

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 19/08 (2006.01)

C07C 17/093 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02127470.3

[45] 授权公告日 2007 年 8 月 8 日

[11] 授权公告号 CN 1330616C

[22] 申请日 2002.8.2 [21] 申请号 02127470.3

[30] 优先权

[32] 2001. 8. 3 [33] FR [31] 01/10451

[73] 专利权人 阿托菲纳公司

地址 法国普托

[72] 发明人 B·布桑德 E·若尔达

[56] 参考文献

US 5315044A 1994.5.24

审查员 杨永明

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 段晓玲 钟守期

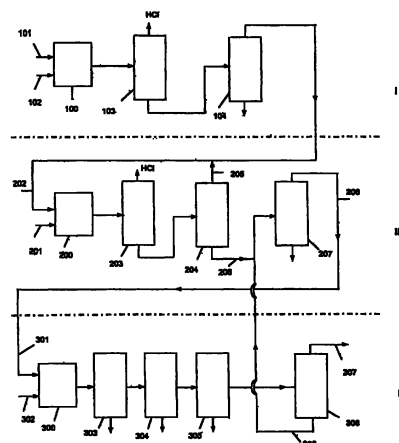
权利要求书 2 页 说明书 11 页 附图 2 页

[54] 发明名称

1,1,1-三氟-2,2-二氯乙烷的新制备方法

[57] 摘要

本发明涉及 1,1,1-三氟-2,2-二氯乙烷 (F123) 的制备方法。这种方法是在氟化氢(HF)和氟化催化剂存在下,1,1,1-三氟-2-氯乙烷(F133a)与氯进行接触。F133a 可以通过氟化三氯乙烯得到,而 F123 可以接着氟化成 F125。



1. 制备 1, 1, 1-三氟-2, 2-二氯乙烷 (F123) 的方法, 通过将 1, 1, 1-三氟-2-氯乙烷 (F133a) 与氯进行接触, 所述方法的特征在于在下述条件下进行所述的接触:

- 在 HF 存在下;

- 在 HF 基本不与 F133a 和生成的 F123 反应并有利于 F123 选择性的温度、接触时间和 $\text{Cl}_2/\text{F133a}$ 和 $\text{HF}/\text{F133a}$ 摩尔比的这些条件下; 以及

- 在由氟化铝或氟化铝和氧化铝混合物组成的本体催化剂存在下, 或在基于以氟化铝或氟化铝和氧化铝混合物载带的铁或铁和镍的催化剂存在下;

其中温度是 150-320℃,

其中 $\text{Cl}_2/\text{F133a}$ 摩尔比是 0.01-0.50,

其中 $\text{HF}/\text{F133a}$ 摩尔比是 0.5-2.5。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中温度是 250-300℃。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中 $\text{Cl}_2/\text{F133a}$ 摩尔比是 0.1-0.3。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中 $\text{HF}/\text{F133a}$ 摩尔比是 0.8-1.2。

5. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中 F133a、 Cl_2 和 HF 与催化剂的接触时间是 5-100 秒。

6. 根据权利要求 5 所述的方法, 其中接触时间是 10-60 秒。

7. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中催化剂是由氟化铝或氟化铝和氧化铝的混合物组成的本体催化剂。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中催化剂是基于以氟化铝或氟化铝和氧化铝的混合物载带铁的催化剂。

9. 根据权利要求 8 所述的方法, 其中铁含量低于 30 重量%。

10. 根据权利要求 9 所述的方法, 其中铁含量低于 15%。

11. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中催化剂是基于以氟化铝或氟化铝和氧化铝的混合物载带铁和镍的催化剂。

12. 根据权利要求 11 所述的方法, 其中催化剂的镍含量低于 20 重量%。

-
13. 根据权利要求 12 所述的方法，其中催化剂的镍含量低于 15%。
14. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其特征在于它是连续进行的。
15. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其中原料 F133a 是通过氟化三氯乙烯得到的。
16. 根据权利要求 15 所述的方法，其中在液相中和压力下，在基于铈盐的催化剂存在下进行三氯乙烯氟化反应，或在基于氧化铬或氟氧化铬的催化剂存在下气相进行三氯乙烯氟化反应。

