



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103517891 B

(45)授权公告日 2016.10.26

(21)申请号 201280023195.0

(22)申请日 2012.05.16

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103517891 A

(43)申请公布日 2014.01.15

(30)优先权数据

61/486472 2011.05.16 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2013.11.14

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/US2012/038221 2012.05.16

(87)PCT国际申请的公布数据

W02012/158848 EN 2012.11.22

(73)专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72)发明人 P. 钟 A.C. 西弗特 C. 拉马卡

(74)专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 邹雪梅 李炳爱

(51)Int.Cl.

C07C 17/354(2006.01)

C07C 19/08(2006.01)

B01J 23/44(2006.01)

(56)对比文件

W0 2010142877 A1, 2010.12.16,

W0 2009093047 A2, 2009.07.30,

W0 2011017138 A2, 2011.02.10,

EP 0703207 A1, 1996.03.27,

W0 2010142877 A1, 2010.12.16,

W0 2011010024 A1, 2011.01.27,

W0 2009138764 A1, 2009.11.19,

审查员 张亚红

权利要求书2页 说明书15页

(54)发明名称

氟烯烃的催化氢化、 α -氧化铝负载钨组合物及其作为氢化催化剂的用途

(57)摘要

公开了氢化方法。该方法涉及使氟烯烃与 H_2 在反应区中在钨催化剂的存在下反应以制造氢氟烷烃产品,其中该钨催化剂包含负载在载体上的钨,其中钨浓度为钨与载体的总重量的大约0.001重量%至大约0.2重量%。还公开的是一种主要由负载在 $\alpha-Al_2O_3$ 上的钨组成的钨催化剂组合物,其中钨浓度为钨与 $\alpha-Al_2O_3$ 的总重量的大约0.001重量%至大约0.2重量%。还公开的是一种氢化方法,包括使氟烯烃与 H_2 在反应区中在钨催化剂的存在下反应以制造氢氟烷烃产品,其特征在于:该钨催化剂主要由负载在 $\alpha-Al_2O_3$ 上的钨组成,其中钨浓度为钨与 $\alpha-Al_2O_3$ 的总重量的大约0.001重量%至大约0.2重量%。还公开的是一种氢化方法,包括:(a)使包含氟烯烃和 H_2 的混合物通过反应区中的钨催化剂床,其中该钨催化剂包含

负载在载体上的钨;和(b)制造氢氟烷烃产品;其特征在于:在床的前部的钨催化剂具有比在床的后部的钨催化剂更低的钨浓度。

1. 氢化方法,该方法包括使具有式 $C_nH_mF_{2n-m}$ 的氟烯烃与 H_2 在反应区中在钯催化剂和稀释剂的存在下反应以制造式 $C_nH_{m+2}F_{2n-m}$ 的氢氟烷烃产品,其中 n 是2至8的整数且 m 是0至 $2n-1$ 的整数,其中所述钯催化剂包含负载在载体上的钯,其中所述载体是 $\alpha-Al_2O_3$,其中钯浓度为所述钯与所述载体的总重量的0.001重量%至0.1重量%,

其中所述稀释剂与该氟烯烃和 H_2 起始材料一起共同进料到反应区中,其中所述稀释剂对所述氟烯烃起始材料的摩尔比为10:1至1:1,并且其中所述稀释剂是氢氟烷烃产品。

2. 权利要求1的氢化方法,其中该钯催化剂的钯浓度为所述钯与所述载体的总重量的0.001重量%至0.08重量%。

3. 权利要求2的氢化方法,其中该钯催化剂的钯浓度为所述钯与所述载体的总重量的0.001重量%至0.04重量%。

4. 权利要求3的氢化方法,其中该钯催化剂的钯浓度为所述钯与所述载体的总重量的0.015重量%至0.025重量%。

5. 权利要求1的氢化方法,其中该氟烯烃是 $CF_3CF=CF_2$,并且该氢氟烷烃产品是 $CF_3CHFCHF_2$ 。

6. 权利要求5的氢化方法,其中所述 $CF_3CHFCHF_2$ 稀释剂对 $CF_3CF=CF_2$ 的摩尔比为5:1至1:1。

7. 权利要求1的氢化方法,其中该氟烯烃是 $CF_3CF=CHF$,并且该氢氟烷烃产品是 CF_3CHFCH_2F 。

8. 权利要求7的氢化方法,其中 CF_3CHFCH_2F 稀释剂对 $CF_3CF=CHF$ 的摩尔比为5:1至1:1。

9. 权利要求1的氢化方法,其中进料到反应区中的 H_2 对氟烯烃的摩尔比为0.1:1至100:1。

10. 权利要求9的氢化方法,其中进料到反应区中的 H_2 对氟烯烃的摩尔比为0.5:1至5:1。

11. 权利要求10的氢化方法,其中进料到反应区中的 H_2 对氟烯烃的摩尔比为0.9:1至3:1。

12. 权利要求1-11中任一项的氢化方法,该方法包括:

(a)使所述氟烯烃和 H_2 通过反应区中的所述钯催化剂的床;和

(b)制造氢氟烷烃产品;

其特征还在于:在所述床的前部的所述钯催化剂具有比在所述床的后部的所述钯催化剂更低的钯浓度。

13. 氢化方法,该方法包括使具有式 $C_nH_mF_{2n-m}$ 的氟烯烃与 H_2 通过反应区中的钯催化剂床和稀释剂,并产生式 $C_nH_{m+2}F_{2n-m}$ 的氢氟烷烃产品,其中 n 是2至8的整数且 m 是0至 $2n-1$ 的整数,其中所述钯催化剂包含负载在载体上的钯,其中所述载体是 $\alpha-Al_2O_3$,其中所述稀释剂与该氟烯烃和 H_2 起始材料一起共同进料到反应区中,其中所述稀释剂对所述氟烯烃起始材料的摩尔比为10:1至1:1,并且其中所述稀释剂是氢氟烷烃产品,其中所述方法的特征还在于:在所述床的前部的所述钯催化剂具有比在所述床的后部的所述钯催化剂更低的钯浓度,并且在所述床的前部的所述钯催化剂具有的钯浓度为所述钯与所述载体的总重量的0.001重量%至0.2重量%。

14. 权利要求13的氢化方法,其中在所述床前部的所述催化剂的钯浓度为所述钯与所述载体的总重量的0.001重量%至0.2重量%,在所述床后部的所述催化剂的钯浓度为所述钯

与所述载体的总重量的0.1重量%至1重量%。

15. 权利要求14的氢化方法, 其中在所述床前部的所述催化剂的钨浓度为所述钨与所述载体的总重量的0.001重量%至0.08重量%, 在所述床后部的所述催化剂的钨浓度为所述钨与所述载体的总重量的0.2重量%至0.8重量%。

