

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200380108140.0

[51] Int. Cl.

C01F 7/50 (2006.01)
B01J 27/125 (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01)
C07C 17/20 (2006.01)
C07C 17/37 (2006.01)
C07C 17/087 (2006.01)

[43] 公开日 2006年2月8日

[11] 公开号 CN 1732128A

[51] Int. Cl. (续)

C07C 17/358 (2006.01)

[22] 申请日 2003.12.23

[21] 申请号 200380108140.0

[30] 优先权

[32] 2003.1.3 [33] IT [31] MI2003A000006

[32] 2003.1.3 [33] IT [31] MI2003A000007

[86] 国际申请 PCT/EP2003/014869 2003.12.23

[87] 国际公布 WO2004/060805 英 2004.7.22

[85] 进入国家阶段日期 2005.7.1

[71] 申请人 索尔维索莱克西斯公司

地址 意大利米兰

[72] 发明人 保罗·库扎托

[74] 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司
代理人 刘继富 顾晋伟

权利要求书 2 页 说明书 11 页

[54] 发明名称

氟化铝

[57] 摘要

通过用含有一种或多种碱金属盐的水溶液浸渍氟含量不低于 90% 的氟化铝所得到的氟化铝。

1. 一种氟化铝，可以通过用碱金属衍生物，优选含有一种或多种碱金属盐的水溶液来处理氟含量在化学计量上不低于 90%，优选不低于 95%的起始氟化铝来得到。
2. 根据权利要求 1 的氟化铝，其中所述起始氟化铝的表面积不低于 $25\text{m}^2/\text{g}$ ，并且所述起始氟化铝基本由指定为 γ 型的结晶相组成。
3. 根据权利要求 1-2 的氟化铝，其中所用的盐的碱金属属于周期表的 I 族，优选选自钠和钾和其混合物，更优选钾。
4. 根据权利要求 3 的氟化铝，其中所述盐的阴离子来自无机酸，优选强酸。
5. 根据权利要求 1-4 的氟化铝，其中碱金属盐在水溶液中的浓度为 0.1M - 0.0001M ，更优选 0.01M - 0.001M 。
6. 一种制备根据权利要求 1-5 的氟化铝的方法，其中用碱金属衍生物，优选含有一种或多种碱金属盐的水溶液来处理氟含量在化学计量上不低于 90%，优选不低于 95%的起始氟化铝。
7. 根据权利要求 6 的制备氟化铝的方法，其中通过用含有一种或多种碱金属盐的水溶液浸渍来处理所述的起始氟化铝。
8. 根据权利要求 6-7 的方法，其中在浸渍之后，处理 AlF_3 以除去过量的溶液，在 100°C - 150°C ，优选 100°C - 130°C 的温度下脱水，并且在惰性气体气流中，一般于 300°C - 450°C ，优选 350°C - 400°C 的温度下煅烧。
9. 根据权利要求 1-5 的 AlF_3 作为催化剂的用途。
10. 在 Friedel-Crafts 型反应、卤素交换反应和对多个碳-碳键的卤化氢加成反应中根据权利要求 9 的用途。
11. 在 123a 至 123 的异构化反应中根据权利要求 9 的用途。
12. 一种催化剂，其包含作为载体的根据权利要求 1-5 的任一项的氟化铝。
13. 根据权利要求 12 的催化剂，包含负载在所述载体上的铬化合物。
14. 根据权利要求 12 或 13 的催化剂，包含三价铬。

