



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101874009 A

(43) 申请公布日 2010.10.27

---

(21) 申请号 200880100162.5 (51) Int. Cl.  
(22) 申请日 2008.07.25 *C07C 17/20*(2006.01)  
(30) 优先权数据 *C07C 21/18*(2006.01)  
60/951,796 2007.07.25 US  
12/179,055 2008.07.24 US  
(85) PCT申请进入国家阶段日  
2010.01.22  
(86) PCT申请的申请数据  
PCT/US2008/071129 2008.07.25  
(87) PCT申请的公布数据  
W02009/015317 EN 2009.01.29  
(71) 申请人 霍尼韦尔国际公司  
地址 美国新泽西州  
(72) 发明人 D·C·默克儿 童雪松  
(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司  
72001  
代理人 徐厚才 李炳爱

权利要求书 1 页 说明书 7 页

---

(54) 发明名称

生产 2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCFC-1233xf)  
的改进方法

(57) 摘要

本发明涉及一种在气相氟化催化剂及稳定剂的存在下,通过使 1,1,2,3-四氯丙烯、1,1,1,2,3-五氯丙烷和 / 或 2,3,3,3-四氯丙烯与氟化氢在气相反应器中反应生产 2-氯-3,3,3-三氟丙烯(HCFC-1233xf)的改进方法。HCFC-1233xf 是 2,3,3,3-四氯丙烯(HFO-1234yf)(其是具有低全球变暖潜能值的制冷剂)生产中的中间体。

1. 制备氟化有机化合物的方法,包括在至少一种催化剂和至少一种稳定剂的存在下、在有效生产 C3 卤代烯烃的条件下,使至少一种选自由四氯丙烯和五氯丙烷构成的组的含氯烃与卤化剂接触。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述 C3 卤代烯烃是 2-氯-3,3,3-三氟丙烯。

3. 如权利要求 2 所述的方法,其中所述含氯烃是至少一种选自由 1,1,2,3-四氯丙烯、2,3,3,3-四氯丙烯和 1,1,1,2,3-五氯丙烷构成的组的化合物。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述卤化剂包括氟化氢。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述接触步骤包括在气相中进行所述接触步骤的至少一部分。

6. 如权利要求 9 所述的方法,其中所述至少一种氟化催化剂选自由  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeCl}_3/\text{C}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{碳}$ ,  $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$ ,  $\text{NiCl}_2/\text{AlF}_3$  以及它们的组合构成的组。

7. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述稳定剂包括选自由三乙基胺和二异丙基胺构成的组的胺稳定剂。

8. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述稳定剂包括选自由甲氧基-对苯二酚和 4-甲氧基苯酚 (HQMM) 构成的组的对苯二酚稳定剂。

9. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述稳定剂选自由 p-tap(4-叔戊基苯酚)、甲氧基-对苯二酚、4-甲氧基苯酚 (HQMM)、三乙基胺、二异丙基胺、丁基化羟基苯甲醚 (BHA)、麝香草酚以及它们的组合构成的组。

10. 如权利要求 1 所述的方法,其中所述稳定剂的浓度小于约 300ppm。

## 生产 2- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯 (HCFC-1233xf) 的改进方法

### 发明领域

[0001] 本发明涉及一种生产氢氯氟烯烃 (hydrochlorofluoroolefin) 的方法。更具体地, 本申请涉及合成 2- 氯 -3, 3, 3- 三氟丙烯 (HCFC-1233xf)。

### 背景技术

[0002] 基于氟碳化合物的流体已经在多种应用中广泛应用于工业中, 包括作为制冷剂、气溶胶推进剂、发泡剂、传热媒介以及气态电介质。由于所怀疑的与这类流体中的一些的使用相关的环境问题, 包括与其相关的相对高的全球变暖潜能值 (global warming potentials), 因此希望使用除了具有零臭氧消耗潜能值外还具有最低的可能温室变暖潜能值的流体。因此, 对于开发用于上述应用的具有更好环境友好性的材料具有很大的兴趣。