氟烯烃的催化氢化、 α -氧化铝负载钯组合物及其作为氢化催化剂的用途

[0001] 发明背景。

技术领域

[0002] 本公开通常涉及氟烯烃与 H_2 在负载在载体上的钯催化剂的存在下的氢化反应、负载在 $\alpha-Al_2O_3$ 上的钯的组合物及其在氟烯烃氢化法中的用途。

[0003] 现有技术描述

[0004] 氢氟烷烃可用于多种用途,包括将它们用作制冷剂、溶剂、泡沫膨胀剂、清洁剂、气溶胶喷射剂、电介质、灭火剂和动力循环工作流体。例如,HFC-236ea($CF_3CHFCHF_2$)可以用作传热介质、泡沫膨胀剂、灭火剂等等。类似地,HFC-245eb(CF_3CHFCH_2F)可用作传热介质、泡沫膨胀剂等等。HFC-236ea和HFC-245eb也是制造HFO-1234yf($CF_3CF=CH_2$)的中间产物,HFO-1234yf是具有零臭氧消耗潜能和低全球变暖潜能的制冷剂。

[0005] 发明概述

[0006] 本公开提供一种氢化方法。该方法包括使氟烯烃与 H_2 在反应区中在钯催化剂的存在下反应以制造氢氟烷烃产品,其中所述钯催化剂包含负载在载体上的钯,其中钯浓度为钯与载体的总重量的大约0.001重量%至大约0.2重量%。

[0007] 本公开还提供了主要由负载在 $\alpha-Al_2O_3$ 上的钯组成的钯催化剂组合物,其中钯浓度为钯与 $\alpha-Al_2O_3$ 的总重量的大约0.001重量%至大约0.2重量%。

[0008] 本公开还提供了氢化方法,包括使氟烯烃与 H_2 在反应区中在钯催化剂的存在下反应以制造氢氟烷烃产品,其特征在于:所述钯催化剂主要由负载在 $\alpha-Al_2O_3$ 上的钯组成,其中钯浓度为钯与 $\alpha-Al_2O_3$ 的总重量的大约0.001重量%至大约0.2重量%。

[0009] 本公开还提供了一种氢化方法,包括(a)使包含氟烯烃和 H_2 的混合物通过反应区中的钯催化剂床,其中该钯催化剂包含负载在载体上的钯;和(b)制造氢氟烷烃产品;其特征在于:在床的前部的钯催化剂具有比在床的后部的钯催化剂更低的钯浓度。

[0010] 发明详述

[0011] 氟烯烃的氢化反应可以是强放热的,这会导致差的温度控制、高含量的不需要的副产物以及安全问题等等。已经探索了一些方法以控制热。例如,如美国专利号US 7,560,602中公开的那样, Van Der Puy等人使用多个气相反应级(vapor phase reaction stage)。同样公开在美国专利号US 7,560,602中的是使用用惰性冲压填料稀释的1重量%的Pd/C催化剂的方法。但是,该多反应级设计是昂贵的,需要多个反应器和热交换器。使用用惰性填料稀释的高Pd负载(例如1重量%)催化剂的方法会在催化剂表面上产生高度局部化的热点并烧结昂贵的Pd。由此,需要具有良好的热控制的成本有效的氢化方法。

[0012] 前面的一般描述和下面的详细描述仅仅是示例性和解释性的,不限制所附权利要求书中限定的本发明。该实施方案的任意一种或多种的其它特征和益处由下列详细描述和由权利要求书将是显而易见的。

[0013] 本文中所用术语“包含”、“含有”、“包括”、“具有”或其任何其它变体意在涵盖非排

他性的内容。例如,包含要素列表的一种工艺、方法、制品或设备不必仅限于那些要素,而是可以包括并未明确列出或此类工艺、方法、制品或设备所固有的其他要素。此外,除非明确地给出相反指示,“或”是指包容性的或而不是排他性的或。例如,通过下列任意一种满足条件A或B:A为真(或存在)和B为假(或不存在),A为假(或不存在)和B为真(或存在),以及A和B均为真(或存在)。

[0014] 同样,使用“一个”或“一种”用于描述本文中所述的要素和组分。做到这一点仅仅是为了方便起见,并赋予本发明的范围的一般含义。这种描述不应解读为包括一个或至少一个,并且该单数形式也包括复数形式,除非明显意非如此。

[0015] 除非另行规定,本文中使用的所有技术和科技术语具有与本发明所属技术领域的普通技术人员普遍理解相同的含义。在冲突的情况下,以本说明书,包括定义为准。尽管在实践或试验本发明的实施方案时可以使用类似于或等价于本文所述那些的方法与材料,下面还是描述了合适的方法与材料。此外,该材料、方法与实施例仅仅是示例性的而非意在限制。

[0016] 当以范围、优选范围或优选的上限值和/或优选的下限值的列举给出一个量、浓度或其它值或参数时,要理解为具体公开了由任意较高范围界限或优选值与任意较低范围界限或优选值的任意一对形成的所有范围,而不论是否单独公开了该范围。当本文中描述数值范围时,除非另行说明,该范围意在包括其端点,以及该范围中的所有整数与分数。

[0017] 本文中所用术语“提高的温度”是指高于室温的温度。

[0018] 本文中所用术语“氢化”是指方法,在该方法过程中一对氢原子被添加到烯烃中的双键上。

[0019] 本文中所用术语“氟烯烃”是指含有碳、氟、任选氢和至少一个碳-碳双键的分子。值得注意的是式 $C_nH_mF_{2n-m}$ 的氟烯烃,其中n是2至8的整数,且m是0至2n-1的整数。在本发明的一些实施方案中,n是2至7的整数。在本发明的一些实施方案中,该氟烯烃是具有3至8个碳的末端氟烯烃(即碳-碳双键在末端位置)。在本发明的一些实施方案中,该氟烯烃是具有3至7个碳的末端氟烯烃。本公开中的示例性氟烯烃包括 $CF_3CF=CF_2$ (HFP), $CF_3CF=CHF$ (HF0-1225ye), $CF_3CH=CF_2$, $CF_3CF=CH_2$, $CF_3CH=CHF$, $CF_3CF=CFCF_3$, $CF_3CH=CHCF_3$, $CF_3CH=CFCF_3$, $CF_3CF_2CF=CFCF_3$, $CF_3CF_2CH=CHCF_3$, $(CF_3)_2CFCF=CF_2$, $CF_3CF=CHC_2F_5$, $CF_3CH=CFC_2F_5$, $C_4F_9CH=CH_2$, $CF_3CF_2CF_2CF_2CF=CFCF_3$, $CF_3CF_2CF_2CF=CFCF_2CF_3$, $C_2F_5CH=CFCF_2C_2F_5$, $C_2F_5CF=CHCF_2C_2F_5$ 及其混合物。

