

氟化催化剂再生技术研究进展

唐火强¹ 马培丽² 余航¹ 侯丽琼¹ 黄永锋¹

(1. 东莞东阳光科研发有限公司, 广东 东莞 523000)

(2. 东莞市东阳光仿制药研发有限公司, 广东 东莞 523000)

摘要: 氟代烃 (HFCs) 关键技术是氟化催化剂开发, 催化剂在使用过程中存在性能下降 (失活) 现象, 需定期再生才能保证催化剂活性。本文总结了氟化催化剂失活因素, 再生方法及优缺点、再生终点判断方法, 以及阐述了国内外氟化催化剂再生技术研究文献综述。HFC 的主要合成方法是气相氟化反应, 其关键技术是氟化催化剂^[1-2], 决定着整个工艺成本和生产成败。氟化催化剂研究最多是 Cr 系催化剂^[3-6], 通常 1-3 个月需再生一次, 再生一般需要 15 天, 再生成本很高, 为了降低企业生产成本, 研究催化剂再生技术具有非常重要的意义。本文对目前国内外氟化催化剂失活因素、再生方法、国内外再生研究进行综述。

关键词: 氟代烃; 催化剂; 再生技术

1 失活因素

反应过程涉及高温, 有机物分解等因素, 催化剂会随着反应时间的延长会慢慢地失活, 失活的原因多种多样, 总结如下: 晶相转变^[7-8]、活性组分流失^[7]、沾污、烧结^[9]、积碳^[10]和中毒。

1.1 晶相转变

晶相转变主因是由于过高反应温度所致。一是活性组分由非晶态转化为晶态, 导致失活。二是载体由 β - AlF_3 转变为 α - AlF_3 , 导致失活。

1.2 活性组分流失

活性组分流失导致失活, 活性组分流失的原因很多, 但 Cr 系氟化催化剂的主要失活原因: 处理过程中低价态铬被氧化生成挥发性的高价态铬所致。

1.3 沾污

沾污表现为铁锈、粉尘等非活性物质覆盖等, 导致催化剂失活。

1.4 烧结

氟化活化和反应大多属于强放热反应, 且本身反应温度较高, 若控制不当或反应热不能及时分散转移导致局部剧烈升温, 从而催化剂表面被“烧结”。表现为孔道结构改变或结构坍塌、晶相改变、熔融、团聚等, 使催化剂活性降低甚至完全失活。

1.5 积碳

有机反应物高温下容易导致反应生成的沉淀物, 该沉淀物称为积碳或结焦, 覆盖催化剂表面或者堵塞在催化剂孔口或者在孔道中沉积, 造成活性比表面积下降、孔口堵塞、孔径缩小, 使催化剂和原料接触下降, 导致催化剂活性下降, 甚至完全失活, 积碳是氟化催化剂失活的主因。

1.6 中毒

中毒失活的机理是某些吸附质优先吸附在催化剂的活性位上, 形成化合物使催化剂不能自由的参加对反应物的吸附和催化作用。其中毒物的来源大多是由于原料

不纯、在催化剂制备过程中的化学药品或载体不纯、反应系统污染 (如反应设备材料不合适等) 或者产物中含毒物。中毒可分为暂时中毒和永久中毒两种类型。暂时中毒为可逆中毒, 生成化合物键强度相对较弱, 可通过适当的方法除去, 使催化剂活性恢复。而永久中毒是不可逆中毒, 表现为形成很强化学键的化合物, 一般方法很难将毒物除去。氟化反应主要是暂时性中毒, 从原料纯度控制可减少这种中毒现象。分析发现氟化催化剂失活主要是积碳, 属于暂时性中毒, 与永久中毒不同, 通过再生可很好恢复催化剂的活性, 如加入空气或氧气进行烧碳等再生方法。同时, 每次再生都会造成少量的催化剂损失, 属于不可避免的正常现象。

2 再生方法及优缺点

催化剂在使用一段时间后, 活性会慢慢下降, 当下降到一定程度, 就必须进行再生, 才能达到经济效益最大化, 氟化催化剂的再生方法如下:

2.1 直接氧气法再生

直接氧气法再生所需氧气纯度大于 99.5%, 再生温度约 350~400℃, 再生时间 24h, 氧气法再生法控制难点在于再生过程的温度控制, 易发生温度升温过高, 过快等导致催化剂不可逆失活等问题。单纯用氧气再生法处理, 会造成 Cr(III) 部分被氧化成 Cr(VI), 引起催化剂主要成分金属铬的流失, 另外, 生成的 Cr(VI) 化合物是有毒的挥发性物质, 排放标准规定废水中的 Cr(VI) 浓度不允许高于 1 ppm, 否则会引起严重的环境污染的问题。

2.2 氢氟酸 + 空气混合再生

该法把 20~30% 空气 + 氢氟酸混合气体, 再生温度 350~400℃, 再生时间 24h。该法同样存在再生温度不易控制问题, 但相对直接氧气再生法有明显改观。

2.3 空气 + 氢氟酸 + 惰性气体混合再生

该法将空气用氢氟酸、氮气稀释, 体积比为 10%, 氢氟酸体积比为 20~30%, 其余为氮气, 温度 350~400℃, 再生时间 24h。该再生方法反应温和, 温度易控

