



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109939702 B

(45) 授权公告日 2021.11.19

(21) 申请号 201910235187.6

C07C 19/08 (2006.01)

(22) 申请日 2019.03.27

审查员 吴桂莲

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109939702 A

(43) 申请公布日 2019.06.28

(73) 专利权人 裴卿

地址 中国香港新界大埔露辉路31号倚龙山庄TS6C

(72) 发明人 裴卿 顾晨娴

(74) 专利代理机构 杭州奥创知识产权代理有限公司 33272

代理人 杨嘉芳

(51) Int. Cl.

B01J 27/128 (2006.01)

C07C 17/20 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种催化剂及利用CDM应用技术制备五氟乙烷的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种改性金属铈钴镍卤化物催化剂,该催化剂由金属铈、钴、镍的氯化物或溴化物按照重量比1:1~3:1~5组成,并经氟化氢气体处理得到。还公开了在CDM应用技术前提下以四氯乙烯为原料,分别在氟化氨基吡啶树脂催化剂、改性金属铈钴镍卤化物催化剂的作用下经氟化氢加成、取代两步连续反应制备得到五氟乙烷,氟化氨基吡啶树脂催化剂由氨基吡啶树脂与氟化氢气体反应制得。本发明产品的转化率高,无副产物,操作安全,催化剂在干燥的环境下可以长期连续使用,无安全隐患,对设备的腐蚀性降低,减少了生产运行成本。

1. 一种在CDM应用技术前提下使用改性金属铈钴镍卤化物催化剂制备五氟乙烷的方法,其特征在于:该方法以四氯乙烯为原料,分别在氟化氨基吡啶树脂催化剂、改性金属铈钴镍卤化物催化剂的作用下经氟化氢加成、取代两步连续反应制备得到五氟乙烷,

所述氟化氨基吡啶树脂催化剂由氨基吡啶树脂与氟化氢气体处理制得,

所述改性金属铈钴镍卤化物催化剂由金属铈、钴、镍的氯化物或溴化物按照重量比1:1~3:1~5组成,并经氟化氢气体处理得到。

2. 根据权利要求1所述制备五氟乙烷的方法,其特征在于:所述金属铈、钴、镍的氯化物或溴化物按比例置于管道反应器内,以1~5kg/min通入氟化氢气体0.5~5小时处理。

3. 根据权利要求1或2所述制备五氟乙烷的方法,其特征在于:所用氟化氢气体为氟烃类化学品高温分解产生的氟化氢气体。

4. 根据权利要求3所述制备五氟乙烷的方法,其特征在于:在串联的依次分别装有氟化氨基吡啶树脂催化剂、改性金属铈钴镍卤化物催化剂的管道反应器中,将气相四氯乙烯以1.7kg/min和氟化氢气体以1~5kg/min通入管道反应器中,在80~300℃,反应压力1~5kg/cm<sup>2</sup>绝对压力下反应1~10分钟,反应所得物料进入冷凝分离塔蒸馏得产品五氟乙烷。

5. 根据权利要求3所述制备五氟乙烷的方法,其特征在于:所述氟化氨基吡啶树脂催化剂通过将氨基吡啶树脂置于管道反应器内,以1~5kg/min通入氟化氢气体0.5~5小时制得。

6. 根据权利要求3所述制备五氟乙烷的方法,其特征在于:加成用氟化氢、制备氟化氨基吡啶树脂催化剂所用氟化氢气体为氟烃类化学品高温分解产生的氟化氢气体。

7. 根据权利要求1所述制备五氟乙烷的方法,其特征在于:所述氨基吡啶树脂为4-氨基吡啶树脂、3-氨基吡啶树脂或2-氨基吡啶树脂。

## 一种催化剂及利用CDM应用技术制备五氟乙烷的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种改性铈钴镍卤化物催化剂,以及在CDM项目技术应用前提下使用该催化剂制备五氟乙烷的方法,属于化工合成技术领域。

