

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810121387.0

[51] Int. Cl.

B01J 23/10 (2006.01)

B01J 23/06 (2006.01)

C07C 17/02 (2006.01)

C07C 19/08 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 2 月 18 日

[11] 公开号 CN 101367037A

[22] 申请日 2008.10.9

[21] 申请号 200810121387.0

[71] 申请人 浙江师范大学

地址 321004 浙江省金华市迎宾大道 688 号

共同申请人 巨化集团技术中心

[72] 发明人 罗孟飞 毕庆员 鲁继青 钱 林

邢丽琼 周 强 黄华章 王树华

[74] 专利代理机构 杭州之江专利事务所

代理人 朱 枫

权利要求书 2 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

用于生产氟乙烯和 1,1-二氟乙烷的催化剂及
制备方法

[57] 摘要

用于生产氟乙烯和 1,1-二氟乙烷的催化剂及制备方法,该催化剂由活性组份 A 的氧化物和活性组份 B 的氧化物组成前驱体,其中 A 为 Mg、Y、Sm、La 中的一种或一种以上,B 为 Al、Zn 中的一种或两种,A 与 B 之间的摩尔比为 1:9~99;经惰性气体预处理和氟化预处理制得。该催化剂采用沉淀法或浸渍法来制备,经一定温度处理得到该类催化剂的前驱体,再经过惰性气体和无水氟化氢处理得到本发明催化剂。本发明催化剂具有低成本、制备工艺简单、高活性、高稳定性等优点,尤其适用于乙炔法气相氟化生产氟乙烯和 1,1-二氟乙烷。

1、用于生产氟乙烯和 1,1-二氟乙烷的催化剂，其特征在于：该催化剂由活性组份 A 的氧化物和活性组份 B 的氧化物组成前驱体，其中 A 为 Mg、Y、Sm、La 中的一种或一种以上，B 为 Al、Zn 中的一种或两种，A 与 B 之间的摩尔比为 1: 9~99；经惰性气体预处理和氟化预处理制得。

2、权利要求 1 所述催化剂的制备方法，其特征在于，采用沉淀法，包括如下步骤：

(1) 按 A 与 B 的摩尔比 1: 9~99，称取一定量的 A 的化合物和 B 的化合物，加水混合均匀后，加入沉淀剂，调整溶液的 pH 至 8~10.5，使已溶解的金属离子沉淀完全，洗涤至滤液呈中性后分离，再将沉淀物在 100~150°C 下烘干 10~16 小时；

(2) 将(1)中烘干后的物质，在 300~500°C 下焙烧 2~6 小时，得到本发明催化剂的前驱体；

(3) 将(2)中得到的催化剂前驱体压片成型；

(4) 压片成型的催化剂前驱体在常压下用惰性气体在 200~400°C 下干燥 2~10h；

(5) 惰性气体预处理后，再通无水氟化氢在 200~450°C 温度下处理 2~20 小时，得到本发明催化剂。

3、根据权利要求 2 所述的催化剂的制备方法，其特征在于：其中步骤(1)中所述沉淀剂选自氨水、碳酸铵、碳酸钠中的一种；步骤(4)中的惰性气体选自 N₂、Ar、He 中的一种。

4、根据权利要求 2 所述的催化剂的制备方法，其特征在于：其中步骤(1)中 A、B 的化合物均为卤化物、硝酸盐、硫酸盐、氧化物、含水氧化物、氢氧化物中的一种或一种以上。

5、权利要求 1 所述催化剂的制备方法，其特征在于：采用浸渍法，包括如下步骤：

(1) 按 A 与 B 的摩尔比 1: 9~99，称取一定量的 A 的化合物和 B 的化合物。用适量水将 A 的化合物溶解完全后均匀混合 B 的化合物，静置 6~12 小时，然后在 100~150°C 温度下烘干 10~16 小时；

(2) 将(1)中烘干后的物质, 在 $300\sim 500^{\circ}\text{C}$ 下焙烧 $2\sim 6$ 小时, 得到本发明催化剂的前驱体;

