



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201035008 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：098144261

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 22 日

(51)Int. Cl.：

C07C17/25 (2006.01)

C07C21/18 (2006.01)

C07C21/22 (2006.01)

B01J23/86 (2006.01)

B01J23/78 (2006.01)

(30)優先權：2008/12/22

美國

61/139,808

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)

美國

(72)發明人：那帕 馬瑞歐 約瑟芬 NAPPA, MARIO JOSEPH (US)；史威根 艾卡特雷那 N

SWEARINGEN, EKATERINA N. (RU)

(74)代理人：黃章典

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 32 頁

(54)名稱

製造二氫氟化烯烴之加氫脫氯方法

METHOD OF HYDRODECHLORINATION TO PRODUCE DIHYDROFLUORINATED OLEFINS

(57)摘要

本發明揭示製備含氟烯烴之方法，包括於催化劑存在下，於足以引起氯氟烯之氯取代基以氫置換的溫度，使氯氟烯與氫接觸，以產生含氟烯烴，其中該催化劑為包括鉻、鎳與任選自由鉀與銫組成之鹼金屬。本發明亦揭示用於氯氟烯之加氫脫氯之催化劑組成物，該催化劑組成物包括鉻、鎳與任選自由鉀與銫組成之鹼金屬，以及製造該催化劑之方法。



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201035008 A1

(43)公開日：中華民國 99 (2010) 年 10 月 01 日

(21)申請案號：098144261

(22)申請日：中華民國 98 (2009) 年 12 月 22 日

(51)Int. Cl.：

C07C17/25 (2006.01)

C07C21/18 (2006.01)

C07C21/22 (2006.01)

B01J23/86 (2006.01)

B01J23/78 (2006.01)

(30)優先權：2008/12/22

美國

61/139,808

(71)申請人：杜邦股份有限公司 (美國) E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY (US)

美國

(72)發明人：那帕 馬瑞歐 約瑟芬 NAPPA, MARIO JOSEPH (US)；史威根 艾卡特雷那 N

SWEARINGEN, EKATERINA N. (RU)

(74)代理人：黃章典

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：15 項 圖式數：0 共 32 頁

(54)名稱

製造二氫氟化烯烴之加氫脫氯方法

METHOD OF HYDRODECHLORINATION TO PRODUCE DIHYDROFLUORINATED OLEFINS

(57)摘要

本發明揭示製備含氟烯烴之方法，包括於催化劑存在下，於足以引起氯氟烯之氯取代基以氫置換的溫度，使氯氟烯與氫接觸，以產生含氟烯烴，其中該催化劑為包括鉻、鎳與任選自由鉀與銫組成之鹼金屬。本發明亦揭示用於氯氟烯之加氫脫氯之催化劑組成物，該催化劑組成物包括鉻、鎳與任選自由鉀與銫組成之鹼金屬，以及製造該催化劑之方法。

六、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明一般係關於合成氟化烯烴的方法。

[相關申請案之交叉參考文獻]

本申請案主張2008年12月22日申請之美國臨時申請案第61/139,808,號之優先權。

【先前技術】

根據蒙特婁議定書協議，氟碳工業於過去數十年中一直不斷地尋找替代冷凍劑，以逐步淘汰消耗臭氧之氯氟碳烴(CFCs)與氫氯氟烴(HCFCs)。諸多應用解決方案中，係以商業化之氫氟烴(HFC)化合物來用為冷凍劑、溶劑、滅火劑、發泡劑與推進劑。該等新穎化合物，例如當今廣泛使用之HFC冷凍劑、HFC-134a與HFC-125，由於具有零臭氧耗竭潛能勢，因此不受蒙特婁議定書當前規範而無需逐步淘汰。

除了臭氧耗竭的考量外，全球暖化是諸多該等應用中之另一考量因素。因此，需要一種能既能符合低臭氧耗竭標準，同時又較不會導致全球暖化之組合物。據信，某些氫氟化烯烴類能滿足該二目標。因此，需要一種能提供既不含氯，同時又較不會導致全球暖化的鹵化烴與氟化烯烴之製造方法。

【發明內容】

本發明揭示一種製備含氟烯烴之方法，其包括於催化劑存在下，於足以引起氯氟烯之氟取代基以氫置換的溫度，

使氯氟烯與氫接觸，以產生含氯烯烴，其中該催化劑包括鉻與鎳，以及任選自由鉀與銫組成之鹼金屬。本發明亦揭示一種製備含氯炔之方法，包括於氣相中、催化劑存在下，於足以引起氯氟烯之氯取代基去除的溫度，使氯氟烯與氫接觸，以產生含氯炔，其中該催化劑包括銅、鎳、與任選自由鉀與銫組成之鹼金屬。本發明亦揭示一種用於氯氟烯之加氫脫氯作用之催化劑組成物，其中該催化劑包括銅、鎳與選自由鉀與銫組成之鹼金屬，以及揭示製造該等催化劑之方法。

前述一般說明與其後詳細說明僅作為例示與說明而非用於限制，本發明之範圍應如附錄申請專利範圍所界定者。

【實施方式】

本發明揭示製備含氯烯烴之方法，包括於催化劑存在下，於足以引起氯氟烯之氯取代基以氫置換的溫度，使氯氟烯與氫接觸，以產生含氯烯烴，或是於足以引起氯氟烯之氯取代基去除的溫度，使氯氟烯與氫接觸，以產生含氯炔。本發明亦揭示用於氯氟烯之加氫脫氯作用之催化劑組成物，包括銅、鎳與選自由鉀與銫組成之鹼金屬，以及揭示製造該等催化劑之方法。多種態樣與實例已於上文詳細說明且僅作為示例而非限制。

閱讀本說明書之後，此項技術領域中具有通常知識者應可理解可能的其他態樣與實例而不悖離本發明之範疇。

一個或多個實例之其他特徵與優勢將由下文知詳細說明與申請專利範圍而為明確。

於下文揭示實例之詳細說明之前，先予以定義或釐清某些詞語。

如使用於本文，詞語氯氟烯意指式 $R_fCCl=CClR_f$ 之化合物，其中 R_f 係為全氟烷基，其係獨立地選自由以下各者組成之群： CF_3 (全氟甲基)、 C_2F_5 (全氟乙基)、 $n-C_3F_7$ (全氟正丙基)、 $i-C_3F_7$ (全氟異丙基)、 $n-C_4F_9$ (全氟正丁基)、 $i-C_4F_9$ (全氟異丁基) 與 $t-C_4F_9$ (全氟第三丁基)。如使用於本文，氯氟烯意指可為 *E*-立體異構物、*Z*-立體異構物或其混合物。

