

活性氟化铝的制备及催化氟化性能

白占旗, 黄 瑛, 张建君, 方小青

(国家 ODS 替代品工程技术研究中心 浙江蓝天环保科技股份有限公司 杭州 310023)

关键词: 氟化铝; 催化氟化; 1, 1, 1, 2-四氟乙烷

中图分类号: O643, 32 TQ426

文献标识码: A

氟化铝是多相氟氯交换反应的催化剂或载体, 在氟氯烃及其替代品的气固相合成中, 氟化铝催化剂占了重要作用. 据报道氟化铝晶体结构有 $\alpha\beta\gamma\epsilon\delta\eta\theta\kappa$ 等多种晶型^[1], 研究表明^[2], 稳定态的 α 型没有催化活性, β 或 γ 型具有催化活性^[3]. 用于电解铝助熔剂的工业氟化铝是稳定态的 α 型, 不能用于催化剂或载体. 因此活性氟化铝催化剂的制备一直是 ODS 替代品制造业的研究重心, 也是含氟烃生产的技术核心.

活性 AlF_3 的主要制备方法有:

1) 氟铝酸铵热分解法^[4]; $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6 \rightarrow \text{NH}_4\text{AlF}_4 + 2\text{NH}_4\text{F}$; $\text{NH}_4\text{AlF}_4 \rightarrow \gamma\text{-AlF}_3 + \text{NH}_4\text{F}$

2) α 型三水氟化铝脱水法; $\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \beta\text{-AlF}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

3) 活性氧化铝干法氟化法^[5], 是用经稀释的无水 HF 或氟氯烃等与活性氧化铝接触.

本研究以铝箔为原料在 5°C 以下制得了 $\beta\text{-AlF}_3$, 并对其活性进行了初步考察.

1 实验部分

1.1 催化剂制备

将定量的铝箔缓慢加入已预冷的氢氟酸溶液中, 控制反应温度在 5°C 以下; 铝箔加完后, 将 AlF_3 溶液静置于冰柜中结晶, 倾去上层溶液, 将 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 结晶在 70°C 以下烘干得 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. 将 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 干燥脱水后供结构表征, 将 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 与新制氢氧化铬按一定比例混合制成催化剂供活性测试.

1.2 物相测定

结构分析采用日本理学 Rigaku D/Max-2550/PC 型多晶 X 射线衍射仪, 用 Cu K α 做辐射源, 衍

射线束置石墨单色器, 功率为 $40\text{ kV} \times 300\text{ mA}$.

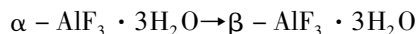
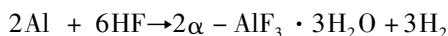
1.3 催化剂活性评价

活性测试在气固相反应管(内径 21 mm 长 1 200 mm)内进行, 反应温度由程序控温仪控制. 催化剂在反应管内经原位活化后使用, 原料经混合预热后进入反应管, 反应混合气经水洗碱洗后取样分析.

2 结果与讨论

2.1 催化剂结构表征

$\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 存在可溶的介稳态 $\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和稍溶的 $\beta\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. 铝与氢氟酸^[6]水溶液在低于 25°C 反应可得 α 型 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 在潮湿状态下 α 型能缓慢的转变成 β 型 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 或受热直接不可逆转变成 β 型. 原理如下:



因此要获得介稳态 $\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 反应条件的控制很重要, 否则易得到 β 型 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; 我们对不同反应温度得到的 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 结晶进行了结构测定, 典型的 XRD 谱图如图 1, 分析可知该样品主

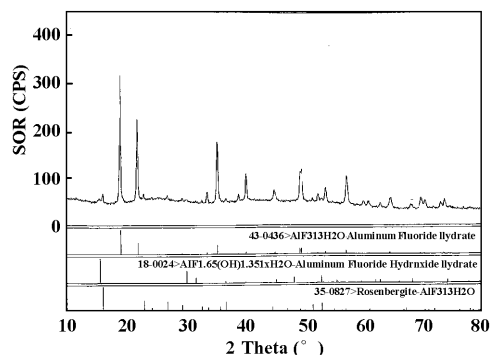


图1 三水氟化铝的 XRD 谱图

Figure 1 XRD pattern of $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

要为 α 型 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 还有羟基氟化铝的水合物 $[\text{AlF}_{1.65}(\text{OH})_{1.35}\text{H}_2\text{O}]$, 少部分转化为 β 型 $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 干燥脱水后 XRD 谱图如图 2, 可以看出其晶型为 $\beta\text{-AlF}_3$.

