



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101980993 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 09

(21) 申请号 200980111235. 5

[0008] 段 .

(22) 申请日 2009. 03. 27

EP 0974571 B1, 2003. 04. 23, 说明书第

[0008] 段 .

(30) 优先权数据

0801729 2008. 03. 28 FR

US 5731481 A, 1998. 03. 24, 说明书第 4 栏实
施例 1A、第 6 栏实施例 2A, 第 7 栏实施例 4A.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 09. 28

W0 2008/030440 A2, 2008. 03. 13, 说明书第
24 页实施例 7.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2009/005092 2009. 03. 27

审查员 李帅

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/118630 FR 2009. 10. 01

(73) 专利权人 法国阿科玛公司

地址 法国科伦布

(72) 发明人 M·德维克 L·温德林格

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限

公司 11283

代理人 周建秋 王凤桐

(51) Int. Cl.

C07C 17/25 (2006. 01)

C07C 21/18 (2006. 01)

(56) 对比文件

EP 0974571 B1, 2003. 04. 23, 说明书第

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

制备氟化合物的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种使用负载在铝基载体上的
铬镍基混合催化剂进行选择性脱氟化氢的方法。
本发明用于 2,3,3,3- 四氟 -1- 丙烯和 1,2,3,3,
3- 五氟 -1- 丙烯的合成。

1. 一种使用负载在铝基载体上的铬和镍基混合催化剂进行选择脱氟化氢的方法, 所述脱氟化氢的方法为在基于铬和镍负载在铝载体上的混合催化剂上, 由式(I)化合物 $\text{CF}_3\text{-CHF-CHFX}$ 转变为式(II)化合物 $\text{CF}_3\text{-CF=CHX}$ 的方法, 式(I)和式(II)中 X 为氢或氟, 其中, 所述方法在温度为 150°C - 600°C 下进行; 其中, 所述混合催化剂为含有铬的氧化物、铬的卤化物或铬的卤氧化物, 和镍的氧化物、镍的卤化物或镍的卤氧化物的混合物; 并且其中, 所述铝基载体为铝的卤化物或铝的卤氧化物。

2. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述式(I)化合物为式(I a)化合物 $\text{CF}_3\text{-CHF-CHF}_2$, 式(II)化合物为式(II a)化合物 $\text{CF}_3\text{-CF=CHF}$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述式(I)化合物为式(I b)化合物 $\text{CF}_3\text{-CHF-CH}_2\text{F}$, 式(II)化合物为式(II b)化合物 $\text{CF}_3\text{-CF=CH}_2$ 。

4. 根据权利要求 3 所述的方法, 其中, 所述混合催化剂为含有铬的氟化物或铬的氟氧化物, 和镍的氟化物或镍的氟氧化物的混合物。

5. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述铝基载体为铝的氟化物或铝的氟氧化物。

6. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 按重量计, 所述催化剂含有 0.5-20% 的铬和 0.5-20% 的镍, 铬与镍元素的摩尔比为 0.5-5。

7. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述方法在气相中进行。

8. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述方法在温度为 300°C - 500°C 下进行。

9. 根据权利要求 8 所述的方法, 其中, 所述方法在 300°C - 400°C 下进行。

10. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中, 所述方法的接触时间为 0.1-100 秒。

11. 根据权利要求 10 所述的方法, 其中, 所述方法的接触时间为 1-50 秒。

12. 根据权利要求 3 所述的方法, 其中, 所述方法在氢气存在下进行, $\text{H}_2/1, 1, 1, 2, 3\text{-五氟丙烷}$ 的摩尔比为 0.3-30。

