_3$，$CH_2Cl-CHCl-CH_3$，以及$CCl_2=CCl_2$，其中后一化合物不含氢，但加HF可得到氢卤化化合物。

为了在优化活性条件下进行操作，催化剂需要用氢氟酸进行处理，其中可用或不用氮气稀释。虽然存在钒会阻止结晶，但这样的活化可在局部达到高于500℃的温度。这也就是为什么建议通过添加HF稀释剂并在低温(150- 250℃)下开始活化处理而控制这种处理的放热过程的原因。另一方面，在催化床中经过“放热浪潮”之后，建议逐渐升温以在活化结束时达到最高350- 450℃的温度。

在未活化催化剂含有大量氧化态高于(III)的铬和/或钒时，可在活化之前进行还原步骤（中性或还原性气氛中200- 400℃下进行热处理）以避免在活化过程中因形成挥发性活性物质而出现大量的钒和/或铬损失。

有机物质氟化温度取决于所进行的反应，当然也取决于所需求的反应产物。此外，为了在双键上加HF或用氟原子部分取代氯原子，可在50- 350℃温度下进行操作。要将全部氯原子取代一般要求温度达到300- 500℃。

接触时间也取决于所进行的反应和所需要的产物。最常用的时间为3- 100秒，但为了得到更好的转化率和产率的综合平衡或折衷方案，接触时间优选少于30秒。

HF/有机化合物的mol比一般也与所进行的反应相关。该比例取决于例如反应的化学计量。在大多数情况下，该比例为1/1至20/1，但同样为了提高产率，该比例通常小于10。

操作压力优选为1- 20巴绝对压力(0.1- 2 MPa)。

根据其机械牢固性或韧性，本发明催化剂可在固定床或流化床中操作。其活性会因积垢而降低的催化剂可通过用易于将沉积在该催化剂上的产物(有机物质，焦炭等…)氧化并转化成挥发性产物的化合物吹扫催化剂而得以再生。在这方面，可极其方便地应用氧气或含有氧气的混合物(例如空气)并且可使催化剂恢复到其初始活性。

为了确保催化剂再生，而同时又不会导致催化剂结晶或钒和铬氧化，建议在不超过350℃的温度下进行这种处理。因此，可适当地限制这种"燃烧"的放热过程，其中控制氧气流量(在再生开始时，用惰性气体稀释的氧气流量低)，从而保持低于350℃的温度。

为了保持催化剂的活性，也可在按O_2/有机化合物mol比为0.001- 0.05，优选0.005- 0.03而引入的氧气存在下进行氟化反应。在这种情况下，建议在不超过400℃的温度下操作以避免钒和铬的氧化。

以下实施例详述本发明，但并不限制本发明。

制备催化剂

催化剂1

将20g (0.05mol) 硝酸铬九水合物$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$和1.57g (0.01mol)三氯化钒VCl_3溶于100ml水中后用14ml 14N NH_4OH中和该溶液直到pH6.4为止。所得凝胶水洗后过滤并在120℃炉中干燥14小时。所得粉在氮气中350℃下焙烧4小时。

催化剂2

60℃下搅拌制得32g草酸铝一水合物，1.15g三氯化钒和27g硝酸铬九水合物在75ml水中的溶液。所得透明溶液冷却后迅速倒入375ml乙醇和375ml乙二醇的混合物中。

这样得到的混合配合物$(NH_4)_3[Cr_xV_{1-x}(C_2O_4)_3]$再于空气中350℃下分解而得到非晶形铬和钒氧化物催化剂。

催化剂3

制备方法同于催化剂2，只是用两倍量的VCl_3(2.3g)和更小量的$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$(24g)。

催化剂4(比较)

制备方法同于催化剂1，只是用1.73g (0.01mol) 三氯氧化钒$VOCl_3$代替VCl_3。

催化剂5

制备方法同于催化剂1，只是用1.73g $VOCl_3$代替VCl_3并用氮气和氢气的混合物(N_2/H_2 mol比:95/5)进行焙烧以使V(V)还原成V(III)。

催化剂6(比较)

