

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03819934.3

[51] Int. Cl.

C07C 17/20 (2006.01)

C07C 17/21 (2006.01)

C07C 17/23 (2006.01)

C07C 19/10 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

B01J 23/86 (2006.01)

[45] 授权公告日 2006 年 10 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1279007C

[22] 申请日 2003.8.21 [21] 申请号 03819934.3

[30] 优先权

[32] 2002.8.22 [33] US [31] 60/405,222

[86] 国际申请 PCT/US2003/026331 2003.8.21

[87] 国际公布 WO2004/018397 英 2004.3.4

[85] 进入国家阶段日期 2005.2.22

[71] 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

H·D·罗森菲尔德

S·苏布拉莫尼

M·A·苏布拉马尼安

A·C·西弗特

审查员 李 勇

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 张元忠 段晓玲

权利要求书 1 页 说明书 22 页

[54] 发明名称

制备 2-氯-1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷,六氟丙烯和 1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷的方法

[57] 摘要

公开了制备 2-氯-1,1,1,3,3,3-七氟丙烷的方法,包括:(a)将含有氟化氢,氯和至少一种选自卤代丙烯式 $CX_3CCl = CX_2$ 和卤代丙烷式 $CX_3CClYCX_3$ 的原料混合物,其中每个 X 独立地选自 F 和 Cl, Y 选自 H, Cl 和 F(其条件是 X 和 Y 是 F 的总数不超过 6),和氯氟化催化剂在反应区域接触,产生包括 $CF_3CClFCF_3$, HCl, HF 和低氟化的卤代烃中间体的混合物;该方法的特征是所述的氯氟化催化剂包括至少一种选自以下的含铬的成分,(i)结晶 α -氧化铬,其中 α -氧化铬晶格中至少 0.05 原子%铬原子被镍,三价钴或二价镍和三价钴两者取代,其条件是 α -氧化铬晶格中不多于 2 原子%铬原子被镍取代,以及 α -氧化铬晶格中被镍和三价钴取代的铬原子总数不多于 6 原子%,

(ii)(i)的氟化结晶氧化物。还公开了在提高温度和气相中通过反应包括 CFC-217ba 和氢的混合物制造 CFC-227ea 和六氟丙烯的混合物的方法,任选在氢化催化剂存在下进行,所述方法包括通过上述方法制备 CFC-217ba。

1. 制备 2-氯-1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷的方法, 包括: (a) 将含有氟化氢、氯和至少一种选自式 $CX_3CCl= CX_2$ 的卤代丙烯和式 $CX_3CClYCX_3$ 的卤代丙烷的原料的混合物, 其中每个 X 独立地选自 F 和 Cl, Y 选自 H、Cl 和 F, 其条件是 X 和 Y 是 F 的总数不超过 6, 与氯氟化催化剂在反应区域接触, 产生包括 $CF_3CClF CF_3$ 、HCl、HF 和低氟化的卤代烃中间体的混合物; 其中所述的氯氟化催化剂包括至少一种选自以下的含铬的成分: (i) 结晶 α -氧化铬, 其中 α -氧化铬晶格中至少 0.05 原子 % 铬原子被镍、三价钴或镍和三价钴两者取代, 其条件是 α -氧化铬晶格中不多于 2 原子 % 铬原子被镍取代, 以及 α -氧化铬晶格中被镍和三价钴取代的铬原子总数不多于 6 原子 %; (ii) (i) 的氟化结晶氧化物。

2. 权利要求 1 的方法, 还包括以下步骤: (b) 分离步骤(a)的产品, 回收作为产品的 $CF_3CClF CF_3$, 以及得到低氟化的卤代烃中间体; 和 (c) 将步骤(b)得到的低氟化的卤代烃中间体返回到步骤 (a) 的反应区域。

3. 在提高温度和气相中通过反应包括 $CF_3CClF CF_3$ 和氢的原料混合物制造 $CF_3CHF CF_3$ 和 $CF_2=CF CF_3$ 的混合物的方法, 任选在氢化催化剂存在下进行, 其特征是通过权利要求 1 的方法制备 $CF_3CClF CF_3$ 。

制备 2-氯-1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷, 六氟丙烯和
1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷的方法

5 发明的领域

本发明涉及合成 2-氯-1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷和使用它制造六氟丙烯和 1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷的方法。

背景技术

10 化合物 2-氯-1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷($\text{CF}_3\text{CClFCF}_3$, CFC-217ba) 是制备六氟丙烯(C_3F_6 , HFP) (一个有价值的氟单体) 和 1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷 (CF_3CHF_2 , HFC-227ea) (灭火剂和推进剂) 的有用的中间体。

15 制备六氟丙烯的商业方法一般包括操作温度高于约 600 °C, 高的反应温度导致形成全氟异丁烯, 一个极毒的、需要花费很高才能除去和清除的化合物(例如参见欧洲专利公开 No. 002 098B1)。基于使用非环三碳烃或部分卤化的三碳烃在低温下制造 HFP 的方法公开在 U. S. 专利 No. 5,043, 491, U. S. 专利 No.5,057, 634 和 U.S. 专利 No. 5,068, 472 中。

20 U. S. 专利 No. 6,018, 083 公开了制造 HFP 和 HFC-227ea 的方法, 包括 (a) 将 $\text{CCl}_2=\text{CClCF}_3$, HF 和 Cl_2 加入到第一反应区域, 其中含有包括三价铬的催化剂, 操作温度至少 250 °C, 但是不高于 325 °C, 产生包括 $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{F}_5$, $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_6$ 和 CFC-217ba, HCl 和 HF 的反应器物流; (b) 蒸馏(a) 的反应器物流, 产生 (i) 包括 HCl 的低沸点物流, (ii) 包括 CFC-217ba 和 HF 共沸物的反应器物流和 (iii) 包括 $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{F}_5$ 和 $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_6$ 的高沸点物流 ; (c)使 CFC-217ba 反应器物流 (ii)和氢在催化剂存在下反应, 产生包括 HFP 和 HFC-227ea 的混合物; (d)将 $\text{C}_3\text{Cl}_3\text{F}_5$ 和 $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_6$ 高沸点物流 (iii) 和 HF 一起加入到含有催化剂的第二反应区域, 催化剂含有三价铬, 操作温度至少约 375 °C, 得到包括 CFC-217ba 和 HF 的反应产品; (e) 循环反应产品 (d) 到第一反应区
30 域。U. S. 专利 No. 3,865, 885 公开了将 $\text{CH}_3\text{CHFCH}_3$ 的催化氯氟化反应制备 $\text{CCl}_2=\text{CClCF}_3$; WO PCT 99/51555 公开了提纯和使用 CFC-217ba (例如将 CFC-217ba 脱卤反应制备 HFP 或 CFC-217ba 的加氢脱

氯反应制备 HFC- 227ea) 和 CFC-217ba 与 HF 共沸物的方法; U. S, 专利 No.5,364, 992 公开了水解卤代烃的方法 (例如 CFC-217ba)。

目前需要一种制造 CFC-217ba 的方法。

发明的概述

- 5 本发明提供制备 2-氯- 1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷的方法, 该方法包括 (a) 将包括氟化氢 (HF), 氯 (Cl_2) 和至少一种选自以下的式 $\text{CX}_3\text{CCl}=\text{CX}_2$ 的卤代丙烯和式 $\text{CX}_3\text{CClYCX}_3$ 的卤代丙烷的原料的混合物, 其中每个 X 独立地选自 F 和 Cl, Y 选自 H, Cl 和 F (条件是 X 和 Y 是 F 的总数不超过 6), 在反应区域和氯氟化催化剂接触,
- 10 得到包括 $\text{CF}_3\text{CClFCF}_3$, HCl, HF 和低氟化的卤代烃中间体产品混合物。该方法的特征在于所述的氯氟化催化剂包括至少一个含铬的组分, 选自 (i) 结晶 α -氧化铬, 其中 α -氧化铬晶格中至少 0.05 原子% 的铬原子被镍、三价钴或镍和三价钴两者取代, 条件是在 α -氧化铬晶格中不多于 2 原子 % 的铬原子被镍取代, 以及 α -氧化铬晶格中被镍
- 15 和三价钴取代的铬原子总数不多于 6 原子 %, 和 (ii) (i) 的氟化结晶氧化物。