如使用於本文，詞語含氟烯烴意指式 *E*-或 *Z*- $R^1CH=CHR^2$ 之化合物，其中 R^1 與 R^2 係為全氟烷基，其係獨立地選自由以下各者組成之群： CF_3 、 C_2F_5 、 $n-C_3F_7$ 、 $i-C_3F_7$ 、 $n-C_4F_9$ 、 $i-C_4F_9$ 與 $t-C_4F_9$ 。

如使用於本文，詞語含氟炔意指式 $R^1CH\equiv CHR^2$ 之化合物，其中 R^1 與 R^2 係為全氟烷基，其係獨立地選自由以下各者組成之群： CF_3 、 C_2F_5 、 $n-C_3F_7$ 、 $i-C_3F_7$ 、 $n-C_4F_9$ 、 $i-C_4F_9$ 與 $t-C_4F_9$ 。

一實例中，氯氟烯為 1,1,1,4,4,4-六氟-2,3-二氯-2-丁烯 (CFC-1316mxx)，以及含氟烯烴為 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯 (HFC-1336mzz)。另一實例中，氯氟烯為 1,1,1,4,4,5,5,5-八氟-2,3-二氯-2-戊烯 (CFC-1418mxx)，以及含氟烯烴為 1,1,1,4,4,5,5,5-八氟-2-戊烯。又另一實例中，氯氟烯為 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) 以及含氟烯烴為 1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,8-十

四氟-4-辛烯(HFC-173-14mcczz)。一實例中，氣氟烯為1,1,1,4,4,4-六氟-2,3-二氯-2-丁烯(CFC-1316mxx)，以及含氟炔為1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔。

此項技術領域已知含有銅、鎳、鉻、鈮與鈣之氫化作用催化劑。其等可藉由 Satterfield 於 pages 87-112 in *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, 2nd edition (McGraw-Hill, New York, 1991)所揭示之一般沉澱方法或進入方法予以製備。

一實例中，所使用之催化劑組成物包括銅、鎳及/或鉻。所適用組分包括鹵化物，例如 CuF、CuCl、CuCl₂、CuClF、NiF₂、NiCl₂、NiClF、CrF₃、CrCl₃、CrCl₂F 與 CrClF₂；氧化物，例如 CuO、NiO 與 Cr₂O₃；以及鹵氧化物，例如銅氟氧化物與鉻氟氧化物。鹵氧化物可藉由傳統步驟而產生，例如金屬氧化物之鹵化作用。製備含氟炔方法之一實例中，所使用之催化劑組成物包括銅與鎳。製備含氟炔方法之另一實例中，所使用之催化劑組成物包括銅、鎳與鉻。製備含氟炔烯烴方法之另一實例中，所使用之催化劑組成物包括鎳與鉻。

某些實例中，本發明之催化劑可含有其他組分，某些該等組分被考慮用以改良催化劑組成物之活性及/或壽命。該等催化劑包括以鉀、鈉、銣或其組合加以促進之催化劑。不欲受特別理論所侷限，據信鹼金屬促進劑可降低催化劑隨時間之衰退速率。

催化劑可為有載體或無載體。適用載體包含例如金屬氟

化物、氧化鋁與氧化鈦。一實例中，催化劑載體為II族金屬之氟化物，包括氟化鎂、氟化鈣、氟化鋇與氟化鋇。一實例中，載體為氟化鈣。一實例中，催化劑係實質地上由以下成分組成：經鉀鹽促進之銅、鎳與鉻之氧化物(各個該等氧化物較佳地為等莫耳量)，其載體為氟化鈣。

一實例中，催化劑含有比例為約1.0莫耳CuO、約0.2至1.0莫耳NiO、約1至1.2莫耳Cr₂O₃於約1.3至2.7莫耳CaF₂，根據總催化劑重量以約1至20重量百分比選自由K、Cs與Rb組成之鹼金屬促進劑。一實例中，以K為促進劑時，其量為總催化劑之約2至20重量百分比。另一實例中，鹼金屬之量為約5至15重量百分比。不欲受特別理論所侷限，據信鹼金屬促進劑對於用以製造含氟烯類之催化劑組成物的添加，增加烯製造之選擇率，但同時降低起始物質的轉換，特別是較高濃度的鹼金屬時。

一實例中，以氟化鈣為載體，可藉由水性介質中所含之銅、鎳與鉻(與任選之鋁與鋅)鹽類，經過共沉澱、清洗、加熱與乾燥該沉澱物來進行催化劑之製備，。當鹼金屬碳酸鹽用於沉澱步驟以開始製造所對應不溶性銅、鎳或鉻之碳酸鹽類時，鹼金屬對抗離子可於清洗步驟中於碳酸鹽沉澱後清洗移除。

歷經沉澱、清洗與乾燥步驟後，進行沉澱催化劑之煅燒。催化劑於溫度375℃至650℃煅燒。某些實例中，催化劑煅燒2小時至16小時。其他實例中，催化劑煅燒2小時至8小時。其他實例中，催化劑煅燒2小時至4小時。

於必須使用鹼金屬促進劑之實例中，於煅燒將銅、鎳與鉻轉換為各別之氧化物之前，鹼金屬化合物(例如，KOH、KF、 K_2CO_3 或 $CsCO_3$ 或Rb鹽)係沉積於已乾燥沉澱物之上。其中，可使用任何可溶性銅、鎳與鉻化合物。一實例中，銅、鎳與鉻鹽類為氯化物或硝酸鹽。另一實例中，鹽類為硝酸鹽。一實例中，於共沉澱之前可添加例如KOH、KF、 K_2CO_3 或 $CsCO_3$ 或Rb鹽之促進劑。一實例中，促進劑可為多於一種之鹼金屬化合物之混合物。

一實例中，催化劑可經過粒狀、壓製為片狀或塑形處理為其所需形態。為了於處理催化劑為所需形態如粒狀或壓碎過程中，確保催化劑之物理完整性，催化劑中可加入例如黏結劑與潤滑劑之添加劑。適用添加劑包括碳與石墨。當黏結劑及/或潤滑劑添加至催化劑時，其通常包括為催化劑重量之約0.1至5重量百分比。

一實例中，催化劑於使用前係於升高溫度中以氫、空氣或氧，進行活化。於本發明之製法使用一段時間後，催化劑活性可能降低。當此情況發生時，催化劑可於無有機物質存在下，於升高溫度中以氫、空氣或氧進行再活化。

