

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017年2月2日 (02.02.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/015779 A1

- (51) 国际专利分类号:
C07C 21/18 (2006.01) C07C 17/25 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/000655
- (22) 国际申请日: 2015年9月21日 (21.09.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510459642.2 2015年7月30日 (30.07.2015) CN
- (71) 申请人: 浙江衢州巨新氟化工有限公司 (ZHEJIANG QUZHOU JUXIN FLUORINE CHEMICAL CO., LTD.) [CN/CN]; 中国浙江省衢州市柯城区北二道60号张彦, Zhejiang 324004 (CN)。浙江衢化氟化学有限公司 (ZHEJIANG QUHUA FLUOR-CHEMISTRY CO LTD) [CN/CN]; 中国浙江省衢州市巨化集团公司内张彦, Zhejiang 324004 (CN)。
- (72) 发明人: 雷俊 (LEI, Jun); 中国浙江省宁波市江东区杨木碛路188弄29号501室, Zhejiang 315000 (CN)。王爱国 (WANG, Aiguo); 中国浙江省衢州市柯城区

花径小区43幢2单元602室, Zhejiang 324000 (CN)。杨波 (YANG, Bo); 中国浙江省衢州市柯城区荷花一路嘉荷花苑1幢1单元601室, Zhejiang 324000 (CN)。张彦 (ZHANG, Yan); 中国浙江省衢州市柯城区乐业景观小区C15幢5单元501室, Zhejiang 324000 (CN)。周华东 (ZHOU, Huadong); 中国浙江省衢州市柯城区昌苑村19幢3单元501室, Zhejiang 324004 (CN)。赵阳 (ZHAO, Yang); 中国浙江省衢州市柯城区荷花小区62幢2单元201室, Zhejiang 324000 (CN)。朱意 (ZHU, Yi); 中国浙江省衢州市柯城区乐业景观小区A3幢3单元501室, Zhejiang 324000 (CN)。夏海利 (XIA, Haili); 中国浙江省衢州市柯城区大学生公寓404室, Zhejiang 324000 (CN)。施浩进 (SHI, Haojin); 中国浙江省衢州市柯城区崇文小区3幢2单元601室, Zhejiang 324004 (CN)。

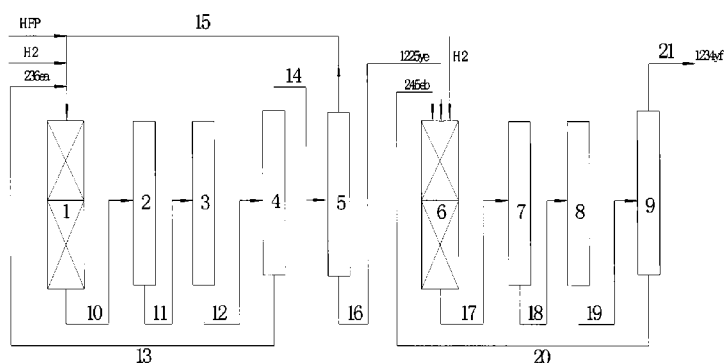
- (74) 代理人: 宁波奥圣专利代理事务所 (普通合伙) (NINGBO AOSHENG PATENT AGENT OFFICE (GENERAL PARTNERSHIP)); 中国浙江省宁波市高新区江南路1558号1602室, Zhejiang 315040 (CN)。

[见续页]

(54) Title: PRODUCTION METHOD FOR 2,3,3,3-TETRAFLUOROPROPENE

(54) 发明名称: 一种2,3,3,3-四氟丙烯的生产方法

图1



(57) Abstract: Disclosed is a production method for 2,3,3,3-tetrafluoropropene, comprising: introducing hexafluoropropene and hydrogen gas into a reactor I to react same under the action of a catalyst so as to obtain a mixture containing 1,1,1,2,3-pentafluoropropene, 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane, hydrogen fluoride and a small amount of hexafluoropropene; subjecting the mixture to alkali washing, drying, and rectification so as to obtain 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane, hexafluoropropene and 1,1,1,2,3-pentafluoropropene, respectively; circulating the 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropane and the hexafluoropropene to the reactor I, introducing the 1,1,1,2,3-pentafluoropropene into a reactor II, and at the same time, introducing hydrogen gas to react same under the action of a catalyst so as to obtain a mixture containing 1,1,1,2,3-pentafluoropropene, 2,3,3,3-tetrafluoropropene, HF, and a small amount of H₂; and subjecting the mixture to alkali washing, drying, and rectification so as to obtain the product 2,3,3,3-tetrafluoropropene. The present invention has the advantages of having a simple process, low waste gas, waste water and solid waste, and a high product yield and selectivity.

(57) 摘要:

[见续页]



WO 2017/015779 A1



(81) **指定国** (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) **指定国** (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,

NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

根据细则 4.17 的声明:

— 关于申请人有权申请并被授予专利(细则 4.17(ii))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

本发明公开了一种 2, 3, 3, 3-四氟丙烯的生产方法, 将六氟丙烯、氢气通入反应器 I, 在催化剂的作用下进行反应, 得到含 1, 1, 1, 2, 3-五氟丙烯、1, 1, 1, 2, 3, 3-六氟丙烷、氟化氢和少量六氟丙烯的混合物, 经碱洗、干燥、精馏, 分别得到 1, 1, 1, 2, 3, 3-六氟丙烷、六氟丙烯和 1, 1, 1, 2, 3-五氟丙烯, 将 1, 1, 1, 2, 3, 3-六氟丙烷和六氟丙烯循环到反应器 I, 将 1, 1, 1, 2, 3-五氟丙烯通入反应器 II, 同时通入氢气, 在催化剂的作用下进行反应, 得到含 1, 1, 1, 2, 3-五氟丙烷、2, 3, 3, 3-四氟丙烯、HF 和少量 H₂ 的混合物, 经碱洗、干燥、精馏, 得到产品 2, 3, 3, 3-四氟丙烯。本发明具有工艺简单, 三废少, 产品收率和选择性高的优点。

一种 2,3,3,3-四氟丙烯的生产方法

技术领域

本发明涉及含氟烯烃的制备方法，尤其涉及一种 2,3,3,3-四氟丙烯的生产方法。

背景技术

氟制冷剂替代品作为全球热门话题，要求其臭氧消耗潜值(ODP)为 0，温室效应潜值(GWP)要低，大气寿命尽可能短。第一代制冷剂氟氯烃二氯二氟甲烷(CCl_2F_2 , CFC-12)等由于 ODP 在 1 左右已被淘汰。作为第一代、第二代过渡性制冷剂替代品氢氟氯烃一氯二氟甲烷(CHClF_2 , HCFC-22)等，其 $\text{ODP} > 0$ ，也在逐步被淘汰。第三代制冷剂氢氟烃 1,1,1,2-四氟乙烷($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$, HFC-134a)，广泛应用于汽车空调、家电及工商制冷设备，还可应用于发泡、灭火、气溶胶和清洗等行业。但是 HFC-134a 温室效应比较高($\text{GWP} = 1300$)、大气寿命长，大量使用会引起全球气候变暖，也已经进入了倒计时阶段。