[0020] 本文中所用术语“氢氟烷烃”是指含有氢、碳和氟的饱和分子。

[0021] 公开的是一种氢化方法,包括使氟烯烃与 H_2 在反应区中在钯催化剂的存在下反应以制造氢氟烷烃产品,其中所述钯催化剂包含负载在载体上的钯,其中钯浓度为钯与载体的总重量的大约0.001重量%至大约0.2重量%。在本发明的一些实施方案中,该钯催化剂主要由负载在载体上的钯组成,其中钯浓度为钯与载体的总重量的大约0.001重量%至大约0.2重量%。

[0022] 在本发明的一些实施方案中,该钯催化剂的钯浓度为钯与载体的总重量的大约0.001重量%至大约0.08重量%。在本发明的一些实施方案中,该钯催化剂的钯浓度为钯与载体的总重量的大约0.001重量%至大约0.04重量%。在本发明的一些实施方案中,该钯催化剂的钯浓度为钯与载体的总重量的大约0.015重量%至大约0.025重量%。

[0023] 同样公开的是一种钯催化剂组合物,主要由负载在 α - Al_2O_3 上的钯组成,其中钯浓度为钯与 α - Al_2O_3 的总重量的大约0.001重量%至大约0.2重量%。同样公开的是此类Pd/ α - Al_2O_3 组合物作为氢化方法中的催化剂的用途。因此,本公开还提供了一种氢化方法,包括使氟烯烃与 H_2 在反应区中在钯催化剂的存在下反应以制造氢氟烷烃产品,其特征在于:所述钯催化剂主要由负载在 α - Al_2O_3 上的钯组成,其中钯浓度为钯与 α - Al_2O_3 的总重量的大约0.001重量%至大约0.2重量%。

[0024] 在本发明的一些实施方案中,该Pd/ α - Al_2O_3 组合物的钯浓度为钯与 α - Al_2O_3 的总重量的大约0.001重量%至大约0.08重量%。在本发明的一些实施方案中,该Pd/ α - Al_2O_3 组合物的钯浓度为钯与 α - Al_2O_3 的总重量的大约0.001重量%至大约0.04重量%。在本发明的一些实施方案中,该Pd/ α - Al_2O_3 组合物的钯浓度为钯与 α - Al_2O_3 的总重量的大约0.015重量%至大约0.025重量%。

[0025] 在本发明的一些实施方案中,该氟烯烃起始材料是 $\text{C}_n\text{H}_m\text{F}_{2n-m}$,且该氢氟烷烃产品是 $\text{C}_n\text{H}_{m+2}\text{F}_{2n-m}$,其中n是2至8的整数且m是0至 $2n-1$ 的整数。在本发明的一些实施方案中,该氟烯烃起始材料是 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$,且该氢氟烷烃产品是 $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$ 。在本发明的一些实施方案中,该氟烯烃起始材料是 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$,且该氢氟烷烃产品是 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ 。在本发明的一些实施方案中,该氟烯烃起始材料是两种或多种氟烯烃的混合物。例如,该氟烯烃起始材料可以是 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ 和 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ 的混合物,并且相应的氢氟烷烃产品是 $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$ 和 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ 的混合物。另外例如,该氟烯烃起始材料可以是 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ 和 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_3$ 的混合物,并且相应的氢氟烷烃产品是 $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$ 和 $\text{CF}_3\text{CHFCHFCF}_3$ 的混合物。再例如,该氟烯烃起始材料可以是 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$ 和 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFC}_2\text{F}_5$ 的混合物,并且相应的氢氟烷烃产品是 $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$ 和 $\text{CF}_3\text{CHFCHFC}_2\text{F}_5$ 的混合物。再例如,该氟烯烃起始材料可以是 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFC}_2\text{F}_5$ 和 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CF}=\text{CFC}_2\text{F}_5$ 的混合物,并且相应的氢氟烷烃产品是 $\text{CF}_3\text{CHFCHFC}_2\text{F}_5$ 和 $\text{C}_2\text{F}_5\text{CHFCHFC}_2\text{F}_5$ 的混合物。再例如,该氟烯烃起始材料可以是 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHC}_2\text{F}_5$ 和 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFC}_2\text{F}_5$ 的混合物,并且相应的氢氟烷烃产品是 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 和 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHFC}_2\text{F}_5$ 的混合物。再例如,该氟烯烃起始材料可以是 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHC}_2\text{F}_5$ 和 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFC}_2\text{F}_5$ 的混合物,并且相应的氢氟烷烃产品是 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{C}_2\text{F}_5$ 和 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHFC}_2\text{F}_5$ 的混合物。再例如,该氟烯烃起始材料可以是 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ 和 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_3$ 的混合物,并且相应的氢氟烷烃产品是 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ 和 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHFCF}_3$ 的混合物。

[0026] 本公开中的一些氟烯烃,例如HF0-1225ye,以不同的构型异构体或立体异构体形式存在。当未指定特定异构体时,本公开意在包括所有构型异构体、立体异构体或其任意组合。例如,HF0-1225ye意味着代表E-异构体、Z-异构体或两种异构体以任意比例的任意组合或混合。

[0027] 氟烯烃与 H_2 之间的氢化反应在钯催化剂的存在下进行。本公开中的钯催化剂是负载在载体上的细分散零价钯金属。在本发明的一些实施方案中,该载体选自 Al_2O_3 、氟化的 Al_2O_3 、 AlF_3 、碳(carbon)、 Cr_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、 ZrO_2 和 ZnO 。

[0028] 在本发明的一些实施方案中,该载体是碳。用于本发明的实施方案的碳可以来自任意下列来源:木材、泥炭、煤、椰子壳、骨、褐煤、石油基残余物和糖。可以使用的市售碳包括以下列商标销售的那些:Barneby & SutcliffeTM、DarcoTM、Nucharm、Columbia JXNTM、Columbia LCKTM、CalgonTM PCB、CalgonTM BPL、WestvacoTM、NoritTM、TakedaTM和Barnaby Cheny NBTM。

[0029] 该碳还可以包括三维基质多孔碳质材料。实例是美国专利号US 4,978,649中描述的那些。在本发明的一些实施方案中,碳包括通过以下方法获得的三维基质碳质材料:将气态或蒸气含碳化合物(例如烃类)引入碳质材料颗粒物(例如炭黑)中;分解该含碳化合物以便在颗粒表面上沉积碳;并用包含水蒸气的活化剂气体处理所得材料以提供多孔碳质材料。由此形成碳-碳复合材料。