### 背景技术

[0002] 全球的气候变化越来越受到人们的高度关注。清洁发展机制(Clean Development Mechanism,简称CDM)项目活动包括利用可再生能源(风电、太阳能、生物质能利用、水电等)、改善终端能源利用效率(节能)、改善供应方能源利用效率、替代燃料、农业(甲烷和氮氧化物减排项目)、工业过程(水泥生产减排二氧化碳、氟烃类产品等)、碳汇项目等。因此,开展清洁发展机制(CDM)项目的技术应用研究有利于人类的生存环境和全球的气候变化。

[0003] 五氟乙烷是一种新型环保制冷剂,也是环保混合制冷工质的重要组分,通称R125或HFC-125,它的ODP(破坏臭氧潜能值)为0,GWP(全球变暖系数值)为0.84,能和HFC-32混配成R410A等新型制冷剂,是CFC-502和HCFC-22的理想替代品。同时,是一种理想的发泡剂、推进剂、杀菌承载气,亦可作灭火剂,用于替代Halon-1211及Halon-1301。目前五氟乙烷的制备方法主要以三氯乙烯(TCE)和四氯乙烯(PCE)为原料制得。以三氯乙烯为原料,首先氟化制备1,1,1-三氟-2-氯乙烷,然后氯化制备1,1,1-三氟-2,2-二氯乙烷,氟化制得五氟乙烷产品。由三氯乙烯制备五氟乙烷在第一步中有大量的副产物生成难以纯化;第二步反应转化率不高,导致产品总收率不高。以四氯乙烯为原料是美国专利US3755477方法,采用膏状氢氧化铬制得金属铬催化剂,使四氯乙烯转化为含 $\text{CF}_3\text{CHCl}_2$  (20%)、 $\text{CF}_3\text{CHClF}$  (20%)、 $\text{CF}_3\text{CHF}_2$  (30%)和 $\text{CF}_3\text{CClF}_2$  (20%)的混合产物。但是,在混合物生成的氯代五氟乙烷( $\text{CF}_3\text{CClF}_2$ )易导致五氟乙烷转化率降低,也难以与五氟乙烷精馏分离。美国专利US4843181则以 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 为催化剂,以五卤代乙烷和HF为原料进行催化气相反应,制得 $\text{CF}_3\text{CHCl}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CClF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CHClF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CHF}_2$ 。控制反应尽量少生成 $\text{CF}_3\text{CClF}_2$ 带来的不利影响。另外,美国专利US3258500和加拿大专利849024、1196345采用一种活化无水氧化铬作催化剂对卤代烃进行催化气相氟化反应。四氯乙烯在400℃时易转化成含有 $\text{CF}_3\text{CHCl}_2$  (3.5%)、 $\text{CF}_3\text{CHClF}$  (9.2%)和 $\text{CF}_3\text{CHF}_2$  (35.0%)的混合产物。在300℃时易转化成含有 $\text{CF}_3\text{CHCl}_2$  (16.0%)、 $\text{CF}_3\text{CHClF}$  (38.3%)、 $\text{CF}_3\text{CHF}_2$  (25.4%)的混合产物。近年来工业上主要是采用四氯乙烯或四氟乙烯在催化剂的作用下加成和氟化反应制得。其采用的催化剂为有机胺类催化剂与氟化氢预先混合形成络合物进行加成,利用金属铈的氯化物进行直接氟化。但是,使用该类催化剂对设备工艺要求比较高。催化剂与氟化氢的络合混合器容易泄露,且与氟化氢络合时发出大量的热,有爆鸣声,对设备损害比较大,反应器冷热控制系统比较复杂。而且有机胺类和金属铈氯化物在进行催化时,胺类催化剂闪点较低,遇空气易爆炸,金属铈氯化物对环境的要求也较高,使用寿命有一定的局限性。因此,催化剂的改良和产品转化率的提高还有待于进一步完善和改进。