(3) 将(2)中得到的催化剂前驱体压片成型;

(4) 压片成型的催化剂前驱体在常压下用惰性气体在 $200\sim 400^{\circ}\text{C}$ 下干燥 $2\sim 10\text{h}$;

(5) 惰性气体预处理后, 再通无水氟化氢在 $200\sim 450^{\circ}\text{C}$ 温度下处理 $2\sim 20$ 小时, 得到本发明催化剂。

6、根据权利要求 5 所述的催化剂的制备方法, 其特征在于: 其中步骤(1)中 A 的化合物为卤化物、硝酸盐、硫酸盐中的一种或一种以上; B 的化合物为氧化物、含水氧化物、氢氧化物中的一种或一种以上; 步骤(4)中的惰性气体选自 N_2 、Ar、He 中的一种。

用于生产氟乙烯和 1,1-二氟乙烷的催化剂及制备方法

技术领域

本发明涉及一种化学催化剂及其制备方法，特别涉及用于生产氟乙烯和 1,1-二氟乙烷的催化剂及制备方法。

背景技术

氟乙烯(VF)是一种重要的含氟单体，可用于生产聚氟乙烯(PVF)和含氟精细化学品。其中 PVF 是一种重要的装饰材料，它具有突出的耐热性；耐低温性能；防湿热、防霉菌、防盐雾性能，此外其涂膜具有很好的柔韧性和耐折、耐磨、抗冲击性能。另外 PVF 对各种油类、醇类、醛类、酮类、酯类及盐、碱、稀酸等化工农药产品均有优良的防腐蚀性能。由于 PVF 性能优越，可广泛应用于太阳能、电子、户外广告、建筑内外墙装饰、飞机火车内部装饰等。

含氟精细化学品品种繁多、应用面广、附加值高。氟医药及其中间体、氟农药及其中间体、含氟表面活性剂、含氟织物整理剂、灭火剂、铬雾抑制剂、防静电剂、皮革处理剂、脱模剂、润滑剂、防锈剂等，都属于含氟精细化学品。

1,1-二氟乙烷(HFC-152a)是一种重要的含氟有机化合物，是制备氟塑料聚偏氟乙烯的中间体，又是目前氟利昂两碳替代品中的优秀品种。

目前，用乙炔法来合成 VF 和 HFC-152a 所用的催化剂主要有含汞的化合物、含镉的化合物、含铬的化合物、氰化亚铜、氟磺酸同金属氯化物的

复合催化剂、含锌的化合物以及含铝的化合物等。

美国专利 US2892000 公开了名称为：MANUFACTURE OF VINYL FLUORIDE AND 1,1-DIFLUOROETHANE(氟乙烯和 1,1-二氟乙烷的生产)的专利技术，该技术利用乙炔和氟化氢反应，合成 VF 和 HFC-152a，催化剂为铬系化合物(氧化铬或铬盐)，但是此催化剂活性比较低，在 300°C 时转化率仅为 50%，且此类催化剂有毒，对环境造成较大的污染。

美国专利 US2519199 公开了名称为：SYNTHESIS OF VINYL FLUORIDES(氟乙烯的合成)的专利技术，该技术利用氟化氢和乙炔反应制取 VF 和 HFC-152a，以在木炭上担载氧化汞或氟化汞为催化剂。但此类催化剂剧毒，很容易失活，稳定性差，且目标产物的收率很低。

总之，含汞催化剂不仅价格贵而且难制，活化过程长，产物收率低，不稳定寿命短，毒性很强！含镉催化剂和氰化物催化剂的毒性也很强。铬基催化剂对环境也会造成一定程度的污染。单一组分的铝基或锌基催化剂，尽管活性比较高，但是结碳量很多，从而影响催化剂的活性和稳定性，进而影响其寿命。