1, 1, 1-三氟-2, 2-二氯乙烷的新制备方法

技术领域

本发明的主题是在氟化氢(HF)存在下,通过催化氯化1,1,1-三氟-2-氯乙烷(F133a)制备1,1,1-三氟-2,2-二氯乙烷(F123)的方法。本发明还涉及这种方法在五氟乙烷(F125)制备方法中的应用。

背景技术

由于F123和F125化合物在气雾剂(推进剂)领域中和在致冷领域中可以用作全氟氟烃(CFC)的替代品,所以人们实际上在寻求有竞争力的工业生产方法。

在WO 95/16654中描述了在铬催化剂存在下,F133a与氯和HF在温度340℃下进行接触的情况。尽管在这个反应中F133a转化率很高,但在这个温度下,该反应主要得到1,1,1,2-四氟乙烷(F134a)。因此,F123的选择性不超过15%,这样不可能希望在工业允许的条件下生产出这种化合物。

WO 94/11327中提到在铬催化剂存在下,F133a与氯和HF在温度300℃下进行接触的情况。这个反应使用了大大过量的氯和HF,优选地得到了F124和F125;因此,F123的选择性还是低于8%,110系/120系的比高于10%。

在EP-A-526 908和EP-A-346 612中提出,在有或没有催化剂的情况下,优选地在温度350-450℃下氯与F133a进行接触制备F123,这种氯化反应是在没有HF情况下进行的。

在US-A-4 145 368中提出一种方法,该方法是氯与F133a进行反应,然后F123与反应介质分离,再让这种分离得到的F113a与新量的F133a进行反应,这个反应是在蒸汽相中,优选地在350-425℃下,在如氧化铬的催化剂存在下进行的。

根据这个文件,F123最后选择性不超过29%。

在EP-B-407 990中提出在液相中,在压力下通过热活化作用或催化活化作用将F133a氯化成F123。F123的选择性可以是67.9-83.4%,反应压力是50-127巴。

在EP-A-402 874中提出在没有催化剂和HF的存在下,在350-450

℃氯与 F133a 进行反应。根据这个文件，借助温度、接触时间和反应物摩尔比这些条件的特别组合，可以省去生产 F113a。

在 US-A-5 414 166 中提出在氢存在下，在 250-500℃，优选地 350-450℃氯化 F133a：F123 的选择性可以达到 65-92%。

在 US-A-5 723 700 中描述了一个步骤，在这个步骤过程中，F133a、HF 和 Cl_2 在氯化催化剂存在下于 300-450℃进行反应，得到主要是 F134a 和微量 F123。

发明内容

本发明的目的是提出一种通过氯化 F133a 制备 F123 的方法，该方法的 F133a 转化率和/或 F123 选择性都有提高。

本发明的目的是提出一种通过氯化 F133a 制备 F123 的方法，该方法能够在相对适中温度下实施。

本发明的另外一个目的是通过氯化 F133a 制备 F123 的方法，该方法可以在大气压下或在适中的压力下，例如在不超过 25 巴压力下实施。

本发明的另外一个目的是通过氯化 F133a 制备 F123 的方法，该方法的 F123 选择性可达到 90%以上。

本发明的另外一个目的是提出这样一种方法，该方法的 F123 选择性可达到 95%以上。

现在发现通过后面描述的方法可达到上述目的中至少一个目的。

因此，本发明的主题是 1, 1, 1-三氟-2-氯乙烷 (F133a) 与氯进行接触，制备 1, 1, 1-三氟-2, 2-二氯乙烷 (F123) 的方法，所述方法的特征在于在下述条件下进行所述的接触：

- 在 HF 存在下；
- 在 HF 基本不与 F133a 和生成的 F123 反应并有利于 F123 选择性的温度、接触时间和 Cl_2 /F133a 和 HF/F133a 摩尔比的这些条件下；以及
- 在由氟化铝或氟化铝和氧化铝混合物组成的本体催化剂 (catalyseur massique) 存在下，或以基于氟化铝或氟化铝和氧化铝混合物载带的铁或铁和镍的催化剂存在下。

更具体地，本发明涉及一种 HF 基本不与 F133a 和 F123 反应的方法，该方法得到比 F133a 更多氟化的衍生物，例如 F124 或 F134a。

具体实施方案

在实施本发明方法时，适当选择操作条件，以便 HF 基本作为该反应和反应物的稀释剂和/或稳定剂使用，而不作为氟化反应的反应物使用。一般地，温度、 $\text{Cl}_2/\text{F133a}$ 和 $\text{HF}/\text{F133a}$ 摩尔比和接触时间这些条件可以在这类氟化反应的已知范围内加以选择，例如像前面根据有关文件引证的所述氟化反应条件。

