

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 00819402.5

B01J 23/26

B01J 23/06

B01J 37/03

C07C 19/08

C07C 17/21

C07C 17/20

[45] 授权公告日 2005 年 12 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 1233459C

[22] 申请日 2000.3.31 [21] 申请号 00819402.5

[86] 国际申请 PCT/IN2000/000042 2000.3.31

[87] 国际公布 WO2001/074483 英 2001.10.11

[85] 进入国家阶段日期 2002.9.30

[71] 专利权人 科学工业研究委员会

地址 印度新德里

[72] 发明人 J·M·拉奥 S·R·帕姆拉帕西

S·P·阿塔拉里 B·纳拉西埃

N·R·斯里帕西 R·库普萨米

V·维拉马钱内尼

P·K·苏卡迪奥罗 R·亚德拉

K·斯里尼瓦斯 L·康达维蒂

审查员 马 玉

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 顾 敏

权利要求书 2 页 说明书 13 页

[54] 发明名称 制备 1,1,1,2 - 四氟乙烷的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种制备用锌促进的共沉淀的 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂的方法，所述方法包括使用 NH_4OH 、 NaOH 或 KOH 作为碱从相应的三价金属盐溶液中共沉淀出铬和铝金属的氢氧化物，然后煅烧，获得非晶形的混合氧化物预催化剂，用活性促进量的锌化合物浸渍之。该催化剂用于制备 HFL-134a，其办法是氟化三氯乙烯，而后氟化前一反应的中间体产物(HCFC-133A)。

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

1. 一种制备 1, 1, 1, 2-四氟乙烷的方法, 所述方法包括下述步骤:
 - (a) 使用 NH_4OH 、 NaOH 或 KOH 作为碱从相应的三价金属盐溶液中共沉淀出铬
5 和铝金属的氢氧化物;
 - (b) 煅烧所述共沉淀的铬和铝金属的氢氧化物, 形成非晶形的 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 预
催化剂;
 - (c) 用活性促进量的锌化合物浸渍所述 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 预催化剂, 形成用锌盐促
进的 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂;
 - 10 (d) 用无水氟化氢氟化三氯乙烯, 其办法是与所述用锌盐促进的共沉淀的
 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂接触, 制得中间体 2-氯-1, 1, 1-三氟乙烷, 和
 - (e) 用无水氟化氢氟化 2-氯-1, 1, 1-三氟乙烷, 其办法是与所述用锌盐促进
的共沉淀的 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂接触, 获得 1, 1, 1, 2-四氟乙烷。
2. 如权利要求 1 所述的方法, 其中在步骤 (d) 和 (e) 中, 共沉淀的 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$
15 催化剂包含铬-铝, Cr:Al 的原子比为 1:1—1:14。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中在步骤 (d) 和 (e) 中, 所述用锌盐促
进的共沉淀的 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂包含 2—12 重量%的锌。
4. 如权利要求 1 所述的方法, 其中在步骤 (d) 中, 无水氟化氢与三氯乙烯
的摩尔比为 6:1—12:1, W/F 值为 65—150。
- 20 5. 如权利要求 1 所述的方法, 其中在步骤 (e) 中, 无水氟化氢与 2-氯-1, 1, 1-
三氟乙烷的摩尔比为 4:1—15:1, W/F 值为 80—150。
6. 如权利要求 1 所述的方法, 其中在步骤 (d) 和 (e) 中, 氟化在 275—400
°C 的温度范围内进行。
7. 如权利要求 1 所述的方法, 其中在步骤 (d) 和 (e) 中, 氟化在 15—210 psig
25 的压力范围内进行。
8. 如权利要求 1 所述的方法, 其中在步骤 (d) 中, 获得 2-氯-1, 1, 1-三氟乙
烷所需的氟化氢:三氯乙烯的摩尔比为等于或大于 3:1。
9. 如权利要求 4 所述的方法, 其中氟化氢:三氯乙烯的摩尔比为 7:1—10:1。
10. 如权利要求 1 所述的方法, 其中在步骤 (e) 中, 将 2-氯-1, 1, 1-三氟乙
30 烷氟化成 1, 1, 1, 2-四氟乙烷, 氟化氢:2-氯-1, 1, 1-三氟乙烷的摩尔比为 4:1—
15:1。

