



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102264674 B

(45) 授权公告日 2015. 05. 20

(21) 申请号 200980152143. 1

(22) 申请日 2009. 12. 21

(30) 优先权数据

61/139808 2008. 12. 22 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 06. 22

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/069000 2009. 12. 21

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/075284 EN 2010. 07. 01

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 M·J·纳帕 E·N·斯维林根

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 孟慧岚 李炳爱

(56) 对比文件

CN 101687736 A, 2010. 03. 31, 说明书第 2 页第 2 段至第 6 页第 2 段, 实施例 11.

US 5118888 A, 1992. 06. 02, 说明书第 1 栏第 35 行至第 2 栏第 42 行, .

US 5892135 A, 1999. 04. 06, 说明书第 2 栏第 25-33 行.

US 5068472 A, 1991. 11. 26, 说明书第 7 栏第 20-33 行, 第 40-45 行.

US 5118888 A, 1992. 06. 02, 说明书第 1 栏第 35 行至第 2 栏第 42 行, .

Henry N. C. Wong et al.. Synthesis of benzene derivatives via deoxygenation by low valent Titanium. 《Synthesis communications》. 1984, 787-790.

审查员 吴洪雨

(51) Int. Cl.

C07C 17/23(2006. 01)

C07C 21/22(2006. 01)

C07C 21/18(2006. 01)

权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

加氢脱氯制备二氢氟化烯烃的方法

(57) 摘要

本发明公开了制备含氟烯烃的方法, 所述方法包括在催化剂的存在下和在足以引发氯氟烯烃的氯取代基被氢取代的温度下使氯氟烯烃与氢气接触以制得含氟烯烃, 其中所述催化剂是包含铬、镍以及选自钾和铯的任选碱金属的组合物。本发明还公开了用于氯氟烯烃加氢脱氯反应的催化剂组合物以及制备此类催化剂的方法, 所述催化剂组合物包含铜、镍和选自钾和铯的碱金属。

1. 制备含氟烯烃的方法,所述方法包括在催化剂的存在下,在足以引发氯氟烯烃的氯取代基被氢取代的温度下,使具有式 $R_fCCl = CClR_f$ 的氯氟烯烃与氢气接触以制得具有式 E- 或 Z- $R^1CH = CHR^2$ 的含氟烯烃,其中每个 R_f 为全氟烷基,独立地选自 CF_3 、 C_2F_5 、 $n-C_3F_7$ 、 $i-C_3F_7$ 、 $n-C_4F_9$ 、 $i-C_4F_9$ 和 $t-C_4F_9$,其中 R^1 和 R^2 各自为全氟烷基,独立地选自 CF_3 、 C_2F_5 、 $n-C_3F_7$ 、 $i-C_3F_7$ 、 $n-C_4F_9$ 、 $i-C_4F_9$ 和 $t-C_4F_9$,其中所述催化剂是包含铬和镍的组合物;和

其中所述催化剂为包含 10% 至 90% 铬和 90% 至 10% 镍的组合物;和

其中所述催化剂组合物还包含碱金属,所述碱金属选自钾和铯以及铷,并且其中所述碱金属的量为总催化剂的 5 至 15 重量%。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述催化剂负载在载体上。

3. 权利要求 2 的方法,其中所述载体是金属氟化物、氧化铝或二氧化钛。

4. 权利要求 3 的方法,其中所述金属氟化物选自氟化镁、氟化钙、氟化锶和氟化钡。

5. 制备含氟炔烃的方法,所述方法包括在催化剂的存在下,在足以引发氯氟烯烃的氯取代基被消去的温度下,使具有式 $R_fCCl = CClR_f$ 的氯氟烯烃与氢气接触以制得具有式 $R^1C \equiv CR^2$ 的含氟炔烃,其中每个 R_f 为全氟烷基,其独立地选自 CF_3 、 C_2F_5 、 $n-C_3F_7$ 、 $i-C_3F_7$ 、 $n-C_4F_9$ 、 $i-C_4F_9$ 和 $t-C_4F_9$,其中 R^1 和 R^2 各自为全氟烷基,独立地选自 CF_3 、 C_2F_5 、 $n-C_3F_7$ 、 $i-C_3F_7$ 、 $n-C_4F_9$ 、 $i-C_4F_9$ 和 $t-C_4F_9$,其中所述催化剂是包含铜和镍的组合物;

其中所述催化剂组合物还包含碱金属,所述碱金属选自钾、铯和铷,并且其中所述碱金属的量为总催化剂的 5 至 15 重量%。

6. 权利要求 5 的方法,其中所述催化剂组合物还包含铬。

7. 权利要求 5 的方法,其中所述催化剂负载在载体上。

8. 权利要求 7 的方法,其中所述载体是金属氟化物、氧化铝或二氧化钛。

9. 权利要求 5 的方法,其中氢气与氯氟烯烃的比率为 1:1 至 5:1。

10. 权利要求 5 的方法,其中所述方法在至少 350°C 的温度下实施。

加氢脱氯制备二氢氟化烯烃的方法

[0001] 相关专利申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求 2008 年 12 月 22 日提交的美国临时申请 61/139,808 的优先权。

[0003] 背景信息

发明领域

[0004] 此公开一般涉及氟化烯烃的合成方法。

[0005] 相关领域说明

[0006] 由于蒙特利尔议定书规定逐步停止使用损耗臭氧层的氯氟烃 (CFC) 和氢氯氟烃 (HCFC), 因此在过去几十年来, 碳氟化合物产业一直致力于寻找替代制冷剂。许多应用的解决方案是将氢氟烃 (HFC) 化合物商业化以用作制冷剂、溶剂、灭火剂、发泡剂和推进剂。目前应用最广泛的这些新型化合物例如 HFC 制冷剂、HFC-134a 和 HFC-125 具有零臭氧损耗潜势, 因此不会受到由于蒙特利尔议定书而目前规定将其逐渐淘汰的影响。

[0007] 除了臭氧损耗问题以外, 全球变暖是与此众多应用相关的另一个环境问题。因此, 需要既满足低臭氧损耗标准又具有低全球变暖潜势的组合物。据信某些氢氟烯烃符合这两个目标。因此, 需要可提供卤代烃和氟代烯烃的制备方法, 所述卤代烃和氟代烯烃不包含氯, 同时具有低全球变暖潜势。

发明内容

[0008] 本发明公开了制备含氟烯烃的方法, 所述方法包括在催化剂的存在下和在足以引发氯氟烯烃的氯取代基被氢取代的温度下使氯氟烯烃与氢气接触以制得含氟烯烃, 其中所述催化剂是包含铬和镍以及选自钾和铯的任选碱金属的组合物。本发明还公开了制备含氟炔烃的方法, 所述方法包括在催化剂的存在下, 在足以引发氯氟烯烃的氯取代基被消去的温度下, 使氯氟烯烃与氢气气相接触, 以制得含氟炔烃, 其中所述催化剂是包含铜、镍、任选的铬和任选的碱金属的组合物。本发明还公开了用于氯氟烯烃加氢脱氯反应的催化剂组合物以及制备此类催化剂的方法, 所述催化剂组合物包含铜、镍和选自钾和铯的碱金属。

