



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101489960 B

(45) 授权公告日 2014. 03. 05

(21) 申请号 200780026549. 6

(22) 申请日 2007. 07. 11

(30) 优先权数据

60/830, 939 2006. 07. 13 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2009. 01. 13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2007/015751 2007. 07. 11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02008/008350 EN 2008. 01. 17

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 M·J·纳帕 V·N·M·劳

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 刘冬 韦欣华

(51) Int. Cl.

C07C 17/25(2006. 01)

C07C 21/18(2006. 01)

B01J 27/132(2006. 01)

(56) 对比文件

US 5679875 A, 1997. 10. 21,

审查员 陈蔚

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

用于制备四氟丙烯和五氟丙烯的催化生产方法

(57) 摘要

公开了制备 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ 的方法。该方法涉及使选自 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$ 和 $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$ 的至少一种六氟丙烷与铬氟氧化物催化剂在反应装置中接触, 以得到包含 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ 的产物混合物; 并涉及从产物混合物中回收 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ 。公开了制备 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ 的方法。该方法涉及使 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ 与铬氟氧化物催化剂在反应装置中接触, 以得到包含 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ 的产物混合物; 并涉及产物混合物中回收 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ 。公开了制备 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ 的方法。该方法涉及使 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ 与铬氟氧化物催化剂在反应装置中接触, 以得到包含 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ 的产物混合物; 并涉及从产物混合物中回收 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ 。

1. 一种制备氢氟烯烃的方法,所述方法包括:(a)使1,1,1,2,2,3-六氟丙烷与碱金属含量为2000ppm或更少的铬氟氧化物催化剂在反应装置中接触,以得到包含1,2,3,3,3-五氟丙烯的产物混合物,所述1,2,3,3,3-五氟丙烯包括Z-1,2,3,3,3-五氟丙烯和E-1,2,3,3,3-五氟丙烯;以及(b)从所述产物混合物中回收所述1,2,3,3,3-五氟丙烯,其中在所述产物混合物中Z-1,2,3,3,3-五氟丙烯与E-1,2,3,3,3-五氟丙烯的摩尔比至少为6.0。

2. 权利要求1的方法,其中在所述产物混合物中Z-1,2,3,3,3-五氟丙烯与E-1,2,3,3,3-五氟丙烯的摩尔比至少为7.0。

3. 权利要求1的方法,其中在所述产物混合物中Z-1,2,3,3,3-五氟丙烯与E-1,2,3,3,3-五氟丙烯的摩尔比至少为8.0。

4. 权利要求1的方法,其中所述催化剂具有 $20\text{m}^2/\text{g}$ - $500\text{m}^2/\text{g}$ 的表面面积。

5. 权利要求1的方法,其中所述催化剂具有 $40\text{m}^2/\text{g}$ - $350\text{m}^2/\text{g}$ 的表面面积。

6. 权利要求1的方法,其中所述催化剂具有 $60\text{m}^2/\text{g}$ - $300\text{m}^2/\text{g}$ 的表面面积。

7. 权利要求1的方法,其中所述催化剂具有 $100\text{m}^2/\text{g}$ - $300\text{m}^2/\text{g}$ 的表面面积。

8. 权利要求1的方法,其中所述催化剂含有的碱金属含量为300ppm或更少。

9. 权利要求1的方法,其中所述催化剂含有的碱金属含量为100ppm或更少。

10. 权利要求1的方法,其中所述接触在 200°C - 500°C 的温度下进行。

11. 权利要求1的方法,其中所述接触在 300°C - 400°C 的温度下进行。

12. 权利要求1的方法,其中所述催化剂是无定形的。

13. 权利要求1的方法,其中从结晶 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 制备所述催化剂。