发明内容

本发明的目的是针对现有的用于乙炔生产氟乙烯和 1,1-二氟乙烷的催化剂所存在的成本高、制备工艺复杂、活性较差、稳定性不高、环境污染严重的不足之处，提供一种低成本、制备工艺简单、高活性、高稳定性和环境友好的用于生产氟乙烯和 1,1-二氟乙烷的催化剂及制备方法。

本发明采用的技术方案为：

用于生产氟乙烯和 1,1-二氟乙烷的催化剂，该催化剂的前驱体由活性组份 A 的氧化物和活性组份 B 的氧化物组成，其中 A 为 Mg、Y、Sm、La 中

的一种或一种以上，B 为 Al、Zn 中的一种或两种，A 与 B 之间的摩尔比为 1: 9~99。该催化剂前驱体经过惰性气体预处理和氟化预处理可得到本发明的催化剂。

本发明的催化剂采用沉淀法制备，包括如下步骤：

(1) 按 A 与 B 的摩尔比 1: 9~99，称取一定量的 A 的化合物和 B 的化合物，加水混合均匀后，加入沉淀剂，调整溶液的 pH 至 8~10.5，使已溶解的金属离子沉淀完全，洗涤至滤液呈中性后分离，再将沉淀物在 100~150°C 下烘干 10~16h；

(2) 将(1)中烘干后的物质，在 300~500°C 下焙烧 2~6h，得到本发明催化剂的前驱体；

(3) 将(2)中得到的催化剂前驱体压片成型；

(4) 压片成型的催化剂前驱体在常压下用惰性气体如：N₂、Ar、He，在 200~400°C 下干燥 2~10h；

(5) 惰性气体预处理后，再通无水氟化氢在 200~450°C 温度下处理 2~20h，得到本发明催化剂。

其中步骤(1)中所述沉淀剂选自氨水、碳酸铵、碳酸钠中的一种。

其中步骤(1)中 A、B 的化合物均可为卤化物、硝酸盐、硫酸盐、氧化物、含水氧化物、氢氧化物中的一种或一种以上。

本发明的催化剂还可以采用浸渍法制备，包括如下步骤：

(1) 按 A 与 B 的摩尔比 1: 9~99，称取一定量的 A 的化合物和 B 的化合物。用适量水将 A 的化合物溶解完全后均匀混合 B 的化合物，静置 6~12h，然后在 100~150°C 温度下烘干 10~16h；

(2) 将(1)中烘干后的物质，在 300~500°C 下焙烧 2~6h，得到本发明催化剂的前驱体；

(3) 将(2)中得到的催化剂前驱体压片成型;

(4) 压片成型的催化剂前驱体在常压下用惰性气体如: N_2 、Ar、He, 在 $200\sim 400^\circ C$ 下干燥 $2\sim 10h$;

(5) 惰性气体预处理后, 再通无水氟化氢在 $200\sim 450^\circ C$ 温度下处理 $2\sim 20h$, 得到本发明催化剂。

其中步骤(1)中 A 的化合物可为卤化物、硝酸盐、硫酸盐中的一种或一种以上; B 的化合物可为氧化物、含水氧化物、氢氧化物中的一种或一种以上。

通过上述方法制得本发明的催化剂的前驱体, 至少包括两种氧化物, 氧化物可以是 Al 或 Zn 的氧化物中的一种或一种以上和 Mg、Y、Sm、La 的氧化物中的一种或一种以上, 该前驱体在经过惰性气体预处理和氟化预处理后, 部分氧化物会转化成氟化物, 此混合物即为本发明的催化剂。Al、Zn 的氧化物有着较强的酸性, 充当该反应的活性中心, Mg、Y、Sm、La 的氧化物, 含有一定的碱性, 可以减弱结碳反应的发生, 该催化剂能够在物料比较低的范围内, 具有较高的活性和稳定性, 并且具有制备方法简易、快捷、价格低廉等优点, 尤其适用于乙炔法气相氟化生产 VF 和 HFC-152a, 其对乙炔的最大转化率较高, 对 VF 和 HFC-152a 的总选择性很高。