2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)作为单一工质制冷剂，具有优异的环境参数， $\text{GWP} = 4$ ， $\text{ODP} = 0$ ，寿命期气候性能(LCCP)低于 HFC-134a，大气分解物与 HFC-134a 相同。而且其系统性能优于 HFC-134a。若选用 HFO-1234yf 替代 HFC-134a 制冷剂，则汽车生产商就可以继续沿用原车载空调(Mobile Air-Conditioning, MAC)系统。所以 HFO-1234yf 被认为是较具潜力的新一代汽车制冷剂替代品，目前在西欧已被汽车生产商所接受，在 2011 年开始逐步推广。

HFO-1234yf 优良的性能和广泛的用途，使其合成技术越来越引起了人们的关注。早在 20 世纪 50 年代杜邦和道化学公司就报道了 HFO-1234yf 的制备，当时 HFO-1234yf 主要用于聚合单体和共聚单体。20 世纪 80 年代初，大金公司也开始进行了 HFO-1234yf 的技术开发。进入 21 世纪后，霍尼韦尔公司、杜邦公司对 HFO-1234yf 的研发进行了大量的工作，并申报了大量的专利。

HFO-1234yf 的制备方法主要有三条路线：三氟丙烯法、六氟丙烯法和四氯丙烯法，其它方法都是这三条路线的分支路线。三氟丙烯法路线四步合成 HFO-1234yf，合成路线长，对氯化反应设备要求高，两步皂化残液较多，氟化反应器腐蚀严重，催化剂寿命短，总收率低，合成成本高。四氯丙烯法路线可通过两步合成 HFO-1234yf，第二步反

应温度高，催化剂的转化率低，寿命短。

以六氟丙烯（HFP）和氢气（H₂）为原料合成 HFO-1234yf，一般经过四步反应：两步加氢，两步脱氟化氢。因此六氟丙烯法存在工艺步骤多，收率低，设备投资大，成本高的缺点。

如中国专利公开号 CN102026947A，公开日 2011 年 4 月 20 日，发明名称：制备 2,3,3,3-四氟丙烯的方法。该发明的制备方法包括：(a)在氢化催化剂的存在下使 1,1,1,2,3,3-六氟丙烯(HFP)与氢气(H₂)接触，以产生 1,1,1,2,3,3-六氟丙烷(HFC-236ea)；(b)使 HFC-236ea 脱氟化氢(HF)以产生 1,1,1,2,3-五氟丙烯（HFO-1225ye）；(c)在氢化催化剂的存在下使 HFO-1225ye 与 H₂ 接触，以产生 1,1,1,2,3-五氟丙烷（HFC-245eb）；(d)使 HFC-245eb 脱 HF 以产生 HFO-1234yf。该发明分四步进行，反应路线长，总的收率不高，设备投资大。

又如中国专利公开号 CN101544536A，公开日 2009 年 9 月 30 日，发明名称：制备氟化烯烃的方法。该发明涉及制备氟化烯烃的方法，具体而言，提供了利用单一系列的四单元操作制备 1,1,1,2-四氟丙烯和/或 1,1,1,2,3-五氟丙烯的方法，所述单元操作是(1)包含六氟丙烯和任选循环的 1,1,1,2,3-五氟丙烯的原料的加氢；(2)期望的中间氟代烷烃的分离，所述氟代烷烃例如 1,1,1,2,3,3-六氟丙烷和/或 1,1,1,2,3-五氟丙烷；(3)中间氟代烷烃脱氟化氢，以制备得到期望的 1,1,1,2,3-五氟丙烯和/或 1,1,1,2-四氟丙烯，接着再分离出期望的产物，以及任选地将 1,1,1,2,3-五氟丙烯循环。该发明两步加氢在一个反应器进行，两步脱氟化氢在一个反应器进行，对催化剂的要求比较高，反应副产物多。

又如中国专利公开号 CN101671229A，公开日 2010 年 3 月 17 日，发明名称：氟化化合物的制备方法。该发明包括如下步骤：(i)使六氟丙烯氢化以产生 1,1,1,2,3,3-六氟丙烷；(ii)使在前一步骤中得到的 1,1,1,2,3,3-六氟丙烷脱氟化氢以产生 1,2,3,3,3-五氟-1-丙烯；(iii)使在前一步骤中得到的 1,2,3,3,3-五氟-1-丙烯氢化以产生 1,1,1,2,3-五氟丙烷；和(iv)使在前一步骤中得到的 1,1,1,2,3-五氟丙烷脱氟化氢以产生 2,3,3,3-四氟-1-丙烯。在 110~180℃ 的温度下，使用水和氢氧化钾的混合物进行步骤(ii)和(iv)，在该水和氢氧化钾的混合物中，氢氧化钾占所述混合物的 58~86 重量%。不足之处是工艺路线长，液相脱氟化氢，三废较多，收率低，反应器内部腐蚀严重。

发明内容

本发明针对现有技术的不足之处，提供一种工艺路线短、设备投资小、转化率和选择性高的 2,3,3,3-四氟丙烯的生产方法。

为了解决上述技术问题，本发明采用的技术方案为：一种 2,3,3,3-四氟丙烯的生产方法，包括以下步骤：

(a) 将六氟丙烯和氢气通入反应器 I，在催化剂的作用下进行反应，得到含 1,1,1,2,3-五氟丙烯、1,1,1,2,3,3-六氟丙烷、氟化氢和少量六氟丙烯的第一混合物，所述六氟丙烯和氢气的摩尔比为 1:0.95~0.99，空速为 200~1000h⁻¹，反应温度为 50~400℃；

(b) 将步骤 (a) 得到的第一混合物经碱洗、干燥后通入第一精馏塔，第一精馏塔塔釜得到 1,1,1,2,3,3-六氟丙烷，塔顶得到 1,1,1,2,3-五氟丙烯和少量的六氟丙烯，将 1,1,1,2,3,3-六氟丙烷循环到反应器 I，将 1,1,1,2,3-五氟丙烯和少量的六氟丙烯通入第二精馏塔，第二精馏塔塔顶得到六氟丙烯，塔釜得到 1,1,1,2,3-五氟丙烯，将六氟丙烯循环到反应器 I；

