

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.⁷
B01J 38/46 B01J 27/32

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97110072.1

[45] 授权公告日 2002 年 10 月 2 日

[11] 授权公告号 CN 1091657C

[22] 申请日 1997.3.29 [21] 申请号 97110072.1

[30] 优先权

[32] 1996.3.29 [33] FR [31] 9603972

[73] 专利权人 埃勒夫阿托化学有限公司

地址 法国普托

[72] 发明人 E·拉克鲁瓦 B·舍米纳尔 B·勒基米

[56] 参考文献

CN1071348 1993.4.28 B01J38/42

DE4419534 1995.10.19 B01J23/26

JP5092141 1993.4.16 B01J23/92

US5262575 1993.11.16 C07C17/00

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 吴大建

权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 气相氟化催化剂的再生

[57] 摘要

为了再生气相氟化催化剂,在温度 250 ~ 450℃ 下用氯和氢氟酸进行处理使用过的催化剂。

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

知识产权出版社出版



权 利 要 求 书

- 1、气相氟化催化剂再生方法，其特征在于，用氟和氢氟酸混合物在温度 250~450℃、10 千帕 - 5 兆帕压力下，将失活的催化剂处理 10 - 300 小时，
5 其中 HF/HF + Cl₂ 的摩尔比为 0.05 - 0.995。
- 2、根据权利要求 1 所述的方法，其中在温度 300~430℃ 操作。
- 3、根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其中用 0.3~0.99 的 HF/HF+Cl₂ 摩尔比进行操作。
- 4、根据权利要求 3 所述的方法，其中首先使用富含氟的混合气，而以富
10 含 HF 的混合气结束再生。
- 5、根据权利要求 4 所述的方法，其中在压力 50 千帕~2 兆帕下操作。
- 6、根据权利要求 5 所述的方法，其中反应物与所述催化剂接触的时间是 5~300 秒。
- 7、根据权利要求 6 所述的方法，其中反应物与所述催化剂接触的时间是
15 10~60 秒。
- 8、根据权利要求 4 至 6 中任一权利要求所述的方法，其中再生时间为 24~150 小时。
- 9、根据权利要求 8 所述的方法，其中所述的处理是在没有有机化合物参与的条件
20 下进行的。
- 10、根据权利要求 1 至 9 中任一权利要求所述的方法在与氟不大反应的有机化合物的氟化中的用途。
- 11、权利要求 10 的用途，其中所述有机化合物是二氟甲烷和/或氟氟甲烷。

气相氟化催化剂的再生

5 本发明涉及通过氟化作用合成氢卤代烷，更具体的说，本发明目的是一种气相氟化催化剂的再生方法，上述再生在于用 HF 和氯的气流处理已经使用过的催化剂。

含氯氟烃 (CFC) 取代物的研究工作其中集中于特别倾向于合成氢卤代烷。这些合成中的某些步骤能够用氢氟酸的不均一气相催化氟化作用实现。为此，在文献中曾指出大量的氟化催化剂，还对催化剂作过描述。

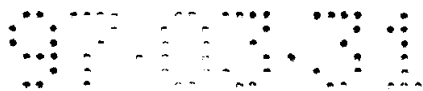
10 通过氟化作用合成含有氢原子的卤化化合物比合成全卤化的分子 (CFC) 显得更复杂，确实，氢化化合物 (原料、反应中间产物或最终产物) 比全卤化化合物更不稳定，而氢原子的存在可以引起脱卤化氢的反应，生成能够分解和使催化剂中毒的链烯烃。另一方面，用氟取代在还含有氢原子的含碳基团上的氯原子是困难的，经常要在招致催化剂更快失活的严格的操作条件下实施。