[0003] 四氟丙烯, 其具有基本上零臭氧消耗以及低全球变暖潜能值, 已被鉴定潜在满足这一要求。然而, 在这类化学品中, 即使是在化合物的不同异构体之间, 毒性、沸点以及其他物理性质都变化巨大。一种具有有价值的性质的四氟丙烯是 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯 (HF0-1234yf)。HF0-1234yf 被发现是一种有效的制冷剂、传热媒介、推进剂、起泡剂、发泡剂、气态电介质、灭菌载体 (sterilant carrier)、聚合介质、颗粒脱除流体、载液、抛光研磨剂、置换干燥剂以及动力循环工作流体。因此, 需要生产四氟丙烯特别是 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的新制造方法。

[0004] 一种生产四氟丙烯的方法包括使用四氯丙烯作为反应物 (US2007-0197842A1)。另外, 已知其它几种制备氢氟烯烃 (hydrofluoroalkene) 的方法。例如, 美国专利 4, 900, 874 (Ihara 等) 描述了一种通过使氢气与氟化醇接触制备含氟烯烃的方法。美国专利 2, 931, 840 (Marquis) 描述了一种通过甲基氯与四氟乙烯或一氯二氟甲烷的热解制备含氟烯烃的方法。由三氟乙酰丙酮和四氟化硫制备 HF0-1234yf 已被描述。参见 Banks 等, *Journal of Fluorine Chemistry*, Vol. 82, Iss. 2, p. 171-174 (1997)。美国专利 5, 162, 594 (Krespan) 也公开了一种方法, 其中使四氟乙烯与另一种氟化乙烯在液相中反应以制备多氟烯烃产物。

[0005] 尽管存在现有技术的教导, 但是申请人还是意识到对有效制备某些氢卤烃 (hydrohalocarbon) 的中间体, 特别是可部分作为制备四氟丙烯例如 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯 (HF0-1234yf) 的中间体的化合物, 的方法的持续需求。

[0006] 现有技术公开了多种制备多卤代烯烃产品的方法, 其涉及分开的步骤以及各不相同的反应条件、试剂和催化剂。这类多步方法的效率因此受限于每一个单独步骤的效率。因此, 一个低效率步骤可能使整个方法更加资源密集, 中间体转化为所需的氟碳化合物产物的效率更低和产能降低, 由于增加的杂质形成而遭受产率损失。

[0007] 本发明提供了一种低资源密集方法, 由于催化剂寿命的显著增加, 其在更长的时间内导致中间体向最终产物多卤代烯烃的转化率提高。这是通过申请人的以下发现实现的: 在稳定剂的存在下, 采用氟化剂和催化剂使四氯丙烯发生氟化。

[0008] 发明概述

[0009] 申请人发现了一种生产四卤丙烯如 2-氯-3,3,3-三氟丙烯的改进方法,该方法包括在气相氟化催化剂和至少一种稳定剂存在下、在有效生产所需要的四卤丙烯的条件下,使选自 1,1,2,3-四氯丙烯、1,1,1,2,3-五氯丙烷 (HCC-240db) 和 2,3,3,3-四氯丙烯的一种含氯烃 (chlorocarbon) 或混合的含氯烃进料材料与氟化氢在气相反应容器中反应。

[0010] 优选地,优选的接触步骤产生含有四卤丙烯,特别是 2-氯-3,3,3-三氟丙烯 (HFO-1233xf) 的反应产物。在优选的实施方案中,所述接触步骤包括使四氯丙烯和 / 或五氯丙烷与氟化剂如 HF 在气相中、在至少一种催化剂和至少一种稳定剂的存在下反应。在一个特别优选的实施方案中,所述催化剂是  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  且所述稳定剂是二异丙基胺。在某些优选的实施方案中,四氯丙烯的转化率是约 70% 至约 100%,且 HFO-1233xf 的选择性是约 50% 至约 99%。

