

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

B01J 23/26 (2006.01)

C07C 17/20 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03819923.8

[45] 授权公告日 2009 年 3 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 100464840C

[22] 申请日 2003.8.21 [21] 申请号 03819923.8

[30] 优先权

[32] 2002.8.22 [33] US [31] 60/405,220

[86] 国际申请 PCT/US2003/026326 2003.8.21

[87] 国际公布 WO2004/018093 英 2004.3.4

[85] 进入国家阶段日期 2005.2.22

[73] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 V·N·M·劳

D·H·罗森菲尔德

S·苏布拉莫尼

M·A·苏布拉马尼安

A·C·西弗特

[56] 参考文献

US5057634A 1991.10.15

CN1107872A 1995.9.6

US3873471A 1975.3.25

US5155082A 1992.10.13

CN1059334A 1992.3.11

US5763698A 1998.6.9

CN1105951A 1995.8.2

EP0365296A1 1990.4.25

EP1038858A1 2000.9.27

CN1048699A 1991.1.23

CN1085887A 1994.4.27

审查员 王智勇

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 范 赤 段晓玲

权利要求书 2 页 说明书 59 页 附图 4 页

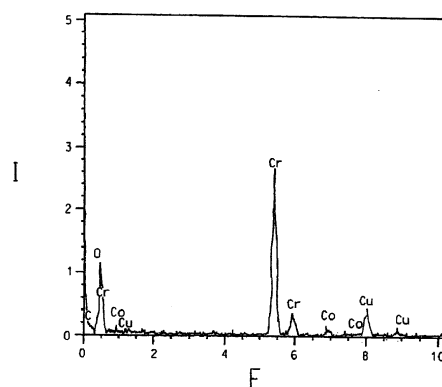
[54] 发明名称

钴取代的氧化铬组合物,它们的制备以及它们作为催化剂和催化剂前体的用途

[57] 摘要

本发明公开了一种结晶 α -氧化铬,其中 α -氧化铬晶格中约 0.05 - 约 6 原子%的铬原子被三价钴(Co^{+3})原子取代。还公开了一种含结晶钴取代 α -氧化铬作为含铬组分的含铬催化剂组合物;和制备含结晶钴取代 α -氧化铬的组合物的方法。该方法包括(a)通过向可溶钴盐和可溶三价铬盐的溶液中加入氢氧化铵使固体共沉淀,在溶液中每有 1 摩尔铬就含至少 3 摩尔硝酸根,钴的浓度为溶液中铬和钴总浓度的约 0.05 - 约 6 摩尔%;在将至少 3 摩尔铵摩尔溶液中的铬加入到溶液中之后;(b)收集在(a)中形成的共沉淀的固体;(c)干燥收集的固体;和(d)煅烧干燥的固体。还公开了一种含通过用氟化剂处理结晶钴取代 α -氧化铬制备的含铬组分的含铬催化剂组合物;和在有催化剂的情况下改

变氟在烃或卤代烃中分布(即,含量和/或排列)的方法。该方法包括使用含结晶钴取代 α -氧化铬和/或处理过的钴取代 α -氧化铬的组合物作为催化剂。



1. 一种结晶钴取代 α -氧化铬, 其中 α -氧化铬晶格中 0.05 - 6 原子%的铬原子被三价钴原子取代。

2. 一种含铬的催化剂组合物, 其含权利要求 1 的结晶钴取代 α -氧化铬作为含铬组分。

3. 一种含铬的催化剂组合物, 其含通过用氟化剂处理权利要求 1 的结晶钴取代 α -氧化铬而制备的含铬组分。

4. 一种在催化剂存在的情况下改变氟在烃或卤代烃中分布的方法, 其特征在于:

使用含有至少一种含铬组分的组合物作为催化剂, 所述含铬组分选自权利要求 1 的结晶钴取代 α -氧化铬和已经用氟化剂处理的权利要求 1 的结晶钴取代 α -氧化铬。

5. 权利要求 4 的方法, 其中在所述作为催化剂使用的组合物存在的情况下, 通过使卤代烃化合物或不饱和烃化合物与氟化氢在气相中反应来增加所述卤代烃化合物或不饱和烃化合物中的氟含量。

6. 权利要求 4 的方法, 其中在所述作为催化剂使用的组合物存在的情况下, 通过使卤代烃化合物或烃化合物与 HF 和 Cl_2 在气相中反应来增加所述卤代烃化合物或烃化合物中的氟含量。

7. 权利要求 4 的方法, 其中在所述作为催化剂使用的组合物存在的情况下, 通过异构化卤代烃化合物来改变氟在所述卤代烃化合物中的分布。

8. 权利要求 4 的方法, 其中在所述作为催化剂使用的组合物存在的情况下, 通过在气相中歧化卤代烃化合物来改变氟在所述卤代烃化合物中的分布。

9. 权利要求 4 的方法, 其中在所述作为催化剂使用的组合物存在的情况下, 通过使卤代烃化合物脱氟化氢来降低所述卤代烃化合物中的氟含量。

10. 权利要求 4 的方法, 其中在所述作为催化剂使用的组合物存在的情况下, 通过使卤代烃化合物与氯化氢在气相中反应来降低所述卤代烃化合物中的氟含量。

11. 一种制备含权利要求 1 的结晶钴取代 α -氧化铬的组合物的方法, 其包括:

(a) 通过向可溶钴盐和可溶三价铬盐的溶液中加入氢氧化铵使固体共沉淀，在溶液中每有 1 摩尔铬就含至少 3 摩尔硝酸根，钴的浓度为溶液中铬和钴总浓度的 0.05 - 6 摩尔%；在将至少 3 摩尔铵/摩尔溶液中的铬加入到溶液中之后；

(b) 收集在 (a) 中形成的共沉淀的固体；

(c) 干燥收集的固体；和

(d) 在氧的存在下、在 375 - 1000℃ 下锻烧干燥的固体。

12. 权利要求 11 的方法，其中步骤 (d) 为在空气中锻烧干燥的固体。

13. 权利要求 11 或 12 的方法，其中该可溶的钴盐是二价钴盐。

14. 权利要求 13 的方法，其中该可溶的钴盐和铬盐是硝酸盐。

15. 权利要求 14 的方法，其中该可溶的钴盐和铬盐是水合硝酸盐。

16. 权利要求 13 的方法，其中该水溶液中存在超过 3 摩尔硝酸铵/摩尔铬。

钴取代的氧化铬组合物，它们的制备
以及它们作为催化剂和催化剂前体的用途

发明领域

本发明涉及含铬的组合物和它们的制备以及它们用于烃和/或卤代烃的催化处理 (catalytic processing) 的应用。

背景技术

众所周知， α - Cr_2O_3 和 α - Fe_2O_3 都具有 α - Al_2O_3 (刚玉) 的结构，即 M^{3+} 离子占据六方紧密堆积的氧化物晶格中八面体的位置。可是， CoO 具有与 NaCl 相似的晶格，而 Co_3O_4 具有正常尖晶石结构。在标准的协议 (treatises) 中描述了这些基本结构；例如，见 Structural Inorganic Chemistry 的第 538, 543-545 和 550 页，A. F. Wells, 第 5 版，Clarendon Press, Oxford, UK (1986)。在 Wilhelmi, Acta Chemica Scandinavica, 第 22 卷，第 2565 - 2573 页中描述了 γ -氧化铬 ($\text{CrO}_{2.44}$)。

已经制备了许多晶格的阳离子位置被不同金属占据的混合金属氧化物。例如，已知 $(\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x})_2\text{O}_3$ 型的固溶体，其中 $0 < x < 1$ 。已经通过标准的陶瓷或溶胶-凝胶方法制备了这些材料，如 Music 等人，在 J. Materials Science, 第 31 卷，第 4067 - 4076 页 (1996) 中和 Bhattacharya 等人，在 J. Materials Science, 第 32 卷，第 577 - 560 (1997) 页中描述的。

具有尖晶石结构的混合 Cr-Co 氧化物是已知的 (例如，见 Bracconi 等人，Ann. Chim. Fr., 第 4 卷，第 331 - 338 页 (1979) 以及 Hanck 和 Laitinen, J. Inorg. Nucl. Chem., 第 33 卷，第 63 - 73 页 (1971))。

CrCoO_3 作为燃料电池组件中的内部连线材料 (见 Chem. Abs. 118: 9397)。在 Castiglioni 等人，J. Solid State Chemistry, 第 152 卷，526 - 532 (2000)；Nowotny 等人，J. Am. Ceram. Soc., 第 65 卷，第 192 - 196 页 (1982) 和 Zhang 等人，Journal of Power Sources, 第 83 卷，第 121 - 127 页 (1999) 中也公开了含钴和铬的各种混合金属氧化物。

使用某些金属氧化物作为氯化烃制造中的催化剂和/或催化剂前

体。氧化铬(III)是特别有用的,因为已经发现,其在高温下可以被 HF 氟化,从而产生氟化铬和氟氧化铬的混合物,而该混合物在有 HF 的情况下,是用于将 C-Cl 键转化为 C-F 键的有效催化剂。此在 HF 的作用下将 C-Cl 键转化为 C-F 键通常称为卤素交换,是许多氟氢化合物制造过程中的关键步骤。

可以通过多种方式制备用作催化剂前体的氧化铬组合物或该组合物可以呈现多种形式。可以通过还原三氧化铬(VI),通过 Guignet's 绿脱水或用碱使铬(III)盐沉淀来制备适用于气相氟化反应的氧化铬(见美国专利 US 3,258,500)。另一种有用形式的氧化铬是碱金属离子含量低的六方氢氧化氧化铬(chromium oxide hydroxide),如美国专利 US 3,978,145 中公开的。正如美国专利 US 3,992,325 中公开的,将化合物如 MF_4 ($M=Ti, Th, Ce$)、 MF_3 ($M=Al, Fe, Y$) 和 MF_2 ($M=Ca, Mg, Sr, Ba, Zn$) 加入到六方氢氧化氧化铬中来增加催化剂寿命。是特别有效氟化催化剂前体的一种形式的氧化铬是通过重铬酸铵热解制备的氧化铬,如美国专利 US 5,036,036 中公开的。

已经公开了向负载的和/或未负载的铬基氟化催化剂中加入其它化合物(例如,其它金属盐)。澳大利亚专利文献 AU-A-80340/94 公开了基于氧化铬(或铬的氧化物)和至少一种其它催化活性金属(例如 Mg、V、Mn、Fe、Co、Ni 或 Zn)的块状或负载的催化剂,其中氧化物的主要部分为结晶态(并且,当该催化剂是块状催化剂时,在用 HF 活化之后,其比表面至少为 $8 \text{ m}^2/\text{g}$)。公开的结晶相包括 Cr_2O_3 、 CrO_2 、 $NiCrO_3$ 、 $NiCrO_4$ 、 $NiCr_2O_4$ 、 $MgCrO_4$ 、 $ZnCr_2O_4$ 和这些氧化物的混合物。澳大利亚专利文献 AU-A-29972/92 公开了一种基于氧化铬和氧化镍的块状催化剂,其中镍/铬原子比为 0.05 - 5。美国专利申请公开 US 2001/0011061 A1 公开了基于氧化铬的氟化催化剂(任选,含 Mg、Zn、Co 和 Ni),其中氧化铬是至少部分结晶的。含钴和铬组合的氟化催化剂(例如,浸渍在载体上)是在美国专利 US 5,185,482 中公开的催化剂。美国专利 US 5,559,069 公开了特征在于某些二价金属氟化物(Mn、Co、Zn、Mg 和/或 Cd 的某些氟化物)和某些三价金属氟化物(Al、Ga、V 和/或 Cr 的氟化物)的分散相的均匀分散多相催化剂组合物。

还需要可以用于诸如以下过程的卤素交换催化剂:饱和和不饱和烃、氯代烃、氟氯代烃和氟氟烃的氟化和氯氟化;不饱和氟烃的氟化;

氟化有机化合物的异构化和歧化；氟代烃的脱氟化氢和氟碳化合物的氯化脱氟化 (chlorodefluorination)。

发明概述

本发明提供一种 α -氧化铬晶格中约 0.05 - 约 6 原子%的铬原子被三价钴 (Co^{3+}) 原子取代的结晶 α -氧化铬，和一种包含所述结晶钴取代 α -氧化铬作为含铬组分的含铬催化剂组合物。

本发明还提供一种制备含所述结晶钴取代 α -氧化铬的组合物的方法。该方法包括 (a) 通过向可溶钴盐和可溶三价铬盐的溶液中加入氢氧化铵 (氨水) 使固体共沉淀，该溶液在溶液中每有 1 摩尔铬 (即， Cr^{+3}) 就含至少 3 摩尔硝酸根 (即， NO_3^-)，钴的浓度为溶液中铬和钴总浓度的约 0.05 - 约 6 摩尔%；在每摩尔铬 (即， Cr^{+3}) 至少 3 摩尔铵 (即， NH_4^+) 加入到溶液中之后；(b) 收集在 (a) 中形成的共沉淀的固体；(c) 干燥收集的固体；和 (d) 煅烧干燥的固体。

本发明还提供一种通过用氟化剂 (例如，氟化氢) 处理所述结晶钴取代 α -氧化铬制备的含铬组分的含铬催化剂组合物。

本发明还提供一种在有催化剂的情况下改变氟在烃或卤代烃中分布 (即，含量和/或排列) 的方法。该方法的特征为使用含至少一种含铬组分的组合物作为催化剂，所述含铬组分选自所述结晶钴取代 α -氧化铬和所述处理过的钴取代 α -氧化铬。

附图简述

图 1 是名义上含 2 原子%钴的钴取代 α -氧化铬样品的能量分散谱 (energy dispersive spectroscopy, EDS)。

图 2 是没有钴取代的 α -氧化铬样品的 EDS 谱。

图 3 是钴铬尖晶石样品的 EDS 谱。

图 4 是与围绕 (a)、(b)、(c)、(d) 和 (e) 的局部原子结构有关的径向分布函数 (即，在距中心原子某一距离 r 处发现一个原子的概率) 的曲线，(a) CoO 中的钴中心原子、(b) Co_3O_4 中的钴中心原子、(c) Cr_2O_3 中的铬中心原子、(d) 名义上含 2 原子%钴的钴取代 α -氧化铬样品中的钴和 (e) 名义上含 10 原子%钴的钴取代 α -氧化铬样品中的钴。

发明详述

本发明的新组合物包括保持刚玉结构的含以 α -氧化铬中钴和铬的

总量计的约 0.05 - 约 6 原子% 钴的钴取代 α -氧化铬。本发明包括含所述结晶钴取代 α - Cr_2O_3 的催化组合物。结晶钴取代 α -氧化铬的通式为 α - $\text{Co}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_3$ ，其中 x 为 0.001 - 0.12。

可以通过使用共沉淀的上述方法制备本发明的组合物。在典型的共沉淀法中，制备钴(II)盐或钴(III)盐和铬(III)盐的水溶液。水溶液中钴盐和铬(III)盐的相对浓度由最终催化剂中所需的钴相对于铬的体积(bulk)摩尔%决定。水溶液中铬(III)的浓度典型为 0.3 - 3 体积摩尔(摩尔/升)，0.75 - 1.5 体积摩尔是优选的浓度。适用于制备水溶液的铬(III)盐是硝酸盐、硫酸盐、乙酸盐、甲酸盐、乙二酸盐、磷酸盐、溴化物和氯化物以及这些盐的各种水合形式。用于制备水溶液的其它铬(III)盐包括式 $[\text{CrL}_{6-z}\text{A}_z]^{+3-z}$ 的六配位络合物，其中各 L 是中性(即，不带电的)配位体，选自 H_2O 、 NH_3 、 C_1 - C_4 伯、仲或叔有机胺、 C_1 - C_4 烷基脒或吡啶，其中各 A 是阴离子配位体，选自氟离子、氯离子、溴离子、碘离子、氢氧根、亚硝酸根和硝酸根，其中 z 的值为 0 - 3 (含端值)。包括相当于两个 L 的中性二齿配位体如乙二胺，因为它们可以占据两个配位位置。也包括可以占据两个配位位置的阴离子二齿配位体如 C_1 - C_4 羧酸根。还包括相当于两个 A 配位体并可以占据超过一个配位位置的双阴离子(dianionic)配位体如硫酸根。

含碱金属的盐如硫酸铬钾不是优选的，因为碱金属的存在会妨碍催化剂活性(见美国专利 US 4,843,181)。铬(VI)前体如 CrO_3 尽管不是优选的，但可以使用，但需要在沉淀之前用化合物如乙醇还原成 Cr(III) 。

硝酸铬(III)或其水合形式如 $[\text{Cr}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_9]$ 是最优选的用于制备所述水溶液的铬(III)盐。

适用于制备该水溶液的钴(II)盐是硝酸盐、硫酸盐、甲酸盐、乙二酸盐、溴化物、氯化物以及这些盐的各种水合形式。含碱金属的盐如二硫酸钴钾不是优选的，因为碱金属的存在会妨碍催化剂活性。水合硝酸钴(II)(例如， $[\text{Co}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_6]$)是最优选的钴(II)盐。

用于制备该水溶液的钴(III)盐包括式 $[\text{CoL}_{6-z}\text{A}_z]^{+3-z}$ 的六配位络合物，其中各 L 是中性(即，不带电的)配位体，选自 H_2O 、 NH_3 、 C_1 - C_4 伯、仲或叔有机胺、 C_1 - C_4 烷基脒或吡啶，其中各 A 是阴离子配位体，

选自氟离子、氯离子、溴离子、碘离子、氢氧根、亚硝酸根和硝酸根，其中 Z 的值为 0-3 (含端值)。包括相当于两个 L 的中性二齿配位体如乙二胺，因为它们可以占据两个配位位置。也包括可以占据两个配位位置的阴离子二齿配位体如 C_1-C_4 羧酸根。还包括相当于两个 A 配位体并可以占据超过一个配位位置的双阴离子配位体如硫酸根。优选的钴 (III) 起始材料是六氨盐 (例如, $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ ，其中反离子是氯离子或硝酸根。氯化六氨钴 (III) (例如, $[Co(NH_3)_6]Cl_3$) 是最优选的钴 (III) 盐。

然后，在真空或高温下蒸发钴盐和铬 (III) 盐的水溶液以产生固体，然后煅烧。

然而，优选地，用碱如氢氧化铵 (氨水) 处理钴盐和铬 (III) 盐的水溶液以使钴和铬以氢氧化物的形式沉淀。可以使用含碱金属的碱如氢氧化钠或氢氧化钾或碳酸盐，但不是优选的。向钴和铬 (III) 盐的水溶液中加入氢氧化铵典型地是在 1-12 小时的时间内逐渐进行。在加入碱的过程中监视溶液的 pH 值。最终的 pH 值典型为 6.0-11.0，优选约 7.5-约 9.0，最优选约 8.0-8.7。典型地，在约 15-约 60℃，优选约 20-约 40℃ 下进行氢氧化钴/氢氧化铬混合物的沉淀。在加入氢氧化铵之后，典型地搅拌该混合物高达 24 小时。

受关注的是水溶液中存在过量的硝酸铵 (即，超过 3 摩尔硝酸铵/摩尔铬) 的制备。例如，除了来自氢氧化铵与硝酸铬的反应中已经存在的硝酸铵之外，可以在组合物共沉淀之前、之中或之后将每摩尔铬约 0.1-约 7.0 摩尔的额外硝酸铵加入到溶液中。意想不到地，我们发现，在脱水步骤之前向沉淀的氢氧化钴和氢氧化铬的混合物中加入过量硝酸铵可以用于降低 $\alpha-Co_xCr_{2-x}O_3$ 相的粒径，这又使该相的表面积和催化剂活性增加 (见制备实施例 15、17 和 18 以及实施例 20、21、30 和 31)。