3.2 催化活性

本研究以 1,1,1-三氟-2-氯乙烷(HCFC-133a)催化氟化制 1,1,1,2-四氟乙烷(HFC-134a)为探针反应考察催化剂活性. 由于 HCFC-133a 分子中三氟甲基有强电子效应, 2 位的氯与氟交换的难度增大, 因此对催化剂的要求较高. 国际上对其研究一直很热, 主要问题是转化率低和烯烃含量高, 本文方法制得的催化剂用于该反应结果与文献比较如下表:

表: HCFC-133a 催化氟化制 HFC-134a 反应结果

Table: Reaction results of fluorination of HCFC-133a to HFC-134a

No.	Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	Molar ratio HF/HCFC-133a	Contact time(s)	Conversion. of HCFC-133a(%)	Selection of HFC-134a(%)
1	320	10	6.9	29.45	96.4
2	330	9	6.9	28.32	96.0
3	340	8	6.8	30.21	95.3
Ref. 7	375	10	7.0	20	96.1

可见, 催化剂与文献值相比, 有较好的活性, 有反应温度低、抗积炭、转化率高和选择性好等优点.

4 结 论

铝箔和氢氟酸溶液在低温下反应可以得到 $\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 在适当条件下干燥脱水得到 $\beta\text{-AlF}_3$; 反应结果表明, 以 $\beta\text{-AlF}_3$ 为载体制得的氟化催化剂对氟氯交换反应具有较好的活性, 适用于采用气固相工艺的氟氯烃及氢氟烃等产品的生产.

参考文献:

[1] Frank Joseph Christoph, US[P], 3,178, 483, 1965

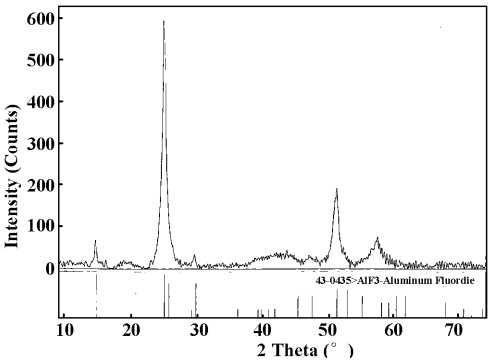


图 2 三水氟化铝脱水后 XRD 谱图

Figure 2 XRD pattern of AlF_3

[2] Hess A, Kemnitz Z. *J. Catal.* [J], 1994, **148**: 270 ~ 273
[3] Ingolf Grohmann, *J. Mater. Chem.* [J], 1998, **8**(6): 1 453 ~ 1 457
[4] Shinn D B, *Inorgan. Chem.* [J], 1966, **5**: 1 927 ~ 1 933
[5] Lu jian(吕剑), *J. Catal. (china)* (催化学报)[J], 1996, **17**(5): 459 ~ 461
[6] Ehret W F. *J. A. C. S.* [J], 1945, **67**: 64 ~ 68
[7] Quan H D, *Appl. Catal. B: Enviromental*[J], 1996, **8**: 209 ~ 215

Preparation and fluorination activity of AlF_3

BAI Zhan-qi, HUANG Ying, ZHANG Jian-jun, FANG Xiao-qing

(The National Engineering Technology Research Center for Substitute of ODS

Zhejiang Lan-tian Environmental Protection Hi-Tech Co., Ltd Hangzhou 310023, China)

Abstract: $\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ were prepared in low temperature using Al and HF. $\beta\text{-AlF}_3$ was prepared by heating $\alpha\text{-AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. The fluorination catalyst were characterized by XRD. Activity of fluorination catalyst were evaluated by fluoro-chloro exchange reaction. The AlF_3 catalyst shows better fluorination activity.

Key words: Aluminum fluoride; Fluorination Catalyst; 1,1,1,2-tetrafluoroethane