11. 如权利要求 10 所述的方法，其中氟化氢:2-氯-1, 1, 1-三氟乙烷的摩尔比为 6:1—10:1。

制备 1, 1, 1, 2-四氟乙烷的方法

5 发明的领域

本发明涉及一种制备用锌盐浸渍的共沉淀的氧化铬-氧化铝催化剂的方法，和使用所述催化剂制备 1, 1, 1, 2-四氟乙烷（称为 HFC-134a）的方法。

发明的背景

10 在已有技术中已知的是，用氟化氢对卤代烷烃进行催化气相氟化会产生富含氟的卤代烷烃。氟化铝是一种已有技术中已知的用于交换卤素的催化剂。然而，需要一种合适的催化剂用于氟化卤代烯烃来制备富含氟的卤代烷烃。

美国专利 2, 885, 427 (1959) 发现 $\text{CrF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 作为氟化卤代烷烃和卤代烯烃的合适催化剂， $\text{CrF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 仅是一种预催化剂，它在 600°C 时被氧化，获得经
15 验式为 CrOF_3F_2 的活性催化剂。使用上述催化剂将三氯乙烯（下面称为 TCE）与 HF 在 350°C 时以气相进行反应，获得 2-氯-1, 1, 1-三氟乙烷（下面称为 HCFC-133a）主要组分和 HFC-134a 次要组分。

从 TCE 生成 HFC-134a 包括若干步骤。第一步是按照 Markownikov 规则加成 HF，获得 1-氟-1, 1, 2-三氯乙烷（HCFC-131a）。随后，通过中间体 1, 2-二
20 氯-1, 1-二氟乙烷（HCFC-132b）、HCFC-133a 用氟依次取代 HCFC-131a 中存在的氯，最终获得 HFC-134a。在已有技术中已知用氟取代与碳相连的氯的容易性按下述次序排列，三卤化物（ $-\text{CX}_3$ ）>二卤化物（ $-\text{CHX}_2$ ）>伯卤化物（primary halide）（ $-\text{CH}_2\text{X}$ ），其中 $\text{X}=\text{Cl}$ 。在催化氟化 TCE 的特定情况下，获得非常高产率的 HCFC-133a。然而，取代 HCFC-133a 中存在的伯卤化物需要有效的催化
25 剂和比较高的温度，以便获得对商业制备来说是重要的良好的转化率和高的选择性（selectivity）。这样就必须将 TCE 的氟化分成两个阶段。第一个阶段包括将 TCE 氟化成 HCFC-133a。第二个阶段包括将 HCFC-133a 氟化成 HFC-134a。英国专利 GB 2, 030, 981 A (1979) 报道了使用 $\text{CrF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 预催化剂在 400°C 时氟化 HCFC-133a。首先用空气处理而后用 HF 和空气的混合物处理来活化催化剂。
30 活化后，在氟化的初始阶段，使摩尔比为 1:6 的 HCFC-133a 和 HF 通过催化剂，达到 31% 的转化率和 98% 对 HFC-134a 的选择性。随后，另外加入空气继续进

行反应，在此期间，转化率和选择性都开始逐渐下降。

发现氧化的 $\text{CrF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 作为预催化剂导致开发出几种基于铬、镍、钴、铝等的氧化物的新的催化剂。专利 US 3752850 (1973)、US 3859424 (1975) 说明了使用 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 或 $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$ 作为预催化剂，采用煅烧然后用 HF 氟化的方法来活化所述预催化剂。在大气压下采用 HF:TCE 的摩尔比为 6:1 对 TCE 进行氟化，获得 HCFC-133a。在 300—340°C 的温度范围内，获得了最佳的转化率和选择性。HCFC-133a 的产率为 93%。专利 US 3,755,477 (1973)、US 4,129,603 (1978) 和 US 4,158,675 (1979) 报道了采取用碱从 Cr^{3+} 盐中沉淀 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 、95°C 的蒸气处理、脱水、煅烧和 HF 处理等一序列步骤来制备氟化催化剂。美国专利 3,755,477 报道了使用摩尔比为 6:1 的 HF:TCE，在 300°C 和大气压下，HCFC-133a 的产率为 85%。美国专利 4,129,603 和 4,158,675 声称使用摩尔比为 3:1 的 HF:HCFC-133a，在 335—355°C 的反应温度和大气压下进行氟化时，最高转化率可为 18.2%。对 HFC-134a 的选择性为 91%。

在制备基于氢氧化铬的预催化剂的方法上已有进一步的改进。欧洲专利 0514932 (1992) 描述了从 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 来制备具有 48—180 m^2/g 范围内不同表面积 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 并且使用石墨作为添加剂。使用摩尔比为 4.6:1 的 HF:HCFC-133a，在 330°C 的反应温度下并以 2250/h 的空速，这种催化剂能达到的最大转化率为 20.3% 并且对 HFC-134a 的选择性为 95.7%。