13. 根据权利要求 12 所述的方法, 其中, $\text{H}_2/1, 1, 1, 2, 3\text{-五氟丙烷}$ 的摩尔比为 0.5-20。

制备氟化合物的方法

技术领域

[0001] 本发明是关于一种制备氟化合物的方法,尤其涉及一种制备氟化合物 1225ye 和 1234yf 的方法。

背景技术

[0002] 氢氟碳化合物 (HFC) 尤其是氢氟烯烃化合物,例如 2,3,3,3-四氟-1-丙烯 (HFO 1234yf) 因其性能可作为致冷剂、热交换剂、灭火剂、推进剂、起泡剂、溶胀剂、介质气体、聚合或单体介质、载体流体 (support fluids)、磨料剂、干燥剂和动力生产单元用流体而被人们熟知。不同于对臭氧层有潜在危害的 CSCs 和 HCFCs, HFOs 不含有氯,因而对臭氧层没有影响。

[0003] 已知制备 1234yf 的几个方法。

[0004] WO 2008/002499 描述了通过热解 1,1,1,2,3-五氟丙烷 (HFC 245eb) 生产 2,3,3,3-四氟-1-丙烯 (HFO 1234yf) 和 1,3,3,3-四氟-1-丙烯 (HFO 1234ze) 的混合物的方法。使用的温度从 450°C 到 900°C, 实施例中使用的温度通常从 600°C 到 750°C。245eb 的转化率高于 50%, 产品 1234yf : 1234ze 的比率约 1.3-1.4。

[0005] WO 2008/002500 描述了利用脱氟化氢催化剂,通过催化转化 1,1,1,2,3-五氟丙烷 (HFC 245eb) 来生产 2,3,3,3-四氟-1-丙烯 (HFO 1234yf) 和 1,3,3,3-四氟-1-丙烯 (HFO 1234ze) 的混合物的方法。优选的脱氟化氢催化剂为氟化的氧化铝或氟化铝 (氟化铝氧化物和氟化物), 实施例中使用的催化剂为氟化铝氧化物。也有描述脱氟化氢催化剂选自不同金属的氧化物、氟化物和氟氧化物, 所述金属为铬和镍。这些催化剂的实施例没有给出。使用温度描述为 200°C -500°C, 通常为 300°C -450°C, 实施例中较高转化率是在 400°C 以及更高温度下获得的。对于高于 50% 的 245eb 转化率, 产品 1234yf/1234ze 的比率约 1.9-2.0。

[0006] 上述两个申请是关于含有大量 1234ze 产品的混合物的生产。

[0007] WO 2007/056194 描述了通过转化式 (I) 化合物 $\text{CF}_3\text{CHXCH}_2\text{X}$ 为式 (II) 化合物 CF_3CZCHZ 来制备 HFO, 上述式中 X 独立为 Cl 或 F, Z 独立为 H 或 F。表明某种化合物的选择性, 例如特别是四氟丙烯的选择性至少是 70%, 更优选化合物 HFO-1234yf 和 / 或 HFO-1234ze 的选择性至少是 80%。在气相且有催化剂存在下发生该反应。该申请中所描述的催化剂为例如 FeCl_3 、铬氟氧化物、镍 (含镍网)、 NiCl_2 、 CrF_3 以及它们的混合物。其它描述的催化剂为碳载体催化剂、铈基催化剂、铝基催化剂 (如 AlF_3 和 Al_2O_3)、钪基、铂基、铈基和钕基催化剂。优选的具体实施方式是: 在镍基催化剂、碳基催化剂或者这些催化剂的结合下通过将 245eb 脱卤化氢来制备 1234yf。显示出适当的温度介于 450°C -600°C。同时显示出转化率至少为 50%, 1234yf 的选择性至少为 70%, 优选至少为 80% 且更优选至少为 90%。WO2007/056194 中的实施例 1-16 给出了此反应的几种催化剂和温度条件, 以及相应条件下的转化率和选择性。使用同一催化剂, 温度的升高会导致转化率的升高, 但同时选择性下降, 从而影响 1234yf 的收率。