[0030] 碳包括未洗涤的和酸洗涤的碳。在本发明的一些实施方案中,合适的碳载体可以通过用酸处理碳来制备,所述酸例如 HNO_3 、 HCl 、 HF 、 H_2SO_4 、 HClO_4 、 CH_3COOH 及其组合。在本发明的一些实施方案中,酸是 HCl 或 HNO_3 。酸处理通常足以提供含有少于1000 ppm的灰分的碳。碳的一些合适的酸处理法描述在美国专利号US 5,136,113中。在本发明的一些实施方案中,碳载体在缓慢搅拌下在去离子水中制备的1摩尔酸溶液中浸泡整夜。随后将该碳载体分离,并用去离子水洗涤至少10次或直到洗液的pH为大约3(在本发明的一些实施方案中,该碳载体随后再次在缓慢搅拌下在去离子水中制备的1摩尔酸溶液中浸泡12至24小时)。该碳载体随即用去离子水最终洗涤,直到洗液在通过标准程序测试时基本不含酸的阴离子(例如 Cl^- 或 NO_3^-)。随后将该碳载体分离并在120℃下干燥。洗涤的碳随后在室温下在偶然搅拌下(例如在塑料烧杯中)在去离子水中制备的1摩尔 HF 中浸泡48小时。将该碳载体分离并用去离子水在50℃下重复洗涤,直到洗液的pH大于4。该碳载体随后在150℃下干燥60小时,接着在空气中在300℃下煅烧3小时,随后将其用作载体。

[0031] 在本发明的一些实施方案中,碳是活性炭。在本发明的一些实施方案中,碳是酸洗涤的活性炭。该碳可以是粉末、颗粒或丸粒等等的形式。

[0032] 在本发明的一些实施方案中,该载体是 Al_2O_3 。 Al_2O_3 ,也称为氧化铝,以几种不同的相存在,例如 α -、 γ -、 δ -、 η -、 θ -和 χ -氧化铝。在 α - Al_2O_3 (刚玉)中,氧离子构成六方密堆积结构(hexagonal close-packed structure),铝离子对称地分布在八面体空隙(interstices)中(参见F. A. Cotton和G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, Fifth Edition, John Wiley & Sons, 1988, 第211页)。 γ - Al_2O_3 具有“缺陷”尖晶石结构(阳离子不足的尖晶石结构),同上。在本发明的一些实施方案中,该载体是 α - Al_2O_3 。通过实验令人惊讶地发现,使用 α - Al_2O_3 s作为钯催化剂的载体的该氢化方法产生了比其它类型的氧化铝(例如 γ - Al_2O_3)用作载体时进行的其它类似氢化方法更少的副产物。

[0033] 氧化铝可以通过本领域已知的方法制备。例如,拜耳法广泛用于工业中以便由铝土矿制造氧化铝。 α - Al_2O_3 可以通过在高于1000℃下加热 γ - Al_2O_3 或任何水合氧化物来制备,同上。 γ - Al_2O_3 可以通过在大约450℃下将水合氧化物脱水来制备,同上。

[0034] 本公开中使用的氧化铝可以具有任何合适的形状与尺寸。例如,氧化铝可以为粉末、颗粒、球或片等等的形式。通常,本公开中使用的氧化铝具有大约1 m^2/g 至大约500 m^2/g 的表面积。在本发明的一些实施方案中,该氧化铝具有大约1 m^2/g 至大约200 m^2/g 的表面积。在本发明的一些实施方案中,该氧化铝具有大约1 m^2/g 至大约50 m^2/g 的表面积。在本发明的一些实施方案中,该氧化铝具有大约1 m^2/g 至大约10 m^2/g 的表面积。在本发明的一些实施方案中,该氧化铝具有大约3 m^2/g 至大约7 m^2/g 的表面积。

[0035] 钯可以使用本领域已知的技术沉积在该载体上。例如,该钯催化剂可以通过Satterfield在Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice, 2nd edition (McGraw-Hill, New York, 1991)中第93-112页上一般性描述的浸渍法制备。通常,在浸渍

法中,将钡盐溶解在溶剂中以形成钡盐溶液。适用于本公开的钡盐的实例包括硝酸钡、氯化钡、乙酸钡和钡胺络合物。合适的溶剂的实例包括水和醇类(例如甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇)。随后用该钡盐溶液浸渍载体。在本发明的一些实施方案中,将载体浸入过量的钡盐溶液中。在本发明的一些实施方案中,初湿含浸(incipient wetness)技术用于该浸渍。在初湿含浸法中,将一批载体翻滚,并用适当量的钡盐溶液(该溶液的量计算为刚好足以或略少于填充该载体的孔隙)喷洒。可以计算或调节该钡盐溶液的浓度,以使最终的催化剂具有所需的负载在载体上的钡浓度。初湿含浸技术还由Bailey描述在美国专利申请公开号2006/0217579中。

[0036] 随后通常在提高的温度下将浸渍的载体干燥。任选煅烧干燥的浸渍载体。该煅烧通常在大约100℃至大约600℃的温度下进行。在本发明的一些实施方案中,该煅烧在惰性气体(例如氮气、氩气)和/或氧气的存在下进行。所得催化剂随后通常在使用前用还原剂处理。在本发明的一些实施方案中,将所得催化剂在提高的温度下在氢气流中还原。该氢气流可以用惰性气体如氮气、氩气或氦气稀释。还原温度通常为大约100℃至大约500℃。在本发明的一些实施方案中,该还原可以如Boitiaux等人在美国专利号US 4,533,779中所述那样在液相中通过肼或甲酸来进行。

[0037] 该氢化方法可以使用公知的化学工程实践在液相或气相中进行,其包括连续操作、半连续操作或间歇操作。

[0038] 在本发明的一些实施方案中,该氢化方法在液相中进行。该液相氢化反应温度通常为大约0℃至大约200℃。在本发明的一些实施方案中,该液相氢化反应温度为大约25℃至大约100℃。液相氢化的压力可以宽泛地为小于1大气压至30大气压或更高不等。

[0039] 任选地,该液相氢化方法在溶剂的存在下进行。该溶剂可以是极性或非极性的。合适的极性溶剂包括水、醇类、二元醇、乙酸、二甲基甲酰胺(DMF)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、三乙胺及其混合物。在本发明的一些实施方案中,该极性溶剂是甲醇、乙醇或其混合物。合适的非极性溶剂包括惰性低介电烷烃(例如壬烷和环己烷)和惰性低介电芳烃(例如甲苯、苯和邻二甲苯)。在本发明的一些实施方案中,该溶剂还可以是预期的氢氟烷烃产品。