具体实例方式

下面通过一些实施例对本发明的催化剂作进一步的说明, 但本发明并不局限于这些实施例。

实施例 1

首先称取 Al, Y 摩尔比为 13: 1 的 $AlCl_3$ 和 $Y(OH)_3$, 把 $AlCl_3$ 溶解于一定量的水中, 然后加入 $Y(OH)_3$, 在搅拌状态下加入 $(NH_4)_2CO_3$, 调整溶液的 pH 到 8, 使溶解的 Al^{3+} 和部分溶解 Y^{3+} 能完全沉淀下来, 洗涤至滤液呈中性

后抽滤，再在 100°C 温度下烘干 10h，最后在 300°C 下焙烧 4h，之后压片成型，即得到催化剂前驱体($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$)。此催化剂前驱体用 N_2 气于 300°C 下干燥 2h，再用无水 HF 在 300°C 下处理 6h，得到本发明的催化剂。

将该实施例制得的催化剂应用到乙炔法气相氟化生产 VF 和 HFC-152a 中，其对 C_2H_2 的反应活性和 VF 及 HFC-152a 的选择性见表 1。

实施例 2

首先称取 Al, La 摩尔比为 79: 1 的铝胶和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ，先把 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶解于一定量水中，然后加入铝胶，在搅拌状态下加入 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ，调整溶液的 pH 到 8，使溶解的 La^{3+} 和部分溶解的 Al^{3+} 能完全沉淀下来，洗涤至滤液呈中性后抽滤，再在 120°C 温度下烘干 12h，最后在 400°C 下焙烧 4h，之后压片成型，即得到催化剂前驱体($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$)。此催化剂前驱体用 N_2 气于 300°C 下干燥 6h，再用无水 HF 在 350°C 下处理 4h，得到本发明的催化剂。

将该实施例制得的催化剂应用到乙炔法气相氟化生产 VF 和 HFC-152a 中，其对 C_2H_2 的反应活性和 VF 及 HFC-152a 的选择性见表 1。

实施例 3

首先称取 Al, Y 摩尔比为 24: 1 的铝胶和 $\text{Y}(\text{OH})_3$ ，把铝胶和 $\text{Y}(\text{OH})_3$ 混合后加水，在搅拌状态下加入 Na_2CO_3 ，调整溶液的 pH 到 9，使部分溶解的 Al^{3+} 和 Y^{3+} 能完全沉淀下来，洗涤至滤液呈中性后抽滤，再在 150°C 温度下烘干 16h，最后在 500°C 下焙烧 2h，之后压片成型，即得到催化剂前驱体($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$)。此催化剂前驱体用 Ar 气于 200°C 下干燥 10h，再用无水 HF 在 450°C 下处理 2h，得到本发明的催化剂。

将该实施例制得的催化剂应用到乙炔法气相氟化生产 VF 和 HFC-152a 中，其对 C_2H_2 的反应活性和 VF 及 HFC-152a 的选择性见表 1。

实施例 4

首先称取 Al, Y 摩尔比为 20: 1 的 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, 先把二者溶解于一定量的水中, 使之充分溶解, 然后再在搅拌的状态下加入 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 调整溶液的 pH 到 8, 使溶解的 Al^{3+} 和 Y^{3+} 能完全沉淀下来, 洗涤至滤液呈中性后抽滤, 再在 120°C 温度下烘干 14h, 最后在 300°C 下焙烧 6h, 之后压片成型, 即得到催化剂前驱体($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$)。此催化剂前驱体用 He 气于 400°C 下干燥 2h, 再用无水 HF 在 300°C 下处理 4h, 得到本发明的催化剂。

将该实施例制得的催化剂应用到乙炔法气相氟化生产 VF 和 HFC-152a 中, 其对 C_2H_2 的反应活性和 VF 及 HFC-152a 的选择性见表 1。

