

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410101551.3

**B01J 23/86**

B01J 23/26

C07C 17/20

C07C 17/21

[43] 公开日 2005 年 8 月 10 日

[11] 公开号 CN 1651137A

[22] 申请日 2004. 12. 23

[21] 申请号 200410101551.3

[71] 申请人 西安近代化学研究所

地址 710065 陕西省西安市 18 号信箱

[72] 发明人 吕 剑 张 伟 石 磊 寇联岗  
王 博 庞国川 何 飞

[74] 专利代理机构 中国兵器工业集团公司专利中心  
代理人 王松山

权利要求书 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 氟化催化剂及其制造方法和用途

[57] 摘要

本发明公开了一种氟化催化剂及其制造方法和用途。是为了解决铬基氟化催化剂焙烧时易形成高价格，用氟化氢对催化剂进行活化时产生活性组分铬的流失以及氟化过程强放热造成氟化催化剂微孔比例下降，催化剂活性低的问题。该催化剂含有  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  或  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、Mg 粉或 Al 粉、Zn 粉、Ni 粉，其中  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  或  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、Mg 粉或 Al 粉、Zn 粉、Ni 粉重量比为 50 - 80 : 5 - 30 : 1 - 10 : 1 - 10。催化剂先经焙烧，再经氟化步骤制得。制得的氟化催化剂的微孔比例  $\geq 20\%$ 。该催化剂适用于气相法用氟化氢对卤代烃的进行氟化。

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

- 1、一种高活性氟化催化剂，其特征在于该催化剂含有  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  或  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、Mg 粉或 Al 粉、Zn 粉、Ni 粉，其中  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  或  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、Mg 粉或 Al 粉、Zn 粉、Ni 粉重量比为 50-80 : 5-30 : 1-10 : 1-10。
- 2、根据权利要求 1 所述的氟化催化剂，其特征在于该催化剂还含有 Co 粉。
- 3、根据权利要求 1 所述的氟化催化剂，其特征在于  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、Mg 粉、Zn 粉、Ni 粉重量比为 55 : 30 : 5 : 5。
- 4、根据权利要求 1 所述的氟化催化剂，其特征在于  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、Mg 粉、Zn 粉、Ni 粉重量比为 70 : 15 : 5 : 5。
- 5、根据权利要求 1 所述的氟化催化剂，其特征在于  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、Mg 粉、Zn 粉、Ni 粉重量比为 80 : 5 : 5 : 5。
- 6、根据权利要求 1 所述的氟化催化剂，其特征在于  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、Mg 粉、Zn 粉、Ni 粉、Co 粉重量比为 69 : 15 : 5 : 5 : 1。
- 7、制备权利要求 1~6 权利要求所述的氟化催化剂的方法，该方法包括下列步骤：
  - (1)、将三价的铬的可溶性盐，溶解在水中，加入沉淀剂，控制溶液的 PH7.5~8.5 之间沉淀，经过滤、洗涤、干燥得到  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ；
  - (2)、将步骤 1 得到的  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  与 Mg 粉或 Al 粉、Zn 粉、Ni 粉以及脱模剂石墨粉充分混合均匀，压制成型、焙烧；
  - (3)、将步骤 (2) 经焙烧得到的催化剂，用惰性气体和氟化氢的混合物在  $120^\circ\text{C}\sim 350^\circ\text{C}$  进行氟化，制得活性氟化催化剂的微孔比例  $\geq 20\%$ 。
- 8、权利要求 1—6 中任意一项所述的氟化催化剂在卤代烃的氟化反应中的用途，所述反应包括，在气相中用氟化氢氟化卤代烃。

## 氟化催化剂及其制造方法和用途

### 技术领域

本发明涉及到一种氟化催化剂及其制造方法和用途。尤其是涉及用于气相法氟化氢氟化生产氟利昂替代品氢氟烃(简称HFCs),如二氟甲烷(简称HFC-32)、1,1,1,2-四氟乙烷(简称HFC-134a)、五氟乙烷(简称HFC-125)等的氟化催化剂。

### 背景技术

通常工业上大规模生产HFCs采用气相氟化氢氟化卤代烃方法,该法具有设备简单,易于连续大规模生产、安全、环保等优点。在气相氟化卤代烃反应中起关键作用的是氟化催化剂。现在工业生产上一般常用的氟化催化剂为含铬的氟化催化剂。但是氟化催化剂的活性和使用寿命仍然不能满足需要,氟化催化剂应当具有高效、选择性好和使用寿命长等特点。