## 发明内容

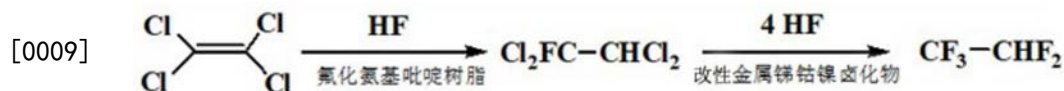
[0004] 本发明所要解决的技术问题是,提供一种催化效果好,在干燥环境下可长期连续使用的改性金属铈钴镍卤化物催化剂,以及可综合利用氟化工生产中所含氟副产品、产品转化率高、操作安全的,符合CDM应用项目的五氟乙烷的制备方法。

[0005] 为解决以上技术问题,本发明首先公开了一种改性金属铈钴镍卤化物催化剂,该催化剂由金属铈、钴、镍的氯化物或溴化物按照重量比1:1~3:1~5组成,并经氟化氢气体处理得到。

[0006] 进一步地,所述金属铈、钴、镍的氯化物或溴化物按比例置于管道反应器内,以1~5kg/min通入氟化氢气体0.5~5小时处理。

[0007] 进一步地,所用氟化氢气体为氟烃类化学品高温分解产生的氟化氢气体。

[0008] 本发明还公开了一种在CDM应用技术前提下使用前述改性金属铈钴镍卤化物催化剂制备五氟乙烷的方法,该方法以四氯乙烯为原料,分别在氟化氨基吡啶树脂催化剂、改性金属铈钴镍卤化物催化剂的作用下经氟化氢加成、取代两步连续反应制备得到五氟乙烷,反应式如下:



[0010] 所述氟化氨基吡啶树脂催化剂由氨基吡啶树脂与氟化氢气体反应制得。

[0011] 进一步地,在串联的依次分别装有氟化氨基吡啶树脂催化剂、改性金属铈钴镍卤化物催化剂的管道反应器中,将气相四氯乙烯以1.7kg/min和氟化氢气体以1~5kg/min通入管道反应器中,在80~300℃,反应压力1~5kg/cm<sup>2</sup>绝对压力下反应1~10分钟,反应所得物料进入冷凝分离塔蒸馏得产品五氟乙烷。

[0012] 进一步地,所述氟化氨基吡啶树脂催化剂通过将氨基吡啶树脂置于管道反应器内,以1~5kg/min通入氟化氢气体0.5~5小时制得。

[0013] 进一步地,加成用氟化氢、制备氟化氨基吡啶树脂催化剂所用氟化氢气体为氟烃类化学品高温分解产生的氟化氢气体。

[0014] 进一步地,所述氨基吡啶树脂为4-氨基吡啶树脂、3-氨基吡啶树脂或2-氨基吡啶树脂。

[0015] 本发明所述氨基吡啶树脂可根据文献(熊春华,舒增年,王永江,化工学报,2005,56(7),1267-1270)报道的方法,以氯甲基聚苯乙烯珠体与氨基吡啶制得。

[0016] 本发明在CDM项目范畴开展技术研究与应用,将工业生产中产生的对大气环境有影响的一些氟烃类副产品进行综合利用,并对与其相对应的传统工艺中的催化技术进行改良和完善,制得对国民经济发展所需的产品,且产品的转化率高,无副产物,操作安全,催化剂在干燥的环境下可以长期连续使用,无安全隐患,对设备的腐蚀性降低,减少了生产运行成本。

## 具体实施方式

[0017] 下面结合具体实施例对本发明进行进一步描述,但本发明的保护范围并不仅限于此。

[0018] 实施例1

[0019] 在依次串联的分别装有2-氨基吡啶树脂和三氯化铈0.5kg、氯化钴0.5kg、溴化镍1kg混合物的管道反应器中,以1kg/min通入氟烃类化学品高温分解产生的氟化氢气5小时后,将气相四氯乙烯以1.7kg/min和氟化氢以1kg/min通入管道反应器中,在300℃,反应压力5kg/cm<sup>2</sup>绝对压力下进行反应10分钟,反应结束后,物料馏入冷凝分离塔分离,分离塔底部馏份输送至反应器进行循环使用,顶部分离出五氟乙烷产品1.18kg/min,收率99%,纯度为99%。