实施例 5

首先称取 Al, Mg 摩尔比为 10: 1 的铝胶和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, 先把 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 完全溶解于一定量的水中, 然后加入铝胶, 在搅拌状态下加入 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, 调整溶液的 pH 到 10.5, 使溶解的 Mg^{2+} 和部分溶解的 Al^{3+} 能完全沉淀下来, 洗涤至滤液呈中性后抽滤, 再在 110°C 温度下烘干 16h, 最后在 500°C 下焙烧 4h, 之后压片成型, 即得到催化剂前驱体($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$)。此催化剂前驱体用 N_2 气于 300°C 下干燥 4h, 再用无水 HF 在 350°C 下处理 4h, 得到本发明的催化剂。

将该实施例制得的催化剂应用到乙炔法气相氟化生产 VF 和 HFC-152a 中, 其对 C_2H_2 的反应活性和 VF 及 HFC-152a 的选择性见表 1。

实施例 6

首先称取 Zn, Y 摩尔比为 30: 1 的 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Y}(\text{OH})_3$, 先把 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ 溶解于一定量的水中, 使之充分溶解, 然后再加入 $\text{Y}(\text{OH})_3$, 在搅拌的状态下加入 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, 调整溶液的 pH 到 8, 使溶解的 Zn^{2+} 和部分溶解的 Y^{3+} 能完全沉淀下来, 洗涤至滤液呈中性后抽滤, 再在 120°C 温度下烘干 10h, 最后在 500°C 下焙烧 4h, 之后压片成型, 即得到催化剂前驱体($\text{ZnO-Y}_2\text{O}_3$)。

此催化剂前驱体在用 N_2 气于 $300^\circ C$ 下干燥 8h, 再用无水 HF 在 $200^\circ C$ 下处理 20h, 得到本发明的催化剂。

将该实施例制得的催化剂应用到乙炔法气相氟化生产 VF 和 HFC-152a 中, 其对 C_2H_2 的反应活性和 VF 及 HFC-152a 的选择性见表 1。

实施例 7

首先称取 Zn, Mg 摩尔比为 30: 1 的 $ZnCl_2$ 和 $MgSO_4$, 先把二者溶解于一定量的水中, 使之充分溶解, 然后在搅拌的状态下加入 $NH_3 \cdot H_2O$, 调整溶液的 pH 到 10.5, 使溶解的 Zn^{2+} 和 Mg^{2+} 能完全沉淀下来, 洗涤至滤液呈中性后抽滤, 再在 $120^\circ C$ 温度下烘干 14h, 最后在 $500^\circ C$ 下焙烧 4h, 之后压片成型, 即得到催化剂前驱体($ZnO-MgO$)。此催化剂前驱体用 N_2 气于 $400^\circ C$ 下干燥 4h, 再用无水 HF 在 $350^\circ C$ 下处理 4h, 得到本发明的催化剂。

将该实施例制得的催化剂应用到乙炔法气相氟化生产 VF 和 HFC-152a 中, 其对 C_2H_2 的反应活性和 VF 及 HFC-152a 的选择性见表 1。

实施例 8

首先称取 Al, Y, La 摩尔比为 30: 1: 1 的 $Al_2(SO_4)_3$, YCl_3 , $La(NO_3)_3$, 先把三者溶解于一定量的水中, 使之充分溶解, 然后在搅拌的状态下加入 $(NH_4)_2CO_3$, 调整溶液的 pH 到 8, 使溶解的 Al^{3+} , Y^{3+} 和 La^{3+} 能完全沉淀下来, 洗涤至滤液呈中性后抽滤, 再在 $120^\circ C$ 温度下烘干 14h, 最后在 $400^\circ C$ 下焙烧 4h, 之后压片成型, 即得到催化剂前驱体($Al_2O_3-Y_2O_3-La_2O_3$)。此催化剂前驱体用 N_2 气于 $300^\circ C$ 下干燥 5h, 再用无水 HF 在 $350^\circ C$ 下处理 4h, 得到本发明的催化剂。将该实施例制得的催化剂应用到乙炔法气相氟化生产 VF 和 HFC-152a 中, 其对 C_2H_2 的反应活性和 VF 及 HFC-152a 的选择性见表 1。