中国发明专利95115476.1报道了一种用含 $\text{SiO}_2$ 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 制得的活性 $\text{AlF}_3$ 的比表面积 $\geq 40\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ,孔容 $\geq 0.18\text{m}^3\text{g}^{-1}$ ,平均孔径 $\leq 9\text{nm}$ , $\text{AlF}_3$ 的含量 $\geq 90\%$ ,然后浸渍 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 的可溶性盐,干燥、焙烧,用含有氮气的氟化氢混合物氟化制得氟化剂。

中国发明专利01141970.9报道了将铬与其它组分的可溶性盐的水溶液,在 $20\sim 100^\circ\text{C}$ 下与沉淀剂(碱性物质)反应制得了比表面积大于 $200\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ,孔容大于 $0.3\text{m}^3\text{g}^{-1}$ 的无定形催化剂前驱体,随后进行焙烧、活化制得了 $\text{CrM}_{0.3}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{0.5}\text{F}_{2.0}$ 的氟化催化剂。

EP0514932A3报道了用沉淀法制得比表面积大于 $170\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 的 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,然后氟化

制得氟化催化剂，未公开添加的其它助催化剂

业已证明，氟化催化剂的孔分布一般呈双孔道型，大孔或中孔（孔径大于2nm）起扩散作用，微孔（孔径小于2nm）起到吸附反应物卤代烃与氟化氢，进行氟氯交换反应的作用，因此，微孔越多催化剂的活性越高。而上述三项专利均未公开其催化剂的微孔比例。

迄今专利报道氟化卤代烃的氟化催化剂前驱体，均以氧化物形态存在。这种类型的形态存在明显的缺点：（1）催化剂前驱体，经300-450℃高温焙烧，易形成高价铬离子，该高价铬离子在用氟化氢氟化过程中极易流失，带来催化剂的活性金属损耗而降低了氟化催化剂的活性，且高价铬离子具有极强的毒性，既危害了环境又造成污染产品；（2）催化剂前驱体的氟化是强放热过程，高温既会造成催化剂的铬氧化物从无定型态转变为结晶态，又会造成催化剂前驱体的烧结现象，催化剂生成孔径小于2nm的微孔比例很难超过20%，使催化剂的活性很难提高。

#### 发明内容

本发明所要解决的技术问题是提供一种氟化催化剂。本发明的这种催化剂在活化氟化处理过程中，不形成高价铬离子，无铬的流失，具有微孔比例大于20%。本发明的催化剂具有活性高、选择性好、稳定性好等特点。

本发明所要解决的另一个技术问题是提供一种上述氟化催化剂的制备方法。

本发明所要解决的另一个技术问题是提供上述氟化催化剂在氟化卤代烃气相反应中的用途。

本发明的构思：现有抑制高价铬生成或流失的方法是在焙烧及氟化氢氟化过

程中通氢气，这必须在较高温度（大于 300℃）时才可实现，且通氢气又带来操作时的不方便，同时由于氟化时氟离子取代催化剂前驱体中的氧离子，氟离子的半径与氧离子的半径相近，本质并没有引起催化剂体积变化，但由于氟化强放热作用，伴随着产生大量的过热水蒸汽，局部的高温很容易使产生的微孔烧结变成中孔或大孔，降低了催化剂的微孔比例，使催化剂的活性及稳定性均降低。

为了获得较好催化活性、选择性、稳定态、高微孔比例的铬基催化剂，所要解决的技术关键是要解决催化剂焙烧过程和氟化过程中局部过热而产生的高价铬离子和烧结现象，而产生高价铬离子和烧结现象是由于氧存在，所以应选择适宜的气体，例如在惰性气体环境中，进行催化剂的干燥、焙烧以及氟化处理，采用惰性气体和氟化氢的混合物对催化剂氟化等技术手段，可以有效的抑制高价铬离子生成，同时避免了高温焙烧的局部烧结。另一技术关键是使氟化催化剂形成堆积密度结构，提高催化剂的微孔比例。本发明采用单质金属粉末作为氟化催化剂的助催化剂，是利用金属粉末与 HF 中的氟离子反应形成氟化物，催化剂产生堆密度结构，很容易产生微孔，同时金属粉末与氟化氢反应生成氢气有效抑制了氟化催化剂的高温条件下生成高价铬。该催化剂的微孔结构优于现有的由铬基和含有其它金属氧化物、氢氧化物，经氟化制备氟化催化剂的孔结构，具有高机械强度和良好的使用寿命。