本发明还提供通过在气相于提高温度下使含有 CFC-217ba 和氢的原料反应制造 HFC-227ea 和六氟丙烯的混合物的方法, 任选在氯化催化剂存在下进行, 所述方法的特征是通过上述方法制备 CFC-

20 217ba。

发明的详细说明

在本发明的氯氟化步骤中, 一个或多个卤代丙烯化合物式 $\text{CX}_3\text{CCl}=\text{CX}_2$ 和卤代丙烷式 $\text{CX}_3\text{CClYCX}_3$ 通常和氯(Cl_2)及基本上无水的氟化氢 (HF) 反应。

- 25 本发明方法中的合适的卤代丙烯原料包括 $\text{CCl}_3\text{CCl}=\text{CCl}_2$ (HCP), $\text{CCl}_2\text{FCCl}=\text{CCl}_2$, $\text{CClF}_2\text{CCl}=\text{CCl}_2$, $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CCl}_2$ (CFC-1213xa), E- 和 Z- $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CClF}$, 以及 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CF}_2$ (CFC-1215xc)。HCP 可以通过四氯乙烯和氯仿在氯化铝存在下反应得到 1,1, 1,2, 2,3, 3-七氟丙烷, 后者用碱处理, 如 Prins 于 Journal fuer Praktische Chemie, 89 卷, 414-424 页
- 30 (1914) 中所述。CFC-1213xa 可以通过异丙基氟化物的氯氟化反应制备, 如 U. S. 专利 3,865, 885 所述。CFC-1215xc 可以通过 CFC-1213xa 在铬氧化物(III)催化剂和二价锌化合物存在下的氟化反应制备, 如 U. S. 专利 No. 3,878, 257 所述。本发明方法中合适的卤代

丙烷原料包括 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CCl}_3$ (CFC-213ab), $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CCl}_2\text{F}$ (CFC-214ab), $\text{CF}_3\text{CHClCClF}_2$ (HCFC-225da) 和 $\text{CF}_3\text{CHClCF}_3$ (HCFC-226da). CFC-213ab 和 CFC-214ab 可以通过丙烷或丙烯的氯氟化反应制备, 如 U. S. 专利 No. 5,057,634 所述; HCFC-225da 和 HCFC-226da 可以通过 CFC-1213xa 和 HF 以及五氯化锑的反应制备, 如 McBee 等人在 Journal of American Chemical Society, 70 卷 2023-2024 页(1948)所述.

优选 HF 和 Cl_2 与卤代丙烯 $\text{CX}_3\text{CCl}=\text{CX}_2$ 和/或 卤代丙烷 $\text{CX}_3\text{CClYCX}_3$ 的反应于气相中在加热的管状反应器中进行, 反应器的构型包括水平或竖直取向的反应器, 卤代丙烯原料和 HF 及氯可以有 10 不同的接触模式.

在本发明的一个实施方案中, 原料卤代丙烯 $\text{CX}_3\text{CCl}=\text{CX}_2$ 和/或 卤代丙烷 $\text{CX}_3\text{CClYCX}_3$ 可以首先被气化, 然后以气体加入到反应器中.

在本发明的一个实施方案中, 原料卤代丙烯 $\text{CX}_3\text{CCl}=\text{CX}_2$ 和/或 卤代丙烷 $\text{CX}_3\text{CClYCX}_3$ 可以在预-反应器中和 HF 接触, 但是反应器 15 中优选加入合适的填料如 MonelTM 或 HastelloyTM 镍合金车削或绒毛, 或者其它对于 HCl 和 HF 惰性的材料, 以便使 $\text{CX}_3\text{CCl}=\text{CX}_2$ 和/或 $\text{CX}_3\text{CClYCX}_3$ 和 HF 蒸汽有效地混合.

预-反应器的合适的温度范围约 80 °C 到约 250 °C, 优选约 100 °C 到约 200 °C, 对于有少于三个氟原子取代的原料, 某些氯被氟取代 20 可以在预-反应器中进行. 高温在预-反应器中产生卤代丙烯 $\text{CX}_3\text{CCl}=\text{CX}_2$ 和/或 卤代丙烷 $\text{CX}_3\text{CClYCX}_3$ 的高的转化率以及转化产品的高度氟化, 例如在上述条件下六氯丙烯转化为主要含有 CFC-1213xa 的混合物.

术语"氟化程度"是指在 $\text{CX}_3\text{CClYCX}_3$ 和 $\text{CX}_3\text{CCl}=\text{CX}_2$ 原料中氟 25 原子取代氯原子的数量, 例如 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CClF}$ 比 $\text{CClF}_2\text{CCl}=\text{CCl}_2$ 代表了较高的氟化程度; $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ 比 $\text{CCl}_2\text{FCCl}_2\text{CF}_3$ 代表了较高的氟化程度. 术语 "低氟化的卤代烃中间体" 是指卤代丙烷式 $\text{CX}_3\text{CClYCX}_3$ 卤代丙烯式 $\text{CX}_3\text{CCl}=\text{CX}_2$, 其中 X 和 Y 表示 F 的总数不超过 6. 低氟化中间体的实例包括 $\text{CCl}_2=\text{CClCCl}_3$, $\text{CClF}=\text{CClCF}_3$, $\text{CCl}_2=\text{CClCClF}_2$, $\text{CCl}_2=\text{CClCF}_3$, $\text{CF}_2=\text{CClCF}_3$, $\text{CCl}_2=\text{CClCCl}_2\text{F}$, $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CCl}_3$, $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CCl}_2\text{F}$, $\text{CF}_3\text{CHClCClF}_2$ 以及 $\text{CF}_3\text{CHClCF}_3$ (即 30 适合作为原料的相同的化合物). 低氟化的卤代烃中间体可以包括未反

应的原料,但是不包括 CFC-217ba(即所需的产品)或 1-氯七氟丙烷(即 CFC-217ca).

HF 对 $CX_3CCl= CX_2$ 和/或 $CX_3CClYCX_3$ 原料在预-反应器中的摩尔比一般约为 HF 对卤代丙烯的化学计量比到约 50: 1, HF 对原料的化学计量比依赖于原料是卤代丙烯或卤代丙烷,或其混合物以及加入到预-反应器中的原料的平均氟化程度。例如假如卤代丙烯是 HCP 以及所需的产品是 CFC-217ba, HF 对 HCP 的化学计量比是 7: 1; 假如卤代丙烯是 CFC-1213xa, HF 对 CFC-1213xa 的化学计量比是 4: 1; 假如卤代丙烷是 CFC-214ab, HF 对 CFC-214ab 的化学计量比是 3: 1. 优选在预-反应器中 HF 对原料的摩尔比约为 HF 对卤代丙烷或卤代丙烯两倍化学计量比到约 40: 1, HF 对原料高的摩尔比不是有利的; 低比例降低 CFC-217b 的产率, 除非有另外的 HF 加入到反应区域。

在预-反应器中假如原料和 HF 接触, 来自预-反应器的物流在步骤 (a) 的反应区域和氟接触。

在本发明的另一实施方案中, 原料可以和 Cl_2 在预-反应器中接触, 任选在 HF 存在下接触。预-反应器可以是空的, 但是优选含有合适的填料如 MoneITM 或 HastelloyTM 镍合金车削或绒毛, 活性炭, 或其它对 HCl 和 Cl_2 惰性的材料, 以便使 $CX_3CClYCX_3$ 和/或 $CX_3CCl= CX_2$ 与 Cl_2 的蒸汽有效地混合。

一般来说至少部分任何卤代丙烯原料和 Cl_2 在预-反应器中通过加入烯属烃键反应, 得到饱和的卤代丙烷; 假如存在 HF, 也可在预-反应器中进行反应。在本发明的上述实施方案中对于预-反应器合适的温度在约 80 °C 到约 250 °C 范围内, 优选约 100 °C 到约 200 °C, 高温产生卤代丙烯原料转化为饱和产品的较高的转化率以及较高的氟化程度, 在 HF 存在下, 氟化程度在较高的预-反应器温度下也会提高。

术语"氟化程度"是指在卤代丙烷和卤代丙烯产品中卤素取代基的总数 (氟和氯), 例如, $CF_3CCl_2CClF_2$ 比 $CF_3CCl= CCl_2$ 有较高度度的卤代; $CF_3CClF_2CF_3$ 比 $CF_3CHClCF_3$ 有较高度度的卤代。