实施例 9

首先称取 Al, Sm 摩尔比为 9: 1 的 $\gamma-Al_2O_3$ 和 $Sm(NO_3)_3$, 先把 $Sm(NO_3)_3$

溶解于一定量的水中，使之充分溶解，然后再加入 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，静置 10h 使之充分浸渍，再在 110°C 温度下烘干 12h，最后在 400°C 下焙烧 4h，之后压片成型，即得到催化剂前驱体($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$)。此催化剂前驱体用 N_2 气于 300°C 下干燥 2h，再用无水 HF 在 300°C 下处理 10h，得到本发明的催化剂。

将该实施例制得的催化剂应用到乙炔法气相氟化生产 VF 和 HFC-152a 中，其对 C_2H_2 的反应活性和 VF 及 HFC-152a 的选择性见表 1。

实施例 10

首先称取 Al, Mg 摩尔比为 20: 1 的铝胶和 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ，先把 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 溶解于一定量的水中，使之充分溶解，然后再加入铝胶，静置 8h 使之充分浸渍，再在 100°C 温度下烘干 16h，最后在 300°C 下焙烧 6h，之后压片成型，即得到催化剂前驱体($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$)。此催化剂前驱体用 N_2 气于 200°C 下干燥 10h，再用无水 HF 在 350°C 下处理 6h，得到本发明的催化剂。

将该实施例制得的催化剂应用到乙炔法气相氟化生产 VF 和 HFC-152a 中，其对 C_2H_2 的反应活性和 VF 及 HFC-152a 的选择性见表 1。

实施例 11

首先称取 Zn, La 摩尔比为 50: 1 的 ZnO 和 LaCl_3 ，先把 LaCl_3 溶解于一定量的水中，使之充分溶解，然后再加入 ZnO ，静置 10h 使之充分浸渍，再在 120°C 温度下烘干 15h，最后在 500°C 下焙烧 2h，之后压片成型，即得到催化剂前驱体($\text{ZnO-La}_2\text{O}_3$)。此催化剂前驱体用 Ar 气于 400°C 下干燥 4h，再用无水 HF 在 400°C 下处理 4h，得到本发明的催化剂。

将该实施例制得的催化剂应用到乙炔法气相氟化生产 VF 和 HFC-152a 中，其对 C_2H_2 的反应活性和 VF 及 HFC-152a 的选择性见表 1。

实施例 12

首先称取 Zn, Sm 摩尔比为 50: 1 的 ZnO 和 SmCl_3 ，先把 SmCl_3 溶解于

一定量的水中，使之充分溶解，然后再加入 Sm_2O_3 ，静置 6h 使之充分浸渍，再在 120°C 温度下烘干 12h，最后在 500°C 下焙烧 4h，之后压片成型，即得到催化剂前驱体($\text{ZnO-Sm}_2\text{O}_3$)。此催化剂前驱体用 He 气于 300°C 下干燥 6h，再用无水 HF 在 200°C 下处理 20h，得到本发明的催化剂。

将该实施例制得的催化剂应用到乙炔法气相氟化生产 VF 和 HFC-152a 中，其对 C_2H_2 的反应活性和 VF 及 HFC-152a 的选择性见表 1。

实施例 13

首先称取 Al, Y 摩尔比为 19: 1 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ ，先把 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 溶解于一定量的水中，使之充分溶解，然后再加入 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，静置 8h 使之充分浸渍，再在 150°C 温度下烘干 10h，最后在 400°C 下焙烧 4h，之后压片成型，即得到催化剂前驱体($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$)。此催化剂前驱体用 N_2 气于 300°C 下干燥 2h，再用无水 HF 在 450°C 下处理 2h，得到本发明的催化剂。