本发明的氟化催化剂，其特点在于该催化剂含有  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  或  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、Mg 粉或 Al 粉、Zn 粉、Ni 粉，其中  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  或  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、Mg 粉或 Al 粉、Zn 粉、Ni 粉重量比为 50-80 : 5-30 : 1-10 : 1-10。

在本发明的氟化催化剂中， $\text{Cr}(\text{OH})_3$  或  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、Mg 粉或 Al 粉、Zn 粉、Ni 粉重

量比优选为 55 : 30 : 5 : 5、另一优选为 70 : 15 : 5 : 5、还可优选为 60 : 25 : 5 : 5、还可优选为 80 : 5 : 5 : 5。

本发明催化剂组成中除了  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  或  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、Mg 粉或 Al 粉、Zn 粉、Ni 粉以外，还有 Co 粉和/或 In 粉， $\text{Cr}(\text{OH})_3$  或  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、Mg 粉或 Al 粉、Zn 粉、Ni 粉、Co 粉重量比为 69 : 15 : 5 : 5 : 1。

本发明的氟化催化剂的制备方法，其中包括下列步骤：

(1)、将三价铬的可溶性盐溶解在水中，在 20-90°C 加入沉淀剂，控制溶液的 PH7.5-8.5 之间沉淀，经过滤、洗涤、在 100-200°C 干燥得到  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 。上述的三价铬的可溶性盐可以是硝酸铬、硫酸铬、氯化铬或者草酸铬，优选硝酸铬；沉淀剂可以是氨、氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠或者氨水，优选氨水。

(2)、将步骤 1 得到的  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  与 Mg 粉或 Al 粉、Zn 粉、Ni 粉可按重量比为 50-80 : 5-30 : 1-10 : 1-10，并加入重量为 5 的脱模剂石墨粉，混合均匀，压制成型，通常可用压机压制成片型、圆柱型或者粒状，推荐选用片型。在氮气环境中 150-400°C 进行焙烧。

(3)、将步骤 (2) 经焙烧得到的催化剂，用惰性气体和氟化氢比例为 4 : 1 的混合物在 120°C 氟化 4 小时，然后以 1°C /min 升温速率升温至 350°C，并在 350°C 继续氟化 8 小时，制得活性氟化催化剂的微孔比例  $\geq 20\%$ 。上述的惰性气体可以是氮气、氦气、氩气，优选氮气。

本发明的氟化催化剂可用于在气相中用氟化氢氟化卤代烃反应制备系列 HFCs。卤代烃可以是二氯甲烷、1,1,2,2-四氯乙烯、1,1,2,1-三氯乙烯、1,1-二氯-2,2,2-三氟乙烷、1-氯-2,2,2-三氟乙烷，1-氯-1,2,2,2,-四氟乙烷。HFCs 是 HFC-32、HFC-125、HFC-134a。

本发明与现有技术相比，具有优点如下：

- (1) 催化剂焙烧时无高价铬生成，氟化过程无需通氢气抑制高价铬的产生；
- (2) 氟化反应过程中温度降低，起点温度 120℃，氟化过程不产生高价铬，极易生成微孔结构的氟化催化剂。
- (3) Cr(OH)<sub>3</sub>或 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>与金属粉末共混制得的催化剂方法简单，制得氟化催化剂的微孔比例大于 20%，催化剂的活性高，选择性好，稳定性高。
- (4) 本发明的氟化催化剂能用于多种卤代烃的氟氯交换气相反应中。