作为纯说明性的，并且事实上没有限制本发明的范围，下面将指出所推荐的上述操作条件数量级。

一般地，反应介质温度是 $150-320^\circ\text{C}$ 。这个温度优选地是 $250-300^\circ\text{C}$ 。

$\text{Cl}_2/\text{F133a}$ 摩尔比可以是 $0.01-0.50$ ，优选地是 $0.1-0.3$ 。

$\text{HF}/\text{F133a}$ 摩尔比一般是 $0.5-2.5$ 。由于实际应用的原因，其中包括为再循环未消耗反应物而分离产物，以及 HF，优选地该比例选择为 $0.8-1.2$ 。

F133a、 Cl_2 和 HF 与催化剂的接触时间可以是 $5-100$ 秒。建议接触时间是 $10-60$ 秒。这里接触时间的计算方法是在反应压力与温度条件下，催化剂的表观体积与加入反应器的总气体体积流量之比。

本发明可使用的催化剂是由氟化铝或氟化铝和氧化铝的混合物组成的催化剂，在其上任选地沉积铁的氧化物、卤化物和/或卤氧化物，或铁和镍的氧化物、卤化物和/或卤氧化物。在 EP 0 609 124 中特别描述过由只是氟化铝或由氟化铝和氧化铝混合物组成的催化剂。或者使用氯化铁溶液，或者使用含有氯化镍和氯化铁混合物的溶液，干浸渍氟化铝或氟化铝和氧化铝的混合物，可以制备以铁，或以铁和镍为主要成分的催化剂。浸渍后接着在氮气下进行干燥步骤。

使用基于铁的催化剂时，铁的含量一般低于 30 重量%，优选地低于 15%。使用基于铁和镍的催化剂时，镍的含量一般低于 20 重量%，优选地低于 15%。

在氟化反应之前，如果必要的话，例如根据在 EP-B-0 609 124 中描述的方法，在 Cl_2 和/或 HF 存在下，通过热处理可以调节该催化剂。

正如所明确指出的那样，本发明的方法特别地在于在 HF 和催化剂存在下，在 HF 基本不与 F133a 和生成的 F123 反应的这样条件下 Cl_2 与 F133a 进行接触，以便得到更多氟化的衍生物。这些条件有利地选自前

面指出的温度、摩尔比和接触时间的范围内，本技术领域的技术人员可根据预期的结果选择严格的条件。因此，选择了温度参数时，例如 280℃，有利的是降低 $\text{Cl}_2/\text{F133a}$ 摩尔比，例如约 10%，以便得到比较好的 120 系选择性，而不利 110 系。同样地，对于某些温度和某些氯的比率，合适的是选择达到既有适当 F133a 转化率又有良好 F123 选择性的接触时间。同样地，例如根据所希望的或可接受的 110 系/120 系摩尔比值，选择 HF/F133a 的摩尔比。正如所明确指出的那样，考虑到其他的反应条件（温度、接触时间、 $\text{Cl}_2/\text{F133a}$ 摩尔比），这个 HF/F133a 比一般可以是 0.5-2.5，优选地，这个 HF/F133a 摩尔比是 1 附近，例如 0.8-1.2。

前面指出的内容明确表明，推荐的操作条件值具有基本信息的作用，知道反应参数中一个参数或另一个参数值会处在前面指出的值之内或之外，但只要这样一些操作修改不涉及导致生成大量的较多氟化的衍生物的 HF 与 F133a 反应，就不超出本发明的范围。

氟化反应可以在气相、固定床或流化床中进行，可以间歇，优选地连续进行，还可能将未转化的反应物与 HF 再循环到反应器中。优选地，反应时生成的盐酸在再循环之前分离掉。根据所要求的纯度，回收的 F123 可以采用蒸馏进行纯化。

氟可以纯氟或稀释在如氮气惰性气体的氟加入反应器中。构建设备所使用的材料应该是与存在的氟和例如 HCl 和 HF 的氢氟酸相容的；例如它们可以选自“Hastelloy”或“Inconel”，它们是耐含有这些氢氟酸的腐蚀性介质的。