[0040] 在本发明的一些实施方案中,该氢化方法在气相中进行。该气相氢化反应温度通常为大约室温至大约300℃。在本发明的一些实施方案中,该气相氢化反应温度为大约50℃至大约200℃。

[0041] 该气相氢化方法可以在超大气压、大气压或低于大气压的压力下进行。在本发明的一些实施方案中,该气相氢化反应压力为大约10 psig至大约500 psig。在本发明的一些实施方案中,该气相氢化反应压力为大约50 psig至大约200 psig。

[0042] 本公开的气相氢化方法可以通过本领域已知的方法进行。在本发明的一些实施方案中,将该氟烯烃和H₂起始材料,任选与稀释剂一起共同进料到含有该钡催化剂的反应器中。在本发明的一些实施方案中,该氟烯烃和H₂起始材料,任选与稀释剂一起通过反应器中的钡催化剂床。

[0043] 在本发明的一些实施方案中,该气相氢化方法在没有稀释剂的情况下进行。

[0044] 在本发明的一些实施方案中,该气相氢化方法在稀释剂的存在下进行。在本发明的一些实施方案中,将该稀释剂与该氟烯烃和H₂起始材料一起共同进料到反应区中。在本发明的一些实施方案中,共同进料到反应区中的稀释剂对氟烯烃起始材料的摩尔比为大约

100:1至大约1:1。在本发明的一些实施方案中,共同进料到反应区中的稀释剂对氟烯烃起始材料的摩尔比为大约10:1至大约1:1。在本发明的一些实施方案中,共同进料到反应区中的稀释剂对氟烯烃起始材料的摩尔比为大约5:1至大约1:1。该稀释剂可以是在本公开的氢化条件下不反应的惰性气体。在本发明的一些实施方案中,该稀释剂是He、Ar或N₂。该稀释剂还可以是预期的氢氟烷烃产品。例如,当氟烯烃起始材料是HFP时,HFC-236ea可以用作稀释剂以控制反应温度。在本发明的一些实施方案中,该HFC-236ea稀释剂与HFP和H₂一起共同进料到反应区中。另外例如,当氟烯烃起始材料是HF0-1225ye时,HFC-245eb可以用作稀释剂以控制反应温度。在本发明的一些实施方案中,该HFC-245eb稀释剂与HF0-1225ye和H₂一起共同进料到反应区中。

[0045] 在本发明的一些实施方案中,该稀释剂选自饱和烃和饱和氢氟烃。合适的饱和烃包括C1至C8烷烃,如甲烷、乙烷、丙烷等等。合适的饱和氢氟烃包括C1至C8饱和氢氟烃,如CHF₃, CH₂F₂, CHF₂CF₃, CHF₂CHF₂, CH₂FCF₃, CF₃CF₃, CF₃CF₂CF₃, CF₃CHFCH₂F, CF₃CH₂CHF₂, CF₃CHFCH₃, CF₃CH₂CH₂F, CF₃CHFCHF₂, CF₃CH₂CF₃, CF₃CF₂CH₂F, CF₃CH₂CH₂CF₃, CF₃CHFCHFC₂F₅, C₆F₁₄和C₂F₅CHFCHFC₃F₇。

[0046] 在该气相氢化方法中进料到反应区中的H₂对氟烯烃的摩尔比可以在很大程度上改变。通常,在该气相氢化方法中进料到反应区中的H₂对氟烯烃的摩尔比为大约0.1:1至大约100:1。在本发明的一些实施方案中,该摩尔比为大约0.5:1至大约5:1。在本发明的一些实施方案中,该摩尔比为大约0.9:1至大约3:1。

[0047] 来自气相氢化反应区的流出物通常是包含未反应的起始材料、稀释剂(如果在该过程中使用的话)、所需氢氟烷烃产品和一些副产物的产品混合物。所需氢氟烷烃产品可以通过常规方法从产品混合物中回收。在本发明的一些实施方案中,所需氢氟烷烃产品可以通过蒸馏提纯或回收。在本发明的一些实施方案中,将未反应的起始材料和任选的稀释剂(如果在该过程中使用的话)回收并再循环回到该反应区。

[0048] 同样公开的是一种氢化方法,包括(a)使包含氟烯烃和H₂的气态或液体混合物通过反应区中的钯催化剂床,其中该钯催化剂包含负载在载体上的钯;和(b)制造氢氟烷烃产品;其特征在于:在床的前部的钯催化剂具有比在床的后部的钯催化剂更低的钯浓度。床的前部是该催化剂床的流动入口,床的后部是离开催化剂床的流动出口。在本发明的一些实施方案中,在床前部的催化剂的钯浓度为钯与载体的总重量的大约0.001重量%至大约0.2重量%,在床后部的催化剂的钯浓度为钯与载体的总重量的大约0.1重量%至大约1重量%。在本发明的一些实施方案中,在床前部的催化剂的钯浓度为钯与载体的总重量的大约0.001重量%至大约0.08重量%,在床后部的催化剂的钯浓度为钯与载体的总重量的大约0.2重量%至大约0.8重量%。在本发明的一些实施方案中,在床前部的催化剂的钯浓度为钯与载体的总重量的大约0.001重量%至大约0.04重量%,在床后部的催化剂的钯浓度为钯与载体的总重量的大约0.3重量%至大约0.6重量%。在本发明的一些实施方案中,在床前部的催化剂的钯浓度为钯与载体的总重量的大约0.015重量%至大约0.025重量%,在床后部的催化剂的钯浓度为钯与载体的总重量的大约0.3重量%至大约0.6重量%。

[0049] 在本发明的一些实施方案中,该催化剂床包含两个或更多个具有相同或不同长度的段,其中各段包含具有相同钯浓度的钯催化剂。例如,该催化剂床可以包含前段和后段,其中前段包含具有0.02重量%的钯浓度的钯催化剂,后段包含具有0.5重量%的钯浓度的钯

催化剂,并且其中前段的长度是总床长度的大约60%,后段的长度是总床长度的大约40%。在本发明的一些实施方案中,该催化剂床包含具有由催化剂床前部向后部连续提高的钯浓度的钯催化剂。

[0050] 该反应器、蒸馏塔和它们的相关进料管线、流出物管线和用于实施本发明的实施方案的方法的相关装置可以由耐腐蚀的材料构成。典型的构造材料包括TeflonTM和玻璃。典型的构造材料还包括不锈钢,特别是奥氏体类型的,公知的高镍合金,如MonelTM镍-铜合金、HastelloyTM镍基合金和InconelTM镍铬合金,以及包铜钢(copper-clad steel)。

