

气相合成二氟甲烷的研究进展

胥会祥 吕 剑

(西安近代化学研究所, 西安 710065)

摘要:综述了二氟甲烷的气相催化合成工艺及其催化剂制备的最新进展;探讨了浙江化工研究院、阿托公司和联合信号公司的合成工艺,指出高转化率、低能耗和较少有毒性副产物生成将是合成二氟甲烷工艺的发展方向。催化剂是影响原料转化率的关键因素之一,介绍了制备催化剂的浸渍、沉淀及混合方法,指出选择稳定性高、晶形单一的载体是提高催化剂活性和使用寿命的主要途径。

关键词:二氟甲烷;气相氟化;催化剂;制备

中图分类号:TQ222.213;TQ203.2

文献标识码:A

Advances in gaseous-phase synthesis of difluoromethane

XU Hui-xiang, LU Jian

(Xi'an Research Institute of Modern Chemistry, Xi'an 710065, China)

Abstract: Latest advances in the gaseous-phase catalytic synthesis of difluoromethane and the preparation of catalysts are summarized. Processes of Zhejiang Research Institute of Chemical Industry, Atochem and Allied Signal are discussed. It is pointed out that processes featuring high conversion rate, low energy consumption and less toxic byproducts will be the development trend in the synthesis of difluoromethane. Catalysts are one of the key factors for raw material conversion rate. Methods for the preparation of catalysts such as dipping, precipitating and mixing are reviewed. It is pointed out that the selection of supports with high stability and single crystal form is the major way to improve the activity and life of catalysts.

Key words: difluoromethane; gaseous-phase fluorination; catalyst; preparation

氟氯烃(CFCs),俗称氟利昂,被认为是破坏大气臭氧层,产生地球温室效应的主要物质^[1],国际社会已决定禁止使用CFCs。在几种替代方案中,氟代烃(HFCs或HCFCs)是较理想的替代物。二氟甲烷(HFC-32)是混合致冷剂的组分之一,具有优良的性能。合成HFC-32的主要方法有氢解脱氯法^[2~4]、液相氟化法^[5,6]和气相氟化法^[7,8]。其中,氢解法所用的催化剂为贵金属Pd,转化率低,催化剂易结炭失活,并伴随着流失;液相氟化法生产过程难以连续,催化剂和氢氟酸对设备腐蚀严重,废催化剂无法回收利用,排放时造成严重的环境污染;而气相氟化法污染小,易于控制和连续化生产,已成为工业合成CH₂F₂的主要方法。

1 二氟甲烷的气相合成法

气相氟化法以气态的氯代烷烃(如CH₂Cl₂、CF₃CH₂Cl和CH₃CCl₃等)或烯烃(如Cl₂C=CCl₂和Cl₂C=CHCl等)和无水HF为原料,在固定床列管式反应器上,以Cr的氧化物、氟化物或氟氧化物和其他助剂的固体颗粒为催化剂,在催化剂表面通过氟氯交换反应制备氟代烃。

以CH₂Cl₂为原料合成CH₂F₂的反应为:CH₂Cl₂+2HF→CH₂F₂+2HCl,影响该反应的主要因素是温度、压力、料比和空速。合成工艺不同,选择的反应条件不完全相同。一般情况下,反应温度为200~300℃,压力为常压,HF和CH₂Cl₂的摩尔比为6~10,空速为500~1000h⁻¹。为了获得较高的收率,可以采用较小的原料配比、较大的空速和较高的反

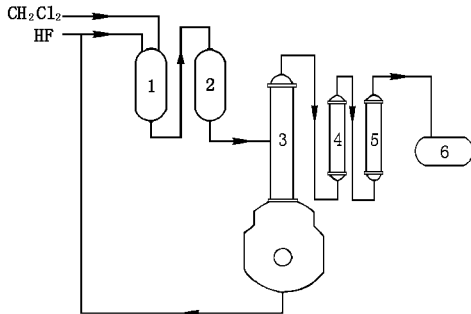
收稿日期:2001-09-27

基金项目:国家自然科学基金资助项目(29603006)