在将硝酸铵加入到混合物中之后，优选在约 20-约 60℃ 的温度下搅拌约 0.5-10 小时 (优选约 1-5 小时)。然后，如下所示干燥并煅烧该混合物。

用于此目的其它试剂包括含水过氧化氢 (1-30% 溶液)、臭氧、过氧酸如过氧乙酸和过硫酸铵。可以使用诸如卤素这样的试剂，但不是优选的。含碱金属的试剂如过硫酸钾或过硼酸钠也可以使用但不是

优选的。

在氢氧化钴和氢氧化铬的混合物沉淀完成之后，如果需要，加入硝酸铵或其它试剂，通过蒸发干燥该混合物。

任选地，可以收集沉淀的氢氧化钴和氢氧化铬混合物，如果需要，在干燥之前用去离子水洗涤。这会影响催化剂的活性（见实施例 32 和 33）。

在干燥氢氧化钴和氢氧化铬混合物之后，然后通过将固体从约 250 °C 加热至约 350 °C 而使硝酸盐分解。然后，在约 375 - 约 1000 °C，优选约 400 - 约 600 °C 下煅烧得到的固体。当使用催化剂来改变氟在烃和卤代烃中的分布时，煅烧温度会影响催化剂的活性，并从而影响产物分布（见实施例 34 和 35）。较低的煅烧温度会导致存在一些残余的硝酸盐杂质。

优选在氧存在下，最优选在空气存在下进行煅烧。

本发明的金属氧化物组合物可以通过公认的分析技术表征，包括 X-射线吸收谱 (XAS)、X-射线粉末衍射 (XRD)、透射电子显微镜术 (TEM) 和能量分散谱学 (EDS)。EDS 与扫描或分析 TEM 结合是可利用的分析工具。

煅烧后，得到的钴取代的晶体通过 TEM 用肉眼不能与 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 区分。而且，X-射线和电子衍射研究与 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 结构完全一致，该结构具有与取代结构中 Cr (III) 的钴 (III) 的量成比例的晶格收缩。因此，推断该组合物具有通式 $\alpha\text{-Co}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_3$ ，其中 x 为 0.001 - 0.12。

通过使用 EDS 的元素分析清楚地表示本发明各种钴/铬组合物中钴的存在。图 1 说明名义上含 2 原子%钴的钴取代 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 样品的 EDS。为了对比，图 2 说明没有钴取代的 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 的 EDS，图 3 说明市售 CoCr_2O_4 ，钴铬尖晶石的 EDS。在这 3 幅图中的各图中，以千计数的 X-射线强度 I 对以千电子伏特 (keV) 计的能级 E 绘图。各图中的峰与某些元素的存在有关。在图 1 中，在 EDS 中清楚地表示了钴的存在，而在图 2 中没有钴峰。钴的含量较高（例如，组合物具有的钴体相组成 (bulk composition) 大于以总金属含量计的约 6 原子%钴）时，名义组成为 $(\text{Cr}_{0.5}\text{Co}_{0.5})_2\text{O}_4$ 且结晶尺寸为 10 nm 的第二类尖晶石相容易被 TEM 和 EDS 辨别出。图 3 中 Cr (原子量 52) 和 Co (原子量 59) 的 K_α 峰值的 2: 1 的相对高度表示 EDS 数据在定量基础上是有效的。

获得了名义上 100%Cr (没有加入钴)、Cr98%/Co2%、Cr95%/Co5% 和 Cr90%/Co10%的组合物的 XAS 和 XRD 数据。XAS 和 XRD 分析清楚地表明钴取代到 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 中。Cr98%/Co2%的 XRD 结果示于表 1 中。具有 3.1368、1.9211、1.3581、1.2464 和 1.1088 的间距 d 的衍射峰是由于加入到样品中、用于校准衍射仪的硅内标所致。可以将所有其它的衍射峰标引为晶胞体积稍减小的 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 结构。

表 1

名义上 98 原子%Cr/2 原子%Co 的 Co 取代 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 组合物的 XRD 结果

<u>d (埃)</u>	<u>高度</u>	<u>FWHM^a</u>
3.6263	134	0.627
3.1368	2539	0.135
2.6635	288	0.607
2.4656	668	0.448
2.2550	53	0.312
2.1661	292	0.450
2.0430	16	0.469
1.9211	1842	0.136
1.8105	128	0.634
1.6654	707	0.510
1.6382	1076	0.223
1.5772	37	0.202
1.4644	98	0.533
1.4260	289	0.579
1.3581	274	0.195
1.2907	92	0.762
1.2464	460	0.159
1.2352	55	0.566
1.2055	44	0.516
1.1486	40	0.283
1.1238	38	0.362
1.1088	689	0.162
1.1059	272	0.215

a. FWHM 是最大值一半处的全宽。

如果 Co 取代 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 相中的 Cr, 则预计其为八面体配位 ($N_{\text{Co-O}} = 6$), 并且为+3 氧化态。样品的 Cr-K 边的 XAS 结果表明, 所有的 Cr 都以 Cr^{3+} 的形式存在, 并且是八面体配位的。如果钴存在于电子显微镜观察到的类尖晶石相中, 则这些原子中的一些将具有四面体配位, 并且以+2 氧化态的形式存在。

图 4 说明了 5 种材料的径向分布函数 (RDF)。径向分布函数表示在距中心原子某一距离 r 处发现一个原子的概率。通过取决于原子类型的因素加权这些概率。因此, RDF 是围绕中心原子的局部原子结构的表现。通过广延 X-射线吸收精细结构 (EXAFS) 数据的傅里叶变换获得 RDF, 并可以通过无量纲数值 F 对分离距离 r 的曲线表示。简单说来, 可以将 RDF 图中的峰视为在围绕中心原子的配位球的距离的表示。当由于激发电子的被散射的相移而未进行修正时, 预计在实际的间距与图中所示的“ r ”间有微小的差别。在图 4 中, 对于 5 种材料中的每一种, 相对于对间距 r (以埃表示, 相移未修正) 绘制 F 。图 4 中包括曲线 A 表示围绕 CoO 中钴的局部结构; 曲线 B 表示围绕 Co_3O_4 中钴的局部结构; 曲线 C 表示围绕 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 中铬的局部结构。图 4 中还包括曲线 D 表示围绕名义组成为 98%铬和 2%钴的钴取代 α -氧化铬中钴的局部结构, 和曲线 E 表示围绕名义组成为 90%铬和 10%钴的钴取代 α -氧化铬中钴的局部结构。在此样品中, 通过电子显微镜术未检测到尖晶石相, 因此认为所有的 Co 都与 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 相有关, 或者作为分离氧化钴涂层, 或者作为 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 晶格中 Cr 的替代物。图 4 中表示围绕名义组成为 98%铬和 2%钴的钴取代 α -氧化铬中钴的局部结构的曲线表明, 围绕此样品中 Co 的局部原子结构与预计的普通氧化钴相不相似, 而与 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 相中 Cr 的局部原子结构非常相似。

表 2 显示了由 Co K 边吸收谱的 XAS 分析获得的平均第一近邻配位数 ($N_{\text{Co-O}}$) 和平均 Co 氧化态以及通过 XRD 获得的类 α -氧化铬相的晶胞体积。

表 2
金属取代的 α -氧化铬 (III) 的表征

组成	Cr/Co 原子 %	平均 N (Co-O)	平均 Co 氧化态	晶胞体积 (nm ³)
Cr100%	100/0			0.284839
Cr98%Co2%	98/2	6.01	2.940	0.284614
Cr95%Co5%	95/5	5.67	2.840	0.284268
Cr90%Co10%	90/10	5.46	2.634	0.284177

考虑离子半径可以理解引入 Co 时晶胞体积减小。如果 Co^{+3} 取代进入 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 中 Cr^{+3} 的八面体环境, 它们将采取低自旋结构, 如 Cotton 在 *Chemical Applications of Group Theory*, 第 3 版 (New York, Wiley, 1990) 的第 8 章中论述的。使用如 Shannon 和 Prewitt 在 *Acta Crystallographica*, 第 B25 卷, 第 925-945 页 (1969) 中给出的高自旋 Cr^{+3} (62 pm)、低自旋 Co^{+3} (53 pm) 和 O^{2-} (137 pm) 的离子半径, 晶胞体积减小与取代 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 晶格中的高自旋 Cr^{+3} 的低自旋 Co^{+3} 的量有关。这些关系概括在表 3 中, 表 3 说明了对于 4 种 Co 取代的组合物, 基于配位数、氧化态和晶胞体积的实际取代进入 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 相中的钴量。表 3 中的数据非常一致, 其表示钴在 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 相中的溶解度极限为约 6 原子%。图 4 中的曲线提供了钴总浓度超过 6 原子%的钴溶解度限制的进一步指示, 该图表示围绕名义组成为 90%铬和 10%钴的钴取代 α -氧化铬中钴的局部结构。此曲线表明一些钴以 Co_3O_4 的形式存在。

表 3

各种组合物的取代进入 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 晶格中钴的量钴取代进入 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 晶格中的原子%

组合物	基于 N (Co-O)	根据 Co 氧化态	基于晶胞体积
Cr98%/Co2%	2.00 (0.15)	1.82 (0.03)	1.72 (0.4)
Cr95%/Co5%	3.75 (0.38)	3.80 (0.08)	4.37 (0.4)
Cr90%/Co10%	5.94 (0.75)	4.51 (0.15)	5.06 (0.4)

在本发明的氧化铬组合物中可以存在其它相如铬钴尖晶石相。通过 EDS 和 TEM 检测到存在总化学计量比为 $(\text{Co}_{0.5}\text{Cr}_{0.5})_3\text{O}_4$ 的这些相。这些相通常相对于类 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 相比较小，并通常具有较小的粒径。

本发明氧化铬组合物的表面积典型为约 $1 - 100 \text{ m}^2/\text{g}$ 。通过本发明方法制备的组合物中存在的 $\alpha\text{-Co}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_3$ 相典型地由粒径为约 $20 - 400 \text{ nm}$ ，典型地约 $40 - 250 \text{ nm}$ 的晶体构成。本发明包括粒径小于 20 nm 的微晶材料。

煅烧的本发明氧化铬组合物可以形成各种形状如小球、颗粒和供包装反应器使用的挤出物。它也可以以粉末的形式使用。

本发明氧化铬组合物的钴含量影响氟化混合金属氧化物后获得的催化剂的活性。例如，在将 $\text{CCl}_2=\text{CClCF}_3$ 氟氟化为 $\text{CF}_3\text{CClFCF}_3$ 中，相对于不含钴的铬催化剂而言，由于催化剂中具有 $2 - 5$ 原子%钴的组合物，用于形成 $\text{CF}_3\text{CClFCF}_3$ 的氟化的含钴和铬的金属氧化物催化剂的活性得以改进（见表 4）。而且，与本发明的教导一致，通过在脱水和煅烧之前用试剂如硝酸铵处理硝酸钴（II）和硝酸铬（III）的初始溶液可以提高含给定比率钴和铬的组合物的活性。

表 4

用于将 $\text{CCl}_2 = \text{CClCF}_3$ 氟氟化为
 $\text{CF}_3\text{CClFCF}_3^a$ 的氟化氧化钴/铬的活性

Cr/Co 比	煅烧温度	400℃下产物中的 $\text{CF}_3\text{CClFCF}_3\%$
100/0	400℃	24.1
99/1	400℃	47.4
98/2	400℃	46.6
98/2	550℃	36.7
97/3	400℃, 洗涤过的	31.7
95/5	400℃, 过量 NH_4NO_3	27.6 ^b

a. 通过使用氨的共沉淀法制备催化剂。HF、1213xa 和 Cl_2 的摩尔进料比为 30: 1 : 2。

b. 反应器温度 350℃。

钴铬尖晶石不被认为是用于氟化或氟氟化反应的有效催化剂（见对比例 26）。

本发明的组合物还可以包括一种或多种金属化合物形式的、改变结晶钴取代 α -氧化铬或含钴和铬的氟化金属氧化物催化剂的选择性或活性的添加剂。合适的添加剂选自 Mg、Ca、Sc、Y、La、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Ce 和 Zn 的氟化物、氧化物或氟氧化物。

以组合物的金属总量计，本发明组合物中添加剂的总含量为约 0.05 - 约 15 原子%。可以通过标准方法如浸渍将添加剂引入本发明的组合物中。

典型地，在用作改变烃和/或卤代烃化合物中氟分布的催化剂之前，用氟化剂预处理煅烧的组合物。典型地，此氟化剂是 HF，尽管可以使用其它材料如四氟化硫，磺酰氟和氟化烃化合物如三氟氟甲烷、二氟二氟甲烷、氟二氟甲烷、三氟甲烷或 1, 1, 2-三氟三氟乙烷。例如，可以通过将催化剂放入合适的容器中，此后，使 HF 通过干燥、煅烧

的催化剂以用 HF 使该催化剂部分饱和而实现此预处理, 所述合适的容器可以是用于进行本发明方法的反应器。这通过在例如约 200 - 约 450℃ 的温度下使 HF 经过催化剂一段时间, 例如约 0.1 - 约 10 小时而方便地进行。然而, 此预处理不是必要的。

如上所述, 本发明提供的催化剂可以用于改变氟在烃和/或卤代烃中的分布。可以通过提高烃或卤代烃中氟含量来改变氟在烃或卤代烃中的分布。也可以通过降低卤代烃中的氟含量和/或重排氟原子在卤代烃碳原子上的位置而改变卤代烃中的氟分布。受关注的是改变含 1-12 个碳原子的卤代烃中氟分布的方法, 特别是改变含 1-6 个碳原子的卤代烃中氟分布的方法。也受关注的是提高含 1-12 个碳原子的烃中氟含量的方法, 特别是提高含 1-6 个碳原子的烃中氟含量的方法。改变氟在卤代烃中分布的方法包括氟化、氯氟化、异构化、歧化、脱氟化氢和氯化脱氟化。本发明方法的特征在于使用以下组合物作为催化剂, 所述组合物包括至少一种选自如上所述结晶钴取代 α -氧化铬和所述的已经用氟化剂处理的钴取代 α -氧化铬中的含铬组分。适用于氟化、氯氟化、异构化、歧化、脱氟化氢和氯化脱氟化过程的典型饱和卤代烃是具有式 $C_nH_aBr_bCl_cF_d$ 的卤代烃, 其中 n 为 1-6 整数, a 为 0-12 整数, b 为 0-4 整数, c 为 0-13 整数, d 为 0-13 整数, b 、 c 和 d 的和至少为 1, a 、 b 、 c 和 d 之和等于 $2n+2$, 条件是对异构化、歧化和脱氟化氢, n 至少为 2; 对于脱氟化氢过程, a 至少为 1; 对于氯化脱氟化过程, b 为 0; 对于氟化过程, $b+c$ 至少为 1; 对于脱氟化氢过程, $b+c$ 为 0; 对于氟化、氯化脱氟化、异构化、歧化和脱氟化氢过程, $a+b+c$ 至少为 1; 对于异构化、歧化、脱氟化氢和氯化脱氟化过程, d 至少为 1。适用于氟化、氯氟化、异构化、歧化和氯化脱氟化过程的典型不饱和卤代烃是具有式 $C_pH_eBr_fCl_gF_h$ 的卤代烃, 其中 p 为 2-6 整数, e 为 0-10 整数, f 为 0-2 整数, g 为 0-12 整数, h 为 0-11 整数, f 、 g 和 h 的和至少为 1, 且 e 、 f 、 g 和 h 的和等于 $2p$, 条件是对氯化脱氟化过程, f 为 0; 对于异构化和歧化过程, $e+f+g$ 至少为 1; 对于异构化、歧化和氯化脱氟化过程, h 至少为 1。适用于氯氟化的典型饱和烃类是具有式 C_qH_r 的烃类, 其中 q 为 1-6 整数, r 为 $2q+2$ 。适用于氟化和氯氟化的典型不饱和烃类是具有式 C_iH_j 的烃类, 其中 i 为 2-6 整数, j 为 $2i$ 。

氟化

本发明包括通过在有催化剂组合物(1)的情况下,使所述的化合物与氟化氢在气相中反应而提高卤代烃或者不饱和烃化合物中氟含量的方法,所述催化剂组合物包括选自上述结晶钴取代的 α -氧化铬和所述的已经用氟化剂处理的钴取代 α -氧化铬中的至少一种含铬组分。该催化剂组合物可以任选地含额外的组分如添加剂以改变该催化剂的活性和选择性。

适合作为本发明氟化过程起始材料的卤代烃化合物可以是饱和的或不饱和的。适用于本发明氟化过程的饱和卤代烃化合物包括通式为 $C_nH_aBr_bCl_cF_d$ 的卤代烃化合物,其中 n 为1-6整数, a 为0-12整数, b 为0-4整数, c 为0-13整数, d 为0-13整数, a 、 b 、 c 和 d 的和等于 $2n+2$,条件是 $b+c$ 至少为1。适用于本发明氟化过程的不饱和卤代烃化合物包括通式 $C_pH_eBr_fCl_gF_h$ 的化合物,其中 p 为2-6整数, e 为0-10整数, f 为0-2整数, g 为0-12整数, h 为0-11整数, f 、 g 和 h 的和至少为1, e 、 f 、 g 和 h 的和等于 $2p$ 。适用于氟化的不饱和烃类是具有式 C_iH_j 的烃类,其中 i 为整数2-6, j 为 $2i$ 。可以通过在有催化剂组合物(1)的情况下,使所述的化合物与HF在气相中反应而提高式 $C_nH_aBr_bCl_cF_d$ 的饱和化合物、式 $C_pH_eBr_fCl_gF_h$ 的不饱和化合物和/或式 C_iH_j 的不饱和化合物中的氟含量,所述催化剂组合物包括选自上述结晶钴取代的 α -氧化铬和所述的已经用氟化剂处理的钴取代 α -氧化铬中的至少一种含铬组分。在本文中,将这种过程称为气相氟化反应。

典型地,在约150-500℃下进行气相氟化反应。对于饱和化合物,优选在约175-400℃,更优选约200-约350℃下进行氟化。对于不饱和化合物,优选在约150-350℃,更优选约175-约300℃下进行氟化。

典型地,在大气压和超大气压下(2)进行气相氟化反应。出于下游分离过程(例如,蒸馏)中方便的原因,可以使用高达约30个大气压的压力。

典型地,在管状反应器中进行气相氟化反应。反应器及与其有关的进料管、出料管和有关的装置应该由耐氟化氢和氟化氢的材料制

造。氟化技术中众所周知的、典型的构造材料包括不锈钢，特别是奥氏体型不锈钢、众所周知的高镍合金如 Monel[®]铜镍合金、Hastelloy[®]镍基合金和 Inconel[®]镍铬合金以及包覆铜的钢。

典型地，反应器中接触时间为约 1 - 约 120 秒，优选约 5 - 约 60 秒。

与不饱和烃或卤代烃化合物反应的 HF 的量应该至少为化学计量比的量。该化学计量比的量基于除了用于使碳-碳双键（如果存在）饱和的 1 摩尔 HF 之外，待被 F 取代的 Br 和/或 Cl 取代基的数目计。典型地，HF 与所述式 $C_nH_xBr_yCl_zF_d$ 、 $C_pH_qBr_rCl_sF_h$ 和 C_1H_j 的化合物的摩尔比为约 0.5: 1 - 100: 1，优选约 2: 1 - 约 50: 1，更优选约 3: 1 - 约 20: 1。总的来说，对于给定的催化剂组合物，温度越高、接触时间越长，转化为氟化产物的转化率就越高。上述变量可以彼此平衡，从而使较高氟取代的产物的形成最大。