一實例中，於銅/鎳/鉀催化劑中，銅：鎳：選自由鉀與銫組成之鹼金屬之莫耳比為由約0.1至約0.9銅，由約0.1至約0.9鎳，與由約0.01至約0.3鉀。一實例中，於銅/鎳/鉀催化劑中，銅：鎳：鉀之莫耳比為0.5:0.4:0.1。另一實例中，莫耳比為0.45:0.45:0.1。再另一實例中，莫耳比為0.3:0.6:0.1。再另一實例中，莫耳比為0.3:0.5:0.2。再另一

實例中，莫耳比為0.5:0.45:0.05。一實例中，總催化劑物質相對於載體之重量比為由約1:2至約約2:1。

催化劑包括鉻與鎳之實例中，鉻對鎳之莫耳比為由1:9至9:1。其他實例中，鉻對鎳之莫耳比為由1:3至3:1。再其他實例中，鉻對鎳之莫耳比為由1:2至2:1。

一實例中，製法之接觸時間的範圍由約2至約120秒。

一實例中，氫相對於氯氟烯之比率為由約1:1至約7.5:1。另一實例中，氫相對於氯氟烯之比率為由約1:1至約約5:1。另一實例中，氫相對於氯氟烯之比率為由約5:1至約約20:1。

一實例中，製備含氯烯烴與含氯炔的方法包括使氯氟烯與氫於耐酸之合金材料所成之反應槽中接觸。該等耐酸之合金材料包括不鏽鋼、高鎳合金，例如蒙耐合金(Monel)、哈氏合金(Hastelloy)與英高鎳合金(Inconel)。一實例中，反應發生於氣相。

一實例中，製法進行之溫度可為於適用催化劑下足以引起以氫置換氯取代基的溫度。另一實例中，製法係於由約100°C至約450°C的溫度進行。於此溫度範圍中，可預見使用不同的催化劑，會需要溫度會不同。於包括鎳與銅的催化劑上製造含氯炔之方法的一實例中，製法係於至少350°C的溫度進行。

某些實例中，加氫脫氯的壓力並不重要。其他實例中，製法係於大氣壓力或自生壓力(*autogenous pressure*)中進行。若採用方法將反應中所形成氯化氫之過量壓力排出，

可令副產物形成情形降到最低程度。反應之附加產物可能包含部分加氫脫氯之中間體、飽和氫化化合物、各種部分氯化中間體或飽和化合物、與氯化氫(HCl)。舉例而言，其中氯氟烯為2,3-二氯-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(CFC-1316mxx，E-及/或Z-異構物)，除了E-及/或Z-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(E-及/或Z-HFC-1336mzz)之外，所形成之化合物可包括1,1,1,4,4,4-六氟丁烷(HFC-356mff)H、五氟丁烷(HFC-1345，不同異構物)、2-氯-1,1,1,4,4,4-六氟丁烷(HFC-346mdf)，E及/或Z-2-氯-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(E-及/或Z-HCFC-1326mxz)與1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔(HFB)。某些實例中，當起始之氯氟烯為2,3-二氯-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯，1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔為主要產物。

如使用於本文，詞語「包括」(comprise或coimprising)、「包含」(nclude或including)、「具有」(have或has)或其等之其他變換語，意指涵蓋非排除之包括之意。舉例而言，包所列元件之製法、方法、物件或裝置，並不需要僅限制為該等元件而是可包括未呈現於所列元件之其他元件或本質上固有於該等製法、方法、物件或裝置者。再者，除非明白表示為相反之意，「或」意指包含且非排除之或。舉例而言，條件A或B係滿足下述之任一者：A為真(或存在)且B為偽(或不存在)，A為偽(或不存在)且B為真(或存在)，以及A與B兩者皆為真(或存在)。

同時，「一」或「一個」之使用係應用於本為所敘述之元件與組分。此僅為便利於提供理解本發明範疇之一般意

義。此說明應解讀為包括一種或至少一種且單一亦包括多數之意，除非另行定義。

群組編號係使用可見於 *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 81st Edition (2000-2001) 之「New Notation」協定之週期表元素中之欄。

本文所使用的所有技術和科學術語具有與本發明所屬領域中一般技術人員通常理解的含義相同的含義，除非另行定義。雖然類似於或均等於本文所揭示之方法與材料可使用於實施或測試本發明之實例，適用的方法與材料係如下文所述。本文所述及之所有文獻、專利申請案專利與其他參考文獻，皆併入本文作為參考文獻，除非另以他文述及。衝突的情況時，以包括定義之本發明的說明書為主。此外，材料、方法與實例僅為例式而非限制之意。

實例

本發明所揭示之概念將進一步揭示於下述實例中，其並不限制本發明申請專利範圍所述之發明範圍。

實例中，可使用下述縮寫或代碼：

CT=接觸時間

t-1336=*E*-1336mzz=*E*-CF₃CH=CHCF₃

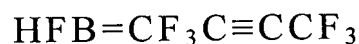
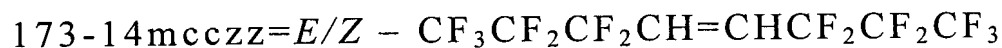
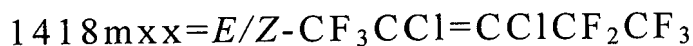
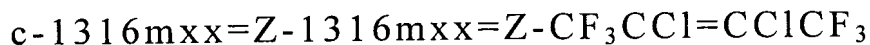
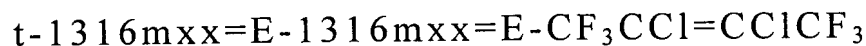
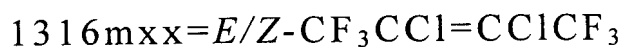
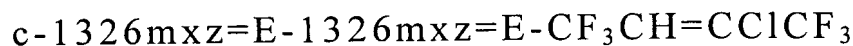
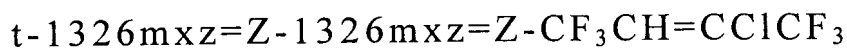
c-1336=*Z*-1336mzz=*Z*-CF₃CH=CHCF₃

356mff=CF₃CH₂CH₂CF₃

1345=C₄H₃F₅

346mdf=CF₃CHClCH₂CF₃

1326=*E*-及/或*Z*-CF₃CH=CClCF₃



實例 1

實例 1 揭示包括銅、鎳與鉀之催化劑的製備。

172.5 g(0.72 mole)之 $Cu(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (溶解於 375 ml 之水) 與 218.25 g(0.625 mole) 之 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (溶解於 375 ml H_2O) 之溶液，一起混合後添加 261 g(3.3 mole) 之 NH_4HCO_3 (溶解於 3L H_2O)。所得漿狀物攪拌 1 小時，使其靜置隔夜後過濾(濾紙)。固體置於具有 2 L 水之燒杯，攪拌且再次過濾。經混合之碳酸鹽類於真空、90°C 乾燥 24 小時。而後進行壓碎。製得 219 g 之 $CuCO_3/NiCO_3$ 。製備 22 g 之 K_2CO_3 (溶解於 130 ml 之水) 之溶液。此溶液倒入至 $CuCO_3/NiCO_3$ 之混合物。所得混合物於烘箱中，偶爾攪拌，於 90°C 乾燥。而後該樣品置於空氣中，在 400°C 煅燒 2