作者简介:胥会祥,男,1975年生,硕士生;吕剑,男,1963年生,博士,研究员,博士生导师,从事催化氟化学及新材料研究。

应压力。

CH₂F₂ 的主要工艺流程见图 1^[9~12]。



1—预混器;2—反应器;3—冷凝分离塔;
4—水洗塔;5—碱洗塔;6—储气柜

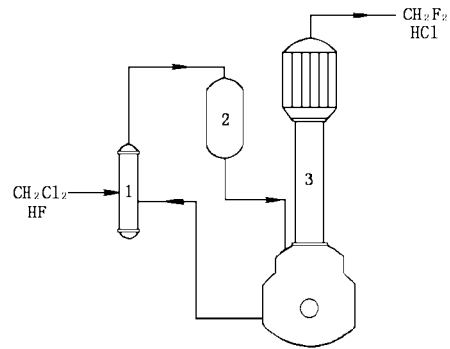
图 1 二氟甲烷合成工艺流程图

将 CH₂Cl₂ 和 HF 在预混器中预热,预混后的原料进入反应器,反应后物料流入冷凝分离塔分离,塔底分离出 CH₂Cl₂ 和 CH₂FCl 和 HF,循环至预混器,塔顶分离出 CH₂F₂ 和 HCl,经过水洗塔和碱洗塔,除去 HCl,最后将含有水分的粗品 CH₂F₂ 储存于储气柜。

1.1 浙江化工研究院工艺流程

浙江化工研究院工艺流程如图 2^[13]。其工艺特点:一是变常压反应为加压反应;二是在反应器后增

加了冷凝分离器。



1—预混器;2—反应器;3—冷凝分离器

图 2 浙江化工研究院二氟甲烷工艺流程图

加压反应有利于反应向正方向进行,因而有利于提高 CH₂Cl₂ 的转化率和 CH₂F₂ 的选择性,在相同的空速和料比时,可以采用比常压时较低的反应温度,从而大幅度延长催化剂寿命。在 ZnF₂-CrF₃ 催化作用下合成 HFC-32 的结果也表明^[8],反应温度越高,反应速度越快,转化率也越高。但是,温度升高,反应速度加快,催化剂积炭速度也随之加快,导致催化剂寿命大幅度缩短;反应温度降低,CH₂Cl₂ 转化为 CH₂F₂ 的速度减慢,但催化剂积炭速度也相应减少,催化剂寿命可以延长。

(上接第 20 页)

[2] Kizlink J P. Preparation of dimethyl carbonate from methanol and carbon dioxide in the presence of organotin compounds[J]. Collect Czech Chem Commun, 1994, 59(9): 2116 ~ 2118

[3] Kizlink J P. Synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol in the presence of Sn(IV) and Ti(IV) alkoxides and metal acetates[J]. Collect Czech Chem Commun, 1995, 60(4): 687 ~ 692

[4] Fang S, Fujimoto K. Direct synthesis of dimethyl carbonate from carbon dioxide and methanol catalyzed by base[J]. Appl Catal, 1996, 142(1): 1 ~ 3

[5] 江琦,林齐合,黄仲涛. 甲醇镁作用下的碳酸二甲酯直接合成[J]. 华南理工大学学报, 1996, 24(12): 49 ~ 43

[6] 江琦,李涛,刘峰. 添加剂在碳酸二甲酯水解反应的研究[J]. 应用化学, 1999, 16(5): 115 ~ 116

[7] 房鼎业,曹发海,刘殿华,等. 超临界条件下 CO₂ 与 CH₃OH 的催化酯化[J]. 燃料化学学报, 1998, 26(2): 170 ~ 174

[8] 曹发海,刘殿华,柯思明,等. 超临界 CO₂ 与甲醇直接合成碳酸二甲酯[J]. 华东理工大学学报, 2000, 26(3): 248 ~ 250

[9] Toshiyasu Sakakura, Satito, Makoto Okano, et al. Selective conversion of carbon dioxide to dimethyl carbonate by molecular catalysis[J]. J Org Chem, 1998, 63: 7095 ~ 7096

