406064

公告本

A4
C4

申請日期	84.09.14
案號	84109635
類別	C07C 17/20

（以上各欄由本局填註）

發明 新型 專利說明書

406064

一、發明新型名稱	中文	1,1,1-三氟乙烷之製法
	英文	PROCESS FOR THE PRODUCTION OF 1,1,1-TRIFLUOROETHANE
二、發明創作人	姓名	1.麥可·S·包梅　2.瑪河·Y·艾希凱 3.約翰·A·威斯摩　4.珍·皮耶·史瑞曼 5.韋恩·E·布克斯
	國籍	1.2.3.5.美國 4.法國
	住、居所	1.美國賓州大學村市考春天路5033號 2.美國賓州韋恩市北韋恩街784號 3.美國賓州華盛頓考辛市艾瑞山路69號 4.法國巴黎緬得歐路6號 5.美國肯塔基州巴杜坎市卓橋道355號
三、申請人	姓名（名稱）	美商億而富艾托坎北美公司
	國籍	美國
	住、居所（事務所）	美國賓夕維尼亞州費城市集街2000號
	代表人姓名	伊莉莎白·L·馬克德莫特

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準(CNS)A4規格(210×297公釐)

裝 訂 線

~~406064~~

406064

A6
B6

（由本局填寫）

承辦人代碼：
大　　類：
ＩＰＣ分類：

本案已向：

國（地區）	申請專利，申請日期：	案號：	，□有　□無主張優先權
美	1994.11.29	08/346489	

有關微生物已寄存於：　　，寄存日期：　　，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝　訂　線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（1）

406064

發明範圍

本發明係關於一種使用非均相催化作用，經由1,1-二氟-1-氯乙烷之連續氣相氫氟化作用，以製造143a(1,1,1-三氟乙烷)之經改良方法。

發明背景

1,1,1-三氟乙烷(143a)爲一種具有零臭氧耗竭可能性(ODP)之氫氟化碳(HFC)。此產物已在較早期之文獻中被描述爲來自涉及1,1-二氯乙烯(VDC，1130a)或1,1,1-三氯乙烷(140a)之氫氟化作用方法之不期望的共同產物。雖然已知有數種方法可用以合成143a，但仍需要一種簡易、方便、經濟之工業方法，以製造143a。本發明係提供一種新穎實用方法以製造143a，其對於143a具有極高轉化率及極高選擇性(均超過99%)。

於1966年1月28日頒予且歸屬於Union Carbide公司之美國專利3,231,519中，係使用一種觸媒以使140a氫氟化成143a、142b及1130a之混合物，該觸媒係由共沉澱之氫氧化鐵與稀土金屬氧化物，例如氫氧化鏑，及氧化鉺所組成。因此，當氟化氫(177克，8.85莫耳)與1,1,1-三氯乙烷(541克，4.05莫耳)，於150毫升觸媒上，歷經三至四小時反應期間，於230-260℃之溫度下汽化時，會獲得1,1,1-三氟乙烷(122克，1.45莫耳)；1-氯-1,1-二氟乙烷(33克，0.328莫耳)；1,1-二氯乙烯(157克，1.62莫耳)及少量1-氯-1-氟乙烯。後述二種產物，1130a與1131a，係爲無用之共同產物；轉化率爲83.9

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 2 ）

406064

%，且於此等情況下對143a之選擇性爲42.67%。於此項專利中所請求之觸媒，係爲氧化鐵、稀土金屬氧化物及氧化鉻之組合。觸媒之壽命並未報告。

於1986年11月22日頒予且歸屬於Stauffer化學公司之美國專利3,287,424，係揭示在分批法中使用三氟化砷作爲氟化劑及五氟化銻作爲觸媒，進行1,1,1-三氯乙烷(140a)之氫氟化成1,1,1-三氟乙烷(143a)。於實例3中，係將三氟化砷(333.25克，2.53莫耳)與五氟化銻(29.9克，0.14莫耳)之混合物，與甲基三氯甲烷(133克，1莫耳)在45-50℃下反應，而產生1,1,1-三氟乙烷(63克，0.75莫耳)。此氟化劑，AsF_3，係爲一種高度有毒物質，且對工業應用而言爲一種昂貴試劑。

歸屬於Dynamit Nobel AG之美國專利3,803,241，係使用一種以氧化鋁爲擔體之氯化鉻(III)所組成之觸媒，其係經由將氧化鋁丸粒浸泡在$CrCl_3 \cdot 6H_2O$溶液(31重量%)中所製成。此觸媒係於200℃下使用氮或空氣乾燥，接著於250℃下進行HF活化2小時。於實例1中，係在HF活化作用之後，將1,1-二氯乙烯與氟化氫之氣流，以1：3.5之莫耳比，於150℃下通過觸媒床，而產生98.8體積% 1,1,1-三氟乙烷、0.2體積% 142b、0.2體積% 141b及0.8體積% 1,1-二氯乙烯。於進行一段相當時間後(正確操作時間並未報告)，藉由加熱10-15天使觸媒再生。未提供關於如何使觸媒再活化之實驗細節，亦未提出觸媒性能於處理後經改良之證據。雖然其選擇性與轉化率極高，但此觸媒需要極長時間之再生作用，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 3 ）
40606

這對工業應用並不實用。

於美國專利3,833,676中，係揭示甲基三氯甲烷在液相分批法中之氫氟化作用，其可產生極低程度之1,1,1-三氟乙烷(實例2)。於此實例中，係將甲基三氯甲烷(3.73克)與氟化氫(17克)(HF：甲基三氯甲烷之莫耳比=30.3：1)於不銹鋼反應器中，在110℃下一起混合2小時，以產生2.3莫耳% 141b、95.5莫耳% 142b及2.1莫耳% 143a。此方法爲一種液相方法，且需要極長接觸時間，其意謂在與連續氣相方法比較下，係較不具生產性。

於美國專利3,836,479之實例1中，係製備一種經由硼酸(0.18公斤)與假水鋁礦氧化鋁(1.2公斤)混合所組成之觸媒，及使用氟化氫活化，其係在350℃下使用2莫耳/小時HF與1莫耳/小時氮進行。於觸媒經活化後，將HF(0.75莫耳/小時)與氟化亞乙烯(進料速率並未報告)於室溫下通過觸媒，而以100% 轉化率產生143a(實例12)。此方法之原料，1,1-二氟乙烯，對工業應用而言，爲一種昂貴化合物，且預期使用此方法所製成之143a將會很昂貴。

一種以氧化鋁作爲擔體之含鉍觸媒，於美國專利3,904,701之實例1中，係經由將α-氧化鋁(650克)浸泡在$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (153克)之甘露醇溶液中而製成。此觸媒係於80℃下乾燥一小時。接著，將其在250℃下使用HF與空氣之混合物活化。然後，使1份二氯乙烯與3.2份HF之氣體混合物(實例1)，於180℃下通過觸媒床，使用18秒之接觸時間。所得產物之分析，顯示轉化率爲99.9% ；對於143a之選擇

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（4）

406064

性爲99.8%，而對142b爲0.2%。在此專利中所報告之所有實例中，均使用鹵化烯作爲原料。例如，在實例1、3、4及5，係使用1,1-二氯烯烴作爲起始物質；在實例2中，係使用氟化乙烯單體作爲有機基質。此專利觸媒之組成(Bi/Al_2O_3)係全然不同於本發明觸媒之組成。此專利亦揭示一種對上述觸媒之經改良再生方法，其方式是在空氣中，於約350-450℃之溫度下，加熱該已失活之觸媒。此再生方法係請求於相關之美國專利3,965,038中。

一種關於甲基三氯甲烷之氫氟化成爲產物141b、142b及143a混合物之連續液相方法，係揭示於美國專利4,091,043中。此方法需要在有機溶劑存在下連續餵入五氯化銻。這需要其他分離設備，以分離銻觸媒與有機溶劑，這在工業規模上是很麻煩的。對於CH_3CF_3選擇性之最良好結果(82.6%)，係當首先在反應器中添加$SbCl_5$(52.2莫耳%)與0.76莫耳溶劑1,1,2-三氟-1,2,2-三氯乙烷時獲得。甲基三氯甲烷之進料速率爲0.76莫耳/小時；而HF則爲2.32莫耳/小時。於28℃下，轉化率爲93%，然而對143a之選擇性則爲82.6%。對142b之選擇性爲17.1%，而對141b則爲0.3%。一種類似方法係描述於Atochem S.A.之歐洲專利公告0 421 830 A1中，其係使用SbF_5與氯氣之組合，作爲HF/甲基三氯甲烷方法之觸媒。143a之選擇性百分比，係於1%至10.3%之間改變，依處理條件而定。又一次，此方法係需要回收銻觸媒。於氯氣不存在下，活性觸媒物種Sb(V)係被還原成不活性觸媒物種Sb(III)。

經濟部中央標準局員工消費合作社印製
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 5 ）

406064

於美國專利4,147,733之實例2中，係使用一種已被12重量百分比之Cr_2O_3與6% NiO所塗覆之氧化鋁所組成之觸媒，以使經氯化之脂族烴類氫氟化成其相應之氟化物，其係使用HF水溶液，於例如420℃下進行。將38% HF水溶液與1,1-二氯乙烯蒸氣之混合物，於HF/VDC之莫耳比爲3：1下餵入，則獲得總計16.3% 轉化成氯化產物。對於143a之選擇性爲54.1莫耳%，然而對1-氯-1-氟乙烯爲21%，且對氟化亞乙烯爲20.4%。此方法需要使用HF水溶液作爲原料，已知其在與無水HF氣體比較下係極具腐蝕性。再者，氟基烯烴之存在於143a中作爲不純物，無論是對於冷凍劑應用或者發泡體起泡劑應用而言，均是不期望的。

