文章编号: 1001-3555(2020)01-0028-08

气相催化异构化氟氯烯烃的方法及机理解释

尚 磊1*, 吴明亮2

(1. 长治职业技术学院,山西长治 046000; 2. 山东淄博鲁华泓锦化工股份有限公司,山东 淄博 525030)

摘要:气相催化是一种绿色环保的化工方法.氟氯烯烃是一种重要的化工原料,其中顺式和反式结构的氟氯烯烃 具有较大的物理属性差异.我们旨在研发一种气相催化异构化氟氯烯烃的方法.首先以 CF₃CCl=CClCF₃为原料, 讨论了不同催化剂的气相异构化效率.其次,采用 XRD、TPD、BET、XPS、GC、GC-MS等手段讨论了催化剂的组 成、酸性强度、催化剂表面酸性种类、催化剂活性组分、异构化产物的组成情况.在此基础之上,提出了异构化的 机理解释.最后,采用4种不同原料,验证了上述机理解释.为工业化生产提供了重要的理论依据.

关键词:气相催化;氟氯烯烃;异构化;催化剂;机理解释

中图分类号: 0643.32 文献标志码: A

氟氯烯烃是一种重要的化工原料,可用作多种 含氟聚合物的单体和含氟精细化学品的中间体^[1-2]. 同时,一些含氟烯烃的全球变暖潜能值极低、温室 效应影响较小,被认为是新一代环保型制冷剂,具 有重要的经济和环境价值^[3-8].氟氯烯烃的顺式和 反式结构通常分别具有独特的物理属性.根据能量 的分布规律特性,反式结构的氟氯烯烃相对比较稳 定,因而在化工合成产物中,具有反式结构的氟氯 烯烃是主要产物.然而,顺式结构烯烃因具有独特 的物理属性,产生了巨大的工业需求^[9].例如,顺 式-1-氯-3,3,3-三氟丙烯是一种无毒、不可燃的制 冷剂,其GWP 值低(值为 4.5),ODP 为 0,可替代 R123 作为高效制冷剂用于制冷设备,可作为发泡 剂使用,也作为替代 HFC-134a 的第四代新型环保 制冷剂,通常被用于空调、冰箱制冷等^[10-13].

氟氯烯烃的制备路线较多,常用的有3种路线:高温裂解法^[14-16]、液碱法^[17-21]和气相催化法^[22-23]等.高温裂解法能耗高,反应对设备的要求相对苛刻,副产物也较多;液碱法需要使用强碱,副产大量盐,大规模使用会带来环境问题.然而,气相催化法具有反应温度较低、目标产物选择性高的特点,但相关研究较少.专利(CN201811588178.7)报道了一种由顺式1-氯-3,3,3-三氟丙烯的方法^[24].专利

(CN201310731040.9)报道了一种由顺式 1-环己基-2,3-二氟苯衍生物气相异构化制备反式 1-环己基-2,3-二氟苯衍生物的方法^[25].该方法能够使大部分 顺式结构的产物转化为反式结构的液晶材料,避免 了产生大量的工业三废.目前,关于气相催化异构 化氟氯烯烃的通用催化剂,尚缺乏深入的研究和报 道,对于气相催化异构化氟氯烯烃的机理解释,更 是处于研究的空白,有待进一步的深入研究.

针对目前研究的不足,我们首先以 CF₃ CCl = CClCF₃为原料,讨论了不同催化剂的气相异构化效 率.其次,采用 XRD、TPD、BET、XPS、GC、GC-MS 等手段讨论了催化剂的组成、催化剂表面酸性种 类、催化剂活性组分、产物的组成情况.在此基础 之上,提出了可能的异构化机理解释.最后,采用4 种不同原料,验证了上述机理解释.为工业化生产 提供了重要的理论依据.

1 实验材料及方法

1.1 实验材料

CF₃CH = CHF (纯度大于 99%), CF₃HC = CHCF₃(纯度大于 99%), CF₃CCl = CClCF₃(纯度大 于 99%), CF₃CF = CClCF₃(CFC-1316, 纯度大于 99%) 均购于沈阳中大环新制冷技术有限公司. Al₂O₃(纯度大于 99%) 购于上海阿拉丁生化科技股

收稿日期: 2019-12-06; 修回日期: 2020-01-03.