15. 根据权利要求 12-14 的任一项的催化剂, 包含铬, 并且铬含量为 1-20wt.%, 优选 5-15wt.%。
16. 一种制备根据权利要求 12-15 的任一项的催化剂的方法, 包括用含有催化活性金属的溶液来处理根据权利要求 1-5 的任一项的氟化铝。
17. 根据权利要求 16 的方法, 其中所述溶液为铬化合物的溶液。
18. 根据权利要求 17 的方法, 其中所述铬化合物为水溶性铬(III)盐。
19. 根据权利要求 16-18 的任一项的方法, 其中用含有催化活性金属的溶液处理 AlF_3 是用体积小于或等于所述载体的孔隙体积的催化活性金属的水溶性衍生物的浓溶液来进行的。
20. 根据权利要求 16-19 的任一项的方法, 其中所述催化剂在用含有催化活性金属的溶液处理之后进行干燥, 并且任选重复浸渍和干燥步骤, 直至在所述催化剂中获得所需的金属量。
21. 根据权利要求 16-20 的任一项的方法, 其中所述催化剂在 300°C - 400°C , 优选 350°C - 400°C 的温度下, 于惰性气体气流, 优选氮气气流中煅烧, 随后用无水 HF 活化, 逐渐减少惰性气体的流入直至在气体化合物中存在所需的 HF 浓度。
22. 根据权利要求 16-21 的任一项的方法, 包括根据权利要求 6-8 的任一项的方法制造氟化铝。
23. 根据权利要求 22 的方法, 其中在以碱金属盐处理 AlF_3 之后, 用含有催化活性金属的溶液进行对所述氟化铝的处理。
24. 根据权利要求 12-15 的任一项的催化剂在对卤代有机化合物的气相卤素交换反应、(H)CFC 化合物与无水 HF 的氟化反应、(H)CFC 化合物的歧化反应或 HF 对卤代烯烃的加成反应中的用途。

氟化铝

本发明涉及具有改进活性的氟化铝和相关制备方法。

5 众所周知，氟化铝（ AlF_3 ）是无机固体，其作为非均相催化剂广泛用于化学工业中，例如由于其高 Lewis 酸性，而在 Friedel-Crafts 型反应或在卤素交换反应或在多个碳-碳键上加成卤化氢的反应中作为非均相催化剂。参见，例如专利 FR 1,383,927，其中 AlF_3 被用于催化 HF 对乙炔的加成。 AlF_3 还被用作其他催化剂相的载体。

参见例如前述专利 FR 1,383,927，也已知催化剂 AlF_3 产生副反应导致形成不需要的副产物或导致形成附着于催化剂并降低其活性的碳残余物。最后所提及的现象对于非均相催化剂领域的技术人员是众所周知的，象是积碳，或更具体地，当污染物由煤状物质组成时是结焦。副产物的形成和“积碳”现象对于工业过程具有负面影响，这是由于更高的原料消耗和需要用来再生催化剂的停工期。

因此需要改进催化剂以使其不再有前述缺点。

15 本申请人已经惊奇地和出乎预料地发现，该技术问题可以通过由下述方法得到的氟化铝来解决，该方法包括：用碱金属衍生物，优选含有一种或多种碱金属盐的水溶液处理，例如浸渍氟含量在化学计量上不低于 90%、优选不低于 95%的起始氟化铝。

待处理的氟化铝可以是本领域公知的任何氟化铝，如上所述，其氟含量在化学20 计量上不低于 90%，优选不低于 95%，具有不低于 $25\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积，并且优选基本上由指定为 γ 型的结晶相组成。

优选的起始氟化铝是通常能够由氧化铝和 HF 的氟化反应得到的结晶固体。从铝合成 AlF_3 的方法在本领域是公知的，参见例如以本申请人的名义的美国专利 6,187,280 和美国专利 6,436,362。

25 氧化铝与 HF 的氟化反应可以在 250°C -约 450°C ，优选高于 300°C 且最高为 400°C 的温度下实现，并持续足够长的时间以获得不低于 90%，优选不低于 95%的含氟量。

有利的是 HF 的分压低，尤其是在氟化反应开始阶段，以便减缓可以引起局部

温度升高至极限温度以上的热的生成。

可以使用在氟化反应条件下为惰性的气体如空气或氮气来稀释 HF。HF 的分压一般为 0.1-0.5。

5 可以通过在流化床中进行反应来实现更好的温度控制，并且这也是实现氟化反应的优选方式。在此情况下，将被氟化的氧化铝具有适合应用于流化床的粒度分析。

一般所用氧化铝含有少于 0.1wt.% 的各种污染物，其在最终的 AlF_3 产品中是不希望出现的，例如铁和硫。

10 如果氧化铝为水合形式，则优选氟化反应通过在空气或氮气中、于 300°C - 400°C 的温度下的煅烧步骤来进行。这限制了反应期间水的放出，由于这会促进设备的腐蚀因而不希望出现的。