把 F133a ($\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$) 氟化为 F134a ($\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{F}$) 即文献中充分描述的例子就表现出这些困难。在此情形中，F133a 脱氟化氢生成 F1122 ($\text{CF}_2=\text{CHCl}$)，后者是引起催化剂中毒的“焦炭”前中的一种。此外，这种 Cl/F 取代是困难的并且在热力学上是不利的；因此所述的取代必需比较高的温度 ($>300\text{ }^\circ\text{C}$)，而高温加速这种焦化，孕育着由于催化剂结构变化 (结晶等) 而失活的危险。其它的氟化作用 (原来就比较容易) 基于氟化卤化链烯烃 (C_2HCl_3 , C_2Cl_4 , 等) 或能够热分解化合物 (F30)；因此，它们也存在焦化的危险。

关于术语“焦炭”，不仅理解为在催化剂上沉积的真焦炭，而且还理解为使催化剂中毒并具有其化学式与卤化聚合物分子的化学式相似的任何有机物质 (lourds)；它们来自在气相氟化条件下反应物和反应产物的分解作用。

25 为了提高氟化催化剂的寿命，在文献中已经描述了各种各样的再生处理或保持其活性的方法。日本专利申请 1262946/89 描述了在没有在有机物参与的情况下，采用有氧处理再生以铬为主要成分的氟化催化剂。

30 专利申请 EP-475 693 也要求保护以铬为主要成分的氟化催化剂的再生方法，但这一次是借助含氧的氧化剂和 HF 的一种混合物 (更具体的说，一种空



气/HF 混合物), 在温度为 300 500 °C 条件下处理的。同样, 专利 US-5 407 877 描述了同样的催化剂在水蒸气参与下的再生处理。

在日本专利申请 49-134612/74 中描述了在歧化反应期间连续加入氯(没有 HF) 用来保持以铬为主要成分的催化剂的活性。

5 最后, 文件 H1129 (US Statutory Invention Registration) 描述了在 F133a 氟化期间连续加入氯用来保持以铬为主要成分的催化剂的催化活性。

可是这些方法不能完全令人满意。确实, 基于在氧气参与下燃烧“焦炭”再生的这些方法, 需要完满地控制放热, 不可避免在催化床中形成不利于催化剂的热点。

10 由于有机生成物的氯化作用(用一个氯原子取代一个氢原子), 在合成氢氟代烷或氢氯氟代烷时为了可能提高催化剂的寿命连续加入氯, 可表现出优良产物选择性的损失, 和因此引起的产率损失。

目前找到一种已经失活的氟化催化剂的再生方法, 这种方法没有上述那些缺陷。基于用氯和氢氟酸处理已失活的催化剂的这种方法不仅能够恢复催化剂的活性, 并且在工业上亦容易实施, 由于放热很少, 可以避免催化剂不可逆的结晶作用。事实上, 因为, 除了在往解吸了 HF 和有机生成物的催化剂加反应物之后的最初几分钟内反应物的吸附热之外, 用 Cl₂/HF 混合气体再生处理几乎不放热。与燃烧“焦炭”(在氧气参与下)再生方法的差别是不需要完满地控制在整个再生处理期间的放热。

20 因此本发明的目的是一种氟化催化剂的气相再生方法, 其特征在于, 所述方法在于, 在温度 250 ~ 450 °C 下, 可能在一种惰性气体参与下, 用 HF 和 Cl₂ 处理已失活的催化剂。

最佳温度根据再生之前的氟化作用的条件(有机化合物的性质、温度等)进行选择的。一般说来, 这个最佳温度等于或稍大于氟化反应期间的操作温度; 因此该温度常常是 300 ~ 430 °C、

在没有有机化合物参与的条件, 可以同时加入氢氟酸和氯, 或者交替地加入一种反应物或另一种反应物。在后一种情况下, 为了获得有效的和快速的再生这种交替加入氢氟酸或氯应该是很频繁的(例如, 每隔 10 分钟一次)。可是, 对于再生的效率来说, 已经证实同时加入 HF 和氯是可取的。当同时加入时, HF/HF+Cl₂ 的摩尔比(RM)可以改变 (0 < RM < 1), 但由于效率的缘故,