14. 权利要求1的方法,其中在原位制备所述催化剂。

15. 权利要求1的方法,其中还将惰性气体进料至所述反应装置。

16. 权利要求15的方法,其中所述惰性气体是氮气。

17. 权利要求1的方法,其中还将包含氧气的气体进料至所述反应装置。

18. 权利要求17的方法,其中所述气体是空气。

用于制备四氟丙烯和五氟丙烯的催化生产方法

背景技术

发明领域

[0001] 本发明整体上涉及用于将氢氟烃经铬氟氧化物催化脱氟化氢以制备氢氟烯烃的方法。更具体而言,本发明涉及将氢氟丙烷经铬氟氧化物催化脱氟化氢以制备氢氟丙烯。

[0002] 相关技术描述

[0003] 作为蒙特利尔协定逐步淘汰消耗臭氧的氯氟烃(CFCs)和氢氯氟烃(HCFCs)的结果,工业上已经努力了几十年以寻找替代冷冻剂。大多数冷冻剂生产商的解决方法是氢氟烃(hydrofluorocarbon,HFC)冷冻剂的商品化。新的氢氟烃冷冻剂(其中当前使用最广泛的是HFC-134a)具有零臭氧消耗可能性,因此不会受到作为蒙特利尔协定结果的当前调整性逐步淘汰的影响。用于诸如溶剂、发泡剂、清洁剂、气溶胶喷射剂、热传递介质、电介质、灭火剂和动力循环工作流体等应用的其它氢氟烃的生产也已经是很感兴趣的对象。

[0004] 对于开发具有减少全球变暖可能性的用于移动式空调市场的新冷冻剂也很感兴趣。

[0005] 四氟丙烯和五氟丙烯都具有零臭氧消耗和低全球变暖可能性,已经被鉴定为潜在的冷冻剂。欧洲专利申请EP 726 243公开了通过1,1,1,2,3,3-六氟丙烷(HFC-236ea)的脱氟化氢作用生产1,2,3,3,3-五氟丙烯(HFC-1225ye)的方法。在有二价氧化铬或部分氟化的三价氧化铬催化剂的存在下、于蒸汽相中完成脱氟化氢作用。

[0006] 需要新的生产四氟丙烯或五氟丙烯产品的方法。

[0007] HFC-1225ye可作为两种构型异构体E或Z的一种存在,所述构型异构体在不同的温度沸腾。已确认优选Z异构体作为冷冻剂。因此,需要用于生产具有高Z/E比率率的HFC-1225ye产品的方法。

[0008] 发明概述

[0009] 提供了生产HFC-1225ye的方法。该方法包括:(a)使选自1,1,1,2,2,3-六氟丙烷(HFC-236cb)和HFC-236ea的至少一种六氟丙烷与铬氟氧化物催化剂在反应装置中接触,以得到包含HFC-1225ye的产物混合物,所述HFC-1225ye包括Z-HFC-1225ye和E-HFC-1225ye;以及(b)从所述产物混合物中回收所述HFC-1225ye。

[0010] 还提供了生产1,3,3,3-四氟丙烯(HFC-1234ze)的方法。该方法包括:(a)使1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)与铬氟氧化物催化剂在反应

[0011] 装置中接触,以得到包含HFC-1234ze的产物混合物;以及(b)从所述产物混合物中回收所述HFC-1234ze。

[0012] 还提供了生产2,3,3,3-四氟丙烯(HFC-1234yf)的方法。该方法包括:(a)使1,1,1,2,2-五氟丙烷(HFC-245cb)与铬氟氧化物催化剂在反应装置中接触,以得到包含HFC-1234yf的产物混合物;以及(b)从所述产物混合物中回收所述HFC-1234yf。

[0013] 前述的一般说明和以下的详细说明仅仅是示范性和说明性的,

[0014] 而且不是对本文权利要求书所定义的发明的限制。

[0015] 发明详述

[0016] 在描述下面叙述的实施方案的细节之前,定义或澄清一些术语。

[0017] HFC-1225ye 可作为两种构型异构体 E 或 Z 的一种存在。本文所使用的 HFC-1225ye 是指异构体 E-HFC-1225ye (CAS 登记号 5595-10-8) 或 Z-HFC-1225ye (CAS 登记号 5528-43-8),以及此类异构体的任意组合或混合物。

[0018] HFC-1234ze 可作为两种构型异构体 E 或 Z 的一种存在。本文所使用的 HFC-1234ze 是指异构体 E-HFC-1234ze 或 Z-HFC-1234ze,以及此类异构体的任意组合或混合物。

[0019] 术语“六氟丙烷”是指由式 $C_3H_2F_6$ 表示的部分氟化的丙烷。在本发明的一个实施方案中,六氟丙烷选自 HFC-236cb 和 HFC-236ea。