[0008] W02008/030440 描述了包括 1,2,3,3,3- 五氟 -1- 丙烯 (1225ye) 氢化反应的第一阶段来制备 1,1,1,2,3- 五氟丙烷 (245eb), 然后脱卤化氢制备目标产物 2,3,3,3- 四氟 -1- 丙烯 (1234yf) 的方法。脱卤化氢反应中使用的催化剂选自氟化铝 ; 伽玛氧化铝 ; 氟化的氧化铝 ; 负载有金属的氟化铝、负载有金属的氟化的氧化铝 ; 镁、锌以及镁和锌和 / 或铝的混合物的氧化物、氟化物和氟氧化物 ; 氧化镧和氟氧化镧 ; 氧化铬、铬氟氧化物和立方三氟化铬 ; 炭、酸洗炭、活性炭、三维碳材料 ; 负载在碳上的金属化合物 ; 以氧化物、氟化物或者氟氧化物的形式存在的金属, 所述金属为选自钠、钾、铷、铯、钇、镧、铈、镨、钕、钐、铈、铁、钴、镍、铜、锌和它们的混合物组成的组中的至少一种。实施例中涉及 Cr/Co 混合物作为金属, 在温度 250°C、接触时间 30 秒下获得的转化率约是 50%。

[0009] 文献 W02007/056128 描述了式 (I) 化合物 $\text{CF}_3\text{CF}_n\text{CH}_m\text{X}_{a-m}$ 脱卤化氢反应转变为式 (II) 化合物 $\text{CF}_3\text{CZ} = \text{CHZ}$ 。特别地此反应是在有还原剂, 氢的状态下进行的。

[0010] 类似地, 1,1,1,2,3,3- 六氟丙烷 (HFC 236ea) 脱氟化氢反应制备 1,2,3,3,3- 五氟 -1- 丙烯 (1225ye) 也为大家所熟知。

[0011] 文献 US-P-5396000 描述了 1,1,1,2,3,3- 六氟丙烷 (236ea), 通过催化脱卤化氢反应生成 1,2,3,3,3- 五氟 -1- 丙烯 (1225ye), 然后通过氢化反应制备目标化合物, 1,1,1,2,3- 五氟丙烷。236ea 脱卤化氢制备 1225ye 是在气相中, 以氟化的氧化铝作为催化剂进行的。1225ye 的选择性没有给出。

[0012] 文献 US-P-5679875 描述了 1,1,1,2,3,3- 六氟丙烷 (236ea), 通过催化脱卤化氢反应生成 1,2,3,3,3- 五氟 -1- 丙烯 (1225ye), 然后通过氢化反应制备目标化合物, 1,1,1,2,3 五氟丙烷。反应在气相中进行。脱卤化氢催化剂为铬 III 氧化物或氟氧化物, 或炭。为了使催化剂活性随时间的进行保持不变, 可以向 1,1,1,2,3,3 六氟丙烷蒸汽中注入氧气。该反应选择性高, 但转化率通常不是很高。

[0013] EP-A-974571 描述了 1,1,1,2,3- 五氟丙烯制备 1,1,1,3- 四氟 -2- 丙烯的一种脱氟化氢方法。

[0014] 因此需要存在一种能够分别从 245eb 和 236ea 来制备 1234yf 和 1225ye 的高选择性、高转化率, 从而获得高收率的方法。同样需要存在一种获得高产量的催化方法。

发明内容

[0015] 本发明提供了一种在负载在铝基载体上的铬和镍基混合催化剂上进行选择性脱卤化氢的方法。

[0016] 本发明还提供了一种在负载在铝基载体上的铬和镍基混合催化剂上, 由式 (I) 化合物 $\text{CF}_3\text{-CHF-CHFX}$ 脱氟化氢转变为式 (II) 化合物 $\text{CF}_3\text{-CF} = \text{CHX}$ 的方法, 式 (I) 和式 (II) 中 X 为氢或氟。

[0017] 根据具体实施方式:

[0018] - 所述式 (I) 化合物为式 (Ia) 化合物 $\text{CF}_3\text{-CHF-CHF}_2$, 所述式 (II) 化合物为式 (IIa) 化合物 $\text{CF}_3\text{-CF} = \text{CHF}$ 。