在有本发明催化剂的情况下，可以与 HF 反应的式 $C_nH_xBr_yCl_zF_d$ 的饱和化合物的例子包括 CH_2Cl_2 , CH_2Br_2 , $CHCl_3$, CCl_4 , C_2Cl_6 , C_2BrCl_5 , C_2Cl_5F , $C_2Cl_4F_2$, $C_2Cl_3F_3$, $C_2Cl_2F_4$, C_2ClF_5 , C_2HCl_5 , C_2HCl_4F , $C_2HCl_3F_2$, $C_2HCl_2F_3$, C_2HClF_4 , C_2HBrF_4 , $C_2H_2Cl_4$, $C_2H_2Cl_3F$, $C_2H_2Cl_2F_2$, $C_2H_2ClF_3$, $C_2H_3Cl_3$, $C_2H_3Cl_2F$, $C_2H_3ClF_2$, $C_2H_4Cl_2$, C_2H_4ClF , $C_3Cl_6F_2$, $C_3Cl_5F_3$, $C_3Cl_4F_4$, $C_3Cl_3F_5$, C_3HCl_7 , C_3HCl_6F , $C_3HCl_5F_2$, $C_3HCl_4F_3$, $C_3HCl_3F_4$, $C_3HCl_2F_5$, $C_3H_2Cl_6$, $C_3H_2BrCl_5$, $C_3H_2Cl_5F$, $C_3H_2Cl_4F_2$, $C_3H_2Cl_3F_3$, $C_3H_2Cl_2F_4$, $C_3H_2ClF_5$, $C_3H_3Cl_5$, $C_3H_3Cl_4F$, $C_3H_3Cl_3F_2$, $C_3H_3Cl_2F_3$, $C_3H_3ClF_4$, $C_3H_4Cl_4$, $C_4Cl_4Cl_4$, $C_4Cl_4Cl_6$, $C_4H_5Cl_5$, $C_4H_5Cl_4F$, 和 $C_5H_4Cl_8$ 。

可以在上述状态下，使用本发明催化剂进行的饱和卤代烃化合物氟化反应的具体例子包括 CH_2Cl_2 转化为 CH_2F_2 ， $CHCl_3$ 转化为 $CHCl_2F$ 、 $CHClF_2$ 和 CHF_3 的混合物、 CH_3CHCl_2 转化为 CH_3CHClF 和 CH_3CHF_2 的混合物， CH_2ClCH_2Cl 转化为 CH_3CHClF 和 CH_3CHF_2 的混合物， CH_3CCl_3 转化为 CH_3CCl_2F 、 CH_3CClF_2 和 CH_3CF_3 的混合物， CH_2ClCF_3 转化为 CH_2FCF_3 ， $CHCl_2CF_3$ 转化为 $CHClFCF_3$ 和 CHF_2CF_3 的混合物， $CHClFCF_3$ 转化为 CHF_2CF_3 ， $CHBrFCF_3$ 转化为 CHF_2CF_3 ， $CCl_3CF_2CCl_3$ 转化为 $CCl_2FCF_2CClF_2$ 和 $CClF_2CF_2CClF_2$ 的混合物， $CCl_3CH_2CCl_3$ 转化为 $CF_3CH_2CF_3$ ， $CCl_3CH_2CHCl_2$ 转化为 $CF_3CH_2CHF_2$ 、 $CF_3CH=CHCl$ 和 $CF_3CH=CHF$ 的混合物， $CF_3CCl_2CClF_2$ 转化为 $CF_3CCl_2CF_3$ 和 $CF_3CClFCF_3$ 的混合物， $CF_3CCl_2CF_3$ 转化为 CF_3ClFCF_3 ，含 $CF_3CF_2CHCl_2$ 和

$\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$ 的混合物转化为 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHClF}$ 和 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHF}_2$ 的混合物。

在有本发明催化剂的情况下, 可以与 HF 反应的式 $\text{C}_p\text{H}_q\text{Br}_r\text{Cl}_s\text{F}_h$ 和 C_iH_j 的不饱和化合物的例子包括 C_2Cl_4 , C_2BrCl_3 , $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}$, $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{F}_2$, C_2ClF_3 , C_2F_4 , C_2HCl_3 , C_2HBrCl_2 , $\text{C}_2\text{HCl}_2\text{F}$, C_2HClF_2 , C_2HF_3 , $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{ClF}$, $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_2$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{F}$, C_2H_4 , C_3H_8 , $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$, $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2$, $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$, $\text{C}_3\text{H}_2\text{Cl}_4$, C_3HCl_5 , C_3Cl_6 , $\text{C}_3\text{Cl}_5\text{F}$, $\text{C}_3\text{Cl}_4\text{F}_2$, $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{F}_3$, $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_4$, C_3ClF_5 , C_3HF_5 , $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_4$, C_3F_8 , C_4Cl_8 , $\text{C}_4\text{Cl}_7\text{F}$, $\text{C}_4\text{Cl}_6\text{F}_2$, $\text{C}_4\text{Cl}_5\text{F}_3$, $\text{C}_4\text{Cl}_4\text{F}_4$, $\text{C}_4\text{Cl}_3\text{F}_5$, $\text{C}_4\text{Cl}_2\text{F}_6$, C_4ClF_7 , $\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_6$, 和 C_4HClF_6 。

可以使用本发明催化剂进行的不饱和卤代烃化合物氟化反应的具体例子包括 $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ 转化为 CH_2ClCF_3 和 CH_2FCF_3 的混合物, $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ 转化为 CHCl_2CF_3 、 $\text{CHClF}_2\text{CF}_3$ 和 CHF_2CF_3 的混合物, $\text{CCl}_2=\text{CH}_2$ 转化为 $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ 、 CH_3CClF_2 和 CH_3CF_3 的混合物, $\text{CH}_2=\text{CHCl}$ 转化为 CH_3CHClF 和 CH_3CHF_2 的混合物, $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ 转化为 CH_3CF_3 , $\text{CCl}_2=\text{CClCF}_3$ 转化为 $\text{CF}_3\text{CHClCClF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CHClCF}_3$ 和/或 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CF}_2$ 的混合物, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ 转化为 $\text{CF}_3\text{CHFCF}_3$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ 转化为 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$ 转化为 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ 。

2002年8月22日申请的美国专利申请 60/405,223 [CL 2109 USPRV] 提供了关于制备五氟乙烷的其它信息, 在此全文引入作为参考。

受关注的是通过式 CHZ_2CZ_3 的卤代乙烷的氟化制造 1,1,1,2,2-五氟乙烷 (即 CHF_2CF_3 或 $\text{HFC}-125$) 的催化过程, 其中各 Z 选自 F 、 Cl 和 Br , 条件是不超过 4 个 Z 是 F 。优选的式 CHZ_2CZ_3 的卤代乙烷包括 2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷 ($\text{HCFC}-123$) 和 1,2,2-三氯-1,1-二氟乙烷 ($\text{HCFC}-122$)。在有本发明催化剂的情况下, 通过使 CHZ_2CZ_3 在气相中与 HF 反应来制备 $\text{HFC}-125$ 。在有本发明催化剂的情况下, 上述五卤代乙烷与 HF 的反应在约 $150-400^\circ\text{C}$, 更优选约 $200-380^\circ\text{C}$ 下进行。供应给反应器的 HF 的量应该至少为基于 CHZ_2CZ_3 起始材料中 Cl 或 Br 取代基的数目的化学计量比的量。在氟化 $\text{HCFC}-123$ 的情况下, HF 与 $\text{HCFC}-123$ 的化学计量比为 2:1。典型地, HF 与 CHZ_2CZ_3 起始材料的优选比例为约化学计量比至约 20:1。优选的接触时间为 1-60 秒。空气形式或与惰性稀释剂如氮、氩或氦共流形式的氧与反应物一起加入, 或如果需要, 作为单独的催化剂处理。

还需要关注的是通过式 $\text{C}_3\text{Cl}_{6-x}\text{F}_x$ 的六卤代丙烯的氟化制造 2-氯-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷 (即 $\text{CF}_3\text{CHClCF}_3$ 或 $\text{HCFC}-226\text{da}$) 的催化过程,

其中 x 等于 0-5。优选的式 $C_3Cl_{6-x}F_x$ 的六卤代丙烯包括 1,2,2-三氯-3,3,3-三氟-1-丙烯 (即 $CCl_2=CClCF_3$ 或 CFC-1213xa) 和六氟丙烯 (即 $CCl_2=CClCF_3$)。在约 150-约 400℃, 优选约 200-约 350℃下, 在有本发明催化剂的情况下, 通过上述不饱和化合物在气相中与 HF 反应来制备 HCFC-226da。

供应给反应器的 HF 的量应该至少为基于 $C_3Cl_{6-x}F_x$ 起始材料中 Cl 取代基的数目计的化学计量比的量。在氟化 CFC-1213xa 的情况下, HF 与 CFC-1213xa 的化学计量比为 3: 1。典型地, HF 与 $C_3Cl_{6-x}F_x$ 起始材料的优选比例为约化学计量比至约 25: 1。优选的接触时间为 1-60 秒。

在气相氟化反应中也可以使用饱和卤代烃化合物的混合物或不饱和烃和/或卤代烃化合物的混合物, 以及含不饱和烃和卤代烃化合物的混合物。可以经受使用本发明催化剂的气相氟化反应的饱和卤代烃化合物的混合物以及不饱和烃和不饱和卤代烃化合物的混合物的具体例子包括 CH_2Cl_2 和 $CCl_2=CCl_2$ 的混合物, CCl_2FCClF_2 和 CCl_3CF_3 的混合物, $CCl_2=CCl_2$ 和 $CCl_2=CClCCl_3$ 的混合物, $CH_2=CHCH_3$ 和 $CH_2=CClCH_3$ 的混合物, CH_2Cl_2 和 CH_3CCl_3 的混合物, CHF_2CClF_2 和 $CHCl_2CF_3$ 的混合物, $CHCl_2CCl_2CH_2Cl$ 和 $CCl_3CHClCH_2Cl$ 混合物, $CHCl_2CH_2CCl_3$ 和 $CCl_3CHClCH_2Cl$ 的混合物, $CHCl_2CHClCCl_3$ 、 $CCl_3CH_2CCl_3$ 和 $CCl_3CCl_2CH_2Cl$ 的混合物, $CHCl_2CH_2CCl_3$ 和 $CCl_3CH_2CCl_3$ 的混合物, $CF_3CH_2CCl_2F$ 和 $CF_3CH=CCl_2$ 的混合物以及 $CF_3CH=CHCl$ 和 $CF_3CH=CCl_2$ 的混合物。

氟氟化

本发明包括通过在有催化剂组合物存在的情况下, 使所述的化合物与氟化氢 (HF) 和氟 (Cl_2) 在气相中反应而提高烃化合物或卤代烃化合物中氟含量的方法, 所述催化剂组合物包括选自上述结晶钴取代的 α -氧化铬和所述的已经用氟化剂处理的钴取代 α -氧化铬中的至少一种含铬组分。该催化剂组合物可以任选地含额外的组分如另一种催化有效金属。

适合作为本发明氟氟化过程起始材料的卤代烃化合物可以是饱和的或不饱和的。适用于本发明氟氟化过程的饱和卤代烃化合物包括通式为 $C_nH_aBr_bCl_cF_d$ 的卤代烃化合物, 其中 n 为 1-6 整数, a 为 0-12

整数, b 为 0-4 整数, c 为 0-13 整数, d 为 0-13 整数, b 、 c 和 d 的和至少为 1, a 、 b 、 c 和 d 的和等于 $2n+2$, 条件是 $a+b+c$ 至少为 1. 优选的氯氟化过程包括涉及其中 a 至少为 1 的所述饱和起始材料的氯氟化过程。适用于氯氟化的饱和烃化合物是具有式 C_qH_r 的饱和烃化合物, 其中 q 为 1-6 的整数, r 为 $2q+2$. 适用于本发明氯氟化过程的不饱和卤代烃化合物包括通式 $C_pH_eBr_fCl_gF_h$ 的化合物, 其中 p 为 2-6 整数, e 为 0-10 整数, f 为 0-2 整数, g 为 0-12 整数, h 为 0-11 整数, f 、 g 和 h 的和至少为 1, e 、 f 、 g 和 h 的和等于 $2p$. 适用于氯氟化的不饱和烃化合物类是具有式 C_iH_j 的烃类, 其中 i 为 2-6 整数, j 为 $2i$. 可以通过在有催化剂组合物的情况下, 使所述的化合物与 HF 和 Cl_2 在气相中反应而提高式 $C_nH_aBr_bCl_cF_d$ 和 C_qH_r 的饱和化合物和/或式 $C_pH_eBr_fCl_gF_h$ 和 C_iH_j 的不饱和化合物中的氟含量, 所述催化剂组合物包括选自上述结晶钴取代的 α -氧化铬和所述的已经用氟化剂处理的钴取代 α -氧化铬中的至少一种含铬组分。在本文中, 将这种过程称为气相氯氟化反应。

气相氯氟化反应的状态在温度范围、接触时间、压力和 HF 与卤代烃化合物的摩尔比方面与上述气相氟化反应的相似。供应给反应器的氯 (Cl_2) 的量基于供应给反应器的卤代烃化合物是否是不饱和的以及 $C_nH_aBr_bCl_cF_d$ 、 C_qH_r 、 $C_pH_eBr_fCl_gF_h$ 和 C_iH_j 中待被氯和氟取代的氢的数目计。使碳-碳双键饱和需要 1 摩尔 Cl_2 , 每个被氯或氟取代的氢需要 1 摩尔 Cl_2 . 出于实践的原因, 需要稍微超过化学计量比量的氯气, 但大大过量的氯将导致产物完全氯氟化。 Cl_2 与卤代烃化合物的比典型为约 1: 1 - 约 10: 1.

可以使用本发明催化剂进行的通式 $C_nH_aBr_bCl_cF_d$ 的饱和卤代烃化合物和通式 C_qH_r 的饱和烃化合物的气相氯氟化反应的具体例子包括 C_2H_6 转化为含 CH_2ClCF_3 的混合物, CH_2ClCF_3 转化为 $CHClCF_3$ 和 CHF_2CF_3 的混合物, $CCl_3CH_2CH_2Cl$ 转化为 $CF_3CCl_2CClF_2$ 、 $CF_3CCl_2CF_3$ 、 $CF_3CClFCClF_2$ 和 $CF_3CClFCF_3$ 的混合物, $CCl_3CH_2CHCl_2$ 转化为 $CF_3CCl_2CClF_2$ 、 $CF_3CCl_2CF_3$ 、 $CF_3CClFCClF_2$ 和 $CF_3CClFCF_3$ 的混合物, $CCl_3CHClCH_2Cl$ 转化为 $CF_3CCl_2CClF_2$ 、 $CF_3CCl_2CF_3$ 、 $CF_3CClFCClF_2$ 和 $CF_3CClFCF_3$ 的混合物, $CHCl_2CCl_2CH_2Cl$ 转化为 $CF_3CCl_2CClF_2$ 、 $CF_3CCl_2CF_3$ 、 $CF_3CClFCClF_2$ 和 $CF_3CClFCF_3$ 的混合物, $CCl_3CH_2CH_2Cl$ 转化为 $CF_3CCl_2CHF_2$ 、 $CF_3CClFCHF_2$ 、

$\text{CF}_3\text{CClFCClF}_2$ 和 $\text{CF}_3\text{CClCF}_3$ 的混合物, $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CHCl}_2$ 转化为 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CClFCHF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CClFCClF}_2$ 和 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ 的混合物。

可以使用本发明催化剂进行的通式 $\text{C}_p\text{H}_q\text{Br}_r\text{Cl}_s\text{F}_h$ 的不饱和卤代烃化合物和通式 C_iH_j 的不饱和烃化合物的气相氯氟化反应的具体例子包括 C_2H_4 转化为 $\text{CCl}_3\text{CClF}_2$ 、 $\text{CCl}_2\text{FCCl}_2\text{F}$ 、 $\text{CClF}_2\text{CCl}_2\text{F}$ 、 CCl_3CF_3 、 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{F}$ 和 $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ 的混合物, C_2Cl_4 转化为 $\text{CCl}_3\text{CClF}_2$ 、 $\text{CCl}_2\text{FCCl}_2\text{F}$ 、 $\text{CClF}_2\text{CCl}_2\text{F}$ 、 CCl_3CF_3 、 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{F}$ 和 $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ 的混合物, C_3H_6 或 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CCl}_2$ 转化为 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CClF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CClFCClF}_2$ 和 $\text{CF}_3\text{CClFCF}_3$ 的混合物。

要关注的是在有本发明催化剂的情况下, 通过使乙烷与 HF 和 Cl_2 在气相中反应来制造含 2-氯 1, 1, 1-三氟乙烷 (即 CH_2ClCF_3 或 HCFC-133a) 的混合物的催化过程。乙烷的氯氟化在约 150 - 约 400℃, 更优选约 300 - 约 400℃ 下进行。HF 与乙烷的摩尔比优选为约 3: 1 - 约 15: 1, 氯与乙烷的摩尔比优选为约 2: 1 - 5: 1。优选的接触时间为约 5 - 约 60 秒。空气形式或与惰性稀释剂如氮、氩或氦共流形式的氧与反应物一起加入, 或如果需要, 作为单独的催化剂处理。

受关注的是通过式 $\text{C}_3\text{Cl}_{6-x}\text{F}_x$ 的六卤代丙烯的氯氟化制造 1, 2, 2-三氯-1, 1, 3, 3, 3-五氟丙烷 (即 $\text{CClF}_2\text{CCl}_2\text{CF}_3$ 或 CFC-215aa)、2, 2-二氯-1, 1, 1, 3, 3-五氟丙烷 (即 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ 或 CFC-216aa)、1, 2-二氯-1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟丙烷 (即 $\text{CClF}_2\text{CClFCF}_3$ 或 CFC-216ba) 和 2-氯-1, 1, 1, 2, 3, 3, 3-七氟丙烷 (即 $\text{CF}_3\text{CClFCF}_3$ 或 CFC-217ba) 的混合物的催化过程, 其中 x 等于 0 - 4。优选的式 $\text{C}_3\text{Cl}_{6-x}\text{F}_x$ 的六卤代丙烯包括 1, 2, 2-三氯-3, 3, 3-三氟-1-丙烯 (即 $\text{CCl}_2=\text{CClCF}_3$ 或 CFC-1213xa) 和 六氟丙烯 (即 $\text{CCl}_2=\text{CClCCl}_3$)。在约 150 - 约 450℃, 优选约 250 - 400℃ 下, 在有本发明催化剂的情况下, 通过上述不饱和化合物在气相中与 Cl_2 和 HF 反应来制备 CFC-215aa 、-216aa、-216ba 和 -217ba 的混合物。

供应给反应器的 HF 的量应该至少为基于 $\text{C}_3\text{Cl}_{6-x}\text{F}_x$ 起始材料中 Cl 取代基的数目和所需最终产物组成计的化学计量比的量。在将 CFC-1213xa 氯氟化为氟取代基平均数为 6 的氯氟丙烷的混合物的情况下, HF 与 CFC-1213xa 的化学计量比为 3: 1。典型地, HF 与 $\text{C}_3\text{Cl}_{6-x}\text{F}_x$ 起始材料的优选比例为化学计量比至约 30: 1, 更优选约 8: 1 - 25: 1。

供应给反应器的氯的量应该至少为化学计量比的量。 Cl_2 与 CFC-1213xa 的优选摩尔比为约 1: 1 - 约 5: 1。

优选的接触时间为约 5 - 约 60 秒。

在 2002 年 8 月 22 日申请的美国专利申请 US 60/405, 222 [CL2108 US PRV] 中提供了 CFC-1213xa 的氯氟化的其它资料, 本文中引用其全文作为参考。