[10] Toshiyasu Sakakura, Jun-Chul Choi, Yuko Satito, et al. Metal-catalyzed dimethyl carbonate synthesis from carbon dioxide and acetals[J]. J Org

Chem, 1999, 64: 4506 ~ 4508

[11] 钟顺和,黎汉生,王建伟,等. CO₂ 和 CH₃OH 直接合成碳酸二甲酯用 Cu-Ni/V₂O₅-SiO₂ 催化剂[J]. 物理化学学报, 2000, 16(3): 226 ~ 231

[12] 钟顺和,黎汉生,王建伟,等. CO₂ 和 CH₃OH 直接合成碳酸二甲酯用 Cu-Ni/ZrO₂-SiO₂ 催化剂[J]. 催化学报, 2000, 21(2): 117 ~ 120

[13] 钟顺和,黎汉生,王建伟,等. 用二氧化碳和甲醇直接合成碳酸二甲酯的研究[J]. 石油炼制与化工, 2000, 31(6): 51 ~ 55

[14] 赵天生,韩怡卓,孙予罕. 甲醇和 CO₂ 合成碳酸二甲酯体系的热力学分析[J]. 天然气化工, 1998, 23(5): 52 ~ 55

[15] 何永刚,淳远,朱建华,等. 固体碱在二氧化碳-甲醇法合成碳酸二甲酯反应中的作用[J]. 无机化学学报, 2000, 16(3): 477 ~ 483

[16] Yin X, Moss J R. Recent developments in the activation of carbon dioxide by metal complexes[J]. Coord Chem Rev, 1999, 181: 27 ~ 59

[17] 唐占忠,陈彦,金子林,等. 碳酸乙烯酯的合成研究[J]. 石油化工, 1996, 25(6): 409 ~ 413

[18] 许智慧,匡善明,夏勇德,等. 异核双金属配合物的合成及催化性能的研究[J]. 南开大学学报(自然科学版), 1996, 29(3): 19 ~ 23

[19] 唐占忠,陈彦,瞿志坚,等. 用新型催化剂合成碳酸丙烯酯与条件优化[J]. 工业催化, 1996(3): 23 ~ 26

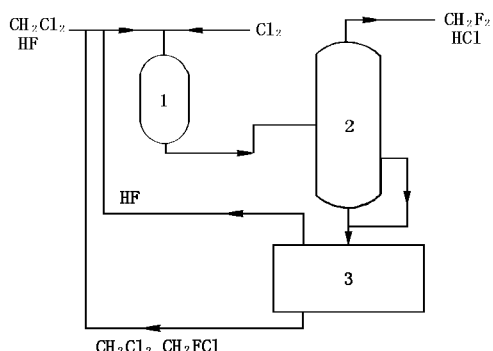
[20] 朱宏,陈立班,江英彦. 均相催化剂催化合成碳酸丙烯酯[J]. 天然气化工, 1997, 22(1): 9 ~ 12

使用冷凝分离器后,氟化产物经过冷凝和分离双重作用,沸点较高的 CH_2Cl_2 和 HF 绝大部分被冷凝,而沸点居中的 CH_2FCl 也大部分被冷凝,它们一起回流到反应器继续反应;而沸点较低的 HCl 和主产物 CH_2F_2 大部分逸出,离开冷凝器。这样,只要选择适宜的冷凝温度,可使水洗和碱洗后产物中 CH_2F_2 的质量分数达 95%。

另外,冷凝分离器的冷却温度和反应压力互相影响。如果选择的反应压力较高,则冷却水的温度可以较高,就可以不采用冷冻盐水而用普通自来水作冷却水,节省能源。当然压力过高,不但对设备和物料输送系统的要求增大,而且将产生较多的副产品。研究表明^[14],反应产生两类副产品,一类是低沸点的 CFC-12(CF_2Cl_2)、HCFC-22(CHF_2Cl)和 HFC-23(CHF_3),另一类是高沸点的 HCC-40(CH_3Cl)和 HCFC-21(CHFCl_2)。当压力为 0.31 ~ 0.52 MPa 时,几乎检测不到副产品,而随着压力增加和反应持续进行(1 000 h 以后),在 0.52 ~ 0.93 MPa 副产品的浓度呈增加的趋势。因此,压力不宜太高,若选择冷却水的温度为 0 ~ 20℃,相对应的反应压力为 0.3 ~ 0.5 MPa。