(c) 将步骤 (b) 得到的 1,1,1,2,3-五氟丙烯通入反应器 II，同时通入氢气，在催化剂的作用下进行反应，得到含 1,1,1,2,3-五氟丙烷、2,3,3,3-四氟丙烯、HF 和少量 H₂ 的第二混合物，所述氢气和 1,1,1,2,3-五氟丙烯的摩尔比为 1:0.95~0.99，空速为 300~2000h⁻¹，反应温度为 80~500℃；

(d) 将步骤 (c) 得到的第二混合物经碱洗、干燥后通入第三精馏塔，塔釜得到 1,1,1,2,3-五氟丙烷，将其循环到反应器 II，塔顶得到产品 2,3,3,3-四氟丙烯。

作为本发明的优选实施方式，步骤 (a) 中所述的空速优选为 400~800h⁻¹，反应温度优选为 100~300℃。

作为本发明的优选实施方式，步骤 (c) 中所述的空速优选为 600~1500h⁻¹，温度优选为 120~400℃。

作为本发明的优选实施方式，反应器 I 中所述的催化剂优选分为上下两段装填，所述上段催化剂优选为 Pd/C，其中 Pd 的质量百分含量优选为 0.1~1%，所述下段催化剂优选为氧化铬。

作为本发明的优选实施方式，反应器 II 中所述的催化剂优选分为上下两段装填，所述上段催化剂优选为 Pd/Al₂O₃，其中 Pd 的质量百分含量优选为 0.2~1.5%，所述下段催化剂按质量百分比，其组成优选为：氧化铬 80~90%，氧化锌 10~20%。

作为本发明的优选实施方式，所述的反应器 I 和反应器 II 优选为绝热反应器。

本发明反应器 I 和反应器 II 都可分为两段，每段装填不同的催化剂。原料六氟丙烯和 H_2 经预热器预热后，进入反应器 I 中，在上、下两段催化剂的作用下进行反应，六氟丙烯稍微过量， H_2 完全转化，得到的混合物包括反应生成的 HFC-236ea 及少量未反应的六氟丙烯。该混合物进入下段，HFC-236ea 进行气相脱 HF 反应，得到的混合物含 HFC-236ea、HFO-1225ye、HF 和少量六氟丙烯的混合物，分离后未反应的 HFC-236ea 和少量六氟丙烯返回到反应器 I 中，HFO-1225ye 和新鲜的 H_2 经预热器预热后进入反应器 II，在上、下两段催化剂的作用下进行反应， H_2 稍微过量，HFO-1225ye 完全转化，得到的混合物包括 HFO-1234yf、HFC-245eb、HF 和少量 H_2 ，分离后得到产品 HFO-1234yf，未反应的 HFC-245eb 返回到反应器 II 中，少量 H_2 放空处理。

反应器 I 进行六氟丙烯加氢反应和 HFC-236ea 脱 HF 反应，六氟丙烯加氢反应是强放热反应，反应温度对催化剂的活性和产物的选择性有较大的影响，热点过高会导致加氢催化剂结焦而失活，加氢反应的温度比脱 HF 反应的温度低，下段的温度一部分要靠上段加氢反应产生的热量供给，上段加氢反应的热量通过过量的 HFC-236ea 带走。反应器 I 上段的温度控制在 $50\sim 150^\circ\text{C}$ ，优选 $80\sim 120^\circ\text{C}$ ，下段的温度控制 $250\sim 400^\circ\text{C}$ 。空速增加，单位催化剂表面接触的物料多，反应的负荷提高，综合考虑选择空速为 $200\sim 1000\text{h}^{-1}$ ，优选为 $400\sim 800\text{h}^{-1}$ 。本发明为了让 H_2 完全转化，避免后续的 H_2 分离问题，让六氟丙烯适当过量，可以继续返回到反应器 I，选择六氟丙烯和氢气的摩尔比为 $1:0.95\sim 0.99$ 。

反应器 II 进行 HFO-1225ye 加氢反应和 HFC-245eb 脱 HF 反应，和反应器 I 的反应类似，下段的部分热量也是靠上段加氢反应产生的热量供给，让 HFO-1225ye 完全转化，避免了后续 HFO-1225ye 和 HFO-1234yf 分离难的问题，反应器 II 上段的温度控制在 $80\sim 200^\circ\text{C}$ ，优选 $100\sim 150^\circ\text{C}$ ，下段的温度控制 $300\sim 500^\circ\text{C}$ ，空速控制 $300\sim 2000\text{h}^{-1}$ ，优选为 $600\sim 1500\text{h}^{-1}$ ， H_2 和 HFO-1225ye 的摩尔比为 $1:0.95\sim 0.99$ 。

本发明反应器 I 和反应器 II 上段装填贵金属 Pd 催化剂，贵金属负载量过低，催化活性不够，Pd 的含量和催化剂的活性有一个最佳的平衡点。载体的选择对催化剂是至关重要的，HFP 的加氢较易进行，选择活性炭做载体，活性炭具有很高的比表面积，有利于使负载的催化活性物质少而分散度高，制得高活性催化剂。HFO-1225ye 的加氢较为困难， Al_2O_3 载体具有较强的酸性，活性组分 Pd 在载体上的分散度更好， Al_2O_3 载体的机械强度高，催化剂寿命长。通过试验发现，反应器 I 上段装填 Pd/C 催化剂，Pd 的

质量百分含量为 0.1~1%，反应器 II 上段装填 Pd/Al₂O₃，Pd 的质量百分含量为 0.2~1.5%，催化剂的预处理可以在其它反应器进行。

本发明反应器 I 和反应器 II 下段所用催化剂可采用本领域已知的氧化铬为活性组分的催化剂，反应器 I 下段催化剂为纯的氧化铬，反应器 II 下段催化剂按质量百分比，其组成为：氧化铬 80~90%，氧化锌 10~20%。催化剂的制备方法为：将铬和锌的硝酸盐按一定的配比混合，配成一定浓度的稀溶液，加入沉淀剂进行反应，然后经过滤、水洗、干燥、焙烧，造粒、压片成前驱体，氟化后制得催化剂，催化剂的预处理可以在其它反应器进行。

本发明中的反应器 I 和反应器 II 可采用绝热型式或等温型式，优选绝热型式，反应器的材质可以选用碳钢或者不锈钢。

与现有技术相比，本发明具有以下优点：

- 1、两步气相法路线，工艺流程简单，三废少；
- 2、转化率和选择性高，六氟丙烯的转化率 >99%，HFO-1225ye 的转化率 100%；HFC-236ea 和 HFC-245eb 的选择性 100%。
- 3、反应器 I H₂ 完全转化，反应器 II HFO-1225ye 完全转化，解决了未反应的 H₂ 和 HFO-1225ye 的分离问题；
- 4、脱 HF 反应充分利用加氢反应产生的热量，热量综合利用，降低了能耗。