EP 0546883 (1992) 报道了采用溶胶凝胶技术，用或不用 Ni 化合物来制备氧化铬。加入镍化合物延长了催化剂的寿命。

专利 EP 0486333 A1 (1991) 和 EP 0554165 A1 (1993) 报道了包含浸渍在部分氟化的氧化铝或 AlF_3 上的氧化铬/镍盐的催化剂。在加压和存在氧的情况下氟化 HCFC-133a，获得 HFC-134a，其最大转化率为 21% 并且选择性为 99%。

EP 0641598 A2 (1994) 披露了一种在氢气氛中烧制氢氧化 $\text{Cr}(\text{III})$ 来制备氟化催化剂的方法。所得的催化剂是结晶 Cr_2O_3 。此专利制备的催化剂包括使用摩尔比为 15:1 的 HF:TCE 的两个阶段，TCE 的转化率达到 91.2%，对 HCFC-133a 的选择性为 95.3%。在使用摩尔比为 8:1 的 HF:133a 的第二个阶段，HCFC-133a 的转化率达到 19.8%，对 HFC-134a 的选择性达到 99.3%。由该发明的方法制得的催化剂仅包含两种元素。催化剂是结晶的，在较低的稀释度时发生共沉淀。另一方面，本发明的催化剂包含三种元素 (Cr/Al/Zn)，其中 ZnCl_2 浸渍在共

沉淀的氧化铬/氧化铝催化剂上，催化剂是非晶形的，并且在较高的稀释度时发生共沉淀。

美国专利 4792643 (1988) 披露了一种使用将羟基氧化铝和氧化铬共挤出制得的催化剂从 HCFC-133a 制备 HFC-134a 的方法。从 TCE 制备 HCFC-133a 的方法采用用氯化钴浸渍共挤出催化剂制得的催化剂。该专利报道了用 CrO_3 、
5 TiCl_4 、 CrCl_3 、 CoCl_2 和 NiCl_2 浸渍多孔活性氧化铝来制备不同的催化剂。使用这些催化剂通过氟化 TCE 就可以直接获得 HFC-134a。TCE 的转化率和对 HFC-134a 和 HCFC-133a 的总选择性对大规模的制备来说是低的。简言之，该专利描述了一种在氧化铝上同时或依次共沉积氧化铬和过渡金属 (Ti、Zr、Mo、Mg、Co、
10 Ni) 化合物的制备方法。关于这一点，该发明与本发明同样尤其是不同的。

美国专利 5155082 (1992) 描述了一种在氧化铝上同时或依次共沉积氧化铬和过渡金属 (Ti、Zr、Mo、Mg、Co、Ni) 化合物的制备方法。该专利披露了在溶剂存在下将 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和氧化铬混合制得的催化剂。这种催化剂在煅烧和氟化后在加压下用于 HF 分别与 TCE 和 HCFC-133a 的反应。在 TCE 的情况下，报道了对 HCFC-133a 的高的选择性，尽管没有给出数值。报道了 HCFC-133a 的氟化达到了 18% 的转化率和对 HFC-134a 的 94% 选择性。简言之，上述专利披露了一种使用将羟基氧化铝和氧化铬共挤出制得的催化剂从 HCFC-133a 来制备 HFC-134a 的方法。使用将羟基氧化铝/氧化铬共挤出或者用氯化钴浸渍共挤出催化剂制得的催化剂，从 TCE 来制备 HCFC-133a。这个发明与本发明方法尤其是在共挤出或共沉积催化剂上是完全不同的。
20

EP 0328127 A1 (1989) 报道了使用用 Co、Mn、Ni、Pd、Ag 和 Ru 的化合物浸渍氧化铝或 AlOF 获得的催化剂作为预催化剂来氟化 HCFC-133a。从 $\text{CoCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 获得的催化剂在使用含 ppm 量的氧的 HF 氟化 HCFC-133a 时能达到 33.5% 的转化率和 93.7% 对 HFC-134a 的选择性。在印度专利 172054 (1989) 中通过使用选自原子序数为 58-71 的金属化合物的添加剂对上述催化剂进行进一步改性。在高于 350°C 的温度下并且使用摩尔比在 10:1-20:1 范围内的 HF:HCFC-133a，可以达到 30-40% 的转化率。温度越高，转化率则越高，但选择性会降至 82.9%。
25

专利 WO 92/16480 (1992) 和 WO 92/16481 (1992) 披露了一种将锌化合物浸渍 Al_2O_3 制得的并且任选地包含一种或多种选自原子序数为 57-71 的其它金属的新的催化剂。这种催化剂用于氟化 TCE 和 HCFC-133a，对 HCFC-133a 和
30