本发明的氟化反应可以在大气压下或在高于大气压的压力下进行。由于实际应用的原因，一般在 0-25 相对巴，优选地在 0-15 相对巴范围内操作。

在能使催化剂污染的操作条件下，随反应物加入低含量的氧可能是合理的。根据这些操作条件，这个含量可以是以有机反应物计为 0.02-5%（摩尔百分数）。氧可以连续地或相继地加入。

本发明的方法能够在适中的温度与压力条件下用 F133a 制备 F123，并且 F123 的选择性极佳。

原料 1,1,1-三氟-2-氯乙烷 (F133a) 本身可以采用现在熟知的方法得到。F133a 特别地可以通过氟化三氯乙烯（例如根据 Mc Bee 等人，

《Ind. Eng. Chem.》, 39, 409-412 中推荐的方法), 氟化 F132b, 氟化 F130a, 氢解 F113a, 氟化 F1122 ($\text{CF}_2=\text{CHCl}$) 制备得到。

在本发明中, 优选地通过氟化三氯乙烯得到 F133a。

因此, 本发明还有一个目的是用三氯乙烯制备 F123 的方法, 所述的方法包括:

a) 在液相或气相的反应中, 在催化剂存在下在压力下, 氟化三氯乙烯的步骤, 在分离 HCl 和重产物后得到 F133a 和呈共沸形式的伴随 HF 的混合物;

b) 在 HF 和催化剂存在下, 在 HF 基本不与 F133a 和生成的 F123 反应这样的温度、接触时间和 $\text{Cl}_2/\text{F133a}$ 和 HF/F133a 摩尔比的条件下, 所述的 F133a 与氯进行接触氟化 F133a 的步骤。

在步骤 a) 中, 液相方法优选地使用基于锑盐的催化剂, 有利地在至少 10 绝对巴下操作。气相法中, 也可以在氧化铬或氟氧化铬存在下, 让三氯乙烯与 HF 进行反应。

F123 可以原样使用, 例如在致冷和在产生泡沫中作为推进剂, 其中它有利地代替 F11, 因它对同温层的臭氧无危害。因此, 本发明的方法因其得到的结果而可以在工业上开发, 该方法无论用三氯乙烯为原料还是用 F133a 为原料都是特别有意义的。

F123 也可以受到补充的氟化作用, 因此得到 F125(五氟乙烷)。这个反应可以根据现在已知的各种方法进行: 一般地, 这个步骤包括在氟化催化剂存在下 F123(单独的或它与 120 系其他化合物混合) 与 HF 进行接触, 得到 F125。

这个步骤可以在蒸汽相中进行, 催化剂可以选自例如在 EP-B-609 124 或复审这个专利的参考文献中描述使用的催化剂, 引用所述专利主要在于推荐这个反应的条件。

因此, 本发明还有一个目的是五氟乙烷(F125)的制备方法, 所述的方法包括:

a) 如前面描述的三氯乙烯的氟化步骤, 具体得到 F133a;

b) 如前面描述的 F133a 氟化步骤, 具体地得到 F123;

c) 在催化剂存在下, 有或没有 F124 再循环时, F123 与 HF 进行接触氟化 F123 的步骤, 氟化 F124 可以成为分离步骤的目的。

在这个步骤中, 催化剂有利地是如 EP-B-609 124 中描述的由镍和

铬的氧化物、卤化物和/或卤氧化物组成的混合催化剂。还可以使用基于铬氧化物或铬的氟氧化物的催化剂，或基于氧化铝或氟化铝的催化剂，其中任选地掺杂了如锌、镍或铁的金属。这样一些催化剂例如在 EP-502 605 或 WO 93/16 798 中描述过。还可以使用例如在 EP-A-456 552 中描述过的铬/炭类催化剂。

这个步骤优选地使用上述沉积在由氟化铝或氟化铝和氧化铝混合物构成的载体上的混合催化剂。

这个氟化反应的温度可以是 250-470℃，优选地是 280-410℃。HF 与 F123 的接触时间可以是 3-100 秒，优选地是 5-30 秒。HF/F123 摩尔比可以是 1/1 至 20/1，优选地 2/1 至 9/1。