Cl_2 与加入到预-反应器或步骤(a)的反应区域中的原料的摩尔比一般约 1: 1 到约 10: 1, 优选约 1: 1 到约 5: 1。

在本发明优选的实施方案中,在氟氯化步骤中原料被气化,优选在 HF 存在下气化,并且和 HF 及 Cl_2 在预-反应器中接触,然后加入到反应区域。假如优选数量的 HF 和 Cl_2 被加入到预-反应器中,另外的 HF 和 Cl_2 就不再需要加入到反应区域中。反应区域中合适的温度在约 280 °C 到不超过 450 °C 范围内,优选约 300 °C 到约 425 °C。高温产生原料较高的转化率,但是也会降低催化剂寿命,低于温度约 280 °C 经常使 CFC-217ba 的产量降低到 10% 以下,并且增加了二氯六氟丙烷异构体的数量。然而二氯六氟丙烷异构体随后可以从 CFC-217ba 中分离,再返回到反应区域。

10 在本发明实施方案中气相的合适的压力约 1 到约 30 大气压范围内。反应器压力 5 大气压到 30 大气压有利于在方法的步骤 (b) 中 HCl 从其它产品中分离。

本发明方法中氟氯化步骤中的反应区域可以含有氟氯化催化剂,催化剂含有结晶金属取代的 α -氧化铬,其中在氧化铬晶格中有三价钴和/或镍取代铬。镍的数量基于被铬占有的 α -氧化铬中的晶格位置(取代以前)不超过 2 原子 %,钴的数量基于被铬占有的 α -氧化铬中的晶格位置(取代以前)不超过 6 原子 %。同时钴,镍或镍和钴两者的数量至少为 0.05 原子 %,但是钴和镍的总数基于被铬占有的 α -氧化铬中的晶格位置(取代以前)不超过 6 原子 %。因此金属取代的氧化铬
15 可以用通式 $\alpha\text{-Ni}_x\text{Co}_y\text{Cr}_{2-x-y}\text{O}_3$ 表示,其中 x 为 0-0.04; y 为 0-0.12; x, y 或 x 和 y 中的每个至少为 0.001; 并且 x+y 总数为 0.001-0.12。

上式的结晶氧化物可以在用于反应区域以前被氟化,用于本发明的其它钴取代的 α -氧化铬的情报记载于 2002 年 8 月 22 日提交的 U. S. 专利申请 60/405,220 [CL2099 US PRV] 中,全部作为本文的参考;用于本发明的其它镍取代的 α -氧化铬以及混合镍和钴取代的 α -氧化铬的情报记载于 2002 年 8 月 22 日提交的 U. S. 专利申请
25 60/405,221 [CL2100 US PRV] 中,全部作为本文的参考。

上述钴/镍/氧化铬组合物可以用共沉淀方法从每个钴(II), 钴 (III), 镍 (II), 和铬(III) 盐的水溶液中制备, 优选钴, 镍和铬盐通过往其可溶性水溶液中加入氢氧化铵(氨水)的共沉淀方法制备。二价和三价钴的浓度和/或二价镍的浓度至少约为溶液中钴, 镍和铬总量的 0.05 摩尔%, 条件是二价镍的浓度不超过溶液中钴, 镍和铬总量的 2 摩尔%, 以及
30

二价或三价钴和二价镍的总浓度不超过 6 摩尔 %。溶液中至少含有 3 摩尔硝酸盐 (即 NO_3^-)/总摩尔铬 (即 Cr^{3+})，在收集共沉淀固体以前，至少加入 3 摩尔铵 (即 NH_4^+)/摩尔铬 (即 Cr^{3+})，沉淀完全以后从混合物中蒸发水，将得到的固体干燥和煅烧，参见以上同时提交的两个专利申请，引入本文参考。

注意其中过量的硝酸铵 (即多于 3 摩尔硝酸铵/摩尔铬) 存在于水溶液中，例如除了通过氢氧化铵和硝酸铬反应已经存在的硝酸铵以外，在组合物共沉淀以前、过程中和以后约 0.1 摩尔到约 7.0 摩尔的另外的硝酸铵/摩尔铬可以加入到溶液中。

- 10 在脱水步骤以前，将过量的硝酸铵加入到钴，镍和氢氧化铬的混合物沉淀可以减小式 $\alpha\text{-Ni}_x\text{Co}_y\text{Cr}_{2-x-y}\text{O}_3$ 的颗粒大小，又可以增加其表面积和催化剂的活性 (参见制备实施例 9 和 11 以及实施例 9 和 10)。

- 15 硝酸铵加入到混合物中以后，优选于温度约 20 °C 到约 60 °C 下搅拌约 0.5 到 10 小时 (更优选 1 - 5 小时)，然后将混合物干燥和煅烧。

用于本目的的其它试剂包括过氧化氢水溶液 (1 % - 30% 溶液)，臭氧，过氧酸如过氧乙酸和过硫酸铵，也可以使用卤化剂，但不是优选的。可以使用含有碱金属的试剂如过硫酸钾和过硼酸钠，但也不是优选的。

- 20 沉淀钴，镍和氢氧化铬的混合物完全以后，假如需要的话可以加入过量的硝酸铵或其它试剂，然后通过蒸发干燥混合物。

任选收集钴，镍和氢氧化铬的沉淀混合物，假如需要在干燥以前用去离子水洗涤，这可能影响催化剂的活性 (参见制备实施例 7 和 8 以及实施例 7 和 8)。

- 25 钴，镍和氢氧化铬的混合物干燥以后，于约 250 °C 到约 350 °C 下通过加热固体分解硝酸盐，然后将得到的固体于约 375 °C 到约 1000 °C 煅烧，优选约 400 °C 到约 600 °C。低的煅烧温度可能在金属氧化物中有某些残留的硝酸盐杂质存在，煅烧温度能够影响催化剂的活性，同时当催化剂用于改变烃和卤代烃中的氟的分布时，又会影响产品的分布 (参见制备实施例 3,4,9 和 10 以及实施例 3,4,9 和 11)。

- 30 煅烧优选在氧存在下进行，最优选在空气存在下进行。

煅烧以后得到的金属取代的结晶使用透射电子显微镜观察一般是

- 不能和式 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 区分开的,而且在相当于结构中钴(III)取代铬数量的某些晶格收缩方面,以及相当于结构中 Ni(II)和 Ni(III)分别取代铬数量的某些晶格的扩张和收缩方面, X-射线和电子衍射研究通常完全和式 $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$ 结构一致. 这些组合物更详细的特征记载于上述提到的来两篇专利申请中,并且作为本文的参考. 本发明氧化铬组合物中的金属含量影响氟化混合金属氧化物以后得到的催化剂的活性,例如在将 $\text{CCl}_2=\text{CClCF}_3$ 氟氟化为 CF_3CClF_2 时,氟化金属氧化物催化剂的活性对于形成 CF_3CClF_2 在温度约 400 °C 下被改进了,这是由于相对于没有添加金属的氧化铬催化剂,在上述催化剂中这些组合物一般有 1-3 原子 % 钴和/或直到 2 原子 % 镍(见表 1).

表 1

氟化金属取代的氧化铬对于氟氟化 $\text{CCl}_2=\text{CClCF}_3$ 成为 CF_3CClF_2 的活性

通 常 的 Cr/Co/Ni 比例	催化剂煅烧 温度	反应器温度	产 品 中 CF_3CClF_2 %
100/0/0	400 °C	400 °C	24.1
99/1/0	400 °C	400 °C, 洗涤	47.4
98/2/0	400 °C	400 °C	46.6
98/2/0	550 °C	400 °C	36.7
98/2/0	900 °C	400 °C	14.8 ^b
98/0/2	400 °C	375 °C	27.4
97/3/0	400 °C	400 °C, 洗涤	31.7
95/3/2	400 °C	375 °C, 过量的 硝酸铵	34.0

- a. 催化剂使用氨水通过共沉淀技术制备, HF, 1213xa 和 Cl_2 的摩尔加入比 = 30: 1: 2, 接触时间是 15 秒;

- b. HF, 1213xa 和 Cl_2 的摩尔加入比= 20: 1: 4.