[0020] 实施例2

[0021] 在依次串联的分别装有2-氨基吡啶树脂和三氯化铈0.5kg、氯化钴1.5kg、氯化镍1kg混合物的管道反应器中,以3kg/min通入氟烃类化学品高温分解产生的氟化氢气3小时后,将气相四氯乙烯以1.7kg/min和氟化氢以3kg/min通入管道反应器中,在200℃,反应压力3kg/cm<sup>2</sup>绝对压力下进行反应1分钟,反应结束后,物料馏入冷凝分离塔分离,分离塔底部馏份输送至反应器进行循环使用,顶部分离出五氟乙烷产品1.18kg/min,收率99%,纯度为99%。

[0022] 实施例3

[0023] 在依次串联的分别装有2-氨基吡啶树脂和三溴化铈0.5kg、氯化钴0.5kg、溴化镍2.5kg混合物的管道反应器中,以5kg/min通入氟烃类化学品高温分解产生的氟化氢气1小时后,将气相四氯乙烯以1.7kg/min和氟化氢以5kg/min通入管道反应器中,在80℃,反应压力5kg/cm<sup>2</sup>绝对压力下进行反应10分钟,反应结束后,物料馏入冷凝分离塔分离,分离塔底部馏份输送至反应器进行循环使用,顶部分离出五氟乙烷产品1.18kg/min,收率99%,纯度为99%。

[0024] 实施例4

[0025] 在依次串联的分别装有2-氨基吡啶树脂和三氯化铈0.5kg、氯化钴1kg、溴化镍1kg混合物的管道反应器中,以3kg/min通入氟烃类化学品高温分解产生的氟化氢气5小时后,将气相四氯乙烯以1.7kg/min和氟化氢以5kg/min通入管道反应器中,在150℃,反应压力2kg/cm<sup>2</sup>绝对压力下进行反应5分钟,反应结束后,物料馏入冷凝分离塔分离,分离塔底部馏份输送至反应器进行循环使用,顶部分离出五氟乙烷产品1.18kg/min,收率99%,纯度为99%。

[0026] 实施例5

[0027] 在依次串联的分别装有2-氨基吡啶树脂和三氯化铈0.5kg、氯化钴0.5kg、溴化镍2kg混合物的管道反应器中,以5kg/min通入氟烃类化学品高温分解产生的氟化氢气0.5小时后,将气相四氯乙烯以1.7kg/min和氟化氢以1kg/min通入管道反应器中,在100℃,反应压力3kg/cm<sup>2</sup>绝对压力下进行反应5分钟,反应结束后,物料馏入冷凝分离塔分离,分离塔底部馏份输送至反应器进行循环使用,顶部分离出五氟乙烷产品1.18kg/min,收率99%,纯度为99%。

[0028] 实施例6

[0029] 在依次串联的分别装有3-氨基吡啶树脂和三氯化铈0.5kg、氯化钴0.5kg、溴化镍2kg混合物的管道反应器中,以5kg/min通入氟烃类化学品高温分解产生的氟化氢气5小时后,将气相四氯乙烯以1.7kg/min和氟化氢以5kg/min通入管道反应器中,在80℃,反应压力3kg/cm<sup>2</sup>绝对压力下进行反应5分钟,反应结束后,物料馏入冷凝分离塔分离,分离塔底部馏

份输送至反应器进行循环使用,顶部分离出五氟乙烷产品1.18kg/min,收率99%,纯度为99%。

[0030] 实施例7

[0031] 在依次串联的分别装有4-氨基吡啶树脂和三氯化铈0.5kg、溴化钴0.5kg、氯化镍2kg混合物的管道反应器中,以5kg/min通入氟烃类化学品高温分解产生的氟化氢气5小时后,将气相四氯乙烯以1.7kg/min和氟化氢以5kg/min通入管道反应器中,在80℃,反应压力3kg/cm<sup>2</sup>绝对压力下进行反应5分钟,反应结束后,物料馏入冷凝分离塔分离,分离塔底部馏份输送至反应器进行循环使用,顶部分离出五氟乙烷产品1.18kg/min,收率99%,纯度为99%。