60℃下在75ml水中将32g草酸铝一水合物和13g $VOCl_3$搅拌混合。所得草酸配合物再于空气中350℃下分解而得到钒(V)氧化物催化剂。

催化剂7

在旋转蒸发器中放入30 ml含73wt% 氟化铝和27% 氧化铝的载体，该载体是在前一步骤中用流化床于约300℃下用空气和氢氟酸(在空气中该酸体积浓度为5- 10%)氟化大表面积(> 180m^2/g)氧化铝而得到的。

同时，分别制得两种溶液：

(a) 铬溶液，其中含：

三氧化铬(CrO_3) 3.2g

水 3 g

(b) 甲醇溶液，其中含:

三氯化钒(VCl_3) 5 g

甲醇 3.8g

水 9 g

然后将这两种溶液的混合物于室温和大气压下约45分钟内搅拌引到载体中。该催化剂在流化床中用氮气流于约110℃下干燥4小时。

催化剂8(比较)

制备方法同于催化剂7，只是铬不用甲醇还原，同时用5 gVCl_3在11ml水中的溶液代替VCl_3的甲醇溶液。

催化剂9

制备方法同于催化剂7，只是用含8.5g氯化铬(III)六水合物，5gVCl_3和14g水的单一溶液浸渍载体。

催化剂10

制备方法同于催化剂7，只是用含5.4g$VOCl_3$，3.8g甲醇和5 g水的溶液代替VCl_3的甲醇溶液。

催化剂11(比较)

制备方法同于催化剂7，只是用5.4g $VOCl_3$在8 g水中的溶液代替VCl_3的甲醇溶液。

催化剂12(比较)

制备方法同于催化剂7，只是不用钒，而应用3.2gCrO_3在5g水中的铬溶液和在7g水中含3.8g甲醇的甲醇溶液。

催化剂13(比较)

制备方法同于催化剂7，只是不用铬，而是用含5gVCl_3，10g水和

2g甲醇的单一溶液浸渍载体。

氟化F133a

催化剂1- 13及非晶形CrO_3本体催化剂（下称催化剂14）的催化性能活化后在大气压下氟化1- 氯- 2,2,2- 三氟乙烷(F133a)的过程中进程试验。

所用氢氟酸为仅含微量水的市售产品，而初始F133a为99.9% 纯的产品。所用反应器为用管炉加热的20ml Inconel管。

在该反应器中用HF活化15 ml样品催化剂。氮气（0.1mol/小时）中200℃干燥2小时后，在这同一温度下逐渐加入HF。经过放热峰值后，加大HF流量以达到0.1mol/小时，之后将温度升为350℃。在这些条件下保温10小时。

在将反应物引入反应器之前，将反应物混合并在Inconel预热器中加热到反应温度。

水洗(除去氢酸)并用$CaCl_2$干燥后，反应产物用气相色谱法进行在线分析。

下表I列出了活化催化剂的主要特性以及活化期间钒损失% 。

表II和III列出了F133a氟化操作条件及所得结果。

就本体催化剂而言，试验F1- F3和F7中所得结果，尤其是短接触时间(试验F3)情况下所得结果已表明，与单独应用铬(III)氧化物(试验F8- F10)或单独应用钒(V)氧化物(试验F11)的情形相比较，混合Cr(III)- V(III)催化剂的活性更高。试验F1- F5还表明，制备方法：溶胶- 凝胶法(催化剂1- 试验F1- F3)和草酸盐法(催化剂2和3- 试验F4和F5)可得到可相比较的催化性能。

从表1中可以看出，应用(III)氧化态的铬和钒前体（催化剂1- 3)时催化剂活化期间的钒损失小。在应用(III)以上氧化态钒前体(催化剂4)时，如果活化前不进行还原熔烧(催化剂5)，则活化期间的损失就会更大。

在加载体的催化剂情况下，试验F15和F16中所得结果也表明，与单独应用Cr_2O_3（试验F18和F19）相比，试验F15的F16中得到的结果还表明混合Cr(III)- V(III)催化剂具有更好的稳定性。

以AlF_3为载体（催化剂8）的混合exCr(VI)和V(III)催化剂活性高（试验F14），但活化期间钒损失明显（40% ）。造成这些损失的原因似乎是铬(VI)和钒(III)之间发生的氧化- 还原反应。