使用本发明的催化剂可以将饱和烃化合物和饱和卤代烃化合物的混合物、不饱和烃化合物和不饱和卤代烃化合物的混合物以及含饱和与不饱和化合物的混合物氯氟化。可以使用的饱和与不饱和烃和卤代烃的混合物的具体例子包括 $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ 和 $\text{CCl}_2=\text{CClCCl}_3$ 的混合物, $\text{CHCl}_2\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 和 $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ 的混合物, $\text{CHCl}_2\text{CH}_2\text{CCl}_3$ 和 $\text{CCl}_3\text{CHClCH}_2\text{Cl}$ 的混合物, $\text{CHCl}_2\text{CHClCCl}_3$ 、 $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CCl}_3$ 和 $\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 的混合物, $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 和 $\text{CHCl}=\text{CHCF}_3$ 的混合物以及 $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ 和 $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$ 的混合物。

异构化和歧化

本发明包括通过在有催化剂组合物的情况下异构化所述卤代烃化合物而改变氯在该卤代烃化合物中分布的方法, 所述催化剂组合物包括选自上述结晶钴取代的 α -氧化铬和所述的已经用氟化剂处理的钴取代 α -氧化铬中的至少一种含铬组分。

本发明也包括通过在有催化剂组合物的情况下在气相中歧化所述卤代烃化合物而改变氯在该卤代烃化合物中分布的方法, 所述催化剂组合物包括选自上述结晶钴取代的 α -氧化铬和所述的已经用氟化剂处理的钴取代 α -氧化铬中的至少一种含铬组分。

适合作为本发明异构化和歧化过程起始材料的卤代烃化合物可以是饱和的或不饱和的。适用于本发明异构化和歧化过程的饱和卤代烃化合物包括通式 $\text{C}_n\text{H}_a\text{Br}_b\text{Cl}_c\text{F}_d$ 的卤代烃化合物, 其中 n 为 2 - 6 整数, a 为 0 - 12 整数, b 为 0 - 4 整数, c 为 0 - 13 整数, d 为 1 - 13 整数, a 、 b 、 c 和 d 的和等于 $2n+2$, 条件是 $a+b+c$ 至少为 1。适用于本发明异构化和歧化过程的不饱和的卤代烃化合物包括通式 $\text{C}_p\text{H}_e\text{Br}_f\text{Cl}_g\text{F}_h$ 的卤代烃化合物, 其中 p 为 2 - 6 整数, e 为 0 - 10 整数, f 为 0 - 2 整数, g 为 0 - 12 整数, h 为 1 - 11 整数, e 、 f 、 g 和 h 的和等于 $2p$,

条件是 e、f 和 g 的和至少为 1。

在本发明的一个实施方案中，通过重排分子中 H、Br、Cl 和 F 取代基（典型地重排为热力学上优选的排列），同时分别保持相同数量 H、Br、Cl 和 F 取代基来改变卤代烃化合物的氟分布。在本文中称此过程为异构化。

在本发明的另一个实施方案中，通过使卤代烃起始材料的一个分子中的至少一个 F 取代基与卤代烃起始材料的另一个分子中的至少一个 H、Br 和/或 Cl 取代基交换以形成一个或多个与卤代烃起始材料相比氟含量降低的卤代烃和一个或多个与卤代烃起始材料相比氟含量提高的卤代烃化合物来改变卤代烃化合物的氟分布。在本文中称此过程为歧化。

在本发明的另一个实施方案中，异构化和歧化反应可以同时出现。

无论实施异构化、歧化或异构化和歧化，可以在有催化剂组合物的情况下改变式 $C_nH_xBr_yCl_zF_d$ 的饱和化合物和/或式 $C_pH_eBr_fCl_gF_h$ 的不饱和化合物的氟分布，所述催化剂组合物包括选自上述结晶钴取代的 α -氧化铬和所述的已经用氟化剂处理的钴取代 α -氧化铬中的至少一种含铬组分。

典型地，在约 150–500℃，优选约 200–约 400℃ 下进行异构化和歧化反应。典型地，反应器中接触时间为约 1–约 120 秒，优选约 5–约 60 秒。可以在有惰性气体如氮、氩或氦的情况下进行异构化和歧化反应，尽管这不是优选的。可以在有 HF 和 HCl 的情况下进行异构化和歧化反应，但这不是优选的。

可以使用本发明催化剂进行的气相异构化反应的具体例子包括 $CClF_2CCl_2F$ 转化为 CCl_3CF_3 ， $CClF_2CClF_2$ 转化为 CF_3CCl_2F ， CHF_2CClF_2 转化为 CF_3CHClF ， CHF_2CHF_2 转化为 CF_3CH_2F ， $CF_3CClFCClF_2$ 转化为 $CF_3CCl_2CF_3$ ， $CF_3CHFCHF_2$ 转化为 $CF_3CH_2CF_3$ 。

可以使用本发明催化剂进行的气相歧化反应的具体例子包括 $CClF_2CClF_2$ 转化为 $CClF_2CCl_2F$ 、 CCl_3CF_3 和 CF_3CClF_2 的混合物， $CHClFCF_3$ 转化为 $CHCl_2CF_3$ 和 CHF_2CF_3 的混合物。

受关注的是 2-氟-1,1,2,2-四氟乙烷（即 CHF_2CClF_2 或 HCFC-124a）和 2-氟-1,1,1,2-四氟乙烷（即 CF_3CHClF 或 HCFC-124）的混合物转化

为除了未转变的起始材料之外还含 2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷(即 CHCl_2CF_3 或 HCFC-123)和 1,1,1,2,2-五氟乙烷(即 CF_3CHF_2 或 HFC-125)的混合物的过程。在选自 HF、HCl、氟、氯、氩和二氧化碳中的稀释剂任选存在的情况下,通过 HCFC-124a 和-124 的混合物与本发明催化剂接触而在气相中获得含 HFC-125 和 HCFC-123 的混合物。优选在约 150 - 约 400℃,更优选约 250 - 约 350℃ 下进行歧化。如果使用,则稀释气可以以稀释剂与卤代乙烷为约 1:1 - 约 5:1 的摩尔比存在。优选的接触时间为约 10 - 约 60 秒。

脱氟化氢

本发明包括通过在有催化剂组合物的情况下,使所述的卤代烃化合物脱氟化氢而降低卤代烃中氟含量的方法,所述催化剂组合物包括选自上述结晶钴取代的 α -氧化铬和所述的已经用氟化剂处理的钴取代 α -氧化铬中的至少一种含铬组分。

适合作为本发明脱氟化氢过程起始材料的卤代烃化合物典型地是饱和的。适用于本发明脱氟化氢过程的饱和卤代烃化合物包括通式 $\text{C}_n\text{H}_a\text{F}_d$ 的化合物,其中 n 为 2-6 整数, a 为 1-12 整数, d 为 1-13 整数, a 和 d 的和等于 $2n+2$ 。在有催化剂组合物的情况下可以降低式 $\text{C}_n\text{H}_a\text{F}_d$ 的饱和化合物中的氟含量,所述催化剂组合物包括选自上述结晶钴取代的 α -氧化铬和所述的已经用氟化剂处理的钴取代 α -氧化铬中的至少一种含铬组分。此氟含量的降低典型地与从分子中除去氟化氢(HF)有关,在本文中将其称为脱氟化氢。

典型地,在约 200 - 约 500℃,优选约 300 - 约 450℃ 下进行脱氟化氢反应。典型地,反应器中接触时间为约 1 - 约 360 秒,优选约 5 - 约 120 秒。在有惰性气体如氟、氯或氩的情况下实施脱氟化氢反应促进氟化烃化合物的分解,但此实践也可以导致分离困难,因此不是优选的。

脱氟化氢反应的产物由 HF 和由起始材料失去 HF 产生的不饱和氟化烃化合物组成。可以使用本发明催化剂进行的气相脱氟化氢反应的具体例子包括 CH_3CHF_2 转化为 $\text{CH}_2=\text{CHF}$, CH_3CF_3 转化为 $\text{CH}_2=\text{CF}_2$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ 转化为 $\text{CF}_2=\text{CHF}$, $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$ 转化为 $\text{CHF}=\text{CHCF}_3$, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ 转化为 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$ 。

受关注的是通过 1,1-二氟乙烷 (即 CHF_2CH_3 或 HFC-152a) 的脱氟化氢制造氟代乙烯 (fluoroethene) (即 $\text{CH}_2=\text{CHF}$ 或乙烯基氟化物) 的催化过程。在选自 HF、氟、氯、氩和二氧化碳中的稀释剂任选存在的情况下, 可以通过使 HFC-152a 与本发明的催化剂接触而在气相中获得含氟乙烯和未转变的 HFC-152a 的混合物。优选地, 在约 150 - 约 400°C, 更优选约 250 - 约 350°C 下进行脱氟化氢。如果使用, 则稀释气可以以稀释剂与卤代乙烷为约 1: 1 - 约 5: 1 的摩尔比存在。优选的接触时间为约 10 - 约 60 秒。

氟化脱氟化

本发明包括通过在有催化剂组合物存在的情况下, 使所述的卤代烃与氯化氢 (HCl) 在气相中反应而降低卤代烃化合物中氟含量的方法, 所述催化剂组合物包括选自上述结晶钴取代的 α -氧化铬和所述的已经用氟化剂处理的钴取代 α -氧化铬中的至少一种含铬组分。

适合作为本发明氟化脱氟化过程起始材料的卤代烃化合物可以是饱和的或不饱和的。适用于本发明氟化脱氟化过程的饱和卤代烃化合物包括通式为 $\text{C}_n\text{H}_a\text{Cl}_c\text{F}_d$ 的卤代烃化合物, 其中 n 为 1 - 6 整数, a 为 0 - 12 整数, c 为 0 - 13 整数, d 为 1 - 13 整数, a 、 c 和 d 的和等于 $2n+2$ 。适用于本发明氟化脱氟化过程的不饱和的卤代烃化合物包括通式 $\text{C}_p\text{H}_e\text{Cl}_f\text{F}_h$ 的卤代烃化合物, 其中 p 为 2 - 6 整数, e 为 0 - 10 整数, g 为 0 - 12 整数, h 为 1 - 11 整数, e 、 f 和 h 的和等于 $2p$ 。可以通过在有催化剂组合物存在的情况下, 使所述的化合物与 HCl 在气相中反应而降低式 $\text{C}_n\text{H}_a\text{Cl}_c\text{F}_d$ 的饱和化合物和式 $\text{C}_p\text{H}_e\text{Cl}_f\text{F}_h$ 的不饱和化合物中的氟含量, 所述催化剂组合物包括选自上述结晶钴取代的 α -氧化铬和所述的已经用氟化剂处理的钴取代 α -氧化铬中的至少一种含铬组分。在本文中, 将这种过程称为气相氟化脱氟化反应。在美国专利 US 5, 345, 017 和 US 5, 763, 698 中公开了氟化脱氟化, 本文中在此引入这两个专利的教导作为参考。

典型地, 在约 250 - 450°C, 优选约 300 - 约 400°C 下进行氟化脱氟化反应。典型地, 反应器中接触时间为约 1 - 约 120 秒, 优选约 5 - 约 60 秒。在大气压或超大气压下最方便地进行该反应。

特别受关注的是涉及饱和卤代烃的氟化脱氟化。HCl 与饱和卤代

烃化合物的摩尔比典型为约 1: 1 - 约 100: 1, 优选约 3: 1 - 约 50: 1, 最优选约 4: 1 - 约 30: 1。总的来说, 对于给定的催化剂组合物, 温度越高、接触时间越长、HCl 与饱和卤代烃化合物的摩尔比越大, 转化为氟含量较低的化合物的转化率就越大。上述变量可以彼此平衡, 从而使氟取代的产物的形成最大。

氯化脱氟化反应的产物典型包括未反应的 HCl、HF、未转变的起始材料和由于一个或多个氟被氯取代而使氟含量比起始材料低的饱和卤代烃化合物。可以使用本发明催化剂进行的气相氯化脱氟化反应的具体例子包括 CHF_3 转化为 CHCl_3 、 CHCl_2F 和 CHClF_2 的混合物, $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ 转化为 CCl_3CCl_3 、 $\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{F}$ 、 $\text{CCl}_3\text{CClF}_2$ 、 $\text{CCl}_2\text{FCCl}_2\text{F}$ 、 $\text{CClF}_2\text{CCl}_2\text{F}$ 和 CCl_3CF_3 的混合物, CF_3CClF_2 转化为 CCl_3CCl_3 、 $\text{CCl}_3\text{CCl}_2\text{F}$ 、 $\text{CCl}_3\text{CClF}_2$ 、 $\text{CCl}_2\text{FCCl}_2\text{F}$ 、 $\text{CClF}_2\text{CCl}_2\text{F}$ 、 CCl_3CF_3 、 $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ 和 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{F}$ 的混合物, $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ 转化为 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CClF}_2$ 、 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CCl}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CCl}_3$ 和 $\text{CClF}_2\text{CCl}_2\text{CCl}_3$ 的混合物, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ 转化为 $\text{CCl}_2=\text{CHCF}_3$ 和 $\text{CCl}_2=\text{CClCF}_3$ 的混合物。

受关注的是在有本发明催化剂的情况下, 通过使 HFC-236fa 与 HCl 在气相中反应而由 1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟丙烷 (即 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ 或 HFC-236fa) 的氯化脱氟化制造含 1, 1-二氯-3, 3, 3-三氟-1-丙烯 (即 $\text{CCl}_2=\text{CHCF}_3$ 或 HCFC-1223za) 和 1, 1, 2-三氯-3, 3, 3-三氟-1-丙烯 (即 $\text{CCl}_2=\text{CClCF}_3$ 或 CFC-1213xa) 的混合物的催化过程。该反应优选在约 275 - 约 450°C, 更优选约 300 - 约 400°C 下进行, 且 HCl 与 HFC-236fa 的摩尔比优选为约 3: 1 - 约 20: 1。优选的接触时间为约 1 - 约 40 秒。空气形式或与惰性稀释剂如氮、氩或氦共流形式的氧与反应物一起加入, 或如果需要, 作为单独的催化剂处理。

可以通过常规的技术如包括但不限于洗涤、倾析或蒸馏的组合分离本发明过程获得的反应产物。本发明不同实施方案的一些产物可以彼此或与 HF 形成一种或多种共沸物。

可以使用众所周知的化学工程实践容易地实施本发明的过程。

应用

通过使用本文中公开的催化剂获得的部分反应产物具有用于直接商业用途的所需性能。例如, 发现 CH_2F_2 (HFC-32)、 CHF_2CF_3 (HFC-125)、

CHF_2CF_3 (HFC-125)、 CH_2FCHF_2 (HFC-134)、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ (HFC-236fa) 和 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ (HFC-245fa) 作为致冷剂的应用, 发现 CH_2FCF_3 (HFC-134a) 和 $\text{CF}_3\text{CHFCF}_3$ (HFC-227ea) 作为推进剂的应用, 发现 CH_2FCHF_2 (HFC-134) 和 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ (HFC-245fa) 作为发泡剂的应用, 发现 CHF_2CF_3 (HFC-125)、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ (HFC-236fa) 和 $\text{CF}_3\text{CHFCF}_3$ (HFC-227ea) 作为灭火剂的应用。

使用通过使用本发明获得的其它反应产物作为制造有用的产物的化学中间体。例如, 可以将 CCl_3CF_3 (CFC-113a) 用于制备然后通过氢化脱氯 (hydrodechlorination) 转变为 CH_2FCF_3 (HFC-134a) 的 CFC-114a。相似地, 可以通过氢化脱氯将 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ (CFC-216aa) 用于制备 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ (HFC-236fa), 可以通过氢化将 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CF}_2$ (CFC-1215zc) 用于制备 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ (HFC-245fa)。

我们认为, 使用本文中的描述, 本领域普通技术人员不用进一步钻研就可以将本发明应用至其最充分的程度。因此, 将以下具体的实施方案理解为只是说明性的, 无论如何都不是以任何方式约束其余公开内容。

实施例

催化剂表征

能量分射光谱学 (EDS) 和透射电子显微镜术 (TEM)

在这些研究中, 使用在 200 kV 的加速电压下操作、配备具有 Si (Li) 元素检测器的 Oxford 无窗 EDS 系统的 Philips CM-20 高分辨率透射电子显微镜分析晶体。在 EDS 分析中, 用样品的电子透明薄片来使样品厚度效应如荧光最小。并且, 由于 Cr、Co 和 Ni 的原子量相似, 所以假设它们的 X-射线吸收截面是相同的 (见 Zaluzec 在 J. J. Hren, J. I. Goldstein 和 D. C. Joy (Plenum Press, New York, 1979) 编辑的 Introduction to Analytical Electron Microscopy 的第 121 - 167 页的论述)。图 1、2 和 3 的 EDS 中铜的存在是由于显微镜中的 TEM 栅和背景所致。

X-射线吸收谱 (XAS) 和 X-射线粉末衍射 (XRD)

根据 Warren 在 X-射线衍射 (Addison-Wesley, Reading, MA, 1969)

中描述的方法获得并分析 XRD 数据。在 Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory 的 beamline 5BMD、DND-CAT 获得 XAS 数据。使用 Koningsberger 和 Prins 在 X-ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES (John Wiley & Sons, New York, 1988) 中描述的方法获得并分析 XAS 数据。获得了 Cr、Co 和 Ni 的 K 边 (edges) 的光谱。在透射几何 (transmission geometry) 中获得 Cr 边, 而由于 Co 和 Ni 的浓度低, 所以在荧光模式下获得 Co 和 Ni 边。

表 2 中的数据表示全部 Co 原子的总平均值。配位数是从 Co 光谱的广延 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 区域的傅里叶变换获得的径向分布函数中推断出的。氧化态是通过将样品近边 Co 光谱与具有已知氧化态的标准样品拟合而获得的。

使用 Advanced Photon Source 获得 XRD 和 XAS 数据得到 US Department of Energy, Office of Basic Energy Sciences 的支持, 合同号 W-31-109-Eng-38。

催化剂制备

对比制备实施例 1

制备 100%铬催化剂 (400℃)

用 477 mL 7.4M 氨水处理 400 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3[9(\text{H}_2\text{O})]$ (1.0 摩尔) 在 1000 mL 去离子水中的溶液, 将 pH 值提高至约 8.5。在室温下搅拌该浆料一夜。用氨水将 pH 值再调整至 8.5 后, 将该混合物浇注到蒸发皿中, 并在 120℃ 下、空气中干燥。然后, 在 400℃ 下、空气中煅烧得到的固体 24 小时。

通过 TBM 和 EDS 研究了 100%氧化铬。产物由具有约 20 nm 窄粒度范围的均匀 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 晶体组成。EDS 表明存在铬和氧, 没有污染物。

制备实施例 2

制备 99%铬/1%钴催化剂 (400℃)

制备 792.29 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3[9(\text{H}_2\text{O})]$ (1.98 摩尔) 和 5.82 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2[6(\text{H}_2\text{O})]$ (0.0200 摩尔) 在 2000 mL 去离子水中的溶液。用

955 mL 7.4M 氨水滴加处理该溶液, 这将 pH 值提高至约 8.5。在室温下搅拌该浆料一夜。第二天将 pH 值调节至 8.5。然后, 使用两个玻璃漏斗 (fritted funnel) 收集固体; 用 15-20 升去离子水洗涤各漏斗中得到的固体。在 120℃ 下、空气中干燥该固体 24 小时, 然后在 400℃ 下、空气中煅烧 24 小时。

通过 TEM 和 EDS 分析样品表明存在尺寸为 20-40 nm 的 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 晶体。钴存在于氧化铬晶格中。

制备实施例 3

制备 98%铬/2%钴催化剂 (400℃)

制备 784.30 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3[9(\text{H}_2\text{O})]$ (1.96 摩尔) 和 11.64 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2[6(\text{H}_2\text{O})]$ (0.040 摩尔) 在 2000 mL 去离子水中的溶液。用 950 mL 7.4M 氨水滴加处理该溶液, 这将 pH 值从约 1.8 提高至约 8.5。在室温下搅拌浆料一夜, 然后在空气中、110-120℃ 下蒸干 48 小时。将干燥的催化剂平均分成两半。一半在 400℃ 下、空气中煅烧 24 小时。