镍铬尖晶石 (铬酸镍, NiCr_2O_4) 作为催化剂对于转化 CFC-1213xa 为 CFC-215aa($\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CClF}_2$) 有好的选择性, 而钴铬尖晶石 (铬酸钴, CoCr_2O_4) 没有选择性 (见比较实施例 16 和 17).

- 本发明的催化剂组合物可以进一步包括一种和几种金属化合物形式的添加剂, 它们能够改变结晶金属取代的 α -氧化铬或含有铬, 钴

和/或镍的氟化金属氧化物催化剂的选择性或活性，合适的添加剂是以下金属的氟化物，氧化物或氧氟化物：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.

- 5 本发明组合物中的添加剂总量可以是基于组合物中的总金属含量的约 0.05 原子 % 到约 15 原子 %，添加剂可以通过标准方法如浸渍技术加入到组合物中。

通常煅烧的组合物在作为催化剂使用前用氟化试剂处理，以便改变氟化碳化合物中的氟含量，典型的氟化试剂是 HF，尽管也可以使用其
10 它的试剂如四氟化硫，羰基氟化物和氟化碳化合物如三氟氟甲烷，二氟二氟甲烷，一氟二氟甲烷，三氟甲烷或 1,1, 2-三氟三氟乙烷。所述的预处理可以例如将催化剂放在合适的容器中（可以是用于本发明方法的反应器），然后在干燥和煅烧的催化剂上通过 HF，以使用 HF 将催化剂部分饱和，一般这种方法是将 HF 在催化剂上通过一定的时间，例如
15 在约 200 °C 到约 450 °C 情况下约 0.1 到约 10 小时。

本发明步骤 (a) 中产生的化合物的实例包括 $\text{CF}_3\text{CClFCF}_3$ (CFC-217ba) 和 HCl，除了包括以下的低氟化的卤代丙烷和卤代丙烯以外： $\text{CF}_3\text{CHClCF}_3$ (HCFC-226da)， $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ (CFC-216aa)， $\text{CF}_3\text{CClFCClF}_2$ (CFC-216ba)， $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CClF}_2$ (CFC-215aa)，
20 $\text{CF}_3\text{CClFCCl}_2\text{F}$ (CFC-215bb)， $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CCl}_2\text{F}$ (CFC-214ab) 和 $\text{CF}_3\text{CCl}=\text{CF}_2$ (CFC-1215xc)。

所述方法允许未反应的原料和其它低氟化的中间体循环到反应器生产另外的 CFC-217ba，例如氟氟化步骤(步骤 (a))有利地随后进行分离步骤(步骤(b))，分离步骤(a)的产品，回收作为产品的 $\text{CF}_3\text{CClFCF}_3$ ，
25 并且得到低氟化的卤代烃中间体；以及循环步骤 (步骤 (c))，将步骤 b) 得到的低氟化的卤代烃中间体返回到步骤 (a) 的反应区域。

在本发明方法步骤 (b) 中，来自步骤 (a) 反应区域的包括 $\text{CF}_3\text{CClFCF}_3$ (CFC-217ba)，HCl，HF，和低氟化的丙烷和丙烯的物流被输送到一个或多个分离区域，将 $\text{CF}_3\text{CClFCF}_3$ 与其共沸的 HF 从 HCl，
30 过量的 HF 以及低氟化的丙烷和丙烯中分离出来，分离区域包括常规的化学加工装置，例如，但是不限于涤气器，蒸馏器和/或蒸馏柱。

CFC-217ba 被回收，CFC-217ba/HF 共沸物以及 HF 和 CFC-217ba

从所述共沸物中回收公开于国际专利申请 WO 99/51555，该专利的教导作为本文的参考。

在本发明的步骤 (c) 中，未完全卤化的丙烷和丙烯以及在分离区域得到的过量的 HF 可以返回到步骤 (a)，有限数量的 CFC-217ba 和
5 CFC-217ca 也可以返回到反应区域。

反应区域 和其相关的加料管线，物流管线以及相关的设备使用耐氟化氢和氯化氢的材料构成，对于氟化技术领域公知的典型结构材料包括不锈钢（特别是奥氏体的），公知的高镍合金如 MonelTM 镍-铜合金，HastelloyTM 镍基合金和 InconelTM 镍铬合金以及镀铜的钢。

10 本发明的产品 2-氯-1, 1,1, 2,3, 3,3-七氟丙烷 (CFC-217ba) 用作商业上有价值的碳氟化合物中间体，例如，CFC-217ba 的加氢脱氯反应得到有用的聚合物中间体的六氟丙烯，或 1,1, 1,2, 3,3,3-七氟丙烷 (HFC-227ea)，后者发现作为推进剂和灭火剂的用途。CFC-217ba 的氟化得到八氟丙烷 (FC-218)，在电子工业上可以用作蚀刻剂。

15 CFC-217ba 作为和 H₂ 反应的原料的用途是公知的，例如 CFC-217ba 可以通过 CFC-217ba 和氢在高温下接触转化为包括 HFC-227ea 和 HFP 的产品，反应在气相催化剂上进行，催化剂包括至少一种选自以下的金属：铈，钕，铪和钼。含有这些金属的催化剂的反应温度至少约 100 °C，CFC-217ba 的加氢脱氯反应的其它详细情况和其它方法记
20 载于 U.S. 专利 No. 6,018, 083；CFC-217ba 也能够通过 CFC-217ba 和氢在高温下接触转化为包括 HFC-227ea 和 HFP 的产品，反应在镍、铁或其它合金的空容器中进行，压力为 0 - 69 大气压，温度约 350 °C - 700 °C，如 U.S. 专利 No. 5,364, 992 所述。

不需要更详细的说明本领域的技术人员就可以相信，按照本文的描述将能够将本发明利用到充分的程度，所以以下的实施方案仅仅是
25 为了说明本发明，不以任何方式构成对本发明公开的限制。

实施例

催化剂的制备

比较实施例 1

30 制备 100% 铬催化剂 (400 °C)

400 g Cr(NO₃)₃ [9 (H₂O)] (1.0 摩尔) 在 1000 mL 去离子水中的溶液滴加 477 mL 7.4M 氨水进行处理。pH 提高到约 8.5，室温搅拌浆状

物过夜，用氨水再调节 pH 到 8.5 以后，将混合物倒入蒸发皿中，于 120 °C 干燥，得到的固体于 400 °C 空气中煅烧 24 小时。

制备实施例 2

制备 99% 铬/1 % 钴催化剂 (洗涤;400 °C)

- 5 792.29 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 (\text{H}_2\text{O})$ (1.98 摩尔)和 5.82 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ (0.0200 摩尔)的溶液在 2000 mL 去离子水中制备，滴加 955 mL 7.4M 氨水处理溶液，pH 提高到约 8.5，室温搅拌浆状物过夜，第二天将 pH 调节到 8.5。用两个烧结漏斗收集固体；每个漏斗中得到的固体用 15-20 升去离子水洗涤，固体于 120 °C 空气中干燥 24 小时，
- 10 然后于空气中于 400 °C 煅烧 24 小时。

制备实施例 3

制备 98% 铬/2% 钴催化剂(400°C)

- 784.30 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 (\text{H}_2\text{O})$ (1.96 摩尔) 和 11.64 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ (0.040 摩尔) 的溶液在 2000 mL 去离子水中制备，滴加 950
- 15 mL 7.4M 氨水处理溶液，pH 从约 1.8 提高到约 8.5，室温搅拌浆状物过夜，然后于 110-120°C 空气中蒸发 48 小时致干，将催化剂分成两份，其中一份于 400 °C 空气中煅烧 24 小时。

制备实施例 4

制备 98%铬/2%钴催化剂(900 °C)

- 20 制备实施例 3 得到的另一份催化剂于 900 °C 空气中煅烧 24 小时。

制备实施例 5

制备 98% 铬/2% 钴催化剂(550 °C)

- 1,010 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 (\text{H}_2\text{O})$ (2.52 摩尔) 和 14.6 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$
- 25 (0.050 摩尔)的溶液在 1000 mL 去离子水中制备，于约 100°C 蒸发绿色的溶液直到形成浓的黑色沉淀。于 300-325°C 加热板中干燥固体，然后将固体转移到磁盘中，于 550°C 在烘箱中煅烧 20 小时。