这样得到的氟化铝优选具有引用专利中所述的特征；尤其是其表面积不低于 $25\text{m}^2/\text{g}$ ，并且通常基本上由指定为 γ 型的结晶相组成。

15 就氧化铝而言，我们指的是铝的氧化物，可以水合，优选为软水铝石 (boehmite) 或拟软水铝石 (pseudo-boehmite) 的结晶形式，任选含有二氧化硅，通常其量不大于 15wt.%。该最后所提及的组分通常称为氧化铝硅 (silico-alumina)。在本专利申请中，所使用的术语“氧化铝”包括氧化铝硅。这些氧化铝的物理形式可以是粉末或颗粒(小球)。

20 该包含二氧化硅的氧化铝可通过现有技术已知的方法来制备，例如通过喷雾干燥合适的前体来制备。这种氧化铝是市售产品，例如 Sasol 公司的商标为 Pural[®] 和 Siral[®] 的产品。

25 氧化铝、包含二氧化硅的氧化铝和氟化铝通过固体表征领域技术人员所公知的技术进行表征：表面积 (SA) 根据 BET 法的氮气吸收来测量，孔隙体积通过高压压汞法测量；结晶相通过 X 射线衍射确定；成分分析通过根据公知方法的湿法 (wet method) 或通过利用标准添加的在相同基质中制备的标准物对比的 X 射线荧光法来进行。

用来处理起始氟化铝的盐的碱金属属于周期表的 I 族，优选使用钠和钾或其混合物，更优选使用钾作为碱金属。

可用于处理的水溶液包含一种或多种所述金属的盐。

优选的是，在所用的碱金属盐中，阴离子来自无机酸，优选强酸，例如盐酸或硝酸。

所述盐在溶液中尤其是在水溶液（或水）中的浓度为 0.1M-0.0001M，优选为 0.01M-0.001M。更高浓度的溶液可具有对催化剂活性以及对副反应的抑制作用。

- 5 本发明的另一目的是制备上述氟化铝催化剂的方法，所述方法通过处理氟含量在化学计量上不低于 90%，优选不低于 95%的起始氟化铝来进行，例如通过以碱金属化合物，优选以含有一种或多种碱金属盐的水溶液来浸渍起始氟化铝来进行。

碱金属盐和对应的水溶液的浓度如上所述。

- 10 起始 AlF_3 和浸渍溶液之间的接触可以任意技术上可实现的方式来实现。在实验室规模上，通常最简单的是将固体颗粒浸入溶液中。在工业规模上，例如可以将液体渗透或可以喷洒在固体床上；这些方法对于催化剂制备领域中的技术人员是公知的。

当通过将固体颗粒浸入水溶液的浸渍来进行所述处理时，优选进行搅拌。

接触发生时的温度和压力优选选择为使水溶液保持为液态，可能的话，例如工作在常压和室温下。

- 15 处理时间的变化根据所选择的处理 AlF_3 的方法而定，一般来说，例如当分散在溶液中时，接触时间至少为 30 分钟。本申请人已经发现至多 2 小时是工业上特别有用的。

在用碱金属的水溶液处理之后，优选处理氟化铝以除去任意过量的溶液，例如通过过滤，随后在 100°C-150°C，优选 100°C-130°C 的温度下脱水。

- 20 脱水之后，优选在惰性气体，例如氮气或氦气的气流中，通常在 300°C-450°C，优选 350°C-400°C 的温度下煅烧。

已经发现优选在不低于 300°C 且最高为 450°C 的温度下煅烧是重要的。事实上，低于 300°C 时，去除所吸收的水会不必要地慢，而高于 450°C 时，该固体会部分分解。

- 25 如果氟化铝将被用于流化床反应器，则起始氧化铝应具有适合所述用途的粒度分析，如本领域技术人员所公知。

本申请人已经惊奇地和出乎预料地发现，根据本发明的氟化铝可有利地用作催化剂并且可以减少副反应，因此相对于使用如未以碱金属处理的 AlF_3 的工艺，本工艺的选择性得到提高。

