



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104271235 A

(43) 申请公布日 2015. 01. 07

(21) 申请号 201380023119. 4

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2013. 05. 01

B01J 23/26 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C07C 17/25 (2006. 01)

1207666. 7 2012. 05. 02 GB

C07C 21/18 (2006. 01)

B01J 21/06 (2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2014. 10. 31

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2013/051129 2013. 05. 01

(87) PCT国际申请的公布数据

W02013/164618 EN 2013. 11. 07

(71) 申请人 墨西哥化学阿玛科股份有限公司

地址 墨西哥墨西哥城

(72) 发明人 安德鲁·P·沙拉特

克莱尔·E·麦吉尼斯

谢尔·C·卡罗兰

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司

公司 11227

代理人 顾晋伟 彭鲲鹏

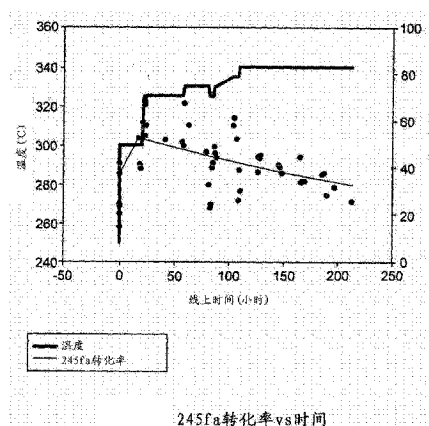
权利要求书1页 说明书20页 附图7页

(54) 发明名称

通过脱卤化氢来制备C₃-C₇(氢) 氟烯烃的方法

(57) 摘要

本发明提供了用于制备C₃₋₇(氢) 氟烯烃的方法,其包括:在包含负载于氧化铝上的金属氧化物的催化剂的存在下使C₃₋₇氢(卤) 氟烷烃脱卤化氢,其中所述催化剂的钠含量小于约 800ppm。



1. 一种用于制备 C_{3-7} (氢) 氟烯烃的方法, 其包括: 在包含负载于氧化铝上的金属氧化物的催化剂的存在下使 C_{3-7} 氢 (卤) 氟烷烃脱卤化氢, 其中所述催化剂的钠含量小于约 800ppm。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中所述催化剂的钠含量小于约 500ppm, 任选地小于 150ppm。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中基于所述催化剂的总重量, 所述催化剂包含至少 60 重量%的所述氧化铝载体, 优选至少 70 重量%。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的方法, 其中所述金属氧化物的所述金属是过渡金属, 优选选自 Cr、Zr、Nb、Ta、V、Mo、Ni 或 Co 的过渡金属。

5. 根据权利要求 4 所述的方法, 其中所述金属是 Zr 或 Cr。

6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中基于所述催化剂的总重量, 所述催化剂包含至多约 40 重量%的所述金属氧化物, 优选至多约 30 重量%。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其中所述催化剂还包含至少一种另外的金属或所述另外的金属的化合物。

8. 根据权利要求 7 所述的方法, 其中所述另外的金属选自 Zn、Zr、Cr、In、Co、Ni 及其混合物。

9. 根据权利要求 7 或 8 所述的方法, 其中基于所述催化剂的总重量, 所述催化剂包含至多约 20 重量%的所述至少一种另外的金属或所述另外的金属的化合物, 优选至多约 10 重量%。

10. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其包括在不存在添加的氟化氢 (HF) 的条件下使所述 C_{3-7} 氢 (卤) 氟烷烃脱卤化氢。

11. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其在约 50°C 至约 400°C 的温度和至多约 30 巴的压力下实施。

12. 根据前述权利要求中任一项所述的方法, 其用于制备 (氢) 氟丙烯, 包括使氢 (卤) 氟丙烷脱卤化氢。

13. 根据权利要求 12 所述的方法, 其中产生的所述 (氢) 氟丙烯选自三氟丙烯、四氟丙烯和五氟丙烯。

14. 根据权利要求 12 或 13 所述的方法, 其用于制备 1,3,3,3-四氟丙烯 (HFO-1234ze), 包括使 1,1,1,3,3-五氟丙烷 (HFC-245fa) 脱氟化氢。

15. 根据权利要求 12 或 13 所述的方法, 其用于制备 2,3,3,3-四氟丙烯 (HFO-1234yf), 包括使 1,1,1,2,2-五氟丙烷 (HFC-245cb) 和 / 或 1,1,1,2,3-五氟丙烷 (HFC-245eb) 脱氟化氢。

16. 根据权利要求 12 或 13 所述的方法, 其用于制备 1,2,3,3,3-五氟丙烯 (HFO-1225ye), 包括使 1,1,1,2,3,3-六氟丙烷 (HFC-236ea) 脱氟化氢。

17. 基本如本文所述的任选地参照实施例的任何新方法。

通过脱卤化氢来制备 C₃₋₇(氢)氟烯烃的方法

[0001] 本发明涉及用于制备(氢)氟烯烃的方法,并且特别地涉及通过 C₃₋₇ 氢(卤)氟烷烃的催化脱卤化氢来制备 C₃₋₇(氢)氟烯烃的方法。

[0002] 本说明书中对资料或在先公开文献的列举或讨论不应必然地被视为承认该资料或文献是现有技术的一部分或者是公知常识。

[0003] 可通过相应氢(卤)氟烷烃的脱卤化氢方便地制备 C₃₋₇(氢)氟烯烃,例如氢氟丙烯。可通过热(即,通过热解)、催化(通过使氢(卤)氟烷烃与催化剂在合适的条件下接触)或化学(通常通过使氢(卤)氟烷烃与强碱如碱金属氢氧化物接触)来进行所述转变。对于商业操作而言,认为催化脱卤化氢是优选的,将在下文中对其进行更详细讨论。

[0004] 例如,任选地在氧的存在下,可通过使气态 1,1,1,2,3,3-六氟丙烷与三价铬氧化物或部分氟化的三价铬氧化物接触并脱氟化氢来制备氢氟丙烯 1,1,1,2,3-五氟丙烯(HFO-1225ye)(参见 US 5,679,875)。

[0005] EP-A-1900716 描述了在从 1,1,3,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa)到 1,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234ze)的脱氟化氢过程中使用多种催化剂,包括氟化氧化铬、氟化氧化铝、金属氟化物、金属氟化物和碳负载的过渡金属。

[0006] WO 2008/040969 描述了使用锌/氧化铬催化剂通过使相应的氢(卤)氟丙烷脱卤化氢来制备多种(氢)氟丙烯,包括 HFO-1225ye 和 2,3,3,3-四氟丙烯(HFO-1234yf)。

[0007] 尽管有以上方法,但是催化脱卤化氢本身存在问题,其中一个问题是因为认为化学物质固有地污染催化剂。通常通过以下一种或更多种措施来控制催化剂污染:(a) 尽可能地使用最温和条件,(b) 提高氟化氢的浓度,以及(c) 限制催化剂在不饱和化合物的高分压下的暴露。

[0008] 在通过 C₃₋₇ 氢(卤)氟烷烃的催化脱卤化氢(特别是脱氟化氢)来制备 C₃₋₇(氢)氟烯烃的过程中,使用上述措施(b)和(c)非常受限。因此,一般认为操作周期和催化剂寿命与(氢)氟化化学相比相对短。短的操作周期和催化剂寿命需要更频繁的催化剂再生,或简单地需要更多催化剂,其均有成本牵连。一些催化剂,特别是某些氧化铝负载的催化剂和/或氧化锆基催化剂可能难以再生。认为这是因为所使用的脱卤化氢催化剂中的焦炭可能难以燃烧。

[0009] 因此,需要使用高活性、稳定且可再生的催化剂来制备 C₃₋₇(氢)氟烯烃的经济的方法。

[0010] 本发明通过提供用于制备 C₃₋₇(氢)氟烯烃的以下方法解决了前述和其他的缺点,所述方法包括:在包含负载于氧化铝上的金属氧化物的催化剂的存在下使 C₃₋₇ 氢(卤)氟烷烃脱卤化氢,其中所述催化剂的钠含量小于约 800ppm。

[0011] 优选地,所述催化剂的钠含量小于 500ppm,更优选地,小于 400ppm、300ppm、200ppm 或 150ppm。特别优选地,所述催化剂的钠含量小于 100ppm、80ppm、60ppm 或 40ppm。本发明催化剂中使用的催化剂可包含小于 30ppm、20ppm 或 10ppm。

[0012] 可通过任何合适的已知方法来测量钠含量。特别有用的方法包括原子吸收(AAS)和发射光谱(OES),例如电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)。本文实施例中采用的钠分

析由英国约克郡的London and Scandanavian Metallurgical Company使用ICP-OES进行。

[0013] 上文提到了催化剂的钠含量。在一个实施方案中,上文提到的钠总量还相当于氧化铝载体的钠含量。这是因为,如在下文中将更详细讨论的,催化剂中存在的任何钠通常都是由形成催化剂的载体的氧化铝的制备产生的。换言之,金属氧化物(例如,氧化锆)可能包含很少的钠或者不包含钠。

[0014] 但是,在一个实施方案中,催化剂的金属氧化物中可能存在可测量的钠含量(不同于氧化铝载体中的任何钠含量,或者更确切地说除了氧化铝载体中的任何钠含量之外)。例如,氧化铬通常包含可测量量的钠,例如,当氧化铬由钠盐制成时。

[0015] 不受理论的限制,认为本发明催化剂的低钠含量提高了催化剂中(例如氧化铝载体中)路易斯酸位点的可用度,而这是本发明脱卤化氢反应所需的。

[0016] 在另一个实施方案中,本发明中使用的催化剂包含少量的其他碱金属和/或少量的碱土金属。“少量”包括上文关于钠提到的量。

[0017] 基于催化剂的总重量,催化剂通常包含至少约50重量%的氧化铝载体。在一个方面,催化剂包含至少约60重量%、优选至少约70重量%、例如至少约80重量%的氧化铝载体。

[0018] 基于催化剂的总重量,金属氧化物通常占催化剂的小于约50重量%。在一个实施方案中,催化剂包含至多约40重量%、优选至多约30重量%、例如至多约20重量%的金属氧化物。

[0019] 通常,金属氧化物中的金属是形成具有路易斯酸特性的金属(氧)氟化物的任何金属。所述金属的实例选自Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、La和Ce。优选地,所述金属是过渡金属,例如Cr、Zr、Nb、Ta、V、Mo、Ni或Co。在一个优选实施方案中,所述金属是锆或铬。

[0020] 除所述金属氧化物之外,本发明方法中使用的催化剂还可包含至少一种另外的金属或其化合物。其也可以被称为金属促进剂。在一个实施方案中,所述至少一种另外的金属选自Sc、Y、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Re、Fe、Ru、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、La和Ce。优选地,所述至少一种另外的金属选自Zn、Zr、Cr、In、Co和Ni。

[0021] 为避免疑义,对于任何给出的催化剂,所述另外的金属(或其化合物)不能与所述金属氧化物的金属相同。例如,如果催化剂包含负载在氧化铝载体上的氧化铬,则所述至少一种另外的金属可以是任何合适的金属,包括前文所列举的除铬之外的金属。

[0022] 在一个优选方面,所述另外的金属的化合物是所述另外的金属的氧化物、氟化物或氟氧化物。

[0023] 当存在时,存在于本发明催化剂中的所述另外的金属或所述另外的金属的化合物的总量基于催化剂的总重量通常为约0.01重量%至约25重量%。所述另外的金属或所述另外的金属的化合物的优选量为约0.1%至约20%,优选地约0.1%至约15%。在一些实施方案中,所述催化剂包含另外的金属或另外的金属的化合物,其量为催化剂的约0.5重量%至约10重量%,例如为催化剂的约1重量%至约8重量%,例如约1重量%至约5重量%。

[0024] 应理解的是,本文提到的另外的金属或另外的金属的化合物的量是指元素金属的量,无论其以单质金属存在还是以金属的化合物存在。

[0025] 所述催化剂可使用任何合适的氧化铝载体,只要其使得催化剂具有本文指出的低钠含量即可。这样的氧化铝可商购自例如 BASF 或 ASM Catalysts LLC。氧化铝可通过例如含有合适的铝盐(例如硝酸铝)的氨溶液的沉淀来制备。