制备实施例 6

制备 98% 铬/2%钴催化剂(550°C)

- 30 1,010 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 (\text{H}_2\text{O})$ (2.52 摩尔) 和 14.6 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ (0.0502 摩尔)的溶液在 1500 mL 去离子水中制备，溶液用 500 mL 29 % (重量)氨水处理，同时进行机械搅拌混合，将混合物搅拌 2 小时，pH

稳定在 6.0, 将混合物转移到大磁盘中, 加热驱赶水份。蒸发大部分水份以后于 250-300℃加热板上加热样品, 然后将得到的固体转移到磁盘中, 于 550℃烘箱中煅烧 20 小时。

制备实施例 7

- 5 制备 97% 铬/3% 钴催化剂 (不洗涤; 400℃)

776.29 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ (1.94 摩尔) 和 17.46 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ (0.060 摩尔) 的溶液在 2000 mL 去离子水中制备, 滴加 950 mL 7.4M 氨水处理溶液, 直到 pH 达到 8.5, 室温搅拌浆状物 24 小时, 于 110-120℃空气中蒸发致干, 将干燥的催化剂研磨成粉末, 400℃煅烧 24 小时。

制备实施例 8

制备 97% 铬/3% 钴催化剂 (洗涤; 400℃)

- 776.29 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ (1.94 摩尔) 和 17.46 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ (0.060 摩尔) 的溶液在 2000 mL 去离子水中制备, 滴加 955 mL 7.4M 氨水处理溶液, pH 提高到约 8.5, 室温搅拌浆状物过夜, 第二天将 pH 调节至 8.5, 将固体收集到两个 3 L 烧结漏斗中, 每份用 15-20 L 去离子水洗涤, 于 120℃将洗涤的固体蒸发 24 小时, 于 400℃空气中煅烧 24 小时。

制备实施例 9

- 20 制备 95% 铬/5% 钴催化剂(400℃)

760.28 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ (1.90 摩尔)和 29.10 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ (0.10 摩尔)的溶液在 2000 mL 去离子水中制备, 滴加 950 mL 7.4M 氨水处理溶液, pH 提高到约 8.5, 室温搅拌浆状物过夜, 于 110-120℃空气中蒸发 48 小时致干, 将干燥的催化剂分为两份, 其中一份于 400℃煅烧 24 小时。

制备实施例 10

制备 95% 铬/5% 钴催化剂(900℃)

制备实施例 9 的另一份干燥的催化剂于 900℃空气中煅烧 24 小时。

- 30 制备实施例 11

制备 95%铬/5% 钴催化剂 (1.6 当量过量的 NH_4NO_3 ; 400℃)

760.28 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ (1.90 摩尔) 和 29.10 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$

- 5 [6(H₂O)] (0.10 摩尔) 的溶液在 2000 mL 去离子水中制备, 滴加 950 mL 7.4M 氨水处理溶液; pH 达到 8.5, 室温搅拌浆状物 24 小时, 使用 240.12 g NH₄NO₃ (3.0 摩尔) 溶液处理, 室温搅拌 2 小时以后将混合物于 120 °C 空气中蒸发致干, 于室温保持到周末, 将催化剂用研钵和研杵研磨成粉末, 400 °C 空气中煅烧 24 小时.

制备实施例 12

制备 90% 铬/10% 钴催化剂 (洗涤; 400 °C)

- 10 720.27 g Cr(NO₃)₃ [9 (H₂O)] (1.80 摩尔) 和 58.21 g Co(NO₃)₂ [6(H₂O)] (0.20 摩尔) 的溶液在 2000 mL 去离子水中制备, 滴加 955 mL 7.4M 氨水处理溶液, pH 从 2.1 提高到约 8.5, 室温搅拌浆状物过夜, 第二天加入氨水将 pH 从 8.05 提高到约 8.5, 将固体收集到两个 3 L 烧结漏斗中, 每份用 15-20 L 去离子水洗涤, 于 120 °C 空气中将洗涤的固体蒸发 24 小时致干, 干燥的固体于 400 °C 空气中煅烧 24 小时.

制备实施例 13

- 15 制备 90% 铬/10% 钴催化剂 (3.3 当量. 过量的 NH₄NO₃; 400 °C)

- 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) 的溶液在 200 mL 去离子水中制备, 用 7.4M 氨水处理将溶液的 pH 调节到 8.5, 室温搅拌浆状物 24 小时, 混合物用溶解在 100 mL 水中的 48.02 g NH₄NO₃ (0.60 摩尔) 处理, 搅拌浆状物 20 1 小时, 于 120 °C 空气中干燥 90 小时, 将干燥的固体研磨成粉末, 放在有盖的盘中于 400 °C 空气中煅烧 24 小时.

制备实施例 14

制备 90% 铬/10% 钴催化剂 (6.7 当量. 过量的 NH₄NO₃; 400 °C)

- 25 除了铬/氧化钴/氢氧化物的混合物使用溶解在 200 mL 水中的 96.05 g NH₄(NO₃) (1.2 摩尔) 处理以外, 重复制备实施例 13.

制备实施例 15

制备 98% 铬/2% 镍催化剂 (400 °C)

- 30 588.3 g Cr(NO₃)₃ [9 (H₂O)] (1.47 摩尔) 和 8.72 g (0.030 摩尔) Ni(NO₃)₂ [6(H₂O)] 溶解在 1.5 L 去离子水中, 用 7.4M 氨水处理, 直到 pH 达到 8.5, 用 1.5 小时加入氨水, 室温搅拌浆状物 24 小时; 偶尔加入氨水保持 pH 约 8.5, 于 110 °C 空气中将混合物蒸发 40 小时致干, 将干燥的催化剂研磨成粉末, 于 400 °C 空气中煅烧 24 小时.

制备实施例 16

制备 95% 铬/5% 镍催化剂(400 °C)

- 使用溶解在 2 L 去离子水中的 760.3 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ (1.90 摩尔) 和 29.08 g (0.10 摩尔) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ 重复制备实施例 8, 加入氨水和于 110°C 蒸发以后, 于 400 °C 空气中煅烧 24 小时。

制备实施例 17

制备 95% 铬/3% 钴/2% 镍催化剂 (6.2 当量, 过量的 NH_4NO_3 ; 400 °C)

- 380.14 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9(\text{H}_2\text{O})$ (0.95 摩尔), 8.73 g $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ (0.030 摩尔) 和 5.82 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ (0.020 摩尔) 的溶液在 1000 mL 去离子水中制备, 通过用 7.4M 氨水处理溶液, pH 从 3.1 提高到 8.5, 于 pH 8.5 室温搅拌浆状物 21 小时, 混合物然后用溶解在 500 mL 水中的 472.24 g $\text{NH}_4(\text{NO}_3)$ (5.90 摩尔) 溶液处理, 室温搅拌浆状物 1 小时, 于 110-120 °C 空气中干燥 96 小时, 将干燥的固体研磨成粉末, 放在有盖的坩埚中于 400 °C 空气中煅烧 24 小时。

15 氯氟化反应的一般方法

以下一般方法使用上述制备的催化剂用于 CFC-1213xa 的氯氟化反应。

- 称重的煅烧的氧化铬组合物放在 5/8" (1.58 cm) 直径的 InconelTM 镍合金反应器管中在流态化沙浴中加热, 管子在流动氮气中从 170 °C 加热到约 200 °C (50 cc/min, $8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 0.5 小时到 2 小时, HF 和氮气然后一起加入到反应器中, 于 175 °C 每个的流速为 50 cc/min ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)。0.5 到 2 小时以后 HF 和氮气流速分别调整到约 80 cc/min ($1.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$) 和 20 cc/min ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$), 在 3 到 5 小时期间反应器温度提高到 400-410 °C, 停止 HF 流, 反应器于约 300 °C 用氮气冲洗, CFC-1213xa 从泵中加入到维持在约 118 °C 的蒸发器。1213xa 的蒸汽和适当摩尔比的 HF 及氯在 1/2" (1.27 cm) 直径的 MonelTM 镍合金管子中结合, 管子用 MonelTM 车削填充, 然后将反应混合物加入到反应器, 在反应器中的接触时间一般为 15 秒, 所有反应在一个大气压的正常大气压下进行。