可以使用本发明的氟化铝的工艺是例如 Friedel-Crafts 型反应或卤素交换反应或对多个碳-碳键的卤化氢加成反应，这是由于它的高 Lewis 酸性。具体而言，该氟化铝可用于 HCFC 的异构化，例如 123a-123 的异构化。

对于 HCFC 123 的工业应用，重要的是获得不含 123a 的化合物。123a 存在时，
5 可能形成 HCl，其会腐蚀工业设备的金属部件，尤其是电路。

通常在气相中于 180°C-400°C，优选 220°C-320°C 的温度下进行异构化反应。

在该反应中与氟化铝的接触时间通常为 5-100 秒。

根据本发明的氟化铝亦可用作制备其它催化剂的载体。

本发明还涉及催化剂，尤其是铬催化剂，具体包括负载在根据本发明的氟化铝
10 上的铬化合物。具体而言，铬催化剂适用于对卤代有机化合物的非均相气相卤素交换反应中。

根据本发明的其它催化剂包括例如其它过渡金属衍生物，如基于 VIII 族金属的衍生物。

已知非均相气固相催化反应被广泛用于化学工业中有关卤代有机化合物的各种
15 合成工艺中。可以提及的有，例如氯代化合物与无水 HF 的氟代反应、氯氟代化合物的歧化反应、HF 对卤代烯烃的加成等。

大多用于这些反应中的催化剂是基于 Cr (III) 的化合物，例如氧化物或卤氧化物，其本身或是负载的。可以提及的有，例如以本申请人的名义的美国专利 4,967,023 和美国专利 5,345,014。

20 已知在流化床工艺中，必须使用负载催化剂，这是因为铬化合物的力学性能如力学强度不能满足该用途。载体必须可以适合该应用的物理形式获得，并且必须具有良好的力学强度性能和在反应环境下耐化学品的能力。该后者的要求限制了载体的选择，其中几乎所有的流化床催化剂均由氟代氧化铝/氟化铝组成。就氟代氧化铝而言，我们指含氟量低于对应于 AlF_3 的化学计量的化合物。

25 当基于氟化铝或基于氟代氧化铝的催化剂与有机分子接触时，通常也发生副反应，导致形成不希望的副产物，或促进碳残余物的形成，该碳残余物附着于催化剂并降低其活性。因此需要用于流化床中的卤代有机化合物的气相卤素交换反应中的催化剂，其应可以减少副产物量，从而提高主产物的选择性。

现在本申请人惊奇地和出乎预料地发现，该技术问题可以用根据本发明的 AlF_3 负载的催化剂来解决。

本发明的一个具体目的是一种催化组合物，其包含负载在根据本发明的氟化铝上的三价铬。

5 在该催化剂中铬含量通常为 1-20wt.%，优选为 5-15wt.%。

该催化剂可被用于流化床反应器，尤其是如果其具有适合于该用途的粒度分析。当该载体表现出如上所述的粒度分析时可以获得该催化剂。

本发明的另一目的是制备根据本发明的催化剂的方法，该方法包括用含有至少一种催化活性金属的溶液，优选用铬化合物溶液，更优选用 Cr (III) 的水溶性盐的水溶液来处理根据本发明的氟化铝。

10 用催化活性金属，尤其是铬盐来处理根据本发明的 AlF_3 可以通过传统方法来实现。

15 优选使用称为“干浸渍”的方法，其在现有技术中通过英语术语“初始润湿浸渍 (incipient wetness impregnation)”而公知。参见，例如以本申请人的名义的美国专利 4,967,023 和美国专利 5,463,151。

通过用催化活性金属的水溶性衍生物，尤其是 Cr (III) 盐，例如氯化铬 (III) 的浓溶液浸渍根据本发明的定量 AlF_3 来进行干浸渍，所述 AlF_3 通过用碱金属盐溶液处理而得到。该浸渍溶液的体积优选少于或等于载体的孔隙体积，从而避免附着在固体颗粒之间。