小時。感應耦合電漿質譜分析(Inductively coupled plasma mass spectrometry)顯示下述含量 11.2% K、27.2% Ni 與 34.7% Cu。

實例 2

實例 2 揭示於氟化鈣上包括銅、鎳、鉻與鉀之催化劑的製備。

硝酸鈣(2.7 莫耳)水溶液與氟化鉀(5.4 莫耳)水溶液混合，加熱，且於 100°C 短暫地攪拌以形成 CaF_2 之漿狀物。對此漿狀物以固體添加硝酸銅(1 莫耳)、硝酸鎳(1 莫耳)與硝酸鉻(1 莫耳)。漿狀物於 70 至 80°C 攪拌，直到除了 CaF_2 以外之固體完全溶解。接著於 1 小時間以氫氧化鉀水溶液添加 0.1 莫耳之 KOH，令混合物短暫地沸騰。漿狀物冷卻至 40 至 50°C 後過濾。徹底地清洗固體以降低鉀含量至無法偵測的程度。乾燥後，以溶液方式添加氫氧化鉀數量，足令催化劑能含有 9 重量百分比之鉀。再次乾燥後，催化劑於 600°C 煅燒 8 至 16 小時，而後經粒狀處理，篩選出 1 至 2 mm 顆粒。此催化劑與 1 至 5 重量%之「Sterotex」粉末潤滑劑(註冊商標，Capital City Products Co., Columbus Ohio, division of Stokely-Van Camp，用於其可食用之氫化蔬菜油)混合，由 Stokes 製錠機製得 $1/8" \times 1/8"$ (3.2 mm $\times$ 3.2 mm) 圓片狀。

實例 3

實例 3 揭示於氟化鈣上包括銅、鎳與鉀之催化劑的製備。

94 之 $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (於 500 ml 之 H_2O)之溶液添加至 118 g 之

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (於 500 ml 之 H_2O)之溶液中以形成漿狀物。對此漿狀物添加含有 116.5 g 之 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 與 145.5 g 之 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (於 1 L 之水)之溶液。攪拌所得漿狀物後，添加 176 g 之 NH_4HCO_3 (溶解於 1 L 之水)之溶液。攪拌後，所得濾餅以 5 L 之水清洗且於 120°C 乾燥。經乾燥之材料壓碎為 20 目尺寸，產出 130.9 g 之粉末。13.2 g 之 K_2CO_3 溶解於 75 ml 之水且於攪拌中添加至該粉末。而後將燒杯置於乾燥烘箱中。每 30 至 45 分鐘攪拌催化劑直到其乾燥。而後該粉末於空氣中、於 400°C 煅燒 2 小時。將粉末加壓與處理成片狀。

實例 4

實例 4 說明包括銅、鎳與鉍之催化劑的製備。

172.5 gm(0.72 莫耳)之 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解於 375 ml 之水。218.25(0.625 莫耳)之 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解於 375 ml H_2O 。該二溶液一起混合且添加至 261 g(3.3 莫耳)之 NH_4HCO_3 (溶解於 3 L H_2O)之溶液。所得漿狀物攪拌 1 小時使其靜置隔夜後，進行過濾(藉由濾紙)。所得固體置於具有 2 L 水之燒杯，進行攪拌並再次過濾。固體於真空、 90°C 乾燥 24 小時。而後進行壓碎。此產物為約 220 g 之 $\text{CuCO}_3/\text{NiCO}_3$ 。

40 g 之 Cs_2CO_3 溶解於 125 ml 之水。此溶液攪拌至 220 g 之 $\text{CuCO}_3/\text{NiCO}_3$ 。將潮濕混合物置於烘箱中，偶爾攪拌，並予以乾燥。壓碎所得固體，且於 400°C 煅燒。

實例 5

實例 5 說明 CFC-1316mxx 於 K/Ni/Cu 轉換為 HFC-1336 mzz。

英高鎳合金管 (5/8 inch OD) 填充 6 cc (9.51 gm) 之實例 1 之 K/Ni/Cu 催化劑 (壓碎後篩選至 12/20 目尺寸)。催化劑以氫氣 (多達 20 sccm, $3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3$) 於 260°C 處理 4 小時後，於 350°C 處理 16.5 小時。溫度降低至 325°C，且氫氣流速降低至 8.8 sccm ($3.3 \times 10^{-8} \text{ m}^3$)。CFC-1316mxx 以 0.44 ml/hour 經由設定於 89°C 之噴霧器饋料，總接觸時間約 29 秒。運轉 24 小時後，CFC-1316mxx 之轉換約 41%，具有對 Z-2,3-二氫六氟-2-丁烯之選擇率為 75%。主要副產物為六氟-2-丁炔，其可回收且轉換為所需之產物。包括丁炔，對於 Z-2,3-二氫六氟-2-丁烯之選擇率約 90%。

維持該等條件運轉 202 小時，直到轉換下降至約 19%。此時將催化劑如表 1 所示，於 300°C 以空氣再生。

表 1

分鐘	Air (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

此催化劑一開始以氫處理，且溫度設定為 325°C。而後調整氫氣流速為 8.8 sccm ($3.3 \times 10^{-8} \text{ m}^3$)。CFC-1316mxx 使用

N_2 為 2.4 sccm($4.0 \times 10^{-8} \text{ m}^3$) 推送，以 0.44 ml/hour 經由設定於 89°C 之噴霧器饋料。運轉 23 小時後，CFC-1316mxx 之轉換約 35%，具有對 Z-2,3-二氫六氟-2-丁烯之選擇率為 75% 且總選擇率(包括丁炔)為 88%。此催化劑運轉 378 小時，包括 2 次再生。此運轉過程中，丁炔形成之速率顯示為每小時增加 2.9×10^{-4} 百分比，明顯地為催化劑之活性下降速率之指標。