30 分析炭氟产品的方法

以下一般方法说明分析炭氟反应产品使用的方法, 将总反应器物流的一部分在管线中取样分析有机产品, 采用带有质量选择鉴定器的

气相色谱法 (GC-MS)。

气相色谱法用 20 ft. (6.1 m) 长 x 1/8 in. (0.32 cm) 直径的管, 其中含有载于惰性炭载体上的 Krytox® 全氟聚醚。氯气以 30 mL/min ($5.0 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 的流速流过, 气相色谱条件是最初 3 分钟 60 °C, 温度逐渐升到 200 °C, 升温速度为 6 °C/分钟。

含有有机产品和无机酸如 HCl 和 HF 的全部反应器物流在排放以前用苛性碱处理。

代号

	13 是 CClF_3	112 是 $\text{CCl}_2\text{FCCl}_2\text{F}$
10	113 是 $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$	114 是 $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$
	114a 是 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{F}$	115 是 CF_3CClF_2
	214ab 是 $\text{CCl}_2\text{FCl}_2\text{CF}_3$	215aa 是 $\text{CClF}_2\text{CCl}_2\text{CF}_3$
	215bb 是 $\text{CCl}_2\text{FCClFCF}_3$	216cb 是 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CClF}_2$
	216aa 是 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$	216ba 是 $\text{CClF}_2\text{CClFCF}_3$
15	217ba 是 $\text{CF}_3\text{CClFCF}_3$	217ca 是 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CClF}_2$
	2218 是 C_3F_8	225da 是 $\text{CF}_3\text{CHClCClF}_2$
	226da 是 $\text{CF}_3\text{CHClCF}_3$	1213xa 是 $\text{CCl}_2=\text{CClCF}_3$
	1214 是 $\text{C}_3\text{Cl}_2\text{F}_4$	1215xc 是 $\text{CF}_2=\text{CClCF}_3$
	1225 是 C_3HF_5	
20	CT 是接触时间。	

比较实施例 1

比较制备实施例 1 制备的 100% 氧化铬 (III) (于 400 °C 煅烧, 27.8 g, 20 mL, -12 到 +20 目, (1.68 - 0.84 mm)) 放在 5/8" (1.58 cm) 直径的 Inconel™ 镍合金反应器管子中, 在流化态沙浴中加热。氧化铬用氯气冲洗, 按照一般的方法氟化, CFC-1213xa 的氯氟化反应于 300 °C 使用 HF 和 CFC-1213xa 开始, 将气化的氯一起加入到反应器中接触 15 秒。反应器物流的 GC-MS 分析于 300 °C, 375 °C 和 400 °C 进行, 摩尔加料比为 20: 1: 4 和 30: 1: 2, 见表 2。

实施例 2

制备实施例 2 制备的钴取代的氧化铬 (Cr/Co 99/1, 29.0 g, 20 mL, -12 到 +20 目, (1.68 to 0.84 mm)) 放在 5/8" (1.58 cm) 直径的 Inconel™ 镍合金反应器管子中, 在流化态沙浴中加热。钴铬氧化物用

氮气冲洗,按照一般的方法氟化, CFC-1213xa 的氯氟化于 300 °C 使用 HF 和 CFC-1213xa 开始,将气化的氯一起加入到反应器中接触 15 秒。反应器物流的 GC-MS 分析于 300 °C,375 °C 和 400 °C 进行,摩尔加料比为 20: 1: 4 和 30: 1: 2, 见表 2。

5 实施例 3

制备实施例 3 所述制备的钴取代的氧化铬 (Cr/Co 98/2, 于 400 °C 煅烧, 21.06 g, 15 mL, -12 到 +20 目, (1.68 to 0.84 mm)) 放在 5/8" (1.58 cm) 直径的 Inconel™ 镍反应器合金管子中, 在流化态沙浴中加热。钴铬氧化物于 77 °C - 176 °C 在氮气流 (50 cc/min, $8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 中加热约 1.7 小时。HF 和 N₂ 一起加入到反应器, 每个流速为 50 cc/min ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) , 1 小时以后在 3 小时期间温度提高到 326 °C , 维持 HF 和 N₂ 流速为 50 cc/min ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) , N₂ 和 HF 流速然后分别调整到 25 cc/min ($4.2 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 和 50 cc/min ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) , 反应器温度在 1 小时期间提高到 401 °C , N₂ 和 HF 流速再分别调整到 10 cc/min ($1.7 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 和 50 cc/min ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) , 反应器温度在 1 小时期间提高到 401 °C。这段时间结束后停止 HF 流, 在 20 sccm ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 氮气流速下将反应器冷却到 280 °C, CFC-1213xa 氯氟化反应于 280 °C 将 HF, CFC-1213xa 和气化的氯一起加入到反应器中开始, 接触时间为 15 秒。反应器物流的 GC-MS 分析于 300 °C, 375 °C 和 400 °C 进行, 摩尔加料比为 20: 1: 4 和 30: 1: 2, 见表 2。

实施例 4

制备实施例 4 所述制备的钴取代的氧化铬 (Cr/Co 98/2, 于 900 °C 煅烧, 27.52 g, 15 mL, -12 到 +20 目, (1.68 to 0.84 mm)) 放在 5/8" (1.58 cm) 直径的 Inconel™ 镍合金反应器管子中, 在流化态沙浴中加热。钴铬氧化物用氮气冲洗, 按照一般的方法进行 CFC-1213xa 的氯氟化反应, 于 300 °C 将 HF, CFC-1213xa 和气化的氯一起加入到反应器中开始, 接触时间为 15 秒, 反应器物流的 GC-MS 分析于 300 °C 和 400 °C 进行, 摩尔加料比为 20: 1: 4, 见表 2。

实施例 5

制备实施例 5, 所述制备的钴取代的氧化铬 (Cr/Co 98/2, 于 550 °C 煅烧, 32.0 g, 20 mL, -12 到 +20 目, (1.68 to 0.84 mm)) 放在 5/8" (1.58 cm) 直径的 Inconel™ 镍合金反应器管子中, 在流化态沙浴中加

热。钴铬氧化物在氮气中从 65 °C 加热到 176 °C (50 cc/min, 8.3×10^{-7} m³/s), 时间约 0.8 小时。HF 和 N₂ 然后一起加入到反应器中, 每个流速为 50 cc/min (8.3×10^{-7} m³/s), 0.6 小时以后 N₂ 和 HF 流速分别调整到 20 cc/min (3.3×10^{-7} m³/s) 和 80 cc/min (1.3×10^{-6} m³/s), 反应器温度 3 小时期间提高到 411 °C。催化剂维持在 411 °C 0.75 小时, N₂ 和 HF 流速然后调整到 10 cc/min (1.7×10^{-7} m³/s) 和 50 cc/min (8.3×10^{-7} m³/s), 反应器温度维持在 411 °C 2 小时。这段时间结束后停止流动 HF, 在 15 sccm (2.5×10^{-7} m³/s) 氮气流速下将反应器冷却到 295 °C, 氟化氢, CFC-1213xa 和氯然后加入到反应器中, 接触时间为 15 秒。反应器物流的 GC-MS 分析于 300 °C, 350 °C 和 400 °C 进行, 摩尔加料比为 20: 1: 4 和 30: 1: 2, 见表 2。

5 实施例 6

制备实施例 6 所述制备的钴取代的氧化铬 (Cr/Co 98/2, 于 550 °C 煅烧, 29.4 g, 20 mL, -12 到 +20 目, (1.68 to 0.84 mm)) 放在 5/8" (1.58 cm) 直径的 Inconel™ 镍合金反应器管子中, 在流化态沙浴中加热。钴铬氧化物用氮气冲洗, 按照一般方法氟化。氟化氢, CFC-1213xa 和氯一起加入到反应器中, 接触时间为 15 秒。反应器物流的 GC-MS 分析于 300 °C, 350 °C 和 400 °C 进行, 摩尔加料比为 20: 1: 4 和 30: 1: 2, 见表 2。

20 实施例 7

制备实施例 8 所述制备的钴取代的氧化铬 (Cr/Co 97/3, 31.6 g, 20 mL, -12 到 +20 目, (1.68 to 0.84 mm)) 放在 5/8" (1.58 cm) 直径的 Inconel™ 镍合金反应器管子中, 在流化态沙浴中加热。钴铬氧化物用氮气冲洗, 按照一般方法氟化。CFC-1213xa 的氯氟化反应于 300 °C 将 HF, CFC-1213xa 和气化的氯一起加入到反应器中开始, 接触时间为 15 秒。反应器物流的 GC-MS 分析于 300 °C, 350 °C 和 400 °C 进行, 摩尔加料比为 20: 1: 4 和 30: 1: 2, 见表 2。