[0009] 以上综述以及以下发明详述仅出于示例性和说明性的目的, 而不是对本发明进行限制, 本发明受所附权利要求的限定。

[0010] 发明详述

[0011] 本发明公开了制备含氟烯烃和含氟炔烃的方法, 所述方法包括在催化剂的存在下和在足以引发氯氟烯烃的氯取代基被氢取代的温度下使氯氟烯烃与氢气气相接触以制得含氟烯烃, 或消去氯氟烯烃的氯取代基, 制得含氟炔烃。本发明还公开了用于氯氟烯烃加氢脱氯反应的催化剂组合物以及制备此类催化剂的方法, 所述催化剂组合物包含铜、镍和选自钾和铯的碱金属。

[0012] 许多方面和实施方案已在上文进行了描述, 并且仅是示例性而非限制性的。在读完本说明书后, 技术人员应认识到, 在不脱离本发明范围的情况下, 其他方面和实施方案也是可能的。

[0013] 通过阅读以下的发明详述和权利要求,任何一个或多个实施方案的其它特征和有益效果将变得显而易见。

[0014] 在提出下述实施方案详情之前,先定义或阐明一些术语。

[0015] 如本文所用,术语氯氟烯烃是指具有式 $R_fCCl = CClR_f$ 的化合物,其中每个 R_f 为全氟烷基,独立地选自 CF_3 、 C_2F_5 、 $n-C_3F_7$ 、 $i-C_3F_7$ 、 $n-C_4F_9$ 、 $i-C_4F_9$ 和 $t-C_4F_9$ 。如本文所用,所涉及的氯氟烯烃可以是 E- 立体异构体、Z- 立体异构体,或它们的任何混合物。

[0016] 如本文所用,术语含氟烯烃是指具有式 E- 或 Z- $R^1CH = CHR^2$ 的化合物,其中 R^1 和 R^2 各自为全氟烷基,独立地选自 CF_3 、 C_2F_5 、 $n-C_3F_7$ 、 $i-C_3F_7$ 、 $n-C_4F_9$ 、 $i-C_4F_9$ 和 $t-C_4F_9$ 。

[0017] 如本文所用,术语含氟炔烃是指具有式 $R^1CH \equiv CHR^2$ 的化合物,其中 R^1 和 R^2 各自为全氟烷基,独立地选自 CF_3 、 C_2F_5 、 $n-C_3F_7$ 、 $i-C_3F_7$ 、 $n-C_4F_9$ 、 $i-C_4F_9$ 和 $t-C_4F_9$ 。

[0018] 在一个实施方案中,所述氯氟烯烃是 1,1,1,4,4,4- 六氟 -2,3- 二氯 -2- 丁烯 (CFC-1316mxx), 并且所述含氟烯烃是 1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯 (HFC-1336mzz)。在另一个实施方案中,所述氯氟烯烃是 1,1,1,4,4,5,5,5- 八氟 -2,3- 二氯 -2- 戊烯 (CFC-1418mxx), 并且所述含氟烯烃是 1,1,1,4,4,5,5,5- 八氟 -2- 戊烯。在另一个实施方案中,所述氯氟烯烃是 1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,8- 十四氟 -4,5- 二氯 -4- 辛烯 (CFC-171-14mccxx), 并且所述含氟烯烃是 1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,8- 十四氟 -4- 辛烯 (HFC-173-14mcczz)。在一个实施方案中,所述氯氟烯烃是 1,1,1,4,4,4- 六氟 -2,3- 二氯 -2- 丁烯 (CFC-1316mxx), 并且所述含氟炔烃是 1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁炔。

[0019] 包含铜、镍、铬、钯和钌的氢化催化剂是本领域已知的。这类催化剂可通过沉淀法或浸渍法制备,如 Satterfield 在“Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice”第 2 版第 87 至 112 页 (McGraw-Hill, New York, 1991) 中的一般性描述。

[0020] 在一个实施方案中,使用包含铜、镍和 / 或铬的催化组合物。适宜的组分包括卤化物,如 CuF 、 $CuCl$ 、 $CuCl_2$ 、 $CuClF$ 、 NiF_2 、 $NiCl_2$ 、 $NiClF$ 、 CrF_3 、 $CrCl_3$ 、 $CrCl_2F$ 和 $CrClF_2$; 氧化物,如 CuO 、 NiO 和 Cr_2O_3 ; 和卤氧化物,如氟氧化铜和氟氧化铬。卤氧化物可由常规方法制得,如金属氧化物卤化。在制备含氟炔烃的方法的一个实施方案中,使用包含铜和镍的催化组合物。在制备含氟炔烃的方法的另一个实施方案中,使用包含铜、镍和铬的催化组合物。在制备含氟烯烃的方法的另一个实施方案中,使用包含镍和铬的催化组合物。

[0021] 在一些实施方案中,本发明的催化剂可包含其它组分,认为其中某些可改善催化组合物的活性和 / 或寿命。此类催化剂包括可被钾、铯、铷化合物或它们的组合促活的催化剂。不受任何具体理论的束缚,据信碱金属促活剂减缓了催化剂活性随时间下降的速率。

[0022] 所述催化剂可以是负载的或未负载的。可有利地使用载体,如金属氟化物、氧化铝和二氧化钛。在一个实施方案中,催化剂载体是第 II 族金属的氟化物,包括氟化镁、氟化钙、氟化锶和氟化钡。在一个实施方案中,所述载体是氟化钙。在一个实施方案中,催化剂基本上由负载在氟化钙上的用钾盐促活的氧化铜、氧化镍和氧化铬 (每一种所述氧化物优选以等摩尔量存在) 组成。

[0023] 在一个实施方案中,约 1.3 至 2.7 摩尔 CaF_2 上的催化剂按比例包含约 1.0 摩尔 CuO , 约 0.2 至 1.0 摩尔 NiO , 约 1 至 1.2 摩尔 Cr_2O_3 , 所述催化剂被基于催化剂总重量约 1 至 20 重量%的选自 K、Cs 和 Rb 的碱金属促活。在一个实施方案中,当 K 为促活剂时,其量为总催化剂的约 2 至 20 重量%。在另一个实施方案中,碱金属的量为约 5 至 15 重量%。

不受任何具体理论的束缚,据信将碱金属促活剂加入到用于制备含氟烯烃的催化剂组合物中,提高了制备烯烃的选择性,但是同时降低了原料的总转化率,尤其是在较高含量碱金属的情况下。