[0019] - 所述式 (I) 化合物为式 (Ib) 化合物 $\text{CF}_3\text{-CHF-CH}_2\text{F}$, 所述式 (II) 化合物为式 (IIb) 化合物 $\text{CF}_3\text{-CF} = \text{CH}_2$ 。

[0020] - 所述混合催化剂为含有铬的氧化物、铬的卤化物或铬的卤氧化物 (oxyhalide),

和镍的氧化物、镍的卤化物或镍的卤氧化物的混合物。

[0021] - 所述混合催化剂为含有铬的氟化物或铬的氟氧化物, 和镍的氟化物或镍的氟氧化物的混合物。

[0022] - 所述铝基载体为铝的卤化物或铝的卤氧化物。

[0023] - 所述铝基载体为铝的氟化物或铝的氟氧化物。

[0024] - 所述催化剂按重量计含有 0.5-20% 的铬和 0.5-20% 的镍, 这些元素以摩尔比为 0.5-5 存在。

[0025] - 所述方法在气相中进行。

[0026] - 所述方法在 150°C -600°C, 优选 300°C -500°C, 尤其优选在 300°C -400°C 进行。

[0027] - 所述方法在接触时间为 0.1-100 秒, 优选 1-50 秒, 尤其优选 2-20 秒进行。

[0028] - 所述方法在氢气存在下进行, $H_2/1, 1, 1, 2, 3$ - 五氟丙烯的摩尔比为 0.3-30, 优选 0.5-20, 尤其优选 1-10。

[0029] 本发明还提供一种使用负载在铝基载体上的铬和镍基混合催化剂, 来进行选择性脱氟化氢反应的方法。

具体实施方式

[0030] 本发明使用铬和镍的混合催化剂。

[0031] 所述混合催化剂含有铬和镍。考虑到金属元素 Cr : Ni 摩尔比通常在 0.5-5, 例如在 0.7-2, 尤其接近于 1。催化剂按重量百分比计含 0.5-20% 的铬和 0.5-20% 的镍, 每种金属优选为 2-10%。

[0032] 金属可以以金属形式或以其衍生物形式存在, 尤其是以氧化物、卤化物或卤氧化物形式存在, 这些衍生物尤其是卤化物和卤氧化物通过活化催化剂金属得到。金属的活化处理是优选的, 但不是必需的。

[0033] 所述载体基于铝。几个可能的载体可以提及为如铝、活性氧化铝或铝的衍生物。这些铝的衍生物尤其是铝的卤化物或卤氧化物, 在 US-P-4902838 实施例中描述过, 或通过下面描述的活化方法获得。

[0034] 催化剂可含有负载在载体上的活化形式或非活化形式的铬和镍, 所述载体也经过或未经过金属的活化处理。

[0035] 所述催化剂可通过氧化铝 (通常称为活性氧化铝; 活性氧化铝具有高孔隙率, 与氧化铝的区别在于其经过金属的活化处理) 来制备。在第一阶段, 使用空气和氢氟酸对氧化铝进行氟化处理, 将其转化为氟化铝或者氟化铝和氧化铝的混合物, 氧化铝转化为氟化铝的转化率主要取决于氧化铝的氟化反应进行的温度 (通常为 200°C -450°C, 优选为 250°C -400°C)。然后使用铬盐和镍盐的水溶液或者使用铬酸、镍盐和甲醇 (作为铬的还原剂) 的水溶液浸渍所述载体。可以使用铬和镍的氯化物或其它的盐, 例如, 草酸镍、甲酸盐、醋酸盐、硝酸盐和硫酸盐或重铬酸盐作为铬盐和镍盐, 条件是这些盐能够溶解在可被载体吸附的一定量的水中。催化剂也可以通过使用上面提到的铬和镍化合物的溶液直接浸渍氧化铝 (通常是活性氧化铝) 来制备。在这种情况下, 在金属催化剂活化阶段至少部分 (例如 70% 或更高) 氧化铝转化为氟化铝或氟化铝氧化物 (aluminum oxyfluoride)。