[0026] 本发明使用的催化剂可通过用金属氧化物和任选的任何另外的金属或其化合物浸渍市售低钠氧化铝来制备。这可通过催化剂制造领域中已知的任何合适的方法实现,例如,用通过合适的热化学过程可容易地产生所述金属氧化物(以及任何另外的金属或其氧化物)的一种或更多种合适的前体金属盐浸渍氧化铝。

[0027] 举例来说,不能直接将氧化铬浸渍到氧化铝中。因此,通常使用在水或其他合适溶剂中溶解的铬盐进行浸渍。合适的铬盐包括硝酸铬(III)和六水合铬络合物,例如 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}_3$ 。在合适的溶剂中的铬盐浸渍后,并且在使用前,将催化剂在空气和/或氮气中于例如 150°C 至 500°C 的温度下焙烧。制备这样的催化剂的一个例子描述在 EP-A-366797 中,其通过引入并入本文。

[0028] 或者,可通过添加氨或氢氧化铵使一种或更多种合适的前体铝盐和所述金属氧化物(和任意另外的金属或其化合物)的合适的前体金属盐在溶剂(例如,水)中共沉淀来制备在本发明方法中使用的催化剂。对所得沉淀产物进行热化学处理(例如焙烧)产生期望的催化剂。

[0029] 制备本发明催化剂的另一种方法是气相沉积。该方法包括通过使载体与合适的挥发性金属化合物的蒸汽接触来浸渍所述载体。在该接触过程中可能需要加热载体以实施蒸汽的分解,从而使得活性金属化合物能够浸渍载体。合适的挥发性化合物包括烷基化合物,例如二甲基锌或羰基络合物,例如六羰基铬。参见例如“The design and Preparation of Supported Catalysts”, G. J. K. Acres 等, Catalysis, 1981 (RSC), 其通过引入并入本文。

[0030] 本发明中使用的低钠催化剂包含负载在氧化铝上的金属氧化物。实例包括负载在(低钠)氧化铝上的氧化铬或氧化锆,即负载在(低钠)氧化铝上的铬氧化物或锆氧化物。在与 C_{3-7} 氢(卤)氟烷烃接触以实施脱卤化氢之前,通常通过氟化对本发明中使用的催化剂进行预处理。这样的预处理在本领域中是已知的,通常包括在升高的温度下于氮气下对催化剂进行干燥,然后在升高的温度下用 HF (任选地用氮气稀释)进行预氟化。

[0031] 因此,虽然原催化剂(也称为前催化剂)是负载在(低钠)氧化铝上的金属氧化物(例如,氧化铬或氧化锆),但是在脱卤化氢开始时使用的催化剂通常是负载在部分或完全氟化的(低钠)氧化铝(例如,氟氧化铝或氟化铝)上的部分或完全氟化的金属氧化物(即,金属氟氧化物或金属氟化物)。这是因为在预处理过程中,催化剂中的至少一些氧原子被氟原子取代。另外,在使用中,在 C_{3-7} (氢)氟烷烃的脱卤化氢过程中,预期催化剂的氟含量升高。

[0032] 本发明中使用的催化剂可以是无定形的。这意味着在通过例如 X-射线衍射进行分析时,催化剂不示出显著的结晶特性。或者,催化剂在氧化铝载体和/或金属氧化物中可表现出一些结晶特性。

[0033] 在进行预处理之前,本发明催化剂的表面积通常为至少 $50\text{m}^2/\text{g}$,例如 $50\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $350\text{m}^2/\text{g}$ 或 $400\text{m}^2/\text{g}$,优选为约 $70\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $250\text{m}^2/\text{g}$,例如约 $100\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $200\text{m}^2/\text{g}$ 。预氟化处理通常具有降低催化剂的表面积的作用。在预氟化处理之后,本发明催化剂的表面积通常为约 $10\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $300\text{m}^2/\text{g}$,优选为约 $20\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $200\text{m}^2/\text{g}$,例如约 $50\text{m}^2/\text{g}$ 至约 $150\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0034] 本发明催化剂可以以本领域中已知的任意合适的形式提供。例如,其可以以适当大小的丸粒或颗粒的形式提供在固定床或流化床中使用。

[0035] 在使用时,可通过在约 300℃至约 500℃的温度下在空气中加热来定期地使催化剂再生或再活化。空气可作为与惰性气体(例如,氮气)或与氟化氢的混合物来使用,其在催化剂处理过程中变热,并且可直接用在使用再活化的催化剂的氟化过程中。发现与已知的氧化铝催化剂相比,本发明方法的废催化剂通常出乎意料地容易再生。认为本发明负载在氧化铝上的氧化铬低钠催化剂特别容易再生。

[0036] 通常,本发明方法包括接触 C₃₋₇ 氢(卤)氟烷烃,添加或者不添加气相或液相(优选气相)的氟化氢(HF),并且该方法可在 0℃至 400℃,例如 50℃至 400℃的温度下进行。在某些优选实施方案中,所述方法可在无共进料(co-feed)HF 的情况下进行。所述方法可在大气压力、低于大气压力或高于大气压力下进行,优选至多约 30 巴,例如约 1 巴至约 25 巴。

[0037] 优选地,使氢(卤)氟烷烃在 200℃至 360℃、更优选 240℃至 320℃的温度下不使用气相 HF(例如,无 HF 进料)的条件下接触。优选地,该过程在 1 至 20 巴的压力下进行。当然,本领域技术人员应理解,进行本发明方法的优选条件(例如,温度、压力)可根据氢(卤)氟烷烃和(氢)氟烯烃以及所使用的催化剂的性质而改变(甚至超出上述范围)。

[0038] 本发明方法可在任何合适的设备中进行,例如静态混合器、搅拌釜反应器或搅拌式气液分离容器。所述方法可以分批或连续进行。无论是分批方法还是连续方法,均可以以“一锅(one-pot)”式进行,或者使用两个或更多个离散的反应区和/或反应容器进行。当然,技术人员应理解,即使是在“连续”方法中,所述方法也需要定期暂停,例如用于维护和/或催化剂再生。

[0039] 脱氟化氢可在无 HF 进料的情况下进行,但是在某些实施方案中可能希望使用一些 HF 以防止和/或延缓有机进料的过度分解和/或催化剂的焦化。在本发明方法中如果使用 HF 进料,则 HF:有机物的比值通常为约 0.01:1 至约 1:1,优选为约 0.1:1 至约 1:1,更优选为约 0.5:1 至约 1:1。

[0040] 除非另有说明,否则本文使用的(氢)氟烯烃是指其中的至少一个氢原子被氟原子取代的烯烃。

[0041] 除非另有说明,否则本文使用的氢(卤)氟烷烃是指其中的至少一个(但并非所有)氢原子被氟原子取代并且任选地至少一个氢原子被选自氯、溴和碘的卤素取代的烷烃。因此,氢(卤)氟烷烃包含至少一个氢、至少一个氟和任选地至少一个选自氯、溴和碘的卤素。换言之,氢(卤)氟烷烃的定义包含氢氟烷烃,即其中的至少一个(但并非所有)氢原子被氟原子取代的烷烃。

[0042] 为避免疑义,如本文使用的,任何提到的 C₃₋₇(氢)氟烯烃、氢氟烷烃或氢(卤)氟烷烃是指含有 3 至 7 个碳原子的(氢)氟烯烃、氢氟烷烃或氢(卤)氟烷烃,即,氢(卤)氟丙烯、氢(卤)氟丁烯、氢(卤)氟戊烯、氢(卤)氟己烯或(卤)氟庚烯,或者(氢)氟丙烯、(氢)氟丁烯、(氢)氟戊烯、(氢)氟己烯或(氢)氟庚烯。

[0043] 由本发明方法产生的(氢)氟烯烃包含双键,因此关于每一个独立双键可以以 E(entgegen) 和 Z(zusammen) 几何异构体存在。所有这些异构体及其混合物都包括在本发明的范围内。

[0044] 除非另有说明,否则本文使用的术语“脱卤化氢”是指从例如氢(卤)氟烷烃中移除卤化氢(例如, HF、HCl、HBr 或 HI)。因此,术语“脱卤化氢”包括对氢(卤)氟烷烃“脱氟化氢”、“脱氯化氢”、“脱溴化氢”和“脱碘化氢”。

[0045] 本发明方法适合于通过对 C₃₋₇ 氢(卤)氟烷烃进行脱卤化氢(例如,脱氟化氢或脱氯化氢)来制备任何 C₃₋₇(氢)氟烯烃。任选地,可首先将 C₃₋₇ 氢(卤)氟烷烃氟化成 C₃₋₇ 氢氟烷烃,然后可将其脱氟化氢成为 C₃₋₇(氢)氟烯烃。

[0046] 优选地, C₃₋₇(氢)氟烯烃是通过对氢(卤)氟丙烷脱卤化氢制备的(氢)氟丙烯。本发明特别适合于制备(氢)氟丙烯和(氢)氟丁烯,尤其是(氢)氟丙烯。

[0047] 作为实例并且为了简化,除非另有说明,否则本说明书其余部分将参考(氢)氟丙烯的制备来描述本发明的方法。本领域技术人员应理解的是,这样的讨论同样适合于 C₄₋₇(氢)氟烯烃的制备。

[0048] 由本发明方法制备的(氢)氟丙烯可包含 0、1、2、3、4 或 5 个氢原子以及 1、2、3、4、5 或 6 个氟原子。优选的(氢)氟丙烯是含有 3 至 5 个氟原子(因此 1 至 3 个氢原子)、特别地 4 或 5 个氟原子(因此 1 或 2 个氢原子)的那些。换言之,优选的(氢)氟丙烯是三氟丙烯、四氟丙烯和五氟丙烯,特别是四氟丙烯和五氟丙烯,尤其是四氟丙烯。

[0049] 由本发明方法制备的优选的三氟丙烯是 3,3,3- 三氟丙烯(HF0-1243zf)。

[0050] 1,3,3,3- 四氟丙烯(HF0-1234ze,顺式异构体和反式异构体二者)和 2,3,3,3- 四氟丙烯(HF0-1234yf)是由本发明方法制备的优选的四氟丙烯。

[0051] 由本发明方法制备的优选的五氟丙烯是 1,2,3,3,3- 五氟丙烯(HF0-1225ye,顺式异构体和反式异构体二者)。

[0052] 可通过本发明方法制备的(氢)氟丙烯可由大量氢(卤)氟丙烷中的一种或更多种开始制备。

[0053] 通过对 CF₃CH₂CH₂X 型化合物脱卤化氢,可方便地制备 HF0-1243zf,其中 X 是卤素(F、Cl、Br、I)。这种化合物中特别优选的是其中 X 是 F 或 Cl 的,即 CF₃CH₂CH₂F(HFC-254fb)或 CF₃CH₂CH₂Cl(HFC-253fb)。

[0054] 在一个优选实施方案中,通过对 1,1,1,2,2- 五氟丙烷(HFC-245cb)或 1,1,1,2,3- 五氟丙烷(HFC-245ea)脱氟化氢来制备 HF0-1234yf。

[0055] 优选地,通过对 1,1,1,3,3- 五氟丙烷(HFC-245fa)脱氟化氢来制备 HF0-1234ze。

[0056] 在一个优选方面,通过对 1,1,1,2,3,3- 六氟丙烷(HFC-236ea)脱氟化氢来制备 HF0-1225ye。

[0057] 现在通过以下非限制性实施例来描述本发明。

[0058] 比较例 1. 从 245fa 到 1234ze 的脱氟化氢(高 Na ZrO₂/氧化铝)