附图说明

图 1 为本发明的工艺流程图。

如图所示：1 为反应器 I，2 为第一碱洗塔，3 为第一干燥塔，4 为第一精馏塔，5 为第二精馏塔，6 为反应器 II，7 为第二碱洗塔，8 为第二干燥塔，9 为第三精馏塔，10~21 为管线。

具体实施方式

本发明流程如图 1 所示，原料六氟丙烯、H₂ 进入反应器 I，反应后在反应器 I 出口

得到的混合物包括 HFC-236ea、HFO-1225ye、HF 和少量的 HFP，该混合物经管线 10 进入第一碱洗塔 2，去除 HF 后的混合物经管线 11 进入第一干燥塔 3，干燥后经管线 12 进入第一精馏塔 4，塔釜得到 HFC-236ea，经管线 13 循环到反应器 I，塔顶得到 HFO-1225ye 和少量的 HFP，经管线 14 进入第二精馏塔 5，塔顶得到 HFP，通过管线 15 循环到反应器 I，塔釜得到 HFO-1225ye，通过管线 16 进入反应器 II，新鲜 H₂ 另外加入，反应后在反应器 II 出口得到的混合物包括 HFC-245eb、HFO-1234yf、HF 和少量 H₂，该混合物经管线 17 进入第二碱洗塔 7，去除 HF 后的混合物经管线 18 进入第二干燥塔 8，干燥后经管线 19 进入第三精馏塔 9，塔釜得到的 HFC-245eb 经管线 20 循环到反应器 II，塔顶得到产品 HFO-1234yf，H₂ 作为不凝气放空。

以下结合实施例对本发明做进一步详细描述，但本发明不仅仅局限于以下实施例。

实施例 1

将 200ml Cr₂O₃ 催化剂在温度 350℃ 条件下，通入 HF 氟化 30 小时，得到活化后的 Cr₂O₃ 催化剂，然后将活化后的 Cr₂O₃ 催化剂装入反应器 I（绝热型式，反应器材质为碳钢）的下段，将 150ml Pd/C 催化剂（Pd 的质量百分含量为 0.1%）在温度 350℃，H₂:N₂ 摩尔比 1:19，空速 1200 ml g⁻¹ (catal.) h⁻¹ 条件下预处理 15 小时，然后装入反应器 I 上段，将反应器 I 上段升温到 50℃，下段升温到 300℃，将六氟丙烯和 H₂ 通入反应器 I，六氟丙烯和 H₂ 的摩尔比为 1:0.95，空速为 300h⁻¹，反应器 I 出口碱洗后取样分析，结果如表 1-1。

表 1-1 反应器 I 出口有机物分析数据

| 组分 | HFO-1225ye | HFC-236ea | HFP |
|--------|------------|-----------|-----|
| 含量 (%) | 36.2 | 63.5 | 0.3 |

将 200ml Cr₂O₃+ZnO₂（按质量百分比，催化剂组成为：氧化铬 90%，氧化锌 10%）催化剂在温度 350℃ 条件下，通入 HF 氟化 30 小时，得到活化后的 Cr₂O₃+ZnO₂ 催化剂，然后将活化后的 Cr₂O₃+ZnO₂ 催化剂装入反应器 II（绝热型式，反应器材质为碳钢）的下段，将 180ml Pd/Al₂O₃ 催化剂（Pd 的质量百分含量为 0.3%）在温度 350℃，H₂:N₂ 摩尔比 1:19，空速 1200 ml g⁻¹ (catal.) h⁻¹ 条件下预处理 15 小时后，装入反应器 II 上段，将反应器 II 上段升温到 100℃，下段升温到 320℃，将反应器 I 得到的 HFO-1225ye 和 H₂ 通入反应器 II，H₂ 和 HFO-1225ye 的摩尔比为 1:0.96，空速为 500h⁻¹，反应器 II 出口碱

洗后取样分析，结果如表 1-2。

表 1-2 反应器 II 出口有机物分析数据

| 组分 | HFO-1234yf | HFC-245eb |
|--------|------------|-----------|
| 含量 (%) | 28.3 | 71.7 |

实施例 2

Cr₂O₃ 催化剂的活化和 Pd/C 催化剂的预处理同实施例 1。将 200ml 活化的 Cr₂O₃ 催化剂装入反应器 I（绝热型式，反应器材质为碳钢）的下段，150ml 预处理的 Pd/C 催化剂（Pd 的质量百分含量为 0.3%）装入反应器 I 上段，将反应器 I 上段升温到 80℃，下段升温到 280℃，将六氟丙烯和 H₂ 通入反应器 I，六氟丙烯和 H₂ 的摩尔比为 1:0.95，空速为 200h⁻¹，反应器 I 出口碱洗后取样分析，结果如表 2-1。

表 2-1 反应器 I 出口有机物分析数据

| 组分 | HFO-1225ye | HFC-236ea | HFP |
|--------|------------|-----------|-----|
| 含量 (%) | 42.5 | 57.3 | 0.2 |

Cr₂O₃+ZnO₂ 的活化和 Pd/Al₂O₃ 催化剂的预处理同实施例 1。将 200ml 活化的 Cr₂O₃+ZnO₂ 催化剂（按质量百分比，催化剂组成为：氧化铬 88%，氧化锌 12%）装入反应器 II（绝热型式，反应器材质为碳钢）的下段，180ml 预处理的 Pd/Al₂O₃ 催化剂（Pd 的质量百分含量为 0.5%）装入上段，将反应器 II 上段升温到 120℃，下段升温到 300℃，将反应器 I 得到的 HFO-1225ye 和 H₂ 通入反应器 II，H₂ 和 HFO-1225ye 的摩尔比为 1:0.95，空速为 800h⁻¹，反应器 II 出口碱洗后取样分析，结果如表 2-2。

表 2-2 反应器 II 出口有机物分析数据

| 组分 | HFO-1234yf | HFC-245eb |
|--------|------------|-----------|
| 含量 (%) | 31.7 | 68.3 |

实施例 3

Cr₂O₃ 催化剂的活化和 Pd/C 催化剂的预处理同实施例 1。将 200ml 活化的 Cr₂O₃ 催化剂装入反应器 I（绝热型式，反应器材质为碳钢）的下段，150ml 预处理的 Pd/C 催化剂（Pd 的质量百分含量为 0.5%）装入上段，将反应器 I 上段升温到 100℃，下段升