制,再生后经碱吸收液吸收并稀释10倍,可以通过原子吸收法检测铬离子的浓度,铬的总浓度为30ppm。

2.4 空气+氢氟酸+惰性气体混合再生,氢气还原处理

该法把10%空气+20~30%氢氟酸+氮气混合气体,再生温度350~400℃,再生8~10h,处理完成后再用10~30%氢气+氮气,350~400℃下维持氢化再生12~14h,总再生时间为24h。该法再生反应温度温和,再生温度易控制,再生后碱吸收液稀释10倍后进行原子吸收法检测铬离子的浓度,铬的总浓度为5ppm,说明铬离子的流失比第三种方法要小得多。

对较发现:第四种再生法由于再生温度易控制,大大降低再生过程中飞温对催化剂造成的损害,同时再生后活性组分流失少等优点,优于其他再生方法。

3 再生终点判断方法

再生尾气的二氧化碳的浓度判定是否完成再生。再生气体进行碱中和处理后的中性气体进行检测,当二氧化碳的浓度为0.2%时,认为再生结束。二氧化碳检测方法如下:

3.1 不分光红外线气体分析法

原理是利用二氧化碳对红外线具有选择性的吸收二氧化碳的吸收值与二氧化碳浓度呈线性关系。根据吸收值确定样品中二氧化碳的浓度。

3.2 气相色谱法

原理是二氧化碳在色谱柱中与空气的其他成分完全分离后,在热导检测器的工作臂的电阻值的变化与参与臂电阻值变化不相等,惠斯登电桥失去平衡而产生信号输出。在线性范围内,信号大小与进入检测器的二氧化碳浓度成正比。

3.3 容量滴定法

原理是用过量的氢氧化钡溶液与空气中二氧化碳反应生成碳酸钡沉淀,采样后剩余的氢氧化钡用标准草酸溶液用酚酞试剂滴定。根据容量法滴定结果和所采集的空气体积,即可推测得空气中二氧化碳的浓度。

总结,再生最常用采用气相色谱法来判断催化剂的再生终点。

4 国内外氟化催化剂再生技术研究文献综述

Elf ATOCHEM 公司用氧气和氢氟酸混合气,再生温度250~400℃、再生压力10kPa至5MPa,将失活的催化剂处理10~300h,其中HF/HF+Cl₂摩尔比为0.05~0.995。整个再生先用富含氧的混合气,最后以富含氟化氢的气体结束再生。AUSIMONT 公司再生方法^[11]:先用含30%空气和惰性气体的混合气体在350~400℃下进行再生,再用含1~10%氢气和惰性气体混合气体在300~380℃下再生,该法有效将Cr(VI)还原回到Cr(III),避免铬的流失。吕剑^[12]再生方法:先用空气与氮气的混合气对失活的催化剂进行烧碳再生;再用氢气与氟化氢混合气进行还原再生,使铬基氟化催化剂恢复到原催化活性水平,并大大降低活性组分的流失。李义涛再生方法:将失活的氟化催化剂经过酸洗、氧气氛围煅烧、补充活性组

分补充液、氢气氛围煅烧、氟化氢气氛围煅烧等系列再生方案。通过酸洗和活性补充液的浸渍处理,能够使氟化催化剂在再生和增加新的新活性位,从而大幅度提高再生氟化催化剂活性。

5 小结

催化剂再生思路首先是进行空气氧化燃烧除去含碳残留物,然后再用氟化氢和氢气的混合气体处理催化剂,使催化剂的还原、氟化同时进行,达到不产生高价Cr(VI),降低或者无活性金属铬的流失,最后用氟化氢处理催化剂,使再生催化剂以氟化状态存在,达到再生目的。

参考文献:

- [1] 卢志勇. 气固相氟化催化剂研究进展 [J] 有机氟工业, 2013(1):33-36.
- [2] A. Loustaunau. Catalytic Fluorination of Various Chlorinated Hydrocarbons by HF and a Chromium Based Catalyst: Effect of the Presence of Zinc; Catal Lett (2010) 138:215-223.
- [3] Brunet S. Catalytic gas-phase fluorination of 1,1,1-trifluoro-2-chloroethane over chromium(III)oxide: preparation of hydrofluoro-alkanes [J]. Appl. Catal. B: Environ., 1995, 5: 305-317.
- [4] Zhu Y. Aliovalent-substituted chromium-based catalysts for the hydrofluorination of tetrachloroethylene [J]. J. Catal., 2003, 219: 8-16.
- [5] Bozorgzadeh H. Dynamic behaviour of chlorofluoroethanes at fluorinated chromic aerogels and fluorinated zinc(II) or magnesium(II) doped chromic aerogels [J]. J. Fluorine Chem., 2003, 121: 83-92.
- [6] 唐火强. 一种氟化催化剂及其制备方法: 中国, CN105688890B [P]. 2016-02-01.
- [7] 吕剑. 氟化卤代烃的氟化催化剂: 中国, CN1145275A [P]. 1997-03-19.
- [8] Heng-dao Quan. Investigation into chromia-based catalyst and its application in preparing difluoromethane. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 219 (2004) 79-85.
- [9] Tavasoli A. Fischer-Tropsch synthesis over cobalt catalyst supported on carbon nanotubes in a slurry reactor. Applied Catalysis A, 2008, 345: 134-142.
- [10] Hyunjoo Lee. Fluorination of CF₃CH₂Cl over Cr-Mg Fluoride Catalyst: The Effect of Temperature on the Catalyst Deactivation, Journal of catalyst 169, 307-316 (1997).
- [11] Francesco Rinaldi. Process for the regeneration of a catalyst based on trivalent chromium compounds. US 6150572, November, 2000.
- [12] 吕剑. 铬基氟化催化剂的再生方法: 中国, CN1651144A [P]. 2004-7-2.