通过 TEM 和 EDS 研究了 Cr/Co 氧化物。氧化物由 20-40 nm 的晶体组成。EDS 表明钴在整个 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 结构中均匀分布。通过 XRD 和 XAS 分析样品证实, 晶体具有 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 结构, 钴的平均氧化态为 2.94。掺入 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 晶格中钴的量为 1.7-2.0 原子%。

制备实施例 4

制备 98%铬/2%钴催化剂 (900℃)

在空气中、900℃ 下煅烧制备实施例 3 中制备的另一半干燥催化剂 24 小时。

制备实施例 5

制备 98%铬/2%钴催化剂 (400℃)

制备 784.29 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3[9(\text{H}_2\text{O})]$ (1.96 摩尔) 和 11.64 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2[6(\text{H}_2\text{O})]$ (0.040 摩尔) 在 2000 mL 去离子水中的溶液。用 950 mL 7.4M 氨水滴加处理该溶液直至 pH 值达到约 8.5。在室温下搅拌该浆料 24 小时, 同时使 pH 值保持在 8.5。然后, 在空气中、110-120℃ 下蒸干该浆料, 同时在 120℃ 下加热持续一周。然后, 在 400℃

下、空气中煅烧干燥催化剂 24 小时。

制备实施例 6

制备 98%铬/2%钴催化剂 (550℃)

制备 1,010 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3[9(\text{H}_2\text{O})]$ (2.52 摩尔) 和 14.6 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2[6(\text{H}_2\text{O})]$ (0.050 摩尔) 在 1000 mL 去离子水中的溶液。在约 100℃ 下蒸发该绿色溶液直至形成深黑色沉淀。在加热板上, 于 300 - 325℃ 下干燥固体。然后, 将该固体转移到瓷皿中, 在 550℃ 的窑炉中煅烧 20 小时。

通过 TEM 和 EDS 分析样品表明存在钴取代的 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 的晶体, 同时由于煅烧温度较高, 粒径只有较小的增加。与在 400℃ 下煅烧的样品中观察到的 10 - 30 nm 相比, 尖晶石相的粒径提高至约 20 - 50 nm。

制备实施例 7

制备 98%铬/2%钴催化剂 (400℃)

将 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3[9(\text{H}_2\text{O})]$ (50.5g, 0.126 摩尔) 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2[6(\text{H}_2\text{O})]$ (0.73 g, 0.00251 摩尔) 称量到瓷坩埚中, 并在空气中, 在搅拌的同时将它们熔化到一起。将该混合物加热至分解, 然后在 400℃ 的窑炉中煅烧 24 小时。

通过 TEM 和 EDS 分析样品表明存在 100 - 150 nm 的钴取代 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 晶体以及相对大量的粒径为约 10 - 30 nm 的尖晶石相。

以与上面相似的方式, 制备并在 400℃ 下煅烧总组成为 0.5 原子% 钴/99.5 原子% 铬、1.0 原子% 钴/99 原子% 铬、3 原子% 钴/97 原子% 铬和 4 原子% 钴/96 原子% 铬的钴/铬氧化物组合物。

这 5 个钴/铬组合物的热重分析表明, 在 400℃ 下煅烧导致硝酸盐前体不完全分解。在 550℃ 下再煅烧这 5 个组合物样品 12 小时。通过 XAS 分析这些样品表明, 钴的平均氧化态为 +3.0 - +3.2。对于 XAS 研究来说, 名义上含 0.5 原子% 钴的样品的钴太少。铬的平均氧化态为 +3.2; 也存在含少量 Cr^{+6} 的相。XRD 和 XAS 数据表明, 围绕钴的局部结构与其存在于 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 晶格中一致。也存在粒径非常小的第二相, 认为其是 CrCoO_3 。

制备实施例 8

制备 97.8%铬/2.2%钴催化剂 (550℃)

将 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3[9(\text{H}_2\text{O})]$ (50.33 g, 0.126 摩尔) 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2[6(\text{H}_2\text{O})]$ (0.82 g, 0.00282 摩尔) 称量到瓷坩埚中, 并在空气中, 在搅拌的同时将它们熔化到一起。将该混合物加热至分解, 然后在 550℃ 的窑炉中煅烧 12 小时。

以与上面相似的方式, 制备并在 550℃ 下煅烧总组成为 2.4 原子% 钴/97.6 原子% 铬和 2.7 原子% 钴/97.3 原子% 铬的钴/铬氧化物组合物。

通过 XAS 分析这 3 个样品表明, 钴的平均氧化态为 +3.1 - +3.2。铬的平均氧化态 +3.13 - +3.20, 同时也存在含少量 Cr^{+6} 的相。XRD 和 XAS 数据表明, 围绕钴的局部结构与其存在于 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 晶格中一致。也存在粒径非常小的第二相, 认为其是 CrCoO_3 。

制备实施例 9

制备 98%铬/2%钴催化剂 (550℃)

制备 1,010 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3[9(\text{H}_2\text{O})]$ (2.52 摩尔) 和 14.6 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2[6(\text{H}_2\text{O})]$ (0.0502 摩尔) 在 1500 mL 去离子水中的溶液。用 500 mL 29 重量% 的氨水处理该溶液, 同时通过机械搅拌器混合。搅拌该混合物 2 小时, 使 pH 值稳定在 6.0。将混合物转移到大的陶瓷皿中。通过加热驱除水。蒸发大部分水后, 在加热板上将样品加热至 250 - 300℃。然后, 将得到的固体转移到瓷皿中, 在 550℃ 的窑炉中煅烧 20 小时。

通过 TEM 和 EDS 分析样品表明, 通过沉淀法形成的尖晶石相最少。约 90% 的钴取代 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 相由尺寸为 20 - 40 nm 的晶体组成, 剩余的 10% 是尺寸为 200 - 400 nm 的非常大的晶体。

制备实施例 10

制备 97%铬/3%钴催化剂 (未洗涤, 400℃)

制备 776.29 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3[9(\text{H}_2\text{O})]$ (1.94 摩尔) 和 17.46 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2[6(\text{H}_2\text{O})]$ (0.060 摩尔) 在 2000 mL 去离子水中的溶液。用 950 mL 7.4M 氨水滴加处理该溶液直至 pH 值达到约 8.5。在室温下搅拌装

料 24 小时，然后在空气中、110-120℃下蒸干。将干燥的催化剂研磨成粉末，然后在空气中、400℃下煅烧 24 小时。煅烧产物的表面积为 30.5 m²/g。

制备实施例 11

制备 97%铬/3%钴催化剂（洗涤；400℃）

制备 776.29 g Cr(NO₃)₃[9(H₂O)]（1.94 摩尔）和 17.46 g Co(NO₃)₂[6(H₂O)]（0.060 摩尔）在 2000 mL 去离子水中的溶液。用 955 mL 7.4M 氨水滴加处理该溶液，这将 pH 值提高至约 8.5。在室温下搅拌该浆料一夜，并在第二天将 pH 值调节至 8.5。将固体收集在 2 个 3L 玻璃漏斗中，各部分用 15-20L 去离子水洗涤。然后，在 120℃下、空气中蒸干该洗涤过的固体 24 小时，然后在 400℃下、空气中煅烧 24 小时。煅烧产物的表面积为 17.8m²/g。

通过 TEM 和 EDS 研究了 Cr/Co 氧化物。α-Cr₂O₃ 相由 100 nm 的晶体组成，EDS 表明存在取代进入晶格的钴。此样品也含由 10 nm 晶体组成的第二相。EDS 表明，此相含可比较量的钴和铬，可能是尖晶石相。

制备实施例 12

制备 95%铬/5%钴催化剂（900℃）

制备 380.14 g Cr(NO₃)₃[9(H₂O)]（0.95 摩尔）和 14.55 g Co(NO₃)₂[6(H₂O)]（0.050 摩尔）在 1000 mL 去离子水中的溶液。用 450 mL 7.4M 氨水滴加处理该溶液，同时 pH 值从约 1.7 提高至 8.4。在室温下搅拌浆料一夜，然后在空气中、120℃下蒸干，并保持在该温度下一夜。将干燥的催化剂研磨成粉末，然后在空气中、900℃下煅烧 20 小时。

制备实施例 13

制备 95%铬/5%钴催化剂（400℃）

制备 760.28 g Cr(NO₃)₃[9(H₂O)]（1.90 摩尔）和 29.10 g Co(NO₃)₂[6(H₂O)]（0.10 摩尔）在 2000 mL 去离子水中的溶液。用 950 mL 7.4M 氨水滴加处理该溶液，这将 pH 值提高至约 8.5。在室温下搅

拌浆料一夜，然后在空气中、110-120℃下蒸干 48 小时。将干燥的催化剂分成两半。一半在 400℃下、空气中煅烧 24 小时。煅烧产物的表面积为 33.6 m²/g。

通过 TEM 和 EDS 研究了 Cr/Co 95/5 氧化物。α-Cr₂O₃ 相由 50 nm 的晶体组成，EDS 表明存在取代进入晶格的钴。此样品也含尖晶石相的小晶体。通过 XRD 和 XAS 分析样品证实，晶体具有 α-Cr₂O₃ 结构，钴的平均氧化态为 2.84。掺入 α-Cr₂O₃ 晶格中钴的量为 3.8-4.4 原子%。

制备实施例 14

制备 95%铬/5%钴催化剂 (900℃)

在空气中、900℃下煅烧制备实施例 13 中制备的另一半干燥催化剂 24 小时。

制备实施例 15

制备 95%铬/5%钴催化剂 (1.5 当量的过量 NH₄NO₃, 400℃)

制备 760.28 g Cr(NO₃)₃[9(H₂O)] (1.90 摩尔) 和 29.10 g Co(NO₃)₂[6(H₂O)] (0.10 摩尔) 在 2000 mL 去离子水中的溶液。用 950 mL 7.4M 氨水滴加处理该溶液；pH 值达到 8.5。在室温下搅拌该浆料 24 小时，然后用 240.12g NH₄NO₃ (3.0 摩尔) 的溶液处理。在室温下搅拌 2 小时后，在空气中、120℃下蒸干该混合物，并保持在该温度下一周。用研钵和捣棒将干燥的催化剂研磨成粉末，然后在空气中、400℃下煅烧 24 小时。煅烧产物的表面积为 36.5 m²/g。

制备实施例 16

制备 90%铬/10%钴催化剂 (洗涤; 400℃)

制备 720.27 g Cr(NO₃)₃[9(H₂O)] (1.80 摩尔) 和 58.21 g Co(NO₃)₂[6(H₂O)] (0.20 摩尔) 在 2000 mL 去离子水中的溶液。用 955 mL 7.4M 氨水滴加处理该溶液，这将 pH 值从约 2.1 提高至约 8.5。在室温下搅拌该浆料一夜。第二天，通过加入氨水而将 pH 值从 8.05 提高至 8.5。将固体收集在 2 个 3L 玻璃漏斗中，各部分用 15-20L 去离子水洗涤。然后，在 120℃下、空气中蒸干洗涤的固体 24 小时。然后，

在 400℃下、空气中煅烧干燥催化剂 24 小时。

通过 TEM 和 EDS 研究了 Cr/Co90/10 氧化物。样品由两相组成。 α -Cr₂O₃ 相由 100 nm 的晶体组成, EDS 表明钴存在于晶格中。此样品也含相对大量的、10 nm 晶体形式的类尖晶石相。通过 XRD 和 XAS 分析样品表明, 样品主要为 α -Cr₂O₃ 结构, 钴的平均氧化态为 2.63。掺入 α -Cr₂O₃ 晶格中钴的量为 4.5 - 5.9 原子%。

制备实施例 17

制备 90%铬/10%钴催化剂 (3.3 当量的过量 NH₄NO₃; 400℃)

制备 72.03 g Cr(NO₃)₃[9(H₂O)] (0.18 摩尔) 和 5.82 g Co(NO₃)₂[6(H₂O)] (0.020 摩尔) 在 200 mL 去离子水中的溶液。用 7.4M 氨水处理使溶液的 pH 值达到 8.5。在室温下搅拌该浆料 24 小时。然后, 用溶于 100 mL 水中的 48.02 g NH₄NO₃ (0.60 摩尔) 的溶液处理该混合物。搅拌该浆料 1 小时, 然后在 120℃下、空气中干燥约 90 小时。将干燥的固体粉碎成粉末, 然后放入覆盖的皿中, 并在 400℃下、空气中煅烧 24 小时。

通过 XRD 分析样品表明, 主结晶相 α -Cr₂O₃ 结构具有与存在 Co⁺³ 取代 Cr⁺³ 一致的晶格收缩。晶体的尺寸约为制备实施例 16 中观察到的尺寸的一半。

制备实施例 18

制备 90%铬/10%钴催化剂 (6.7 当量的过量 NH₄NO₃; 400℃)

除了用溶于 200 mL 水中的 96.05 g NH₄(NO₃) (1.2 摩尔) 的溶液处理铬/钴氧化物/氢氧化物之外, 重复上面的氧化物制备。

通过 XRD 分析样品表明, 主结晶相 α -Cr₂O₃ 结构具有与存在 Co⁺³ 取代 Cr⁺³ 一致的晶格收缩。晶体的尺寸约为制备实施例 16 中观察到的尺寸的一半。

产品分析的常规程序

以下常规程序说明用于分析氟碳反应的产物的方法。使用配有质量选择检测器的气相色谱仪 (GC-MS) 在线抽取整个反应器流出物的一部分用于有机产物分析。用长 20 英尺 (6.1 m) × 直径 1/8 英寸 (0.32

cm)、含位于惰性碳载体上的 Krytox®全氟化聚醚的管 (tubing) 实现气相色谱法。气流为 30 mL/min。气相色谱状态是最初 3 分钟的时间保持 60℃, 随后以 6℃/分钟升温至 200℃。

在丢弃之前用苛性碱液处理含有机产物以及无机酸如 HCl 和 HF 的大部分反应器流出物。

所有的气态反应都在 1 个大气压的标称压力下进行。

说明

12 是 CCl_2F_2	13 是 CClF_3
21 是 CHCl_2F	22 是 CHClF_2
23 是 CHF_3	32 是 CH_2F_2
112 是 $\text{CCl}_2\text{FCCl}_2\text{F}$	112a 是 $\text{CCl}_3\text{CClF}_2$
113 是 $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$	113a 是 CCl_3CF_3
114 是 $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$	114a 是 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{F}$
115 是 CF_3CClF_2	116 是 CF_3CF_3
122 是 $\text{CHCl}_2\text{CClF}_2$	123 是 CHCl_2CF_3
123a 是 CHClFCClF_2	123b 是 $\text{CHF}_2\text{CCl}_2\text{F}$
124 是 CHClFCF_3	124a 是 $\text{CHF}_2\text{CClF}_2$
125 是 CHF_2CF_3	132a 是 $\text{CHF}_2\text{CHCl}_2$
133a 是 CH_2ClCF_3	134 是 CHF_2CHF_2
134a 是 CH_2FCF_3	143a 是 CH_3CF_3
152a 是 CH_3CHF_2	1110 是 $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$
1111 是 $\text{CClF}=\text{CCl}_2$	1112a 是 $\text{CF}_2=\text{CCl}_2$
1113 是 $\text{CF}_2=\text{CClF}$	1120 是 $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$
1122 是 $\text{CHCl}=\text{CF}_2$	1130 是 $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$
1140 是 $\text{CH}_2=\text{CHCl}$	1141 是 $\text{CHF}=\text{CH}_2$
214 是 $\text{C}_3\text{Cl}_4\text{F}_4$	214ab 是 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CCl}_2\text{F}$
215aa 是 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CClF}_2$	215bb 是 $\text{CCl}_2\text{FCClFCF}_3$
216aa 是 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$	216ba 是 $\text{CClF}_2\text{CClFCF}_3$
216ca 是 $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CClF}_2$	216cb 是 $\text{CCl}_2\text{FCF}_2\text{CF}_3$
217ba 是 $\text{CF}_3\text{CClFCF}_3$	217ca 是 $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$
218 是 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$	224aa 是 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CHClF}$

224ba 是 $\text{CF}_3\text{CClFCHCl}_2$	224ca $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHCl}_2$
225ba 是 CHClFCClFCF_3	225ca 是 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$
225cb 是 $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$	225da 是 $\text{CF}_3\text{CHClCClF}_2$
226ca 是 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHClF}$	226da 是 $\text{CF}_3\text{CHClCF}_3$
227ca 是 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHF}_2$	227ea 是 $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_3$
235bb 是 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{F}$	235da 是 $\text{CF}_3\text{CHClCHF}_2$
235fa 是 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CClF}_2$	236fa 是 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$
244eb 是 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{Cl}$	245eb 是 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$
245fa 是 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$	253fb 是 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$
254fb 是 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$	263fb 是 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$
1213xa 是 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CCl}_2$	1214 是 $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_4$
1215 是 C_3ClF_5	1215xc 是 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CF}_2$
1222 是 $\text{C}_3\text{HCl}_3\text{F}_2$	1223 是 $\text{C}_3\text{HCl}_2\text{F}_3$
1223za 是 $\text{CCl}_2=\text{CHCF}_3$	1224 是 C_3HClF_4
1225zc 是 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$	1234yf 是 $\text{CH}_2=\text{CFCF}_3$
1234ze 是 E- 和 Z- $\text{CHF}=\text{CHCF}_3$	1316 是 $\text{C}_4\text{Cl}_2\text{F}_6$
1326 是 C_4HClF_6	HFP 是 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$
TFE 是 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$	

实施例 19

氟化 CF_3CHCl_2

将按制备实施例 15 所述制备的钴取代的氧化铬 (Cr/Co 95/5, 29.04 g, 20 mL, -12 - +20 目, (1.68 - 0.84 mm)) 放入在流动砂浴中加热的、直径为 5/8" (1.58 厘米) 的 Inconel™ 镍合金反应管中。在氮气的流动 (25 cc/min, $4.2 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 下, 用约 1.2 小时的时间将催化剂从 77℃ 加热到 175℃。然后, 以各自 50 cc/min ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 的流量向反应器中共同供给 HF 和氮。1.5 小时后, 将氮气流降低至 20 cc/min ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$), HF 流量增加至 80 cc/min ($1.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$)。用 5 小时的时间将反应器温度逐渐提高到 413℃, 并保持在 413℃ 下 0.6 小时。在此阶段的末期, 停止 HF 流, 在 20 sccm ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 氮气流下将反应器冷却至 300℃。

将上面制备的催化剂放在反应器中, 在 300℃ 下用氮和 HF 清洗。

在 30 秒的接触时间下, 摩尔比为 6: 1 的 HF 和 HCFC-123 蒸气共同供应到反应器中。通过 GC-MS 分析的反应器流出物如下。

<u>组分</u>	<u>摩尔%</u>
HFC-125	26.7
HCFC-124	49.2
HCFC-124a	0.2
CFC-114a	1.4
HCFC-123	22.1