[0024] 在一个实施方案中,通过从含水介质中使铜、镍和铬(以及任选的铝和锌)的盐与氟化钙共沉淀或在氟化钙上共沉淀;洗涤、加热和干燥所述沉淀物,来制备所述催化剂。当在沉淀过程中使用碱金属碳酸盐来首先制得相应的不溶性碳酸铜、碳酸镍或碳酸铬时,可在碳酸盐沉淀后的洗涤步骤中,将碱金属抗衡离子洗去。

[0025] 沉淀后,洗涤并且干燥,将沉淀出的催化剂煅烧。在 375℃至 650℃的温度下煅烧催化剂。在一些实施方案中,将催化剂煅烧 2 小时至 16 小时。在其它实施方案中,将催化剂煅烧 2 小时至 8 小时。在其它实施方案中,将催化剂煅烧 2 小时至 4 小时。

[0026] 在其中需要碱金属促活剂的实施方案中,接着将碱金属化合物(例如 KOH、KF、 K_2CO_3 或 $CsCO_3$ 或 Rb 盐)沉积在干燥的沉淀物上,然后煅烧以将铜、镍和铬转化成相应的氧化物。可使用任何可溶性的铜、镍和铬化合物。在一个实施方案中,铜、镍和铬的盐是氯化物或硝酸盐。在另一个实施方案中,所述盐是硝酸盐。在一个实施方案中,可使促活剂如 KOH、KF、 K_2CO_3 、 $CsCO_3$ 或 Rb 盐在共沉淀之前加入。在一个实施方案中,由一种以上的碱金属化合物的混合物提供所述促活剂。

[0027] 在一个实施方案中,将所述催化剂粒化、压成粒料、或形成其它所期望的形式。所述催化剂可包含添加剂如粘合剂和润滑剂,以有助于确保在将催化剂造粒或刮成所期望形式期间所述催化剂的物理完整性。适宜的添加剂包括碳和石墨。当将粘合剂和/或润滑剂加入到催化剂中时,它们通常占所述催化剂重量的约 0.1 至 5 重量%。

[0028] 在一个实施方案中,通过用氢气、空气或氧气在高温下处理,在使用前将所述催化剂活化。在本发明方法中,使用一段时间后,所述催化剂的活性可能降低。当发生该现象时,可通过在没有有机材料的存在下,将催化剂用氢气、空气或氧气在高温下处理,将催化剂重新活化。

[0029] 在一个实施方案中,铜/镍/钾催化剂中铜:镍:选自钾和铯的碱金属的摩尔比为约 0.1 至约 0.9 的铜,约 0.1 至约 0.9 的镍,和约 0.01 至约 0.3 的钾。在一个实施方案中,铜/镍/钾催化剂中铜:镍:钾的摩尔比为 0.5 : 0.4 : 0.1。在另一个实施方案中,所述摩尔比为 0.45 : 0.45 : 0.1。在另一个实施方案中,所述摩尔比为 0.3 : 0.6 : 0.1。在另一个实施方案中,所述摩尔比为 0.3 : 0.5 : 0.2。在另一个实施方案中,所述摩尔比为 0.5 : 0.45 : 0.05。在一个实施方案中,所有催化剂材料与载体材料的重量比可为约 1 : 2 至约 2 : 1。

[0030] 在包含铬和镍的催化剂的实施方案中,铬与镍的摩尔比为 1 : 9 至 9 : 1。在其它实施方案中,铬与镍的摩尔比为 1 : 3 至 3 : 1。在其它实施方案中,铬与镍的摩尔比为 1 : 2 至 2 : 1。

[0031] 在一个实施方案中,所述方法的接触时间在约 2 至约 120 秒范围内。

[0032] 在一个实施方案中,氢气与氯氟烯烃的比率为约 1 : 1 至约 7.5 : 1。在另一个实施方案中,氢气与氯氟烯烃的比率为约 1 : 1 至约 5 : 1。在另一个实施方案中,氢气与氯氟烯烃的比率为约 5 : 1 至约 20 : 1。

[0033] 在一个实施方案中,制备含氟烯烃和含氟炔烃的方法包括在由耐酸合金材料构成

的反应容器中使氯氟烯烃与氢气反应。此类耐酸合金材料包括不锈钢、高镍合金,例如莫内尔合金、哈司特镍合金和因科内尔镍合金。在一个实施方案中,所述反应发生于蒸汽相中。

[0034] 在一个实施方案中,所述方法的实施温度可以是在适宜的催化剂上足以致使氯取代基被氢取代的温度。在另一个实施方案中,在约 100℃ 至约 450℃ 的温度下实施所述方法。在该温度范围内,预计不同的催化剂将需要稍微不同的温度。在包含镍和铜的催化剂组合物上制备含氟炔烃的方法的一个实施方案中,在至少 350℃ 的温度下实施所述方法。

[0035] 在一些实施方案中,用于加氢脱氯反应的压力不是关键性的。在其它实施方案中,在大气压或自生压力下实施所述方法。可提供装置来排放反应中形成的氯化氢的过高压力并且可提供最大程度地减少副产物形成的优点。

[0036] 所述反应的其它产物包括部分加氢脱氯的中间体;饱和的氢化化合物;各种部分氯化的中间体或饱和的化合物;以及氯化氢(HCl)。例如,其中所述氯氟烯烃为 2,3-二氯-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(CFC-1316mxx,E-和/或Z-异构体),除了E-和/或Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(E-和/或Z-HFC-1336mzz)以外,形成的化合物还可包括 1,1,1,4,4,4-六氟丁烷(HFC-356mff)、五氟丁烷(HFC-1345,不同的异构体)、2-氯-1,1,1,4,4,4-六氟丁烷(HFC-346mdf)、E和/或Z-2-氯-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(E-和/或Z-HCFC-1326mxz)、和 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔(HFB)。在一些实施方案中,当起始氯氟烯烃为 2,3-二氯-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯时,1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔是主要产物。

[0037] 如本文所用,术语“包含”、“包括”、“具有”或它们的任何其它变型均旨在涵盖非排他性的包括。例如,包括要素列表的工艺、方法、制品或设备不必仅限于那些要素,而是可以包括未明确列出的或该工艺、方法、制品或设备所固有的其他要素。此外,除非有相反的明确说明,“或”是指包含性的“或”,而不是指排他性的“或”。例如,以下任何一种情况均满足条件 A 或 B:A 是真实的(或存在的)且 B 是虚假的(或不存在的),A 是虚假的(或不存在的)且 B 是真实的(或存在的),以及 A 和 B 都是真实的(或存在的)。

[0038] 同样,使用“一个”或“一种”来描述本文所描述的要素和组分。这样做仅仅是为了方便,并且对本发明的范围提供一般性的意义。这种描述应被理解为包括一个或至少一个,并且该单数也包括复数,除非很明显地另指他意。

[0039] 对应于元素周期表内列的族序号的使用参见“CRC Handbook of Chemistry and Physics”,第 81 版(2000-2001)中所述的“新命名法”公约。