[0011] 优选实施方案详述

[0012] 本发明的一个有益方面在于其使得可以制备需要的卤代烯烃,优选 C3 卤代烯烃,而不发生低寿命催化剂的低效率。更具体地,本发明的某些优选实施方案涉及使用至少一种催化剂和至少一种稳定剂的组合生产需要的 C3 卤代烯烃。申请人发现与所述催化剂组分一起利用至少一种稳定剂导致催化剂寿命的显著改进。在一个优选的实施方案中,催化剂寿命提高至少 43%,更优选至少 50%。所得到的方法显著更有效率和更节省成本,因为它使用减少的催化剂量以及使起始材料向所需产物的转化率更高。

[0013] 申请人已经意识到因为非常差的催化剂性能,所以所需要的卤代烯烃的一种或多种,特别是氢氟丙烯的生产是效率低下的。作为非限制性的解释,如下面进一步详述的那样,这种差的性能可能是由涉及所述催化剂的副聚合反应或焦化造成的。申请人还出人意料地发现反应混合物中稳定剂的存在显著防止了这种聚合或焦化,并且在一个优选的实施方案中,与没有稳定剂存在使用催化剂进行的反应相比,提高了催化剂的性能,优选提高至少 43%,更优选至少 50%。

[0014] 优选地,使 1,1,2,3-四氯丙烯、2,3,3,3-四氯丙烯或 1,1,1,2,3-五氯丙烷或它们的混合物暴露于反应条件以生产含有 2-氯-3,3,3-三氟丙烯的反应产物。所述优选方法的优选实施方案以非限制性的细节描述如下。

[0015] 本发明的方法优选地包括使选自 1,1,2,3-四氯丙烯、1,1,1,2,3-五氯丙烷 (HCC-240db) 和 2,3,3,3-四氯丙烯的一种含氯烃或混合含氯烃进料材料与氟化剂反应以制备氟化卤代烯烃,优选 C3 氟化卤代烯烃,更优选 2-氯-3,3,3-三氟丙烯 (HFC-1233xf)。该优选的反应步骤可以通过如下的反应方程式并结合实施方案进行描述 (作为解释而非限制),其中四氯丙烯是 1,1,2,3-四氯丙烯且氟化剂是氟化氢:

[0016] 
$$\text{CH}_2\text{ClCCl} = \text{CCl}_2 + 3\text{HF} \rightarrow \text{CF}_3\text{CCl} = \text{CH}_2 + 3\text{HCl}.$$

[0017] 在某些优选的实施方案中,本发明的转化步骤是在有效提供至少约 40%,更优选至少约 55%,甚至更优选至少约 70% 的四氯丙烯转化率的条件下进行的。在某些优选的实施方案中,该转化率为至少约 90%,更优选约 100%。进一步地,在某些优选的实施方案中,由四氯丙烯转化生产 C3 卤代烯烃是在有效提供至少约 85%,更优选至少约 90%,更优选至少约 95%,甚至更优选约 100% 的 C3 卤代烯烃选择性的条件下进行的。

[0018] 在一个特别优选的实施方案中,本发明涉及一种生产 2-氯-3,3,3-三氟丙烯 (HCFC-1233xf) 的连续方法,其是通过选自 1,1,1,2,3-五氯丙烷 (HCC-240db)、2,3,3,3-四

氯丙烯和 1,1,2,3-四氯丙烯 (HCC-1230xf) 的一种含氯烃或混合的含氯烃进料材料与氟化氢的气相氟化来产生含有氟化氢、2-氯-3,3,3-三氟丙烯和氯化氢的物流。

[0019] 该反应可以在任何适合于气相或液相氟化反应的反应器中进行。优选地,所述反应器是由耐受氟化氢以及催化剂的腐蚀作用的材料制造的,例如哈氏合金 (Hastalloy), 因科镍合金 (Inconel), 蒙乃尔合金 (Monel) 和内衬有含氟聚合物的容器。在气相方法的情况下,所述反应器填充有气相氟化催化剂。本领域中知晓的任何氟化催化剂均可用于该方法中。合适的催化剂包括,但不限于,铬、铝、钴、锰、镍和铁氧化物、氢氧化物、卤化物、卤氧化物 (oxyhalides)、无机盐以及它们的混合物。适用于本发明的催化剂组合非限制性地包括  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeCl}_3/\text{C}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{碳}$ ,  $\text{CoCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoCl}_2/\text{AlF}_3$ ,  $\text{NiCl}_2/\text{AlF}_3$  和它们的混合物。氧化铬/氧化铝催化剂描述于美国专利 5,155,082 中,该专利以引用的方式引入本申请。铬(III)氧化物例如结晶氧化铬或无定形氧化铬是优选的,最优选无定形氧化铬。氧化铬 ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) 是一种市售的材料,可以以各种粒度进行购买。纯度至少为 98% 的氟化催化剂是优选的。所述氟化催化剂过量存在,但至少以足以驱动所述反应的量存在。