HFC-134a 分别达到非常高的选择性。然而，在氟化 TCE 时需要非常长的接触时间。

在 EP 0502605 A1 (1992) 中曾报道了在浸渍氧化铝或 AlF_3 的铬基的催化剂上使用锌和/或镁化合物作为促进剂。报道了在使用摩尔比为 10:1 的 FF:TCE 5 进行氟化的过程中，在 $310^{\circ}C$ 并且接触时间为 1 秒时，转化率仅为 40.9%。在使用摩尔比为 3.5:1 的 HF:HCFC-133a 进行氟化的过程中，在反应温度为 $33^{\circ}C$ 并且接触时间为 2 秒时，同样的催化剂能达到 20.5% 的转化率和 >99% 的选择性。

发明的目的

10 本发明的主要目的是提供一种制备用氯化锌浸渍的共沉淀的铬-铝催化剂 (HFC-134a) 的方法。另一个目的是提供一种通过氟化三氯乙烯来制备 HFC-134a 的方法。

本发明的另一个目的是减少催化剂中强酸位点的相对百分数，以便达到高的选择性。

15 再一个目的是为在加压下使用的催化剂提供足够的抗压碎强度。

发明的详细描述

因此，本发明涉及一种制备用锌促进的共沉淀的 Cr_2O_3/Al_2O_3 催化剂的方法，所述方法包括使用 NH_4OH 、 $NaOH$ 或 KOH 作为碱从相应的三价金属盐溶液中共沉淀 20 出铬和铝金属的氢氧化物，然后煅烧，获得非晶形的混合氧化物预催化剂，用活性促进量的锌化合物浸渍之，其中铬金属的氢氧化物以块状氧化铬 (bulk chromia) 使用。

本发明的另一个实施方案涉及一种制备 1,1,1,2-四氟乙烷 (HFC-134a) 的方法，它包括：

25 (a) 用 AHF 氟化三氯乙烯 (TCE)，其办法是与上述方法制得的用锌盐促进的共沉淀的 Cr_2O_3/Al_2O_3 催化剂接触，制得中间体 2-氯-1,1,1-三氟乙烷

(HCFC-133a), 和

(b) 用 AHF 氟化 HCFC-133a, 其办法是与上述用锌盐促进的共沉淀的 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂接触, 获得 HFC-134a。

5 在一个实施方案中, 本发明提供一种制备 1, 1, 1, 2-四氟乙烷的方法, 它包括在 275—400°C 的温度下, 任选地在加压下将由三氯乙烯和 AHF 组成的气相进料与氧化铬氧化铝 ZnCl_2 催化剂接触, 并回收 2-氯-1, 1, 1-三氟乙烷(HCFC-133a) 的步骤。

10 在另一个实施方案中, 本发明提供一种方法, 它包括在 275—400°C 的温度下, 在加压下, 将由 2-氯-1, 1, 1-四氟乙烯和 HF 组成的气相进料在上述用氯化锌浸渍的共沉淀的氧化铬-氧化铝催化剂上进行接触, 以常规方式从产物流中回收 1, 1, 1, 2-四氟乙烷。

在再一个实施方案中, 共沉淀的氧化铬氧化铝催化剂可以包含原子比为 1:1—1:14 的铬-铝, 用于浸渍共沉淀的氧化铬/氧化铝催化剂的锌化合物的量为 2—12 重量%。

15 较好的是, 无水氟化氢与三氯乙烯的摩尔比为 6:1—12:1, 无水氟化氢与 2-氯-1, 1, 1-三氟乙烷的摩尔比为 4:1—15:1。

在另一个实施方案中, 催化剂与进料之比 (W/F) 为 65—150 g. h/mole, 并且气体进料与催化剂在 15—210 psig 的压力下进行接触。

20 HFC-134a 的商业过程使用三氯乙烯 (TCE) 和无水氟化氢作为原料。在 TCE 中加成 HF 和随后用氟交换氯需要存在合适的催化剂, 以达到最大的原子经济 (atom economy)。该方法方便地分成下述两个阶段:

阶段-I: 氟化 TCE, 获得 HCFC-133a

阶段-II: 氟化 HCFC-133a, 获得 HFC-134a。

25 该方法可以在大气压和加压下进行。该方法在加压下进行具有下述优点: 直接将产物流加到在加压下操作的用于分离所需产物和副产物的蒸馏柱中, 回收和再循环未反应的起始物料和中间体。