[0020] 术语“铬氟氧化物催化剂”是指由式 $Cr_2O_xF_y$ 表示的铬氟氧化物,其中 $x+y/2 = 3$ 。

[0021] 术语“无定形的”是指在对象固体的 X 光衍射图样中没有实质峰。

[0022] 本文所使用的术语“包含”、“包括”、“具有”或其任何其它变形都意图涵盖非排它性的包含。例如,包含元素列表的工艺、方法、物品或设备不必限定于只是这些元素,而是可以包含其它没有明确地列出的元素或此类工艺、方法、物品或设备固有的元素。此外,除非明确地指出相反的含义,“或”是指包含性的或,而不是排除性的或。例如,以下任一个均可满足条件 A 或 B :A 为真 (或存在) 且 B 为假 (或不存在)、A 为假 (或不存在) 且 B 为真 (或存在)、以及 A 和 B 均为真 (或存在)。

[0023] 此外,利用“一个”或“一种”的用法来描述本文中描述的元素和成分。这仅仅是为了方便以及给出本发明范围的一般概念。应该这样阅读这一描述,即它包括一个或至少一个,并且单数也包括复数,除非其明显地有另外的含义。

[0024] 除非另外定义,所有本文使用的技术和科学术语具有与本发明所属领域的普通技术人员通常所理解的相同的含义。尽管在本发明实施方案的实施或测试中可以应用与本文所描述的方法和材料类似或等效的那些,但是以下描述了合适的方法和材料。本文中提到的所有出版物、专利申请、专利和其它参考文献通过引用将全文结合于本文,除非引用特定段落。在有冲突的情况下,以本说明书,包括定义为准。此外,材料、方法和实施例均仅仅是说明性的,而不是限制性的。

[0025] 所述铬氟氧化物催化剂可以通过用 HF、 CCl_3F 或氢氟烃处理 Cr_2O_3 而制得。在本发明的一个实施方案中,通过使用氟化剂,诸如 CCl_3F 或 HF 处理干 Cr_2O_3 制备铬氟氧化物催化剂。该处理可以通过如下而完成:将 Cr_2O_3 置于合适的容器 (其可为待用于进行脱氟化氢反应的反应装置) 中,并随后在合适的温度 (例如,约 $200^{\circ}C$ - $450^{\circ}C$) 下使 HF 通过干 Cr_2O_3 上方合适的时间 (例如,约 15-300 分钟),诸如实施例 1 中所描述的那样。

[0026] 在本发明的另一个实施方案中,通过在升高的温度下用氢氟烃处理 Cr_2O_3 制备铬氟氧化物催化剂。

[0027] 在本发明的另一个实施方案中,将铬氟氧化物催化剂在原位制备。例如,可以通过在反应装置中与 Cr_2O_3 一起加热而将反应物 HFC-236cb、HFC-236ea、HFC-245fa 或 HFC-245cb 应用于铬氟氧化物催化剂的生成。

[0028] Cr_2O_3 可以从 Engelhard Corporation (101 Wood Avenue, P. O. Box 770, Iselin, NJ 08830-0770) 商业获得。

[0029] Cr_2O_3 也可以通过热解重铬酸铵而制得,如在美国专利 US5,036,036 号中公开的那

样,其通过引用结合于本文。

[0030] Cr_2O_3 也可以通过使氧化铬(VI)与还原溶剂,诸如甲醇反应而制得,如在美国专利 US 4,828,818 号中公开的那样,其通过引用结合于本文。

[0031] Cr_2O_3 也可以通过在水中用合适的还原剂,诸如乙醇还原氧化铬(VI)而制得,如在美国专利 US 3,258,500 号中公开的那样,其通过引用结合于本文。

[0032] 可以通过如在美国专利 US 5,036,036 号中所公开的水洗涤步骤减少 Cr_2O_3 中的钾和其它碱金属的量。

[0033] 在本发明的一个实施方案中,所述铬氟氧化物催化剂具有约 $20\text{m}^2/\text{g}$ –约 $500\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。

[0034] 在本发明的另一个实施方案中,所述铬氟氧化物催化剂具有约 $40\text{m}^2/\text{g}$ –约 $350\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。