[0051] 已经描述了许多方面与实施方案,并且其仅仅是示例性的而非限制性的。在阅读本说明书中,本领域技术人员将理解在不脱离本发明的范围的情况下,其它方面与实施方案是可能的。

实施例

[0052] 将在下列实施例中进一步描述本文中所述的概念,所述实施例不限制权利要求书中描述的本发明的范围。

[0053] 说明

[0054] 245eb是 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$

236ea是 $\text{CF}_3\text{CHFCHF}_2$

[0055] HFP是 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$

254eb是 $\text{CH}_3\text{CHFCH}_3$

[0056] 1225ye是 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$ 。

[0057] 实施例1-5的一般程序

[0058] 下列一般程序描述反应器和用于温度测量的热电偶布置。通过使气态混合物通过钯催化剂床来进行氢化反应。本文中所用1225ye含有97-98%的Z异构体和2-3%的E异构体。对反应器流出物部分进行在线取样用于采用GC-FID(气相色谱-火焰离子化检测器)的有机产物分析。

[0059] 垂直定位的用通过循环热油系统封套的HastelloyTM反应器(1英寸OD,0.065英寸壁)用于下述所有试验。向该反应器中装入 28.6 cm^3 的1/8英寸球或1/8英寸×1/8英寸片形式的钯催化剂。反应器中的钯催化剂床达到3英寸的高度,并装填在1/8英寸DenstoneTM $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 球(在顶部)和1/4英寸HastelloyTM冲压填料(protruded packing)(在底部)之间。

[0060] 将起始材料和稀释剂的气态混合物预热,并通入反应器,在顶部进入,并在底部离开。位于沿反应器中心的1/8英寸热电偶在8个点处测量温度状况:-0.5英寸、0英寸、0.5英寸、1英寸、1.5英寸、2英寸、2.5英寸和3英寸。“-0.5英寸”的点是高于催化剂床大约0.5英寸;“0英寸”的点是大约在催化剂床顶部;“0.5英寸”的点是低于催化剂床顶部大约0.5英寸;等等。

[0061] 实施例1

[0062] 实施例1表明,在0.1重量%的Pd/ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上的HFP的氢化具有良好的热控制,并以高选择性产生了良好的HFC-236ea收率。

[0063] 将HFP、 H_2 和236ea的气态混合物进料到该反应器中。该HFP流量显示在表1中。气态混合物中 H_2 或236ea相对于HFP的量也显示在表1中。表1还显示了反应器中的温度状况,以及来自反应器的流出物组成的分析结果。

[0064] 表1(部分A)

[0065]

试验	进料速度	摩尔进料比		压力 (psig)	反应器流出物 (摩尔%)		
	HFP (g/h)	H ₂ /HFP	236ea/HFP		HFP	236ea	245eb
1	454	2.0	5.0	59	4.8	95.2	0.02
2	454	2.0	5.0	60	6.6	93.3	0.01
3	451	2.0	6.0	60	7.6	92.4	0.01
4	454	2.0	7.0	61	7.8	92.2	0.01
5	455	3.0	6.0	60	8.0	92.0	0.01
6	452	4.0	5.0	60	8.0	91.9	0.01
7	454	2.0	6.8	60	8.2	91.7	0.01
8	452	2.0	7.0	61	7.6	92.4	0.01
9	454	2.0	7.0	61	6.7	93.2	0.01
10	454	2.0	7.0	61	6.7	93.3	0.01
11	457	2.0	6.9	60	6.0	93.9	0.01

[0066] 表1(部分B)

[0067]

试验	热油 (°C)	内部温度(°C)							
		-0.5"	0"	0.5"	1"	1.5"	2"	2.5"	3"
1	74	80	79	78	78	81	118	159	166
2	65	75	73	72	71	72	96	132	143
3	65	75	74	72	71	72	86	110	119
4	65	78	76	74	72	73	83	98	106
5	65	76	74	72	71	72	85	106	116
6	65	74	72	71	70	71	88	117	130
7	65	76	75	73	72	72	81	95	102
8	74	81	80	79	78	79	91	107	114
9	84	85	85	85	85	87	101	121	130
10	94	91	92	92	93	95	110	130	138
11	104	95	97	98	99	102	121	144	152

[0068] 实施例2

[0069] 实施例2表明,在0.04重量%的Pd/ α -Al₂O₃上的HFP的氢化具有良好的热控制,并以高选择性产生了良好的HFC-236ea收率。

[0070] 将HFP、H₂和236ea的气态混合物进料到该反应器中。该HFP流量显示在表2中。气态混合物中H₂或236ea相对于HFP的量也显示在表2中。表2还显示了反应器中的温度状况,以及来自反应器的流出物组成的分析结果。

[0071] 表2(部分A)

[0072]

试验	进 料 速度	摩尔进料比		压力 (psig)	反应器流出物(摩尔%)		
	HFP (g/h)	H ₂ /HFP	236ea/HFP		HFP	236ea	245eb
1	91	2.0	10.0	125	1.4	98.5	0.03
2	138	2.0	6.6	125	1.5	98.5	0.03
3	228	2.0	3.9	125	2.2	97.7	0.04
4	226	1.2	3.0	125	4.4	95.6	0.03
5	226	1.2	5.0	100	6.5	93.5	0.01
6	227	2.0	5.0	100	5.6	94.4	0.01
7	226	3.0	5.1	100	5.3	94.7	0.01
8	226	3.0	4.9	100	4.8	95.1	0.01
9	227	3.0	5.0	100	4.3	95.7	0.01
10	226	2.0	5.0	100	7.5	92.5	0.01

[0073] 表2 (部分B)

[0074]

试验	热油 (°C)	内部温度(°C)							
		-0.5"	0"	0.5"	1"	1.5"	2"	2.5"	3"
1	84	86	97	116	130	134	134	131	127
2	85	87	103	132	151	155	154	149	143
3	84	88	110	154	180	185	182	174	166
4	84	89	121	172	195	196	189	179	168
5	84	86	95	113	129	138	143	145	143
6	84	86	95	115	132	142	147	149	147
7	85	86	95	115	132	143	148	150	148
8	94	95	105	127	144	155	159	161	159
9	104	104	116	140	159	168	172	172	169
10	114	114	124	144	158	165	167	167	165

[0075] 实施例3

[0076] 实施例3表明,在0.02重量%的Pd/ α -Al₂O₃上的HFP的氢化具有良好的热控制,并以高选择性产生了良好的HFC-236ea收率。

[0077] 将HFP、H₂和236ea的气态混合物进料到该反应器中。该HFP流量显示在表3中。气态混合物中H₂或236ea相对于HFP的量也显示在表3中。表3还显示了反应器中的温度状况,以及来自反应器的流出物组成的分析结果。