實例 6

實例 6 說明 CFC-1316mxx 於 K/Ni/Cu 轉換為 HFC-1336mzz。

英高鎳合金管(5/8 inch OD)填充 8 cc(9.51 gm)之實例 1 之 K/Ni/Cu 催化劑(其經壓碎且篩選至 12/20 目尺寸)。催化劑以氫(多達 20 sccm, $3.3 \times 10^{-7} \text{ m}^3$)於 260°C 處理 4 小時後，於 350°C 處理 16.5 小時。溫度降低至 325°C，且氫流速降低至 8.8 sccm($3.3 \times 10^{-8} \text{ m}^3$)。CFC-1316mxx 以 0.19 ml/hour 經由設定於 89°C 之噴霧器饋料，總接觸時間約 60 秒。運轉 24 小時後，CFC-1316mxx 之轉換約 27%，具有對 Z-2,3-二氫六氟-2-丁烯之選擇率為 72%。於此條件下形成非常少的六氟-2-丁炔。維持該等條件無空氣再生運轉 266 小時後，CFC-1316mxx 之轉換為 13%，具有對 Z-2,3-二氫六氟-2-丁烯之選擇率為 82%。於此運轉過程中，丁炔形成之速率顯示為每小時增加 8.0×10^{-6} 百分比，其顯示不值得作為催化劑之活性下降速率之指標。

實例 7

實例說明 CFC-1316mxx 於 Cs/Ni/Cu 轉換為 HFC-1336mzz。

哈氏合金管 (.625" OD×.576 ID×10" L) 填充 11 cc 之實例 4 之催化劑 (其經壓碎且篩選至 12/20 網眼)。此反應器之包裝部分藉由 5.0"×1" 陶瓷帶加熱器挾住反應器之外側而加熱反應器。反應器壁與加熱器之間放置熱偶以測量反應氣溫度。催化劑於 20 sccm (3.33×10^{-7} m³/s) 之氮氣流下，藉由於 26°C 加熱反應器 30 分鐘而活化。而後氮氣流逐漸降低 (3 小時內) 的同時，增加氮氣流至 20 sccm (3.33×10^{-7} m³/s)。氮氣流維持於 20 sccm (3.33×10^{-7} m³/s)，且反應器加熱至 350°C。維持該等條件隔夜 (約 16 小時)。反應器冷卻至 250°C 立即測試。

1316mxx 之加氫脫氯係於 275 至 325°C 之溫度範圍，以 30 秒接觸時間與氮氣對 1316mxx 之比率為 7:1 而進行研究。此反應之產物藉由 GCMS 分析而獲得如表 2 所列出之莫耳濃度。

表 2

H ₂ /1316 比率	接觸時間，秒	溫度 °C	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

實例 8 K/Cu/Ni/CaF₂

Ca(NO₃)₂·4H₂O [(134.5 g, 0.57 莫耳) 溶解於 757 ml 之 H₂O] 與 KF·2H₂O [(108.1 g, 1.15 莫耳) 溶解於 757 ml 之 H₂O] 的溶液，同時添加至含有 1419 ml 之水的反應槽以形成漿

狀物。攪拌30分鐘後， $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (154.9 g, 0.53莫耳) 與 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (121.7 g, 0.52莫耳) 於1000 ml之水，與 K_2CO_3 (200 g, 1.45莫耳) 於1419 ml之水的溶液，同時添加至漿狀物。

過濾漿狀物且以5 L之水清洗2次。而後濾餅於烘箱中乾燥。而後經乾燥之濾餅於375°C煅燒2小時而獲得119 g之催化劑。添加石墨(M-970) (5 g)至催化劑中，於650°C煅燒2小時。

KF (9.7 g) 溶解於30 ml之水。此溶液與65 g之上述所製備之催化劑混合。將混合物置於烘箱，偶爾攪拌，於烘箱中進行乾燥。

而後催化劑於石英槽中還原。催化劑置於石英管中，以500 sccm N_2 沖洗30分鐘，接著以100 sccm He 沖洗30分鐘，所有操作皆在室溫下進行。而後將催化劑以每分鐘5°C的速率加熱至260°C。於260°C， $\text{He}:\text{H}_2$ 之比率以每10分鐘增加10%由100:0變化為0:100。而後樣品以每分鐘5°C的速率加熱至400°C，且維持於此條件4小時。以流動的 H_2 冷卻後，樣品以500 sccm N_2 沖洗且於 N_2/O_2 中鈍化，將流速 O_2 由1%提升至5%，同時維持溫度低於30°C。

催化劑之氫化數據總結於表3。

實例9 Cr/Ni/Cu/ CaF_2

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [(250 g, 1.06莫耳) 溶解於757 ml之 H_2O] 與 $\text{KF} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [(122.5 g, 2.11莫耳) 溶解於757 ml之 H_2O] 的溶液，同時添加至含有1419 ml之水的反應槽以形成漿狀

物。攪拌30分鐘後， $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (362 g (0.905 莫耳)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (154.9 g, 0.53 莫耳) 與 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (121.7 g, 0.52 莫耳) 於 1000 ml 之水，與 K_2CO_3 [(453.6 g, 3.29 莫耳) 於 1419 ml] 之水的溶液，同時添加至漿狀物。

過濾漿狀物且以 5 L 之水清洗 2 次。濾餅於烘箱中乾燥後，於 375°C 煅燒 2 小時。獲得 283 g 之催化劑。添加石墨 (M-970) (11.3 g) 至催化劑中，於 650°C 煅燒 2 小時。

而後催化劑於石英槽中還原。催化劑置於石英管中，以 500 sccm N_2 沖洗 30 分鐘，接著以 100 sccm He 沖洗 30 分鐘，所有操作皆於室溫下進行。而後將催化劑以每分鐘 5°C 的速率加熱至 260°C 。於 260°C ， $\text{He}:\text{H}_2$ 之比率以每 10 分鐘增加 10% 由 100:0 變化為 0:100。而後樣品以每分鐘 5°C 的速率加熱至 400°C ，且於氫氣中維持此條件 4 小時。以流動的 H_2 冷卻後，樣品以 500 sccm N_2 沖洗且於 N_2/O_2 中鈍化， O_2 百分比緩慢由 1% 提升至 5%，同時維持溫度低於 30°C 。

催化劑之氫化數據總結於表 3。

實例 10 K/Cu/Ni/Cr

$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (362 g (0.905 莫耳)、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (154.9 g, 0.53 莫耳) 與 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (121.7 g, 0.52 莫耳) 於 1000 ml 之水的溶液，與 K_2CO_3 (453.6 g, 3.29 莫耳) 於 1419 ml 之水的溶液，添加至含有 700 ml 之水的反應槽。過濾漿狀物且以 5 L 之水清洗 2 次。濾餅於烘箱中乾燥後，於 650°C 煅燒 2 小時。獲得 249 g 之催化劑。添加石墨 (M-970) (10 g) 至催化劑，於 650°C 煅燒 2 小時。