* 通讯联系人, E-mail: slllhot@163.com.

作者简介:尚磊(1979-),男,硕士研究生,主要从事多相催化研究(Shang Lei(1979-), Male, master's degree, engaged in heterogeneous catalysis).

份有限公司.无水氟化氢(99.0%)购于内蒙古永和 氟化工有限公司.

活性炭为椰壳活性炭, 粒度为粒径 0.450 mm, 比表面为 1200 m²/g. 分子筛的粒度为粒径 0.355 mm, 比表面为 256 m²/g. CrF₃和 Cr₂O₃催化剂为自 制催化剂. Cr₂O₃催化剂的制备步骤如下:将 30% (重量百分比)浓氨水滴加到 CrCl₃溶液中,调节混 合溶液 pH=10.0. 沉淀过滤,用去离子水洗涤,烘 干和焙烧,压制成型,得到 Cr₂O₃催化剂. CrF₃催化 剂制备如下:将上述催化剂装载于固定床反应器, 并升温至 250 ℃,采用 100 mL/min 的无水氟化氢 进行氟化 10 h, 从而获得 CrF₃催化剂.

1.2 实验仪器

X射线粉末衍射(XRD)测试仪器为日本 Rigaku 公司产 RU2200B 型旋靶式 X 射线衍射仪, 入射光源为 Cu Kα 靶, 入射波长为 0.154 05 nm. 扫 描范围 2θ=5°~80°, 扫描速率 8°/min. BET 比表面 积测试采用精微高博 JW-BK222 双站全自动比表面 积测试仪. GC 为 ShimazuGC-2014, 色谱柱为 DB-5 毛细管柱 30 m×0.53 mm×0.25 µm, 进样口温度为 230 ℃, 进样量为 0.2 µL, 分流比为 50:1, 载气为 氦气,检测器为TCD,流速为0.9 mL/min,柱温从 50 ℃开始, 以 20 ℃/min 升至 260 ℃, 保持 10 min. GC-MS 分析仪器为 HP6890GC-5973MSD, 色谱柱为 HP-5MS 弹性石英毛细管柱 30 m×250 µm×0.25 μm, 进样口温度为 280 ℃, 进样量为 0.2 μL, 分流 比为 50:1,载气为氦气,流速为 0.8 mL/min,柱 温从 50 ℃开始, 以 20 ℃/min 升至 260 ℃, 保持 10 min. 电离方式为 EI,离子源温度为 230 ℃,电子能 量为 70 eV, 检测方式为 Scan, 扫描范围为 30~400 U. XRF 分析采用理学 3070E 型 X 射线荧光光谱 仪, Rh 靶 X 光管, 管压 50 kV, 管流 50 mA, 流气 正比计数器. X 射线光电子能谱 (XPS) 分析使用 仪器为赛默氏公司产的250XI.

1.3 催化剂评价装置

采用的催化剂评价装置主要由开启式管式炉、 温控装置、催化剂固定床、气体流量控制系统、原 料供给装置、尾气处理系统等组成.在实验过程中, 将 20 mL 催化剂装入固定床反应器.固定床反应器 用开启式管子加热炉加热.催化剂在 50 mL/min 氮 气保护下,以 10 ℃/min 升至 200 ℃温度下干燥 15 h,这样完成了催化剂的干燥过程.将反应器加热到 反应温度,然后,50 mL/min 反应物和 10 mL/min 氮气一起进入混合腔混合均匀.之后,反应物通过 反应器直至缓冲瓶、水洗瓶、浓碱液吸收池.反应 过程中,定期收集到产物进行 GC 分析.根据 GC 面 积的结果进行转化率和选择性计算.

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂种类的讨论

固体催化剂的酸度在气相催化过程中起着重要的作用^[26].固体催化剂一般根据其表面酸种类、酸强度以及载体的形态(如表面面积、孔径等)进行分类^[27].通常弱酸性催化剂对异构化反应的转化率较差,强酸性催化剂对目标产物的选择性较差^[28].为了探究由反式 CFC1316 气相催化异构化制备顺式 CFC1316 的催化剂,采用了一系列酸性不同的催化剂进行催化异构化反应,其实验结果如图 1 所示.