优选的是以 HF/HF+Cl₂ 的摩尔比 0.05 和 0.995 操作，更优选的是 0.3~0.99。在再生期间，RM 比值同样可以改变，例如，以富含氯的混合气开始而以富含 HF 的混合气结束是可能的。

再生时间显然取决于催化剂失活状况、再生条件和所希望的再生度。一般该再生时间为 10 ~ 300 小时，而更经常为 24 ~ 150 小时。优选的是，宁可 5 对具有初始失活迹象的催化剂进行再生处理（预防性再生处理），也不等到严重失活时再进行再生，正因为如此，再生更困难。这些再生的频率应该根据与再生处理造成的生产损失相比该催化剂寿命期间的收益进行优化。

在再生期间，反应物与所述催化剂的接触时间也可以变化很大，在 1 秒至 10 无穷大（静态再生）。更普遍的是 5 ~ 300 秒，而优选的是 10 ~ 60 秒。

再生经常在与氟化反应相同的压力下进行，即在低的压力下进行。甚至可以 15 考虑在轻度真空下操作使之更好地解吸在催化剂上沉积的重质物。再生一般在压力 10 千帕 ~ 5 兆帕下进行，往往在 50 千帕 ~ 2 兆帕下进行。

考虑到这种再生少量放热（在这种催化剂上反应物 HF 和 Cl₂ 的吸附热之 20 外），本发明的再生可以在氟化反应器中进行，即使这个氟化反应器是一个单管反应器也是如此。当希望进行预防性的再生，因而是非常频繁的再生时，这样一种情况是非常实际的。相反地，由于超过设备的生产能力，排出所用的催化剂，并且在一个用于其催化剂再生的设备中进行再生可能是有利的，而再装填第二次催化剂的料，然后作氟化设备使用。另一种可能性是用二个反应器交 替工作：一个反应器进行氟化作用，另一个进行再生，然后颠倒。

本发明的 Cl₂/HF 再生处理可以用于文献中描述的任何气相氟化催化剂。本 发明的再生处理特别适合使用由至少一种下列的金属构成的催化剂：Cr、 V、Co、Mg、Fe、Ni、Zn。

在以铬为主要成分的催化剂中，本发明的再生处理并不因 Cr^{III} 氧化造成铬 25 的损失。当使用氧气时，这样一些损失可以观察到，但是 Cl₂/HF 联合使用不存在这种缺陷。

正如前文所述，在含氢有机化合物的氟化作用期间，连续地加入氯一般不 会使人感兴趣，因为它导致产率损失。可是，在例如象二氯甲烷 (F30) 和/或 氯氟甲烷 (F31) 之类的有机化合物中，这些有机化合物与氯轻微反应（在一 30 次通过这种催化剂时氯的转化率小于 95%）在氟化反应期间通过间断地加入

氯再生催化剂在经济上显示出好处。与除了有机物之外的催化剂再生相反，这种技术能够不中断设备的生产；由于部分氯与这些有机物反应选择性暂时的损失，可由增加生成予以补偿。

再生频率优化一般得到催化剂的活性损失 5 ~ 60 %，优选的是 10 ~ 30 % 时安排再生。在有机化合物与氯相比非常容易反应的情况下（象 C_2Cl_4 或 C_3HCl_3 之类的链烯烃氟化处理的情形），不推荐不中断氟化设备生产的这类再生处理。

下列的实施例说明本发明而不限制本发明。

实施例 1： Cr_2O_3 催化剂（氟化 F133a）

10 在把 F133a 氟化为 F134a 后失活的一种以 Cr^{III} 氧化物为主要成分的催化剂（50 ml），在大气压下用 HF 和氯的混合气体（流量分别为 0.25 摩尔/小时和 0.01 摩尔/小时）在 350 °C 处理 72 小时。