[0078] 表3(部分A)

[0079]

试验	进 料 速度	摩尔进料比		压力 (psig)	反应器流出物(摩尔%)		
	HFP (g/h)	H ₂ /HFP	236ea/HFP		HFP	236ea	245eb
1	91	2.0	9.9	100	6.2%	93.7%	0.02%
2	137	2.0	6.7	99	8.6%	91.4%	0.02%
3	227	3.0	4.0	100	12.9%	87.0%	0.02%
4	228	3.0	3.0	102	11.9%	88.0%	0.03%
5	135	2.0	6.8	100	9.1%	90.9%	0.01%
6	226	2.0	4.0	100	13.3%	86.7%	0.01%
7	226	3.0	3.1	101	14.3%	85.6%	0.02%
8	227	3.0	3.0	125	8.6%	91.3%	0.05%
9	226	3.0	3.0	125	11.3%	88.7%	0.01%
10	227	1.2	2.9	125	13.7%	86.3%	0.01%
11	226	1.2	3.0	125	9.3%	90.7%	0.02%
12	228	1.2	3.0	125	14.9%	85.1%	0.01%
13	227	3.0	3.0	125	11.9%	88.1%	0.01%
14	226	1.2	2.0	125	10.8%	89.1%	0.02%
15	229	0.5	2.0	125	24.2%	75.7%	0.00%
16	228	1.2	2.2	125	10.9%	89.1%	0.02%
17	227	3.0	3.0	125	14.0%	85.9%	0.01%

[0080] 表3 (部分B)

[0081]

试验	热油 (°C)	内部温度(°C)							
		-0.5"	0"	0.5"	1"	1.5"	2"	2.5"	3"
1		84	85	88	91	93	96	98	100
2	84	84	85	89	93	96	101	105	108
3	84	85	86	90	96	101	110	118	124
4	84	85	86	92	101	111	127	142	152
5	85	84	85	88	91	94	99	103	106
6	84	84	85	89	94	99	107	115	121
7	84	85	86	90	97	104	117	130	138
8	85	94	98	108	123	140	160	173	177
9	94	85	87	94	105	117	135	149	158
10	85	94	97	105	117	129	143	153	159
11	94	114	120	137	162	180	193	197	194
12	114	84	87	93	102	111	124	133	139
13	84	85	87	93	104	114	130	142	151
14	84	85	91	107	136	164	188	194	189
15	85	85	87	94	104	113	123	127	128
16	84	85	92	111	142	167	186	189	181
17	84	85	87	93	101	109	120	129	136

[0082] 实施例4

[0083] 实施例4表明,在0.1重量%的Pd/ α -Al₂O₃上的1225ye的氢化具有良好的热控制,并以高选择性产生了良好的HFC-245eb收率。

[0084] 将1225ye、H₂和245eb的气态混合物进料到该反应器中。该1225ye流量显示在表4中。气态混合物中H₂或245eb相对于1225ye的量也显示在表4中。表4还显示了反应器中的温度状况,以及来自反应器的流出物组成的分析结果。

[0085] 表4(部分A)

试验	进料速度	摩尔进料比		压力 (psig)	反应器流出物(摩尔%)		
	1225ye (g/h)	H ₂ /1225ye	245eb /1225ye		1225ye	254eb	245eb
1	91	2.0	9.9	75	1.9	0.17	97.9
2	135	2.0	6.6	75	2.5	0.16	97.4
3	226	2.0	4.0	75	2.7	0.18	97.0
4	339	2.0	2.7	75	3.9	0.22	95.8
5	226	1.5	5.9	75	4.4	0.09	95.4
6	226	2.0	4.0	76	3.0	0.12	96.8
7	227	2.0	4.0	60	3.7	0.10	96.2
8	227	2.0	4.0	60	3.6	0.09	96.3
9	227	4.0	2.1	60	2.4	0.16	97.4
10	227	3.0	3.0	60	2.7	0.12	97.2
11	227	1.5	6.0	60	5.0	0.09	94.9
12	271	1.2	4.9	60	6.5	0.09	93.4
13	343	1.2	3.7	60	7.8	0.10	92.1
14	452	1.2	2.6	60	8.4	0.12	91.5
15	226	2.0	4.0	60	4.0	0.08	95.9
16	92	2.0	9.8	60	2.8	0.06	97.1
17	228	2.0	4.0	60	4.3	0.10	95.6
18	227	0.5	4.0	60	11.2	0.09	88.7
19	225	2.0	4.0	60	4.4	0.09	95.5

[0087] 表4(部分B)

[0088]

试验	热油 (°C)	内部温度(°C)							
		-0.5"	0"	0.5"	1"	1.5"	2"	2.5"	3"
1		85	91	108	121	126	127	125	122
2	85	86	94	118	138	145	146	143	138
3	85	87	100	139	172	182	181	175	167
4	84	87	102	156	202	215	215	208	197
5	84	82	86	102	122	134	140	144	143
6	85	87	97	132	166	178	180	175	167
7	85	87	97	130	163	176	178	174	166
8	85	77	86	118	152	167	169	166	158
9	75	77	95	155	195	196	184	167	152
10	75	77	90	135	175	185	181	172	160
11	75	77	80	93	111	123	130	134	132
12	75	77	81	97	119	133	140	144	142
13	75	77	82	102	132	150	159	163	160
14	75	77	86	119	166	189	198	199	193
15	75	77	84	112	147	164	168	166	159
16	75	76	79	88	99	106	109	111	109
17	75	77	83	106	140	159	166	166	160
18	75	78	83	99	117	124	124	122	117
19	75	77	84	109	144	162	167	166	159

[0089] 实施例5

[0090] 实施例5表明,在0.02重量%的Pd/ α -Al₂O₃上的1225ye的氢化具有良好的热控制,并以高选择性产生了良好的HFC-245eb收率。

[0091] 将1225ye、H₂和245eb的气态混合物进料到该反应器中。该1225ye流量显示在表5中。气态混合物中H₂或245eb相对于1225ye的量也显示在表5中。表5还显示了反应器中的温度状况,以及来自反应器的流出物组成的分析结果。

[0092] 表5(部分A)

[0093]