20 在以铬盐处理之后，通常进行干燥，优选在中等温度，例如 120°C 下进行，以蒸发水并且将所述盐沉积在载体上。如果需要，浸渍+干燥的步骤重复数次，直至载体上获得所需的铬量。

25 在最后的干燥操作之后，可以将催化剂转移至例如管式反应器，并且在 300°C - 400°C ，优选 350°C - 400°C 的温度下，于惰性气体气流，例如氮气中煅烧数小时。优选选用工作在上述温度范围内的氟化试剂进行最终的活化。通常，无水 HF 流入该反应器，逐渐减少惰性气体的流入直至气体混合物具有所需的 HF 浓度。也可以使用纯 HF。作为选择，可将催化剂转移至氟化反应器，并且用相同的试剂+HF 的混合物来原位活化。

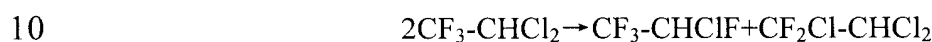
本申请人发现前述处理的次序会影响催化剂的活性。

因此，具体实施方案涉及制造根据本发明的催化剂的方法，该方法包括按照上述方法制造根据本发明的氟化铝。

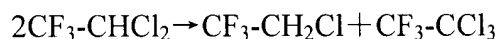
5 优选在用碱金属盐溶液处理 AlF_3 之后进行用含有催化活性金属的溶液处理氟化铝的过程。

根据本发明的催化剂，尤其是含有铬盐的催化剂可被用于对卤代有机化合物的气相卤素交换的各种反应中，例如在气相中使用氟代的化合物的反应。

可以提及的有，例如含氢氯氟烃（HCFC）的歧化反应，例如根据下式的 HCFC-123 至 HCFC-122 和 HCFC-124 的歧化反应：



平行于该反应还存在根据下式的氯氟烃（CFC）113a($\text{CF}_3\text{-CCl}_3$)的形成：



已知 CFC 如 $\text{CF}_3\text{-CCl}_3$ 是可能对臭氧层有害的化合物，并且其生产和市场已被国际条约所禁止。

15 出乎意料并惊奇地发现根据本发明的催化剂比现有技术的催化剂更加有选择性，并且在前述 HCFC-123 的歧化反应的情况下，在主产物的相等转化率下，CFC123a 的形成量要低于用根据现有技术的催化剂所得到的量。

一般来说，本发明的催化剂被用于涉及卤代有机化合物的合成工艺。可以提及的有，例如用无水 HF 对(H)CFC 化合物如氯代化合物的氟代反应、(H)CFC 化合物如
20 氯氟代化合物的歧化反应、HF 对卤代烯烃的加成等。

以下给出一些实施例，其说明但非限制本发明。

实施例

实施例 1a

催化剂的制备

25 将适合用于流化床的精细粉末形式的 12g 氟化铝样品（通过氟化 Sasol Siral[®]1.5 型氧化铝硅得到，如美国专利 6,187,280 所述）在室温（20-25℃）下，于含浓度为 0.001M 的 KCl 的 400cm³ 水溶液中悬浮 60 分钟，同时不断搅拌。

接着，过滤样品以除去过量溶液，随后在 105℃ 下于烘箱中干燥 4 小时，最后

装入电加热的管式反应器中，在氦气流中于 380℃ 下煅烧 4 小时。

实施例 1b

重复实施例 1a 中的相同步骤，除了使用浓度为 0.01mol/L 的 KCL 溶液。

实施例 1c

- 5 重复实施例 1a 中的相同步骤，除了使用浓度为 0.1mol/L 的 KCL 溶液。

实施例 2a

HCFC-123a 至 HCFC-123 的异构化

- 10 将实施例 1a 的 10g (约 11cm³) 的 AlF₃ 装入内径约 20mm、以电阻加热的管式反应器中。在氦气流中加热至 380℃ 并保持该温度 4 小时，以除去任意痕量的所吸附水分。