其它产物包括 CFC-113a、CFC-113、CFC-115。

实施例 20

氟化 CF_3CHClF

将按制备实施例 16 所述制备的钴取代的氧化铬 (Cr/Co 90/10, 6.75g, 4 mL, 12-20 目, (1.68-0.84 mm)) 放入在窑炉中加热的、直径为 1/2" (1.27 厘米) 的 Inconel™ 镍合金反应管中。在氮气的流动 (50 cc/min, $8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 下, 用约 25 分钟将催化剂从 200℃ 加热至 400℃, 然后使温度降低至 300℃, 同时保持氮流动额外的 80 分钟。将氮气流量降低至 35 cc/min ($5.8 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$), 然后 HF 以 12 cc/min ($2.0 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 的流量进入反应器中。35 分钟后, 将温度提高至 325℃。60 分钟后, 将其提高至 350℃。60 分钟后, 将其提高至 375℃。90 分钟后, 将其提高至 400℃。30 分钟后, 将其提高至 425℃。20 分钟后, 将氮气的流量降低至 15 cc/min ($2.5 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$), HF 的流量增加至 28 cc/min ($4.7 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)。20 分钟后, 将氮气的流量降低至 5 cc/min ($8.3 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$), HF 的流量增加至 36 cc/min ($6.0 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)。20 分钟后, 切断氮流量, 将 HF 的流量增加至 40 cc/min ($6.7 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$), 保持此状态 120 分钟。将反应器温度调节至 350℃, 在 3.3 秒的接触时间下, 将摩尔比为 2: 1 的 HF 和 HCFC-124 蒸气供应到反应器中。通过 GC-MS 分析的反应器流出物如下。

<u>组分</u>	<u>摩尔%</u>
HFC-125	19.1
CFC-115	48 ppm
HCFC-124	77.5
HCFC-124a	0.4
HCFC-123	3.0

实施例 21

氟化 CF_3CHClF

将按制备实施例 18 所述制备的、已经用过量的 NH_4NO_3 预处理的钴取代的氧化铬 (Cr/Co 90/10, 5.66g, 4 mL, 12-20 目, (1.68-0.84 mm)) 放入在窑炉中加热的、直径为 1/2" (1.27 厘米) 的 Inconel™ 镍合金反应管中。在氮气的流动 (50 cc/min, $8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 下, 用约 25 分钟将催化剂从 200℃ 加热至 400℃, 然后使温度降低至 300℃, 同时保持氮流动额外的 80 分钟。将氮气流量降低至 35 cc/min ($5.8 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$), 然后 HF 以 12 cc/min ($2.0 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 的流量进入反应器中。35 分钟后, 将温度提高至 325℃。60 分钟后, 将其提高至 350℃。60 分钟后, 将其提高至 375℃。90 分钟后, 将其提高至 400℃。30 分钟后, 将其提高至 425℃。20 分钟后, 将氮气的流量降低至 15 cc/min ($2.5 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$), HF 的流量增加至 28 cc/min ($4.7 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)。20 分钟后, 将氮气的流量降低至 5 cc/min ($8.3 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$), HF 的流量增加至 36 cc/min ($6.0 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)。20 分钟后, 切断氮流量, 将 HF 的流量增加至 40 cc/min ($6.7 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$), 保持此状态 120 分钟。将反应器温度调节至 350℃, 在 3.3 秒的接触时间下, 将摩尔比为 2:1 的 HF 和 HCFC-124 蒸气供应到反应器中。通过 GC-MS 分析的反应器流出物如下。

<u>组分</u>	<u>摩尔%</u>
HFC-125	62.0
CFC-115	200 ppm
HCFC-124	23.3
HCFC-124a	0.2
HCFC-133a	0.3
FCFC-114a	0.1
HCFC-123	14.0
FCFC-113	0.1

实施例 22

氟化 $\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$

将按制备实施例 16 所述制备的钴取代的氧化铬 (Cr/Co 90/10, 32.26g, 20 mL, -12 - +20 目, (1.68 - 0.84 mm)) 放入在流动砂浴中加热的、直径为 5/8" (1.58 厘米) 的 Inconel™ 镍合金反应管中。在氮气的流动 (50 cc/min, $8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 下, 用约 1.6 小时的时间将催化剂从 50℃ 加热到 246℃。在 175℃ 下, 用 20 cc/min ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) N_2 清洗该催化剂一夜, 然后, 在 175℃ 以各自 50 cc/min ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 的流量向反应器中共同供给 HF 和 N_2 。1.3 小时后, 将氮气流量降低至 20 cc/min ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$), HF 流量增加至 80 cc/min ($6.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$)。用 2 小时的时间将反应器温度逐渐提高至 375℃, 然后在 409℃ 下用 10 cc/min N_2 ($1.7 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 和 90 cc/min ($1.5 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$) HF 处理额外的 2.3 小时。在此阶段的末期, 停止 HF 流, 在 20 sccm ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 氮气流下将反应器冷却至 300℃。

将上面制备的催化剂放在反应器中, 在 325℃ 下用氮和 HF 清洗。将反应器温度调节至 375℃, 在 15 秒的接触时间下, 将摩尔比为 6:1 的 HF 和四氯乙烯蒸气供应到反应器中。通过 GC-MS 分析的反应器流出物如下。

<u>组分</u>	<u>摩尔%</u>
HFC-125	0.1
HCFC-124	1.9
HCFC-124a	0.3
CFC-114a	1.6
HCFC-123	8.6
HCFC-123a	1.4
HCFC-122	2.8
CFC-1112a	2.5
CFC-1111	9.8
HCC-1110	68.5

其它产物包括 CFC-112、CFC-112a、CFC-113a、CFC-113、CFC-114a、HCFC-133a、HFC-23。

实施例 23

氟化 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$ 和 $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$ 的混合物

将按制备实施例 10 所述制备的钴取代的氧化铬 (Cr/Co 97/3, 28.57g, 20 mL, -12 - +20 目, (1.68 - 0.84 mm)) 放入在流动砂浴中加热的、直径为 5/8" (1.58 厘米) 的 Inconel™ 镍合金反应管中。在 150℃ 下, 用 25 cc/min ($4.2 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$) 氮清洗该催化剂 16 小时。在 175℃ 下, 将 N_2 流量增加到 50 cc/min ($8.3 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$) 0.5 小时。然后, 以各自 50 cc/min ($8.3 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$) 的流量向反应器中共同供给 N_2 和 HF。1.2 小时后, 将氮气流降低至 20 cc/min ($3.3 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$), HF 流量增加至 80 cc/min ($1.3 \times 10^{-6} \text{m}^3/\text{s}$)。然后, 用 5.7 小时的时间将反应器温度逐渐提高到 300℃。关闭 HF, 用 20 cc/min $3.3 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$) 氮清洗反应器约 16 小时。然后, 使 N_2 和 HF 的流量分别为 20 cc/min ($3.3 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$) 和 80 cc/min ($1.3 \times 10^{-6} \text{m}^3/\text{s}$), 并用 3.5 小时将反应器温度从 298℃ 提高到 410℃, 然后保持在 410℃ 下 2.3 小时。在此阶段的末期, 停止 HF 流, 在 20 sccm ($3.3 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$) 氮气流下将反应

器冷却至 300℃。

将反应器温度调节至 325℃，在 30 秒的接触时间下，将摩尔比为 4: 1 的 HF 和 HCFC-225cb/ca 混合物（52.8 GC 面积% 225cb 和 46.8 GC 面积% 225ca）的蒸气共同供应到反应器中。通过 GC-MS 分析的反应器流出物如下。

<u>组分</u>	<u>GC 面积%</u>
HCFC-225ca	7.5
HCFC-225cb	16.7
HCFC-224ca	4.0
HCFC-226ca	22.6
HCFC-226cb	30.2
HFC-227ca	14.8

其它产物包括 CFC-217ca、HCFC-226ba、HCFC-226da、HCFC-1224、CFC-216、HCFC-225 异构体、CFC-215ca、HCFC-1223。

实施例 24

氟化 $\text{CF}_3\text{CCl} = \text{CCl}_2$

将按制备实施例 5 所述制备的钴取代的氧化铬（Cr/Co 98/2，28.04g，20 mL，-12-+20 目，(1.68 - 0.84 mm)）放入在流动砂浴中加热的、直径为 5/8" (1.58 厘米) 的 Inconel™ 镍合金反应管中。在氮气的流动（50 cc/min， $8.3 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$ ）下，用约 0.7 小时的时间将催化剂从 90℃ 加热到 177℃。然后，以各自 50 cc/min ($8.3 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$) 的流量向反应器中共同供给 HF 和 N_2 。2 小时后，将氮气流量降低至 20 cc/min ($3.3 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$)，HF 流量增加至 80 cc/min ($1.3 \times 10^{-6} \text{m}^3/\text{s}$)。然后，用 3.5 小时的时间将反应器温度逐渐提高到 298℃。关闭 HF，在 299℃ 下，用 20 cc/min ($3.3 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$) N_2 清洗反应器一夜。第二天，使 N_2 和 HF 流量分别为 20 cc/min ($1.3 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$) 和 80 cc/min ($1.3 \times 10^{-6} \text{m}^3/\text{s}$)，并用 1.7 小时将反应器温度提高至 400℃。使反应器温度保持在 400 - 410℃ 下额外的 1.3 小时。在此阶段的末期，停止 HF

流, 在 20 sccm ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 氮气流下将反应器冷却至 300℃。在 15 秒的接触时间下, 摩尔比为 20: 1 的 HF 和 HCFC-1213xa 以蒸气的形式共同供应到反应器中。300℃的反应器温度下, 通过 GC-MS 分析的反应器流出物如下。

<u>组分</u>	<u>GC 面积%</u>
HCFC-226da	90.0
CFC-216ba	0.2
CFC-216aa	4.3
CFC-217ba	1.0
CFC-1215	1.1

其它产物包括 HFC-1225、CFC-217ca、CFC-114、CFC-114a、CFC-113、CFC-215, HCFC-225da。

实施例 25

氟化 $\text{CF}_3\text{CCl} = \text{CCl}_2$

将按制备实施例 6 所述制备的钴/铬氧化物 (Cr/Co 98/2, 在 550℃下煅烧, 32.0 g, 20 mL, -12 - +20 目, (1.68 - 0.84 mm)) 放入在流动砂浴中加热的、直径为 5/8" (1.58 厘米) 的 Inconel™ 镍合金反应管中。在氮气的流动 (50 cc/min, $8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 下, 用约 0.8 小时的时间将催化剂从 65℃加热到 176℃。然后, 以各自 50 cc/min ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 的流量向反应器中共同供给 HF 和 N_2 。0.6 小时后, 将 N_2 和 HF 流量分别调节至 20 cc/min ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 和 80 cc/min ($1.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$), 同时用 3 小时将反应器温度提高至 411℃。使催化剂保持在 411℃下 0.75 小时。然后, 将 N_2 和 HF 流量分别调节至 10 cc/min ($1.7 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 和 50 cc/min ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$), 同时使反应器温度保持在 411℃下额外的 2 小时。在此阶段的末期, 停止 HF 流, 在 15 sccm ($2.5 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 氮气流下将反应器冷却至 295℃。在 15 秒的接触时间下, 将摩尔比为 20: 1 的氟化氢和 CFC-1213xa 共同供应到反应器中。通过 GC-MS 分析的反应器流出物如下。

<u>组分</u>	<u>GC 面积%</u> <u>300℃</u>
HCFC-226da	25.4
CFC-216aa	20.8
CFC-1215	35.7
CFC-1214's	10.0
CFC-217ba	0.9
CFC-215aa	1.5
CFC-215bb	1.7
CFC-1213xa	2.4

其它产物包括 HFP, CFC-216ba、CFC-216cb、CFC-114、CFC-114a、CFC-113、CFC-112。

对比例 26

氟化 $\text{CF}_3\text{CCl} = \text{CCl}_2$

造粒、筛分商业亚铬酸钴样品 (CoCr_2O_4 , CAS Reg. No. [12016-69-2], 40.8 g, 20 mL, -12 - +20 目, (1.68 - 0.84 mm)), 并放入在流动砂浴中加热的直径为 5/8 " (1.58 厘米) 的 Inconel™ 镍合金反应管中。在氮气的流动 (50 cc/min , $8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 下, 用约 1.5 小时的时间将催化剂从 80°C 加热到 174°C 。然后, 以各自 50 cc/min ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 的流量向反应器中共同供给 HF 和 N_2 。0.2 小时后, 将氮气流量调节至 20 cc/min ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$), HF 流量增加至 80 cc/min ($1.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$)。然后, 用 3.2 小时的时间将催化剂从 175°C 加热到 401°C 。然后停止 HF 流, 在 20 sccm ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 氮气流下将反应器冷却至 300°C 。将摩尔比为 20: 1 的氟化氢和 CFC-1213xa 共同供应到反应器中, 接触时间 15 秒。通过 GC-MS 分析的反应器流出物如下。

<u>组分</u>	<u>GC 面积%</u> <u>300℃</u>
CFC-1213xa	97.9
CFC-112	0.5
CFC-215aa	0.2
CFC-1214's	0.5
CFC-1215	0.9

实施例 27

氯氟化乙烯

此实验中使用的催化剂是实施例 24 中使用的催化剂。将反应器温度调节至 250℃，在 15 秒的接触时间下，将摩尔比为 12: 1: 1 的 HF、乙烯和氯的蒸气共同供应到反应器中。250℃下，反应器流出物的 GC-MS 分析显示如下。

<u>组分</u>	<u>GC 面积%</u>
乙烯	6.1
HFC-1141	11.4
HFC-152a	47.3
HCC-1140	33.4

其它产物包括 HFC-143a、COF₂、HCFC-142、HCC-1130、HCC-150。

实施例 28

氯氟化乙烷

此实验中使用来自实施例 27 的钴取代氧化铬。将反应器温度调节至 350℃，在 15 秒的接触时间下，将摩尔比为 10: 1: 4 的 HF、CFC-1213xa 和氯的蒸气共同供应到反应器中。350℃的反应器温度下，通过 GC-MS 分析的反应器流出物如下。

<u>组分</u>	<u>GC 面积%</u>
HCFC-133a	37.0
HFC-143a	2.1
HFC-134	1.6
HCC-1120	22.9
HCC-1130 (two)	19.7
HCC-1140	1.3
HCC-1110	7.2
CFC-1111	1.2

其它产物包括 HFC-1141、CFC-115、CFC-114a、HCFC-123a、HCFC-132a。

实施例 29

氯氟化 $\text{CF}_3\text{CCl} = \text{CCl}_2$

将按制备实施例 2 所述制备的钴取代的氧化铬 (Cr/Co 99/1, 29.0g, 20 mL, -12 ~ +20 目, (1.68 - 0.84 mm)) 放入在流动砂浴中加热的、直径为 5/8" (1.58 厘米) 的 Inconel™ 镍合金反应管中。在氮气的流动 (50 cc/min, $8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 下, 用约 1 小时的时间将催化剂从 52℃ 加热到 174℃。然后, 以各自 50 cc/min ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 的流量向反应器中共同供给 HF 和 N_2 2 小时; 在这个时候, 有显著的放热。然后, 将氮气流量降低至 20 cc/min ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$), HF 流量增加至 80 cc/min ($1.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$)。用 3 小时将反应器温度逐渐提高到 407℃, 并保持在 406℃ 下 1.3 小时。然后, 停止 HF 流, 在 20 sccm 氮气流下将反应器冷却至 300℃。在 300℃ 下用共同供应到反应器中的 HF、CFC-1213xa 和氯开始 CFC-1213xa 的氯氟化, 接触时间 15 秒。320℃ 下, 摩尔比为 20: 1: 4 (分别对于 HF、CFC-1213xa 和氯) 和 400℃ 下, 摩尔比为 30: 1: 2 的反应器流出物的 GC-MS 分析如下。

<u>组分</u>	<u>GC 面积%</u>	
	<u>300℃</u>	<u>450℃</u>
HCFC-226da	1.4	0.03
CFC-216ba	21.1	8.9
CFC-216aa	21.9	40.8
CFC-217ba	16.8	47.4
CFC-215aa	35.9	0.1
CFC-217ca	0.7	2.0
CFC-216cb	1.0	-

其它产物包括 CFC-1215、CFC-114、CFC-114a、HCFC-225da、CFC-113.

实施例 30

氯氟化 $\text{CF}_3\text{CCl} = \text{CCl}_2$

将按制备实施例 13 所述制备的钴/铬氧化物 (Cr/Co 95/5, 21.8 g, 15 mL, -12 - +20 目, (1.68 - 0.84 mm)) 放入在流动砂浴中加热的、直径为 5/8" (1.58 厘米) 的 Inconel™ 镍合金反应管中。在氮气的流动 (50 cc/min, $8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 下, 用约 1 小时的时间将催化剂从 52℃ 加热到 173℃。然后, 以分别为 2 cc/min ($4.2 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 和 75 cc/min ($1.25 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$) 的流量向反应器中共同供给 HF 和氮。2.2 小时后, 各自将氮和 HF 流量调节至 50 cc/min ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$), 并用 3 小时将反应器温度逐渐提高至 299℃。在 299℃ 下, 用 20 cc/min ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 氮清洗反应器一夜。然后, 以分别为 80 cc/min ($1.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$) 和 20 cc/min ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 的流量向反应器中共同供给 HF 和氮 0.6 小时。然后, 用 2 小时将反应器温度提高到 400℃。将氮流量降低至 10 cc/min ($1.7 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$), 并将温度提高至 410℃。1 小时后, 将温度调节至 280℃。在 15 秒的接触时间下, 在 280℃ 下, 用共同供应到反应器中、摩尔比为 20:1:4 的 HF、CFC-1213xa 和氯气开始 CFC-1213xa 的氯氟化。320℃ 和 350℃ 下反应器流出物的 GC-MS 分析如下。

<u>组分</u>	<u>GC 面积%</u>	
	<u>320℃</u>	<u>450℃</u>
HCFC-226da	1.2	0.4
CFC-216ba	23.2	26.6
CFC-216aa	19.5	35.3
CFC-217ba	8.7	9.8
CFC-215aa	44.5	25.8

其它产物包括 CFC-217ca、CFC-1215、CFC-115、CFC-13、CFC-114、CFC-114a、CFC-216cb、CFC-113、CFC-214、CFC-215。

实施例 31

氯氟化 $\text{CF}_3\text{CCl} = \text{CCl}_2$

将按制备实施例 15 所述制备的、用过量硝酸铵预处理过的钴/铬氧化物 (Cr/Co 95/5, 21.8 g, 15 mL, -12 - +20 目, (1.68 - 0.84 mm)) 放入在流动砂浴中加热的、直径为 5/8" (1.58 厘米) 的 Inconel™ 镍合金反应管中。在氮气的流动 (25 cc/min, $4.2 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 下, 用约 1.3 小时的时间将催化剂从 77℃ 加热到 200℃, 并保持在此温度下约 63 小时。然后, 在 177℃ 下, 以各自 50 cc/min ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 的流量向反应器中共同供给 HF 和氮。1.6 小时后, 将 HF 和氮流量分别调节为 80 cc/min ($1.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$) 和 20 cc/min ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$), 并用 5 小时将反应器温度提高至 413℃。保持在 413℃ 下 0.7 小时后, 停止 HF 流量, 在 300℃ 下, 用氮清洗该反应器一夜。在 15 秒的接触时间下, 在 300℃ 下, 用共同供应到反应器中、摩尔比为 20: 1: 4 的 HF、CFC-1213xa 和氮气开始 CFC-1213xa 的氯氟化。320℃ 下, 摩尔进料比为 20: 1: 4, 350℃ 下, 摩尔进料比为 30: 1: 2 下反应器流出物的 GC-MS 分析如下。

<u>组分</u>	<u>GC 面积%</u>		
	320℃ <u>20: 1: 4</u>	350℃ <u>20: 1: 4</u>	350℃ <u>30: 1: 2</u>
HCFC-226da	1.8	0.9	3.0
CFC-216ba	17.6	18.6	12.2
CFC-216aa	22.5	34.1	42.9
CFC-217ba	18.1	20.4	27.6
CFC-215aa	36.7	23.8	12.0

其它产物包括 CFC-217ca、CFC-1215、CFC-115、CFC-114、CFC-114a、CFC-216cb、CFC-113、CFC-214、CFC-215。