(a) Transformation variation diagrams of trans structure; (b) Selective variation diagrams of cis structure

从图 1(a)中可以看出,没有催化剂的情况下, 低温反应的转化率基本为零. 随着温度的逐渐升 高,转化率不断上升,在500℃时也仅为15.8%.在 添加催化剂的条件下,转化率显著提高.CrF₃、 Cr₂O₃、Carbon、Zeolite 作为催化剂时,不同温度环 境下的转化率差别不大.一般而言,随着温度的增 高,转化率也随之提高. Al, O, 在反式 CFC1316 到顺 式 CFC1316 的异构化过程中,具有较高的转化率和 选择性.其中,最高转化率为50.2%,最高选择性为 98.2%. 综上所述, Al₂O₃对反式 CFC1316 气相催化 异构化制备顺式 CFC1316 具有良好的转化率和选 择性.

2.2 酸性种类的影响

100 - (a)

before treatment

90

80

通常而言, Al₂O₃具有 B 酸和 L 酸两个酸性中

心.为了探讨 B 酸和 L 酸对催化剂性能的影响,分 别采用惰化试剂处理 Al, O, 催化剂. 文献报道两种 化合物对催化剂的活性有较强的影响:其中,吡啶 被认为是所有 L 酸的惰化试剂^[29], 而 CH₃COONa 可以有效地对 B 酸进行惰化. 因此, 我们设计了 3 组实验,其中,第1组实验是采用0.05 g/min 的吡 啶对装载在固定床上的 Al,O,催化剂进行抑制反应 4 h, 使 L 酸位点失活; 第 2 组实验是采用 30% 的 CH₃COONa 溶液对装载在固定床上的 Al₂O₃催化剂 进行抑制反应4h,使B酸位点失活;第3组实验 作为空白对照试验,不做任何处理.其反应结果如 图 2 所示.

从图2可以看出,酸性种类不仅仅影响反式 CFC1316的转化率.也影响顺式CFC1316的选择

ith CH₃COONa



(b) 25

20

Fig.2 Effect of different catalyst inert reagents on gas phase catalytic isomerization

(a) The selectivity of cis-CFC1316 varies with reaction temperature; (b) The conversion of

trans-CFC1316 varies with reaction temperature

性. 与未经处理的空白试验相比, Al₂O₃催化剂的 B 酸活性中心和L酸性中心均对顺反异构反应具有 一定的影响.其中,B 酸活性中心对顺式结构的选 择性较大, 而 L 酸活性中心对反式结构的转化率影 响较大. 经吡啶处理的 Al₂O₃在 100 和 200 ℃反应 时,均未生成顺式 CFC1316. 这种现象说明, L 酸中 心在反式 CFC1316 异构化为顺式 CFC1316 过程中 起着重要作用. 当反应温度达到 300 ℃时, 顺式 CFC1316的选择性恢复到空白试验时的相同值,这 种现象可能与吡啶在 300 ℃时从催化剂表面脱附, 从而恢复其催化性能有关. 与此相反, CH, COONa 处理的催化剂使得顺式 CFC1316 选择性急剧下降. 因此, B 酸和 L 酸在反式 CFC1316 异构化为顺式

CFC1316 反应中均起主要作用, B 酸位点的作用不 容忽视.

反应结束后, Al, O, 催化剂在 300 ℃ 真空中处 理4h, 然后用 XRF 检测催化剂的氯含量, 其结果 如图3所示.反应前后的XRF结果对比分析表明. Na: Al: Cl在 Al, O, 的比例由 0.50: 1:0 变化到 1.27:1:4.77. 这种现象可能与 L 酸性中心促进原 料与催化剂进行脱氯反应有关.