实施例 8

制备实施例 7 所述制备的钴取代的氧化铬 (Cr/Co 97/3, 28.2 g, 20 mL, -12 到 +20 目, (1.68 to 0.84 mm)) 放在 5/8" (1.58 cm) 直径的 Inconel™ 镍合金反应器管子中, 在流化态沙浴中加热。钴铬氧化物用氮气以 25 cc/min (4.2×10^{-7} m³/s) 流速于 150 °C 冲洗 16 小时, 于 175 °C 0.5

小时 N_2 流速提高到 50 cc/min ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)。 N_2 和 HF 一起加入到反应器中，每个流速为 50 cc/min ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)，1.2 小时以后氮气流速降低到 20 cc/min ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)，HF 流速提高到 80 cc/min ($1.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$)。在 5.7 小时周期内反应温度逐渐提高到 300°C ，关闭 HF，反应器以 20 cc/min ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 流速的氮气于 300°C 冲洗约 16 小时， N_2 和 HF 的流速分别为 20 cc/min ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 和 80 cc/min ($1.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$)，3.5 小时期间反应器温度从 298°C 提高到 410°C ，然后于 410°C 保持 2.3 小时。这段时间结束时停止 HF 流动，在 20 sccm ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 氮气流速下反应器冷却到 300°C 。CFC-1213xa 的氯氟化反应于 300°C 将 HF，CFC-1213xa 和气化的氯一起加入到反应器这开始，接触时间为 15 秒，反应器物流的 GC-MS 分析于 300°C 和 350°C 进行，摩尔加料比为 20: 1: 4 和 30: 1: 2，见表 2。

实施例 9

制备实施例 9 所述制备的钴取代的氧化铬 (Cr/Co95/5, 21.8 g, 15 mL, -12 到 +20 目, (1.68 to 0.84 mm)) 放在 $5/8''$ (1.58 cm) 直径的 InconelTM 镍合金反应器管子中，在流化态沙浴中加热。钴铬氧化物在氮气流中 (50 cc/min , $8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 于约 1 小时从 52°C 加热到 173°C ，HF 和 氮气一起加入到反应器中，流速分别为 25 cc/min ($4.2 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 和 75 cc/min ($1.25 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$)，2.2 小时以后氮气和 HF 流速调整到 50 cc/min ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)，3 小时期间反应器温度逐渐提高到 299°C 。反应器以 20 cc/min ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 流速的氮气于 299°C 流过，过夜，HF 和 氮气一起加入到反应器中，流速分别为 80 cc/min ($1.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$) 和 20 cc/min ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)，用 0.6 小时。2 小时期间反应器温度提高到 400°C ，氮气流速降低到 10 cc/min ($1.7 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)，温度提高到 410°C ，1 小时以后温度调整到 280°C 。CFC-1213xa 的氯氟化反应于 280°C 将 HF，CFC-1213xa 和气化的氯一起加入到反应器中开始，接触时间为 15 秒，反应器物流的 GC-MS 分析于 300°C , 350°C 和 400°C 进行，摩尔加料比为 20: 1: 4，见表 2。

实施例 10

制备实施例 11 所述制备的、用过量的硝酸铵处理的钴取代的氧化铬 (Cr/Co95/5, 21.8 g, 15 mL, -12 到 +20 目, (1.68 to 0.84 mm)) 放在 $5/8''$ (1.58 cm) 直径的 InconelTM 镍合金反应器管子中，在流化态沙浴

中加热。钴取代的氧化铬用氮气冲洗，按照一般的方法氟化。CFC-1213xa 的氯氟化反应于 300 °C 将 HF, CFC- 1213xa 和气化的氯一起加入到反应器中开始，摩尔比为 20: 1: 4，接触时间为 15 秒，反应器物流的 GC-MS 分析于 300 °C 和 350 °C 进行，见表 2。

5 实施例 11

制备实施例 10 所述制备的钴取代的氧化铬 (Cr/Co 95/5, 900 °C, 27.3 g, 15 mL, -12 到 +20 目, (1.68 to 0.84 mm)) 放在 5/8" (1.58 cm) 直径的 Inconel™ 镍合金反应器管子中，在流化态沙浴中加热。钴铬氧化物用氮气冲洗，按照一般的方法氟化。CFC-1213xa 的氯氟化反应于 300 °C 将 HF, CFC- 1213xa 和气化的氯一起加入到反应器中开始，接触时间为 15 秒，反应器物流的 GC-MS 分析于 350 °C 进行，摩尔比为 20: 1: 4，见表 2。

实施例 12

制备实施例 12 所述制备的钴取代的氧化铬 (Cr/Co 90/10, 900 °C, 32.26 g, 20 mL, -12 到 +20 目, (1.68 to 0.84 mm)) 放在 5/8" (1.58 cm) 直径的 Inconel™ 镍合金反应器管子中，在流化态沙浴中加热。钴取代的氧化铬在氮气流中 (50 cc/min, $8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 从 50 °C 加热到 246 °C 约 1.5 小时，反应器用氮气于 174 °C 冲洗 16 小时，流速为 20 cc/min ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)，HF 和氮气于 175 °C 1.3 小时加入到反应器中，每个流速为 50 cc/min ($8.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)，此时有明显的放热，HF 和氮气一起加入到反应器中，流速分别为 80 cc/min ($1.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$) 和 20 cc/min ($3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)，同时在 4.1 小时期间反应器从 175 °C 被加热到 403 °C，然后将 HF 和氮气流速分别调整到 80 cc/min ($1.3 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$) 和 10 cc/min ($1.7 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$)，同时在另外的 2.3 小时期间将反应器从 403 °C 加热到 409 °C，停止通入 HF，反应器于 300 °C 用氮气冲洗，CFC-1213xa 的氯氟化反应于 300 °C 将 HF, CFC- 1213xa 和气化的氯一起加入到反应器中开始，接触时间为 15 秒，反应器物流的 GC-MS 分析于 300 °C 和 350 °C 进行，摩尔比为 20: 1: 4，见表 2。

实施例 13

制备实施例 15 所述制备的镍取代的氧化铬 (Cr/Ni 98/2 于 400 °C 煅烧, 29.6 g, 20 mL, -12 到 +20 目, (1.68 to 0.84 mm)) 放在 5/8" (1.58 cm) 直径的 Inconel™ 镍合金反应器管子中，在流化态沙浴中加热。镍

铬氧化物用氮气冲洗, 按照一般的方法氟化。CFC-1213xa 的氯氟化反应于 300 °C 将 HF, CFC- 1213xa 和气化的氯一起加入到反应器中开始, 摩尔比为 20: 1: 4 , 接触时间为 15 秒, 反应器物流的 GC-MS 分析于 300 °C, 350 °C 和 375 °C 进行, 见表 2。

5 实施例 14

制备实施例 16 所述制备的镍取代的氧化铬 (Cr/Ni 95/5 于 400 °C 煅烧, 29.2 g, 20 mL, -12 到 +20 目, (1.68 to 0.84 mm)) 放在 5/8" (1.58 cm) 直径的 Inconel™ 镍合金反应器管子中, 在流化态沙浴中加热。镍铬氧化物用氮气冲洗, 按照一般的方法氟化。CFC-1213xa 的氯氟化反应于 300 °C 将 HF, CFC- 1213xa 和气化的氯一起加入到反应器中开始, 接触时间为 15 秒, 反应器物流的 GC-MS 分析于 300 °C, 350 °C 和 400 °C 进行, 摩尔加料比为 20: 1: 4 和 30: 1: 2 见表 2。