[0059] 本实施例描述了使用高钠的氧化铝负载的氧化锆催化剂使 HFC-245fa 脱氟化氢成为 HF0-1234ze。

[0060] 催化剂的制备

[0061] 用八水合氧氯化锆(IV)(10.4467g)的无水乙醇(463g)溶液将 50ml(39.2925g)氧化铝球(获自 Aldrich,钠含量为 2340ppm,直径为 5mm,表面积为 310m²/g)浸渍过夜。然后在真空下蒸馏出乙醇,最后将催化剂在真空下于 150℃干燥。制备的催化剂的 Zr 载荷为标称 7.5% wt/wt(测量发现催化剂的实际 Zr 载荷为 1.81% wt/wt),经浸渍催化剂的表面

积为 $251.33\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0062] 催化剂测试

[0063] 在大气压力下使用纯 245fa 进料测试所述 Zr/ 氧化铝催化剂。大气压测试装置装配有 2 个反应器管, 每个反应器管具有独立的 HF、有机进料和氮气进料。在本研究中, 每一个反应器管中均装载有上述催化剂 (反应器 A 5ml, 反应器 B 2ml)。首先将两个反应器中的催化剂在氮气 (60ml/ 分钟) 下于 200°C 干燥 72 小时。然后在 200°C 下用在氮气中稀释的 HF (30ml/ 分钟 HF 和 20ml/ 分钟 N_2) 将其预氟化 1 小时。这时, 停止氮气流, 用纯 HF 处理催化剂并以 40°C / 小时将温度从 200°C 升高到 450°C 。这些条件再保持 1 小时, 然后使催化剂冷却到 200°C 。然后停止 HF 流并改为氮气流 (60ml/ 分钟), 当反应器尾气中不再能检测到 HF 时, 催化剂可以使用。

[0064] 然后将 245fa (20ml/ 分钟) 供给至反应器 (A) 并调节反应器温度直到达到约 40% 的 245fa 转化率。保持这些条件并定期对反应器尾气取样。必要时, 升高反应器温度以使 245fa 的转化率保持在约 40% 的目标水平, 最高升至 340°C 的任意极限。还将 245fa (10 至 30ml/ 分钟) 供给至反应器 (B) 并确定作为温度和接触时间的函数的转化率和产率。

[0065] 在大气压下并且无共进料 HF 的情况下进行实验。结果示于表 1 中, 并描述在图 1 中。

[0066] 表 1 : 催化剂性能和稳定性测试结果

[0067]

温度 (°C)	线上时间 (小时)	E- 1234ze (mol %)	Z- 1234ze (mol %)	245fa (mol %)	245fa 转化率 (%)	E:Z 比值
250	-1	17.0	3.4	79.6	20.4	4.9
250	-0.45	12.5	2.4	85.1	14.9	5.1
275	-0.5	19.7	4.2	76.1	23.9	4.7
275	-0.25	20.5	4.3	75.3	24.7	4.8
300	0	30.6	6.8	62.6	37.4	4.5
300	0.15	34.6	7.8	57.6	42.4	4.4
300	0.3	34.1	7.8	58.1	41.9	4.4
300	18	43.3	9.4	47.3	52.7	4.6
300	19	34.2	7.5	58.4	41.6	4.6
300	20	32.7	7.1	60.2	39.8	4.6
325	23	48.4	11.1	40.5	59.5	4.4
320	24	43.4	10.4	46.3	53.7	4.2
325	25	47.8	10.5	41.7	58.3	4.6
325	42	42.2	9.9	47.9	52.1	4.3
325	58	41.3	9.8	48.9	51.1	4.2
325	59	40.1	9.4	50.5	49.5	4.3
330	60	54.2	13.3	32.5	67.5	4.1

330	64	46.9	11.3	41.7	58.3	4.1
330	80	37.7	9.0	53.3	46.7	4.2
330	82	26.5	6.1	67.4	32.6	4.3
325	83	18.8	4.1	77.1	22.9	4.5
325	83.5	19.8	4.4	75.8	24.2	4.5
325	85	32.6	7.6	59.7	40.3	4.3
325	86	34.2	8.1	57.7	42.3	4.2
330	87	39.9	9.1	51.0	49.0	4.4
330	88	37.6	8.6	53.8	46.2	4.4
330	89	35.9	8.7	55.4	44.6	4.1
335	105	47.9	10.3	41.8	58.2	4.7
335	106	51.2	10.1	38.7	61.3	5.1
335	108	43.3	9.1	47.6	52.4	4.8
335	109	21.5	4.3	74.2	25.8	4.9
340	110	31.5	7.5	61.0	39.0	4.2
340	111	24.5	5.5	70.0	30.0	4.4
340	127	31.0	6.9	62.0	38.0	4.5
340	128	35.9	8.9	55.2	44.8	4.0
340	129	35.6	8.6	55.8	44.2	4.1
340	130	36.5	8.8	54.7	45.3	4.1
340	146	32.9	8.2	58.9	41.1	4.0
340	147	32.4	7.8	59.8	40.2	4.1
340	149	30.3	7.3	62.4	37.6	4.2
340	166	35.5	8.9	55.6	44.4	4.0
340	167	26.9	6.7	66.5	33.5	4.0
340	168	27.4	6.7	65.9	34.1	4.1
340	170	27.4	6.7	65.9	34.1	4.1
340	186	29.6	7.3	63.1	36.9	4.1
340	188	30.3	7.1	62.5	37.5	4.3
340	190	23.3	4.8	71.9	28.1	4.8
340	197	25.2	6.2	68.6	31.4	4.0
340	213	20.1	5.1	74.8	25.2	4.0

[0068] 正如预期的,在 250℃反应立即开始,产生未反应的 245fa 与 1234ze 的 E 和 Z 异构体的混合物。在约 300℃达到 245fa 的目标转化率。通过使温度最终升高到本实验的极限的 340℃使该转化率保持了约 213 小时。在正常操作下,不能检测到副产物,因为其低于

GC 分析法的检出限。但是,定期采集了更高浓度的样品,在这些样品中可能检出(虽然未定量)副产物三氟甲基乙炔和 1234zc ($\text{F}_2\text{C} = \text{CH}_2\text{CHF}_2$)。数据具有相当大的分散性,但是其趋向于符合进料波动,这些进料波动由例如对进料容器进行补足或者由周末等造成的停止所引起。允许这些波动造成的峰值和谷值,可显示出催化剂性能经过实验的 213 小时缓慢劣化。

[0069] 通过结合表 1 中的数据,可以看出经过 213 小时的实验过程,245fa 的平均转化率为 43.7%。对 E-1234ze 的平均选择性为 81%,因此 E : Z 异构体的平均比值为 4.26 : 1。在 1m^3 (催化剂)规模, E-1234ze 的平均产率等于 0.47te/小时。在 213 小时结束时,测量的催化剂表面积为 $27.8\text{m}^2/\text{g}$,通过 TGA 测量的催化剂的焦化水平为 2.1 重量%,这些焦炭很抗燃烧。

[0070] 在 340°C 、 380°C 和 450°C 下利用氮气 (60ml/分钟) 稀释的空气 (3ml/分钟) 在反应器中对催化剂进行原位再生。尽管这些组合的再生对移除焦炭有效,但是其不能有效地使催化剂的活性恢复得像其初始活性那样。因此,该氧化铝负载的催化剂的寿命限于 1 个操作周期。

[0071] 温度和接触时间研究

[0072] 本实验的目的是测量反应对温度变化和接触时间变化的响应性,并使用这些数据研究反应的基本动力学和热力学。为了使反应器接近不同的条件,使用相对小的催化剂装载量和短接触时间。数据总结在表 2 中。

[0073] 表 2 :温度和接触时间数据

[0074]

245fa 进料 (ml/分钟)	温度 (°C)	平均接触 时间 (秒)	245fa (巴)	1234ze (巴)	HF (巴)	E-1234ze (mol %)	Z-1234ze (mol %)
10	275	5.48	0.45	0.28	0.28	31.57	6.47
20	275	2.86	0.56	0.22	0.22	23.70	4.86
30	275	1.96	0.64	0.18	0.18	18.02	3.66
10	300	5.02	0.35	0.33	0.33	40.10	8.59
20	300	2.61	0.44	0.28	0.28	32.16	7.02
30	300	1.83	0.57	0.22	0.22	22.61	4.88
10	325	4.50	0.21	0.40	0.40	53.75	12.11
20	325	2.34	0.29	0.36	0.36	44.75	10.33
30	325	1.64	0.40	0.30	0.30	34.62	7.97
10	350	4.13	0.13	0.44	0.44	63.25	14.43
20	350	2.14	0.19	0.41	0.41	55.08	13.36
30	350	1.48	0.26	0.37	0.37	48.04	11.28
10	375	3.91	0.10	0.45	0.45	65.90	16.31
20	375	2.00	0.14	0.43	0.43	59.98	15.31
30	375	1.41	0.24	0.38	0.38	48.26	12.48
		245fa (mol %)	245fa (ml/分钟)	1234ze (ml/分钟)	HF (ml/分钟)	总和 (ml/分钟)	平均流量 (ml/分钟)
10	275	61.96	6.20	3.80	3.80	13.80	11.90
20	275	71.43	14.29	5.71	5.71	25.71	22.86
30	275	78.32	23.50	6.50	6.50	36.50	33.25
10	300	51.31	5.13	4.87	4.87	14.87	12.43
20	300	60.82	12.16	7.84	7.84	27.84	23.92

30	300	72.51	21.75	8.25	8.25	38.25	34.12
10	325	34.14	3.41	6.59	6.59	16.59	13.29
20	325	44.92	8.98	11.02	11.02	31.02	25.51
30	325	57.41	17.22	12.78	12.78	42.78	36.39
10	350	22.33	2.23	7.77	7.77	17.77	13.88
20	350	31.56	6.31	13.69	13.69	33.69	26.84
30	350	40.68	12.20	17.80	17.80	47.80	38.90
10	375	17.79	1.78	8.22	8.22	18.22	14.11
20	375	24.71	4.94	15.06	15.06	35.06	27.53
30	375	39.25	11.78	18.22	18.22	48.22	39.11

[0075] 发现最佳拟合所有数据的动力学表达是对于复杂的平衡 $A = B+C$:

$$[0076] \quad \frac{dC}{dt} = -k \frac{(C_{A_0}^2 - C_A C)(C_A - C)}{(C_{A_0} - C_A)^2}$$

[0077] 通过图 2 的检验可理解使用该速率定律获得的数据的拟合质量。通过将每一数据组拟合于该方程式,可确定净速率常数以及 245fa、1234ze 和 HF 的平衡水平。使用速率常数计算反应的阿伦尼乌斯参数,而用平衡数据计算平衡常数。然后使用它们来确定反应的自由能并且随后计算反应的热和熵。因此,通过使用范特霍尔公式,可计算任意温度下的平衡常数。关键数据和计算的参数示于表 3 中,并在图 3 中描述。

[0078] 表 3 :动力学和热力学参数

[0079]

温度 (°C)	温度 (K)	1/T (K)	ln k _n	[245fa] _{eq} (巴)	[1234ze] _{eq} (巴)
275	548	0.001825	-1.41634	0.4186	0.2907
300	573	0.001745	-1.03423	0.30906	0.34547
325	598	0.001672	-0.47626	0.21	0.395
350	623	0.001605	0.03999	0.1247	0.43765
375	648	0.001543	0.11489	0.0867	0.45665
		[HF] _{eq} (巴)	K _{eq}	ln K _{eq}	ΔG _r (J/mol)
275	548	0.2907	0.201879	-1.60009	7290.114
300	573	0.34547	0.386169	-0.95148	4532.772
325	598	0.395	0.742976	-0.29709	1477.07
350	623	0.43765	1.535987	0.429173	-2222.95
375	648	0.45665	2.405181	0.877625	-4728.18

[0080] 由图 3 中所示阿伦尼乌斯曲线,可计算出:

[0081] ●活化能 (E_{act}) = 55.7kJ/mol

[0082] ●Ln 指前因子 ($\ln A$) = 10.756

[0083] 类似地,由对于温度的 dG_r 曲线,可计算出:

[0084] ●反应热 (dH_r) = +74.76kJ/mol

[0085] ●反应熵 (dS_r) = +123.17J/mol.K

[0086] 因此,可使用范特霍夫公式计算任意温度下的平衡常数:

$$[0087] \quad K = \text{Exp} \left[\frac{dH}{RT} - \frac{dS}{R} \right]$$

[0088] 实施例 2-245fa 向 1234ze 的脱氟化氢 (低 Na Cr₂O₃/氧化铝)

[0089] 本实施例使用的催化剂是包含 111ppm 钠并且表面积为 140.6m²/g 的氧化铝负载的氧化铬催化剂 (用 TR1787 表示),其用于对 245fa 脱氟化氢。

[0090] 在大气压力下使用纯 245fa 进料测试该催化剂。为了进行催化剂筛选和动力学研究,在反应器中装载 2ml 催化剂。首先将该催化剂在氮气 (60ml/分钟) 下于 200℃干燥 72 小时。然后在 200℃下用在氮气中稀释的 HF (30ml/分钟 HF 和 20ml/分钟 N₂) 将其预氟化 1 小时。这时,停止氮气流,用纯 HF 处理催化剂并以 40℃/小时将温度从 200℃升高到 450℃。这些条件再保持 1 小时,然后使催化剂冷却到 200℃。然后停止 HF 流并改为氮气流 (60ml/分钟),当反应器尾气中不再能检测到 HF 时,催化剂可以使用。

[0091] 所得的数据总结于表 4 和表 5 中,并描述在图 4 中。

[0092] 表 4:TR1787 数据

[0093]

温度 (摄氏度)	平均 CT (秒)	245fa (巴)	1234ze (巴)	HF (巴)	总和 (巴)	245fa (ml/分钟)	1234zeE (mol %)
275	22.01	0.46	0.27	0.27	1.00	2.5	31.36
275	10.95	0.45	0.28	0.28	1.00	5	32.60
275	5.48	0.45	0.28	0.28	1.00	10	32.41

[0094]

275	2.77	0.48	0.26	0.26	1.00	20	29.83
275	1.87	0.51	0.24	0.24	1.00	30	27.15
275	0.95	0.56	0.22	0.22	1.00	60	23.67
	1243zeZ (mol %)	245fa (mol %)	245fa (ml/分钟)	1234ze (ml/分钟)	HF (ml/分钟)	总和 (ml/分钟)	平均流量 (ml/分钟)
275	5.87	62.78	1.57	0.93	0.93	3.43	2.97
275	5.79	61.61	3.08	1.92	1.92	6.92	5.96
275	5.79	61.80	6.18	3.82	3.82	13.82	11.91
275	5.49	64.68	12.94	7.06	7.06	27.06	23.53
275	5.05	67.80	20.34	9.66	9.66	39.66	34.83
275	4.41	71.92	43.15	16.85	16.85	76.85	68.43
	平均 CT	245fa	1234ze	HF	总和	245fa	1243ze E
	(秒)	(巴)	(巴)	(巴)	(巴)	(ml/分钟)	(mol %)
300	19.62	0.29	0.35	0.35	1.00	2.5	45.83
300	9.83	0.30	0.35	0.35	1.00	5	45.43
300	4.92	0.30	0.35	0.35	1.00	10	44.82
300	2.51	0.34	0.33	0.33	1.00	20	40.52
300	1.71	0.39	0.30	0.30	1.00	30	36.11
300	0.90	0.52	0.24	0.24	1.00	60	26.33
	1243zeZ (mol %)	245fa (mol %)	245fa (ml/分钟)	1234ze (ml/分钟)	HF (ml/分钟)	总和 (ml/分钟)	平均流量 (ml/分钟)
300	8.68	45.48	1.14	1.36	1.36	3.86	3.18
300	8.40	46.17	2.31	2.69	2.69	7.69	6.35
300	8.76	46.42	4.64	5.36	5.36	15.36	12.68
300	8.21	51.26	10.25	9.75	9.75	29.75	24.87
300	7.41	56.48	16.94	13.06	13.06	43.06	36.53
300	5.51	68.16	40.90	19.10	19.10	79.10	69.55
	平均 CT	245fa	1234ze	HF	总和	245fa	1243ze E
	(秒)	(巴)	(巴)	(巴)	(巴)	(ml/分钟)	(mol %)
325	17.82	0.19	0.41	0.41	1.00	2.5	57.17
325	8.89	0.18	0.41	0.41	1.00	5	57.45
325	4.47	0.19	0.40	0.40	1.00	10	56.04
325	2.27	0.22	0.39	0.39	1.00	20	52.60
325	1.54	0.26	0.37	0.37	1.00	30	48.30
325	0.82	0.38	0.31	0.31	1.00	60	36.30
	1243zeZ (mol %)	245fa (mol %)	245fa (ml/分钟)	1234ze (ml/分钟)	HF (ml/分钟)	总和 (ml/分钟)	平均流量 (ml/分钟)
325	11.32	31.51	0.79	1.71	1.71	4.21	3.36
325	11.60	30.94	1.55	3.45	3.45	8.45	6.73
325	11.81	32.15	3.21	6.79	6.79	16.79	13.39
325	11.40	36.00	7.20	12.80	12.80	32.80	26.40
325	10.56	41.14	12.34	17.66	17.66	47.66	38.83
325	8.12	55.57	33.34	26.66	26.66	86.66	73.33
	平均 CT	245fa	1234ze	HF	总和	245fa	1243ze E
	(秒)	(巴)	(巴)	(巴)	(巴)	(ml/分钟)	(mol %)
350	16.46	0.12	0.44	0.44	1.00	2.5	65.66
350	8.20	0.11	0.44	0.44	1.00	5	66.17
350	4.10	0.11	0.44	0.44	1.00	10	65.64
350	2.08	0.14	0.43	0.43	1.00	20	61.64
350	1.43	0.19	0.40	0.40	1.00	30	54.87
350	0.80	0.44	0.28	0.28	1.00	60	32.27
	1243zeZ (mol %)	245fa (mol %)	245fa (ml/分钟)	1234ze (ml/分钟)	HF (ml/分钟)	总和 (ml/分钟)	平均流量 (ml/分钟)
350	13.25	21.08	0.53	1.97	1.97	4.47	3.49

[0095]

350	13.99	19.84	0.99	4.01	4.01	9.01	7.00
350	14.41	19.95	1.99	8.01	8.01	18.01	14.00
350	13.91	24.45	4.89	15.11	15.11	35.11	27.56
350	12.65	32.48	9.74	20.26	20.26	50.26	40.13
350	6.64	61.09	36.66	23.34	23.34	83.34	71.67
	平均 CT	245fa	1234ze	HF	总和	245fa	1234ze E
	(秒)	(巴)	(巴)	(巴)	(巴)	(ml/分钟)	(mol %)
375	15.43	0.07	0.46	0.46	1.00	2.5	71.29
375	7.68	0.07	0.47	0.47	1.00	5	71.45
375	3.84	0.07	0.47	0.47	1.00	10	70.65
375	1.97	0.11	0.44	0.44	1.00	20	64.40
375	1.37	0.19	0.41	0.41	1.00	30	55.24
375	0.74	0.34	0.33	0.33	1.00	60	39.22
	1243zeZ	245fa	245fa	1234ze	HF	总和	平均流量
	(mol %)	(mol %)	(ml/分钟)	(ml/分钟)	(ml/分钟)	(ml/分钟)	(ml/分钟)
375	14.86	13.85	0.35	2.15	2.15	4.65	3.58
375	15.94	12.60	0.63	4.37	4.37	9.37	7.18
375	16.69	12.65	1.27	8.73	8.73	18.73	14.37
375	15.46	20.14	4.03	15.97	15.97	35.97	27.99
375	13.33	31.43	9.43	20.57	20.57	50.57	40.28
375	9.63	51.16	30.69	29.31	29.31	89.31	74.65

[0096] 表 5:TR1787 动力学数据和热力学数据

[0097]

摄氏度	K	1/K	ln k	k (s ⁻¹)	[245fa] _{eq} (巴)
275	548	0.001825	-0.51083	0.6	0.455
300	573	0.001745	-0.24846	0.78	0.295
325	598	0.001672	0.09531	1.1	0.185
350	623	0.001605	0.300105	1.35	0.105
375	648	0.001543	0.438255	1.55	0.07
	[1234ze] _{eq} (巴)	[HF] _{eq} (巴)	K _{eq}	ln K _{eq}	ΔG _r (J/mol)
275	0.2725	0.2725	0.163201	-1.81278	8259.136
300	0.3525	0.3525	0.421208	-0.86463	4119.027
325	0.4075	0.4075	0.897601	-0.10803	537.0967
350	0.4475	0.4475	1.907202	0.645637	-3344.16
375	0.465	0.465	3.088929	1.127824	-6076.12

[0098] 平衡速率定律与该数据的拟合质量优异,这进一步证实其在描述上述 245fa → 1234ze 反应的动力学方面的有效性。在每种情况中都清楚的是,该反应在本研究中的每个温度下都达到了平衡。使用该数据来计算与 TR1787 催化的反应相关的阿伦尼乌斯参数,并且用于估计反应的焓和熵。

[0099] 图 5 和 6 示出了阿伦尼乌斯参数、吉布斯能和范托夫方程与相关数据的拟合,并且从这些拟合计算出反应的活化能、指前因子、焓和熵,参见表 6。

[0100] 表 6:动力学参数和热力学参数

[0101]

参数	新估值	旧估值 (实施例 1)

活化能 (E_{act})	29041.2 J/mol	N/A
指前因子 (A)	356.59 s ⁻¹	N/A
ΔH_r (吉布斯能)	87130.81 J/mol	74760 J/mol
ΔS_r	144.53 J/mol·K	123.17 J/mol·K
ΔH_r (范托夫)	87625.6 J/mol	74760 J/mol

[0102] 通过使用改进的平衡数据,重新拟合了所得的氧化铝负载的铬催化剂的速率数据,并且评价了氧化铝载体本身的性能。新数据在表 7 中示出。

[0103] 表 7:阿伦尼乌斯参数

[0104]

催化剂	活化能 (E_{act} , J/mol)		指前因子 (A, s ⁻¹)	
	新值	旧值 (实施例1)	新值	旧值 (实施例1)
氧化铝负载的 氧化铬 (实施例2)	29041.2	N/A	356.59	N/A
氧化铝负载的 氧化铬 (实施例1)	45684.6	55700	5770.4	46910.6
氧化铝载体	63531.4	N/A	97929.2	N/A

[0105] 比较例 3- 从 245fa 到 1234ze 的脱氟化氢 (高 Na Cr₂O₃/氧化铝)

[0106] 通过用 Cr (H₂O)₆Cl₃ 浸渍钠含量为 2170ppm 至 2410ppm 的氧化铝 (ASM 催化剂 LLC) 来制备负载于氧化铝上的氧化铬催化剂。因此,向 24g 六水合氯化铬 (III) 中添加 17ml 去离子水。在水浴中将该混合物加热至 80℃,然后使其冷却,接着添加 50.2g ASM 氧化铝。将氧化铝浸渍过夜,但是浸渍不均匀,并且所有的水都被吸收,因此另添加了 13ml 去离子水,并且再次使催化剂过夜。在真空下于 90℃干燥催化剂。所制备的催化剂铬 III 的载荷为标称 9.36% wt/wt。在空气中焙烧或在氮中焙烧所得的催化剂 (用 TR1816 表示)。

[0107] 按照实施例 2 所述将空气焙烧的催化剂和氮焙烧的催化剂预活化,然后将 245fa (2.5ml/分钟至 60ml/分钟) 进料至反应器中。将转化率和产率确定为温度和接触时间的函数,并在下表 8 和 9 中示出。

[0108] 表 8:温度扫描 TR1816 (空气焙烧)

[0109]