温到 320℃，将六氟丙烯和 H₂ 通入反应器 I，六氟丙烯和 H₂ 的摩尔比为 1:0.97，空速为 800h⁻¹，反应器 I 出口碱洗后取样分析，结果如表 2-1。

表 3-1 反应器 I 出口有机物分析数据

| 组分 | HFO-1225ye | HFC-236ea | HFP |
|--------|------------|-----------|-----|
| 含量 (%) | 54.3 | 45.6 | 0.1 |

Cr₂O₃+ZnO₂ 的活化和 Pd/Al₂O₃ 催化剂的预处理同实施例 1。将 200ml 活化的 Cr₂O₃+ZnO₂ 催化剂（按质量百分比，催化剂组成为：氧化铬 88%，氧化锌 12%）装入反应器 II（绝热型式，反应器材质为碳钢）的下段，180ml 预处理的 Pd/Al₂O₃ 催化剂（Pd 的质量百分含量为 0.8%）装入上段，将反应器 II 上段升温到 150℃，下段升温到 400℃，将反应器 I 得到的 HFO-1225ye 和 H₂ 通入反应器 II，H₂ 和 HFO-1225ye 的摩尔比为 1:0.97，空速为 800h⁻¹，反应器 II 出口碱洗后取样分析，结果如表 3-2。

表 3-2 反应器 II 出口有机物分析数据

| 组分 | HFO-1234yf | HFC-245eb |
|--------|------------|-----------|
| 含量 (%) | 56.8 | 43.2 |

实施例 4

Cr₂O₃ 催化剂的活化和 Pd/C 催化剂的预处理同实施例 1。将 200ml 活化的 Cr₂O₃ 催化剂装入反应器 I（绝热型式，反应器材质为不锈钢）的下段，150ml 预处理的 Pd/C 催化剂（Pd 的质量百分含量为 0.8%）装入上段，将反应器 I 上段升温到 120℃，下段升温到 310℃，将六氟丙烯和 H₂ 通入反应器 I，六氟丙烯和 H₂ 的摩尔比为 1:0.97，空速为 600h⁻¹，反应器 I 出口碱洗后取样分析，结果如表 4-1。

表 4-1 反应器 I 出口有机物分析数据

| 组分 | HFO-1225ye | HFC-236ea | HFP |
|--------|------------|-----------|-----|
| 含量 (%) | 57 | 42.8 | 0.2 |

Cr₂O₃+ZnO₂ 的活化和 Pd/Al₂O₃ 催化剂的预处理同实施例 1。将 200ml 活化的 Cr₂O₃+ZnO₂ 催化剂（按质量百分比，催化剂组成为：氧化铬 85%，氧化锌 15%）装入反应器 II（绝热型式，反应器材质为不锈钢）的下段，180ml 预处理的 Pd/Al₂O₃ 催化剂（Pd 的质量百分含量为 1.5%）装入上段，将反应器 II 上段升温到 130℃，下段升温到

350℃，将反应器 I 得到的 HFO-1225ye 和 H₂ 通入反应器 II，H₂ 和 HFO-1225ye 的摩尔比为 1:0.97，空速为 1000h⁻¹，反应器 II 出口碱洗后取样分析，结果如表 4-2。

表 4-2 反应器 II 出口有机物分析数据

| 组分 | HFO-1234yf | HFC-245eb |
|--------|------------|-----------|
| 含量 (%) | 61.5 | 38.5 |

实施例 5

Cr₂O₃ 催化剂的活化和 Pd/C 催化剂的预处理同实施例 1。将 200ml 活化的 Cr₂O₃ 催化剂装入反应器 I（绝热型式，反应器材质为不锈钢）的下段，150ml 预处理的 Pd/C 催化剂（Pd 的质量百分含量为 1.0%）装入上段，将反应器 I 上段升温到 150℃，下段升温到 330℃，将六氟丙烯和 H₂ 通入反应器 I，六氟丙烯和 H₂ 的摩尔比为 1:0.98，空速为 1000h⁻¹，反应器 I 出口碱洗后取样分析，结果如表 5-1。

表 5-1 反应器 I 出口有机物分析数据

| 组分 | HFO-1225ye | HFC-236ea | HFP |
|--------|------------|-----------|-----|
| 含量 (%) | 68.4 | 31.5 | 0.1 |

Cr₂O₃+ZnO₂ 的活化和 Pd/Al₂O₃ 催化剂的预处理同实施例 1。将 200ml 活化的 Cr₂O₃+ZnO₂ 催化剂（按质量百分比，催化剂组成为：氧化铬 90%，氧化锌 10%）装入反应器 II（绝热型式，反应器材质为不锈钢）的下段，180ml 预处理的 Pd/Al₂O₃ 催化剂（Pd 的质量百分含量为 0.5%）装入上段，将反应器 II 上段升温到 100℃，下段升温到 450℃，将反应器 I 得到的 HFO-1225ye 和 H₂ 通入反应器 II，H₂ 和 HFO-1225ye 的摩尔比为 1:0.98，空速为 1500h⁻¹，反应器 II 出口碱洗后取样分析，结果如表 5-2。

表 5-2 反应器 II 出口有机物分析数据

| 组分 | HFO-1234yf | HFC-245eb |
|--------|------------|-----------|
| 含量 (%) | 79.7 | 20.3 |

实施例 6

Cr₂O₃ 催化剂的活化和 Pd/C 催化剂的预处理同实施例 1。将 200ml 活化的 Cr₂O₃ 催化剂装入反应器 I（绝热型式，反应器材质为不锈钢）的下段，150ml 预处理的 Pd/C

催化剂 (Pd 的质量百分含量为 1.0%) 装入上段, 将反应器 I 上段升温到 130°C, 下段升温到 400°C, 将六氟丙烯和 H₂ 通入反应器 I, 六氟丙烯和 H₂ 的摩尔比为 1:0.98, 空速为 500h⁻¹, 反应器 I 出口碱洗后取样分析, 结果如表 6-1。

表 5-1 反应器 I 出口有机物分析数据

| 组分 | HFO-1225ye | HFC-236ea | HFP |
|--------|------------|-----------|-----|
| 含量 (%) | 74.4 | 25.4 | 0.2 |