在再生之前和之后，该催化剂的活性在下表 I 列出的条件下测试，其测试结果亦列于下表 I 中。

15 在再生期间和在相继该再生的氟化作用期间，测定从离开反应器的各气体水冲洗液中的铬，由这些测定可以得出应用这种再生技术没有铬的损失。

实施例 2： Cr_2O_3 催化剂（氟化 F133a）

20 在一个工业单管反应器中，装 2 m³ Cr_2O_3 催化剂试验了一种 Cl_2 /HF 再生。通过逐渐提高 HF/有机物的比例直到纯 HF 才停止 F133a 的氟化。通过在 HF 气流中加入氯来保证所述的再生。使用的流量与实施例 1 的相同，但与待处理的催化剂物料成比例。根据这种工业再生，没有观察到任何放热一次超过 5 °C。列于表 I 中的结果显示，所述再生具有与实验室的试验（实施例 1）相同增加的转化率。

实施例 3： Cr-Zn/ AlF_3 催化剂（氟化 F133a）

25 在用于将 F133a 氟化为 F134a 后失活的用氟化铝载带的以 Cr 和 Zn 为主要成分的催化剂（50 ml），在大气压下用 HF/ Cl_2 的混合气体（流量分别为 0.25 摩尔/小时和 0.01 摩尔/小时）在 350 °C 处理 72 小时。在再生前后的活性测量结果列于表 I 中。

实施例 4： Ni-Cr/ AlF_3 催化剂（氟化 F133a）

30 在用于将 F133a 氟化为 F134a 后失活的用氟化铝载带的以 Ni 和 Cr 为主要

成分的催化剂 (50 ml) , 在大气压下用 HF/Cl₂的混合气体 (流量分别为 0.25 摩尔/小时和 0.01 摩尔/小时) 在 350 °C 处理 68 小时。在再生处理期间和之后的活性测量结果列于表 I 中。

实施例 5 : Ni/AlF₃ 催化剂 (氟化 F133a)

5 在用于将 F133a 氟化为 F134a 后失活的用氟化铝载带的以 Ni 为主要成分的催化剂 (50 ml) , 在大气压下用 HF/Cl₂的混合气体 (流量分别为 0.25 摩尔/小时和 0.01 摩尔/小时) 在 350 °C 处理 90 小时。在再生前后的活性测量结果列于表 I 中。

实施例 6 : Ni-Cr/AlF₃ 催化剂 (氟化 F1110)

10 在用于将全氯乙烯氟化后失活的用氟化铝载带的以 Ni 和 Cr 为主要成分的催化剂 (50 ml) , 在大气压下用 HF/Cl₂的混合气体 (流量分别为 0.25 摩尔/小时和 0.02 摩尔/小时) 在 350 °C 处理 72 小时。在再生前后的活性测量结果列于表 I 中。

对比实施例 7 : 氟化 F1110 的 Ni-Cr/AlF₃ 催化剂 (只用氯再生)

15 一种与实施例 6 中所述相同份数的催化剂试样 (50 ml) 在与实施例 5 相同条件下进行处理, 但不加入 HF (只使用氯气再生) 。在再生前后的活性测量结果列于表 II 中。

对比实施例 8 : 氟化 F1110 的 Ni-Cr/AlF₃ 催化剂 (只用 HF 再生处理)

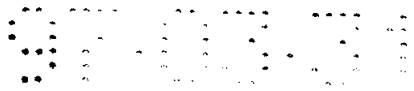
20 一种与实施例 6 中所述相同份数的催化剂试样 (50 ml) 在与实施例 5 相同条件下进行处理, 但不加入氯 (只使用 HF 再生) 。在再生前后的活性测量结果列于表 II 中。

实施例 9 : 催化剂 Ni-Cr/AlF₃ (氟化 F123)