T (°C)	平均 CT (s)	245fa 巴	1234ze 巴	HF 巴	245fa ml/分钟	1243zeE mol %	1243zeZ mol %	245fa mol %	245fa ml/分钟	1234ze ml/分钟	HF ml/分钟	总和 ml/分钟	平均流量 ml/分钟
275	22.98	0.57	0.21	0.21	2.5	23.65	3.48	72.86	1.82	0.68	0.68	3.18	2.84
275	11.28	0.52	0.24	0.24	5	27.42	4.03	68.55	3.43	1.57	1.57	6.57	5.79
275	5.57	0.49	0.26	0.26	10	29.86	4.46	65.67	6.57	3.43	3.43	13.43	11.72
275	2.79	0.50	0.25	0.25	20	29.13	4.43	66.43	13.29	6.71	6.71	26.71	23.36
275	1.89	0.53	0.24	0.24	30	26.57	4.19	69.24	20.77	9.23	9.23	39.23	34.61
275	0.98	0.63	0.19	0.19	60	19.86	3.18	76.96	46.18	13.82	13.82	73.82	66.91
300	20.61	0.41	0.30	0.30	2.5	36.41	5.83	57.77	1.44	1.06	1.06	3.56	3.03
300	10.14	0.37	0.32	0.32	5	39.77	6.36	53.87	2.69	2.31	2.31	7.31	6.15
300	5.03	0.35	0.32	0.32	10	41.28	6.75	51.97	5.20	4.80	4.80	14.80	12.40
300	2.54	0.38	0.31	0.31	20	38.86	6.37	54.77	10.95	9.05	9.05	29.05	24.52
300	1.74	0.44	0.28	0.28	30	33.54	5.6	60.86	18.26	11.74	11.74	41.74	35.87
300	0.91	0.56	0.22	0.22	60	24.12	4.16	71.72	43.03	16.97	16.97	76.97	68.48
325	19.20	0.34	0.33	0.33	2.5	42.22	6.93	50.85	1.27	1.23	1.23	3.73	3.11
325	9.38	0.29	0.36	0.36	5	47.24	7.85	44.91	2.25	2.75	2.75	7.75	6.38
325	4.58	0.24	0.38	0.38	10	52.14	8.96	38.91	3.89	6.11	6.11	16.11	13.05
325	2.29	0.24	0.38	0.38	20	52.49	9.05	38.46	7.69	12.31	12.31	32.31	26.15
325	1.56	0.28	0.36	0.36	30	47.87	8.44	43.69	13.11	16.89	16.89	46.89	38.45
325	0.82	0.41	0.30	0.30	60	35.6	6.5	57.89	34.73	25.27	25.27	85.27	72.63
350	17.43	0.22	0.39	0.39	2.5	53.97	9.42	36.61	0.92	1.58	1.58	4.08	3.29
350	8.53	0.18	0.41	0.41	5	58.63	10.4	30.96	1.55	3.45	3.45	8.45	6.73
350	4.23	0.17	0.42	0.42	10	60.82	10.75	28.43	2.84	7.16	7.16	17.16	13.58
350	2.12	0.18	0.41	0.41	20	59.23	10.95	29.82	5.96	14.04	14.04	34.04	27.02
350	1.46	0.23	0.38	0.38	30	52.5	9.84	37.66	11.30	18.70	18.70	48.70	39.35
350	0.78	0.38	0.31	0.31	60	37.47	7.32	55.21	33.13	26.87	26.87	86.87	73.44
375	16.46	0.19	0.41	0.41	2.5	57.65	10.61	31.74	0.79	1.71	1.71	4.21	3.35
375	7.90	0.12	0.44	0.44	5	66.76	12.54	20.7	1.04	3.97	3.97	8.97	6.98
375	3.95	0.11	0.44	0.44	10	66.71	13.06	20.23	2.02	7.98	7.98	17.98	13.99
375	1.97	0.11	0.44	0.44	20	65.39	14.14	20.47	4.09	15.91	15.91	35.91	27.95
375	1.38	0.20	0.40	0.40	30	54.36	12.04	33.59	10.08	19.92	19.92	49.92	39.96
375	0.75	0.36	0.32	0.32	60	37.86	8.77	53.37	32.02	27.98	27.98	87.98	73.99

[0110] 表 9 :温度扫描 TR1816 (氮焙烧)

[0111]

T (°C)	平均 CT (s)	245fa 巴	1234ze 巴	HF 巴	245fa ml/分钟	1243zeE mol %	1243zeZ mol %	245fa mol %	245fa ml/分钟	1234ze ml/分钟	HF ml/分钟	总和 ml/分钟	平均流量 ml/分钟
275	22.43	0.51	0.25	0.25	2.5	28.03	4.68	67.29	1.68	0.82	0.82	3.32	2.91

[0112]

275	11.37	0.54	0.23	0.23	5	25.05	4.53	70.42	3.52	1.48	1.48	6.48	5.74
275	5.91	0.65	0.17	0.17	10	17.75	3.20	79.06	7.91	2.09	2.09	12.09	11.05
275	3.08	0.79	0.10	0.10	20	9.74	1.84	88.42	17.68	2.32	2.32	22.32	21.16
275	2.08	0.84	0.08	0.08	30	7.47	1.33	91.20	27.36	2.64	2.64	32.64	31.32
275	1.07	0.93	0.03	0.03	60	2.71	0.66	96.63	57.98	2.02	2.02	62.02	61.01
300	20.19	0.36	0.32	0.32	2.5	40.11	7.21	52.69	1.32	1.18	1.18	3.68	3.09
300	10.26	0.40	0.30	0.30	5	36.51	6.73	56.76	2.84	2.16	2.16	7.16	6.08
300	5.34	0.50	0.25	0.25	10	28.19	5.37	66.43	6.64	3.36	3.36	13.36	11.68
300	2.79	0.61	0.19	0.19	20	20.07	3.94	75.99	15.20	4.80	4.80	24.80	22.40
300	1.91	0.70	0.15	0.15	30	14.52	2.93	82.55	24.77	5.24	5.24	35.24	32.62
300	0.99	0.81	0.10	0.10	60	8.82	1.87	89.31	53.59	6.41	6.41	66.41	63.21
325	18.13	0.22	0.39	0.39	2.5	54.21	9.62	36.18	0.90	1.60	1.60	4.10	3.30
325	9.15	0.24	0.38	0.38	5	51.73	9.64	38.63	1.93	3.07	3.07	8.07	6.53
325	4.76	0.32	0.34	0.34	10	43.11	8.39	48.49	4.85	5.15	5.15	15.15	12.58
325	2.51	0.45	0.28	0.28	20	31.87	6.41	61.71	12.34	7.66	7.66	27.66	23.83
325	1.74	0.54	0.23	0.23	30	24.6	5.09	70.31	21.09	8.91	8.91	38.91	34.45
325	0.91	0.68	0.16	0.16	60	15.42	3.34	81.25	48.75	11.25	11.25	71.25	65.63
350	16.70	0.14	0.43	0.43	2.5	63.39	11.63	24.99	0.62	1.88	1.88	4.38	3.44
350	8.37	0.15	0.43	0.43	5	62.56	11.81	25.62	1.28	3.72	3.72	8.72	6.86
350	4.33	0.21	0.39	0.39	10	54.3	10.89	34.81	3.48	6.52	6.52	16.52	13.26
350	2.31	0.34	0.33	0.33	20	40.42	8.49	51.09	10.22	9.78	9.78	29.78	24.89
350	1.60	0.44	0.28	0.28	30	31.87	6.83	61.3	18.39	11.61	11.61	41.61	35.81
350	0.86	0.62	0.19	0.19	60	19.18	4.51	76.31	45.79	14.21	14.21	74.21	67.11
375	15.63	0.10	0.45	0.45	2.5	69.72	12.8	17.48	0.44	2.06	2.06	4.56	3.53
375	7.82	0.10	0.45	0.45	5	68.72	13.59	17.69	0.88	4.12	4.12	9.12	7.06
375	3.99	0.13	0.43	0.43	10	63.01	13.42	23.58	2.36	7.64	7.64	17.64	13.82
375	2.11	0.24	0.38	0.38	20	49.73	11.3	38.97	7.79	12.21	12.21	32.21	26.10
375	1.47	0.33	0.33	0.33	30	40.56	9.56	49.88	14.96	15.04	15.04	45.04	37.52
375	0.79	0.51	0.25	0.25	60	26.21	6.26	67.53	40.52	19.48	19.48	79.48	69.74

[0113] 按照实施例 2 所述来计算活化能 (kJ/mol), 并且发现: TR1816(空气焙烧) = 36.6, TR1816(氮焙烧) = 65.1。实施例 2 和实施例 3 中氧化铝负载的氧化铬催化剂的活化能的比较示出, 实施例 2 中的低钠氧化铝负载的氧化铬催化剂对 245fa 的脱氟化氢显著地更具活性。

[0114] 实施例 4- 从 245fa 到 1234ze 的脱氟化氢 (高 Na ZrO₂/氧化铝) 以及焦化实验

[0115] 制备了另一种负载于氧化铝上的氧化锆催化剂 (用 TR1817 表示), 其具有 7.5% wt/wt 的标称催化剂 Zr 载荷 (测量发现催化剂的实际 Zr 载荷为 1.68% wt/wt)。所用的氧化铝获自 ASM Catalysts LLC, 并且钠含量为 2170ppm 至 2410ppm。使用与实施例 2 和 3 所述相同的催化剂测试条件测量得到, 该催化剂对于从 245fa 到 1234ze 的脱氟化氢具有 51.1kJ/mol 的活化能。这与由实施例 1 中所述的不同来源所获得的负载于氧化铝上的氧化锆催化剂很一致。

[0116] 在以下焦化实验中, 将 ASM 氧化铝负载的氧化锆催化剂与实施例 2 的低钠氧化铝负载的氧化铬催化剂相比较。

[0117] 按照实施例 2 所述来预处理每种催化剂。然后, 向每种催化剂 (处于单独的 0.5"×30cm 的反应器中) 进料 20ml/ 分钟的纯 245fa。升温直至达到约 40% 的转化率。然后维持这些条件, 按需要调节温度, 以维持约 40% 的转化率。当不再能满足该目标时或者

当温度已经升高了约 40℃时,停止实验。这两种催化剂的相对性能在图 7 中示出。TR1787 比 TR1817 显著更优异,前者在 270℃就达到了所要求的转化率,并且能够将其维持约 300 小时。

[0118] 使用热重分析 (TGA) 法得到每种催化剂的温度程序化氧化 (TPO) 属性。用于对所使用催化剂样品进行焦化确定的 TGA 法如下:

[0119] 基本仪器组装:仪器净化 (purge) 设置为 25ml/ 分钟氮气。30 μ l 铂锅装有约 30mg 至 100mg 的经研磨样品或作为完整丸粒的样品。

[0120] 1) 在 30℃下引入样品,并用氮气以 200ml/ 分钟净化炉具 (furnance) 5 分钟;

[0121] 2) 净化流降至 100ml/ 分钟,保持 1 分钟;

[0122] 3) 在 100ml/ 分钟的氮气下,以 20℃ / 分钟将样品加热至 550℃;

[0123] 4) 将净化流降至 50ml/ 分钟,并使样品在 550℃下加热 15 分钟;

[0124] 5) 在 25ml/ 分钟的氮气下,以 30℃ / 分钟将样品从 550℃冷却至 200℃;

[0125] 6) 在 200℃和 25ml/ 分钟的氮气下稳定样品 5 分钟;

[0126] 7) 以 10ml/ 分钟将气流切换至空气,稳定体系 5 分钟;

[0127] 8) 在 10ml/ 分钟的空气下以 15℃ / 分钟使样品升温至 550℃;

[0128] 9) 在 10ml/ 分钟的空气下于 550℃保持 18 分钟。

[0129] 这些性质示出,TR1787 上呈现的焦化比 TR1817 上呈现的焦化容易去除得多。

[0130] 实施例 5 至 7- 从 245fa 到 1234ze 的脱氟化氢 (低 Na ZrO₂/ 氧化铝和高 Na ZrO₂/ 氧化铝)

[0131] 制备根据本发明的两种低钠含量的负载于氧化铝上的氧化锆催化剂,并且对其在催化从 245fa 到 1234ze 的脱氟化氢中的活性与比较例 1、实施例 4 和比较例 7 的具有高钠含量的负载于氧化铝上的氧化锆催化剂的活性进行比较。