[0040] 除非另有定义,本文所用的所有技术和科学术语的含义均与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的一样。尽管与本文所描述的方法和材料类似或等同的方法和材料也可用于本发明实施方案的实施或测试中,但是下文描述了合适的方法和材料。除非引用具体段落,否则本文提及的所有出版物、专利申请、专利以及其他参考文献均以全文引用方式并入本文。如发生矛盾,以本说明书及其所包括的定义为准。此外,材料、方法和实施例仅是示例性的,并不旨在进行限制。

实施例

[0041] 本文所描述的概念将在下列实施例中进一步描述,所述实施例不限制在权利要求中描述的本发明的范围。

[0042] 在实施例中,可使用下列缩写或代号:

[0043] CT = 接触时间

[0044] t-1336 = E-1336mzz = E-CF₃CH = CHCF₃

[0045] c-1336 = Z-1336mzz = Z-CF₃CH = CHCF₃

[0046] 356mff = CF₃CH₂CH₂CF₃

[0047] 1345 = C₄H₃F₅

[0048] 346mdf = CF₃CHClCH₂CF₃

[0049] 1326 = E- 和 / 或 Z-CF₃CH = CClCF₃

[0050] t-1326mxz = Z-1326mxz = Z-CF₃CH = CClCF₃

[0051] c-1326mxz = E-1326mxz = E-CF₃CH = CClCF₃

[0052] 1316mxx = E/Z-CF₃CCl = CClCF₃

[0053] t-1316mxx = E-1316mxx = E-CF₃CCl = CClCF₃

[0054] c-1316mxx = Z-1316mxx = Z-CF₃CCl = CClCF₃

[0055] 1418mxx = E/Z-CF₃CCl = CClCF₂CF₃

[0056] 1438mzz = E/Z-CF₃CH = CHCF₂CF₃

[0057] 171-14mccxx = E/Z-CF₃CF₂CF₂CCl = CClCF₂CF₂CF₃

[0058] 173-14mcczz = E/Z-CF₃CF₂CF₂CH = CHCF₂CF₂CF₃

[0059] t-172-14 = E-CF₃CF₂CF₂CCl = CHCF₂CF₂CF₃

[0060] c-172-14 = Z-CF₃CF₂CF₂CCl = CHCF₂CF₂CF₃

[0061] HFB = CF₃C ≡ CCF₃

[0062] 实施例 1

[0063] 实施例 1 描述了包含铜、镍和钾的催化剂的制备。

[0064] 将溶于 375mL 水中的 172.5g (0.72mole) Cu(NO₃)₂ · 4H₂O 溶液和溶于 375mL H₂O 中的 218.25g (0.625mole) Ni(NO₃)₂ · 6H₂O 溶液混合在一起,然后加入到溶于 3L H₂O 中的 261g (3.3mole) NH₄HCO₃ 中。将所得浆液搅拌 1 小时,使其沉降过夜并且过滤(纸滤器)。将固体放置于含有 2L 水的烧杯中,搅拌并且再次过滤。使混合的碳酸盐在 90°C 下真空干燥 24 小时。然后将它们压碎。这获得 219g CuCO₃/NiCO₃。制得溶于 130mL 水中的 22gK₂CO₃ 溶液。将该溶液倒入到 CuCO₃/NiCO₃ 混合物中。使所得混合物在 90°C 烤箱中干燥,偶尔搅动。然后将样品在 400°C 空气中煅烧 2 小时。电感耦合等离子体质谱示出下列含量:11.2% K, 27.2% Ni, 和 34.7% Cu。

[0065] 实施例 2

[0066] 实施例 2 描述了负载在氟化钙上的包含铜、镍、铬和钾的催化剂的制备。

[0067] 使含水硝酸钙 (2.7mole) 与含水氟化钾 (5.4mole) 混合,加热,并且在 100°C 下短暂搅拌形成 CaF₂ 浆液。向该浆液中加入固体形式的硝酸铜 (1mole)、硝酸镍 (1mole) 和硝酸铬 (1mole)。将所述浆液在 70 至 80°C 下搅拌直至除了 CaF₂ 以外的盐溶解。随后在 1 小时内加入 0.1mole 含水氢氧化钾形式的 KOH, 并且使所述混合物短暂沸腾。将所述浆液冷却至 40 至 50°C, 并且过滤。尽可能地洗涤固体,以将钾含量降低至不可检出的水平。干燥后,加入溶液形式的氢氧化钾,其量足以提供包含 9 重量% 钾的催化剂。再次干燥后,将催化剂在 600°C 下煅烧 8 至 16 小时,然后粒化并且筛分至 1 至 2mm 颗粒。使所述催化剂与

1 至 5 重量%的“Sterotex”粉末润滑剂 (Capital City Products Co. (Columbus Ohio, Stokely-Van Camp 分部) 的可食用氢化植物油的注册商标) 混合, 经由 Stokes 压片机获得 $1/8'' \times 1/8''$ ($3.2\text{mm} \times 3.2\text{mm}$) 的圆柱形粒料。

[0068] 实施例 3

[0069] 实施例 3 负载在氟化钙上的包含铜、镍、和钾的催化剂的制备。

[0070] 将 $94\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的 500mL H_2O 溶液加入到 $118\text{g Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的 500mL H_2O 中以形成浆液。向该浆液中加入包含 $116.5\text{g Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 和 $145.5\text{g Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的 1L 水溶液。搅拌所得浆液后, 加入溶于 1L 水中的 $176\text{g NH}_4\text{HCO}_3$ 的溶液。搅拌后, 用 5L 水洗涤所得滤饼, 然后在 120°C 下干燥。将干燥的材料粉碎至 20 目, 获得 130.9g 粉末。将 $13.2\text{g K}_2\text{CO}_3$ 溶于 75mL 水中, 并且在搅拌下加入到粉末中。然后将烧杯放入到干燥箱中。每隔 30-45 分钟搅拌所述催化剂, 直至它干燥。然后将所述粉末在 400°C 空气中煅烧 2 小时。将粉末压制并且造粒。

[0071] 实施例 4

[0072] 实施例 4 示出了包含铜、镍和铈的催化剂的制备。

[0073] 将 172.5g (0.72mole) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶于 375mL 水中, 将 218.25 (0.625mole) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于 375mL H_2O 中。将这两种溶液混合在一起, 并且加入到溶于 3L H_2O 中的 261g (3.3mole) NH_4HCO_3 中。将所得浆液搅拌 1 小时, 并且使其沉降过夜, 然后过滤 (纸滤器)。将固体放置于含有 2L 水的烧杯中, 搅拌并且再次过滤。使固体在 90°C 下真空干燥 24 小时, 然后粉碎。这制得约 $220\text{g CuCO}_3/\text{NiCO}_3$ 。

