

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
B01J 23/16



[12] 发 明 专 利 说 明 书

B01J 23/14 B01J 23/90
B01J 32/00 B01J 37/26

[21] ZL 专利号 00117678.1

[45] 授权公告日 2003 年 12 月 10 日

[11] 授权公告号 CN 1130254C

[22] 申请日 2000.5.22 [21] 申请号 00117678.1
[30] 优先权
[32] 1999. 8. 3 [33] US [31] 09/369,307
[71] 专利权人 北美埃尔夫爱托化学股份有限公司
地址 美国宾夕法尼亚州
[72] 发明人 M·Y·埃尔谢赫 陈 冰
审查员 许 俊

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所
代理人 周承泽

权利要求书 1 页 说明书 2 页

[54] 发明名称 氟化催化剂
[57] 摘要

提供了一种在氟化处理的、没有水分的活性炭载体上负载路易斯酸催化剂如铈 V，氟化法使用这样的催化剂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种可用于氟化法的负载金属的催化剂，所述金属选自铈 V、钛 IV、锡 IV、
5 铌 V 和钽 V 中的一种或多种，所述金属的含量为 0.0001-0.1 摩尔/克催化剂，所
述载体是氟化处理的、没有水分的活性炭，所述氟化处理在 20-200℃的温度范围
内进行，所述催化剂在使用前用氟化氢活化。

2. 一种可用于氟化法的负载铈 V 的催化剂，所述铈 V 的含量为 0.0001-0.1
摩尔/克催化剂，所述载体是氟化处理的、没有水分的活性炭，所述氟化处理在
20-200℃的温度范围内进行，所述催化剂在使用前用氟化氢活化。

10 3. 一种烃类的催化氟化方法，所述方法使用权利要求 1 所述的负载金属的催
化剂。

4. 一种烃类催化氟化方法，所述方法使用权利要求 2 所述的负载铈 V 的催化
剂。

氟化催化剂

5 技术领域

本发明涉及一种对烃类(卤代或不饱和)氟化法有用的新颖催化剂,尤其是负载有路易斯酸的催化剂如氟化碳上的铈,在高温下对这样的氟化法有用。

背景技术

- 10 本领域(例如美国专利 5,449,842; 5,208,395 和 2,749,374)公开了使用路易斯酸催化剂如铈(V)催化氟化法,该方法涉及 HF 亲电子加成到不饱和烃或由氟原子取代卤代烃(非氟)的卤原子。然而,该方法中反应温度超过 150℃,铈 V 还原为 III,导致催化剂失活。试图解决这一问题(如前面所述的美国专利 2,749,374)涉及连续输入少量氯,以保持铈催化剂处于+5 的氧化态;然而,这会引起形成
- 15 不需要的氯化联产品,因此需要分离,并造成过程复杂化。

要求可用于氟化法的催化剂,系能经受高温,而不需通入另外的辅助原料(cofeed)如氯。

发明内容

- 20 提供了对氟化法有用的负载金属催化剂,所述金属选自铈、钛、锡、铌和钽中的一种或多种(较好的是铈),所述载体是经氟处理过的没有水分的活性炭,所述催化剂在使用前用氟化氢活化,催化氟化法正是使用这样的负载金属催化剂。

具体实施方式

- 25 已发现在经氟处理过的没有水分的活性炭载体上加入路易斯酸催化剂得到一种催化剂,这种催化剂能使氟化过程在高温(例如 185℃)下发生,没有催化剂的衍生物,也不需要在此氟化法中通入另外的反应物如氯。

- 较好的催化剂金属是+5 氧化态的铈,催化剂金属也可以是钛 IV、锡 IV、铌 V 或钽 V。还可以使用一种或多种这些金属的混合物。金属浓度一般为 0.0001-0.1
- 30 摩尔/克催化剂,以 0.001-0.1 摩尔/克催化剂为宜。

加热活性炭载体(一般约 180℃,在惰性气体如氮的气流中)至干燥并经氟处

理。“氟处理”指干燥的活性炭与氟化剂如氟化氢、 SF_4 、 SeF_4 、用惰性气体如氮稀释的氟、或介入卤素的氟化合物如 ClF 、 IF 、 BrF_3 接触。间歇或连续地在气相或液相中加入氟化剂。添加时的温度要求不严，可以在如室温(约 20°C)至 200°C 之间变化。惰性气体可与氟化剂一起使用，要求并不严格。使用的氟化剂浓度一般

5 一般为 0.01-10 克/克催化剂。

催化剂在用于氟化法之前经常规的活化过程，如在约 50°C 的催化剂上输入 24 小时 HF 。

本发明的催化剂对标准的氟化法有用，例如连续气相氟化，其接触时间一般为 0.1-60 秒，而液相间歇氟化，其接触时间为 1-5 小时，除了现在可用于高温

10 外，正如下面的非限制性实施例中所说明的。

实施例 1：制备在氟化的干的活性炭载体上的铈催化剂

将活性炭(Calgon CPG, 25 克)投入反应器，在氮气流中于 180°C 加热 24 小时。然后反应器温度降至 120°C ， HF 液体以 0.11 克/分钟流速与氮气(100ccm)一起输入 24 小时，之后，反应器温度降至 50°C 。然后通入 40ccm 氮和 0.53ccm 氯化铈(V)达 10 分钟(12.6 克)。该催化剂然后在 50°C 用 HF 活化，制得可用于氟化

15 法的催化剂。

实施例 2：使用实施例 1 的催化剂在低温和高温下氟化 142b(1-氯-1,1-二氟乙烷)为 143a(1,1,1-三氟乙烷)

20

对活化的催化剂通入 HF (285ccm)和 142b(36ccm)的气态混合物，在 110°C 接触 3.5 秒。转化率恒定(90%)，对 143a 的选择性为 100%。当温度升至 185°C 时(接触时间为 7.5 秒)，转化率为 98%，143a 的选择性仍保持 100%。之后温度降至 110°C ，接触时间为 3.5 秒，转化率再次降到 90%，表明处于高温时，并没有铈 V 从

25 催化剂表面损失或铈 V 还原为铈 III。打开反应器，检查催化剂，没有发现沉积的 SbF_3 。