表 I

活化催化剂特性

催化剂 n°	表面 BET (m^2/g)	元素分析(wt %) Cr	V	Al	F	钒损失 %
本体						
1	43,4	45,9	7,1	0	19,7	7
2	50,5	47,6	2,4	0	35	7
3	52,4	42,2	6	0	31,2	9
4 Comp.	56,4	49,5	6,4	0	19,2	25
5	55,8	48,3	7,6	0	18,5	10
6 Comp.	32	0	48,1	0	24	未测定
14 Comp.	110	54	0	0	21	-
加载体						
7	51,6	4	3,8	26,6	60,6	5
8 Comp.	43	5,2	1,3	26,6	62,3	40
9	45,9	6,1	4,8	25,3	59,2	3
10	54,5	6,6	2,6	24,8	59,6	28
11 Comp.	47	7,1	1,4	26,8	61,9	53
12 Comp.	39,5	6,3	0	27,2	61,8	-
13 Comp.	36,3	0	4,3	27,7	62,6	3

表 II

350℃和大气压下将F133a氟化成F134a
本体催化剂

试验	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9	F10	F11
操作条件:											
催化剂 n°	1	1	1	2	3	4	5	14	14	14	6
mol 比 HF/F133a	4,5	4,1	4	5,2	4,2	4,1	4,2	3,9	4,2	3,8	3
mol 比 O_2/F133a	0	0	0,005	0	0	0	0	0	0	0,005	0
接触时间(秒)	4	2,1	0,5	3,6	4	3,9	3,8	4,2	3,9	0,6	3,5
催化剂老化时间(小时)	20	46	133	24	24	25	23	67	340	24	23
结果:											
F133a 总转化率(%)	21,2	21,3	20,1	22,6	21,1	22,9	21,5	20,9	15,5	15,1	3
选择性(mol %):											
- F134a (CF_3CH_2F)	97,1	97,5	93,3	97,4	97,4	95,8	95,9	95,7	97,1	92,3	34,8
- F1122 (CF_2=CHCl)	0,9	0,9	1,6	0,9	0,7	1,3	1,4	1	1	1,1	4,6
- F120 系列 (*)	1,2	0,7	3,3	0,8	0,4	0,7	0,6	1	0,6	4,8	0,3
- F143a (CF_3CH_3)	0,5	0,6	0,2	0,2	0,8	0,9	0,7	1,4	0,3	0,3	59,6
- 其它	0,3	0,3	1,4	0,7	0,7	1,3	1,4	0,9	1	1,5	0,7

* 氢五卤代乙烷总量

表 III

350℃和大气压下将F133a氟化成F134a

加载体的催化剂

试验	F12	F13	F14	F15	F16	F17	F18	F19	F20	F21
操作条件:										
催化剂n°	7	7	8	9	9	10	12	12	12	13
mol比 HF/F133a	4,5	4,1	4,1	4	4	4,1	3,8	3,9	4	4
mol比 O_2/F133a	0	0,005	0	0	0	0	0	0	0,005	0
接触时间(秒)	4	0,5	4	3,9	4	3,9	4,1	4,2	0,5	4
催化剂老化时间(小时)	20	24	43	24	250	24	24	151	23	19
结果:										
F133a总转化率(%)	19,3	15,2	21,8	20,5	20,1	20,9	20,7	15,2	12,3	3
选择性(mol%):										
- F134a (CF_3CH_2F)	98,4	96,7	98,1	98,2	98,1	97,4	97,9	98	96,6	78,4
- F1122 (CF_2=CHCl)	0,7	1	0,9	0,6	0,7	1,2	1,3	0,7	0,9	11,7
- F120系列 (*)	0,5	1,4	0,5	0,8	0,9	0,6	0,3	0,3	1,6	9,3
- F143a (CF_3CH_3)	0,4	0,5	0,5	0,4	0,3	0,3	0,4	0,3	0,6	0,3
- 其它	0	0,4	0	0	0	0,5	0,1	0,7	0,3	0,3

* 氢五卤代乙烷总量