1.2 法国阿托化学公司工艺流程

法国阿托化学(Atochem)公司的简易工艺流程如图 3 所示^[15]。其主要特点:一是在反应器中通入一定量的 Cl_2 或 O_2 (Cl_2 和 CH_2Cl_2 的摩尔比为 0.018);二是在液体接收槽中, HF 以气态循环回反应器,而 CH_2Cl_2 和 CH_2FCl 在槽底以液态循环回反应器。



1—反应器;2—分离器;3—液体接收槽

图3 Atochem公司二氟甲烷工艺流程图

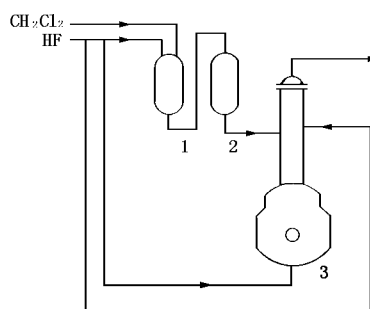
向反应器中通入氧化性的 Cl_2 或 O_2 ,可以减缓催化剂失活,延长使用寿命,提高得率。研究表明^[8,19],当原料和催化剂床层的接触时间较短, HF

和 CH_2Cl_2 摩尔比小于 6 时,催化剂积炭较多,容易失活,而当 HF 和 CH_2Cl_2 摩尔比大于 6 时,催化剂的收率较小,每升催化剂每小时生产的 CH_2F_2 一般为 200 ~ 400 g。该工艺的主要特点是可以选择较短的接触时间和较小的料比,从而大大提高 CH_2F_2 的得率。主要工艺参数和条件为:使用 Ni-Cr/AlF_3 催化剂,反应温度 250℃,接触时间 4 s, HF 和 CH_2Cl_2 摩尔比为 3。在此工艺条件下, CH_2Cl_2 的转化率为 61%,对 CH_2F_2 的选择性为 96%,时空收率为 1 520 g/(h·L)。因此,由于 Cl_2 或 O_2 的存在,消除了催化剂表面的积炭,可以选择较小的料比,从而大幅度提高催化剂的收率。

低能耗是评价化工工艺的主要指标之一。此工艺将 HF 和 CH_2Cl_2 、 CH_2FCl 以不同状态回流反应器,可以采用较高温度的冷却水(0 ~ 20℃)分离产品,从而能够降低生产能耗,减少成本。

1.3 美国联合信号公司工艺流程

美国联合信号(AlliedSignal)公司公布了一种改进的分离工艺流程^[16],见图 4。在分离塔中部,高于进料口处将一部分分离液回流至预混器,因而在再沸器中几乎检测不到 CH_2ClF ,同时避免操作人员暴露于 CH_2ClF 之中。因为中间产品 CH_2FCl 不稳定,而且有剧毒,易于在分离塔和再沸器中形成污垢,增加管阻,减少物流输送系统的效率。工艺的主要特点在于以液相或气相分流混合液(气)中的 CH_2ClF ,降低了分离塔中 CH_2FCl 的浓度。



1—预混器;2—反应器;3—冷凝分离器

图4 AlliedSignal公司二氟甲烷工艺流程图

若按照一般方式分离产品(如图 1), CH_2FCl 和 CH_2Cl_2 、 HF 冷凝到分离塔的塔底,然后循环到预混器。在此分离过程中,分离塔 95% 的塔板上, CH_2FCl 的液相质量分数为 4% ~ 85%,塔顶 CH_2F_2 产品液中 CH_2ClF 的质量分数小于 2.5%,塔釜和再沸器中 CH_2ClF 的气液相质量分数分别为 23% 和