於美國專利4,937,398中，亦報告在氟化亞乙烯之氟化作用期間，使用活性碳，係以1,1,1-三氟乙烷作爲主要共同產物。此方法係針對1,1,1,2-四氟乙烷之製備。替代地，143a係爲主要產物。後述產物經指出係得自涉及將HF添加至氟化亞乙烯之方法。HF經揭示係在活性碳之表面上藉水氣進行氟氣體之水解作用而產生，例如當將已與氮(50cc/m)混合之VF_2(8cc/m)慢慢餵入活性碳(40克，已使用6重量% 氟氣體飽和)上時。於50℃下，轉化率爲100% 且對143a之選擇性爲82%。對1,1,1,2-四氟乙烷(134a)之選擇性爲18%。施行此方法以製造143a可能是一件極困難之工作，因爲氟氣體添加至烯屬烴，係爲高度放熱程序。

於美國專利5,008,474之實例1中，在作爲觸媒之四氯化錫存在下，於分批液相方法中，1,1-二氯乙烯之氫氟化作用，

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂

五、發明說明（6）
406064

會產生少量143a。例如，在將5.16莫耳1,1-二氟乙烯、16.05莫耳HF及0.25莫耳$SnCl_4$，於連續攪拌下混合在一起時，所形成產物之分析，係顯示下列組成：143a (2.1莫耳%)、142b (26.7%)、141b (64.8%)、氯化亞乙烯 (4.1%)、1,1,1-三氟乙烷(0.8%)及寡聚合物質(1.4%)。於實例2-4中，143a之產率甚至更低。因此，得自此方法之143a產率係不夠高，以致不能被利用在工業方法上。

歐洲專利公告0 486 333 A1(134a)揭示在混合觸媒存在下，藉由1-氟-2,2,2-三氟乙烷(133a)之汽相氫氟作用，製造1,1,1,2-四氟乙烷，該混合觸媒係由鉻與鎳之氧化物、鹵化物及/或氧基鹵化物於氟化鋁或氟化鋁與氧化鋁混合物之擔體上所組成。於(比較)實例3中，係述及鎳與鉻一起存在於觸媒中，會增強觸媒之活性與安定性。

國際專利公告W0 93/25507係更廣泛地針對鹵化碳(具有至少一個不爲氟之鹵素)使用無水HF之汽相氫氟化作用，於溫度高於200℃下，在觸媒存在下進行，該觸媒係包含鉻化合物，及至少一種過渡金屬化合物，選自鎳、鈀及鉑之氧化物、鹵化物及氧基鹵化物。此觸媒可爲未經擔體化、經擔體化或與適當黏合劑混合。適當擔體經陳述係包括氧化鋁、氟化鋁、氟氧化鋁、羥基氟化鋁及碳。此公告亦陳述鎳在觸媒中與鉻一起存在之重要性，以獲得高轉化率及延長觸媒活性。本發明方法中之起始物質，1,1-二氟-1-氯乙烷(142b)，雖然係在此公告之一般性揭示內容中，但並未明白地於其中提及。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 7 ）

406064

先前技藝亦描述製造143a之方法，其係以氫氟化140a或1130a爲基礎。預期第一種化合物(140a)在最近之未來將被美國聯邦政府管制。第二種合物(1130a)已知會進行陽離子性聚合作用而產生低分子量聚合體，於是使觸媒失活(參閱McBeth等人，J. Chem. Soc., Dalton Trans., (1990)671)。於許多情況中，咸信若將一種抑制劑添加至進料液流中，同樣地會使觸媒中毒。仍需要一種可避免前述問題之簡易、方便且經濟之方法以製造143a。

發明摘述

本發明係提供一種以經濟、工業上可行之方式，以製造143a之新穎方法，其係以使用非均相催化之連續氣相氫氟化作用爲基礎。其有機進料爲1,1-二氟-1-氯乙烷(142b)且氟化劑爲HF。更特定言之，吾人已發現143a可極有效地製成，其中轉化率與選擇性各超過99%，而同時避免形成烯烴副產物，其方式是經由142b之汽相氟化作用，於HF：142b之莫耳比超過1：1，且較佳係超過2.5：1下，在Cr觸媒存在下，此觸媒可未經擔體化或經擔體化，於選自鎳、鈷及錳鹽之助觸媒不存在下或存在下進行。此等異常高之產率及對於143a之選擇性，能夠藉由142b之氫氟化作用達成，特別是當使用鉻觸媒時，即使是未經擔體化且未使用助觸媒時亦然，其並不能夠預測自上文所討論之參考資料。於觸媒不存在下，使用HF於140℃下處理142b，使用HF/142b之莫耳比爲3且接觸時間爲47秒，則獲得零% 轉化率。於觸媒

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

406064

五、發明說明（ 8 ）

存在下，轉化率極高。雖然觸媒可爲任何(經擔體化或未經擔體化)之鉻鹽，但吾人已在此方法中用以提供高轉化率之兩種觸媒，係爲$CrF_3 \cdot 4H_2O$ (粉末或粒狀)與Cr/Ni/AlF_3。使用此等觸媒，轉化率極高(超過99%)，且對143a之選擇性亦極高(99%)。

此等觸媒係接受嚴格測試，例如高溫(100-325℃)，高濃度HCl(於全部進料液流中爲32%)以及141b與1,1,1,3,3-五氟丁烷(365)存在下。於%轉化率上之改變係達最低，且對於143a之選擇性仍然>99.9%。此等結果是令人意外的，因爲已知142b可被脫鹵化氫而成爲1,1-二氟乙烯(1132a)與1-氯-1-氟乙烯(1131a)。例如，當142b通過300℃下之AlF_3 /Al_2O_3床時，1132a之轉化率爲10.4%且1131a爲79.5%(Walker與Pavlath，"1,1,1-三鹵化乙烷類之脫鹵化氫作用"，J. Org. Chem. (30)，1965(3284))。於另一方面，143a可在500℃下，以32%轉化率被脫氟化氫成爲1132a(參閱歐洲專利公告0 234 002 B1)。

於此項研究中，在等溫條件下，假若HF：142b之莫耳比係大於1：1，則於反應溫度低於275℃下，當上述莫耳比至高2.5：1時，或於反應溫度低於325℃下，當該莫耳比大於2.5：1時，吾人並未檢測出任何含量之烯烴產物。

而且，雖然WO93/25507之方法需要反應溫度大於200℃，但本發明之方法，係在反應溫度低達100℃下獲得優越產率與選擇性。

於另一項具體實施例中，此方法可在絕熱條件下進行，

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

A7 修正
B7 補充 本87年9月30日

五、發明說明（ 9 ） 406064

例如在一種連續、柱狀流動絕熱反應器中。

圖式簡單說明

圖1係爲適合用以進行本發明方法之反應器之示意圖；及圖2係爲一種絕熱反應器之試驗工廠變型之示意圖，該反應器係用以進行實例21-26之實驗。

圖號簡單說明

9	代表泵；	27	代表氣相層析儀；
10	代表泵；	29	代表電子積分器；
11	代表12英吋Hastelloy反應器；	300	代表管件；
13	代表粒狀觸媒；	301	代表頂部凸緣；
15	代表閥；	302	代表底部凸緣；
16	代表反壓調節器；	303	代表觸媒床；
17	代表閥；	304	代表填隙物；
18	代表管線；	305	代表底部溫度探針；
19	代表管線；	308	代表絕緣體；
20	代表泵；	309	代表銅盤管；
21	代表洗氣塔；	310	代表絕緣體；
22	代表液流；	312	代表反應器；
23	代表乾燥塔；	315	代表線上濾器；
25	代表閥；	317	代表控制閥；以及
26	代表乾燥劑；	319	代表管線。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

修正補充 87年9月30日

406064

五、發明說明（ 9A）

發明詳述

圖1係說明用以進行本發明方法之目前較佳反應器，以藉由將142b氫氟化而製備143a。此反應器將伴隨著實例1更詳細描述於下文。

於本發明之方法中，係將142b與HF在供反應之指定條件下，通過反應器中之觸媒床，然後使143a產物純化。副產物HCl與未反應之HF可藉許多此項技藝中已知之任何方法移除，例如吸收在水中或苛性溶液中或在固體吸收劑上、蒸餾或薄膜分離。任何未反應之142b或副產物141b或烯烴(1,1-二氟乙烯、1,1-氯氟乙烯、1,1-二氯乙烯)亦可藉例如蒸餾、在液體或固體中吸收或薄膜分離而移除。

於第一個反應器中產生之任何烯烴，可在第二個反應器中與HF反應，其操作溫度係低於第一個反應器(實例19)。於烯烴與飽和化合物間之熱力學平衡，於較低溫度下，係強力地有利於飽和化合物。此種配置使其能夠使用較低HF：142b莫耳比，以致使烯烴係在第一個反應器中產生，並在第二個反應器中轉化。這會使得必須被中和或回收之未反應HF之量降至最低。未反應之HF可被分離並回收至第一

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
表
訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（10）

個反應器。

圖2係說明一種適合以絕熱方式進行此方法之試驗絕熱反應器，例如在下文實例21-26中之情況。此反應器將更詳細地於下文伴隨著實例進行描述。

其進料來源可爲純142b與HF，或其他含有此兩種化合物之流動。142b可藉由HF與140a或1130a之反應而製成。此反應之產物通常含有未反應之HF與HCl，以及141b副產物。含有141b與HCl之未純化進料液流之使用，係說明於下文實例2，3，4，5，6，10及11中。

此反應器可爲允許反應物與觸媒接觸足夠時間以達成所要轉化率之任何容器。其建造材料應能夠在反應溫度下抵抗HF與HCl，其係爲熟諳此藝者所已知的。柱狀流動反應器係優於混合式反應器，例如流體化床，以在有效方式下達成高轉化率。此反應器可經冷卻或未經冷卻，只要保持適當反應條件即可。