### 具体实施方式

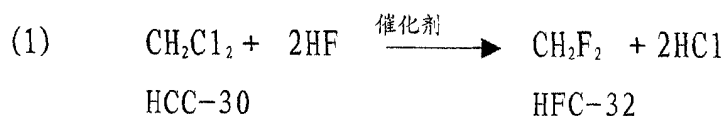
下面通过具体实施例对本发明作进一步详细说明。

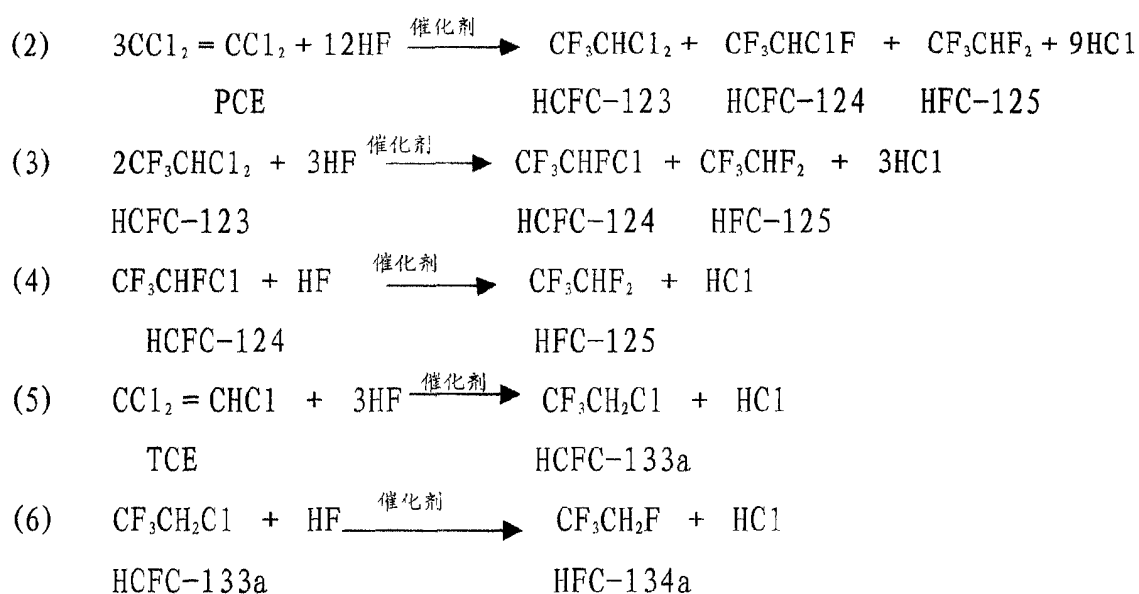
#### 实施例 1

将三价铬可溶性盐（氯化铬、硝酸铬、硫酸铬）溶解在水中，在 60℃与沉淀剂氨水反应，调节反应溶液的 PH 值处于 7.5~8.5 范围之内，使其在搅拌的条件下充分沉淀，将形成的浆体过滤、用去离子水洗涤至中性，然后在 120℃干燥 12 小时。制得 Cr(OH)<sub>3</sub>。所得 Cr(OH)<sub>3</sub>与 Mg 粉、Zn 粉、Ni 粉、石墨粉的重量比为 55 : 30 : 5 : 5 : 5，均匀混合，压片成型。在管式反应器，100~400℃N<sub>2</sub>气氛中焙烧 6 小时，再通入比例为 4 : 1 氮气与氟化氢的混合物，在 120℃氟化 4 小时，然后以 1℃ /min 升温速率升温至 350℃，继续氟化 8 小时，制得活性氟化催化剂。

用 BET 低温氮吸附法测定催化剂的孔分布，测得该催化剂的微孔比例为 38%。

将上述制得氟化催化剂 50ml 用于下列氟氯交换反应合成系列 HFCs 的反应：





反应产物经水洗和碱洗, 除去 HCl 和 HF 后气相色谱分析, 结果如表 1 所示

表 1

反应	温度/°C	料比/摩尔比 HF/卤代烃	接触时间/s	转化率/%	选择性/%
1	260	8 / 1	3	83	90
1	280	8 / 1	3	91	90
2	280	8 / 1	20	58	98
2	300	8 / 1	20	72	99
3	330	10 / 1	10	78	99
3	350	10 / 1	10	84	99
4	330	10 / 1	10	88	99
4	350	10 / 1	10	90	95
5	260	8 / 1	3.5	96	99
5	280	8 / 1	3.5	100	98
6	350	10 / 1	5	28	97
6	350	10 / 1	3	23	97
6	350	10 / 1	1.5	19	98



选择性是指目标产物的比例，对于反应(2)，(3)指生成HFC-120s系列的选择性总和。其它反应为单一目标产物的选择性。

#### 实施例2

催化剂制备工艺与实施例1基本相同，不同之处是Cr(OH)<sub>3</sub>与Mg粉、Zn粉、Ni粉、石墨粉的重量比为70：15：5：5：5。

用BET低温氮吸附法测定催化剂的孔分布，测得该氟化催化剂的微孔比例占30%。

将上述制得氟化催化剂50ml用于实施例1中氟氯交换反应合成系列HFCs的反应，反应产物经水洗和碱洗，除去HCl和HF后气相色谱分析，结果如表1所示。

表 2

反应	温度/℃	料比/摩尔比 (HF/卤代烃)	接触时间/s	转化率/%	选择性/%
1	260	8/1	3	81	91
1	280	8/1	3	89	88
2	280	8/1	20	56	97
2	300	8/1	20	70	96
3	330	10/1	10	75	97
3	350	10/1	10	82	98
4	330	10/1	10	85	98
4	350	10/1	10	88	95
5	260	8/1	3.5	95	95
5	280	8/1	3.5	98	96
6	350	10/1	5	27	96
6	350	10/1	3	22	96
6	350	10/1	1.5	18	96