实施例 32

氯氟化 $\text{CF}_3\text{CCl} = \text{CCl}_2$

将按制备实施例 11 所述制备的钴/铬氧化物 (Cr/Co 97/3, 31.6 g, 20 mL, -12 - +20 目, (1.68 - 0.84 mm)) 放入在流动砂浴中加热的、直径为 5/8" (1.58 厘米) 的 Inconel™ 镍合金反应管中。在氮气的流动 (50 cc/min, $8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 下, 用约 0.8 小时的时间将催化剂从 47℃ 加热到 174℃。然后, 以各自 50 cc/min ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 的流量向反应器中共同供给 HF 和氮。0.7 小时后, 分别将氮和 HF 流量调节至 20 cc/min ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 和 80 cc/min ($1.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$)。在 175℃ 下保持 1.7 小时后, 用 3.4 小时将反应器温度逐渐提高到 410℃。1 小时后, 使温度从 410℃ 下降到 298℃, 切断 HF 流量, 用氮清洗该反应器一夜。在 15 秒的接触时间下, 在 300℃ 下, 用共同供应到反应器中、摩尔比为 20: 1: 4 的 HF、CFC-1213xa 和氯蒸气开始 CFC-1213xa 的氯氟化。320℃ 和 350℃ 下, 摩尔进料比为 20: 1: 4, 400℃ 下, 摩尔进料比为 30: 1: 2 下反应器流出物的 GC-MS 分析如下。

<u>组分</u>	<u>GC 面积%</u>		
	<u>320℃</u>	<u>350℃</u>	<u>400℃</u>
HCFC-226da	3.0	1.8	1.1
CFC-216ba	17.1	24.7	19.6
CFC-216aa	14.6	19.6	33.7
CFC-217ba	14.9	21.0	31.7
CFC-215aa	44.1	29.6	10.6
CFC-215bb	3.7	0.03	-

其它产物包括 CFC-217ca、CFC-1215、CFC-115、CFC-13、CFC-114、CFC-114a、CFC-216cb、CFC-113、CFC-214、CFC-215。

实施例 33

氯氟化 $\text{CF}_3\text{CCl} = \text{CCl}_2$

将按制备实施例 10 所述制备的钴/铬氧化物 (Cr/Co 97/3, 28.2 g, 20 mL, -12 - +20 目, (1.68 - 0.84 mm)) 放入在流动砂浴中加热的、直径为 5/8" (1.58 厘米) 的 Inconel™ 镍合金反应管中。在 150℃ 下, 用 25 cc/min ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 氮清洗该催化剂 16 小时。在 175℃ 下, 将 N_2 流量增加到 50 cc/min ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 0.5 小时。然后, 以各自 50 cc/min ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 的流量向反应器中共同供给 N_2 和 HF。1.2 小时后, 将氮气流降低至 20 cc/min ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$), HF 流量增加至 80 cc/min。然后, 用 5.7 小时的时间将反应器温度逐渐提高到 300℃。关闭 HF, 在 300℃ 下, 用 20 cc/min ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 氮清洗反应器约 16 小时。然后, 使 N_2 和 HF 的流量分别为 20 cc/min ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 和 80 cc/min ($1.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$), 并用 3.5 小时将反应器温度从 298℃ 提高到 410℃, 然后保持在 410℃ 下 2.3 小时。在此阶段的末期, 停止 HF 流, 在 20 sccm 氮气流下将反应器冷却至 300℃。在 15 秒的接触时间下, 在 300℃ 下, 用共同供应到反应器中、摩尔比为 20: 1: 4 的 HF、CFC-1213xa 和氯蒸气开始 CFC-1213xa 的氯氟化。320℃ 和 350℃ 下反应器流出物的 GC-MS 分析如下。

<u>组分</u>	<u>GC 面积%</u>	
	<u>320℃</u>	<u>350℃</u>
HCFC-226da	2.0	1.0
CFC-216ba	16.8	21.2
CFC-216aa	26.4	32.5
CFC-217ba	14.2	19.7
CFC-215aa	36.4	23.1

其它产物包括 CFC-217ca、CFC-1215、HFC-1225、CFC-115、CFC-13、CFC-114、CFC-114a、CFC-216cb、CFC-113。

实施例 34

氯氟化 $\text{CF}_3\text{CCl} = \text{CCl}_2$

将按制备实施例 3 所述制备的钴/铬氧化物 (Cr/Co 98/2, 在 400℃ 下煅烧, 21.06g, 15 mL, -12 - +20 目, (1.38 - 0.84 mm)) 放入在流动砂浴中加热的、直径为 5/8" (1.58 厘米) 的 Inconel™ 镍合金反应管中。在氮气的流动 (77 cc/min, $8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 下, 用约 1.7 小时的时间将催化剂从 77℃ 加热到 176℃。然后, 以各自 50 cc/min ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 的流量向反应器中共同供给 HF 和 N_2 。1 小时后, 用 3 小时将反应器温度提高至 326℃, 同时将 HF 和 N_2 流量保持为 50 cc/min ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)。然后, 将 N_2 和 HF 流量分别然后调节至 25 cc/min ($4.2 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 和 50 cc/min ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$), 同时用 1 小时将反应器温度提高至 401℃。然后, 将 N_2 和 HF 流量分别然后调节至 10 cc/min 和 50 cc/min ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$), 同时使反应器温度保持在 401℃ 下 1 小时。在此阶段的末期, 停止 HF 流, 在 20 sccm 氮气流下将反应器冷却至 280℃。在 15 秒的接触时间下, 在 280℃ 下, 用共同供应到反应器中、摩尔比为 20:1:4 的 HF、CFC-1213xa 和氯蒸气开始 CFC-1213xa 的氯氟化。320℃ (20:1:4) 和 400℃ (摩尔进料比为 30:1:2; 接触时间= 15 秒) 下反应器流出物的 GC-MS 数据如下。

<u>组分</u>	<u>GC 面积%</u>	
	<u>320℃</u>	<u>400℃</u>
HCFC-226da	1.7	0.02
CFC-216ba	23.1	4.9
CFC-216aa	19.0	46.4
CFC-216cb	0.4	-
CFC-217ba	15.3	46.6
CFC-215aa	38.3	0.03
CFC-215bb	0.1	-
CFC-214ab	-	-

其它产物包括 CFC-217ca、CFC-1215、CFC-115、CFC-114、CFC-114a、CFC-113、CFC-1213xa、CFC-112。

实施例 35

氯氟化 $\text{CF}_3\text{CCl} = \text{CCl}_2$

将按制备实施例 4 所述制备的钴/铬氧化物 (Cr/Co 98/2, 在 900℃ 下煅烧, 27.52 g, 15 mL, -12 - +20 目, (1.68 - 0.84 mm)) 放入在流动砂浴中加热的、直径为 5/8" (1.58 厘米) 的 Inconel™ 镍合金反应管中。在氮气的流动 (50 cc/min, $8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 下, 用约 0.5 小时的时间将催化剂从 96℃ 加热到 174℃。然后, 以各自 50 cc/min ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 的流量向反应器中共同供给 HF 和 N_2 。在 175℃ 下保持 0.3 小时后, 分别将 HF 和 N_2 的流量调节至 80 cc/min ($1.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$) 和 20 cc/min ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$), 然后, 用 5 小时将温度提高至 400℃。在此阶段的末期, 停止 HF 流, 在 20 sccm ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 氮气流下将反应器冷却至 300℃。在 15 秒的接触时间下, 在 300℃ 下, 用共同供应到反应器中、摩尔比为 20: 1: 4 的 HF、CFC-1213xa 和氯蒸气开始 CFC-1213xa 的氯氟化。320℃ 和 400℃ 下反应器流出物的 GC-MS 分析如下。

<u>组分</u>	<u>GC 面积%</u>	
	<u>320℃</u>	<u>400℃</u>
HCFC-226da	0.4	0.1
CFC-216ba	9.2	34.9
CFC-216aa	19.6	26.6
CFC-216cb	2.0	2.4
CFC-217ba	10.4	14.8
CFC-215aa	23.9	17.5
CFC-215bb	28.6	1.6
CFC-214ab	3.4	0.04

其它产物包括 CFC-217ca、CFC-1215、CFC-115、CFC-114、CFC-114a、CFC-113、CFC-1213xa、CFC-112。

实施例 36

氯氟化 $\text{CF}_3\text{CCl} = \text{CCl}_2$

将氟化氢、CFC-1213xa 和氯共同供应到含实施例 25 中催化剂的反应器中，接触时间 15 秒。320℃（进气 HF: 1213xa: Cl_2 摩尔比为 20: 1: 4）和 375℃（进气 HF: 1213xa: Cl_2 摩尔比为 30: 1: 2）下反应器流出物的 GC-MS 分析如下。

<u>组分</u>	<u>GC 面积%</u>	
	<u>320℃</u>	<u>375℃</u>
CFC-217ba	11.0	22.1
CFC-216aa	22.4	27.5
CFC-216ba	15.5	33.8
CFC-216cb	2.3	3.1
HCFC-226da	0.7	0.5
CFC-215aa	27.6	9.6
CFC-215bb	18.9	1.5
CFC-1213xa	-	-

其它产物包括 CFC-115、CFC-217ca、CFC-1215、CFC-114、CFC-114a、CFC-1214's、CFC-113、CFC-112、CFC-214ab。

实施例 37

氯氟化 $\text{CF}_3\text{CCl} = \text{CCl}_2$

将按制备实施例 9 所述制备的钴/铬氧化物 (Cr/Co 98/2, 在 550 °C 下煅烧, 29.4 g, 20 mL, -12 - +20 目, (1.68 - 0.84 mm)) 放入在流动砂浴中加热的、直径为 5/8" (1.58 厘米) 的 Inconel™ 镍合金反应管中。在 174 °C 下用氮 (50 cc/min, $8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 清洗催化剂约 72 小时。然后, 以各自 50 cc/min ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 的流量向反应器中共同供给 HF 和 N_2 。在 175 °C 下保持 0.8 小时后, 分别将 HF 和 N_2 的流量调节至 80 cc/min ($1.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$) 和 20 cc/min ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$), 然后, 用 4.3 小时将温度提高至 400 °C。分别将 HF 和 N_2 的流量调节至 50 cc/min ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 和 10 cc/min ($1.7 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$), 同时使反应器保持在 406 °C 下额外的 1.7 小时。在此阶段的末期, 停止 HF 流, 在 20 sccm ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 氮气流下将反应器冷却至 300 °C。在 15 秒的接触时间下, 在 300 °C 下, 用共同供应到反应器中、摩尔比为 20: 1: 4 的 HF、CFC-1213xa 和氯蒸气开始 CFC-1213xa 的氯氟化。300 °C (进气 HF: 1213xa: Cl_2 摩尔比为 20: 1: 4) 和 400 °C (进气 HF: 1213xa: Cl_2 摩尔比为 30: 1: 2) 下反应器流出物的 GC-MS 分析如下。

组分	GC 面积%	
	300 °C	400 °C
CFC-217ba	11.1	36.7
CFC-216aa	18.7	36.6
CFC-216ba	18.4	21.7
CFC-216cb	1.6	-
HCFC-226da	1.3	0.2
CFC-215aa	44.8	2.6
CFC-215bb	2.6	-
CFC-1213xa	-	-

其它产物包括 FC-218、CFC-13、CFC-115、CFC-217ca、CFC-1215、

CFC-114、CFC-114a、CFC-1214's、CFC-113、CFC-214ab.

对比例 38

氯氟化 $\text{CF}_3\text{CCl} = \text{CCl}_2$

将氟化氢、CFC-1213xa 和氯共同供应到含来自对比例 26 的、HF 处理过的亚铬酸钴催化剂的反应器中；接触时间 15 秒。375℃（进气 HF: 1213xa: Cl_2 摩尔比为 20: 1: 4）下反应器流出物的 GC-MS 分析如下。

<u>组分</u>	<u>GC 面积%</u>
	<u>375℃</u>
CFC-217ba	0.2
CFC-216aa	0.6
CFC-216ba	0.4
CFC-216cb	3.1
CFC-215aa	10.5
CFC-215bb	24.9
CFC-214ab	27.4
CFC-1215	1.0
CFC-1214's	12.5
CFC-1213xa	21.6

其它产物包括 CFC-115、CFC-216cb、CFC-114、CFC-114a、CFC-1214's、CFC-112、CFC-214ab.

对比例 39

氯氟化 $\text{CF}_3\text{CCl} = \text{CCl}_2$

将按对比制备实施例 1 所述制备的 100%氧化铬 (III) (在 400℃ 下煅烧, 27.8 g, 20 mL, -12 - +20 目, (1.68 - 0.84 mm)) 放入在流动砂浴中加热的、直径为 5/8" (1.58 厘米) 的 Inconel™ 镍合金反应管中。在氮气的流动 (50 cc/min, $8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 下, 用约 1 小时的时间将催化剂从 77℃ 加热到 200℃。然后, 在 174℃ 下用氮 (20 cc/min,

$3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 清洗催化剂一夜。然后, 在 175°C 下, 以各自 50 cc/min ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 的流量向反应器中共同供给 HF 和氮。1 小时后, 将 HF 和氮流量分别调节为 80 cc/min ($1.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$) 和 20 cc/min ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$), 并用 3.6 小时将反应器温度提高至 410°C 。停止 HF 流量, 在 300°C 下, 用氮清洗该反应器一夜。在 15 秒的接触时间下, 在 300°C 下, 用共同供应到反应器中、摩尔比为 20: 1: 4 的 HF、CFC-1213xa 和氮蒸气开始 CFC-1213xa 的氟氯化。 300°C 和 400°C (摩尔进料比为 30: 1: 2) 下反应器流出物的 GC-MS 分析如下。

<u>组分</u>	<u>GC 面积%</u>	
	<u>300°C</u>	<u>400°C</u>
HCFC-226da	2.4	0.03
CFC-216ba	21.6	6.4
CFC-216aa	19.8	67.4
CFC-217ba	11.1	24.1
CFC-217ca	0.4	1.2
CFC-215aa	42.9	0.2

其它产物包括 FC-218、CFC-1215、CFC-115、CFC-114、CFC-114a、CFC-216cb、CFC-113、CFC-112。

实施例 40

异构化 1: 1 $\text{CF}_3\text{CClFCClF}_2/\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ 混合物

将实施例 34 中使用的催化剂返回到反应器中, 并用高达 350°C 的氮清洗。然后, 将摩尔比为 1: 4 的 CFC-216ba/216aa (50.2 GC 面积% 216ba 和 49.8 GC 面积% 216aa) 的混合物和氮共同供应到反应器中, 接触时间 30 秒。反应器流出物的 GC-MS 分析如下。

<u>组分</u>	<u>GC 面积%</u>
CFC-216ba	0.75
CFC-216aa	84.0
CFC-217ba	7.6
CFC-215aa	1.0
CFC-1213xa	3.9
CFC-1215	0.60

其它产物包括 CFC-115、FC-218、CFC-217ca、CFC-114、CFC-114a、CFC-216cb、HCFC-226da、HCFC-225da、CFC-1214、CFC-215bb。

实施例 41

氟化 $\text{CF}_3\text{CHClF}/\text{CClF}_2\text{CHF}_2$ 混合物

将按制备实施例 15 所述制备的钴取代的氧化铬 (Cr/Co 95/5, 29.04g, 20 mL, -12 - +20 目, (1.68 - 0.84 mm)) 放入在流动砂浴中加热的、直径为 5/8" (1.58 厘米) 的 Inconel™ 镍合金反应管中。在氮气的流动 (25 cc/min, $3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 下, 用约 1.2 小时的时间将催化剂从 77℃ 加热到 175℃。然后, 以各自 50 cc/min ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 的流量向反应器中共同供给 HF 和氮。1.5 小时后, 将氮气流量降低至 20 cc/min ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$), HF 流量增加至 80 cc/min ($1.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$)。用 5 小时的时间将反应器温度逐渐提高到 413℃, 并保持在 413℃ 下额外的 0.6 小时。在此阶段的末期, 停止 HF 流, 在 20 sccm 氮气流下将反应器冷却至 300℃。在 10 秒的接触时间下, 将摩尔比为 4:1 的 HF 与 HCFC-124 和 HCFC-124a 蒸气的混合物 (52.1 GC 面积% 124a 和 44.2 GC 面积% 124) 共同供应到反应器中。300℃ 下反应器流出物的 GC-MS 分析如下。

<u>组分</u>	<u>摩尔 %</u>
HFC-125	44.1
HCFC-124	24.7
HCFC-124a	25.0
CFC-133a	0.9
HCFC-123	2.7

其它产物包括起始材料中的杂质：HFC-32、HFC-143a、HFC-134a、HFC-134 和副产品：HFC-23、CFC-115、CFC-114a、HCFC-123a、HCFC-123b、CFC-113。

实施例 42

歧化 $\text{CF}_3\text{CHClF}/\text{CClF}_2\text{CHF}_2$ 混合物

将氮与 HCFC-124 和 HCFC-124a(52.1 GC 面积% 124a 和 44.2 GC area % 124) 的混合物共同供应到含实施例 41 中使用的催化剂的反应器中。氮与 124/124a 混合物的摩尔比为 4: 1, 接触时间为 10 秒。250℃和 300℃下反应器流出物的 GC-MS 分析如下。

<u>组分</u>	<u>GC 摩尔%</u>	
	<u>250℃</u>	<u>300℃</u>
HFC-125	24.6	55.2
HCFC-124	19.9	12.1
HCFC-124a	37.7	1.7
CFC-133a	1.6	2.1
HCFC-123	13.9	18.1
HCFC-123a	0.3	0
HCC-1110	-	4.7
HCC-1120	0.8	1.7
CFC-1111	0.2	2.5

其它产物包括 HFC-23、HFC-32、HFC-143a、CFC-115、CFC-114a、

HCFC-123b、CFC-113、HCFC-122.

实施例 43

$\text{CClF}_2\text{CCl}_2\text{F}/\text{CF}_3\text{CCl}_3$ 混合物的异构化和歧化

将氮与 CFC-113 和 CFC-113a (52.9 GC 摩尔% 113a 和 47.1 GC mole % 113) 的混合物共同供应到含实施例 42 中使用的催化剂的反应器中。氮与 113/113a 混合物的摩尔比为 4: 1, 接触时间为 15 秒。150℃ 和 300℃ 下反应器流出物的 GC-MS 分析如下。

<u>组分</u>	<u>摩尔%</u>	
	<u>150℃</u>	<u>300℃</u>
CFC-115	-	1.7
CFC-114	-	6.2
CFC-114a	21.2	24.5
CFC-1112a	10.4	8.5
CFC-113	27.2	10.4
CFC-113a	30.0	33.3
CFC-112/112a	10.7	9.8
HCC-1110	0.03	4.7

其它产物包括 CFC-13、HCFC-1122、CFC-1113、CFC-1111、CFC-1316.