[0074] 将 $40\text{g Cs}_2\text{CO}_3$ 溶于 125mL 水中。将该溶液搅拌到 $220\text{g CuCO}_3/\text{NiCO}_3$ 中。将湿混合物放入到烤箱中并且干燥, 偶尔搅拌。将所得固体粉碎, 并且在 400°C 下煅烧。

[0075] 实施例 5

[0076] 实施例 5 示出了在 K/Ni/Cu 上 CFC-1316mxx 向 HFC-1336mzz 的转化。

[0077] 向因科内尔镍合金管 (5/8 英寸 OD) 中充入 6cc (9.51g) 已经粉碎并且筛分至 12/20 目的实施例 1 中的 K/Ni/Cu 催化剂。将所述催化剂用氢气 (至多 20sccm , $3.3 \times 10^{-7}\text{m}^3$) 在 260°C 下处理 4.0 小时, 然后在 350°C 下处理 16.5 小时。将温度降至 325°C , 然后将氢气降至 8.8sccm ($3.3 \times 10^{-8}\text{m}^3$)。将 CFC-1316mxx 以 0.44mL/h 的速率加料通过设为 89°C 的汽化器, 提供共约 29 秒的接触时间。运作 24 小时后, CFC-1316mxx 的转化率为约 41%, Z-2, 3-二氢六氟-2-丁烯的选择率为 75%。主要副产物为六氟-2-丁炔, 其可被再循环并且转化成所需的产物。包括丁炔在内, Z-2, 3-二氢六氟-2-丁烯的选择率为约 90%。

[0078] 将这些条件保持 202 小时, 之后转化率降至约 19%。此时如表 1 中所示, 在 300°C 下用空气将所述催化剂再生。

[0079] 表 1

[0080]

分钟	空气 (sccm)	N2 (sccm)
15	0	50
15	2.5	45

15	5	45
15	10	40
15	20	30
15	30	20
15	40	10
15	40	5
60	40	0

[0081] 如开始所述,用氢气处理所述催化剂,并且将温度设至 325℃。然后将氢气流量调节至 8.8sccm($3.3 \times 10^{-8} \text{m}^3$)。采用 2.4sccm($4.0 \times 10^{-8} \text{m}^3$) 的 N_2 扫气,将 CFC-1316mxx 以 0.44mL/h 的速率加料通过设为 89℃的汽化器。运作 23 小时后,CFC-1316mxx 的转化率为约 35%,Z-2,3-二氢六氟-2-丁烯的选择率为 75%,并且总选择率(包括丁炔在内)为 88%。该催化剂工作 378 小时,包括两次再生在内。在该操起期间,丁炔生成速率显示出每小时 $2.9 \times 10^{-4}\%$ 的增量,显然是催化剂活性降低速率的指示。

[0082] 实施例 6

[0083] 实施例 6 示出了 K/Ni/Cu 上 CFC-1316mxx 向 HFC-1336mzz 的转化。

[0084] 向因科内尔镍合金管 (5/8 英寸 OD) 中充入 8cc (12.95g) 已经粉碎并且筛分至 12/20 目的得自实施例 1 的 K/Ni/Cu 催化剂。将所述催化剂用氢气(至多 20sccm, $3.3 \times 10^{-7} \text{m}^3$) 在 260℃下处理 4.0 小时,然后在 350℃下处理 16.5 小时。然后将温度降至 325℃,接着将氢气流量降至 8.8sccm($3.3 \times 10^{-8} \text{m}^3$)。然后将 CFC-1316mxx 以 0.19mL/h 的速率加料通过设为 89℃的汽化器,提供共约 60 秒的接触时间。运作 24 小时后,CFC-1316mxx 的转化率为约 27%,Z-2,3-二氢六氟-2-丁烯的选择率为 72%。在这些条件下生成非常少的六氟-2-丁炔。无空气再生情况下,在这些条件下运作 266 小时后,CFC-1316mxx 的转化率为 13%,Z-2,3-二氢六氟-2-丁烯的选择率为 82%。在该操作期间,丁炔的生成速率显示出每小时 $8.0 \times 10^{-6}\%$ 的增量,其似乎是催化剂活性降低速率的指示。

[0085] 实施例 7

[0086] 实施例示出了在 Cs/Ni/Cu 上 CFC-1316mxx 向 HFC-1336mzz 的转化。

[0087] 向哈司特镍合金管 (.625" OD×.576ID×10" L) 中充入 11cc 实施例 4 的催化剂,所述催化剂已被粒化至 12/20 目。经由夹在反应器外壁上的 5.0" ×1" 陶瓷带状加热器,加热所述反应器的填装部分。热电偶放置于反应器壁和加热器之间,测定反应器温度。通过在 20sccm($3.33 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$) 氮气流下将反应器在 26℃下加热 30 分钟,在反应器中活化所述催化剂。然后将氮气流量逐渐(在 3h 内)降低,同时将氢气流量增至 20sccm($3.33 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$)。将氢气流量保持在 20sccm($3.33 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$),并且将反应器加热至 350℃。将这些条件保持过夜(~16 小时)。然后将反应器冷却至 250℃,之后立即测定。

[0088] 在 275-325℃的温度范围内研究 1316mxx 的加氢脱氯反应,其中接触时间为 30 秒,

并且氢气与 1316mxx 的比率为 7 : 1。由 GCMS 分析反应产物,获得如表 2 中所列的摩尔浓度。

[0089] 表 2

[0090]

H2/1316 比率	接触 时间, 秒	温度 (℃)	六氟 丁炔	t-1336	c-1336	t-1326 mxz	t-1316 mxx	c-1316 mxx
7:1	30	275	15.9	0.24	19.2	6.0	31.75	25.5
7:1	30	325	38.8	0.94	25.7	5.41	14.5	13.7

[0091] 实施例 8K/Cu/Ni/CaF₂

[0092] 将 Ca(NO₃)₂·4H₂O 溶液 [(134.5g, 0.57mole), 溶于 757mL H₂O 中] 和 KF·2H₂O 溶液 [(108.1g, 1.15mole), 溶于 757mL H₂O 中] 同时加入到包含 1419mL 水的反应容器中,以形成浆液。搅拌 30 分钟后,将 Ni(NO₃)₂·6H₂O(154.9g, 0.53mole) 和 Cu(NO₃)·2.5H₂O(121.7g, 0.52mole) 的 1000mL 水溶液,和 K₂CO₃(200g, 1.45mole) 的 1419mL 水溶液同时加入到所述浆液中。

[0093] 将所述浆液过滤,并且用 5L 水洗涤两次。然后将滤饼在烤箱中干燥。然后将干燥的滤饼在 375℃下煅烧 2 小时,并且获得 119g 催化剂。将石墨 (M-970) (5g) 加入到所述催化剂中,并且将其在 650℃下煅烧 2 小时。