尽管该反应能够在大气压下进行，但更倾向在轻微压力下，例如不超过 10 绝对巴，甚至在低于 5 绝对巴的压力下进行操作。

然后，得到的 F125 例如可以采用在 FR-2 758 137 或 WO 95/21147 中描述的方法进行纯化，该专利的内容作为参考文献引入本文。

使用三氯乙烯制备 F125 的方法也是本发明的目的，该方法可以在一个或另外一个附图中示意表示的设备中连续进行。

这些图说明了上述方法整个三个步骤 I、II 和 III 的流程图。

该设备特别地包括(参见图 1)：

步骤 I

- 装有催化剂的反应器(100)；
- 三氯乙烯(101)和 HF(102)的入口；
- HCl 蒸馏塔(103)；
- F133a+HF 与重产物的分离塔(104)

步骤 II

- 往氯化反应器(200)加入：
 - F133a 和 HF(202)；
 - 氯(201)；
- HCl 分离塔(203)；
- 粗制 F123(206)与未反应 F133a(+特别是共沸 HF+未反应的 Cl₂)的分离塔(204)，未反应 F133a 再循环(205)；
- 排出多余 HF 的装置。

步骤 III

- 往氟化反应器(300)供给来自前面步骤塔(204)的粗制 F123 (206 /301), HF(302)和任选地从塔(309)循环的粗制 F124(310);

- 在反应器(300)出口,用于回收该反应副产物 HCl 和未转化 HF 的反应气体处理设备(303, 304 和 305),以及在它们蒸馏之前中和碳氟化合物;

- 塔(306)然后能够在塔顶提取 F125(307),塔底物(308)然后在塔(309)中被蒸馏,得到从其含有的重产物中纯化得到的 F124+F123(310)混合物,所述的混合物然后再循环到反应器(300),以便在其中氟化成 F125。

图 2 表示了这种流程的选择优点,其中塔(207)能够同时纯化来自步骤 II 塔(204)的粗制 F123 (206)和步骤 III 塔(306)底的 F124+F123 混合物:在这种选择中,它能提供更合适产物的反应(300),因此塔(309)不再有理由存在了。

当然,工业设备包括可连续使用的补充设备(清洗、蒸发器、过热器、倾析器)。

因此,本发明还涉及使用三氯乙烯生产 F125 的设备,该设备包括至少如该图表示的设备系列。

现在,通过下述实施例说明本发明,这些实施例只是作为纯说明性给出的。

实施例 1: 在 HF 和基于铁的催化剂存在下,通过氯化 F133a 制备 F123。

在内径 21 毫米的 Inconel 管中,加入 75 厘米³ 催化剂,该催化剂是以沉积在氟化铝上的基于铁的催化剂,Fe 含量为 12 重量%。

HF 流量调节到 0.91 摩尔/小时,温度为 270℃。然后,15 摩尔% 氯的 Cl₂/N₂ 混合物以流量 0.91 摩尔/小时加入反应器中。最后 CF₃-CH₂Cl 以流量 0.90 摩尔/小时加入反应器中,反应的总压力调节到 15 巴。

在反应 24 小时后,抽取气体样品,进行气相色谱分析。在有水和碳酸钠/亚硫酸盐的洗涤瓶中,通过鼓气泡清除来自 HF 和氯反应器的物流,然后用 CaCl₂ 干燥,而后抽取另外的样品。该样品同样地进行气相色谱分析。

F133a 转化率是 7.3%, F123 选择性是 96.9%, 110 系/120 系的比

是 2.9%。

实施例 2-4：在 HF 和基于铁的催化剂存在下，通过氯化 F133a 制备 F123。

按照与实施例 1 同样的方案，试验不同的条件。试验条件与得到的结果汇集于下表中：

条件	实施例 2	实施例 3	实施例 4
温度, °C	270	280	280
RM Cl ₂ /F133a	0.25	0.15	0.25
RM HF/F133a	1.1	1.1	1.2
Tc (秒)	27	32	27
结果			
F133a 转化率, %	9.0	9.4	12.6
F123 选择性, %	96.4	94.8	93.7
110/120 系的比例, %	3.4	3.9	5.7

实施例 5-7：在 HF 和氟化铝作为催化剂存在下，通过氯化 F133a 制备 F123。

按照与实施例 1 同样的方案，但用氟化铝代替该催化剂，试验不同的条件。

试验条件与得到的结果汇集于下表中：

条件	实施例 5	实施例 6	实施例 7
温度, °C	270	280	280
RM Cl ₂ /F133a	0.23	0.18	0.27
RM HF/F133a	1.0	1.2	1.0
Tc (秒)	26	35	29
结果			
F133a 转化率, %	7.9	10.2	11.9
F123 选择性, %	98.4	95.9	96.4
110/120 系的比例, %	1.6	4.1	3.4