2.3 焙烧温度对催化剂性能的影响

通常而言,L酸和B酸酸性中心随着焙烧温度 不同,其数量也不同^[30].当在一定的温度下,对 Al₂O₃催化剂进行焙烧时,Al₂O₃表面的羟基类型增 $m^{[31]}$,具有四面体和八面体晶型结构的 Al_2O_3 表面





Fig.4 Effect of different calcination temperature on the crystal form of Al_2O_3

出现配位不饱和空穴^[32].这种现象主要是因为当温度升高引起脱羟基反应时会引起晶体晶型的变化, XRD结果如图4所示.结果表明,当焙烧温度接近800℃时,随着温度的升高,具有四面体结构晶型的Al₂O₃数量减少,裂解程度明显增加.随着温度的

升高, 2θ 处 21°和 61°处的峰值变化明显. 焙烧温度 800 ℃后的 Al₂O₃晶型衍射图与 α-Al₂O₃的特征一 致^[33]. 图 5 为不同焙烧温度下, Al₂O₃催化剂对反 式 CFC1316 异构化合成顺式 CFC1316 的影响结果.





Fig.5 Effect of calcination temperature of Al₂O₃ on catalytic isomerization of trans-CFC1316 in gas phase

(a) Transformation rate change diagram of trans-CFC1316; (b) Selective variation diagram of cis-CFC1316

可以看出, 焙烧温度对 Al₂O₃催化剂的转化率影响 相对较小. 然而, 经过 500 ℃焙烧的 Al₂O₃催化剂表 现出了对顺式 CFC1316 较好的选择性.

2.4 机理解释

在反式 CFC1316 气相催化异构化顺式 CFC1316的过程中,主要有两个步骤:(1)在L酸 性中心的作用下,反式 CFC1316 经过脱氯形成碳正 离子;(2)氯气分子在B酸性点的作用下,攻击上 述碳阳离子形成顺式 CFC1316. 为了探究经过 500 ℃焙烧后的 Al₂O₃表现出最佳的催化性能的原因, 采用了 X 射线荧光光谱仪(XRF)和 X 射线光电子 能谱仪器(XPS)对催化剂进行进一步的分析. 首 先,对反应结束后的催化剂(预处理条件: 300 ℃的 条件下真空处理 3 h),通过 XRF 得到催化剂的 Cl/ Al 比值,如图 6 所示.可以看出,经过 500 ℃焙烧 的 Al₂O₃催化剂具有最高的 Cl/Al 比值. 催化剂中含

90





氯有利于氯攻击碳阳离子形成顺式 CFC1316.因此,大量的氯存在于催化剂是有利于反式 CFC1316 异构化顺式 CFC1316.此外,也采用 XPS 对催化剂 表面的活性元素进行检测分析,如图 7 所示.从图 7 可以看出,催化剂表面含有 Al、F、Cl、O 和 C 元 素.其中,Cls在285 eV 时的峰是由 XPS 仪器本身 的碳氢化合物所产生的^[34].XPS 结果表明,催化剂 表面存在 0.45% Cl、21.77% F、27.95% Al 和 49.83% O.镶嵌于Al₂O₃晶体的氯元素在异构化反



应中起着重要作用.

此外, 经过 500 ℃ 焙烧的 Al₂O₃催化剂, 晶体 构型主要为 68% 的八面体和 32% 的四面体^[35]. 在这种情况下, Al₂O₃催化剂具有更多的晶格空 间来容纳 Cl, 从而促进氯对碳正离子反应的 进攻. 这样可以解释催化剂表面存在的氯从而促 进了对顺式 CFC1316 的选择性.反应机理如图 8 所示.



图 8 反式 CFC1316 气相催化异构化为顺式 CFC1316 的机理解释 Fig.8 Mechanism of trans-CFC1316 gas phase catalytic isomerization to cis-CFC1316

基于上述分析,反式 CFC1316 异构化为顺式 CFC1316 的机理为:(1)第1步,反式 CFC1316 与 Al₂O₃反应生成氧化氟化铝(AOCF)催化剂.这种材 料在氟氯化碳或氟氯烃异构化方面具有特殊的性 质^[36].通常而言,该阶段主要发生在反式 CFC1316 与 Al₂O₃催化剂接触的时候.在实验刚开始阶段,尾 气中产生了一些小分子的气体杂质.反应 1 h 后, 尾气中收集到了主要产物顺式 CFC1316.这种现象