4%, 这表明, 采用一般方式分离产品时, 分离塔大部分塔板(大于 90%)和再沸器中含有 CH_2ClF , 将造成污垢。而改进后的分离工艺(如图 4), 在分离塔中部安装分流管, 直接将 CH_2FCl 和一部分其他有机产品分流到预混器。控制合适的分流流量, 可以调节分离塔中 CH_2ClF 的浓度, 只有 35% 的塔板上 CH_2ClF 的浓度大于塔顶产品液中 CH_2ClF 的浓度, 在再沸器中几乎检测不到 CH_2ClF 。因此, 改进后的工艺能大大降低分离塔和再沸器中 CH_2ClF 的浓度, 减少污垢的产生, 提高塔顶 CH_2F_2 的纯度。

2 催化剂及其制备方法

在上述合成方法中, 各种工艺参数和路线的选择都依赖于催化剂。目前, 在生产 CH_2F_2 的成本中, 国内企业催化剂的成本高达 50%, 而国外也在 1/3 左右。因此, 研制性价比优异的氟化催化剂是气相法合成 CH_2F_2 的关键。

催化剂的主要活性组分为 Cr, 加入其他助剂如 In、Co、Ni、Cu、Ag、Cd、Hg、Sn、Pd、Zn(与 Cr 的摩尔比为 0.003 ~ 0.3) 能增加催化剂活性, 延长使用寿命。根据氟化催化剂主要组分含量的不同, 催化剂分为 Cr 基和 Al 基两类。Cr 基主要由 Cr 和 Ni、Bi、Zn 等助剂组成。Tsuji Katsuyuki 等人^[17]报道了以 Cr 和 Zn、Cd、Cu、Ag、Pb 等元素为活性组分, 共沉淀制备催化剂的方法。此种催化剂活性组分量较大, 成本高, 而且易失活。Al 基催化剂主要由 Cr 和载体 Al_2O_3 或 AlF_3 组成。加入 Al 基载体能减少活性组分量, 增加催化剂的有效比表面积, 提供合适的孔结构。Rinaldi 等人^[18]报道了以 Al_2O_3 或 AlF_3 为载体, 负载 Cr、Mg、Ca、Sr、Ba、Se、Ti 和 Zr 的催化剂的浸渍法制备方法。吕剑等人^[19,20]报道了氟化催化剂的开发和应用, 研究了 AlF_3 基催化剂的制备和性能, 并对 AlF_3 进行了改性, 增大了比表面, 但其存在 α 、 β 、 γ 、 ϵ_1 、 ϵ_2 、 ϵ_3 等多种晶相, 具有活性的 γ - AlF_3 不易制备, 而且易转化为非活性态的 α - AlF_3 , 使比表面积减少, 活性下降, 使用寿命缩短。因此, 氟化催化剂还有待进一步研究。

目前, 有一种新型的以 MgF_2 为载体的催化剂, Wojciechowskam 等人^[21]研究了以 MgF_2 为载体的加氢和异构化反应, 表明 MgF_2 是较好的催化剂载体。Kim 等人^[22]报道了以 MgF_2 作氟化催化剂载体合成氟代烃的方法, 认为其具有优于 Al 基载体的性能。因此, MgF_2 作为催化剂载体, 具有广泛的应用前景。

催化剂的制备包括前驱体的制备和活化处理,

首先制备前驱体, 然后将前驱体通过捏合、成形、干燥、焙烧和 HF 活化, 可制成活化态催化剂。而前驱体的制备是影响催化剂性能的关键, 主要通过浸渍、沉淀和混合的方法制备。

(1) 浸渍法

以活性组分可溶盐的溶液浸泡载体, 采用过滤、蒸发等方式除去剩余的液体, 活性组分以离子或化合物的微晶形态负载于载体表面, 经过无水 HF 活化制得催化剂。为了达到一定负载量, 将 AlF_3 多次浸渍于 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的溶液中, 可制得含 Cr 质量分数 9.5% 和含 Mg 质量分数 0.9% 的 Cr-Mg/ AlF_3 催化剂^[18]。

浸渍法的主要特点是: 能将一种或几种活性组分负载于载体上, 而且活性组分分布于表面上, 利用率较高, 用量少; 载体的孔结构决定了催化剂的孔结构和比表面大小, 因此可以选择具有合适的孔结构和比表面积的载体, 制备具有一定机械强度和其他物理性能的催化剂。基于以上特点, 一般选择比表面积较大的载体, 如活性炭和改性 AlF_3 等。