Cr₂O₃+ZnO₂ 的活化和 Pd/Al₂O₃ 催化剂的预处理同实施例 1。将 200ml 活化的 Cr₂O₃+ZnO₂ 催化剂 (按质量百分比, 催化剂组成为: 氧化铬 80%, 氧化锌 20%) 装入反应器 II (绝热型式, 反应器材质为不锈钢) 的下段, 180ml 预处理的 Pd/Al₂O₃ 催化剂 (Pd 的质量百分含量为 0.3%) 装入上段, 将反应器 II 上段升温到 100°C, 下段升温到 500°C, 将反应器 I 得到的 HFO-1225ye 和 H₂ 通入反应器 II, H₂ 和 HFO-1225ye 的摩尔比为 1:0.95, 空速为 2000h⁻¹, 反应器 II 出口碱洗后取样分析, 结果如表 6-2。

表 6-2 反应器 II 出口有机物分析数据

| 组分 | HFO-1234yf | HFC-245eb |
|--------|------------|-----------|
| 含量 (%) | 84.6 | 15.4 |

实施例 7

Cr₂O₃ 催化剂的活化和 Pd/C 催化剂的预处理同实施例 1。将 200ml 活化的 Cr₂O₃ 催化剂装入反应器 I (绝热型式, 反应器材质为不锈钢) 的下段, 150ml 预处理的 Pd/C 催化剂 (Pd 的质量百分含量为 0.3%) 装入上段, 将反应器 I 上段升温到 100°C, 下段升温到 300°C, 将六氟丙烯和 H₂ 通入反应器 I, 六氟丙烯和 H₂ 的摩尔比为 1:0.99, 空速为 300h⁻¹, 反应器 I 出口碱洗后取样分析, 结果如表 7-1。

表 7-1 反应器 I 出口有机物分析数据

| 组分 | HFO-1225ye | HFC-236ea | HFP |
|--------|------------|-----------|-----|
| 含量 (%) | 61.4 | 38.5 | 0.1 |

Cr₂O₃+ZnO₂ 的活化和 Pd/Al₂O₃ 催化剂的预处理同实施例 1。将 200ml 活化的 Cr₂O₃+ZnO₂ 催化剂 (按质量百分比, 催化剂组成为: 氧化铬 90%, 氧化锌 10%) 装入反应器 II (绝热型式, 反应器材质为不锈钢) 的下段, 180ml 预处理的 Pd/Al₂O₃ 催化剂

(Pd 的质量百分含量为 0.5%) 装入上段, 将反应器 II 上段升温到 150℃, 下段升温到 300℃, 将反应器 I 得到的 HFO-1225ye 和 H₂ 通入反应器 II, H₂ 和 HFO-1225ye 的摩尔比为 1:0.99, 空速为 600h⁻¹, 反应器 II 出口碱洗后取样分析, 结果如表 7-2。

表 7-2 反应器 II 出口有机物分析数据

| 组分 | HFO-1234yf | HFC-245eb |
|--------|------------|-----------|
| 含量 (%) | 62.4 | 37.6 |

实施例 8

Cr₂O₃ 催化剂的活化和 Pd/C 催化剂的预处理同实施例 1。将 200ml 活化的 Cr₂O₃ 催化剂装入反应器 I (绝热型式, 反应器材质为不锈钢) 的下段, 150ml 预处理的 Pd/C 催化剂 (Pd 的质量百分含量为 0.3%) 装入上段, 将反应器 I 上段升温到 120℃, 下段升温到 250℃, 将六氟丙烯和 H₂ 通入反应器 I, 六氟丙烯和 H₂ 的摩尔比为 1:0.99, 空速为 500h⁻¹, 反应器 I 出口碱洗后取样分析, 结果如表 8-1。

表 8-1 反应器 I 出口有机物分析数据

| 组分 | HFO-1225ye | HFC-236ea | HFP |
|--------|------------|-----------|-----|
| 含量 (%) | 52.7 | 47.2 | 0.1 |

Cr₂O₃+ZnO₂ 的活化和 Pd/Al₂O₃ 催化剂的预处理同实施例 1。将 200ml 活化的 Cr₂O₃+ZnO₂ 催化剂 (按质量百分比, 催化剂组成为: 氧化铬 90%, 氧化锌 10%) 装入反应器 II (绝热型式, 反应器材质为不锈钢) 的下段, 180ml 预处理的 Pd/Al₂O₃ 催化剂 (Pd 的质量百分含量为 0.3%) 装入上段, 将反应器 II 上段升温到 150℃, 下段升温到 300℃, 将反应器 I 得到的 HFO-1225ye 和 H₂ 通入反应器 II, H₂ 和 HFO-1225ye 的摩尔比为 1:0.95, 空速为 600h⁻¹, 反应器 II 出口碱洗后取样分析, 结果如表 8-2。

表 8-2 反应器 II 出口有机物分析数据

| 组分 | HFO-1234yf | HFC-245eb |
|--------|------------|-----------|
| 含量 (%) | 56.7 | 43.3 |

实施例 9

Cr₂O₃ 催化剂的活化和 Pd/C 催化剂的预处理同实施例 1。将 200ml 活化的 Cr₂O₃ 催

化剂装入反应器 I（绝热型式，反应器材质为不锈钢）的下段，150ml 预处理的 Pd/C 催化剂（Pd 的质量百分含量为 0.3%）装入上段，将反应器 I 上段升温到 80℃，下段升温到 320℃，将六氟丙烯和 H₂ 通入反应器 I，六氟丙烯和 H₂ 的摩尔比为 1:0.99，空速为 500h⁻¹，反应器 I 出口碱洗后取样分析，结果如表 8-1。

表 9-1 反应器 I 出口有机物分析数据

| 组分 | HFO-1225ye | HFC-236ea | HFP |
|--------|------------|-----------|-----|
| 含量 (%) | 64.1 | 35.8 | 0.1 |

Cr₂O₃+ZnO₂ 的活化和 Pd/Al₂O₃ 催化剂的预处理同实施例 1。将 200ml 活化的 Cr₂O₃+ZnO₂ 催化剂（按质量百分比，催化剂组成为：氧化铬 90%，氧化锌 10%）装入反应器 II（绝热型式，反应器材质为不锈钢）的下段，180ml 预处理的 Pd/Al₂O₃ 催化剂（Pd 的质量百分含量为 0.5%）装入上段，将反应器 II 上段升温到 100℃，下段升温到 350℃，将反应器 I 得到的 HFO-1225ye 和 H₂ 通入反应器 II，H₂ 和 HFO-1225ye 的摩尔比为 1:0.95，空速为 400h⁻¹，反应器 II 出口碱洗后取样分析，结果如表 9-2。

表 9-2 反应器 II 出口有机物分析数据

| 组分 | HFO-1234yf | HFC-245eb |
|--------|------------|-----------|
| 含量 (%) | 58.4 | 41.6 |