33

可以验证上述说法; (2)第2步, 氯攻击碳正离子 形成顺式 CFC1316. 随着反应的进行, 5 价配位铝 和 Al_2O_3 中掺杂的 F 都导致 L 酸强度增强, 从而使 氯在 Al_2O_3 晶体周围聚集. 同时, Al_2O_3 催化剂中的 O^{2-} 和 F 作为 B 酸中心吸附了大量的 CF₃ CC1 = C⁺ CF₃碳正离子. 当 CF₃ CC1 = C⁺ CF₃碳正离子靠近 Al_2O_3 晶体表面时, 氯迅速攻击碳正离子形成顺式 CFC1316. 基于上述两步反应的机理解释可以得出, 经过 500 ℃ 焙烧后的 Al₂O₃催化剂对顺式 CFC1316 具有较高的选择性. 其主要原因是, 经过 500 ℃ 焙 烧后的 Al₂O₃催化剂具有更多的五价络合铝、更多 的晶体缺陷.

2.5 机理的验证

为了验证上述机理,采用 Al₂O₃催化剂异构化 CF₃CH = CHF, CF₃CH = CHCl, CF₃CF = CClCF₃, CF₃HC = CHCF₃, 实验结果如表 1 所示.

表1Al,O,催化剂异构化不同氟氯烯烃的结果

Table 1 Isomerization	results of different	CFCs over Al ₂ O ₃ Catalyst
-----------------------	----------------------	---

Number	Reaction temperature/°C	Raw	Distribution of GC products		
		material	Trans structure	Cis structure	Cis selectivity
1	300	$CF_3CH = CHF$	88.0	10.6	89.0
2	300	$CF_3CH = CHCl$	88.2	11.2	94.5
3	300	$CF_3CF = CClCF_3$	52.6	41.0	93.9
4	500	$CF_3HC = CHCF_3$	97.7	2.0	87.0

对于 CF₃CH=CHR(R=F, Cl, CF₃)而言,强电 负性基团 F 和 CF₃导致难以形成 CF₃CH=C⁺H 碳正 离子.特别是 CF₃HC=CHCF₃, CF₃还具有立体阻滞 作用,因此, CF₃HC=CHCF₃的异构化更加困难.在 实验的过程中,反式 CF₃HC=CHCF₃在反应温度为 500 ℃的条件下异构化的转化率仅为 2.3%.对于 CF₃HC=CHF,其分子结构中不具有立体阻滞作用, 因此 CF₃HC=CHF 可以顺利异构化为顺式 CF₃HC= CHF.对于 CF₃CH=CHCl,其分子结构不具有电负 性和立体阻滞的影响,因此 Al₂O₃催化剂可以比较 容易地异构化反式 CF₃CH=CHCl 形成顺式CF₃HC= CHCl.因此,根据上述实验结果可以看出,我们提 出的两步气相催化异构化机理是有效的.

3 结论

通过研究 Al₂O₃催化剂气相催化异构化反式 CFC1316 制备顺式 CFC1316 的反应,可以获得以下 的结论:

(1) 经过 500 ℃ 焙烧的 Al_2O_3 催化剂,具有较高的选择性.这主要是因为气相催化异构化具有两个步骤,即L酸性中心点促进形成 $CF_3CCl = C^+CF_3$ 碳阳离子,在 B 酸性中心的作用下,氯攻击 $CF_3CCl = C^+CF_3$ 碳阳离子形成顺式结构.

(2) Al₂O₃催化剂对顺式 CFC1316 的高选择性

是由于5价Al³⁺、更多的晶体缺陷.

(3) 反式 CFC1316 异构化制备顺式 CFC1316 可能机理如下:

第1步,反式 CFC1316 与 Al₂O₃催化剂作用形 成 CF₃CCl=C⁺CF₃碳阳离子;

第二步,氯攻击碳阳离子形成顺式 CFC1316. 官能团的电负性和立体阻滞的影响也会对异构化反 应产生一定的影响.