(2) 沉淀法

在搅拌下, 将沉淀剂(一般用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)加入 Cr 的可溶盐溶液中, 生成 $\text{Cr}(\text{OH})_3$ 沉淀, 经过滤、干燥、成型制得催化剂前驱体, 最后活化处理制成 CrF_3 催化剂。

沉淀法的主要特点是, 活性组分和载体的结合力强于浸渍法, 反应中活性组分流失少。在制备过程中, 沉淀剂的选择、溶液的浓度、沉淀温度、pH 值、搅拌速度和加料顺序都影响沉淀的性质。沉淀条件不同, 所得催化剂的孔结构、比表面积、晶形和机械强度均不同。因此, 催化剂的重复再现性差, 实验操作要求较高。

(3) 共混法

根据混合时原料的状态, 共混法可分为干混和湿混。干混法是将 Cr_2O_3 和载体(如 Al_2O_3) 按一定比例混合、研磨、捏合成型, 通过焙烧、活化制成氟化催化剂。湿混法是将载体加入活性组分水溶液中, 在连续搅拌下滴加 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 使活性组分沉积在载体表面, 制成相应的催化剂前驱体。Kim 等人^[23]以 $\text{CrF}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为活性组分与 MgF_2 载体混合制成 Cr/ MgF_2 催化剂。共混法的优点是操作简便, 易于制备。

3 展望

在 Cr 基催化剂表面, 二氯甲烷和无水 HF 气相

氟化合成 CH_2F_2 的方法在工业生产中日趋成熟。合成 CH_2F_2 工艺的关键是提高原料转化率,降低能耗。为了降低分离冷凝塔能耗和减少副产品,通过在一定范围内增加反应压力和温度来提高冷却水的温度,可以使用 $0 \sim 20^\circ\text{C}$ 冷却水将不同沸点产品分离,而不必使用 0°C 以下的冷冻盐水。为了提高原料转化率,减少 CH_2FCl 含量,可以增加 HF 的配比。因为副产品 CH_2FCl 不仅易结垢,而且有剧毒,其毒性是 HF 的 300 倍,容许的极限含量为 10^{-10} 。在最佳条件下, HF 和 CH_2FCl 的摩尔比为 300:1,因为足够的 HF 将提高 CH_2FCl 对 HFC-32 的转化率,较多的 HF 稀释了 CH_2FCl 在整个体系中的浓度。因此,开发 CH_2F_2 的生产工艺时,应向低能耗、低污染和减少有毒副产物生成的方向发展。

催化剂也是影响气相合成 CH_2F_2 的重要因素。在几种催化剂制备方法中,浸渍法存在各组分的竞争吸附,导致的活性组分浸渍不匀,造成催化剂稳定性差;沉淀法的影响因素多,制备条件苛刻;而共混法操作简便,活性较稳定,已成为工业制备催化剂的首选方法。针对 Cr 基和 Al 基催化剂的不足,笔者认为选择稳定性高、晶形单一的载体将是研究的主要方向,并已深入研究了以 MgF_2 为载体的催化剂,发现 MgF_2 稳定性高,在 $0 \sim 500^\circ\text{C}$ 无晶变,为单方的四方晶系,负载活性组分后能大大提高其分散性,活性较高而且不易失活,是一种具有开发前景的氟化催化剂。此外,以其他氟化物如 ZnF_2 、 CaF_2 、KF 等为载体的催化剂也具有一定的探索价值,已经引起了人们的研究兴趣。