实施例 15

制备实施例 17 所述制备的镍取代的钴和镍取代的氧化铬 (Cr/Co/Ni 95/3/2, 26.37g, 19 mL, -12 到 +20 目, (1.68 to 0.84 mm)) 放在 5/8" (1.58 cm) 直径的 Inconel™ 镍合金反应器管子中, 在流化态沙浴中加热。镍钴铬氧化物用氮气冲洗, 按照一般的方法氟化。CFC-1213xa 的氯氟化反应于 300 °C 将 HF, CFC- 1213xa 和气化的氯一起加入到反应器中开始, 接触时间为 15 秒, 反应器物流的 GC-MS 分析于 300 °C, 350 °C 和 375 °C 进行, 摩尔加料比为 20: 1: 4 和 30: 1: 2 见表 2。

比较实施例 16

商业样品的钴铬铁矿 (CoCr₂O₄, CAS Reg. No. [12016-69-2], 40.8 g, 20 mL, -12 到 +20 目, (1.68 to 0.84 mm)) 被造粒和过筛, 放在 5/8" (1.58 cm) 直径的 Inconel™ 镍合金反应器管子中, 在流化态沙浴中加热。钴铬铁矿用氮气冲洗, 按照一般的方法氟化。HF 和 CFC-1213xa 反应的摩尔比为 20: 1 , 温度为 300 °C , 1213xa 转化为 CFC-1215xc, -1214 和 -215aa 的混合物的转化率低于 2% , 然后将氟化氢, CFC-1213xa 和气化的氯一起加入到反应器中, 接触时间为 15 秒, 反应器物流的 GC-MS 分析于 375 °C 进行, 摩尔加料比为 30: 1: 2, 见表 2。

比较实施例 17

商业样品的镍铬铁矿 (NiCr₂O₄, CAS Reg. No. [14721-18-7], 45.0 g,

22 mL, -12 到 +20 目, (1.68 to 0.84 mm)) 被造粒和过筛, 放在 5/8" (1.58 cm)直径的 Inconel™ 镍合金反应器管子中, 在流化态沙浴中加热. 镍铬铁矿用氮气冲洗, 按照一般的方法氟化. 然后将氟化氢, CFC-1213xa 和气化的氯一起加入到反应器中, 接触时间为 30 秒, 反
5 应器物流的 GC-MS 分析于 375 °C 进行, 摩尔加料比为 20: 1: 4, 见表 2.

表 2 CFC-1213xa 的氯氟化反应

Ex. No.	HF/1213/Cl ₂		反应产品, GC面积%						
	比例	温度 °C	1215xc	217ba	226da	216aa	216ba	215aa	215bb
C1	20/1/4	300	0.6	11.1	2.4	19.8	21.6	42.7	0
C1	20/1/4	375	0.04	25.2	0.2	53.0	17.2	3.0	0
C1	30/1/2	375	0.04	40.9	0.2	40.7	15.3	0.9	0
C1	30/1/2	400	0.03	24.1	0.03	67.4	6.4	0.2	0
2	20/1/4	300	0.3	14.3	2.3	16.9	16.2	48.5	0
2	20/1/4	350	0.08	27.0	0.9	16.9	34.4	18.0	17.5
2	30/1/2	350	0.06	41.6	2.0	32.2	14.0	7.7	0
2	30/1/2	400	0	47.4	0.03	40.8	8.9	0.1	0
3	20/1/4	300	0.6	9.7	2.5	17.1	15.3	53.3	0
3	20/1/4	350	0.4	20.6	1.1	37.1	20.7	18.6	0.03
3	30/1/2	350	0.1	37.4	1.5	37.9	15.4	4.6	0
3 ^c	30/1/2	350	0.2	24.7	2.5	45.4	14.6	11.0	0
3	20/1/4	400	0.03	17.2	0.02	71.5	9.0	0.7	0
3	30/1/2	400	0.06	46.6	0.02	46.4	4.9	0.03	0
4	20/1/4 ^e	300	0.3	8.8	0.4	16.1	5.2	20.5	30.5
4	20/1/4	400	0.09	14.8	0.1	26.6	34.9	17.5	1.6
5	20/1/4 ^j	300	0.3	7.0	0.8	20.6	5.9	31.1	24.7
5	20/1/4	350	0.1	15.5	0.54	25.2	30.8	18.2	5.3
5	30/1/2	350	0.2	22.6	0.8	26.8	28.6	10.1	5.9
5	20/1/4	400	0.09	13.7	0.3	32.4	31.6	18.1	0
5	30/1/2	400	0.1	21.6	0.5	33.5	30.1	9.9	0.03
6	20/1/4	300	0.6	11.1	1.3	18.7	18.4	44.8	2.6
6	20/1/4	350	0.1	20.5	0.7	29.1	27.0	21.0	0
6	30/1/2	350	0.2	32.6	1.3	29.9	24.7	9.5	0
6	30/1/2	400	0.04	36.7	0.2	36.6	21.7	2.6	0
7	20/1/4	300	0.3	8.4	3.1	10.0	9.0	60.4	7.1
7	20/1/4	350	0.2	21.0	1.8	19.6	24.7	29.6	0.05
7	30/1/4	350	0.2	24.3	1.2	20.7	24.0	25.7	0.3
7	20/1/4	400	0.08	20.8	0.4	28.4	25.6	21.4	0
7	30/1/2	400	0.1	31.7	1.1	33.7	19.6	10.6	0
8	20/1/4	300	0.9	11.3	2.0	18.5	13.9	50.7	1.1
8	20/1/4	350	0.3	19.7	1.0	32.5	21.2	23.1	0
8	30/1/2	350	0.2	37.5	1.7	29.7	19.3	8.8	0

Ex. No.	HF/1213/Cl ₂		反应产品, GC面积%						
	比例	温度 °C	1215xc	217ba	226da	216aa	216ba	215aa	215bb
9	20/1/4	300	0.7	9.5	0.8	13.3	24.3	42.8	6.2
9	20/1/4	350	0.3	9.8	0.4	35.3	26.6	25.8	0
9	20/1/4	400	0.07	13.1	0.06	58.2	20.1	6.5	0.1
10	20/1/4	300	1.6	11.4	2.0	17.4	15.	50.6	0.1
10	20/1/4	350	0.4	20.4	0.9	34.1	18.6	23.8	0
10	30/1/2	350	0.4	27.6	3.0	42.9	12.2	12.0	0
11f	20/1/4	350	0.2	10.9	0.3	23.3	15.6	21.2	23.9
11 b,c	20/1/4	350	0.7	3.3	0.5	32.1	23.3	35.7	1.0
129	20/1/4	300	0.4	3.6	1.6	18.4	4.8	55.6	10.7
12	20/1/4	350	0.3	9.9	1.1	29.7	17.4	32.6	5.9
13	20/1/4	300	2.2	8.5	3.1	21.6	17.0	46.3	0
13	20/1/4	350	0.2	15.8	0.7	55.6	15.3	11.1	0.09
13	30/1/2	375	0.2	27.4	0.2	58.9	10.4	1.0	0.02
14	20/1/4	300	1.6	9.2	2.4	17.1	22.0	44.3	1.8
14	20/1/4	350	0.4	18.1	1.3	30.1	25.1	22.9	0.2
14	30/1/2	400	0.1	31.1	0.3	41.2	20.6	4.6	0.06
15	20/1/4	300	0.8	12.5	1.9	16.0	18.6	46.3	1.8
15	20/1/4	350	0.2	19.4	1.2	35.5	18.6	23.0	0
15	30/1/2	375	0.2	34.0	1.0	40.8	16.3	5.0	0
C16d,h	30/1/2	375	2.1	0.3	0	0.8	0.5	9.7	26.0
C17b,i	20/1/4	375	1.5	0	0.5	1.6	6.9	45.5	8.8

- a. 形成的其它产品包括 13,112, 113,114, 114a, 115,216cb, 217ca, 218, 225da, 1214,1225,和 214ab;
- b. 接触时间 = 30 秒;
- 5 c. 按照同样方法制备的不同催化剂样品;
- d. 产品包括 13.2% 的 CFC-1214's;
- e. 产品包括 14.1% 的 CFC-214ab 和 0.1% 未转化的 CFC-1213xa;
- f. 产品包括 0.4% 的 CFC-214ab;
- g. 产品包括 2.7% 的 CFC-214ab;
- 10 h. 产品包括 18.8% 的 CFC-214ab 和 27.1% 未转化的 CFC-1213xa;
- i. 产品包括 3.1% 的 CFC-214ab 和 24.9% 未转化的 CFC-1213xa;
- j. 产品包括 6.6% 未转化的 CFC-1213xa.