参考文献:

- [1] Rao V N, Subramanian M A. Catalytic manufacture of vinyl fluoride. US[P], 5880315. 1999-03-09.
- [2] Yu Chen-gang(蔚辰刚), Xie Guan-qun(谢冠群), Zhou Qiang(周强), et al. Catalytic pyrolysis performance of MgF₂-AlF₃ catalysts for tetrafluoroethane totrifluoroethylene(MgF₂-AlF₃催化剂用于四氟乙烷裂解制 备三氟乙烯)[J]. Indus Catal(工业催化), 2012, 20 (4): 56-59.
- [3] Wang Bo(王博), Zhang Wei(张伟), Ma Yang-bo(马洋博), et al. The fourth generation refrigerant HFO-1234yf(第四代制冷剂 HFO-1234yf)[J]. New Chem Mater(化工新型材料), 2010, 38(8): 30-32.
- [4] Yang Gang(杨刚), Yang Hui-e(杨会娥), Li Hui-li (李惠黎), et al. New refrigerant—HFO-1234ze and HFO-1234yf(新型制冷剂—HFO-1234ze 和 HFO-

1234yf)[J]. Org-Fluorine Indus(有机氟工业), 2009, 2009(3): 16-20.

- [5] Akasaka R, Tanaka K, Higashi Y. Thermodynamic property modelingfor 2,3,3,3-tetrafluoropropene (HFO-1234 yf) [J]. *Inter J Refrigeration*, 2010, 33(P1); 52–60.
- [6] Mortada S, Zoughaib A, Arzano-Daurelle C, et al. Boiling heat transfer and pressure drop of R-134a and R-1234yf in minichannels for low mass fluxes [J]. Inter J Refrigeration, 2012, 35(4): 962–973.
- [7] Akram M W, Polychronopoulou K, Polycarpou A A. Lubricity of environmentally friendly HFO-1234yf refrigerant
 [J]. Tribol Inter, 2013, 2013(57): 92-100.
- [8] Brown J S, Zilio C, Cavallini A. Thermodynamic properties of eight fluorinated olefins [J]. Inter J Refrigeration, 2010, 33(2): 235-241.
- [9] Bowman J M, Williams D J, Singh R R. I. Shankland. US[P], NO. 20080207788.
- [10] TUNG, Hsueh Sung. Vapor phase process for making 1, 1,1,3,3-pentafluoropropane and 1-chloro-3,3,3-trifluoropropene. US[P], Patent No 5,710,352, 1998.
- [11] IMURA Hideaki, TAKADA, Naoto. Method for production of 1-chloro-3, 3, 3-trifluoropropene. US[P], Patent No 8,912,369, 2014.
- [12] SINGH, Rajiv R. Heat transfer methods using heat transfer compositions containing trifluoromonochloropropene. US[P], Patent No 7,833,433, 2010.
- [13] TUNG Hseuh Sung, ULRICH, Kevin D MERKEL, et al. Low temperature production of 1-chloro-3, 3, 3-trifluoropropene (HCFC-1233zd). US[P], Patent No 6, 844, 475, 2005.
- [14] Mahler B A, Nappa M J, Knapp J P. Compositions comprising 1, 1, 1, 2, 3-pentafluoropropane or 2, 3, 3, 3-tetrafluoropropene. US[P], 20090278075. 2009-10-12.
- [15] RAO Velliyur Nott Mallikarjuna, NAPPA Mario Joseph, SIEVERT. Allen Capron. Tetrafluoropropene production processes. US[P], Patent No 7,722,781, 2010.
- [16] JESSE, Harmon. Preparation of vinyl fluoride. US[P], Patent No 2,599,631, 1952.
- [17] Sharratt A P, Low R E, Mccarthy J C. Process for the preparation of c3-7 fluoroalkenes by base-mediated dehydrohalogenatation ofhydrohalogenated c3-7 fluoroalkanes. WO[P], 2008075017. 2008-06-26.
- [18] Yousef E M, David F P. Preparation of 1, 1, 1, 3-tetrafluoropropene (1234ze). EP[P], 0974571. 2000-01-26.
- [19] Tung H S, Johnson R C, Merkel D C. Process for the manufacture of 1, 1, 1, 3-tetrafluoropropene. US [P], 20050020862. 2005-01-27.