影响转化率和选择性的因素如下：

1. 预催化剂和其用 HF 的活化。
2. HF:TCE 和 HF:HCFC-133a 的摩尔比。
3. 反应温度。
- 5 4. 催化剂的重量与每小时进料的摩尔数之比，表示成 w/F g. h/mole。
5. 压力。

在卤素交换中的催化活性归因于 Lewis 酸中心。在氧化铬基催化剂的情况下，活性归因于预催化剂中可逆氧化点的数目。在氧化铝基催化剂的情况下，在活化过程中形成的 β -AlF₃ 对催化活性是关键性的。发现以单独的氧化铬为基的催化剂在大气压下进行氟化是相当有效的。在加压下，这种催化剂的转化率和选择性都有所下降。也会产生挥发性化合物，它们在反应器出口会冷凝而引起阻塞，这对商业操作来说是一个严重的缺点。使用石墨提高催化剂的强度会导致活性损失。

本发明利用氧化铬和氧化铝二者的催化活性，报道了从 Cr³⁺和 Al(NO₃)₃ 的盐来制备共沉淀的催化剂。Cr:Al 的相对原子比为 1:1—1:14，较好为 1:3—1:10，最好为 1:3—1:5。

使用选自 NaOH、KOH 和 NH₄OH 的碱，较好是用 NH₄OH 进行共沉淀。使用浓度为 1—6 摩尔，较好 4—6 摩尔的碱，在各种稀释度时进行沉淀。用于溶解的水的量与铬(III)盐和硝酸铝的总量的重量比为 38:1—4:1，较好为 19:1—4:1，最好为 10:1—4:1。已知预催化剂的总酸度取决于形成氢氧化物时的 pH 值。将最终的 pH 值调节在 7—8 的范围内，完成沉淀。过滤氢氧化物，用水洗涤，在 70—150℃，较好在 70—120℃ 的温度下干燥至恒重。将干燥的催化剂制成粉末，成形为片状或挤出物，在氮气气氛中，在 350—400℃，较好在 380—400℃ 的温度下煅烧 24—48 小时。催化剂的形状对其活性没有影响。

按下述方法使煅烧后的催化剂活化：依次用 N₂ 在 400℃ 处理 24 小时，然后在 150—400℃ 的温度下进行氟化，直到排出的 HF 流所含的水分小于 1%。该方法也能有效地利用 Cr 化合物作为制备催化剂的原料，这样就能最大程度地降低成本和与废催化剂的流出物处置有关的问题。

发现用锌化合物浸渍或沉积来降低总酸度，可以对共沉淀的 Cr₂O₃/Al₂O₃ 催化剂的性能进行进一步的改进。加入锌化合物会在氟化 TCE 和 HCFC-133a 的过程中抑制 2-氯-1, 1, 1, 2-四氟乙烷 (HCFC-124)、五氟乙烷 (HFC-125) 和 1, 1, 1-

三氟乙烷 (HFC-143a) 的形成。在 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 中加入锌化合物会降低强酸中心相对于弱酸和中等酸中心所占的百分数, 这可由氨的 TPD 得到证实。所吸取的锌化合物的量为使锌的含量占共沉淀的 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂重量的 2—12%, 较好 3—7%。

- 5 获得 HCFC-133a 所需的 HF:TCE 的化学计量比为 3:1。发现需要过量的 HF, 以便获得最大的转化率和选择性。HF:TCE 之比应在 6:1—12:1 的范围内, 较好 在 7:1—10:1 的范围内。类似地, 在将 HCFC-133a 氟化成 HFC-134a 的过程中, HF:HCFC-133a 之比应在 4:1—15:1 的范围内, 较好在 6:1—10:1 的范围内。

10 将 TCE 氟化成 HCFC-133a 是一个多步反应。转化率和选择性的大小取决于决定 W/F 值的停留时间。发现较好的 W/F 值在 65—150 的范围内, 最好在 70—100 的范围内。类似地, 在将 HCFC-133a 氟化成 HFC-134a 的过程中, 较好的 W/F 值在 80—150 的范围内, 最好在 100±5 的范围内。

15 发现压力对 HCFC-133a 氟化成 HFC-134a 有一定的影响。在相同的温度、摩尔比和 W/F 的设置条件下, 与在加压下进行的反应相比, 在大气压下的转化率较高。就分离产物混合物中各不同的组分而言, 发现有利的是在加压下进行氟化的二个阶段。发现所需的压力为 70—210 psig。