参考文献

- [1] Molina M J, Rowland F S. Stratospheric sink for chlorofluoromethane: Chlorine atom-catalysed destruction of ozone[J]. Nature, 1974, 249: 810 ~ 812
- [2] Wiersma A, Makkee M, Luteijn C P, et al. Process for the selective hydrogenolysis of CCl_2F_2 (CFC-12) into CH_2F_2 (HFC-32) [J]. Catal Today, 1996, 27: 257 ~ 264
- [3] Juszczyk W, Malinowski A, Karpinski Z. Hydrodechlorination of CCl_2F_2 (CFC-12) ver γ -alumina supported palladium catalysts [J]. App catal A: Gen, 1998, 166: 311 ~ 319
- [4] Makkee M, Wiersma A, Moulijn J A, et al. Development of a satisfactory palladium on activated carbon catalyst for the selective hydrogenolysis of CCl_2F_2 (CFC-12) into CH_2F_2 (HFC-32) [J]. J Mol Catal A: Chem, 1998, 134: 191 ~ 200
- [5] Tsuda Takehide, Ymada Yasufu, Shibamura Takashi. Process for the production of difluoromethane [P]. EP, 767158. 1997-04-09
- [6] Wilmet V, Janssens F. Process for the preparation of difluoromethane [P]. US, 5714653. 1998-02-03
- [7] Tsuji Katsuyuki, Oshiro Kimitaka, Nakajo Tetsuo. Fluorination catalyst and fluorination process [P]. EP, 629440. 1994-12-21
- [8] Bonniface D W, Scott J D, Watson M J. Production of difluoromethane [P]. WO, 9421579. 1994-09-29
- [9] Tsuda Takehide, Shibamura Takashi, Yamada Yasufu. Process for producing difluoromethane [P]. WO, 9808789. 1998-03-05
- [10] Scott J D, Watson M J, Bonniface D W. Production of difluoromethane [P]. US, 5763704. 1998-06-09
- [11] Requieme B, Lacroix E. Synthese du difluoromethane a partir de chlorofluoromethane [P]. FR, 2736049. 1997-01-03
- [12] Clemmer P G, Smith A M, Tung Hsueh Sung, et al. Process for the production of difluoromethane [P]. US, 5763708. 199-06-09
- [13] 郭心正, 叶朝琿, 马鑫明, 等. 气相氟化制备二氟甲烷的改进方法 [P]. CN, 1076686. 1993-09-29
- [14] Bass J S, Scheidle P H. Method of producing hydrofluorocarbins [P]. WO, 9926906. 1999-06-03
- [15] Garrait D, Guiraud E. Process for the preparation of difluoromethane [P]. EP, 805136. 1997-11-05
- [16] Cerri G, Kong Kin Ching. Process for the production of difluoromethane [P]. US, 5800682. 1998-09-01
- [17] Tsuji Katsuyuki, Nakajo Tetsuo. Chromium-based fluorination catalyst, process for producing the catalyst, and fluorination process using the catalyst [P]. EP, 641598. 1995-03-08
- [18] Rinaldi F, Cuzzato P, Bragante L. Catalyst for the fluorination of halogenated hydrocarbons [P]. EP, 801980. 1997-10-22
- [19] 吕剑, 李惠黎, 彭少逸. 氟化物催化剂及应用 [J]. 现代化工, 1996, 16(4): 47
- [20] 吕剑, 权恒道, 李惠芳, 等. 氟化卤代烃的氟化催化剂 [P]. CN, 1145275. 1997-03-19
- [21] Wojciechowska M, Lomnjeki S, et al. Property of the $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{MgF}_2$ system catalysis-aspect [J]. Catt Lett, 1995, 33(3/4): 217 ~ 228
- [22] Kim Hoon Sik, Lee Byung Gwon, Kim Honggon, et al. Catalyst for fluorination of 1, 1-dichloro-1-fluoroethane and process for the preparation of 1, 1, 1-trifluoroethane using the same [P]. US, 5672789. 1997-09-30
- [23] Kim Honggon, Kim Hoon Sik, Lee Byung Gwon, et al. Preparation of 1, 1, 1-trifluoroethane by catalytic fluorination of 1, 1, 1-trichloroethane and 1, 1-dichloro-1-fluoroethane [J]. J Ind Eng Chem, 1997, 3(3): 203 ~ 209

2000年《现代化工》在《EI》中的收录情况

据中国科学技术信息研究所《2000年度中国科技论文统计与分析》研究报告,在2000年《EI》收录中国科技论文数较多的100种期刊中,《现代化工》排在第43位,收录论文数为72篇。