[0020] 所述反应器预热到氟化反应温度同时将无水 HF 加入反应器中。然后把含有所述含氯烃进料材料例如 1,1,2,3-四氯丙烯和稳定剂的物流引入反应容器中,其被保持在需要的温度。1,1,2,3-四氯丙烯 (HCC-1230xf) 和 HF 可以以任何方便的温度和压力进料到反应器中。在一个优选的实施方案中, HCC-1230xf 和 HF 中之一或两者在进入反应器之前被预先汽化或预热到约 30°C 至约 300°C 的温度。在另一个实施方案中, HCC-1230xf 和 HF 在反应器中汽化。然后将 HF 和 HCC-1230xf 进料调整到需要的摩尔比。HF 对 HCC-1230xf 的摩尔比优选为约 3 : 1 至约 100 : 1; 更优选约 4 : 1 至约 50 : 1, 最优选约 5 : 1 至约 20 : 1。

[0021] 气相氟化反应在约 80°C 至约 400°C; 更优选约 100°C 至约 350°C, 最优选约 200°C 至约 330°C 的优选温度进行。反应器压力并不关键,可以为高于大气压 (superatmospheric)、大气压或真空。真空压力可以是约 5 托 (0.0966psig) 至约 760 托 (14.69psig)。在气相氟化反应过程中, HCC-1230xf 和 HF 在氟化催化剂的存在下在气相中反应。使反应物蒸气与氟化催化剂接触约 1 至 120 秒, 或更优选约 1 至 20 秒。对本发明目的来说,“接触时间”是气态反应物通过催化床所需的时间,假设该催化床是 100% 空隙。

[0022] 在优选的实施方案中,工艺流是向下通过催化剂床的。在每次使用前,优选将催化剂干燥、预热以及活化。在长时间使用后,定期在反应器内就地将催化剂再生也可以是有利的。预处理可以通过将催化剂在氮气或其他惰性气体流中加热到约 250°C 至约 430°C 来进行。然后,催化剂可以用经大量过量的氮气稀释的 HF 流处理进行活化以得到高催化剂活性。催化剂的再生可以用本领域中已知的任何方式完成,例如,使空气或用氮气稀释的空气,在约 100°C 至约 400°C, 优选约 200°C 至约 375°C 的温度通过催化剂,持续约 8 小时至约 3 天,取决于反应器的尺寸。

[0023] 因此,考虑到本申请包含的全部教导,预期本发明的反应可以使用各种不同的工艺参数和工艺条件进行。然而,在某些实施方案中优选该反应步骤包含气相反应,优选在催化剂和稳定剂的存在下。

[0024] 本发明的反应还包括使用至少一种稳定剂。申请人已经发现在反应中加入至少

一种稳定剂导致显著提高催化剂的寿命,优选提高至少 43%,更优选提高至少 50%。作为非限制性的解释,据信所述稳定剂的存在显著防止了起始材料与催化剂的不希望的聚合反应。在所述稳定剂不存在的情况下,因为该聚合副反应催化剂在几个小时的时间后就变得效率低下。

[0025] 适用于本发明反应中的稳定剂包括已知用于卤化反应,特别是涉及烷烃、烯烃和炔烃的卤化反应的那些。在一些实施方案中,所述稳定剂选自包含 p-tap(4-叔戊基苯酚)、甲氧基-对苯二酚、4-甲氧基苯酚(HQMME)、三乙基胺、二异丙基胺、丁基化羟基苯甲醚(BHA)、麝香草酚以及它们的组合的组。在某些优选的实施方案中,所述稳定剂包括基于胺的稳定剂。更优选地,所述稳定剂包括三乙基胺、二异丙基胺或它们的组合。当然,可以使用两种或更多种任何这些稳定剂或在此未提及的其它稳定剂的组合。