试验	进料速度	摩尔进料比		压力 (psig)	反应器流出物(摩尔%)		
	1225ye (g/h)	H ₂ /1225ye	245eb /1225ye		1225ye	254eb	245eb
1	92	1.9	9.8	75	5.0%	0.10%	94.9%
2	138	2.0	6.6	75	6.9%	0.08%	93.0%
3	228	2.0	3.9	75	10.4%	0.09%	89.5%
4	227	3.0	2.9	74	10.7%	0.12%	89.1%
5	228	3.0	2.9	75	10.7%	0.11%	89.2%
6	226	3.0	3.0	75	9.9%	0.09%	89.9%
7	228	3.0	3.0	75	9.7%	0.09%	90.2%
8	227	3.0	3.0	75	9.4%	0.08%	90.5%
9	226	3.0	3.0	75	11.8%	0.06%	88.2%
10	228	3.0	3.0	77	9.9%	0.07%	90.0%
11	226	4.0	2.0	75	9.2%	0.10%	90.6%
12	114	2.5	7.6	75	4.7%	0.11%	95.2%
13	222	1.3	2.9	75	11.2%	0.02%	88.7%
14	114	1.2	5.6	75	9.1%	0.03%	90.8%
15	225	1.2	3.0	75	12.7%	0.03%	87.3%
16	226	2.0	3.0	75	10.8%	0.04%	89.1%
17	226	4.0	3.0	75	9.9%	0.04%	90.0%
18	227	5.9	3.0	75	9.9%	0.05%	90.0%
19	225	3.0	3.0	75	12.5%	0.04%	87.4%

[0094] 表5 (部分B)

[0095]

试验	热油 (°C)	内部温度(°C)							
		-0.5"	0"	0.5"	1"	1.5"	2"	2.5"	3"
1	85	85	87	91	97	100	104	103	103
2	84	85	87	93	101	106	112	111	110
3	84	85	88	97	111	119	128	127	125
4	84	85	90	104	124	135	142	139	140
5	94	95	100	117	137	147	151	148	151
6	104	104	110	128	148	157	160	157	160
7	114	114	120	142	163	171	172	168	173
8	124	123	131	154	176	183	183	179	185
9	85	85	90	105	123	131	137	135	136
10	104	104	110	130	152	160	164	161	164
11	104	105	114	146	176	181	175	168	180
12	104	107	127	161	170	162	144	137	154
13	104	103	105	111	118	122	127	127	125
14	104	104	109	118	128	131	132	130	132
15	104	104	109	124	141	147	151	149	150
16	104	104	110	129	151	159	164	161	164
17	104	104	109	127	149	158	164	161	163
18	104	104	109	125	147	157	162	159	162
19	84	85	88	99	116	125	136	135	132

[0096] 实施例6-7的一般程序

[0097] 下列一般程序描述反应器和用于温度测量的热电偶布置。通过使气态混合物通过钯催化剂床来进行氢化反应。对反应器流出物部分进行在线取样用于采用GC-FID(气相色谱-火焰离子化检测器)的有机产物分析。

[0098] 通过铝套筒封套的Inconel™反应器(5/8英寸OD, 0.034英寸壁)用于下述所有试验。该套筒通过5英寸长的加热带炉加热。向该反应器中装入5 cm³的1/8英寸球或1/8英寸×1/8英寸片形式的钯催化剂。

[0099] 将HFP、H₂和N₂的气态混合物预热至50°C,并使其在由催化剂床顶部至底部的方向上通过该反应器。通过铝套筒内部的热电偶控制炉温。位于沿反应器中心的1/16英寸热电偶在大约催化剂床顶部(0"点)和低于该顶部大约1英寸(1"点)处测量温度状况。

[0100] 实施例6

[0101] 实施例6表明,在0.3重量%的Pd/γ-Al₂O₃上的HFP的氢化产生了显著量的245eb副产物。

[0102] 将HFP、H₂和N₂的气态混合物进料到该反应器中。该HFP流量显示在表6中。气态混合物中H₂或N₂相对于HFP的量也显示在表6中。表6还显示了反应器中的温度状况,以及来自反应器的流出物组成的分析结果。

[0103] 表6

[0104]

试验	进 料 速度	摩尔进料比		炉 (°C)	内 部 温 度 (°C)		反应器流出物 (摩尔%)		
	HFP (sccm)	H ₂ /HFP	N ₂ /HFP		0"	1"	HFP	236ea	245eb
1	10	1	10	49	80	52	11.9	85.7	2.0
2	10	5	10	50	75	51	0.1	99.0	0.9
3	10	1	30	51	84	59	13.1	83.4	2.8
4	5	1	60	51	84	59	10.9	85.5	2.9
5	10	1	30	70	101	76	13.7	82.5	3.0
6	4.9	2	61	69	86	74	1.9	95.9	1.9
7	4.8	1	61	70	87	75	9.5	87.4	2.5

[0105] 实施例7

[0106] 实施例7表明,在0.3重量%的Pd/ α -Al₂O₃上的HFP的氢化没有产生245eb副产物。

[0107] 将HFP、H₂和N₂的气态混合物进料到该反应器中。该HFP流量显示在表7中。气态混合物中H₂或N₂相对于HFP的量也显示在表7中。表7还显示了反应器中的温度状况,以及来自反应器的流出物组成的分析结果。

[0108] 表7

[0109]

试验	进 料 速度	摩尔进料比		炉 (°C)	内 部 温 度 (°C)		反应器流出物 (摩尔%)		
	HFP (sccm)	H ₂ /HFP	N ₂ /HFP		0"	1"	HFP	236ea	245eb
1	10	1	30	49	56	55	49.27	50.47	0.00
2	10	5	30	48	62	55	8.67	91.13	0.00
3	10	2.5	30	51	64	59	19.20	80.54	0.00
4	20	2.5	15	47	77	62	14.91	84.83	0.00

[0110] 要注意的是,并非一般描述与实施例中的上述所有活动都是必须的,一部分具体活动可以不要求,并且除了所述那些之外可以进行一种或多种其它活动。此外,列举的活性的次序并不一定是实施它们的次序。

[0111] 在前述说明书中,已经参照具体实施方案对概念进行了描述。但是,本领域普通技术人员将理解,可以在不离开下面的权利要求书中所述的本发明的范围的情况下进行各种修改和改变。因此,说明书应被视为是说明性的而不是限制性的含义,所有这些修改也意在包括在本发明的范围内。

[0112] 上面已经对具体实施方案描述了益处、其它优点和问题的解决方案。但是,该益处、优点、问题的解决方案以及会产生任何益处、优点、或解决方案或使其更明显的任何特征不会被解释为任何或所有权利要求的关键的、必要的或基本的特征。

[0113] 要理解的是,为了清楚起见,在分开的实施方案的上下文中描述了某些特征,这些特征也可以在单个实施方案中组合提供。相反,为了简洁起见,在单个实施方案的上下文中描述各个特征也可以单独地或以任何子组合提供。