觸媒可爲任何經擔體化或未經擔體化之鉻鹽。此外，可使用其他金屬之鹽，例如鎳、鈷、錳及鋅之鹽，作爲經擔體化或未經擔體化之助觸媒。目前較佳之擔體係爲Al_2O_3及經氟化之Al_2O_3。可使用之其他擔體，包括活性碳以及此項技藝中已知之其他觸媒擔體。如下文實例中所示，吾人目前較優先使用未經擔體化之$CrF_3 \cdot 4H_2O$或經擔體化之$Cr/Ni/AlF_3$。

如上述，進行此方法可使用142b作爲進料，且1,1-二氟-1-氟乙烷(141b)、1,1,1,3,3-五氟丁烷(365)或HCl作爲共同進料

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

修正補充 87年9月30日

五、發明說明（ 11）

。此方法可在溫度介於30℃與400℃之間，較佳係介於30與280℃之間，更佳係介於100與250℃之間，最佳係介於120℃與200℃之間進行。於另一項較佳具體實施例中，其反應溫度係介於280與350℃之間。接觸時間可於1-100秒內改變，且較佳係在5與15秒之間。此觸媒必須首先使用氮、空氣或HF/142b，在溫度介於100℃與650℃之間，較佳係介於200℃與500℃之間進行活化。氫氟化作用可在壓力介於1大氣壓(0 psig)與200 psig之間，較佳係介於1大氣壓與150 psig之間進行。HF：142b之莫耳比可在大於1：1與20：1之間，較佳係在大於1：1與10：1之間改變。其更佳係在2：1與5：1之間。

本發明之一個重要方面，係爲進料中HF對142b之比例。理想上，其應極接近1，以使下游分離之需要降至最低。但是，在低HF比例下，會形成非選擇性物質(不想要之副產物)。特定言之，可形成三種不同的不想要之烯烴：氟化亞乙烯(1132a)、氫氟化亞乙烯(1132a)及氯化亞乙烯(1130a)。其係爲142b之分解產物。此等不飽和化合物係爲最後產物中所不期望的，即使是少量存在。因此，在反應完成且將產物移離反應器後，其必須藉分離方法進行破壞或移離反應產物。咸信此等烯烴係爲焦碳形成之先質，其係爲觸媒失活之主要原因。因此，爲避免烯烴形成，吾人已發現HF/142b莫耳比應大於1：1。其對於HF/142b比例並無上限，惟比例高於10：1在經濟上是不實用的，此係針對反應器生產率及分離要求條件而言。

經濟部中央標準局員工消費合作社印製
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

406064

五、發明說明（ 12 ）

爲避免烯烴形成所需要之HF/142b比例，亦受反應溫度所影響。一般而言，於較高反應溫度下係需要較高比例，以避免烯烴形成。吾人已發現HF/142b之比例大於1：1，係適合用於至高280℃之反應溫度。於反應溫度高於280℃下，吾人較優先使用2.5：1之最低HF/142b比例。

反應器流出物係含有143a、HCl及HF。於本發明之方法中，轉化率通常係超過99.5%，以致在流出物中僅有極少142b。可將此酸藉苛性鹼洗滌而排除或藉蒸餾回收。若使用蒸餾，則加壓蒸餾是必須的，以使用習用冷凍法回收HCl。HCl於130 psig下之沸點係爲-26℉。因此，若欲將反應器流出物直接餵入蒸餾序列裝置中，則可有利地於壓力下操作此反應器。於HCl蒸餾後，可將143a於塔頂餾出，而HF則於底部回收。得自此蒸餾之塔頂餾出產物，爲約10莫耳%HF，其係爲一種具有143a之共沸組合物。然後，將此物質以苛性鹼洗滌，以移除HF，及接著乾燥。來自此系統之流出物，應爲具有純度約99.9%之143a。若需要超高純化，則未反應之142b可以另一個蒸餾塔之底部餾份回收，並再循環至反應器。對於此蒸餾順序，有數種替代之蒸餾順序。HF可在第一個管柱中回收，而HF/143a共沸混合物及HCl則前進至塔頂。然後，HCl可藉蒸餾回收或所有酸均被洗除。最後之143a回收步驟，係包括此揮發性物質之壓縮與縮合。

本發明之絕熱過程，係提供一種方法，於是143a可在足夠高之轉化率及選擇性下製成，以便僅使用一種酸移除系統將其回收成爲產物。其係使用一種極簡易之反應器設計(參

經濟部中央標準局員工消費合作社印製
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

406064

五、發明說明（ 13 ）

閱圖2)，及極特殊範圍之起始溫度與HF/142b莫耳進料比例。

此項技術之一項外推應用，係爲使用141b或者141b與142b之混合物作爲原料。這是可能的，因爲141b對142b反應具有極溫和之放熱(約1千卡/莫耳)。

I.使用$CrF_3 \cdot 4H_2O$進行142b氟化作用

實例1：142b之氟化作用

將可得自E1f Atotech之氟化鉻水合粉末($CrF_3 \cdot 4H_2O$，200克)，與大約10克氧化鋁混合，並將此密切混合物使用觸媒製粒機造粒。將此粒狀觸媒13(1/8英吋x 1/8英吋)(81克)在圖1中所示之固定床，3/4英吋(內部直徑)x 12英Hastelloy反應器11中進行評估。其係在來自閥15之氣流(20cc/m)中逐漸加熱至450℃，歷經18小時，接著藉HF活化(來自閥15之200 cc/m HF，歷經18小時)。然後，使溫度降低至200℃，將HF與142b (莫耳比1.47)之混合物，經過閥15與17個別餵入反應器中，接觸時間爲35.6秒。將反應產物於反應器11之底部移除，經過管線19與反壓調節器16，然後通過洗氣塔21，逆流至鹼性溶液之液流22，該溶液例如1-5N氫氧化鉀水溶液，其係藉泵20循環經過管線18，以移除未反應之HF。或者，HF可藉蒸餾或此項技藝中已知之其他方法移除。其他氫氧化物水溶液，例如氫氧化鈉或氫氧化鈣，亦可作爲該鹼性溶液使用。然後將所得之產物通過乾燥塔23，其中係裝填一種乾燥劑26，例如無水硫酸鈣。轉化率係經周期性地

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂

五、發明說明（ 14）

檢查，其方式是使產物自動地通過閥25至裝有電子積分器29之氣相層析儀27。於圖1之裝置中，泵9與10及位在16處之反壓調節器，有助於此裝置在較高壓力下操作，例如超過100 psig。

轉化率爲100%，且對143a之選擇性亦爲100%。此方法係在此等條件下進行32小時。此明白地表示CrF_3係爲一種使142b氫氟化成143a之極良好觸媒，無需共同餵入空氣以保持觸媒活性。(表1，實例1)。

實例2：142b於141b存在下之氟化作用

在實例1完成後，係將等莫耳量141b與142b之混合物，與HF一起餵入實例1之反應器中。HF對全部141b與142b (2 x 141b+142b)之莫耳比爲1.33；接觸時間爲39.7秒；轉化率爲100% 且143a之選擇性亦爲100%。此方法係在200℃下連續進行24小時(於第32與56小時之間)。這顯示CrF_3觸媒可在極大效率下，用以使141b與142b之摻合物氫氟化成所要之產物143a，而不會形成共同產物(表1，實例2)。

實例3：於141b與HCl存在下，142b於200℃下之氟化作用

將如實例2中所述之HF、141b及142b之進料混合物，與HCl (38莫耳%)一起形成全部進料，加入前述實例中所使用之反應器中。接觸時間爲24.4秒，轉化率爲99.9%，且143a之選擇性爲99.9% (另外0.1% [非選擇性產物]實際上表示存在於141b進料中之不純物)。此方法係在此等條件下進行66

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（15）

小時(於第56與122小時之間)，毫無任何觸媒失活之證據。此顯示共同餵入141b與142b以及HCl之混合物，並未使CrF3觸媒之性能降低(表1，實例3)。

實例4：於141b與HCl存在下，142b於250℃下之氟化作用

使用實例3中所報告之相同進料條件，用以在250℃下評估觸媒。接觸時間爲23.8秒，轉化率仍然極高(99.9%)且對143a之選擇性亦爲99.9%。此方法係穩定地於此等條件下進行28小時(於第122與150小時之間)。此等數據指出CrF_3觸媒爲一種耐久性觸媒，以使141b、142b及HCl之混合物於高溫下氫氟化，而不會形成主要共同產物(表1，實例4)。

實例5：接觸時間之影響

重複實例4，惟藉由增加HF、141b及142b之進料速率，而使接觸時間降低至17.8秒。於此等條件下之轉化率爲99.9%且143a之選擇性亦爲99.9%。此方法係於此等條件下連續進行74小時(於第150與224小時之間)(表1，實例5a)。當再一次重複實例4時，此次係降低接觸時間至12.9秒，但轉化率與對143a之選擇性仍然爲99.9%(表1，實例5b)。於提升反應溫度至300℃且進一步降低接觸時間至11.7秒時，%轉化率與選擇性雖然稍微降低(個別爲99.5與99.1%)但仍然超過99%(表1，實例5c)。

實例6：較低溫度對於觸媒性能之影響

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂

五、發明說明（16）

當反應溫度降低至100℃，使用與實例2相同之HF對142b之莫耳比，但接觸時間爲44.9秒時，轉化率僅17%而選擇性仍爲100%。此方法係於此等條件下進行63小時(表1，實例6a)。當反應溫度提升至150℃且接觸時間降低至39秒時，轉化率增加至86%且選擇性仍然保持在100%(表1，實例6b)。