[0026] 所述稳定剂的存在量优选小于 300ppm,更优选存在量小于 100ppm,最优选存在量小于 10ppm。作为非限制性的解释,据信稳定剂量的最小化减少了催化剂的潜在失活。

[0027] 在某些优选的实施方案中,氟化四氯乙烯以生产 C3 卤代烯烃的本发明的步骤包括使四氯乙烯与氟化剂接触,优选在有效提供至少约 50%,更优选至少约 55%,甚至更优选至少约 70%的四氯乙烯转化率的条件下。在某些优选的实施方案中,该转化率为至少约 90%,更优选约 100%。进一步地,在某些优选的实施方案中,氟化四氯乙烯以生产 C3 卤代烯烃的本发明的步骤是在有效提供至少约 5%,更优选至少约 20%,更优选至少约 50%,甚至更优选至少约 90%的 C3 卤代烯烃选择性的条件下进行的。在其中四氯乙烯化合物包含  $\text{CH}_2\text{ClCCl} = \text{CCl}_2$  和  $\text{CCl}_3\text{CHCl} = \text{CH}_2$  的实施方案中,HF0-1233xf 的选择性至少是约 5%,更优选至少约 20%,更优选至少约 50%,甚至更优选至少约 99%。

## 实施例

[0028] 本发明的另外的特征提供于下述实施例中,任何情况下它们都不应视为对权利要求的限制。

[0029] 实施例 1-2

[0030] 这些实施例阐明了在气相反应中在缺少稳定剂的情况下氟化氢到  $\text{CH}_2\text{ClCCl} = \text{CCl}_2$  的加成反应,其由如下反应方案说明:



[0032] 向双区域反应器的高温区域中加入 65cc 的预处理过的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  催化剂,向低温区域中加入 65cc 的 4 到 6wt% 的  $\text{FeCl}_3/\text{C}$  催化剂。在所述反应器的内部对于两个区域装上加热器。高温区保持在  $350^\circ\text{C}$ ,低温区保持在  $180^\circ\text{C}$ 。有机进料 ( $\text{CH}_2\text{ClCCl} = \text{CCl}_2$ ) 和氟化氢通过蠕动泵分别以约 22 至约 27g/小时和约 35 至约 45g/小时的速率加入到反应器中,其导致 HF/有机物摩尔比为约 14:1。使包含所述有机进料和 HF 的气流在约 30psig 的压力通过催化剂床,时间高达约 19 个小时。通过  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  床的接触时间为约 6.4 秒,通过  $\text{FeCl}_3/\text{C}$  床的接触时间为约 8.8 秒。

[0033] 使用 GC 和 GC/MS 来分析在反应器出口管线处收集于单独的产物收集筒中的反应器流出物,所述筒含有去离子水以吸收 HF 和 HCl。然后通过相分离将含有粗  $\text{CF}_3\text{CCl} = \text{CH}_2$  (HFC-1233xf) 产物的有机相从混合物中分离出来。如下面的表 1 中,实施例 1 是在运行时间的 4 和 13 小时之间收集的反应器流出物材料。同样在下面的表 1 中,实施例 2 是在运

行时间的 14 和 19 小时之间收集的反应器流出物材料。所述有机进料的总转化率为至少约 57%，HFC-1233xf 的选择性为至少约 75%。结果示于下面的表 I 中。

[0034] 表 I

[0035]

	实施例 1	实施例 2
%产生的 1233xf	59.9	45.45
%产生的副产物	18.6	11.9
%转化的有机进料	78.5	57.35

[0036] 产生的其它副产物除了 1,2-二氯-3,3,3-三氟丙烯 (1223xd) 外,还包括氟化不足的 (underfluorinated) 中间体二氯二氟丙烯 (1232 异构体) 和三氯氟丙烯 (1231 异构体)。