[0132] 经测量,所有受试的氧化锆催化剂的 Zr 载荷为 1% wt/wt 至 3% wt/wt。实施例 5 的催化剂通过以下步骤来制备:向 218g 乙醇中添加 4.9g ZrOCl₂·8H₂O,并加热至 60℃以使盐溶解;添加 50g 氧化铝,并使其浸渍过夜;将所得的混合物在 80℃下旋转蒸发以除去乙醇;然后使催化剂在真空炉中于 150℃干燥过夜。

[0133] 实施例 6 的催化剂通过以下步骤制备:向 20ml 去离子水中添加 20gZrOCl₂·8H₂O,并加热至 60℃以使盐溶解;添加 50g 氧化铝,并使其浸渍过夜;将所得的混合物在 80℃下旋转蒸发以除去水;然后使催化剂在真空炉中于 80℃干燥过夜。

[0134] 比较例 7 的催化剂通过以下步骤制备:向 20ml 去离子水中添加 20gZrOCl₂·8H₂O,并加热至 60℃以使盐溶解;添加 50g 氧化铝,并使其浸渍过夜;将所得的混合物在 80℃下旋转蒸发以除去水;然后使催化剂在真空炉中于 80℃干燥过夜。

[0135] 在脱氟化氢的实验之前,每种催化剂用 60ml/ 分钟的氮气于 200℃干燥过夜。使以 60ml/ 分钟的氮气稀释的 30ml/ 分钟的 HF 于 300℃通过催化剂一小时。切换至将氮气关闭,并使 30ml/ 分钟的 HF 于 360℃通过一小时。然后进行氮气净化过夜,以除去痕量的 HF。

[0136] 使 245fa 以 2.5ml/ 分钟、5ml/ 分钟、10ml/ 分钟、20ml/ 分钟、30ml/ 分钟和 60ml/ 分钟的流量于下表 10 中指定的温度下通过催化剂。脱氟化氢实验的结果,以及根据实施例 2 确定的相关动力学参数和热力学参数总结于下表中。

[0137] 表 10:通过氧化铝负载的氧化锆催化剂 245fa 向 1234ze 转化的结果汇总

[0138]

实施例	1 (比较例)	4 (比较例)	5	6	7 (比较例)
制备用溶剂	EtOH	EtOH	EtOH	Water	Water
Na (ppm)	2340	2170	76	353	2170
温度 (°C)	净速率恒量 (s ⁻¹)				
275	0.26	0.11	0.22	0.37	0.15
300	0.36	0.20	0.38	0.80	0.28
325	0.62	0.29	0.70	0.90	0.45
350	0.95	0.50	1.00	1.10	0.75
375	1.10	0.60	1.50	1.70	1.10
阿伦尼乌斯参数					
活化能 (kJ/mol)	45.68	51.14	56.95	40.03	58.83
LnA	8.66	9.07	11.008	7.94	11.04
达到净速率恒量所需的温度					
1.0 s ⁻¹	361	405	349	333	368
1.5 s ⁻¹	393	437	373	366	392
2.0 s ⁻¹	417	461	391	391	411

[0139] 对达到所示的净速率恒量所需温度的研究证实,本发明的在乙醇中制备的低钠氧化铝负载的 ZrO₂ 催化剂(参见实施例 5)比相应的高钠氧化铝负载的 ZrO₂ 催化剂(参见实施例 1 和 4)具有优势。同样地,本发明的在水中制备的低钠氧化铝负载的 ZrO₂ 催化剂(参见实施例 6)比相应的高钠氧化铝负载的 ZrO₂ 催化剂(参见实施例 7)具有优势。

[0140] 实施例 8 和 9-从 245fa 到 1234ze 的脱氟化氢(低 Na Cr₂O₃/氧化铝和高 Na Cr₂O₃/氧化铝)

[0141] 根据实施例 2 和比较例 3,制备了另外两种负载于氧化铝上的氧化铬催化剂,并对它们在催化从 245fa 到 1234ze 的脱氟化氢中的活性进行了比较。

[0142] 比较例 8 的催化剂通过以下步骤制备:将 10g CrO₃ 溶解于 20g 去离子水中;添加 50g 氧化铝,并使其浸渍过夜;将所得的混合物在 80°C 下旋转蒸发以除去水;然后使催化剂在真空炉中于 50°C 干燥 2 天。

[0143] 实施例 9 的催化剂通过以下步骤制备:将 10g CrO₃ 溶解于 20g 去离子水中;添加 50g 氧化铝,并使其浸渍过夜;将所得的混合物在 80°C 下旋转蒸发以除去水;然后使催化剂在真空炉中于 50°C 干燥 2 天。

[0144] 在脱氟化氢的实验之前,每种催化剂用 60ml/ 分钟的氮气于 200°C 干燥过夜,然后用 60ml/ 分钟的氮气于 360°C 焙烧催化剂 1 小时。使以 60ml/ 分钟的氮气稀释的 30ml/ 分钟的 HF 于 300°C 通过催化剂一小时。切换至将氮气关闭,并使 30ml/ 分钟的 HF 于 360°C 通过一小时。然后进行氮气净化过夜,以除去痕量的 HF。

[0145] 使 245fa 以 2.5ml/ 分钟、5ml/ 分钟、10ml/ 分钟、20ml/ 分钟、30ml/ 分钟和 60ml/ 分钟的流量于下表 11 中指定的温度下通过催化剂。脱氟化氢实验的结果,以及根据实施例 2 确定的相关动力学参数和热力学参数总结于下表中。

[0146] 表 11:通过氧化铝负载的氧化铬催化剂 245fa 向 1234ze 转化的结果汇总

[0147]

实施例	2	8 (比较例)	9
制备用溶剂	水	水	水
Cr ₂ O ₃ (%wt)	21.8	10.55	12.22
Na (ppm)	111	2170	353
温度 (°C)	净速率恒量 (s ⁻¹)		
275	0.60	0.25	0.475
300	0.78	0.30	0.80
325	1.10	0.55	1.05
350	1.35	0.73	1.30
375	1.55	0.90	2.00
阿伦尼乌斯参数			
活化能 (kJ/mol)	29.04	40.82	39.76

LnA	5.88	7.52	8.03
达到净速率恒量所需的温度=			
1.0 s ⁻¹	321	380	323
1.5 s ⁻¹	365	417	354
2.0 s ⁻¹	400	446	379

[0148] 同样地,对达到所示的净速率恒量所需温度的研究证实,本发明的低钠氧化铝负载的氧化铬催化剂(实施例2和9)比相应的高钠氧化铝负载的氧化铬催化剂(实施例8)具有优势。

[0149] 实施例10和11-从CF₃CF₂CH₃(245cb)到CF₃CF=CH₂(1234yf)的脱氟化氢(低Na Cr₂O₃/氧化铝和高Na Cr₂O₃/氧化铝)

[0150] 对实施例8和9中使用的相同的负载于氧化铝上的氧化铬催化剂在催化从245cb到1234yf的脱氟化氢中的活性进行。

[0151] 在脱氟化氢的实验之前,每种催化剂用60ml/分钟的氮气于200°C干燥过夜,然后用60ml/分钟的氮气于360°C焙烧催化剂1小时。使以60ml/分钟的氮气稀释的30ml/分钟的HF于300°C通过催化剂一小时。切换至将氮气关闭,并使30ml/分钟的HF于360°C通过一小时。然后进行氮气净化过夜,以除去痕量的HF。

[0152] 使245cb在375°C下以2.5ml/分钟通过催化剂。脱氟化氢实验的结果总结于下文中。

[0153] 表12:从245cb到1234yf的脱氟化氢的结果汇总

[0154]

实施例	10 (比较例)	11
制备用溶剂	水	水
Cr ₂ O ₃ (重量%)	10.55	12.22
Na (ppm)	2170	353
375°C下245cb的转换率 (mol %)	24.0	38.9

[0155] 在相同的反应温度下,负载于氧化铝上的低钠氧化铬催化剂(实施例 11)的使用导致比负载于氧化铝上的高钠氧化铬催化剂(实施例 10)更高的 245cb 转化率。

[0156] 实施例 12 和 13- 从 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ (245eb) 到 $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CH}_2$ (1234yf) 的脱氟化氢(低 Na Cr_2O_3 /氧化铝和高 Na Cr_2O_3 /氧化铝)

[0157] 对实施例 8 至 11 中使用的相同的负载于氧化铝上的氧化铬催化剂在催化从 245eb 到 1234yf 的脱氟化氢中的活性进行比较。将两种催化剂都用 60ml/ 分钟的氮气于 200℃干燥一小时,然后用 60ml/ 分钟的氮气于 360℃焙烧催化剂 1 小时。使以 60ml/ 分钟的氮气稀释的 30ml/ 分钟的 HF 于 300℃通过催化剂一小时。切换至将氮气关闭,并使 30ml/ 分钟的 HF 于 360℃通过一小时。

[0158] 使 245eb 在 300℃下以下表 13 中所示的流量通过催化剂。脱氟化氢实验的结果总结于下文中。

[0159] 表 13 :从 245eb 到 1234yf 的脱氟化氢的结果汇总

[0160]

实施例	12 (比较例)	13a	13b
制备用溶剂	水	水	水
Cr_2O_3 (重量%)	10.55	12.22	12.22
Na (ppm)	2170	353	353
245eb流量 (ml/分钟)	5	2.5	5
245eb转化率 (面积%)	34.75	95.2	74.96

[0161] 在相同的反应温度下,负载于氧化铝上的低钠氧化铬催化剂(实施例 13a 至 13b)的使用导致比负载于氧化铝上的高钠氧化铬催化剂(实施例 12)更高的 245eb 的转化率。

[0162] 实施例 14(比较例)和 15- 从 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$ (254fb) 到 $\text{CF}_3\text{CH} = \text{CH}_2$ (1243zf) 的脱氟化氢(低 Na Cr_2O_3 /氧化铝和高 Na Cr_2O_3 /氧化铝)

[0163] 对实施例 8 至 13 中使用的相同的负载于氧化铝上的氧化铬催化剂在催化从 254fb 到 1243zf 的脱氟化氢中的活性进行比较。

[0164] 在脱氟化氢的实验之前,每种催化剂用 60ml/ 分钟的氮气于 200℃干燥过夜,然后用 60ml/ 分钟的氮气于 360℃焙烧催化剂 1 小时。使以 60ml/ 分钟的氮气稀释的 30ml/ 分钟的 HF 于 300℃通过催化剂一小时。切换至将氮气关闭,并使 30ml/ 分钟的 HF 于 360℃通过一小时。然后进行氮气净化过夜,以除去痕量的 HF。

[0165] 使 245cb 在 225℃或 275℃下以 5ml/ 分钟、10ml/ 分钟和 20ml/ 分钟通过催化剂。脱氟化氢实验的结果总结于下文中。

[0166] 表 14 :从 254fb 到 1243zf 的脱氟化氢的结果汇总

[0167]

实施例	14a (比较例)	14b (比较例)	14c (比较例)	15a	15b
制备用溶剂	水	水	水	水	水
Cr ₂ O ₃ (重量%)	10.55	10.55	10.55	12.22	12.22
Na (ppm)	2170	2170	2170	353	353
254fb流量 (ml/分钟)	5	10	20	5	20
温度	275	225	225	275	225
反应尾气中的 1243zfMol%	91.74	30.07	10.36	98.28	87.13
反应尾气中的 254fbMol%	3.85	68.88	87.75	0.14	10.34

[0168] 在相同的 254fb 流量和反应温度下,使用负载于氧化铝上的低钠氧化铬氧化剂(实施例 15a 至 15c)比负载于氧化铝上的高钠氧化铬催化剂(实施例 14a 至 14c)具有更高的 254fb 到 1243zf 的转化率。