而後催化劑於石英槽中還原。催化劑置於石英管中，以 500 sccm N_2 沖洗 30 分鐘，接著以 100 sccm He 沖洗 30 分鐘，所有操作皆於室溫下進行。而後將催化劑以每分鐘 $5^\circ C$ 的速率加熱至 $260^\circ C$ 。於 $260^\circ C$ ，He: H_2 之比率以每 10 分鐘增加 10% 由 100:0 變化為 0:100。而後樣品以每分鐘 $5^\circ C$ 的速率加熱至 $400^\circ C$ ，且於氫氣中維持此條件 4 小時。以流動的 H_2 冷卻後，樣品以 500 sccm N_2 沖洗且於 N_2/O_2 中鈍化， O_2 百分比緩慢由 1% 提升至 5%，同時維持溫度低於 $30^\circ C$ 。

催化劑之氫化數據總結於表 3。

實例 11 K/Cu/Ni/ CaF_2

此催化劑由 Johnson Matthey Corp 取得且含有約 10% K 與 Cu/Ni 之比率約 1:1，位於氟化鈣載體上。

催化劑之氫化數據總結於表 3。

實例 12 K/Cr/Ni/Cu/ CaF_2

此催化劑由 BASF Corp 取得取得且含有約 10% K 與 Cu/Ni/Cr 之比率約 1:1:2，位於氟化鈣載體上。

催化劑之氫化數據總結於表 3。

實例 13 K/Ni/Cr/ CaF_2

$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (250 g, 1.06 莫耳) 溶解於 757 ml 之 H_2O 的溶液與 $KF \cdot 2H_2O$ (122.5 g, 2.11 莫耳) 溶解於 757 ml 之 H_2O 的溶液，同時添加至含有 1419 ml 之水的反應槽。攪拌 30 分鐘後， $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (362 g (0.905 莫耳)) 與 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (309.8 g, 1.06 莫耳) 於 1000 ml 之水，與 K_2CO_3 (453.6 g, 3.29 莫耳) 於 1419 ml 之水的溶液，同時添加至漿狀物。

過濾漿狀物且以5 L之水清洗2次。而後濾餅於烘箱中乾燥，於375°C煅燒2小時。獲得252 g之催化劑。添加石墨(M-970) (10 g)至催化劑中，於1000°C煅燒2小時。

而後催化劑於石英槽中還原。催化劑置於石英管中，以500 sccm N₂沖洗30分鐘，接著以100 sccm He沖洗30分鐘，所有操作皆於室溫下進行。而後將催化劑以每分鐘5°C的速率加熱至260°C。於260°C，He:H₂之比率以每10分鐘增加10%由100:0變化為0:100。而後樣品以每分鐘5°C的速率加熱至400°C，且維持於此條件4小時。以流動的H₂冷卻後，樣品以500 sccm N₂沖洗且於N₂/O₂中鈍化，O₂緩慢地由1%提升至5%，同時維持溫度低於30°C。

催化劑之氫化數據總結於表3。

實例14 K/Ni/Cr

Cr(NO₃)₃·9H₂O(362 g(0.905 莫耳))與Ni(NO₃)₂·6H₂O(309 g，1.06 莫耳)於1500 ml之水的溶液，與K₂CO₃(453.6 g，3.29 莫耳)於1419 ml之水的溶液，添加至含有700 ml之水的反應槽。過濾所得漿狀物且以5 L之水清洗2次。濾餅於烘箱中乾燥，而後於375°C煅燒2小時。獲得170 g之催化劑。添加石墨(M-970) (6.83 g)至催化劑中，於650°C煅燒2小時。

而後催化劑於石英槽中還原。催化劑置於石英管中，以500 sccm N₂沖洗30分鐘，接著以100 sccm He沖洗30分鐘，所有操作皆於室溫下進行。而後將催化劑以每分鐘5°C的速率加熱至260°C。於260°C，He:H₂之比率以每10分

鐘增加10%由100:0變化為0:100。而後樣品以每分鐘5°C的速率加熱至400°C，且於氫氣中維持此條件4小時。以流動的H₂冷卻後，樣品以500 sccm N₂沖洗且於N₂/O₂中鈍化，O₂濃度緩慢地由1%提升至5%，同時維持溫度低於30°C。

催化劑之氫化數據總結於表3。

實例15 Cu/Ni/CaF₂

此催化劑由Johnson Matthey Corp獲得且含有Cu/Ni之比率約1:1，位於氟化鈣載體上。

催化劑之氫化數據總結於表3。

實例16 Cs/Cu/Ni/CaF₂

此催化劑由Johnson Matthey Corp獲得且含有約10% Cs，且Cu/Ni之比率約1:1，位於氟化鈣載體上。

催化劑之氫化數據總結於表3。

實例17 K/Ni/Cu

Ni(NO₃)₂·6H₂O(232 g，0.79 莫耳)與Cu(NO₃)·2.5H₂O(182.5 g，0.79 莫耳)於1000 ml之水的溶液，與K₂CO₃(300 g，2.175 莫耳)於2000 ml之水的溶液，同時添加至含有1000 ml之水的反應槽。

過濾所得漿狀物且以5 L之水清洗2次。而後濾餅於烘箱中乾燥，於375°C煅燒2小時。獲得124 g之催化劑。石墨(M-970)(5 g)添加至催化劑中，於650°C煅燒2小時。

KF(11 g)溶解於30 ml之水，此溶液與75 g之上述所製備之催化劑混合。將混合物置於烘箱，偶爾攪拌，於100°C乾燥。

而後催化劑於石英槽中還原。催化劑置於石英管中，以 500 sccm N_2 沖洗 30 分鐘，接著以 100 sccm He 沖洗 30 分鐘，所有操作皆於室溫下進行。而後將催化劑以每分鐘 5°C 的速率加熱至 260°C 。於 260°C ，He: H_2 之比率以每 10 分鐘增加 10% 由 100:0 變化為 0:100。而後樣品以每分鐘 5°C 的速率加熱至 400°C ，且於氫氣中維持此溫度 4 小時。以流動的 H_2 冷卻後，樣品以 500 sccm N_2 沖洗且於 N_2/O_2 中鈍化， O_2 濃度緩慢地由 1% 提升至 5%，同時維持溫度低於 30°C 。