[0035] 在本发明的另一个实施方案中,所述铬氟氧化物催化剂具有约 $60\text{m}^2/\text{g}$ –约 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。

[0036] 在本发明的另一个实施方案中,所述铬氟氧化物催化剂具有约 $100\text{m}^2/\text{g}$ –约 $300\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。

[0037] 在本发明的一个实施方案中,所述铬氟氧化物催化剂含有的碱金属含量为约 2000ppm 或更少。

[0038] 在本发明的另一个实施方案中,所述铬氟氧化物催化剂含有的碱金属含量为约 300ppm 或更少。

[0039] 在本发明的另一个实施方案中,所述铬氟氧化物催化剂含有的碱金属含量为约 100ppm 或更少。

[0040] 在本发明的一个实施方案中,所述铬氟氧化物催化剂是无定形的。

[0041] 在本发明的另一个实施方案中,将所述铬氟氧化物催化剂从结晶 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 制备。

[0042] 提供了生产 HFC-1225ye 的方法。该方法包括:(a)使选自 1,1,1,2,2,3-六氟丙烷(HFC-236cb)和 HFC-236ea 的至少一种六氟丙烷与铬氟氧化物催化剂在反应装置中接触,以得到包含 HFC-1225ye 的产物混合物;以及(b)从所述产物混合物中回收所述 HFC-1225ye。

[0043] 在本发明的一个实施方案中,产物混合物中 Z-HFC-1225ye 与 E-HFC-1225ye 的摩尔比至少为 6.0。

[0044] 在本发明的另一个实施方案中,产物混合物中 Z-HFC-1225ye 与 E-HFC-1225ye 的摩尔比至少为 7.0。

[0045] 在本发明的另一个实施方案中,产物混合物中 Z-HFC-1225ye 与 E-HFC-1225ye 的摩尔比至少为 8.0。

[0046] 在本发明的一个实施方案中,可以通过分馏将存在于产物混合物中的 HFC-1225ye 与产物混合物的其它组分和未反应的原材料分离。当 HF 也存在于产物混合物中时,这一分离还可以包括分离 HFC-1225ye 和 HF 的共沸混合物或近共沸混合物,并通过应用类似于美国专利公开 US 2006/0106263A1 所公开的方法进一步加工以生产无 HF 的 HFC-1225ye,所述美国专利公开通过引用结合于本文。

[0047] 2005 年 11 月 1 日提交的美国专利申请 60/732041 号公开了 Z-HFC-1225ye 和 HF

的共沸混合物或近共沸混合物组合物,其通过引用结合于本文。

[0048] 可将未反应的原材料回收至反应装置中用于生产额外的 HFC-1225ye。在本发明的一个实施方案中,将 HFC-236cb 和 / 或 HFC-236ea 通过分馏从产物混合物中回收,并再循环至反应装置。

[0049] 也提供了生产 HFC-1234ze 的方法。该方法包括:(a) 使 HFC-245fa 与铬氟氧化物催化剂在反应装置中接触,以得到包含 HFC-1234ze 的产物混合物;以及 (b) 从所述产物混合物中回收所述 HFC-1234ze。

[0050] 在本发明的一个实施方案中,可以通过分馏将存在于产物混合物中的 HFC-1234ze 与产物混合物的其它组分和未反应的原材料分离。当 HF 也存在于产物混合物中时,该分离还可包括分离 HFC-1234ze 和 HF 的共沸混合物或近共沸混合物,并通过应用类似于美国专利公开 US 2006/0106263 A1 公开的方法进一步加工而生产无 HF 的 HFC-1234ze。

[0051] 2005 年 11 月 1 日提交的美国专利申请 60/732397 号公开了 HFC-1234ze 的 E- 异构体和 HF 的共沸混合物或近共沸混合物组合物,其通过引用结合于本文。2006 年 6 月 27 日提交的美国专利申请 60/816650 号公开了 HFC-1234ze 的 Z- 异构体和 HF 的共沸混合物或近共沸混合物组合物,其通过引用结合于本文。

[0052] 可以将未反应的原材料再循环至反应装置中用于生产额外的 HFC-1234ze。在本发明的一个实施方案中,将 HFC-245fa 通过分馏从产物混合物中回收,并再循环至反应装置。