II.使用$Cr/Ni/AlF_3$觸媒之氟化作用

實例7：

此觸媒($Cr/Ni/AlF_3$)之製備與活化，係實質上按歐洲專利公告0 486 333 A1之實例1A中所述進行。

於旋轉式蒸發器中，放置250毫升一種含有73重量%氟化鋁與27%氧化鋁之擔體(經由Grace HSA氧化鋁在流體化床反應器中，於300℃下，與空氣及氫氟酸之混合物進行氫氟化作用而獲得)，含有5至10體積%氫氟酸。然後，製備兩種各別之水溶液：

a)一種已添加氯化鎳之鉻(酸)溶液，其含有：

無水鉻(酸)：12.5克

氯化鎳六水合物：29克

水：40，及

b)一種甲醇溶液，其含有：

甲醇：17.8克

水：50克

然後，將此兩種溶液之混合物，於環境溫度下及在大氣壓力下，在約45分鐘內，於攪拌下引進擔體中。然後，將

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（17）

此觸媒於氮氣流動下，在流體床上，於約100℃下乾燥4小時。

將觸媒(63.1克)置於反應器中。將觸媒於300℃下，使用20 cc/m氮氣乾燥五小時，接著進行HF氣體活化(15 cc/m，其係於4小時內逐漸增加至40 cc/m)。HF活化程序係保持18小時。隨後，將HF(60 cc/m)與142b(20 cc/m)之混合物，於140℃下進料在觸媒床上。接觸時間爲47秒。轉化率爲100%且選擇性亦爲100%。此方法係連續進行70小時，毫無任何觸媒失活或退化之證據。這明白地指示$Cr/Ni/AlF_3$係爲一種使142b氫氟化成143a之優越觸媒。

實例8：

在按實例7中所述使觸媒活化後，將莫耳比爲1.3：1之HF與142b之混合物，餵入反應器中，其速率係爲提供接觸時間爲11.4秒。反應溫度爲70℃。轉化率爲2.2%且對143a之選擇性爲100%(表2，操作1)，當此程序係在100℃下進行時，轉化率爲99.5%且選擇性爲100%(表2，操作2)。此方法係在此等條件下進行40小時。在降低溫度至70℃時，轉化率降至88.9%但143a選擇性仍然保持在100%(表2，操作3)。這顯示$Cr/Ni/AlF_3$觸媒，在餵入142b與HF之程序期間，可被進一步活化。

實例9：高溫對於$Cr/Ni/AlF_3$觸媒性能之影響

當按實例8於300℃下將相同混合物餵入相同觸媒，且接

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 18 ）

490064

觸時間爲6.9秒時，轉化率仍然極高(99.8%)；但是，對143a之選擇性係降至99.4%。其他產物爲：VF2(選擇性=0.17%)、VC1F(0.12%)及VDC(0.27%)(表2，操作4)。於進一步增加溫度至320℃，且接觸時間爲6.6秒時，則轉化率仍然保持在99.8%，但對143a之選擇性進一步降至98.2%；1132a產物增加至0.56%、VC1F至0.37%及VDC至0.85%(表2，操作5)。當溫度降至275℃時，轉化率爲99.9%且對143a之選擇性爲99.7%；1132a現在降至0.07%；1131a至0.04%；及1130a至0.13%(表2，操作6)。吾人認爲共同產物之形成，係由於兩種連續歧化程序，接著是HCl自140a脫除之結果所造成，如下文所示：

1) 142b -->143a + 141b

2) 141b -->142b + 140a

3) 140a -->VDC + HCl

實例8與9結果之摘述，係示於表2中。於表2中之數據顯示，爲避免烯烴形成，則在HF/142b之莫耳比低於1.3：1下，操作溫度不應超過275℃。

實例10：141b對於Cr/Ni/AlF_3觸媒性能之作用

使用實例9中所用之相同觸媒，以評估141b在進料液流中之作用。當下列組合物：142b(16.49%)、141b(17.72%)、HF(65.78%)，莫耳比HF：2x141b+142b=1.92，於100℃下，接觸時間爲11.5秒下，餵入觸媒床上時，則轉化率極高(99.6%)且對143a之選擇性亦極高(99.9%)。無烯烴形成或其

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（19）

他共同產物之證據。這意謂Cr/Ni/氟化鋁觸媒可用以使141b與142b氫氟化，而不會造成不期望之副產物。

實例11：共同進料141b與HCl於各種溫度下對於Cr/Ni/氟化鋁性能之作用

下列莫耳組成：11%142b、12%141b、32%HCl及45%HF，莫耳比HF：2 x 141b+142b=1.92，於各種溫度(100-240℃)及接觸時間下餵入。轉化率大致上＞99.0%且對143a之選擇性爲100%，如表3中所示。此等結果指出可餵入含有HCl與141b之不純粹液流142b，而不會造成共同產物。

實例12：於觸媒不存在下，142b之氟化作用(比較實例)

當將HF與142b之混合物於140℃之溫度下餵入反應器中，其中HF：142b之莫耳比爲3：1，且接觸時間爲47秒，於觸媒不存在下進行時，轉化率爲零。這顯示142b之氫氟化成143a需要觸媒。

實例13：已用過之Cr/Ni/氟化鋁觸媒之評估與再生

將來自試驗工廠(其已在產生高含量烯烴之條件下進行評估)之含有12重量%含碳物質之已用過觸媒，使用已知會產生極高轉化率與高選擇性至143a之處理條件進行評估，如下文所示(登錄1)。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

406064

五、發明說明（ 20 ）

觸媒	T℃	莫耳比 HF/142b	接觸時間 秒	% 轉化率	%選擇性 (143a)
1)已用過	100	1.34	11.9	2.96	78.7
2)再生	100	1.34	11.9	99.53	99.98

將已用過之觸媒再生，其方式是將觸媒(20克)於350℃下使用20 cc/m空氣加熱40小時，接著爲40 cc/m 16小時，亦在350℃及最後在400℃下使用40 cc/m空氣進行24小時。然後，將觸媒於類似條件下進行評估(登錄2)。轉化率爲99.53%且對143a之選擇性爲99.98%。此顯示觸媒失活之原因爲碳質沉積，且使觸媒再生之最良好方法，爲使用熱空氣。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

修正補充 本87年9月30日

五、發明說明（ 21）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

表 1

粒狀 CrF_3 觸媒性能之摘錄

實例	T°C	142b x 10^3	141b x 10^3	HCl x 10^3	HF/（2x141b + 142b）	接觸時間 秒	觸媒老化 小時	% 轉化率	% 選擇性
1	200	1.4	0	0	1.47	35.6	32	100	100
2	200	.49	.49	0	1.33	39.7	56.2	100	100
3	200	.49	.49	1.5	1.33	24.4	121.9	99.9	99.9
4	250	.49	.49	1.5	1.33	23.8	149.9	99.9	99.9
5a	250	.98	.98	1.5	1.33	17.8	223.7	99.9	99.9
5b	250	.98	.98	1.5	1.33	12.9	247.1	99.9	99.9
5c	300	.98	.98	1.5	1.33	11.7	431.1	99.5	99.1
6a	100	1.4	0	0	1.33	44.9	63	17	100
6b	150	1.4	0	0	1.33	39	--	86	100

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 22 ）

表 2

反應溫度對於 CrF_3 之產物分佈之影響

處理條件				% 選擇性			
操作	溫度℃	莫耳比 HF/142b	接觸時間 秒 Seconds	% 轉化率	143a	VF_2	141b	VDC
1	70	1.3	11.4	2.2	100			
2	100	1.3	10.6	99.5	100			
3	70	1.3	11.3	88.9	100			
4	300	1.3	6.9	99.8	99.4	.17	.12	.27
5	320	1.3	6.6	99.8	98.2	.56	.37	.85
6	275	1.3	7.2	99.9	99.7	.07	.04	.13

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（23）

表3

實例11，結果之摘錄

觸媒：Cr/Ni/氟化鋁

進料：11%142b、12%141b、32%HCl、45%HF

溫度 (℃)	接觸時間 (秒)	轉化率 (%)	選擇性 (143a %)
100*	11	99.7	100
100	8	97.8	100
140	7	99.9	100
190	6	99.97	100
240	6	99.96	100

*於進料中無HCl

實例14：於高壓力下使用$Cr/Ni/AlF_3$觸媒

將一種新進料系統加入試驗反應器中，以使其在較高壓力下操作。於三區帶電爐中，使用與實例1-13中所用之相同反應器，12英吋x 3/4英吋內徑Hastelloy C反應器。產物氣體亦通過再循環KOH洗氣器與Drierite床至自動式線上取樣閥，及進入裝有毛細管柱與FID之HP 5890氣相層析儀中。此系統與前述實例之差異，在於提供一種反壓調節器於反應器與洗氣器之間，及兩個液體進料泵。其係爲Miton Roy A771-257型泵，其具有聚四氟乙烯隔膜且容量爲26毫升/分鐘。泵壓頭係被冷卻至約-5℃。HF壓力係使用氦氣增

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（24）

加至約40 psig。此兩種進料液流係各別在經包覆加熱帶之赫史特合金管件中汽化。

裝填$Cr/Ni/AlF_3$觸媒，並按上文實例7中所述進行活化。於100 psig下，在3.2：1之莫耳比下，餵入HF與142b，歷經7秒接觸時間。溫度形態係經控制，以模擬絕熱反應器，其中入口溫度爲120℃且出口溫度爲325℃。轉化率爲100%且對143a之選擇性爲100%。