25 一种在用于将 F123 (CF₃-CHCl₂) 氟化后失活的用氟化铝载带的以 Ni 和 Cr 为主要成分的催化剂 (50 ml) , 在大气压下用 HF/Cl₂的混合气体 (流量分别为 0.25 摩尔/小时和 0.02 摩尔/小时) 在 350 °C 处理 48 小时。在再生前后的活性测量结果列于表 II 中。

实施例 10 : Ni-Cr/AlF₃ 催化剂 (氟化 F30)

30 一种在用于将 F30 (CH₂Cl₂) 氟化后失活的用氟化铝载带的以 Ni 和 Cr 为主要成分的催化剂 (50 ml) , 在大气压下用 HF/Cl₂的混合气体 (流量分别为 0.25 摩尔/小时和 0.02 摩尔/小时) 在 350 °C 处理 96 小时。在再生前后的活性测量



结果列于表 III 中。

实施例 11: Ni-Cr/AlF₃ 催化剂 (在氟化 F30 期间再生)

一种用氟化铝载带的以 Ni 和 Cr 为主要成分的催化剂 (35 ml), 在 15 巴的压、 300 °C 与 HF/F30 摩尔比为 3 的条件下使用。其活性下降大约 30 % 时, 5 在不中断氟化反应的条件下, 将氯加到反应物中达 12 小时 (Cl₂/F30 摩尔比 = 0.02) 再生所述的催化剂。

在再生前后的活性测量结果列于表 III 中。选择性的损失在 1 % 左右。

实施例 12: Cr/碳 催化剂 (氟化 F1216)

一种在将 F1216 (CF₃-CF-CF₂) 气相氟化为 F227e (CF₃-CHF-CH₃) 而后失活的, 10 用炭载带的以 Cr^{III} 的氧化物为主要成分的催化剂 (50 ml), 在大气压下用 HF/Cl₂ 混合气体 (流量分别为 0.25 摩尔/小时和 0.01 摩尔/小时) 在 350 °C 处理 72 小时。在再生前后的活性测量结果列于表 III 中。

与有氧气参与的再生不同, Cl₂ /HF 再生处理不会出现任何催化物料着火的危险 (在再生之前反应器置于惰性气氛中), 其催化剂物料是用炭载带的催 15 化剂。

上述这些实施例说明了在各种氟化反应中使用之后各种失活的氟化催化剂的 Cl₂/HF 再生效果。实施例 6 与实施例 7 和 8 的对比很好地表明, Cl₂/HF 再生效果比只使用这二种反应物中的一种反应物的再生效果更好。

最后, 实施例 1 和实施例 12 具体说明了与在有氧气存在下的再生相比, 这 20 种 Cl₂/HF 再生较的优点: 没有铬损失, 没有或极少放热, 没有催化物料着火的危险, 甚至在炭存在的条件下也是如此。

在表 I-III 中, 所用的缩写具有下列的意义:

- tc. (s) = 接触的时间, 以秒计
- RM = 摩尔比
- 25 - TTG = 总转化率

表 I
氟化 F133a 的催化剂

| 实施例 催化剂 | 催化剂的 状态 | 试验条件 | | | | 活性 TTG F133a (%) |
|---------------------------------|------------|--------------|-------------|------------|---------------|---------------------|
| | | 温 度. (°C) | tc. (s) | 压力(兆 帕) | RM HF/有机 物 | |
| 1 块的 Cr | 最初的 | 350 | 4.2 | 0.1 | 4 | 22.5 |
| | 用过的 | 350 | 4.1 | 0.1 | 4 | 12.1 |
| | 再生的 | 350 | 4.2 | 0.1 | 4 | 22.1 |
| 2 块的 Cr | 最初的 | 350 | 22 | 1.5 | 2 | 15.6 |
| | 用过的 | 350 | 21.8 | 1.5 | 2 | 8.1 |
| | 再生的 | 350 | 21.8 | 1.5 | 2 | 15.8 |
| 3 Cr- Zn/AlF ₃ | 最初的 | 340 | 2.1 | 0.1 | 3.6 | 15.8 |
| | 用过的 | 340 | 2 | 0.1 | 3.8 | 8.2 |
| | 再生的 | 340 | 2 | 0.1 | 3.5 | 13.9 |
| 4 Ni- Cr/AlF ₃ | 最初的 | 340 | 2.1 | 0.1 | 3.5 | 16.7 |
| | 用过的 | 340 | 2.1 | 0.1 | 3.6 | 10.2 |
| | 再生的 | 340 | 2.1 | 0.1 | 3.6 | 16.5 |
| 5 Ni/AlF ₃ | 最初的 | 350 | 3.9 | 0.1 | 4.4 | 18.7 |
| | 用过的 | 350 | 4.1 | 0.1 | 4.1 | 10.1 |
| | 再生的 | 350 | 3.7 | 0.1 | 4.3 | 19.2 |