发现 TCE 和 HCFC-133a 的氟化可以在 275—400°C, 较好在 300—375°C 的温度下进行, 以获得良好的转化率和对所需产物的选择性。

20 本发明的一个关键特征是单种催化剂就可用于两个反应阶段, 达到高的选择性和最佳的转化率。

在下述实施例中说明预催化剂的制备、其活化和在 TCE 氟化成 HFC-134a 中的使用。

实施例: 催化剂的制备

25 所用的所有化学物品都是商品级。全部实施例中都使用软化水。

催化剂 A: $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂:

30 室温下, 将 341 克 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 1440 克 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 8600 克水中。将溶液处于搅拌下, 以 1300 g/h 的均匀速度加入 10% 的氨溶液, 直到 pH 值达到 7.5。将所得的浆料加到高压釜中, 在 90°C 时加热 2 小时, 冷至 50°C。过滤所得的浆料, 用水洗涤。将所得的滤饼 (coke) 分成重量比为 3:1 的两部分。将大的部分在 70°C 干燥 2 小时, 然后在 120°C 干燥, 直到恒重。将干

的滤饼制成粉末，粒度为大于 125 目。另外一部分在 70℃ 部分地干燥，并与大的部分的粉末混合，挤压成 2.5 毫米的模粒料 (die pellets) 或者采用标准方法进行挤出。在 N₂ 气氛中，在 400℃ 时煅烧挤出物 24 小时，获得 262 克共沉淀的催化剂，称为催化剂-A。用 X-射线测定该催化剂是非晶形的。

5 催化剂 B: ZnCl₂/Cr₂O₃/Al₂O₃:

将 100 克催化剂 'A' 的挤出物悬浮在将 15.4 克 ZnCl₂ 溶解在 89.0 克水中获得的溶液中 1 小时。在重力作用下过滤混合物，在 120℃ 时干燥固体至恒重，获得 110 克浸渍的催化剂 ZnCl₂/Cr₂O₃/Al₂O₃。X-射线测定表明催化剂具有非晶形的特性。催化剂的锌含量为 4.3 重量%。

10 催化剂 C: ZnCl₂/Cr₂O₃/Al₂O₃:

将 157.35 克 Cr(NO₃)₃·9H₂O 和 532.7 克 Al(NO₃)₃·9H₂O 溶解在 25.75 千克水中。在 18.25 小时内，以均匀的速度在上述溶液中加入 1.7% 的氨溶液，使其处于搅拌下，直到完成沉淀并且最终的 pH 值达到 7.5。过滤浆料，用水洗涤，在 120℃ 时干燥至恒重，获得 116.7 克催化剂。

15 将 50 克上述催化剂制成粉末，与 4.17 克 ZnCl₂ 溶于 55 克水中获得的溶液混合。将混合物挂在旋转蒸发仪 (rotavapor) 上，缓慢蒸发除去水分至干。将所得的固体成形为 3 毫米的片，在 N₂ 气氛中，在 400℃ 时煅烧 24 小时，获得 40.5 克催化剂 C。X-射线测定表明催化剂具有非晶形的特性。

催化剂 D: ZnCl₂/Cr₂O₃/Al₂O₃:

20 将 157.35 克 Cr(NO₃)₃·9H₂O 和 532.7 克 Al(NO₃)₃·9H₂O 溶解在 12.89 千克水中。在 18.25 小时内，以均匀的速度在上述溶液中加入氨溶液 (5%)，使其处于搅拌下，直到完成沉淀并且最终的 pH 值达到 7.5。过滤浆料，用水洗涤，在 120℃ 时干燥至恒重，获得 128.7 克基础催化剂。

25 将 50 克上述催化剂制成粉末，与 4.5 克 ZnCl₂ 溶于 45 克水中获得的溶液混合。按催化剂 C 的情况进行随后的处理，获得 39.5 克催化剂 D。X-射线测定表明催化剂具有非晶形的特性。

催化剂 E: ZnCl₂/Cr₂O₃/Al₂O₃:

30 将 157.35 克 Cr(NO₃)₃·9H₂O 和 532.7 克 Al(NO₃)₃·9H₂O 的混合物溶解在 6.45 千克水中。在 19.25 小时内，以恒定的速度在恒定的搅拌下往上述溶液中加入 1.7% 的氨溶液，进行沉淀，直到浆料的 pH 值达到 7.5。过滤浆料，用水洗涤，在 120℃ 时干燥至恒重，获得 116.7 克催化剂。

将 50 克上述催化剂制成粉末，与 4.5 克 ZnCl_2 溶于 45 克水中获得的溶液混合。按催化剂 C 所述除去水分。在 400℃ 时煅烧干燥的催化剂 24 小时，将其成形为 3 毫米大小的片，获得 38.6 克催化剂 E，X-射线测定表明非晶形的特性。