接著，使142b進料速率增加，並使HF進料速率降低，以改變HF：142b莫耳比至2.5：1，然而保持所有其他條件仍爲相同。轉化率與選擇性仍然均爲100%。最後，HF：142b比係降至2：1。不飽和共同產物(主要爲VDC)含量係在約0.01%與1%之間改變。將此等結果摘錄於表4中。此等結果與實例9之比較，顯示烯烴產生，係發生在高溫及低HF：142b比例下。

表4

HF：142b莫耳比對於產物分佈之影響

使用：$Cr/Ni/AlF_3$，325℃，100 psig

接觸時間=7秒

HF/142b (莫耳比)	轉化率 (%)	選擇性至143a(%)	選擇性至VDC(%)
3.2	100	100	0
2.5	100	100	0
2.0	100	99.00-99.99	0.01-1

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂

五、發明說明（25）

自143a移除低含量烯烴物質之方法

烯烴化合物在143a中之最大可容許含量(特別是若在具有125與134a之摻合物中作爲502冷凍劑代用品使用時)，係爲10 ppm。此等烯烴化合物已經被確認爲1,1-二氯乙烯(1130a)、1,1-二氟乙烯(1132a)及1-氯-1-氟乙烯(1131a)。正如自上文實例14所見及者，此等烯烴物質可在143a合成中以共同產物顯現。依操作條件而定。例如，若反應器溫度超過275℃且HF/142b之莫耳比低於2：1，則可形成高含量(大約1%)之此等化合物。

因此，吾人已研究有效地將此等化合物氫氟化至其相應飽和產物141b、142b及143a之可行性，如下文所示：

$$CH_2=CCl_2\ (1130a)+HF \xrightarrow{\text{觸媒}} CH_3CFCl_2\ (141b)$$

$$CH_2=CF_2\ (1132a)+HF \xrightarrow{\text{觸媒}} CH_3CF_3\ (143a)$$

$$CH_2=CFCl\ (1131a)+HF \xrightarrow{\text{觸媒}} CH_3CF_2Cl\ (142b)$$

此程序可在一個位於主要反應器下游之固定床後反應器中進行，無需自粗產物中蒸餾出HCl或HF。此後反應器中含有與主要反應器相同之觸媒$Cr/Ni/AlF_3$。但是，用以操作此下游反應器之溫度，係遠低於主要反應器溫度。一般而言，可操作溫度範圍係爲約25℃至約200℃。實際上，其較佳係在溫度介於約50℃與100℃之間操作。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 26 ）

實例15：於HCl不存在下，在143a中之低含量1132a與1130a之移除

將觸媒，$Cr/Ni/AlF_3$ (38.8克)，添加至12英吋x 3/4英吋反應器中。將此觸媒首先在100℃下使用25 cc/m氮氣活化兩小時，接著在200℃下餵入HF(25 cc/m)與氮氣(25 cc/m)之摻合物，歷經18小時。隨後，在70℃下餵入下列組合物(以莫耳表示)：143a (90.91%)、1130a (4.545%)、1132a (4.545%)，使用1：1莫耳比之HF對143a，其中接觸時間爲11秒。於進行86小時後，氣相層析(gc)分析顯示下列組成：143a (99.917%)、141b (0.045%)及142b (0.038%)，顯示存在於進料中之烯烴100%轉化成飽和化合物141b與142b (實例15，表5)。

實例16：於HCl存在下，藉氫氟化作用，自143a移除低含量烯烴1132a與1130a。

於HCl存在下，重複上述實驗，HCl/HF/143a之莫耳比爲2：1：1，且有機進料組合物以莫耳表示係爲143a(90.910%)、1130a(4.545%)及1132a(4.545%)，於70℃下，接觸時間5.6秒。於進行33小時後，有機液流之氣相層析分析顯示143a (99.688%)、1130a (~0.001%)、141b (0.023%)及142b(0.288%)。數據之摘錄係顯示於表5中。

實例17與18：於HCl存在下，接觸時間對於1130a、1132a

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（27）

氫氟化作用之影響

實例17：

於100℃下，重複實例16之程序，接觸時間爲5.2秒。有機液流之GC分析，顯示99.95% 143a與0.05% 142b，顯示烯烴完全轉化成飽和產物(實例17，表5)。

實例18：

重複實例17，但降低接觸時間至4秒，並在100℃下使用相同進料組合物，於進行360小時後，藉氣相層析分析，獲得下列結果：143a (99.577%)、1130a (0.001%)、141b (0.009%)及142b (0.413%)，如表5中所示。

實例19：於HCl存在下，自143a移除低含量1130a、1131a及1132a

將143a (86.956%)、1130 (4.348%)、1132a (4.348%)、1131a (4.348%)之混合物，使用1：1：1莫耳比之HF/143a/HCl，於100℃下，4秒接觸時間，使用與實例18相同觸媒批料進行氫氟化。於進行48小時後，所得產物之GC分析，顯示99.896% 143a、0.011% 141b及0.093% 142b。無烯烴物質存在之證據，此顯示烯烴100%轉化(實例19，表5)。

實例20：共同進料141b與365在高壓下之作用

此$Cr/Ni/AlF_3$觸媒，係在實例14所述之反應器中，按實例7中所述進行製備及活化。將反應器保持在300℃及125 psig

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 28 ）

下。將90莫耳%142b與10莫耳%141b之混合物，與HF，於HF/(142b + 2 x 141b)之莫耳比爲5：1下餵入，接觸時間爲13秒。轉化率爲100%且對143a之選擇性爲100%。

其次，將有機進料以一種含有83.1莫耳%142b、9.4莫耳%141b及7.5莫耳%365(1,1,1,3,3-五氟丁烷)之進料取代。HF/(142b + 2 x 141b)之莫耳比，係保持在5：1。使142b與141b再一次完全轉化成143a。此365係未反應且不會影響觸媒性能。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

修正補充 87年9月10日
406064 第84109635號專利申請案
中文說明書修正頁(86年3月)
A7
B7

五、發明說明（ 29）

表 5

烯烴移除之摘錄.

	入口進料組成(莫耳%)						處理條件		產物重量%					
	VCIF	143a	VCl_2	VF_2	HF	HCl	T°C	接觸時間秒	143a	VCl_2	VF_2	141b	142b	VCIF
實例15	a) 0 b) 0	47.619 90.91	2.381 4.545	2.381 4.545	47.619	0	70	11	99.917	0	0	.045	.038	0
實例16	0 0	24.391 90.910	1.219 4.545	1.219 4.545	24.391	48.780	70	5.6	99.688	<.001(1)	0	.023	.288	0
實例17	0 0	24.391 90.910	1.219 4.545	1.219 4.545	24.391	48.780	100	5.2	99.95	0	0	0	.05	0
實例18	0 0	24.391 90.910	1.219 4.545	1.219 4.545	24.391	48.780	100	4.0(2)	99.577	.001	0	.009	.413	0
實例19	1.587 4.348	31.746 86.956	1.587 4.348	1.587 4.348	31.746	31.746	100	4(3)	99.896	0	0	.011	.093	0

(1) 已發現之最高值，且有時不存在。
(2) 自頂部添加氮氣。
(3) 自頂部添加氮氣。
a) 於全部進料中之莫耳%
b) 於有機進料中之莫耳%

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

修正補充 中華民國87年9月30日

五、發明說明（ 30）

實例21-26：絕熱氫氟化作用

於實例21-26中所使用之絕熱裝置之小型試驗裝置圖，係示於圖2中。如圖所示，反應器312係包括一個2英吋直徑目錄10赫史特合金管件300，其在此試驗模式中，總長度係爲8呎。頂部凸緣301與底部凸緣302，係個別覆蓋管件300之頂部與底部。觸媒床303之底部，係高於底部凸緣302約6英吋。於凸緣302與床303底部之間，係爲填隙物304及數英吋之活性碳。床303之低部係被設計爲底部溫度探針305在相同軸向位置處。九個內部溫度探針係爲側面進入之RTD探針。這可避免使用傳導性熱井。於所示之具體實施例中，此等RTD探針係間隔分開六英吋，達到反應器上之四呎總長。

反應器312係使用1英吋絕緣體308完全密封。於此絕緣體外側，係以銅盤管309均勻地沿著反應器312之軸向長度纏繞。另一個1英吋絕緣體310，係包覆著盤管外側周圍。可將水蒸汽或熱油餵入盤管309中，供應外部熱量，以使來自反應器312之熱傳遞之驅動力降至最低。介於盤管與反應器間之絕緣體係經設計，以使任一方向上之熱傳遞降至最低。

於反應器312之上游側，係爲一種雙重管件熱交換器(未示出)，其會使142b/HF進料混合物汽化。於反應器312之下游側爲一線上濾器315，接著爲控制閥317，以控制壓力，然後是管線319至一個洗氣與乾燥系統(未示出)，以移除酸。在洗氣與乾燥後，將反應器流出物送至連線氣相層析

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

406064

五、發明說明（ 31 ）

裝置(GC)(未示出)，以分析產物。

實例21：

於上述絕熱反應器(圖2)中裝填5.5磅$Cr/Ni/AlF_3$觸媒，其已藉上文實例7中所述之程序活化。進料速率爲6磅/小時142b及4磅/小時HF(HF/142b莫耳比=3.35)，且壓力爲150 psig。流出氣體經分析係爲99.972重量%143a，其餘部份爲142b。一直到可測得之極限，亦實質上無烯烴(意即<5 ppm)。軸向溫度分佈係示於下文(表6)：

表6：沿著絕熱反應器軸之溫度分佈

軸向長度 呎	溫度 ℃
0.0	121
0.5	123
1.0	125
1.5	127
2.0	130
2.5	134
3.0	148
3.5	284
4.0	271

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（32）

在3.5與4.0呎之間，於溫度上之降低，係由於反應器熱量損失。上述穩定狀態分佈並未顯現出實際最大床溫，因爲其係位於兩個探針之間。爲發現此最大溫度，故使進料速率降低10%，以移轉此溫度分佈趨向床溫。於3呎處之探針溫度讀數，係從148℃爬升至最高295℃。因此，絕熱溫度上升係爲174℃。