- [20] Cottrell S A, Tung H S, Wang H. Manufacturing process for HFO-1234ze. US[P], 20100022809. 2010-01-28.
- [21] Sievert A C, Carlson N A. Preparation of hydrofluoroolefins by dehydrofluorination. US [P], 20100174123. 2010-07-08.
- [22] Takahshi K, Chaki T, Shiotani Y. Process for preparing 2,3,3,3-tetrafluoropropene. WO [P], 2010021406. 2010-02-25.
- [23] Nappa M J, Rao V N M. Process for the manufacture of 1,1,1,2,3-pentafluoropropan. US[P], 5396000. 1995-03-07.
- [24] Qin Yue(秦越), Lv Jian(吕剑), Wang Bo(王博), et al. CN[P], (一种含氟烯烃顺反异构化催化剂的制 备方法和用途), 201811588178.7, 2019-04-26.
- [25] Yuan Guo-liang(员国良), Wen Gang(温刚), Hua Rui-mao(华瑞茂), et al. CN[P], (1-环己基-2,3-二 氟苯衍生物顺反异构体的转化方法), 201310731040.
 9, 2015-11-18.
- [26] Hess A, Kemnitz E. Characterization of catalytically active sites on aluminum oxides, hydroxyfluorides, and fluorides in correlation with their catalytic behavior [J]. J Catal, 1994, 149(2): 449-457.
- [27] Wilson K, Clark J H. Solid acids and their use as environmentally friendly catalysts in organic synthesis [J].
 Pure Appl Chem, 2000, 72(7): 1313–1319.
- [28] Kaiser J R, Moore L D, Odioso R C. Skeletal isomerization of olefins over aluminum fluoride catalysts [J]. Indus & Eng Chem Product Res Develop, 1962, 1(2): 127–132.
- [29] Houzvicka, Ponec J V. Skeletal isomerisation of n-butene on phosphorus containing catalysts [J]. Appl Catal A: General, 1996, 145(1): 95–109.
- [30] Maciver D S, Tobin H H, Barth R T. Catalytic aluminas
 I. Surface chemistry of eta and gamma alumina [J]. J Catal, 1963, 2(6): 485-497.
- [31] Liu X, Truitt R E. DRFT-IR studies of the surface of γ-Alumina[J]. J Am Chem Soc, 1997, 119(41): 9856– 9860.
- [32] Tsyganenko A A, Mardilovich P P. Structure of alumina surfaces [J]. J Chem Soc, Faraday Trans, 1996, 92 (23): 4843-4852.
- [33] Trueba M, Trasatti S P. γ-Alumina as a support for catalysts: a review of fundamental aspects [J]. Eur J Inorg Chem, 2005, 2005(17): 3393-3403.
- [34] Yu J. Fabrication and characterization of Ag-TiO₂ multiphase nanocomposite thin films with enhanced photocatalytic activity [J]. Appl Catal B: Environ, 2005, 60 (3/

4): 211-221.

[35] Paglia G. Boehmite derived γ-alumina system. 1. Structural evolution with temperature, with the identification and structural determination of a new transition phase, γalumina[J]. Chem Mate, 2004, 16(2): 220-236.

[36] Chupas P J. In situ X-ray diffraction and solid-state NMR study of the fluorination of γ-Al₂O₃ with HCF2Cl[J]. J Am Chem Soc, 2001, **123**(8): 1694–1702.

Gas-Phase Catalytic Isomerization of Tran-Chlorochloroolefin to Cis-Chlorochloroolefin and Its Potential Mechanism

SHANG Lei^{1*}, WU Ming-liang²

Changzhi Vacational and Technology college, Changzhi 046000, China;
 ZiBo Luhua Hongjin Chemical Co., Ltd., ZiBo 525030, China)

Abstract: Gas phase catalysis is a green chemical method. CFC (chlorofluorocarbon) is an important chemical raw material, where cis- and trans- CFC have different physical properties. The purpose of this paper is to develop a gas-phase catalytic isomerization of CFCs. The gas isomerization efficiency of different catalysts was discussed with $CF_3CCl=CClCF_3(CFC-1316)$ as raw material. XRD, TPD, BET, XPS, GC and GC-MS were used to discuss the composition of catalyst, acid strength, pore size and specific surface area, acid species on catalyst surface, active components on catalyst surface and composition of isomerization products. On this basis, the potential mechanism of isomerization is proposed. Four different materials were used to verify the above mechanism.

Key words: gas phase catalysis; chlorofluorocarbon; isomerization; catalyst; potential mechanism