催化劑之氫化數據總結於表 3。

實例 18 Cr/Ni

由 AOA Maxam-Chirchiq 獲得商業之鉻-鎳催化劑樣品。

催化劑之氫化數據總結於表 4。

實例 19 K/Cr/Ni

6.5 g 之 KF 溶解於 25 ml 之水且於攪拌中添加至 42 g 之由 AOA Maxam-Chirchiq 獲得商業之鉻-鎳催化劑(參照實例 18)。混合物於 100°C 下，隔夜乾燥，偶爾攪拌。而後將催化劑還原。

催化劑之氫化數據總結於表 4。

實例 20 K/Cr/Ni

按照實例 19 的步驟，50 g 之鉻鎳催化劑以 15 g 之 KF 浸漬與還原。

催化劑之氫化數據總結於表 4。

實例 21. K/Cr/Ni

按照實例 19 的步驟，50 g 之鉻鎳催化劑以 3.75 g 之 KF 浸

漬與還原。

催化劑之氫化數據總結於表4。

實例22 Cu/Ni/Cr/CaF₂

Ca(NO₃)₂·4H₂O[(317.7 g, 1.347 莫耳)溶解於 757 ml H₂O]，與 KF·2H₂O[(155.6 g, 2.7 莫耳)溶解於 757 ml H₂O]的溶液同時添加至含有 1419 ml之水的反應槽。攪拌 30 分鐘後，Cr(NO₃)₃·9H₂O(362 g(0.905 莫耳)、Ni(NO₃)₂·6H₂O(309.8 g, 1.06 莫耳)與 Cu(NO₃)₂·2.5H₂O(182.5 g, 0.79 莫耳)於 1500 ml 之水，與 K₂CO₃ (508 g, 4 莫耳)於 1419 ml 之水的溶液，同時添加至所得漿狀物。

過濾漿狀物且以 5 L 之水清洗 2 次。濾餅於烘箱中乾燥，於 375°C 煅燒 2 小時。獲得 390 g 之催化劑。添加石墨(M-970) (15.6 g)至催化劑中，於 650°C 煅燒 2 小時。

而後催化劑於石英槽中還原。催化劑置於石英管中，以 500 sccm N₂ 沖洗 30 分鐘，接著以 100 sccm He 沖洗 30 分鐘，所有操作皆於室溫下進行。而後將催化劑以每分鐘 5°C 的速率加熱至 260°C。於 260°C，He:H₂之比率以每 10 分鐘增加 10% 由 100:0 變化為 0:100。而後樣品以每分鐘 5°C 的速率加熱至 400°C，且於氫氣中維持此溫度 4 小時。以流動的 H₂ 冷卻後，樣品以 500 sccm N₂ 沖洗且於 N₂/O₂ 中鈍化，O₂ 濃度緩慢地由 1% 提升至 5%，同時維持溫度低於 30°C。

催化劑之氫化數據總結於表3。

實例23 K/Cu/Ni/Cr/CaF₂

100 g 之實例22製備之催化劑於還原前，以 12 g 之KF浸

漬，而後根據實例22予以還原。

催化劑之氫化數據總結於表3。

實例24 Cu/Ni/Cr

$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (362 g (0.905 莫耳))、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (309 g, 1.06 莫耳)與 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (21.7, 0.52 莫耳)於1500 ml之水的溶液，與 K_2CO_3 (508 g, 4 莫耳)於1419 ml之水的溶液，添加至含有1419 ml之水的反應槽。過濾所得漿狀物且以5 L之水清洗2次。濾餅於烘箱中乾燥，於 375°C 煅燒2小時。獲得294 g之催化劑。添加石墨(M-970) (11.76)至催化劑中，於 650°C 煅燒2小時。

而後催化劑於石英槽中還原。催化劑置於石英管中，以500 sccm N_2 沖洗30分鐘，接著以100 sccm He沖洗30分鐘，所有操作皆於室溫下進行。而後將催化劑以每分鐘 5°C 的速率加熱至 260°C 。於 260°C ，He: H_2 之比率以每10分鐘增加10%由100:0變化為0:100。而後樣品以每分鐘 5°C 的速率加熱至 400°C ，且於氫氣中維持此溫度4小時。以流動的 H_2 冷卻後，樣品以500 sccm N_2 沖洗且於 N_2/O_2 中鈍化， O_2 濃度緩慢地由1%提升至5%，同時維持溫度低於 30°C 。

催化劑之氫化數據總結於表4。

實例25 K/Ni/Cu

此催化劑由Johnson Matthey Corp獲得且含有約5% K，且Cu/Ni之比率約1:1。

催化劑之氫化數據總結於表3。

CFC-1316mx轉換為六氟丁炔

英高鎳合金管(5/8 inch OD)填充4 cc催化劑(其經壓碎且篩選至12/20目尺寸)。使用下術一般步驟活化催化劑。將催化劑的溫度提升至260°C且以氮氣(20 sccm, 3.3×10^{-7} m³/sec)沖洗30分鐘。而後氮氣流降低至10 sccm(1.7×10^{-7} m³/sec)且H₂氣流以10 sccm(1.7×10^{-7} m³/sec)饋入15分鐘。而後氮氣流降低至8 sccm(1.3×10^{-7} m³/sec)且H₂氣流提升至12 sccm(2.0×10^{-7} m³/sec)持續15分鐘。而後氮氣流降低至6 sccm(1.0×10^{-7} m³/sec)且H₂氣流提升至14 sccm(2.3×10^{-7} m³/sec)持續15分鐘。而後氮氣流降低至4 sccm(6.7×10^{-8} m³/sec)且H₂氣流提升至16 sccm(2.7×10^{-7} m³/sec)持續15分鐘。而後氮氣流降低至2 sccm(3.3×10^{-8} m³/sec)且H₂氣流提升至18 sccm(3.0×10^{-7} m³/sec)持續15分鐘。而後中斷氮氣流且H₂氣流提升至20 sccm(3.3×10^{-7} m³/sec)持續15分鐘。而後溫度提升至400°C且氣流持續額外的120分鐘。於活化期後，將催化劑床溫度改變為下表所述之特定反應條件。

下表所示數據係於H₂/1316mxx之比率為3.9且接觸(估算於25°C) 20秒所獲得者。反應器之部分流出霧係經由數個閥且藉由GCMS分析。下表為此條件連續操作13至17小時所得最後5次注射的平均值。

表3.六氟-2-丁炔之合成

實例	1316mxx Conv	Sel Z-1336	Sel 丁炔	Sel E-1336	Sel E,Z-1326	溫度°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

表 4.1,1,1,3,3,3-六氟-2-丁烯之合成

實例	1316mxx Conv	Sel Z-1336	Sel 丁炔	Sel E-1336	Sel E,Z-1326	溫度℃	%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%