实施例 8 (对比): 在氟化铝作为催化剂存在下和无 HF 时, 通过氯化 F133a 制备 F123。

在内径 21 毫米的 Inconel 管中, 加入 75 厘米³ 催化剂(氟化铝)。该催化剂用 1 摩尔/小时无水 HF 于 350℃ 和大气压下处理 15 小时。

反应前, 停止 HF 流量, 温度降到 280℃, 往反应器加入流量为 1.02 摩尔/小时的氮气。然后 15 摩尔 % 氯的 Cl₂/N₂ 混合物以流量 1.02 摩尔/小时加入反应器中。最后 CF₃-CH₂Cl 以流量 1.1 摩尔/小时加入反应器中, 反应的总压力调节到 15 巴。

在反应 24 小时后, 抽取气体样品, 进行气相色谱分析。在有水和碳酸钠/亚硫酸盐的洗涤瓶中, 通过鼓气泡清除来自 HF 和氯反应器的物流, 然后用 CaCl₂ 干燥, 而后抽取另外的样品。该样品同样地进行气相色谱分析。

F133a 转化率是 9.5%, F123 选择性是 76.7%, 110 系/120 系的比是 23.5%。

实施例 9 (对比): 在氟化铝作为催化剂存在下和无 HF 时, 通过氯化 F133a 制备 F123。

按照与实施例 9 同样方案进行试验, 但试验条件如下: 温度 = 280℃, Cl₂/F133a 摩尔比 = 0.27, N₂ /F133a 摩尔比 = 1, 接触时间 = 23 秒。

F133a 转化率是 17%, F123 选择性是 53%, 110 系/120 系的比是 70%。

实施例 10 (对比): 没有 HF 和催化剂时, 通过氯化 F133a 制备 F123。

在内径 21 毫米的真空 Inconel 管中, 加热到 280℃, 以流量 0.94 摩尔/小时加入氮气, 以及以流量 0.95 摩尔/小时加入 15 摩尔 % 氯的 Cl₂/N₂ 混合物。最后 CF₃-CH₂Cl 以流量 0.88 摩尔/小时加入反应器中, 反应的总压力调节到 15 巴。

在反应 24 小时后, 抽取气体样品, 进行气相色谱分析。在有水和碳酸钠/亚硫酸盐的洗涤瓶中, 通过鼓气泡清除来自 HF 和氯反应器的物流, 然后用 CaCl₂ 干燥, 而后抽取另外的样品。该样品同样地进行气相色谱分析。

F133a 转化率是 2.5%, F123 选择性是 91%,

110 系/120 系的比是 8.5%。

实施例 11 (对比): 没有 HF 和催化剂时, 通过氯化 F133a 制备 F123。

按照与实施例 15 同样方案进行试验, 但试验条件如下: 温度 = 280 °C, $\text{Cl}_2/\text{F133a}$ 摩尔比 = 0.25, $\text{N}_2/\text{F133a}$ 摩尔比 = 1, F133a 流量 = 0.93 摩尔/小时。

F133a 转化率是 2.8%, F123 选择性是 87%, 110 系/120 系的比是 13%。

实施例 12 (对比): 在 HF 和氟化铝载带的 Ni-Cr 催化剂存在下, 通过氯化 F133a 制备 F123。

在内径 21 毫米的 Inconel 管中, 加入 75 厘米³ 氟化铝载带的 Ni-Cr 催化剂, Ni 含量为 6 重量%, Cr 含量为 6 重量% (如在专利 FR 2669022 中所描述的那样制备)。该催化剂用 1 摩尔/小时无水 HF 于 350 °C 和大气压下处理 15 小时。

反应前, HF 流量调整到 1.2 摩尔/小时, 温度在 280 °C。然后, 15 摩尔% 氯的 Cl_2/N_2 混合物以流量 1.56 摩尔/小时加入反应器中。最后 $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$ 以流量 1.18 摩尔/小时加入反应器中, 反应的总压力调节到 15 巴。