[0169] 以上实施例证实,出乎意料地,与具有更高钠含量的相应催化剂相比,具有低钠含量的氧化铝负载的金属氧化物催化剂对 C₃₋₇ 氢(卤)烷烃的脱卤化氢有活性并且是稳健的。这使得可以使操作温度最小化,并且通过做到这一点而使污染最小化,并且使选择性最大化。此外,某些低钠氧化铝负载的金属氧化物催化剂表现为容易再生。在催化剂容易再生的基础上,对通过脱卤化氢来制备 C₃₋₇(氢)氟丙烯的高催化剂活性和选择性的组合是完全出乎意料的。

[0170] 本发明由所附权利要求书限定。

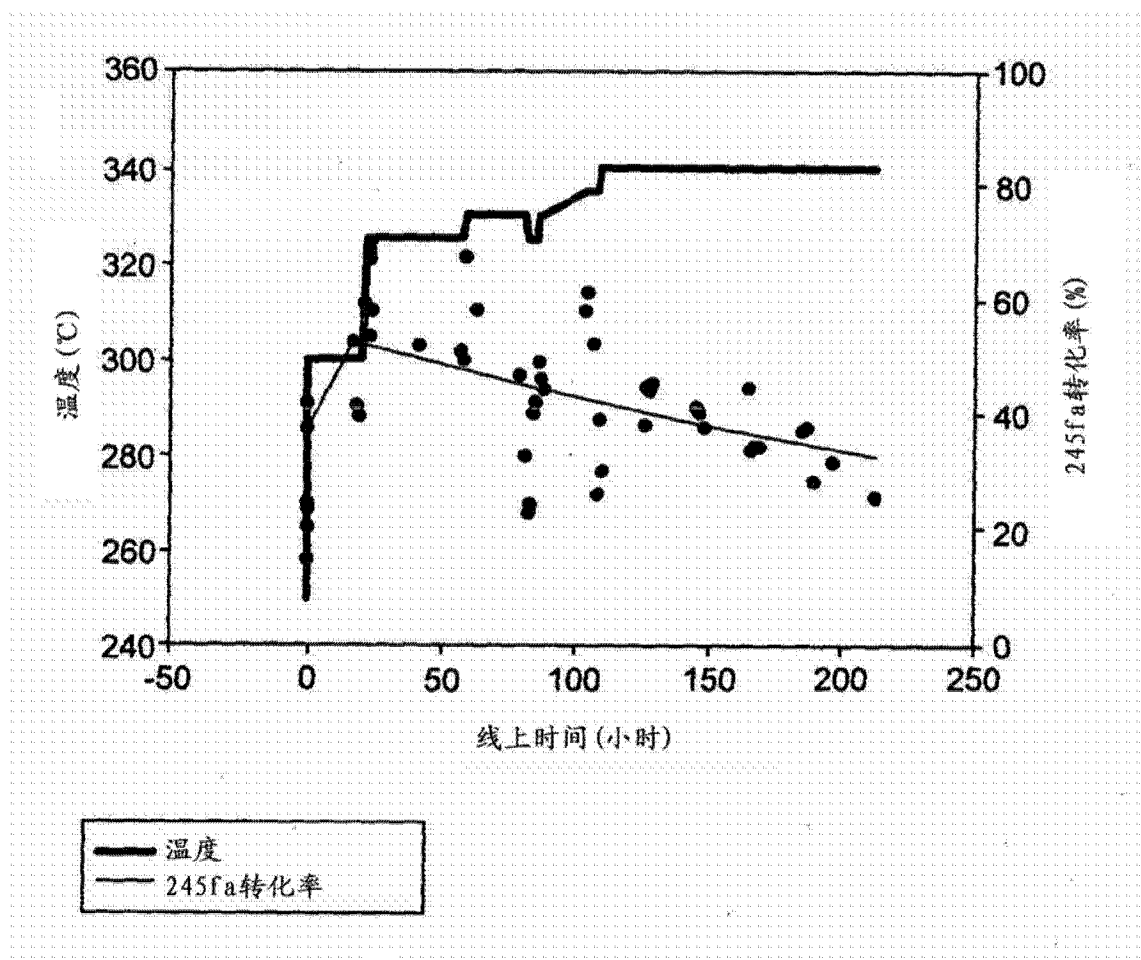
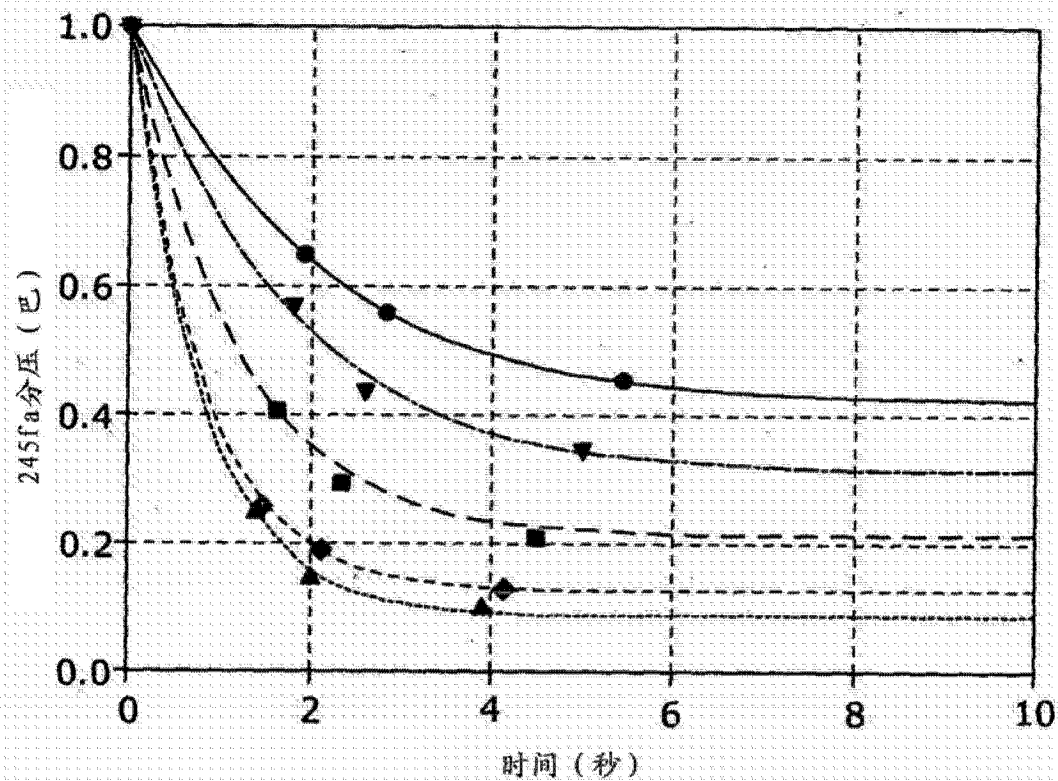