[0053] 也提供了生产 HFC-1234yf 的方法。该方法包括:(a) 使 HFC-245cb 与铬氟氧化物催化剂在反应装置中接触,以得到包含 HFC-1234yf 的产物混合物;以及 (b) 从所述产物混合物中回收所述 HFC-1234yf。

[0054] 在本发明的一个实施方案中,可通过分馏将存在于产物混合物中的 HFC-1234yf 与产物混合物的其它组分和未反应的原材料分离。当 HF 也存在于产物混合物中时,该分离还可包括分离 HFC-1234yf 和 HF 的共沸混合物或近共沸混合物,并通过应用类似于美国专利公开 US 2006/0106263A1 公开的方法进一步加工而生产无 HF 的 HFC-1234yf。

[0055] 2005 年 11 月 1 日提交的美国专利申请 60/732321 号公开了 HFC-1234yf 和 HF 的共沸混合物或近共沸混合物组合物,其通过引用结合于本文。

[0056] 可以将未反应的原材料再循环至反应装置中用于生产额外的 HFC-1234yf。在本发明的一个实施方案中,将 HFC-245cb 通过分馏从产物混合物中回收,并再循环至反应装置。

[0057] 以上已经描述的许多方面和实施方案仅仅是示范性,而不是限制性的。在阅读了本说明书后,熟练的技术人员可以明了在不偏离本发明范围的情况下,其它方面和实施方案也是可能的。

[0058] 下面详细的说明并根据权利要求书,任意一个或多个实施方案的其它特征和益处将是显而易见的。

[0059] 在以上反应方法中应用的温度通常在约 200°C - 约 500°C 的范围。在本发明的一个实施方案中,在以上反应过程中应用的温度为约 300°C - 约 400°C 的范围。

[0060] 以上方法的反应时间并不关键,且通常为约 1 秒 - 约 1000 秒。在本发明的一个实施方案中,反应温度为约 5 秒 - 约 100 秒的范围。

[0061] 以上方法的反应压力可为低于大气压、大气压或超大气压。在本发明的一个实施方案中,反应压力接近大气压。

[0062] 任选地,以上方法中的反应可在氧气的存在下进行。在本发明的一个实施方案中,以上方法中的反应在空气的存在下进行。在本发明的另一个实施方案中,将空气与反应物一起共进料至反应装置中。

[0063] 任选地,以上方法中的反应可在惰性气体的存在下进行,所述惰性气体为诸如氮气、氦气、氩气或其混合物。任选地,以上方法中,将惰性气体进料至所述反应装置。在本发明的一个实施方案中,将所述惰性气体与反应物一起共进料至反应装置中。在本发明的另一个实施方案中,所述惰性气体是氮气。

[0064] 在实施本发明实施方案的方法中所应用的反应装置、蒸馏柱及其相关的进料管道、流出管道、以及相关部件应当由抗腐蚀材料制造。典型的制造材料包括不锈钢(特别是奥氏体(austenitic)类型),公知的高镍合金诸如 Monel™ 镍-铜合金、Hastelloy™ 镍基合金、Inconel™ 镍-铬合金,和铜包钢。

[0065] 实施例

[0066] 在以下实施例中将进一步描述本文中所描述的构想,这些实施例不限制在权利要求书中描述的发明范围。

[0067] 实施例 1

[0068] 实施例 1 说明了制备铬氟氧化物催化剂的方法。实施例 1 也说明了以高 Z/E 比率生产 HFC-1225ye。实施例 1 还说明了可以通过空气处理恢复铬氟氧化物催化剂的活性。

[0069] 如在美国专利 US 5,036,036 号中所描述的那样,通过热解重铬酸铵制备氧化铬。该氧化铬含有 100ppm 以下的碱金属、具有 α 氧化铬结构和 $40\text{--}55\text{m}^2/\text{gm}$ 的表面面积。