[0094] 将 KF(9.7g) 溶于 30mL 水中。将该溶液与 65g 上面制得的催化剂混合。将所述混合物放入到烤箱中,其中将其干燥,偶尔搅拌。

[0095] 然后在石英舟中将所述催化剂还原。将催化剂放入到石英管中,然后用 500sccm N₂吹扫 30 分钟,然后用 100sccm He 吹扫 30 分钟,均在室温下进行。接着以 5℃/min 的速率,将所述催化剂加热至 260℃。在 260℃下,He : H₂比率以每 10 分钟 10%递增,从 100 : 0 变至 0 : 100。然后将样品以 5℃/min 的速率加热至 400℃,并且在这些条件下保持 4 小时。在流动的 H₂中冷却后,用 500sccm 的 N₂吹扫样品,然后在 N₂/O₂中钝化, O₂流量从 1% 增至 5%,同时保持温度低于 30℃。

[0096] 催化剂的氢化数据总结于表 3 中。

[0097] 实施例 9Cr/Ni/Cu/CaF₂

[0098] 将 Ca(NO₃)₂·4H₂O 溶液 [(250g, 1.06mole), 溶于 757mL H₂O 中] 和 KF·2H₂O 溶液 [(122.5g, 2.11mole), 溶于 757mL H₂O 中] 同时加入到包含 1419mL 水的反应容器中,以制得浆液。搅拌 30 分钟后,将 Cr(NO₃)₃·9H₂O(362g, 0.905mole)、Ni(NO₃)₂·6H₂O(154.9g, 0.53mole) 和 Cu(NO₃)·2.5H₂O(121.7g, 0.52mole) 的 1000mL 水溶液,和 K₂CO₃[(453.6g, 3.29mole)] 的 1419mL 水溶液同时加入到所述浆液中。

[0099] 将浆液过滤,然后用 5L 水洗涤 2 次。将滤饼在烤箱中干燥,然后将滤饼在 375℃下煅烧 2 小时。获得 283g 催化剂。将石墨 (M-970) (11.3g) 加入到所述催化剂中,并且将其在 650℃下再次煅烧 2 小时。

[0100] 然后在石英舟中将所述催化剂还原。将催化剂放入到石英管中,并且用 500sccm 的 N₂吹扫 30 分钟,然后用 100sccm 的 He 吹扫 30 分钟,均在室温下进行。然后将样品以

5℃/min 的上升速率加热至 260℃。在 260℃下, He : H₂ 的比率以每 10 分钟 10% 递增, 从 100 : 0 变至 0 : 100。然后将样品以 5℃/min 的速率加热至 400℃, 并且在这些条件下, 在氢气下保持 4 小时。在流动的 H₂ 中冷却后, 用 500sccm 的 N₂ 吹扫样品, 然后在 N₂/O₂ 中钝化, O₂ 百分比缓慢地从 1% 升至 5%, 同时保持温度低于 30℃。

[0101] 氢化数据总结于表 3 中。

[0102] 实施例 10K/Cu/Ni/Cr

[0103] 将 Cr(NO₃)₃ · 9H₂O (362g, 0.905mole)、Ni(NO₃)₂ · 6H₂O (154.9g, 0.53mole)、和 Cu(NO₃)₂ · 2.5H₂O (121.7g, 0.52mole) 的 1000mL 水溶液, 和 K₂CO₃ (453.6g, 3.29mole) 的 1419mL 水溶液加入到包含 700mL 水的反应容器中。将所述浆液过滤, 用 5L 水洗涤两次。然后将滤饼在烤箱中干燥, 然后在 650℃ 下煅烧 2 小时。获得 249g 催化剂。然后将石墨 (M-970) (10g) 加入到所述催化剂中, 将其在 650℃ 下再次煅烧 2 小时。

[0104] 然后在石英舟中将所述催化剂还原。将催化剂加入到石英管中, 并且用 500sccm 的 N₂ 将样品吹扫 30 分钟, 然后用 100sccm 的 He 吹扫 30 分钟, 均在室温下进行。然后将样品以 5℃/min 的速率加热至 260℃。在 260℃下, He : H₂ 的比率以每 10 分钟 10% 递增, 从 100 : 0 变至 0 : 100。然后将样品以 5℃/min 的速率加热至 400℃, 并且在这些条件下, 在氢气下保持 4 小时。在流动的 H₂ 中冷却后, 用 500sccm 的 N₂ 吹扫样品, 然后在 N₂/O₂ 中钝化, O₂ 百分比缓慢地从 1% 升至 5%, 同时保持温度低于 30℃。

[0105] 该催化剂的氢化数据总结于表 3 中。

[0106] 实施例 11K/Cu/Ni/CaF₂

[0107] 该催化剂得自 Johnson Matthey Corp, 并且包含约 10% 的 K, 并且氟化钙载体上 Cu/Ni 的比率为约 1 : 1。

[0108] 该催化剂的氢化数据总结于表 3 中。

[0109] 实施例 12K/Cr/Ni/Cu/CaF₂

[0110] 该催化剂得自 BASF Corp., 并且包含约 10% 的 K, 并且氟化钙载体上 Cu/Ni/Cr 的比率为约 1 : 1 : 2。

[0111] 该催化剂的氢化数据总结于表 3 中。

[0112] 实施例 13K/Ni/Cr/CaF₂

[0113] 将溶于 757mL H₂O 中的 Ca(NO₃)₂ · 4H₂O (250g, 1.06mole) 溶液和溶于 757mL H₂O 中的 KF · 2H₂O (122.5g, 2.11mole) 溶液同时加入到包含 1419mL 水的反应容器中。搅拌 30 分钟后, 将 Cr(NO₃)₃ · 9H₂O (362g, 0.905mole) 和 Ni(NO₃)₂ · 6H₂O (309.8g, 1.06mole) 的 1000mL 水溶液, 和 K₂CO₃ (453.6g, 3.29mole) 的 1419mL 水溶液同时加入到所述浆液中。

[0114] 将所述浆液过滤, 并且用 5L 水洗涤两次。将滤饼在烤箱中干燥, 然后在 375℃ 下煅烧 2 小时。获得 252g 催化剂。将石墨 (M-970) (10g) 加入到所述催化剂中, 并且将其在 1000℃ 下再次煅烧 2 小时。

[0115] 然后在石英舟中将所述催化剂还原。将催化剂放入到石英管中, 用 500sccm 的 N₂ 将其吹扫 30 分钟, 然后用 100sccm 的 He 吹扫 30 分钟, 均在室温下进行。将所述样品以 5℃/min 的速率加热至 260℃。在 260℃下, He : H₂ 的比率以每 10 分钟 10% 递增, 从 100 : 0 变至 0 : 100。然后将样品以 5℃/min 的速率加热至 400℃, 并且在这些条件下保持 4 小时。在流动的 H₂ 中冷却后, 用 500sccm 的 N₂ 吹扫样品, 然后在 N₂/O₂ 中钝化, 其中 O₂ 缓慢地