催化剂 F: $\text{ZnCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$:

- 5 将 157.35 克 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 和 532.7 克 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 6.4 千克水中。在 12 分钟内，在恒定的搅拌下加入 1.7% 的氨溶液，进行沉淀，直到完成沉淀并且浆料的最终 pH 值达到 7.5。过滤浆料，洗涤，在 120℃ 时干燥至恒重，获得 136.5 克基础催化剂。

- 10 将 50 克上述催化剂制成粉末，与 4.16 克 ZnCl_2 溶于 45 克水中获得的溶液混合。按催化剂 C 所述除去水分。在 400℃ 时煅烧干燥的催化剂 24 小时，将其成形为 3 毫米大小的片，获得 40.5 克催化剂 F。X-射线测定表明非晶形的特性。

催化剂 G: $\text{ZnCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$:

- 15 制备 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (157.35 克) 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (532.7 克) 溶于 19.32 千克水中的溶液，在 18 小时内，在恒定的搅拌下往上述溶液中加入 1.7% 的氨溶液，直到 pH 值达到 7.5。过滤浆料，洗涤，在 120℃ 时干燥至恒重，获得 149.4 克催化剂。

- 20 将 50 克上述催化剂制成粉末，与 4.5 克 ZnCl_2 溶于 45 克水中获得的溶液混合。按催化剂 C 所述在旋转蒸发仪上除去水分，在 400℃ 时煅烧固体 24 小时，将其成形为 3 毫米大小的片，获得 36 克催化剂 G。X-射线测定表明非晶形的特性。

催化剂 H: $\text{ZnCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$:

- 25 将 58.41 克 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 197.9 克 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 1600 毫升水中。在 7 小时内，在搅拌下以均匀的速度加入 3.75% 的氨溶液，直到 pH 值达到 7.5。过滤浆料，用水洗涤，将所得的湿滤饼转移到高压釜中，与 500 克水混合。在 90℃ 时，在闭合的体系中搅拌混合物 6 小时。在完成热处理后，将浆料冷至 35℃ 并过滤，用水洗涤，在 120℃ 时干燥至恒重，获得 59.5 克 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂。

- 30 将 25 克上述催化剂制成粉末，与 1 克氯化锌溶于 17 克水中获得的溶液混合。在旋转蒸发仪上除去水分，干燥，获得 27 克催化剂。将催化剂成形为 3 毫米大小的片，在 400℃ 时煅烧 24 小时，获得 18.67 克催化剂 H。

催化剂 I: $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$:

按制备催化剂 A 所述的步骤,从 95 克 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 603 克 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 3.4 千克水中开始,并加入 10% 的氨溶液,制备共沉淀的催化剂,获得 103 克煅烧的催化剂-I。

催化剂 J: $\text{ZnCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$:

5 将 92 克催化剂-A 悬浮在 16.35 克氯化锌溶于 100 克水的溶于中,在真空下,在旋转蒸发仪上使混合物缓慢地蒸发至干。在 120°C 时干燥所得的产物至恒重,获得 110 克催化剂-J。

催化剂 K: $\text{ZnCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$:

10 将 92 克催化剂 A 悬浮在 24.65 克氯化锌溶于 100 克水的溶于中,在真空下,在旋转蒸发仪上使混合物缓慢地蒸发至干。在 120°C 时干燥所得的产物至恒重,获得 119 克催化剂-K。

块状氧化铬催化剂 Cr_2O_3 :

按“无机合成”(Inorganic Synthesis) (1946) 第 II 卷,190-191 页上所述的方法,用乙醇还原 CrO_3 , 获得 CrOOH , 对其进行过滤,用水洗涤,在 15 120°C 时干燥至恒重。将产物制成粉末,成形为 3 毫米的片,在氮气气氛中,在 400°C 时将其煅烧 24 小时。

氟化的一般方法

试验装配由下述部件组成: HF 和 TCE 或 HCFC-133a 的单独的供料管道、蒸发器和 90 厘米长 1" 内径铬镍铁合金管状反应器、卸压阱、碱性洗涤器、干燥器、冷凝器和在干冰-丙酮混合物中冷却的接受器。将产物流样品周期性地从 20 位于干燥器和冷凝器之间的取样阀中排出。通过电加热的方形炉和 PID 控制器保持不同区域中的温度。