實例22：

反應器結構係與實例21相同。進料速率係與實例21相同，但壓力降至100 psig。143a之轉化率爲99.970%，其餘部份爲142b。未檢測出烯烴。軸向溫度分佈係示於下文(表7)：

表7：沿著絕熱反應器軸之溫度分佈

反應器長度 呎	溫度 ℃
0.0	115
0.5	117
1.0	119
1.5	124
2.0	129
2.5	164
3.0	290
3.5	280
4.0	272

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

406064

五、發明說明（33）

當進料速率如實例21降低10%時，已發現其最大床溫係爲305℃。其絕熱溫度上升係比實例21高約17℃。

實例23：

反應器結構係與實例21相同。進料速率爲7.0磅/小時142b及3.5磅/小時HF。其係爲2.51之HF/142b莫耳進料比。反應器壓力爲150 psig。轉化率爲99.95%，餘額爲142b。無烯烴被檢出(意即<5 ppm)。軸向溫度分佈係示於下文(表8)：

表8：沿著絕熱反應器軸之溫度分佈

反應器長度 呎	溫度 ℃
0.0	116
0.5	117
1.0	119
1.5	121
2.0	131
2.5	292
3.0	283
3.5	279
4.0	274

當進料速率如實例21降低10%時，溫度於2.0呎處爬升至

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（34）

303℃，顯示其係爲最大床溫。絕熱溫度上升係爲187℃。

實例24：

反應器結構係與實例21相同。進料速率爲5.0磅/小時142b及4.0磅/小時HF。壓力爲150 psig。轉化率爲99.98%，餘頇爲142b。無烯烴被檢出(意即<5 ppm)。軸向溫度分佈係示於下文(表9)。

表9：沿著絕熱反應器軸之溫度分佈

反應器長度 呎	溫度 ℃
0.0	120
0.5	121
1.0	122
1.5	123
2.0	126
2.5	145
3.0	250
3.5	242

當進料速率降低10%時，已發現最大床溫係爲262℃。

實例25：

反應器結構係與實例21相同。142b流率爲7.5磅/小時且HF

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂

五、發明說明（35）

流率爲1.8磅/小時，HF/142b莫耳進料比爲1.8。143a於反應器流出物中之重量%爲98.8%。此流出物亦包含0.43% 142b、690 ppm 141b及230 ppm 140a。烯烴在反應器流出物中之分佈如下：5858 ppm 1130a、335 ppm 1131a及87 ppm 1132a。軸向溫度分佈係示於下文(表10)：

表10：沿著絕熱反應器軸之溫度分佈

反應器長度 呎	溫度 ℃
0.0	108
0.5	110
1.0	114
1.5	119
2.0	154
2.5	336
3.0	324
3.5	316
4.0	306

當流率降低10%時，最大床溫經確認爲356℃。

實例26：

反應器結構係與實例21相同。此項實驗係經設計，以試

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（36）

驗使用141b與142b作爲共同進料之可行性。142b進料速率爲3磅/小時，且141b進料速率亦爲3磅/小時。HF進料速率爲3.2磅/小時。HF超過其化學計算需要量之莫耳比例係爲1.97。兩種進料之轉化率均爲99.97%。1130a爲一種非選擇性共同產物，其含量爲190 ppm。軸向溫度分佈係示於下文(表11)：

表11：沿著絕熱反應器軸之溫度分佈

反應器長度 呎	溫度 ℃
0.0	108
0.5	115
1.0	304
1.5	290
2.0	283
2.5	275
3.0	271
3.5	267
4.0	262

雖然本發明已在本文中參照特殊具體實例進行描述，但並不受其所限。而應明瞭的是，本發明可在隨文所附申請專利範圍之精神與範圍內，按上文概述，使用熟諳此藝者可進行之變異方法及修正實施。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

四、中文發明摘要（發明之名稱：　1,1,1-三氟乙烷之製法　）

於氣相中合成1,1,1-三氟乙烷(143a)之方法，其方式是在氣相中，於Cr觸媒存在下，反應1,1-二氟-1-氯乙烷。此方法可以等溫或絕熱方式操作，無需共同餵入空氣或其他含氧氣體，在Cr觸媒之Ni、Co、Zn或Mn助觸媒存在或不存在下進行。此觸媒可爲未經擔體化或經擔體化，所使用之擔體較佳係選自活性碳、氧化鋁及氟化氧化鋁。根據本發明之方法，烯烴副產物之形成可保持至低於10 ppm。

英文發明摘要（發明之名稱：　PROCESS FOR THE PRODUCTION OF 1,1,1-TRIFLUOROETHANE　）

Process for synthesizing 1,1,1-trifluoroethane (143a) in the gaseous phase by reacting 1,1-defluoro-1-chloroethane in gaseous phase in the presence of a Cr catalyst. The process may be run isothermally or adiabatically, without co-feeding air or other oxygen containing gas, in the presence or absence of a Ni, Co, Zn or Mn cocatalyst for the Cr catalyst. The catalyst may be unsupported or supported with a support preferably selected from activated carbon, alumina and fluorided alumina. The formation of olefin byproduct can be kept to less than 10 ppm in accordance with the process of the invention.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

六、申請專利範圍

1. 一種製造1,1,1-三氟乙烷(143a)之方法，其係在實質上等溫或絕熱條件下以至少99.7%選擇性進行，其包括步驟：使1,1-二氟-1-氯乙烷(142b)與HF，在氣相中，於HF：1,1-二氟-1-氯乙烷莫耳比大於1下，於一種鉻鹽觸媒存在下，該鉻鹽觸媒係經擔體化或未經擔體化，於該鉻鹽之助觸媒存在或不存在下，該助觸媒係選自鎳、鈷、錳及鋅鹽，及於一種選自包括空氣或其它含氧氣體、1,1-二氯-1-氟乙烷(141b)、1,1,1,3,3-五氟丁烷(365)及HCl之共同進料存在或不存在下進行接觸，該方法視需要包括進一步之步驟：將來自第一步驟之反應產物通過第二反應器且在該觸媒之存在下將該反應產物在氣相中與HF接觸，其中任何殘留烯烴不純物皆被氫氟化。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該鉻觸媒係經由將一種鉻鹽活化而製成，該鉻鹽係選自鉻之鹵化物、氧化物、氧基鹵化物、硝酸鹽及硫酸鹽。
3. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中所選擇之鹽係爲$CrF_3 \cdot 4H_2O$。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該反應係在30℃與400℃間之溫度下進行。
5. 根據申請專利範圍第4項之方法，其中反應溫度係在30℃與280℃之間。
6. 根據申請專利範圍第4項之方法，其中反應溫度係在280℃與350℃之間。

經濟部中央標準局員工消費合作社印製
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

六、申請專利範圍

7. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中HF對1,1-二氟-1-氯乙烷之莫耳，係從大於1：1至20：1。

8. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中該莫耳比係從大於1：1至10：1。

9. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中該莫耳比係從大於2.5：1至10：1。

10. 根據申請專利範圍第7項之方法，其中該莫耳比係從大於2.5：1至5：1。

11. 根據申請專利範圍第6項之方法，其中HF對1,1-二氟-1-二氯乙烷之莫耳比，係爲至少約2.5：1。

12. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該反應係在大氣壓與200 psig間之壓力下進行。

13. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該反應係在大氣壓與150 psig間之壓力下進行。

14. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中接觸時間係爲1至100秒。

15. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該助觸媒係選自Ni與Co鹽。

16. 根據申請專利範圍第15項之方法，其中該助觸媒係選自Ni鹽。

17. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該觸媒擔體係選自活性碳、氧化鋁及經氟化之氧化鋁。

18. 根據申請專利範圍第17項之方法，其中該擔體係爲經氟化之氧化鋁。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

六、申請專利範圍

19. 根據申請專利範圍第18項之方法，其中該觸媒係爲$Cr/Ni/AlF_3$。

20. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中在該第二個反應器中之溫度，係爲30℃至150℃。

21. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中得自第二個反應器之反應產物係被分餾。

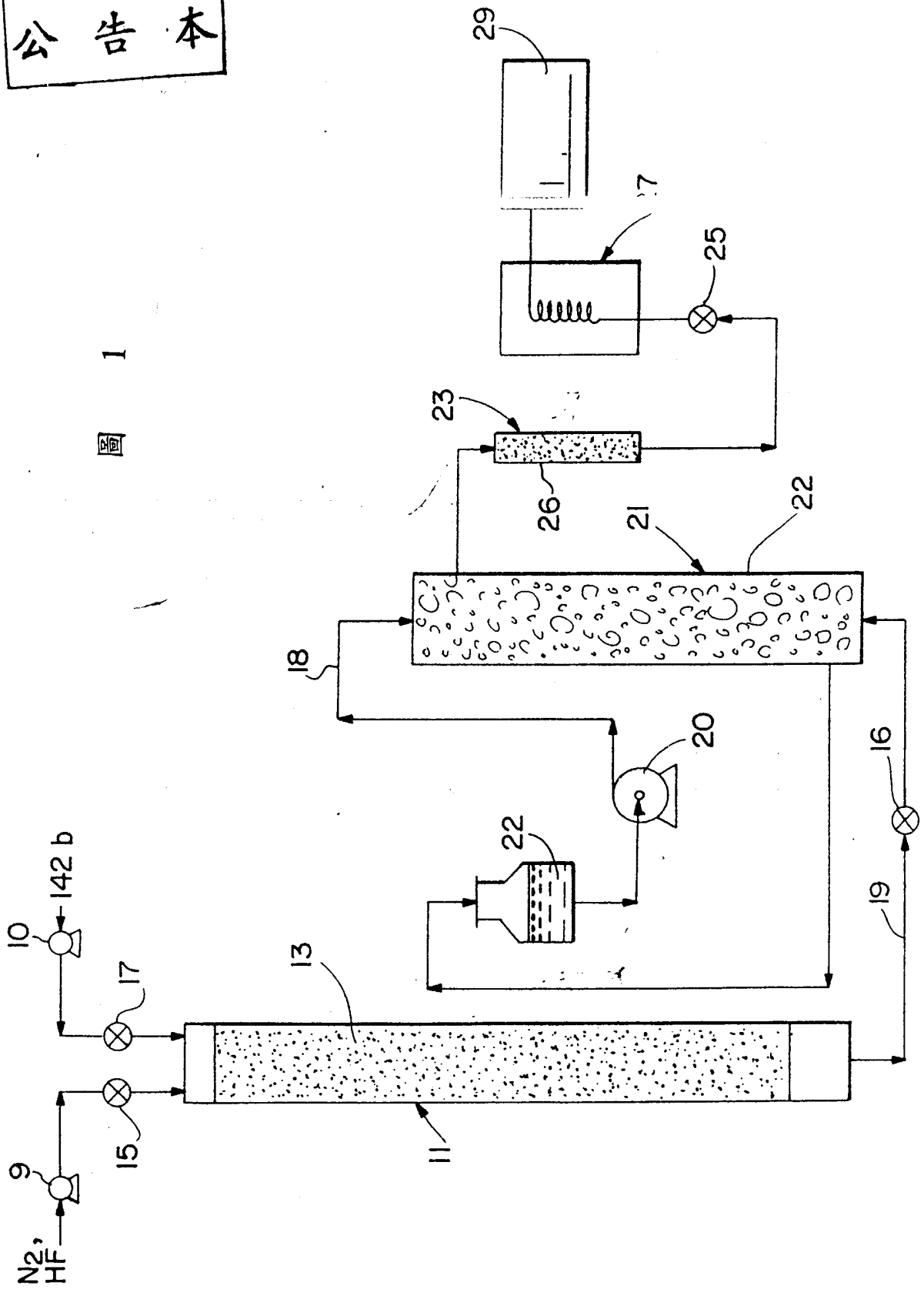
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

406064

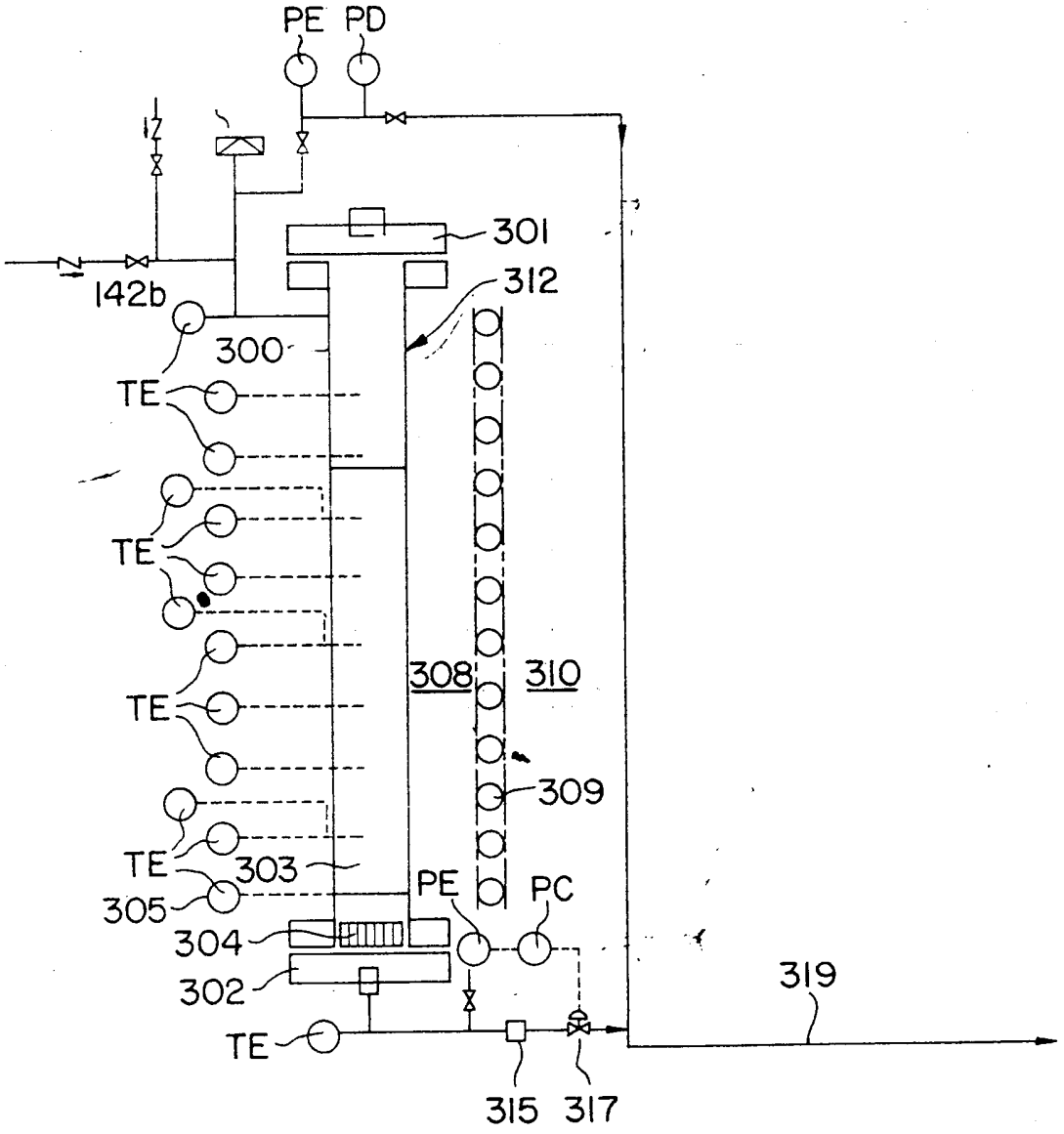
公告本

圖 1



406064

圖 2


PE
PD
301
312
142b
300
TE
TE
TE
TE
TE
308
310
309
303
PE
PC
305
304
302
TE
319
315
317

A7 修正
B7 補充 本87年9月30日

五、發明說明（ 9 ） 406064

例如在一種連續、柱狀流動絕熱反應器中。

圖式簡單說明

圖1係爲適合用以進行本發明方法之反應器之示意圖；及圖2係爲一種絕熱反應器之試驗工廠變型之示意圖，該反應器係用以進行實例21-26之實驗。

圖號簡單說明

9	代表泵；	27	代表氣相層析儀；
10	代表泵；	29	代表電子積分器；
11	代表12英吋Hastelloy反應器；	300	代表管件；
13	代表粒狀觸媒；	301	代表頂部凸緣；
15	代表閥；	302	代表底部凸緣；
16	代表反壓調節器；	303	代表觸媒床；
17	代表閥；	304	代表填隙物；
18	代表管線；	305	代表底部溫度探針；
19	代表管線；	308	代表絕緣體；
20	代表泵；	309	代表銅盤管；
21	代表洗氣塔；	310	代表絕緣體；
22	代表液流；	312	代表反應器；
23	代表乾燥塔；	315	代表線上濾器；
25	代表閥；	317	代表控制閥；以及
26	代表乾燥劑；	319	代表管線。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

修正補充 87年9月30日

406064

五、發明說明（ 9A）

發明詳述

圖1係說明用以進行本發明方法之目前較佳反應器，以藉由將142b氫氟化而製備143a。此反應器將伴隨著實例1更詳細描述於下文。

於本發明之方法中，係將142b與HF在供反應之指定條件下，通過反應器中之觸媒床，然後使143a產物純化。副產物HCl與未反應之HF可藉許多此項技藝中已知之任何方法移除，例如吸收在水中或苛性溶液中或在固體吸收劑上、蒸餾或薄膜分離。任何未反應之142b或副產物141b或烯烴(1,1-二氟乙烯、1,1-氯氟乙烯、1,1-二氯乙烯)亦可藉例如蒸餾、在液體或固體中吸收或薄膜分離而移除。

於第一個反應器中產生之任何烯烴，可在第二個反應器中與HF反應，其操作溫度係低於第一個反應器(實例19)。於烯烴與飽和化合物間之熱力學平衡，於較低溫度下，係強力地有利於飽和化合物。此種配置使其能夠使用較低HF：142b莫耳比，以致使烯烴係在第一個反應器中產生，並在第二個反應器中轉化。這會使得必須被中和或回收之未反應HF之量降至最低。未反應之HF可被分離並回收至第一

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
表
訂

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

修正補充 87年9月30日

五、發明說明（ 11）

。此方法可在溫度介於30℃與400℃之間，較佳係介於30與280℃之間，更佳係介於100與250℃之間，最佳係介於120℃與200℃之間進行。於另一項較佳具體實施例中，其反應溫度係介於280與350℃之間。接觸時間可於1-100秒內改變，且較佳係在5與15秒之間。此觸媒必須首先使用氮、空氣或HF/142b，在溫度介於100℃與650℃之間，較佳係介於200℃與500℃之間進行活化。氫氟化作用可在壓力介於1大氣壓(0 psig)與200 psig之間，較佳係介於1大氣壓與150 psig之間進行。HF：142b之莫耳比可在大於1：1與20：1之間，較佳係在大於1：1與10：1之間改變。其更佳係在2：1與5：1之間。