选择性是指目标产物的比例，对于反应(2)，(3)指生成HFC-120s系列的选择性总和。其它反应为单一目标产物的选择性。

### 实施例3

催化剂制备工艺与实施例1基本相同，不同之处是Cr(OH)<sub>3</sub>与Mg粉、Zn粉、Ni粉、石墨粉的重量比为80 : 5 : 5 : 5 : 5。

用BET低温氮吸附法测定催化剂的孔分布，测得该催化剂的微孔比例占30%。

将上述制得氟化催化剂50ml用于实施例1中氟氯交换反应合成系列HFCs的反应，反应产物经水洗和碱洗，除去HCl和HF后气相色谱分析，结果如表3所示。

表 3

反应	温度/℃	料比/摩尔比 (HF/有机物)	接触时间/s	转化率/%	选择性/%
1	260	8 / 1	3	77	90
1	280	8 / 1	3	85	85
2	280	8 / 1	20	52	94
2	300	8 / 1	20	68	93
3	330	10 / 1	10	69	96
3	350	10 / 1	10	79	95
4	330	10 / 1	10	81	98
4	350	10 / 1	10	85	95
5	260	8 / 1	3.5	91	95
5	280	8 / 1	3.5	95	97
6	350	10 / 1	5	24	95
6	350	10 / 1	3	20	93
6	350	10 / 1	1.5	16	94

选择性是指目标产物的比例，对于反应(2)，(3)指生成HFC-120s系列的选择性总和。其它反应为单一目标产物的选择性。

#### 实施例4

· 催化剂制备工艺与实施例1基本相同，不同之处是Cr(OH)<sub>3</sub>与Mg粉、Zn粉、Ni粉、Co粉、石墨粉的重量比为69 : 15 : 5 : 5 : 1 : 5。

用BET低温氮吸附法测定催化剂的孔分布，测得该催化剂的微孔比例占35%。

将上述制得氟化催化剂50ml用于实施例1中氟氯交换反应合成系列HFCs的反应，反应产物经水洗和碱洗，除去HCl和HF后气相色谱分析，结果如表4所示。

表4

反应	温度/℃	料比/摩尔比 (HF/有机物)	接触时间/s	转化率/%	选择性/%
1	260	8/1	3	84	91
1	280	8/1	3	91	92
2	280	8/1	20	60	99
2	300	8/1	20	72	99
3	330	10/1	10	78	99
3	350	10/1	10	84	98
4	330	10/1	10	88	99
4	350	10/1	10	90	95
5	260	8/1	3.5	97	98
5	280	8/1	3.5	100	99
6	350	10/1	5	28	99
6	350	10/1	3	24	98
6	350	10/1	1.5	20	99

选择性是指目标产物的比例，对于反应(2)，(3)指生成HFC-120s系列

选择性总和。其它反应为单一目标产物的选择性。

#### 实施例 5

催化剂制备工艺与实施例 1 基本相同,不同之处是将制得的  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  在  $350^\circ\text{C}$  氢气的气氛中焙烧 6 小时得到  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 。 $\text{Cr}_2\text{O}_3$  与 Al 粉、Zn 粉、Ni 粉、石墨粉的重量比为 60 : 25 : 5 : 5 : 5。

用 BET 低温氮吸附法测定催化剂的孔分布,测得该催化剂的微孔比例占 40%。

将上述制得氟化催化剂 50ml 用于实施例 1 中氟氯交换反应合成系列 HFCs 的反应,反应产物经水洗和碱洗,除去 HCl 和 HF 后气相色谱分析,结果如表 5 所示。

表 5

反应	温度/ $^\circ\text{C}$	料比/摩尔比 (HF/卤代烃)	接触时间/s	转化率/%	选择性/%
1	260	8 / 1	3	85	90
1	280	8 / 1	3	90	90
2	280	8 / 1	20	62	98
2	300	8 / 1	20	72	99
3	330	10 / 1	10	80	99
3	350	10 / 1	10	85	99
4	330	10 / 1	10	90	99
4	350	10 / 1	10	90	95
5	260	8 / 1	3.5	98	99
5	280	8 / 1	3.5	100	98
6	350	10 / 1	5	30	97
6	350	10 / 1	3	25	97
6	350	10 / 1	1.5	23	98