将催化剂装到管状反应器中,在 400°C 时用氮气预处理 24 小时。然后使温度降至 150°C , 将 HF 的缓流连同氮气一起通入。初始放热之后,缓慢地排出氮气,同时将催化剂床的温度升至 375°C 。继续氟化,直到排出的 HF 中的含水量 25 低于 1%。然后调节催化剂的床温,保持在反应温度下,将 TCE 或 HCFC-133a 连同 HF 通入体系中。调节 HF 和 TCE 或 HCFC-133a 的进料量,以达到所需的摩尔比和 W/F。用 KOH 水溶液洗涤产物流,然后在干冰-丙酮冷却的阱中冷凝。达到稳定状态后采用 GC 测定产物流的组成,该组成基于峰面积。在大气压和加 30 压下进行氟化试验,如下述实施例所示。

实施例-1

在大气压下氟化 TCE

催化剂	催化剂-A	催化剂-B	块状氧化铬
反应温度℃	300	300	300
摩尔比, HF/TCE	7	6	6
W/F, g. h/mole	55	100	98
TCE 的转化率%	97	96.5	96
对 HCFC-133a 的选择性, %	96.5	97.5	97.5
对 HFC-134a 的选择性, %	2.0	1.0	1.0

实施例-2

5 在大气压下将 HCFC-133a 氟化成 HFC-134a

催化剂	催化剂-A	催化剂-B	块状氧化铬
反应温度℃	350	360	350
摩尔比, HF/HCFC-133a	9	8	12
W/F, g. h/mole	100	100	113
HCFC-133a 的转化率, %	27	22	32
对 HFC-134a 的选择性, %	85	96	95

实施例-3

在加压下氟化 TCE

催化剂	催化剂-B		
反应温度℃	300	300	300
摩尔比, HF/TCE	6	6	6
压力, psig	70	70	70
W/F, g. h/mole	100	70	50
TCE 的转化率%	99.0	97.5	96.5
对 HCFC-134a 的选择性, %	95.5	97.0	95.3
对 HFC-134a 的选择性, %	2.0	0.5	0.2

实施例-4

在加压下将 HCFC-133a 氟化成 HFC-134a

催化剂	催化剂-B		
反应温度℃	355	330	330
摩尔比, HF/HCFC-133a, %	6	6	4
压力, psig	70	70	70
W/F, g.h/mole	50	50	50
HCFC-133a 的转化率, %	35	19	15
对 HFC-134a 的选择性, %	73	80	82

5

实施例-5

在加压下将 HCFC-133a 氟化成 HFC-134a

催化剂	催化剂-B		
反应温度℃	360	360	360
摩尔比, HF/HCFC-133a	8	6	6
压力, psig	70	70	70
W/F, g.h/mole	100	70	50
HCFC-133a 的转化率, %	24.0	22.0	14.4
对 HFC-134a 的选择性, %	96.0	88.2	84.5

实施例-6

在大气压下使用在不同稀释度下制得的催化剂氟化 TCE

催化剂	催化剂-C	催化剂-D	催化剂-E	催化剂-F
反应温度℃	300	300	300	300
摩尔比, HF/TCE	6	6	6	6
W/F, g.h/mole	100	100	100	100
TCE 的转化率, %	96.0	96.5	97.5	87.6
对 HCFC-133a 和 HFC-134a 的选择性, %	98.0	98.3	97.5	96.7

本发明的一个关键特征是单种催化剂就可用于两个反应阶段，达到高的选择性和最佳的转化率。在下述实施例中说明预催化剂的制备、其活化和在 TCE 氟化成 HFC-134a 中的使用。

5

实施例：催化剂的制备

所用的所有化学物品都是商品级。全部实施例中都使用软化水。

催化剂 A: $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ 催化剂:

10 室温下，将 341 克 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 和 1440 克 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 溶解在 8600 克水中。将溶液处于搅拌下，以 1300 g/h 的均匀速度加入 10% 的氨溶液，直到 pH 值达到 7.5。将所得的浆料加到高压釜中，在 90°C 时加热 2 小时，冷至 50°C。过滤所得的浆料，用水洗涤。将所得的滤饼分成重量比为 3:1 的两部分。在 70°C 干燥大的部分 2 小时，然后在 120°C 干燥，直到恒重。将干的滤饼制成
15 粉末，粒度为大于 125 目。另外一部分在 70°C 部分地干燥，与大的部分的粉末混合，挤压成 2.5 毫米的模粒料或者采用标准方法进行挤出。在 N_2 气氛中，在 400°C 时煅烧挤出物 24 小时，获得 262 克共沉淀的催化剂，称为催化剂-A。用 X-射线测定该催化剂是非晶形的。