权利要求

1、一种 2,3,3,3-四氟丙烯的生产方法，其特征在于包括以下步骤：

(a) 将六氟丙烯和氢气通入反应器 I，在催化剂的作用下进行反应，得到含 1,1,1,2,3-五氟丙烯、1,1,1,2,3,3-六氟丙烷、氟化氢和少量六氟丙烯的第一混合物，所述六氟丙烯和氢气的摩尔比为 1: 0.95~0.99，空速为 200~1000h⁻¹，反应温度为 50~400℃；

(b) 将步骤 (a) 得到的第一混合物经碱洗、干燥后通入第一精馏塔，第一精馏塔塔釜得到 1,1,1,2,3,3-六氟丙烷，塔顶得到 1,1,1,2,3-五氟丙烯和少量的六氟丙烯，将 1,1,1,2,3,3-六氟丙烷循环到反应器 I，将 1,1,1,2,3-五氟丙烯和少量的六氟丙烯通入第二精馏塔，第二精馏塔塔顶得到六氟丙烯，塔釜得到 1,1,1,2,3-五氟丙烯，将六氟丙烯循环到反应器 I；

(c) 将步骤(b)得到的 1,1,1,2,3-五氟丙烯通入反应器 II，同时通入氢气，在催化剂的作用下进行反应，得到含 1,1,1,2,3-五氟丙烷、2,3,3,3-四氟丙烯、HF 和少量 H₂ 的第二混合物，所述氢气和 1,1,1,2,3-五氟丙烯的摩尔比为 1: 0.95~0.99，空速为 300~2000h⁻¹，反应温度为 80~500℃；

(d) 将步骤(c)得到的第二混合物经碱洗、干燥后通入第三精馏塔，塔釜得到 1,1,1,2,3-五氟丙烷，将其循环到反应器 II，塔顶得到产品 2,3,3,3-四氟丙烯。

2、根据权利要求 1 所述的 2,3,3,3-四氟丙烯的生产方法，其特征在于步骤 (a) 中所述的空速为 400~800h⁻¹，反应温度为 100~300℃。

3、根据权利要求 1 所述的 2,3,3,3-四氟丙烯的生产方法，其特征在于步骤 (c) 中所述的空速为 600~1500h⁻¹，温度为 120~400℃。

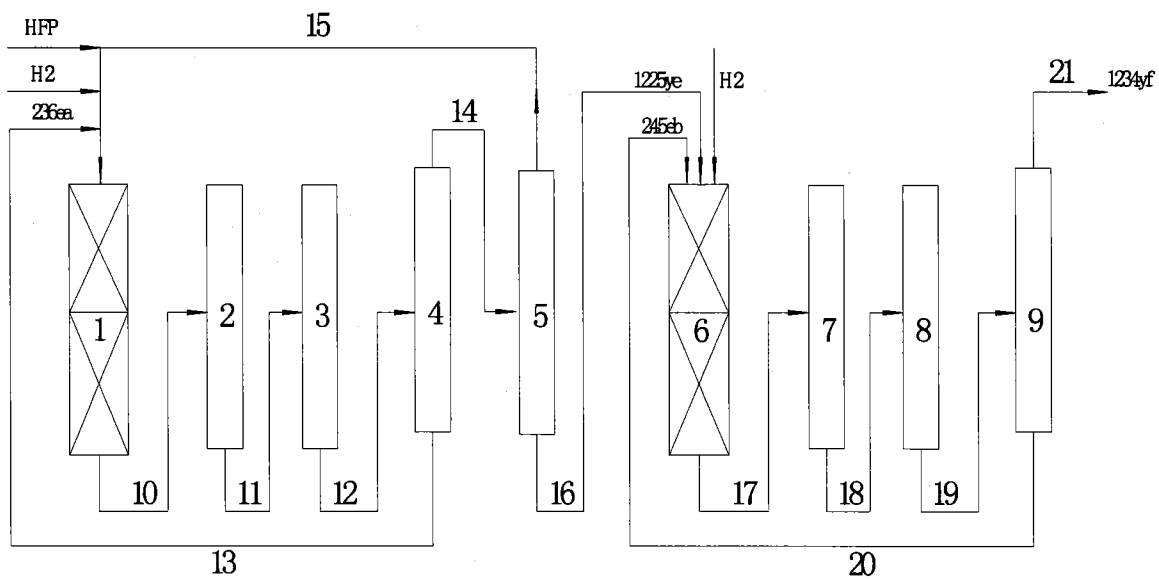
4、根据权利要求 1 所述的 2,3,3,3-四氟丙烯的生产方法，其特征在于反应器 I 中所述的催化剂分为上下两段装填，所述上段催化剂为 Pd/C，其中 Pd 的质量百分含量为 0.1~1%，所述下段催化剂为氧化铬。

5、根据权利要求 1 所述的 2,3,3,3-四氟丙烯的生产方法，其特征在于反应器 II 中所述的催化剂分为上下两段装填，所述上段催化剂为 Pd/Al₂O₃，其中 Pd 的质量百分含量为 0.2~1.5%，所述下段催化剂按质量百分比，其组成为：氧化铬 80~90%，氧化锌 10~20%。

6、根据权利要求 1 所述的 2,3,3,3-四氟丙烯的生产方法，其特征在于所述的反应器

I 和反应器 II 为绝热反应器。

图 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/000655

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 21/18 (2006.01) i; C07C 17/25 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: C07C 21; C07C 17

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CPRS, CNKI, WPI, EPODOC: hydrogen; ZHEJIANG QUZHOU JUXIN FLUORINE CHEMICAL CO., LTD.; ZHEJIANG QUHUA FLUORINE CHEMICAL CO., LTD.; LEI, Jun; tetrafluoropropene, Pentafluoropropene, hexafluoropropylene, hydrogenation, H2

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | CN 102026947 A (MEXICHEM AMANCO HOLDING S.A. DE C.V.), 20 April 2011 (20.04.2011), claim 1 | 1-6 |
| A | CN 102267869 A (SHANDONG DONGYUE POLYMER MATERIAL CO., LTD.), 07 December 2011 (07.12.2011), claims 1-10 | 1-6 |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

| | |
|---|---|
| <p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p> |
|---|---|

Date of the actual completion of the international search
18 December 2015 (18.12.2015)

Date of mailing of the international search report
12 January 2016 (12.01.2016)

Name and mailing address of the ISA/CN:
State Intellectual Property Office of the P. R. China
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao
Haidian District, Beijing 100088, China
Facsimile No.: (86-10) 62019451