在反应 24 小时后, 抽取气体样品, 进行气相色谱分析。在有水和碳酸钠/亚硫酸盐的洗涤瓶中, 通过鼓气泡清除来自 HF 和氯反应器的物流, 然后用 CaCl_2 干燥, 而后抽取另外的样品。该样品同样地进行气相色谱分析。

F133a 转化率是 12.8%, F123 选择性是 75.3%, 110 系/120 系的比是 8.2%。

实施例 13-14 (对比): 在 HF 和氟化铝载带的 Ni-Cr 催化剂存在下, 通过氯化 F133a 制备 F123。

按照与实施例 13 同样的方案, 试验不同的条件。结果列于下表中:

条件	实施例 13	实施例 14
温度, °C	270	280
RM Cl ₂ /F133a	0.28	0.28
RM HF/F133a	1.0	0.9
Tc (秒)	32	31
结果		
F133a 转化率, %	16.9	21
F123 选择性, %	73.7	74
110/120 系的比例, %	13.1	12.9

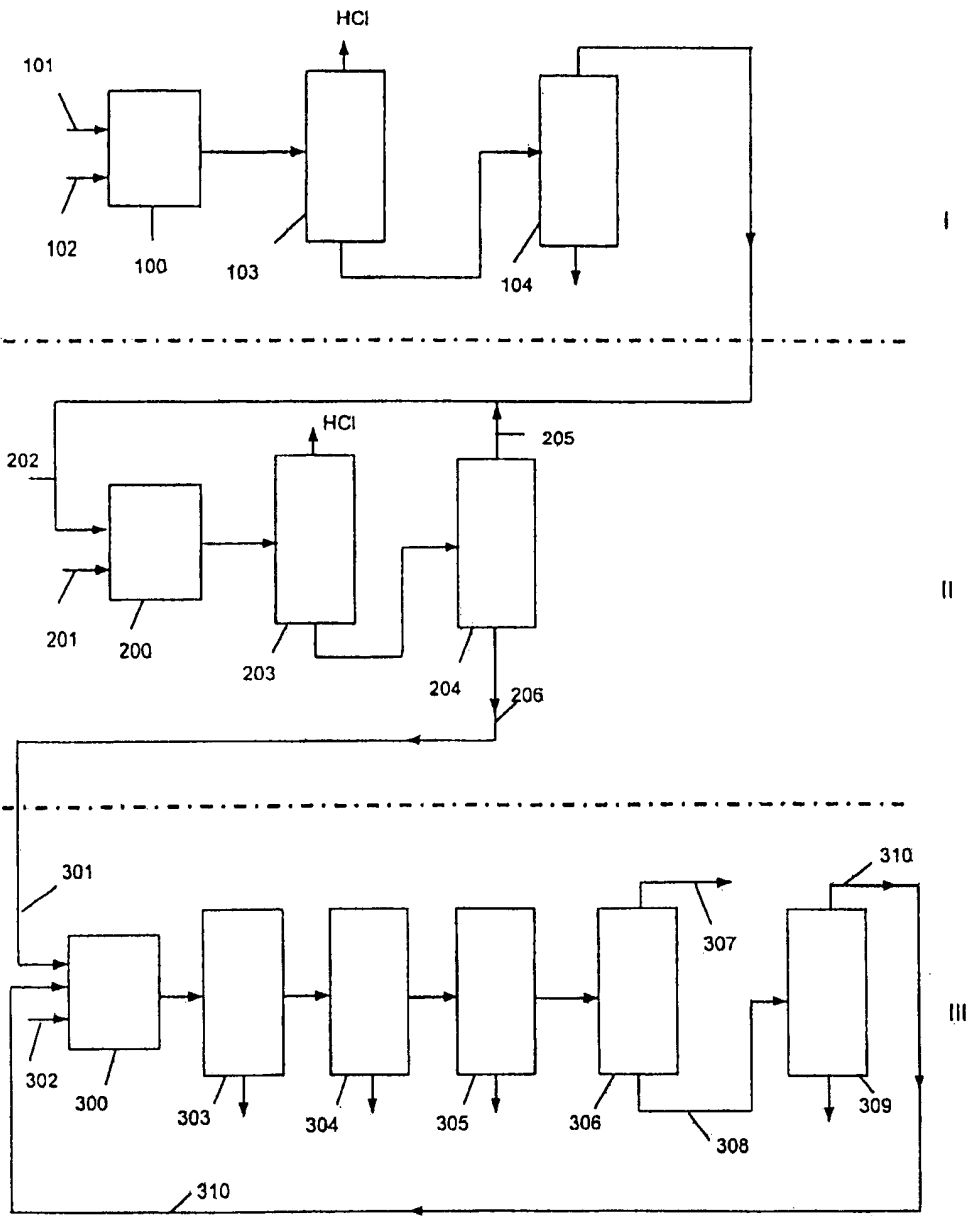


图 1

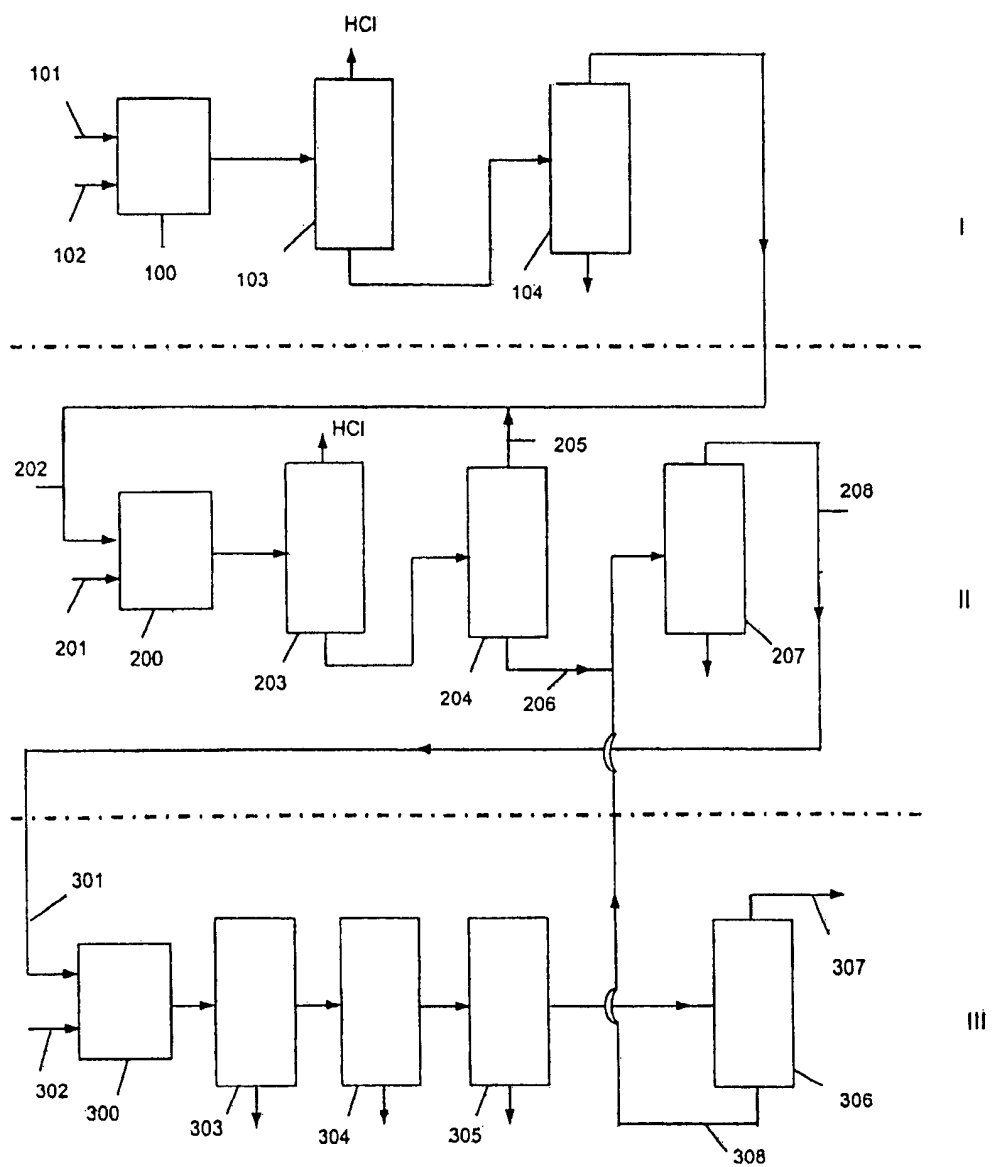


图 2