[0070] 使 Inconel 管(Inconel tube)(5/8 英寸 OD)装满 5cc (7.18gm) 氧化铬粒料,压碎并筛至 12/20 目。在 N_2 (50sccm, $8.33 \times 10^{-7}\text{m}^3/\text{s}$) 吹扫下将氧化铬加热至 200°C 、保持 5 分钟。然后将温度升至 325°C 、保持 10 分钟,升至 400°C 、保持 20 分钟,然后降至 300°C 、保持 35 分钟。将温度升至 325°C 、保持 60 分钟,同时通入 N_2 (35sccm, $5.83 \times 10^{-7}\text{m}^3/\text{s}$) 和 HF (12sccm, $2.00 \times 10^{-7}\text{m}^3/\text{s}$)、保持 35 分钟。在保持这一气流的同时,将温度升至 350°C 、保持 60 分钟,升至 375°C 、保持 90 分钟,升至 400°C 、保持 30 分钟,以及升至 425°C 、保持 40 分钟。在将温度保持在 425°C 的同时,将 N_2 流降至 25sccm ($4.17 \times 10^{-7}\text{m}^3/\text{s}$) 并将 HF 流升至 20sccm ($3.33 \times 10^{-7}\text{m}^3/\text{s}$)、保持 20 分钟。然后将 N_2 流降至 15sccm ($2.50 \times 10^{-7}\text{m}^3/\text{s}$) 并将 HF 流升至 28sccm ($4.67 \times 10^{-7}\text{m}^3/\text{s}$)、保持 20 分钟。然后将 N_2 流降至 5sccm ($8.33 \times 10^{-8}\text{m}^3/\text{s}$) 并将 HF 流升至 36sccm ($6.00 \times 10^{-7}\text{m}^3/\text{s}$)、保持 20 分钟。

[0071] 在 HF 处理后,将管温度降至 348°C ,使 HFC-236cb 以 21.1sccm ($3.52 \times 10^{-7}\text{m}^3/\text{s}$) 并使 N_2 以 5.0sccm ($8.33 \times 10^{-8}\text{m}^3/\text{s}$) 流过所述管。HFC-236cb 和催化剂的接触时间是 30 秒。通过 GC-MS 分析产物混合物。分析结果在下面表 1 中以 GC 面积%的单位给出。GC 面积%小于 0.5 的少量其它产物未包括在表 1 中。26 小时后,出现性能的降低。用空气处理催化剂使催化剂的活性恢复至其最初活性。在下面的表 1 中,在 26 小时的运行时间后,在所述管中用空气处理催化剂。然后在管中用 HF 再活化催化剂。在空气处理和 HF 再活化过程中停止计算运行时间,而当 HFC-236cb 流再次开始时恢复计算。

[0072] 表 1

[0073]

运行时间 (小时)	未反应的 HFC-236cb	Z-HFC- 1225ye	E-HFC- 1225ye	HFC-236ea
2	59.5	32.7	4.2	3.5
26	76.2	19.7	2.6	1.5
用空气处理, 然后用 HF 处理				
29	59.9	32.2	3.9	3.6

[0074] 空气处理如表 2 所示。空气流和氮气流单位是 sccm。

[0075] 表 2

[0076]

运行时间 (分钟)	空气	氮气	处理温度
0	0.0	50.0	240
1	0.0	45.0	425
15	5.0	45.0	425
75	0.0	45.0	425
105	2.5	45.0	425
165	5.0	45.0	425
195	10.0	40.0	425
225	20.0	30.0	425
315	30.0	0.0	425
405	0.0	50.0	240

[0077] 在以上的空气处理后, 如以下所描述的那样用 HF 再活化催化剂。

[0078] 在 N_2 (50sccm, $8.33 \times 10^{-7} m^3/s$) 吹扫下将氧化铬加热至 200℃、保持 15 分钟。然后将温度升至 325℃、保持 10 分钟, 升至 400℃、保持 20 分钟, 然后降至 300℃、保持 35 分钟。然后将温度升至 325℃、保持 60 分钟, 同时通入 N_2 (35sccm, $5.83 \times 10^{-7} m^3/s$) 和 HF (12sccm, $2.00 \times 10^{-7} m^3/s$)、保持 35 分钟。在保持这一气流的同时, 将温度升至 350℃、保持 60 分钟, 375℃、保持 90 分钟, 400℃、保持 30 分钟, 以及 425℃、保持 40 分钟。将 N_2 流降至 25sccm ($4.17 \times 10^{-7} m^3/s$) 并将 HF 流升至 20sccm ($3.33 \times 10^{-7} m^3/s$), 保持 20 分钟。然后将 N_2 流降至 15sccm ($2.50 \times 10^{-7} m^3/s$) 并将 HF 流升至 28sccm ($4.67 \times 10^{-7} m^3/s$), 保持 20 分钟。然后将 N_2 流降至 5sccm ($8.33 \times 10^{-8} m^3/s$) 并将 HF 流升至 36sccm ($6.00 \times 10^{-7} m^3/s$), 保持 20 分钟。