图 1 :245fa 转化率 vs 时间

图 2:数据及拟合 $A = B+C$ 速率定律

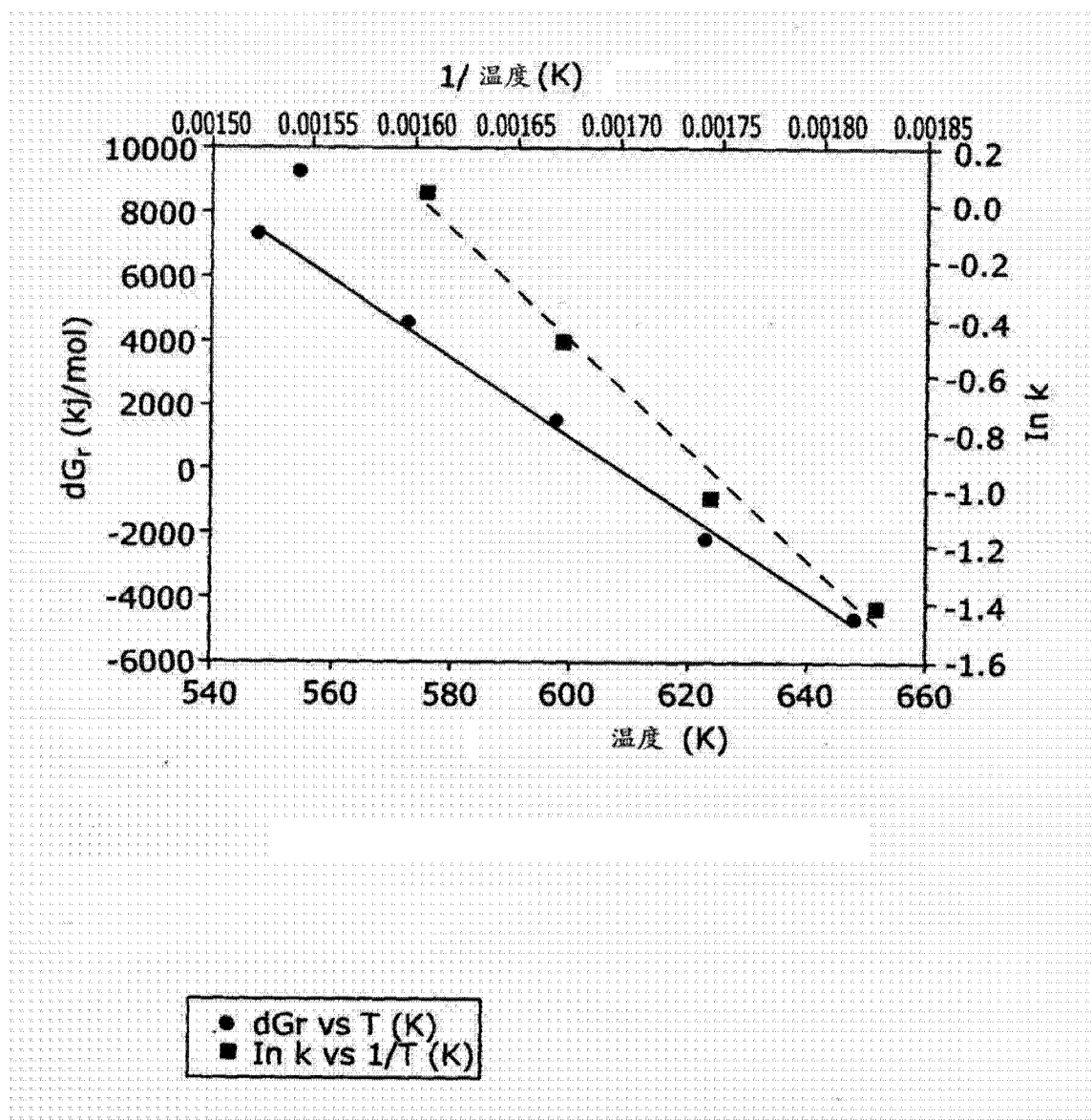


图3:吉布斯和阿伦尼乌斯曲线

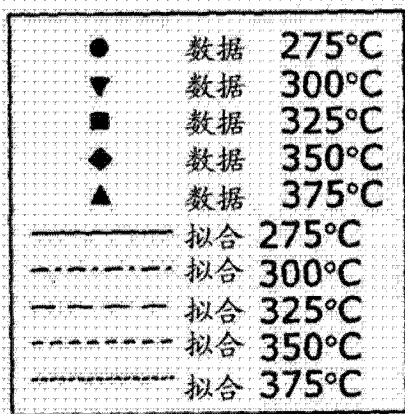
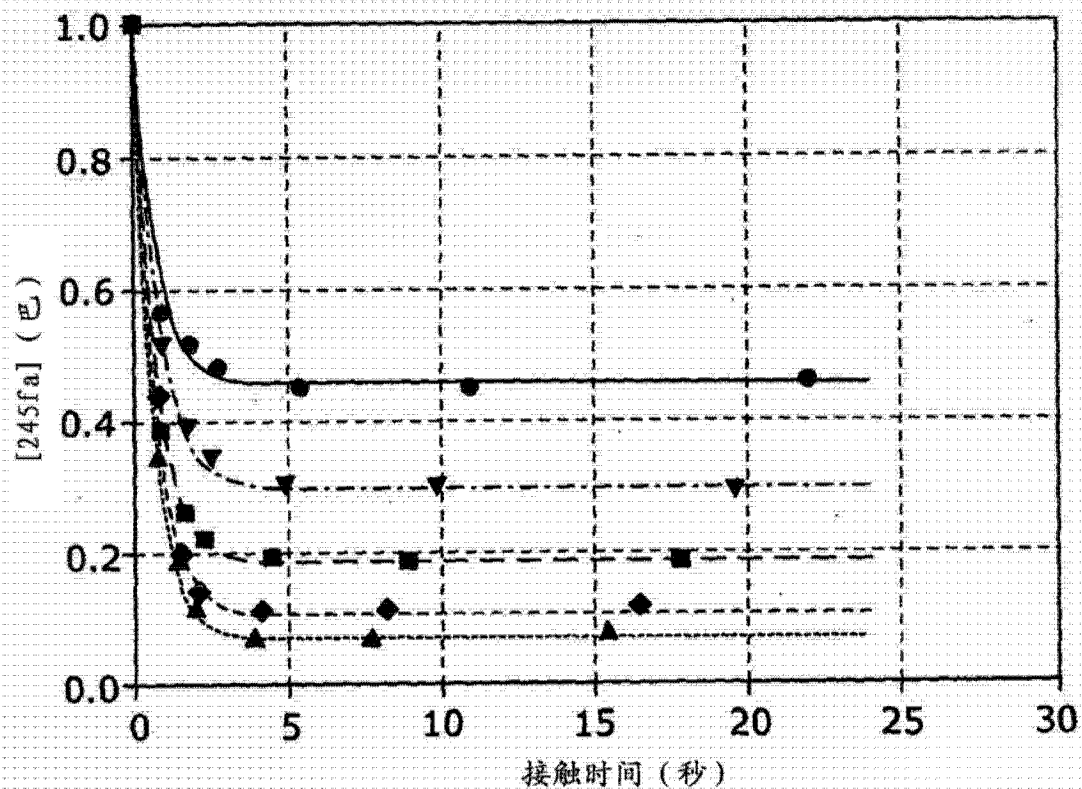


图 4:TR1787 数据与拟合

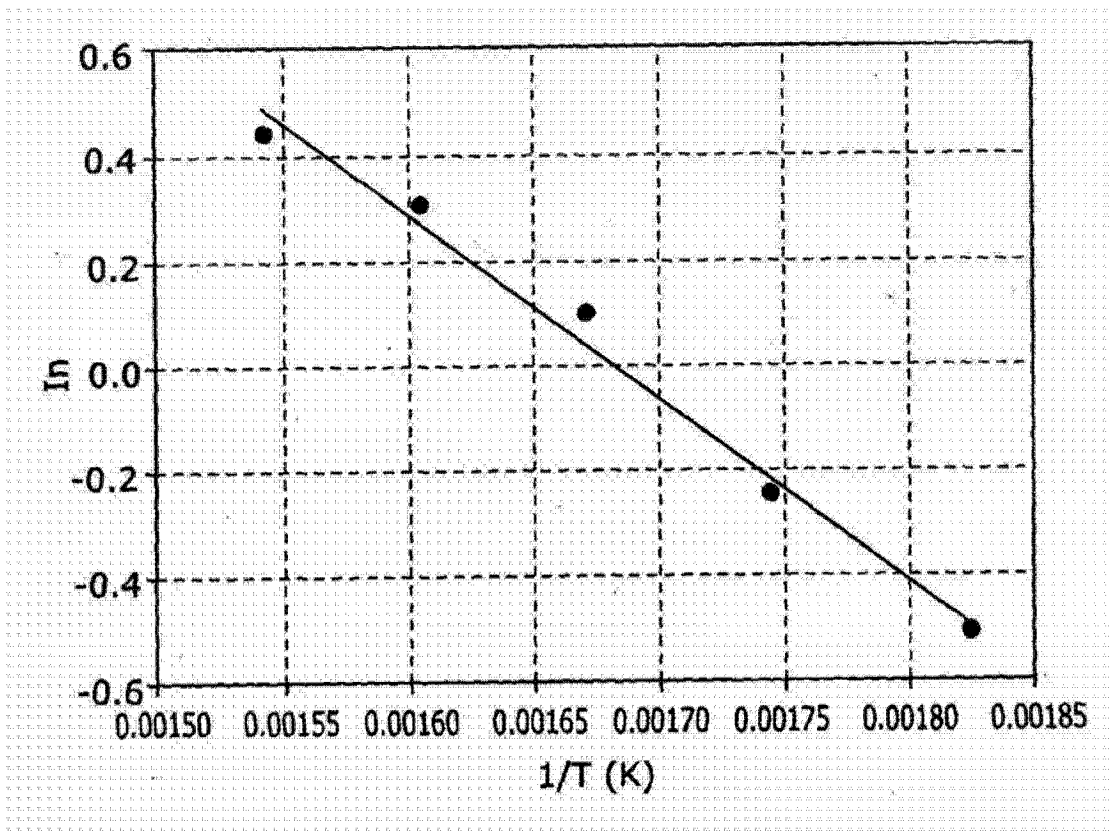


图 5 :阿伦尼乌斯曲线

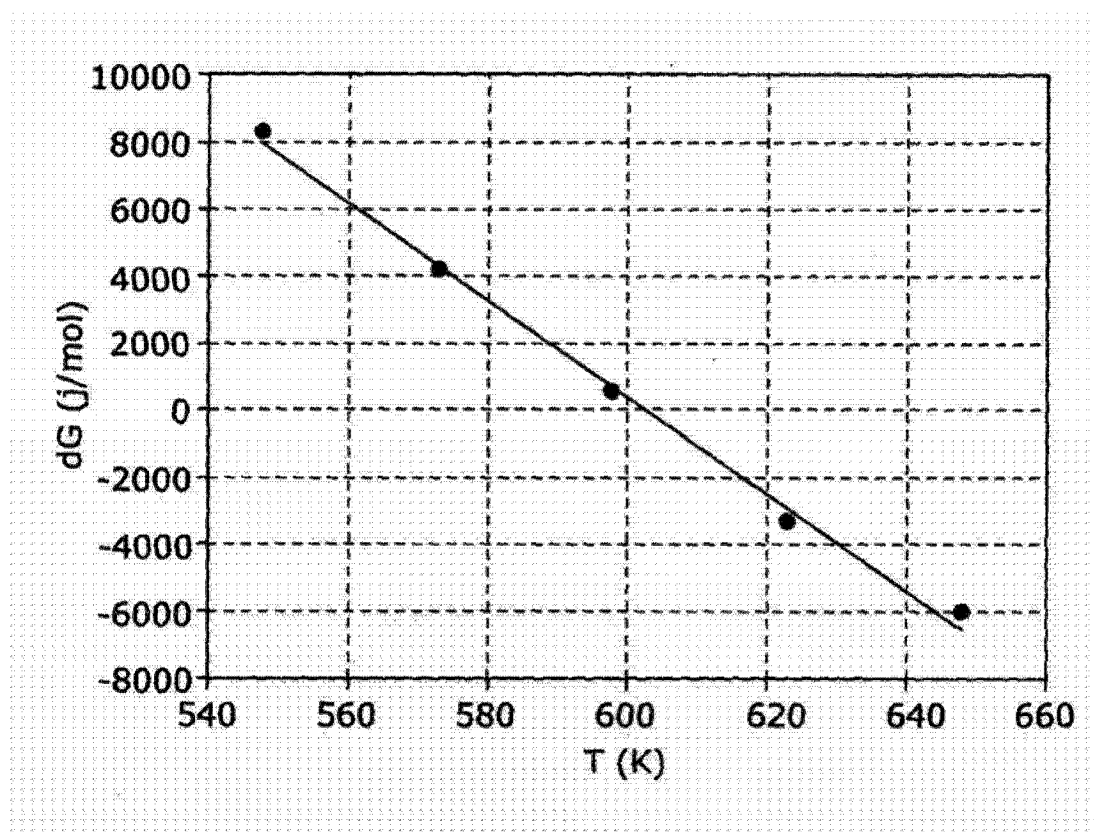


图6:吉布斯曲线

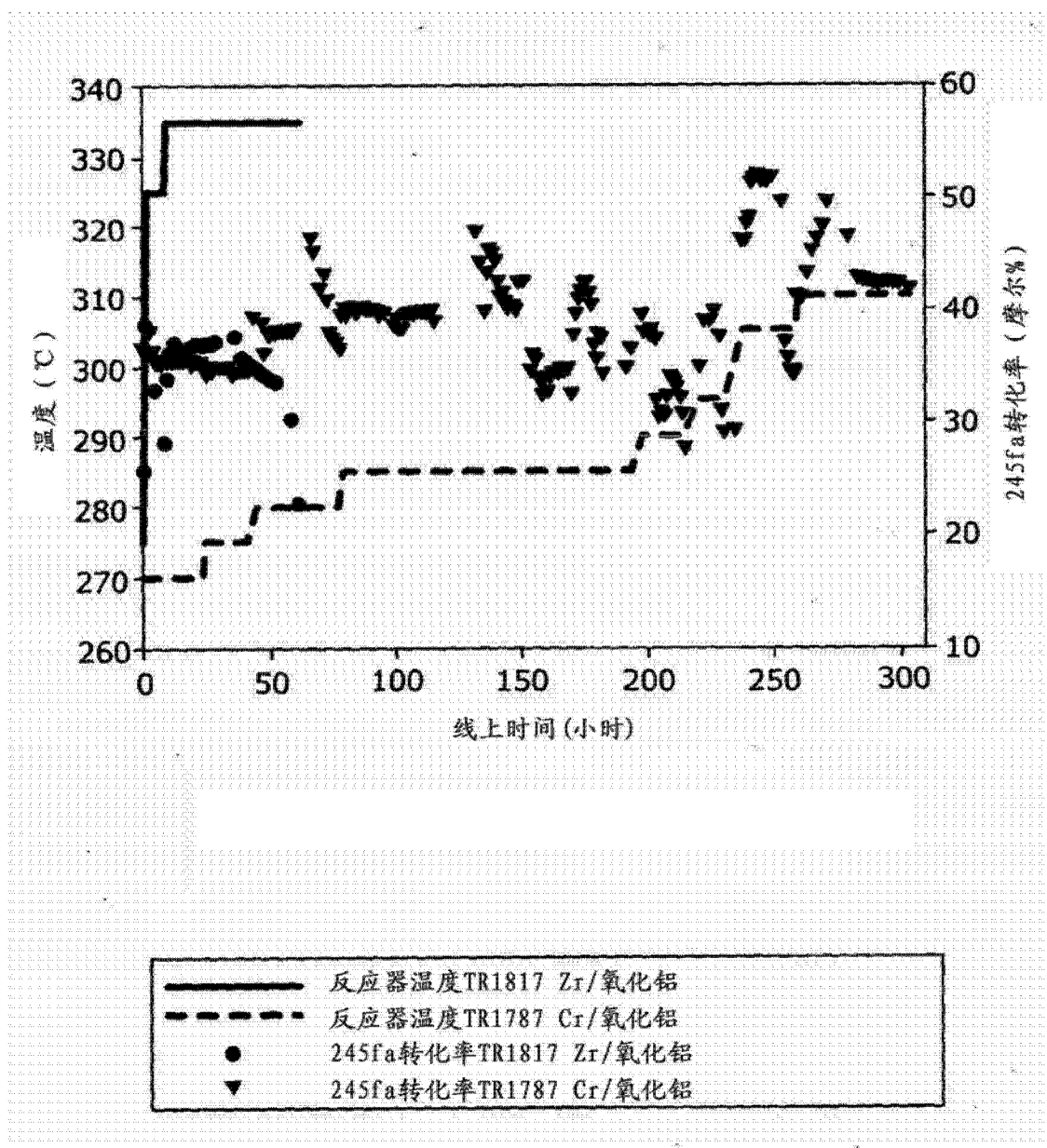


图 7:Zr 基催化剂与 Cr 基催化剂的比较