本發明之一個重要方面，係爲進料中HF對142b之比例。理想上，其應極接近1，以使下游分離之需要降至最低。但是，在低HF比例下，會形成非選擇性物質(不想要之副產物)。特定言之，可形成三種不同的不想要之烯烴：氟化亞乙烯(1132a)、氫氟化亞乙烯(1132a)及氯化亞乙烯(1130a)。其係爲142b之分解產物。此等不飽和化合物係爲最後產物中所不期望的，即使是少量存在。因此，在反應完成且將產物移離反應器後，其必須藉分離方法進行破壞或移離反應產物。咸信此等烯烴係爲焦碳形成之先質，其係爲觸媒失活之主要原因。因此，爲避免烯烴形成，吾人已發現HF/142b莫耳比應大於1：1。其對於HF/142b比例並無上限，惟比例高於10：1在經濟上是不實用的，此係針對反應器生產率及分離要求條件而言。

經濟部中央標準局員工消費合作社印製
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（ 14）

檢查，其方式是使產物自動地通過閥25至裝有電子積分器29之氣相層析儀27。於圖1之裝置中，泵9與10及位在16處之反壓調節器，有助於此裝置在較高壓力下操作，例如超過100 psig。

轉化率爲100%，且對143a之選擇性亦爲100%。此方法係在此等條件下進行32小時。此明白地表示CrF_3係爲一種使142b氫氟化成143a之極良好觸媒，無需共同餵入空氣以保持觸媒活性。(表1，實例1)。

實例2：142b於141b存在下之氟化作用

在實例1完成後，係將等莫耳量141b與142b之混合物，與HF一起餵入實例1之反應器中。HF對全部141b與142b (2 x 141b+142b)之莫耳比爲1.33；接觸時間爲39.7秒；轉化率爲100% 且143a之選擇性亦爲100%。此方法係在200℃下連續進行24小時(於第32與56小時之間)。這顯示CrF_3觸媒可在極大效率下，用以使141b與142b之摻合物氫氟化成所要之產物143a，而不會形成共同產物(表1，實例2)。

實例3：於141b與HCl存在下，142b於200℃下之氟化作用

將如實例2中所述之HF、141b及142b之進料混合物，與HCl (38莫耳%)一起形成全部進料，加入前述實例中所使用之反應器中。接觸時間爲24.4秒，轉化率爲99.9%，且143a之選擇性爲99.9% (另外0.1% [非選擇性產物]實際上表示存在於141b進料中之不純物)。此方法係在此等條件下進行66

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

五、發明說明（16）

當反應溫度降低至100℃，使用與實例2相同之HF對142b之莫耳比，但接觸時間爲44.9秒時，轉化率僅17%而選擇性仍爲100%。此方法係於此等條件下進行63小時(表1，實例6a)。當反應溫度提升至150℃且接觸時間降低至39秒時，轉化率增加至86%且選擇性仍然保持在100%(表1，實例6b)。

II.使用$Cr/Ni/AlF_3$觸媒之氟化作用

實例7：

此觸媒($Cr/Ni/AlF_3$)之製備與活化，係實質上按歐洲專利公告0 486 333 A1之實例1A中所述進行。

於旋轉式蒸發器中，放置250毫升一種含有73重量%氟化鋁與27%氧化鋁之擔體(經由Grace HSA氧化鋁在流體化床反應器中，於300℃下，與空氣及氫氟酸之混合物進行氫氟化作用而獲得)，含有5至10體積%氫氟酸。然後，製備兩種各別之水溶液：

a)一種已添加氯化鎳之鉻(酸)溶液，其含有：

無水鉻(酸)：12.5克

氯化鎳六水合物：29克

水：40，及

b)一種甲醇溶液，其含有：

甲醇：17.8克

水：50克

然後，將此兩種溶液之混合物，於環境溫度下及在大氣壓力下，在約45分鐘內，於攪拌下引進擔體中。然後，將

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

修正補充 本87年9月30日

五、發明說明（ 21）

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

表 1

粒狀 CrF_3 觸媒性能之摘錄

實例	T°C	142b x 10^3	141b x 10^3	HCl x 10^3	HF/（2x141b + 142b）	接觸時間 秒	觸媒老化 小時	% 轉化率	% 選擇性
1	200	1.4	0	0	1.47	35.6	32	100	100
2	200	.49	.49	0	1.33	39.7	56.2	100	100
3	200	.49	.49	1.5	1.33	24.4	121.9	99.9	99.9
4	250	.49	.49	1.5	1.33	23.8	149.9	99.9	99.9
5a	250	.98	.98	1.5	1.33	17.8	223.7	99.9	99.9
5b	250	.98	.98	1.5	1.33	12.9	247.1	99.9	99.9
5c	300	.98	.98	1.5	1.33	11.7	431.1	99.5	99.1
6a	100	1.4	0	0	1.33	44.9	63	17	100
6b	150	1.4	0	0	1.33	39	--	86	100

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

修正補充 87年9月10日
406064 第84109635號專利申請案
中文說明書修正頁(86年3月)
A7
B7

五、發明說明（ 29）

表 5

烯烴移除之摘錄.

	入口進料組成(莫耳%)						處理條件		產物重量%					
	VCIF	143a	VCl_2	VF_2	HF	HCl	T°C	接觸時間秒	143a	VCl_2	VF_2	141b	142b	VCIF
實例15	a) 0 b) 0	47.619 90.91	2.381 4.545	2.381 4.545	47.619	0	70	11	99.917	0	0	.045	.038	0
實例16	0 0	24.391 90.910	1.219 4.545	1.219 4.545	24.391	48.780	70	5.6	99.688	<.001(1)	0	.023	.288	0
實例17	0 0	24.391 90.910	1.219 4.545	1.219 4.545	24.391	48.780	100	5.2	99.95	0	0	0	.05	0
實例18	0 0	24.391 90.910	1.219 4.545	1.219 4.545	24.391	48.780	100	4.0(2)	99.577	.001	0	.009	.413	0
實例19	1.587 4.348	31.746 86.956	1.587 4.348	1.587 4.348	31.746	31.746	100	4(3)	99.896	0	0	.011	.093	0

(1) 已發現之最高值，且有時不存在。
(2) 自頂部添加氮氣。
(3) 自頂部添加氮氣。
a) 於全部進料中之莫耳%
b) 於有機進料中之莫耳%

本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）
經濟部中央標準局員工消費合作社印製

修正補充 中華民國87年9月30日

五、發明說明（ 30）

實例21-26：絕熱氫氟化作用

於實例21-26中所使用之絕熱裝置之小型試驗裝置圖，係示於圖2中。如圖所示，反應器312係包括一個2英吋直徑目錄10赫史特合金管件300，其在此試驗模式中，總長度係爲8呎。頂部凸緣301與底部凸緣302，係個別覆蓋管件300之頂部與底部。觸媒床303之底部，係高於底部凸緣302約6英吋。於凸緣302與床303底部之間，係爲填隙物304及數英吋之活性碳。床303之低部係被設計爲底部溫度探針305在相同軸向位置處。九個內部溫度探針係爲側面進入之RTD探針。這可避免使用傳導性熱井。於所示之具體實施例中，此等RTD探針係間隔分開六英吋，達到反應器上之四呎總長。

反應器312係使用1英吋絕緣體308完全密封。於此絕緣體外側，係以銅盤管309均勻地沿著反應器312之軸向長度纏繞。另一個1英吋絕緣體310，係包覆著盤管外側周圍。可將水蒸汽或熱油餵入盤管309中，供應外部熱量，以使來自反應器312之熱傳遞之驅動力降至最低。介於盤管與反應器間之絕緣體係經設計，以使任一方向上之熱傳遞降至最低。

於反應器312之上游側，係爲一種雙重管件熱交換器(未示出)，其會使142b/HF進料混合物汽化。於反應器312之下游側爲一線上濾器315，接著爲控制閥317，以控制壓力，然後是管線319至一個洗氣與乾燥系統(未示出)，以移除酸。在洗氣與乾燥後，將反應器流出物送至連線氣相層析

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
訂
線
經濟部中央標準局員工消費合作社印製
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）

六、申請專利範圍

1. 一種製造1,1,1-三氟乙烷(143a)之方法，其係在實質上等溫或絕熱條件下以至少99.7%選擇性進行，其包括步驟：使1,1-二氟-1-氯乙烷(142b)與HF，在氣相中，於HF：1,1-二氟-1-氯乙烷莫耳比大於1下，於一種鉻鹽觸媒存在下，該鉻鹽觸媒係經擔體化或未經擔體化，於該鉻鹽之助觸媒存在或不存在下，該助觸媒係選自鎳、鈷、錳及鋅鹽，及於一種選自包括空氣或其它含氧氣體、1,1-二氯-1-氟乙烷(141b)、1,1,1,3,3-五氟丁烷(365)及HCl之共同進料存在或不存在下進行接觸，該方法視需要包括進一步之步驟：將來自第一步驟之反應產物通過第二反應器且在該觸媒之存在下將該反應產物在氣相中與HF接觸，其中任何殘留烯烴不純物皆被氫氟化。
2. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該鉻觸媒係經由將一種鉻鹽活化而製成，該鉻鹽係選自鉻之鹵化物、氧化物、氧基鹵化物、硝酸鹽及硫酸鹽。
3. 根據申請專利範圍第2項之方法，其中所選擇之鹽係爲$CrF_3 \cdot 4H_2O$。
4. 根據申請專利範圍第1項之方法，其中該反應係在30℃與400℃間之溫度下進行。
5. 根據申請專利範圍第4項之方法，其中反應溫度係在30℃與280℃之間。
6. 根據申請專利範圍第4項之方法，其中反應溫度係在280℃與350℃之間。

經濟部中央標準局員工消費合作社印製
（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
本紙張尺度適用中國國家標準（CNS）A4規格（210×297公釐）