[0037] 在实施例 1-2 中,观察到催化剂在约 4 至 5 小时丧失显著活性。经检查,催化剂看起来似乎在反应器中已经熔合到一起,从而其必须通过钻切去除。申请人猜测所观察到的催化剂熔合可能是由于催化剂和有机进料的聚合。

[0038] 实施例 3-5

[0039] 这些实施例阐明了在气相反应中在稳定剂的存在下氟化氢到  $\text{CH}_2\text{ClCCl} = \text{CCl}_2$  的加成反应。

[0040] 重复实施例 1-2 的过程,不同的是压力保持在约 20psig, HF/ 有机物摩尔比为约 16 : 1, 和向有机进料中加入 20ppm 的 HQMME 作为稳定剂。对于实施例 5, 反应进行到直至催化剂失活, 即大约 43 小时。结果示于下面的表 2 中。

[0041] 表 II

[0042]

	实施例 3	实施例 4	实施例 5
%产生的 1233xf	87.4	93.6	95.94
%产生的副产物	≈ 12.5	≈ 6	≈ 4
%转化的有机进料	99.95	99.99	99.985

[0043] 产生的其它副产物包括氟化不足的中间体二氯二氟丙烯 (1232 异构体) 和三氯氟丙烯 (1231 异构体) 以及 1,2-二氯-3,3,3-三氟丙烯 (1223xd) 和四氟单氯丙烯 (例如 HCFC-244bb)。

[0044] 与没有稳定剂存在的实施例 1-2 相比, 实施例 3-5 表现出显著增加的催化剂寿命。特别地, 甚至在连续使用 40 小时后催化剂依然基本具备功能。另外, 加入所述稳定剂, 转化的有机进料的百分比从约 57% 转化率增加到约 99% 转化率。另外, 与实施例 1-2 期间排出

的催化剂不同,当从反应器排出催化剂时,其物理外观没有发生变化。这证实了申请人的发现:当与稳定剂一起使用时,在本发明要求保护的反应中催化剂的出人意料的优异性能。

[0045] 实施例 6-20

[0046] 这些实施例阐明了在不同的温度、利用不同的稳定剂、在碳钢、不锈钢和蒙乃尔合金金属试样的存在下  $\text{CH}_2\text{ClCCl} = \text{CCl}_2$  稳定性测试。每种稳定剂以 100ppm 的浓度使用,并且从室温加热至  $100^\circ\text{C}$  和 / 或  $150^\circ\text{C}$ 。每种稳定剂然后根据结果进行评价,最不稳定的组合评级为 1,在  $150^\circ\text{C}$  最稳定的组合评级为 10。结果示于下面的表 III 中。

[0047]

表 III

[0048]

稳定剂	碳钢	不锈钢	蒙乃尔合金
麝香草酚	5	7	8
二异丙基胺	7	10	9
三乙基胺	7	8	10
4-叔戊基苯酚	1	9	5
BHA	1	6	5

[0049] 实施例 21

[0050] 该实施例阐明了在气相反应中,利用二异丙基胺作为稳定剂以约 2 秒的相对长的催化剂接触时间,氟化氢到  $\text{CH}_2\text{ClCCl} = \text{CCl}_2$  的加成反应。在大气压和在  $300^\circ\text{C}$  的温度,向 1" 蒙乃尔合金管式反应器中加入 320cc 的新鲜  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  催化剂。通过蠕动泵将有机进料 ( $\text{CH}_2\text{ClCCl} = \text{CCl}_2$ ) 和氟化氢分别以约 0.24lb/小时和约 0.55lb/小时的速率加入反应器中,其导致 HF/有机物摩尔比为约 20 : 1。以 10ppm 的量将二异丙基胺稳定剂加入到  $\text{CH}_2\text{ClCCl} = \text{CCl}_2$  进料中。含有所述有机进料、HF 和稳定剂的气流在高达约 85 小时的时间通过催化剂床。通过  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  床的接触时间为约 2.05 秒。