應注意的是並非上述實例中所揭示之所有活動皆為必需的，特定活動的一部分可為非必需的，而除了上述者之外可進一步的進行一個或多個活動。再者，所列出該等活動之順序不需跟著其所實施的順序。

於前述說明中，已經參照特定實例說明本發明之概念。然而，此項技術領域中具有通常知識者應理解可於近行各種修改與變化而不悖離如下述之申請專利範圍所界定之本發明範疇。因此，說明書與圖式應認定為例示而非侷限之意，且所有該等修改均涵括於本發明之範疇。

已經參照實例揭示優點、其他優勢與解決問題之手段。然而，優點、其他優勢、解決問題之手段與可造成任何優點、優勢或手段發生或成為更明顯之任何態樣，皆不侷限為任何或所有申請專利範圍之重要的、必需的或基本的態樣。

應讚賞的是某些態樣，為了清楚起見，於本文中揭示於不同實例之內容，亦可提供組合於單一實例。相反地，各種態樣，為了簡潔起見，揭示於單一實例之內容，亦可提供於不同的或任何實例中。再者，敘述範圍之參考數值包括鉻數值與該範圍內之任何數值。

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※ 申請案號： 98/44261 C07C 1/5 (2006.01)

※ 申請日： 2009.11.22 ※IPC 分類： C07C 2/8 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文) C07C 2/2 (2006.01)

加氫脫氯製造二氫氟化烯烴的方法 B01J 23/86 (2006.01)

METHOD OF HYDRODECHLORINATION TO PRODUCE
DIHYDROFLUORINATED OLEFINS B01J 23/8 (2006.01)

二、中文發明摘要：

本發明揭示製備含氟烯烴之方法，包括於催化劑存在下，於足以引起氯氟烯之氯取代基以氫置換的溫度，使氯氟烯與氫接觸，以產生含氟烯烴，其中該催化劑為包括鉻、鎳與任選自由鉀與銫組成之鹼金屬。本發明亦揭示用於氯氟烯之加氫脫氯之催化劑組成物，該催化劑組成物包括鉻、鎳與選自由鉀與銫組成之鹼金屬，以及製造該催化劑之方法。

三、英文發明摘要：

Disclosed is a process for the preparation of fluorine-containing olefins comprising contacting a chlorofluoroalkene with hydrogen in the presence of a catalyst at a temperature sufficient to cause replacement of the chlorine substituents of the chlorofluoroalkene with hydrogen to produce a fluorine-containing olefin, wherein said catalyst is a composition comprising chromium, nickel and optionally an alkali metal selected from potassium and cesium. Also disclosed are catalyst compositions for the hydrodechlorination of chlorofluoroalkenes comprising copper, nickel, and an alkali metal selected from potassium and cesium, and methods of making such catalysts.

七、申請專利範圍：

1. 一種用於製備含氟稀烴之方法，其包括於催化劑存在下，於足以引起氯氟烯之氯取代基以氫置換的溫度，由氫氣與式 $R_f\text{CCl}=\text{CCl}R_f$ 之氯氟烯接觸，其中 R_f 係為全氟烷基，係獨立地選自由以下各者組成之群： CF_3 (全氟甲基)、 C_2F_5 (全氟乙基)、 $n\text{-C}_3\text{F}_7$ (全氟正丙基)、 $i\text{-C}_3\text{F}_7$ (全氟異丙基)、 $n\text{-C}_4\text{F}_9$ (全氟正丁基)、 $i\text{-C}_4\text{F}_9$ (全氟異丁基) 與 $t\text{-C}_4\text{F}_9$ (全氟第三丁基)，以產生式 $E\text{-}$ 或 $Z\text{-}R^1\text{CH}=\text{CHR}^2$ 之含氟烯烴，其中 R^1 與 R^2 係為全氟烷基，係獨立地選自由以下各者組成之群： CF_3 、 C_2F_5 、 $n\text{-C}_3\text{F}_7$ 、 $i\text{-C}_3\text{F}_7$ 、 $n\text{-C}_4\text{F}_9$ 、 $i\text{-C}_4\text{F}_9$ 與 $t\text{-C}_4\text{F}_9$ ，其中該催化劑組成物包括鉻與鎳。
2. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該催化劑組成物包括由約10%至約90%鉻與由約90%至約10%鎳。
3. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該催化劑進一步包括選自由鉀、鉍與銻組成之鹼金屬。
4. 如申請專利範圍第3項所述之方法，其中該鹼金屬為由1至30重量百分比。
5. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其中該催化劑係位於載體上。
6. 如申請專利範圍第5項所述之方法，其中該載體為金屬氟化物、氧化鋁或氧化鈦。
7. 如申請專利範圍第6項所述之方法，其中該金屬氟化物係選自氟化鎂、氟化鈣、氟化鋇與氟化鋇。

8. 一種製備含氟炔之方法，其包括於催化劑存在下，於足以引起氯氟烯之氯取代基去除的溫度，使氯氫與使式 $R_fCCl=CClR_f$ 之氯氟烯接觸，其中 R_f 之各者為獨立地選自下述所成群組之全氟烷基： CF_3 (全氟甲基)、 C_2F_5 (全氟乙基)、 $n-C_3F_7$ (全氟正丙基)、 $i-C_3F_7$ (全氟異丙基)、 $n-C_4F_9$ (全氟正丁基)、 $i-C_4F_9$ (全氟異丁基)與 $t-C_4F_9$ (全氟第三丁基)，以產生式 $R^1CH\equiv CHR^2$ 之含氟炔，其中 R^1 與 R^2 之各者為獨立地選自下述所成群組之全氟烷基： CF_3 、 C_2F_5 、 $n-C_3F_7$ 、 $i-C_3F_7$ 、 $n-C_4F_9$ 、 $i-C_4F_9$ 與 $t-C_4F_9$ ，其中該催化劑組成物包括銅與鎳。
9. 如申請專利範圍第8項所述之方法，其中該催化劑進一步包括選自由鉀、銫與銣組成之鹼金屬。
10. 如申請專利範圍第9項所述之方法，其中該催化劑進一步包括鉻。
11. 如申請專利範圍第10項所述之方法，其中該鹼金屬存在約30重量百分比。
12. 如申請專利範圍第8項所述之方法，其中該催化劑係位於載體上。
13. 如申請專利範圍第12項所述之方法，其中該載體為金屬氟化物、氧化鋁或氧化鈦。
14. 如申請專利範圍第8項之方法，其中氫對於氯氟烯之比率為由約1:1至約5:1。
15. 如申請專利範圍第8項之方法，其中該方法係於至少350°C的溫度下進行。

四、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：(無)。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

五、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)