从 1% 升至 5%，同时保持温度低于 30℃。

[0116] 该催化剂的氢化数据总结于表 3 中。

[0117] 实施例 14K/Ni/Cr

[0118] 将 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (362g, 0.905mole) 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (309g, 1.06mole) 的 1500mL 水溶液, 和 K_2CO_3 (453.6g, 3.29mole) 的 1419mL 水溶液加入到包含 700mL 水的反应容器中。将所得浆液过滤, 并且用 5L 水洗涤两次。然后将滤饼在烤箱中干燥, 并且在 375℃ 下煅烧 2 小时。获得 170g 催化剂。将石墨 (M-970) (6.83g) 加入到所述催化剂中, 并且将其在 650℃ 下再次煅烧 2 小时。

[0119] 然后在石英舟中将所述催化剂还原。将催化剂放入到石英管中。用 500sccm 的 N_2 将样品吹扫 30 分钟, 然后用 100sccm 的 He 吹扫 30 分钟, 均在室温下进行。将样品以 5℃/min 的速率加热至 260℃。在 260℃ 下, He : H_2 的比率以每 10 分钟 10% 递增, 从 100 : 0 变至 0 : 100。然后将样品以 5℃/min 的速率加热至 400℃, 并且在该温度和氢气下保持 4 小时。在流动的 H_2 中冷却后, 用 500sccm 的 N_2 吹扫样品, 然后在 N_2/O_2 中钝化, O_2 含量缓慢地从 1% 升至 5%, 同时保持温度低于 30℃。

[0120] 该催化剂的氢化数据总结于表 3 中。

[0121] 实施例 15Cu/Ni/ CaF_2

[0122] 该催化剂得自 Johnson Matthey Corp, 并且氟化钙载体上包含约 1 : 1 比率的 Cu/Ni。

[0123] 该催化剂的氢化数据总结于表 3 中。

[0124] 实施例 16Cs/Cu/Ni/ CaF_2

[0125] 该催化剂得自 Johnson Matthey Corp, 并且包含约 10% 的 Cs, 并且氟化钙载体上 Cu/Ni 的比率为约 1 : 1。

[0126] 氢化数据总结于表 3 中。

[0127] 实施例 17K/Ni/Cu

[0128] 将 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (232g, 0.79mole) 和 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (182.5g, 0.79mole) 的 1000mL 水溶液, 和 K_2CO_3 (300g, 2.175mole) 的 2000mL 水溶液, 同时加入到包含 1000mL 水的反应容器中。

[0129] 将所得浆液过滤, 并且用 5L 水洗涤两次。然后将滤饼在烤箱中干燥, 然后在 375℃ 下煅烧 2 小时。获得 124g 催化剂。将石墨 (M-970) (5g) 加入到所述催化剂中, 并且将其在 650℃ 下再次煅烧 2 小时。

[0130] 将 KF (11g) 溶于 30mL 水中, 并且在搅拌下加入到 75g 上面制得的催化剂中。将所述混合物放入到烤箱中, 其中将其在 100℃ 下干燥, 偶尔搅拌。

[0131] 然后在石英舟中将所述催化剂还原。将催化剂放入到石英管中, 并且用 500sccm 的 N_2 吹扫 30 分钟, 然后用 100sccm 的 He 吹扫 30 分钟, 均在室温下进行。接着将所述样品以 5℃/min 的速率加热至 260℃。在 260℃ 下, He : H_2 的比率以每 10 分钟 10% 递增, 从 100 : 0 变至 0 : 100。然后将样品以 5℃/min 的速率加热至 400℃, 并且在该温度和氢气下保持 4 小时。在流动的 H_2 中冷却后, 用 500sccm 的 N_2 吹扫样品, 然后在 N_2/O_2 中钝化, O_2 含量缓慢地从 1% 升至 5%, 同时保持温度低于 30℃。

[0132] 该催化剂的氢化数据总结于表 3 中。

[0133] 实施例 18Cr/Ni

[0134] 商业铬 - 镍催化剂的样品得自 AOA Maxam-Chirchik。

[0135] 该催化剂的氢化数据总结于表 4 中。

[0136] 实施例 19K/Cr/Ni

[0137] 将 6.5g KF 溶于 25mL 水中, 并且在搅拌下加入到 42g 得自 AOA Maxam-Chirchik(见实施例 18) 的商业铬 - 镍催化剂中。将混合物在 100℃ 下干燥过夜, 偶尔搅拌。然后将所述催化剂还原。

[0138] 该催化剂的氢化数据总结于表 4 中。

[0139] 实施例 20K/Cr/Ni

[0140] 依照实施例 19 中的方法, 使 50g 铬 - 镍催化剂中含有 15g KF, 并且还原。

[0141] 该催化剂的氢化数据总结于表 4 中。

[0142] 实施例 21. K/Cr/Ni

[0143] 依照实施例 19 中的方法, 使 50g 铬 - 镍催化剂中含有 3.75g KF, 并且还原。

[0144] 该催化剂的氢化数据总结于表 4 中。

[0145] 实施例 22Cu/Ni/Cr/CaF₂

[0146] 将 Ca(NO₃)₂ · 4H₂O 溶液 [(317.7g, 1.347mole), 溶于 757mL H₂O 中] 和 KF · 2H₂O 溶液 [(155.6g, 2.7mole), 溶于 757mL H₂O 中] 同时加入到包含 1419mL 水的反应容器中。搅拌 30 分钟后, 将 Cr(NO₃)₃ · 9H₂O (362g, 0.905mole)、Ni(NO₃)₂ · 6H₂O (309.8g, 1.06mole)、和 Cu(NO₃)₂ · 2.5H₂O (182.5g, 0.79mole) 的 1500mL 水溶液, 和 K₂CO₃ (508g, 4mole) 的 1419mL 水溶液同时加入到所得浆液中。

[0147] 将所述浆液过滤, 并且用 5L 水洗涤两次。将滤饼在烤箱中干燥, 然后将滤饼在 375℃ 下煅烧 2 小时。获得 390g 催化剂。将石墨 (M-970) (15.6g) 加入到所述催化剂中, 并且将其在 650℃ 下煅烧 2 小时。

[0148] 然后在石英舟中将所述催化剂还原。将催化剂放入到石英管中, 并且用 500sccm 的 N₂ 吹扫 30 分钟, 然后用 100sccm 的 He 吹扫 30 分钟, 均在室温下进行。接着将所述样品以 5℃ /min 的速率加热至 260℃。在 260℃ 下, He : H₂ 的比率以每 10 分钟 10% 递增, 从 100 : 0 变至 0 : 100。然后将样品以 5℃ /min 的速率加热至 400℃, 并且在该温度和氢气下保持 4 小时。在流动的 H₂ 中冷却后, 用 500sccm 的 N₂ 吹扫样品, 然后在 N₂/O₂ 中钝化, O₂ 含量缓慢地从 1% 升至 5%, 同时保持温度低于 30℃。