将该实施例制得的催化剂应用到乙炔法气相氟化生产 VF 和 HFC-152a 中，其对 C_2H_2 的反应活性和 VF 及 HFC-152a 的选择性见表 1。

实施例 14

首先称取 Al, Y 摩尔比为 99: 1 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ ，先把 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 溶解于一定量的水中，使之充分溶解，然后再加入 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，静置 12h 使之充分浸渍，再在 120°C 温度下烘干 13h，最后在 400°C 下焙烧 4h，之后压片成型，即得到催化剂前驱体($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$)。此催化剂前驱体用 N_2 气于 400°C 下干燥 2h，再用无水 HF 在 350°C 下处理 4h，得到本发明的催化剂。

将该实施例制得的催化剂应用到乙炔法气相氟化生产 VF 和 HFC-152a 中，其对 C_2H_2 的反应活性和 VF 及 HFC-152a 的选择性见表 1。

实例施 15

首先称取 Al, La 摩尔比为 19: 1 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ，先把 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$

溶解于一定量的水中，使之充分溶解，然后再加入 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，静置 8h 使之充分浸渍，再在 120°C 温度下烘干 14h，最后在 500°C 下焙烧 2h，之后压片成型，即得到催化剂前驱体($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$)。此催化剂前驱体用 N_2 气于 300°C 下干燥 4h，再用无水 HF 在 300°C 下处理 6h，得到本发明的催化剂。

将该实施例制得的催化剂应用到乙炔法气相氟化生产 VF 和 HFC-152a 中，其对 C_2H_2 的反应活性和 VF 及 HFC-152a 的选择性见表 1。

实例施 16

首先称取 Al, La 摩尔比为 99: 1 的 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ ，先把 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 溶解于一定量的水中，使之充分溶解，然后再加入 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ，静置 10h 使之充分浸渍，再在 120°C 温度下烘干 10h，最后在 400°C 下焙烧 4h，之后压片成型，即得到催化剂前驱体($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$)。此催化剂前驱体用 N_2 气于 300°C 下干燥 6h，再用无水 HF 在 350°C 下处理 4h，得到本发明的催化剂。

将该实施例制得的催化剂应用到乙炔法气相氟化生产 VF 和 HFC-152a 中，其对 C_2H_2 的反应活性和 VF 及 HFC-152a 的选择性见表 1。

实例施 17

首先称取 Zn, Y, Sm 摩尔比为 50: 2: 1 的 ZnO , $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$, SmCl_3 ，先把 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 和 SmCl_3 溶解于一定量的水中，使之充分溶解，然后再加入 ZnO ，静置 10h 使之充分浸渍，再在 120°C 温度下烘干 10h，最后在 500°C 下焙烧 3h，之后压片成型，即得到催化剂前驱体($\text{ZnO-Y}_2\text{O}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$)。此催化剂前驱体用 N_2 气于 300°C 下干燥 2h，再用无水 HF 在 350°C 下处理 8h，得到本发明的催化剂。

将该实施例制得的催化剂应用到乙炔法气相氟化生产 VF 和 HFC-152a 中，其对 C_2H_2 的反应活性和 VF 及 HFC-152a 的选择性见表 1。

表 1. 实施例 1-17 催化剂对 C₂H₂ 的活性和 VF 及 HFC-152a 的选择性
(HF:C₂H₂=2.5:1, 空速: 900h⁻¹)

实施例	反应温度(°C)	C ₂ H ₂ 转化率(%)	VF 选择性(%)	HFC-152a 选择性(%)
1	320	88.5	78.8	16.9
2	300	91.7	83.1	14.2
3	300	84.5	80.8	16.2
4	320	85.6	81.1	15.7
5	320	74.7	87.7	9.5
6	300	58.8	90.1	8.1
7	300	76.5	77.9	17.8
8	300	86.5	79.6	17.2
9	320	85.5	82.5	13.7
10	300	84.7	83.3	13.9
11	320	90.2	82.8	14.9
12	320	89.9	81.9	15.3
13	300	87.8	85.8	10.8
14	300	93.1	82.2	14.7
15	300	84.7	83.6	14.3
16	300	96.0	73.0	24.1
17	320	86.5	80.8	16.6

。