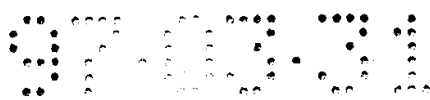


表 II

F120 系列氟化催化剂

| 实施例 催化剂 | 催化剂的 状态 | 测试条件 | | | | 活性 TTG 有机物 (%) |
|--|------------|------------|---------|------------|---------------|----------------------|
| | | 温度 (°C) | tc. (s) | 压力(兆 巴) | RM HF/有机 物 | |
| 6 Ni- Cr/AlF ₃ | 最初的 | 350 | 4.8 | 0.1 | 7.2 | 69.6 |
| | 用过的 | 350 | 5 | 0.1 | 6.9 | 31.5 |
| | 再生的 | 350 | 5.9 | 0.1 | 6.9 | 71.3 |
| 7 对比例 Ni- Cr/AlF ₃ | 最初的 | 350 | 4.8 | 0.1 | 7.2 | 69.6 |
| | 用过的 | 350 | 4.2 | 0.1 | 4.7 | 24.1 |
| | 再生的 | 350 | 4.1 | 0.1 | 4 | 28.2 |
| 8 对比例 Ni- Cr/AlF ₃ | 最初的 | 350 | 4.8 | 0.1 | 7.2 | 69.6 |
| | 用过的 | 350 | 4.2 | 0.1 | 4.7 | 24.1 |
| | 再生的 | 350 | 4 | 0.1 | 4 | 26.8 |
| 9 Ni- Cr/AlF ₃ | 最初的 | 350 | 14.7 | 0.1 | 2.1 | 74.3 |
| | 用过的 | 350 | 14.7 | 0.1 | 2 | 56.1 |
| | 再生的 | 350 | 14.3 | 0.1 | 2.3 | 71.6 |

表 III

| 实施例 催化剂 | 催化剂 的状态 | 测试条件 | | | | 活性 TTG 有机物 (%) |
|--|------------|--------------|---------|------------|---------------|----------------------|
| | | 温 度. (°C) | tc. (s) | 压力(兆 巴) | RM HF/有机 物 | |
| 10 Ni- Cr/AlF ₃ 氟化 F30 | 最初的 | 250 | 0.5 | 0.1 | 3 | 53.6 |
| | 用过的 | 250 | 0.5 | 0.1 | 3.6 | 35.9 |
| | 再生的 | 250 | 0.5 | 0.1 | 3.1 | 55.2 |
| 11 F30 氟化 Ni- Cr/AlF ₃ | 最初的 | 300 | 5 | 1.5 | 3 | 43.4 |
| | 用过的 | 300 | 5 | 1.5 | 3 | 31.6 |
| | 再生的 | 300 | 4.9 | 1.5 | 2.9 | 44.3 |
| 12 F1216 氟 化 Cr/C | 最初的 | 330 | 20.5 | 0.1 | 2 | 99.9 |
| | 用过的 | 330 | 20.2 | 0.1 | 2.1 | 75.3 |
| | 再生的 | 330 | 19.9 | 0.1 | 1.9 | 98.1 |