[0149] 该催化剂的氢化数据总结于表 3 中。

[0150] 实施例 23K/Cu/Ni/Cr/CaF₂

[0151] 在还原前使 100g 实施例 22 中制得的催化剂含有 12g KF, 然后如实施例 22 中所述还原。

[0152] 该催化剂的氢化数据总结于表 3 中。

[0153] 实施例 24Cu/Ni/Cr

[0154] 将 Cr(NO₃)₃ · 9H₂O (362g, 0.905mole) Ni(NO₃)₂ · 6H₂O (309g, 1.06mole) 和 Cu(NO₃)₂ · 2.5H₂O (21.7, 0.52mole) 的 1500mL 水溶液, 和 K₂CO₃ (508g, 4mole) 的 1419mL 水溶液加入到包含 1419mL 水的反应容器中。将所得浆液过滤, 并且用 5L 水洗涤两次。将滤饼在烤箱中干燥, 然后将其在 375℃ 下煅烧 2 小时。获得 294g 催化剂。将石墨 (M-970) (11.76)

加入到所述催化剂中,并且将其在 650℃下再次煅烧 2 小时。

[0155] 然后在石英舟中将所述催化剂还原。将催化剂放入到石英管中,并且用 500sccm 的 N_2 吹扫 30 分钟,然后用 100sccm 的 He 吹扫 30 分钟,均在室温下进行。接着将所述样品以 5℃/min 的速率加热至 260℃。在 260℃下,He : H_2 的比率以每 10 分钟 10% 递增,从 100 : 0 变至 0 : 100。然后将样品以 5℃/min 的速率加热至 400℃,并且在该温度和氢气下保持 4 小时。在流动的 H_2 中冷却后,用 500sccm 的 N_2 吹扫样品,然后在 N_2/O_2 中钝化, O_2 含量缓慢地从 1% 升至 5%,同时保持温度低于 30℃。

[0156] 该催化剂的氢化数据总结于表 3 中。

[0157] 实施例 25K/Ni/Cu

[0158] 该催化剂得自 Johnson Matthey Corp,并且包含约 5% 的 K,并且 Cu/Ni 的比率为约 1 : 1。

[0159] 该催化剂的氢化数据总结于表 3 中。

[0160] CFC-1316mxx 至六氟丁炔的转化

[0161] 向因科内尔镍合金管 (5/8 英寸 OD) 中充入 4cc 已经粉碎并且筛分至 12/20 目的催化剂。采用下列通法来活化所有催化剂。将催化剂床的温度升至 260℃,并且用氮气 (20sccm, $3.3 \times 10^{-7} m^3/sec$) 吹扫 30 分钟。然后将氮气流量降至 10sccm ($1.7 \times 10^{-7} m^3/sec$),并且将 H_2 以 10sccm ($1.7 \times 10^{-7} m^3/sec$) 的流量供气 15 分钟。接着将氮气流量降至 8sccm ($1.3 \times 10^{-7} m^3/sec$),并且将 H_2 流量升至 12sccm ($2.0 \times 10^{-7} m^3/sec$),供气 15 分钟。然后将氮气流量降至 6sccm ($1.0 \times 10^{-7} m^3/sec$),并且将 H_2 流量升至 14sccm ($2.3 \times 10^{-7} m^3/sec$),供气 15 分钟。接着将氮气流量降至 4sccm ($6.7 \times 10^{-8} m^3/sec$),并且将 H_2 流量升至 16sccm ($2.7 \times 10^{-7} m^3/sec$),供气 15 分钟。然后将氮气流量降至 2sccm ($3.3 \times 10^{-8} m^3/sec$),并且将 H_2 流量升至 18sccm ($3.0 \times 10^{-7} m^3/sec$),供气 15 分钟。停止提供氮气流,并且将 H_2 流量升至 20sccm ($3.3 \times 10^{-7} m^3/sec$),供气 15 分钟。接着将温度升至 400℃,并且使气流再持续 120 分钟。该活化阶段后,将催化剂床温度变至下表中指定的反应条件。

[0162] 在 $H_2/1316mxx$ 比率为 3.9 并且接触时间为 20 秒 (在 25℃下计算) 的条件下,获得下表中的数据。使部分反应器流出物通过一系列阀门,并且通过 GCMS 分析。下表是在此条件下持续运作 13-17 小时的最后五次注射的平均值。

[0163] 表 3. 六氟 -2- 丁炔的合成

[0164]

实施例	1316mxx 转化率	选择率 Z-1336	选择率 丁炔	选择率 E-1336	选择率 E,Z-1326	温度, °C
8	38%	9%	80%	0%	5%	398
9	32%	3%	68%	1%	10%	402
10	36%	4%	66%	1%	11%	399
11	42%	10%	75%	1%	5%	401
12	45%	5%	71%	1%	8%	406
13	47%	22%	53%	2%	8%	398
14	52%	29%	36%	2%	7%	401
15	54%	12%	74%	1%	6%	400
16	25%	10%	63%	3%	7%	398
17	47%	10%	74%	1%	7%	400
22	31%	4%	65%	1%	14%	400
23	36%	4%	63%	1%	13%	401
24	26%	2%	64%	1%	17%	400
25	45%	10%	73%	1%	10%	399

[0165] 表 4.1, 1, 1, 3, 3, 3- 六氟-2- 丁烯的合成

[0166]

实施例	1316mxx 转化率	选择率 Z-1336	选择率 丁炔	选择率 E-1336	选择率 E,Z-1326	温度, °C	%K
18	90%	33%	2%	5%	8%	401	0%
21	99%	64%	0%	7%	6%	399	5%
19	67%	68%	1%	7%	8%	400	10%
20	40%	71%	1%	6%	10%	399	20%

[0167] 注意到, 上文一般性描述或实施例中所描述的行为不是所有都是必需的, 一部分具体行为不是必需的, 并且除了所描述的那些以外, 还可实施一个或多个其它行为。此外, 所列行为的顺序不必是实施它们的顺序。

[0168] 在上述说明书中, 已参考具体的实施方案描述了不同概念。然而, 本领域的普通技术人员认识到, 在不脱离如下文权利要求中所述的本发明范围的情况下, 可进行各种修改和变化。因此, 说明书和附图应被认为是示例性而非限制性的, 并且所有此类修改形式均旨在包括于本发明的范围内。

[0169] 上文已结合具体的实施方案描述了有益效果、其他优点以及问题的解决方案。然而, 有益效果、优点、问题的解决方案、以及可致使任何有益效果、优点或解决方案产生或变得更显著的任何特征不可解释为是任何或所有权利要求的关键、必需或基本特征。

[0170] 应当认识到, 为清楚起见, 本文不同实施方案的上下文中所描述的某些特点也可在单个实施方案中以组合方式提供。反之, 为简化起见, 在单个实施方案上下文中所描述的多个特点也可以分别提供, 或以任何子组合的方式提供。此外, 范围内描述的任何相关数值包括所述范围内的每个值。