实施例 44

歧化 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{F}$

将摩尔比为 4: 1 的氮和 CFC-114a (99.95 GC 摩尔% 114a) 共同供应到含实施例 43 中使用的催化剂的反应器中, 接触时间 15 秒。250℃ 和 350℃ 下反应器流出物的 GC-MS 分析如下。

<u>组分</u>	<u>摩尔%</u>	
	<u>250℃</u>	<u>350℃</u>
CFC-115	18.5	38.1
CFC-114	-	2.3
CFC-114a	64.6	30.6
CFC-1112a	0.2	0.7
CFC-113	0.03	0.7
CFC-113a	15.8	24.6
CFC-112/112a	-	0.2
HCC-1110	0.04	1.8

其它产物包括 CFC-13、FC-116、HCFC-1122、CFC-1113、HCFC-123、CFC-1111、CFC-1316。

实施例 45

CClF₂CClF₂/CF₃CClF₂ 混合物的歧化和异构化

将氮与 CFC-114 和 CFC-114a (87.3 GC 摩尔% 114 和 12.6 GC 摩尔% 114a) 的混合物共同供应到含实施例 44 中使用的催化剂的反应器中。氮与 114/114a 混合物的摩尔比为 4: 1, 接触时间为 15 秒。300℃和 350℃下反应器流出物的 GC-MS 分析如下。

<u>组分</u>	<u>摩尔%</u>	
	<u>300℃</u>	<u>350℃</u>
CFC-115	13.6	30.5
CFC-114	65.9	34.0
CFC-114a	11.0	18.1
CFC-1112a	1.4	1.9
CFC-113	4.8	4.4
CFC-113a	2.0	6.6
CFC-112/112a	0.2	0.4
HCC-1110	0.4	3.0

其它产物包括 HFC-23、CFC-13、FC-116、HCFC-1122、CFC-1113、CFC-1111。

实施例 46

$\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_3$ 脱氟化氢

将氮和 HFC-236fa 共同供应到含实施例 45 中使用的催化剂的反应器中。氮与 236fa 的摩尔比为 4: 1, 接触时间为 15 秒。300℃和 350℃下反应器流出物的 GC-MS 分析如下。

<u>组分</u>	<u>摩尔%</u>	
	<u>300℃</u>	<u>350℃</u>
HFC-236fa	91.0	81.5
HFC-1225zc	7.2	17.1

其它产物包括 HFC-143a、CFC-1215、HCFC-226da、HCFC-1224、HCFC-1326、HCFC-1223、CFC-216aa、CFC-217ba。

实施例 47

CH_3CHF_2 脱氟化氢

将氮和 HFC-152a 共同供应到含实施例 45 中使用的催化剂的反应器中。氮与 152a 的摩尔比为 4: 1, 接触时间为 15 秒。250℃和 350℃下反应器流出物的 GC-MS 分析如下。

<u>组分</u>	<u>摩尔%</u>	
	<u>250℃</u>	<u>350℃</u>
HFC-152a	63.1	16.7
HFC-1141	36.4	82.0

其它产物包括 HCFC-151a、HCC-1140、乙烯、甲烷。

实施例 48

异构化六氟环丙烷

将实施例 34 中使用的催化剂 (15 mL, 21.35 g) 返回到反应器中, 并在 350℃ 下, 用氮, 随后用 HCl 清洗。然后, 将摩尔比为 2: 1 的氮和六氟环丙烷共同供应到反应器中; 接触时间 30 秒。150℃ 下反应器流出物的 GC-MS 分析如下。

<u>组分</u>	<u>GC 面积 %</u>
	<u>150℃</u>
HFP	98.0
TFE	1.1
HFC-23	0.4
HFC-227ea	0.2

其它产物包括 HFC-125、CFC-217ba、FC-1318my、PFIB、CFC-1215' s。

实施例 49

三氟甲烷的氯化脱氟化

将实施例 33 中使用的催化剂 (5 mL, 7.1 g) 返回到反应器中, 并在 300℃ 下用氮清洗。然后, 将摩尔比为 20: 1 的无水氯化氢和三氟甲烷 (HFC-23) 共同供应到反应器中; 接触时间为 5 秒。325℃ 下反应器流出物的 GC-MS 分析如下。

<u>组分</u>	<u>GC 面积 %</u>
HFC-23	71.9
HCFC-22	6.3
HCFC-21	2.6
HCC-20	18.2
CFC-13	0.7
CFC-12	0.2

实施例 50**1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟丙烷氯化脱氟化**

将摩尔比为 10: 1 的无水氯化氢和 1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟丙烷 (HFC-236fa) 共同供应到含实施例 49 中使用的催化剂的反应器中; 接触时间为 10 秒。325℃下反应器流出物的 GC-MS 分析如下。

<u>组分</u>	<u>GC 面积 %</u>
HFC-236fa	49.8
HFC-1225zc	0.9
HCFC-1224 (two)	4.0
HCFC-235fa	0.7
HCFC-1223za	40.0
CFC-1213xa	3.7

其它产物包括 HFC-143a、CFC-114/114a、CFC-1214、HCC-1120、HCFC-1222、HCC-1110。

其它的催化剂制备 - 制备实施例 51**制备 98%铬/2%钴催化剂 (550℃)**

将 $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (16.7684 g, 64.4 毫摩尔) 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ (0.3513 g, 1.31 毫摩尔) 溶于去离子水中。然后, 向该溶液中加入含水氢氧化铵直至沉淀完全。过滤得到的沉淀物, 并在空气中、110℃下干燥 12 小时。在玛瑙研钵中充分研磨得到的产物, 然后在空气中、550℃下加热 12 小时。

通过 XRD 分析样品表明具有 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 结构的主晶相; TEM 和 EDS 表明含少量的含钴和铬的尖晶石相。含钴的 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 相以 200 - 400 nm 晶体的形式存在。XAS 表明, 钴完全引入 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 晶格中。

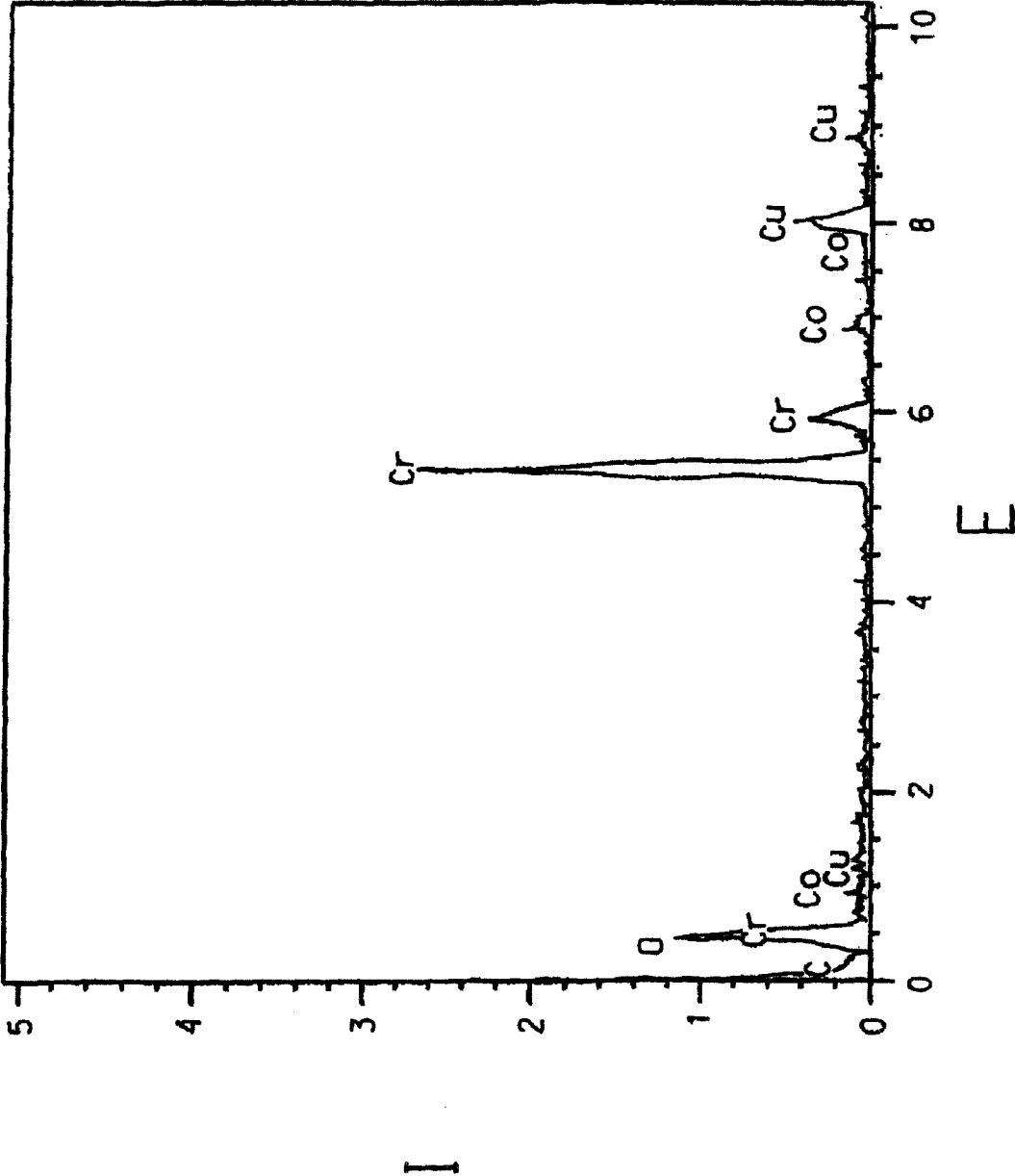


图 1

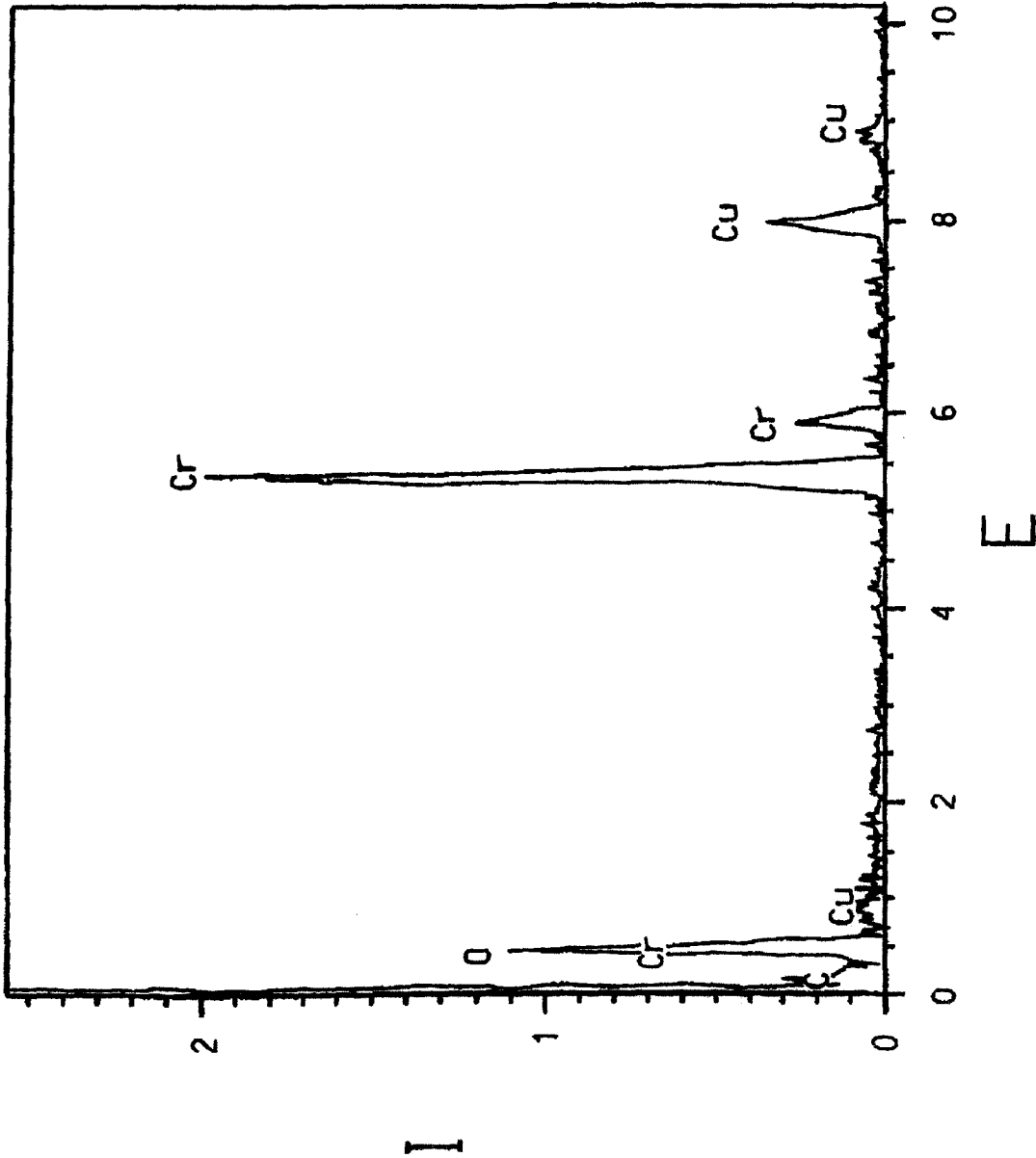


图 2

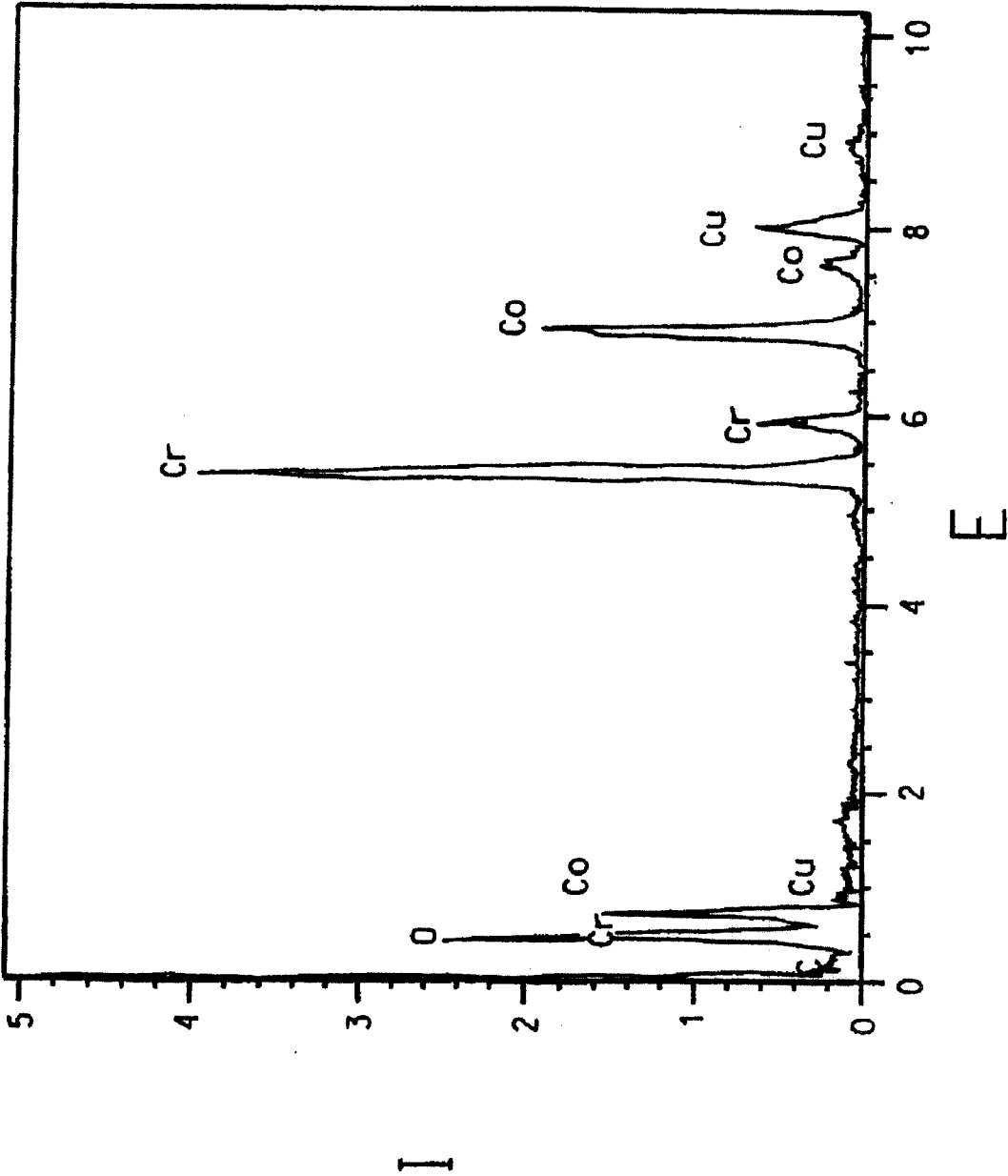


图 3

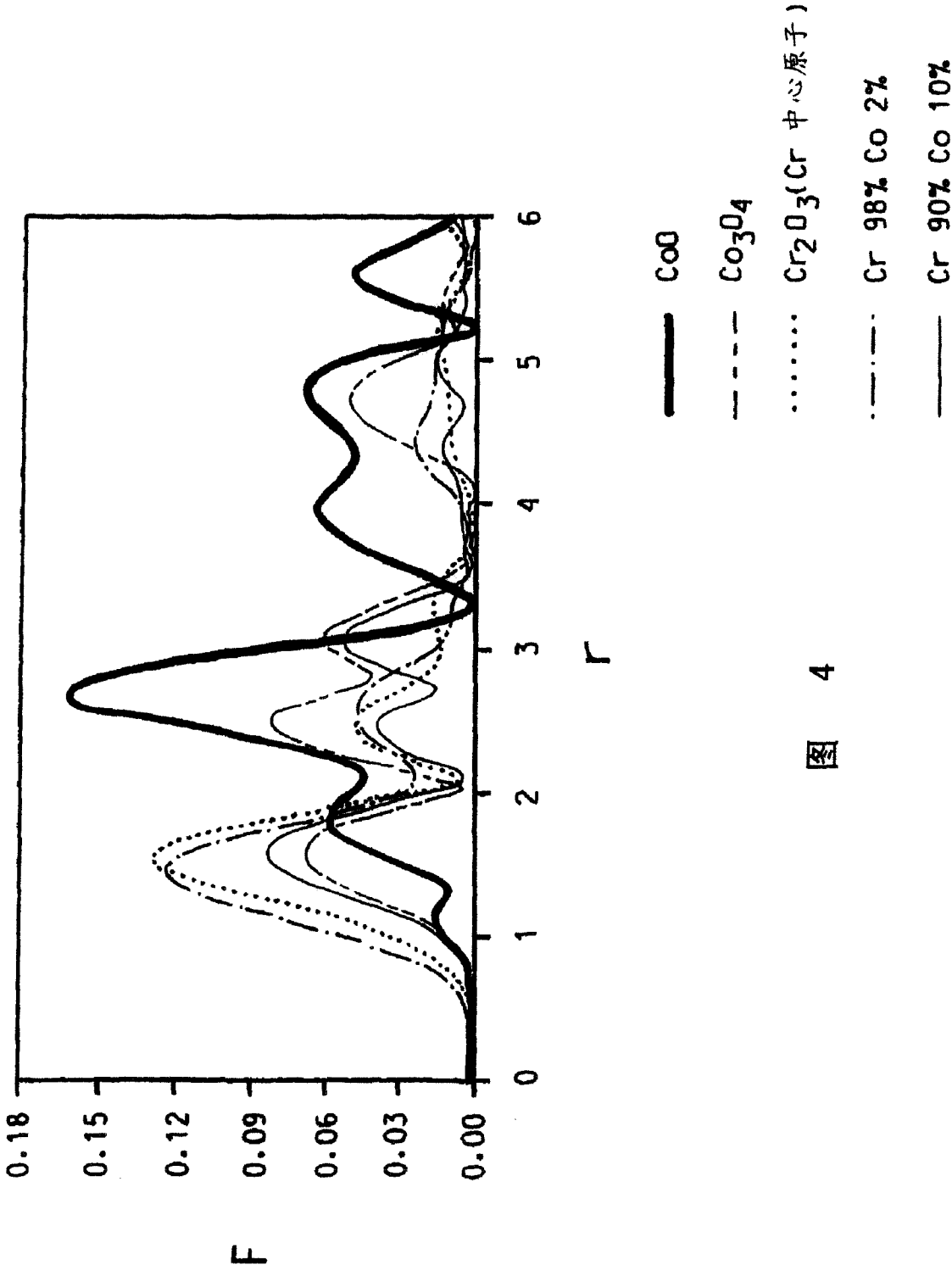


图 4