接着将温度调节至反应温度 350℃，并且将含有以重量百分数计的 11% 的异构体 123a(CF₂Cl-CHFCl)、89% 的异构体 123(CF₃-CHCl₂) 和痕量 (约 0.05%) 的 CFC-113 的 HCFC-123(C₂F₃HCl₂) 的异构体混合物供应至反应器，以 30% 初始混合物/70% 氦气的体积比将该混合物在氦气中稀释。

- 15 反应器中的压力为大气压力。

总进料流速为 400s-cm³/h (在常压和 25℃ 下测量标准 cm³)。

反应温度和大气压力下标定接触时间等于 48 秒。

将离开反应器的气体进行气相取样并通过 GLC 进行分析。

在整个实验中催化剂的活性保持恒定。

- 20 以下为分析结果，百分数均为重量百分数。

123	97.1%
123a	0.3%
其它	2.6%

“其它”指具有 2 个碳原子的各种卤代物，主要包括 HCFC-124 (CF₃-CHFCl)、CFC-113a (CF₃-CCl₃) 和 CFC-1111 (CCl₂=CFCl)。

123a 向 123 的转化率为 97%，并且反应的选择性为约 97.5%。

实施例 2b

- 25 在实施例 2a 的反应器中装入如实施例 1b 所制备的 10g 催化剂，其已如实施例

2a 中一样进行处理。

将 123/123a (98.5/1.5%) 的混合物以 30%初始混合物/70%氦气的体积比在氦气中稀释, 并在 350°C 下进料。总流速为 550cm³/min。

以下为分析结果, 百分数均为重量百分数。

123	99.0%
123a	0.3%
其它	0.7%

5 产物中异构组分 123 与前述实施例相同。

选择性高于 99%。

实施例 2c

在前述实施例中的反应器中装入如实施例 1c 所制备的 10g 催化剂, 如前述实施例对其进行处理。

10 将 123/123a (异构组分 89.1%/10.9%) 的混合物以如前述实施例一样的体积比在氦气中稀释, 在 350°C 下进料, 流速与接触时间与实施例 2a 相同。

以下为分析结果, 百分数均为重量百分数。

123	94.0%
123a	5.3%
其它	0.7%

选择性与实施例 2b 相同。

实施例 3 (对比)

15 将用作前述实施例中的起始原料的相同 AlF₃ 用于该异构化反应中, 该 AlF₃ 未用碱金属盐溶液浸渍。

将 10g 该 AlF₃ 装入上述反应器中并且如前述实施例处理; 在 350°C 的温度下向反应器供应 HCFC-123/123a 的混合物, 其含有 12% 的异构体 123a, 以如前述实施例一样的体积比在氦气中稀释。

20 总流速未 570s-cm³/h。标定接触时间为 33 秒。如前述实施例一样对气体取样分析; 以下为分析结果 (wt.%):

123	89.0%
123a	0.3%
其它	10.7%

本实验中，选择性（90%）远低于使用本发明的氟化铝的相同反应所得选择性。

实施例 4-a 制备用于铬催化剂的载体

将适合用于流化床的精细粉末形式的 8g 氟化铝样品（通过氟化 Sasol Siral®1.5 型氧化铝硅得到，如美国专利 6,187,280 的实施例 2 所述）在室温（20-25℃）下，于含浓度为 0.001M 的 KCl 的 800cm³ 水溶液中悬浮 60 分钟，同时不断搅拌。

接着，过滤样品以除去过量溶液，随后在 120℃ 下于烘箱中干燥 4 小时，最后装入电加热的管式反应器中，在氦气流中于 360℃ 下煅烧 2 小时。

实施例 4-b

制备载体

10 采用如实施例 4a 中的相同步骤，除了使用浓度为 0.12mol/L 的 KCl 溶液。

实施例 4-c

制备载体

采用如实施例 4a 中的相同步骤，除了使用浓度为 0.001mol/L 的 NaCl 溶液。

实施例 4-d

15 制备载体

采用如实施例 4a 中的相同步骤，除了使用浓度为 0.12mol/L 的 NaCl 溶液。

实施例 4-e

制备载体

采用如实施例 4a 中的相同步骤，除了使用浓度为 0.12mol/L 的 KNO₃ 溶液。

20 实施例 5a-5e

制备根据本发明的催化剂

将在实施例 4a-4e 中所得的各载体以下列方式处理：用 4g（约 3cm³）的 50% 的 CrCl₃ 水溶液通过“干浸渍”来浸渍 4g 载体，分成 5 份。在所得催化剂中铬的标定含量为约 8wt.%。