Authorized officer
ZHANG, Jing
Telephone No.: (86-10) **62084584**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2015/000655

| Patent Documents referred in the Report | Publication Date | Patent Family | Publication Date |
|---|------------------|------------------|-------------------|
| CN 102026947 A | 20 April 2011 | JP 2015157837 A | 03 September 2015 |
| | | RU 2013108878 A | 20 July 2014 |
| | | EP 2297073 B1 | 11 November 2015 |
| | | CA 2724174 A1 | 19 November 2009 |
| | | KR 20130079655 A | 10 July 2013 |
| | | JP 2011520856 A | 21 July 2011 |
| | | US 2011112338 A1 | 12 May 2011 |
| | | MX 2010012246 A | 06 December 2010 |
| | | CA 2724174 C | 09 July 2013 |
| | | CN 102026947 B | 05 August 2015 |
| | | KR 101495717 B1 | 25 February 2015 |
| | | RU 2010151458 A | 20 June 2012 |
| | | RU 2013108880 A | 10 September 2014 |
| | | KR 101543241 B1 | 10 August 2015 |
| | | GB 0808836 D0 | 18 June 2008 |
| | | KR 20140130517 A | 10 November 2014 |
| | | JP 2014055163 A | 27 March 2014 |
| | | AU 2009247765 A1 | 19 November 2009 |
| | | KR 20110040758 A | 20 April 2011 |
| | | RU 2484079 C2 | 10 June 2013 |
| | | RU 2535214 C2 | 10 December 2014 |
| | | KR 20130079654 A | 10 July 2013 |
| | | EP 2297073 A1 | 23 March 2011 |
| | | RU 2535215 C2 | 10 December 2014 |
| | | WO 2009138764 A1 | 19 November 2009 |
| | | CN 104710270 A | 17 June 2015 |
| | | CN 104710275 A | 17 June 2015 |
| US 9162948 B2 | 20 October 2015 | | |
| CN 102267869 A | 07 December 2011 | None | |

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/000655

| <p>A. 主题的分类</p> <p>C07C 21/18(2006.01)i; C07C 17/25(2006.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p> | | | | | | | | | | | |
|---|--|---------|-----|-------------------|---------|---|--|-----|---|--|-----|
| <p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C07C21; C07C17</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CPRS, CNKI, WPI, EPODOC: 四氟丙烯, 五氟丙烯, 六氟丙烯, 氢气, 加氢, 浙江衢州巨新氟化工有限公司, 浙江衢化氟化学有限公司, 雷俊, tetrafluoropropene, Pentafluoropropene, hexafluoropropylene, hydrogenation, H2</p> | | | | | | | | | | | |
| <p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 102026947 A (墨西哥化学阿玛科股份有限公司) 2011年 4月 20日 (2011 - 04 - 20) 权利要求1</td> <td>1-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102267869 A (山东东岳高分子材料有限公司) 2011年 12月 7日 (2011 - 12 - 07) 权利要求1-10</td> <td>1-6</td> </tr> </tbody> </table> | | | 类型* | 引用文件, 必要时, 指明相关段落 | 相关的权利要求 | A | CN 102026947 A (墨西哥化学阿玛科股份有限公司) 2011年 4月 20日 (2011 - 04 - 20) 权利要求1 | 1-6 | A | CN 102267869 A (山东东岳高分子材料有限公司) 2011年 12月 7日 (2011 - 12 - 07) 权利要求1-10 | 1-6 |
| 类型* | 引用文件, 必要时, 指明相关段落 | 相关的权利要求 | | | | | | | | | |
| A | CN 102026947 A (墨西哥化学阿玛科股份有限公司) 2011年 4月 20日 (2011 - 04 - 20) 权利要求1 | 1-6 | | | | | | | | | |
| A | CN 102267869 A (山东东岳高分子材料有限公司) 2011年 12月 7日 (2011 - 12 - 07) 权利要求1-10 | 1-6 | | | | | | | | | |
| <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> | | | | | | | | | | | |
| <p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p> | | | | | | | | | | | |
| <p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2015年 12月 18日</p> | <p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2016年 1月 12日</p> | | | | | | | | | | |
| <p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p> | <p>受权官员</p> <p>张靖</p> <p>电话号码 (86-10)62084584</p> | | | | | | | | | | |

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/000655

| 检索报告引用的专利文件 | | | 公布日 (年/月/日) | 同族专利 | | | 公布日 (年/月/日) |
|-------------|-----------|---|----------------|------|-------------|----|----------------|
| CN | 102026947 | A | 2011年 4月 20日 | JP | 2015157837 | A | 2015年 9月 3日 |
| | | | | RU | 2013108878 | A | 2014年 7月 20日 |
| | | | | EP | 2297073 | B1 | 2015年 11月 11日 |
| | | | | CA | 2724174 | A1 | 2009年 11月 19日 |
| | | | | KR | 20130079655 | A | 2013年 7月 10日 |
| | | | | JP | 2011520856 | A | 2011年 7月 21日 |
| | | | | US | 2011112338 | A1 | 2011年 5月 12日 |
| | | | | MX | 2010012246 | A | 2010年 12月 6日 |
| | | | | CA | 2724174 | C | 2013年 7月 9日 |
| | | | | CN | 102026947 | B | 2015年 8月 5日 |
| | | | | KR | 101495717 | B1 | 2015年 2月 25日 |
| | | | | RU | 2010151458 | A | 2012年 6月 20日 |
| | | | | RU | 2013108880 | A | 2014年 9月 10日 |
| | | | | KR | 101543241 | B1 | 2015年 8月 10日 |
| | | | | GB | 0808836 | D0 | 2008年 6月 18日 |
| | | | | KR | 20140130517 | A | 2014年 11月 10日 |
| | | | | JP | 2014055163 | A | 2014年 3月 27日 |
| | | | | AU | 2009247765 | A1 | 2009年 11月 19日 |
| | | | | KR | 20110040758 | A | 2011年 4月 20日 |
| | | | | RU | 2484079 | C2 | 2013年 6月 10日 |
| | | | | RU | 2535214 | C2 | 2014年 12月 10日 |
| | | | | KR | 20130079654 | A | 2013年 7月 10日 |
| | | | | EP | 2297073 | A1 | 2011年 3月 23日 |
| | | | | RU | 2535215 | C2 | 2014年 12月 10日 |
| | | | | WO | 2009138764 | A1 | 2009年 11月 19日 |
| | | | | CN | 104710270 | A | 2015年 6月 17日 |
| | | | | CN | 104710275 | A | 2015年 6月 17日 |
| | | | | US | 9162948 | B2 | 2015年 10月 20日 |
| <hr/> | | | | | | | |
| CN | 102267869 | A | 2011年 12月 7日 | 无 | | | |
| <hr/> | | | | | | | |

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)