[0051] 与实施例 1-2 中一样分析反应器流出物。在 85 小时的连续运行时间后,所述有机进料的总转化率为 100%,HFC-1233xf 的选择性为至少约 90%。催化剂未表现出失活或聚合迹象。

[0052] 实施例 22

[0053] 该实施例阐明了在气相反应中,利用二异丙基胺作为稳定剂以约 8 秒 - 约 10 秒的相对长的催化剂接触时间,氟化氢到  $\text{CH}_2\text{ClCCl} = \text{CCl}_2$  的加成反应。在大气压并且在从  $200^\circ\text{C}$  开始并升至  $225^\circ\text{C}$  并然后升至  $250^\circ\text{C}$  的温度,向 2" 蒙乃尔合金管式反应器中加入 1800cc 的新鲜  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  催化剂。通过蠕动泵将有机进料 ( $\text{CH}_2\text{ClCCl} = \text{CCl}_2$ ) 和氟化氢分别以约 0.35lb/小时和约 0.78lb/小时的速率加入反应器中,其导致 HF/有机物摩尔比为约 20 : 1。以 10ppm 的量将二异丙基胺稳定剂加入到  $\text{CH}_2\text{ClCCl} = \text{CCl}_2$  中。含有所述有机进料、HF 和稳定剂的气流在高达约 278 小时的时间通过催化剂床。通过  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  床的接触时间为约 8 秒至约

10 秒。

[0054] 与实施例 1-2 中一样分析反应器流出物。在 278 小时的连续运行时间后,所述有机进料的总转化率为 100%,HFC-1233xf 的选择性为至少约 80%至至少约 90%。即使对于延长的催化剂接触时间,对于 278 小时的连续运行时间,催化剂也仅表现出轻微的失活迹象。

[0055] 实施例 23

[0056] 该实施例显示了利用 3 种不同的 TCP 进料,在如下反应期间  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  催化剂的稳定性:

[0057]  $1,1,2,3\text{-四氯丙烯 (TCP)+HF} \rightarrow 1233\text{xf}+3\text{HCl}$

[0058] 试验 A 采用未稳定的 TCP,而试验 B 采用以 13ppm p-tap 稳定的 TCP,以及试验 C 采用以 13ppm 甲氧基 - 对苯二酚稳定的 TCP。三个试验均使用 1"反应器,其中加入 310cc (约 448 克)新鲜预处理的  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  催化剂。在整个实验过程中,所有试验的催化剂床热点反应温度都保持在 243-254°C 的范围内。同样地,对于所有所述试验使用相同的 HF 和 TCP 流速,对于所有三个试验保持初始催化剂生产率与接触时间相同。所有试验均在大气压进行。

[0059] 对于所述实验 HF 的平均流速为 0.731b/小时,平均 TCP 流速为 0.431b/小时。HF : TCP 的摩尔比约为 15.3 : 1。对于所述实验接触时间为约 1.5 秒,初始催化剂生产率 (在催化剂失活前)为约 251b/hr/ft<sup>3</sup> 催化剂。实验结果总结在下面的表 IV 中。与使用未稳定的 TCP 相比,使用稳定剂允许反应运行时间延长至少 43.3%。

[0060] 表 IV

[0061]

TCP 进料 **	催化剂活性 连续运行时间 (hr)*	%提高
A	44.5	n/a
B	63.75	43.3%
C	66.75	50.0%

[0062] \* 连续运行时间定义为反应运行直到 TCP 的转化率降至低于 75%时的总时间。

[0063] \*\*A = 未稳定的 TCP

[0064] B = 以 13ppm p-tap 稳定的 TCP

[0065] C = 以 13ppm 甲氧基 - 对苯二酚稳定的 TCP

[0066] 至此已经描述了本发明的一些特定实施方案,本领域技术人员将容易做出各种改变、修改和改进。这些改变、修改和改进因本公开而变得显而易见,虽然未在本文中明确说明,但其有意成为本说明书的一部分,并意在落入本发明的精神和范围内。因此,以上描述仅仅为举例,并非限制性的。仅如随附权利要求及其等价方式中所限定的那样限制本发明。