[0079] 实施例 2 (对比)

[0080] 实施例 2 说明了如下所述所制备的铬氟氧化物催化剂没有实施例 1 中的催化剂有效。

[0081] 这一实施例中的 Cr_2O_3 是六方晶系氧化铬 (hexagonal chromiumoxide) 的水合形式, 也称为翠铬绿。其含有高水平的碱金属 (Na, 3400ppm; K, 150ppm)、和 B (1.4%)、Ca (0.5%)、Fe (0.2%)、Mg (0.1%) 以及 Ba、Mn、V 和 Zn。这一 Cr_2O_3 的表面面积是 100–150 m^2/gm 。

[0082] 使 Inconel 管 (5/8 英寸 OD) 装满 13cc (10.32gm) 氧化铬粒料, 压碎并筛至 12/20 目。在 N_2 (50sccm, $8.33 \times 10^{-7} m^3/s$) 吹扫下将催化剂加热至 200℃、保持 15 分钟。然后将温度升至 325℃、保持 10 分钟, 升至 400℃、保持 20 分钟, 然后降至 300℃、保持 35 分钟。然

后将温度升至 325℃、保持 60 分钟,同时通入 N₂(35sccm, $5.83 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$) 和 HF(12sccm, $2.00 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$)、保持 35 分钟。在保持这一气流的同时,将温度升至 350℃、保持 60 分钟,375℃、保持 90 分钟,400℃、保持 30 分钟,以及 425℃、保持 40 分钟。将 N₂ 流降至 25sccm($4.17 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$) 并将 HF 流升至 20sccm($3.33 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$),保持 20 分钟。然后将 N₂ 流降至 15sccm($2.50 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$) 并将 HF 流升至 28sccm($4.67 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$),保持 20 分钟。然后将 N₂ 流降至 5sccm($8.33 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{s}$) 并将 HF 流升至 36sccm($6.00 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$),保持 20 分钟。

[0083] 在 HF 处理后,将管温度降至 373℃,使 HFC-236cb 以 13.0sccm($2.17 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$) 流过所述管。HFC-236cb 和催化剂的接触时间是 60 秒。通过 GC-MS 分析产物混合物。分析结果在下面的表 3 中以 GC 面积%的单位给出。GC 面积%小于 0.5 的少量其它产物未包括在表 3 中。

[0084] 表 3

[0085]

运行时间 (小时)	未反应的 HFC-236cb	Z-HFC- 1225ye	E-HFC- 1225ye	HFC-236ea
6	98.4	1.3	0	0

[0086] 注意到不是所有在一般描述或实施例中的上述活动都是必需的,一部分特定活动可不需要,并且除所描述的那些之外,还可以进行一种或多种其它活动。此外,活动的列出顺序未必是它们的进行顺序。

[0087] 在前述的说明书中,参照特定实施方式描述了构想。然而,本领域技术人员明了可进行各种修改和改变而不偏离本文权利要求书中阐述的发明范围。因此,应当将说明书和附图视为示范性的而不是限制性的,并且所有此类修改都包括在本发明的范围内。

[0088] 以上已经描述了关于特定实施方案的益处、其它优点和问题的解决方法。然而,可以导致任何益处、优点或解决方法产生或变得更明显的益处、优点、问题的解决方法和任何特征都不应当理解为任意或全部权利要求的关键的、必需的或基本的特征。

[0089] 应当理解,为了表达清晰而于本文不同实施方案的上下文中描述的某些特征也可以在单个实施方案中组合提供。相反,为了表达简要而在单个实施方案的上下文中描述的多个特征也可以单独提供或以任意子组合提供。此外,涉及以范围表明的数值包括在这一范围内的每一个和所有数值。