25 浸渍之后，将样品首先在马弗炉中与 90℃ 下干燥，随后转移至管式反应器，并

在氦气流中于 360°C 下处理。随后将其在所述温度下以氦气/HF 的混合物处理 6 小时以完成活化。

实施例 5f (对比)

5 将适合用于流化床的精细粉末形式的 8g 氟化铝样品 (通过氟化 Sasol Siral®1.5 型氧化铝硅得到,如美国专利 6,187,280 的实施例 2 所述)用实施例 2a-2e 所述的 CrCl_3 处理。最终的铬含量为约 8wt.%。

实施例 6a

HCFC123 至 HCFC-122 和 HCFC-124 的歧化反应

10 将根据实施例 5a 制备的 1.5g 催化剂装入直径约 8mm、在基座处具有多孔隔膜的管式反应器中, 并进行电加热。

将反应器在氦气流中加热至 360°C。该温度下, 将催化剂与无水 HF (总共 5gHF) 进行氟化反应 1.5 小时, 以除去所吸附的水分。

随后将反应器内部的温度调至 280°C, 保持氦气流, 并供应由 $9.4\text{cm}^3/\text{min}$ 的氦气和 $3.4\text{cm}^3/\text{min}$ 的 HCFC-123 组成的 He/HCFC-123 混合物, 开始反应。

15 对离开反应器的气体进行气相取样并通过气相色谱法进行分析。在操作约 2 小时之后进行取样, 以使反应器工作在特定条件下。

以下为分析结果, 百分数均为 wt.%。

HCFC-123 ($\text{C}_2\text{HF}_3\text{Cl}_2$ 的异构体)	84.78
HCFC-124 ($\text{C}_2\text{HF}_4\text{Cl}$ 的异构体)	10.19
HFC-125 (C_2HF_5)	0.88
CFC-114a (CF_3CFCl_2)	0.20
CFC-113 ($\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ 的异构体)	0.10
CFC-116 (C_2F_6)	0.01
CFC-112 ($\text{C}_2\text{F}_2\text{CCl}_4$ 的异构体)	0.01
CFC-115	量程以下
其它	补至 100

HCFC-123 的转化率为 15.2%, 所有 CFC 的总和 (Σ_{CFC}) 为 0.32%, 对于 CFC 的选择性为 2.1%。

结果也示于表 1

实施例 6b-6e

在与实施例 6a 相同的反应条件下分别使用实施例 5b-5e 的催化剂重复 HCFC-123 的歧化反应。

5 结果示于表 1。

实施例 7 (对比)

在与前述实施例相同的反应条件下进行 HCFC-123 的歧化反应，但使用实施例 5f 中所制备的催化剂。所得结果示于表 1。

对表 1 的说明

10 表 1 示出使用根据本发明的催化剂对于 CFC 的选择性要低于使用具有相同组成但是以未经碱金属溶液处理的载体制备的现有技术的催化剂。

表 1

本表示出 HCFC-123 的歧化反应中 HFC123 的转化率、总量 (Σ CFC) 和对于 CFC 的选择性与用来处理载体的盐溶液组成相关。在所有催化剂中铬量为约 8wt.%。					
实施例	催化剂		HCFC-123 的转化率 %	Σ CFC %	CFC 的选择性 %
	实施例	用来处理 AlF_3 的溶液			
6a	5a	0.001M KCl	15.2	0.32	2.1
6b	5b	0.12M KCl	23.9	0.45	1.88
6c	5c	0.001M NaCl	35.5	0.43	1.21
6d	5d	0.12M NaCl	36.3	0.20	0.55
6e	5e	0.12M KNO_3	47	0.05	1.06
7	5f	-	17.4	0.44	2.53