[0036] 可以用来制备催化剂的活性氧化铝是本领域公知产品, 可通过商购得到。活性氧

化铝通常通过在 300°C -800°C 煅烧铝水合物（铝氢氧化物）来制备。氧化铝（活性或非活性）可以含有显著性水平（高达 1000pm）的钠，且这些钠不会影响催化剂的性能。

[0037] 优选地但不是必需的，催化剂是有条件限制的（conditioned）或活化的，也就是，通过预先活化处理将催化剂转变为活性且稳定的成分（在反应条件下）。

[0038] 此处理可以在“原位”（在脱氟化氢反应器中）或在具备活化条件的合适设备中进行。

[0039] 活化阶段通常包括以下几个阶段：

[0040] - 干燥阶段。所述干燥阶段通常在高温（250°C -450°C，优选 300°C -350°C）氮气或空气流下进行。这个阶段可以任选在第一分阶段通过在氮气或空气存在的低温下（100°C -150°C，优选 110°C -120°C）的第一干燥阶段进行。干燥阶段可持续 1-50 个小时。

[0041] - 氟化阶段。所述氟化阶段通过使用氢氟酸和氮气的混合物在低温（180°C -350°C）下进行，控制 HF 含量使温度不超过 350°C。氟化阶段可持续 1-50 个小时。

[0042] - 可选择性的完成阶段（finishing stage）。所述完成阶段在纯氢氟酸或用氮气稀释的氢氟酸流中，在温度可高达 450°C 下进行。完成阶段可持续 1-15 个小时。

[0043] 在此操作过程中，催化剂前驱体（例如镍和铬卤化物、铬酸镍或重铬酸镍、铬氧化物）转化为相应的氟化物和 / 或氟氧化物，该转化可导致水和 / 或盐酸的释放。活化后通过元素化学分析（铬、镍、氟、铝、氧）可确定催化剂中的无机组成（mineral composition）。

[0044] 此种催化剂在参考文献 EP-A-486333 中，尤其是第 3 页第 11-48 行，实施例 1A、2A 和 4A 中有描述。在此文献中使用这种催化剂作为氯 -1- 三氟 -2,2,2- 乙烷（133a）与 HF 气体以生成四氟 -1,1,1,2- 乙烷（134a）的催化氟化反应的氟化催化剂。

[0045] 脱氟化氢的反应是从初始化合物中脱除 HF，从而导致最终化合物中产生双键的反应。正在描述的这个反应是选择性的，在这个意义上所述初始化合物（通常具有多达 4 个碳原子的氢氟碳（hydrofluorocarbon）化合物）具有立体化学结构，这样 HF 的脱除导致至少两种位置（同分）异构体。初始碳氟化合物尤其优选含有三氟甲基端基组的化合物。

[0046] 正在描述的脱氟化氢反应尤其优选式（I）化合物 $\text{CF}_3\text{-CHF-CHFX}$ 脱氟化氢反应生成式（II）化合物 $\text{CF}_3\text{-CF=CHX}$ ，式中 X 为氢或氟。

[0047] 根据第一种具体实施方式，式（I）化合物是式（Ia）化合物 $\text{CF}_3\text{-CHF-CHF}_2$ （236ea），式（II）化合物为式（IIa）化合物 $\text{CF}_3\text{-CF=CHF}$ （1225ye）。

[0048] 根据第二种具体实施方式，式（I）化合物为式（Ib）化合物 $\text{CF}_3\text{-CHF-CH}_2\text{F}$ （245eb），式（II）化合物为式（IIb）化合物 $\text{CF}_3\text{-CF=CH}_2$ （1234yf）。

[0049] 所述脱氟化氢反应通常在气相条件下进行。

[0050] 催化剂可以以任何适宜的形式存在，例如以固定床或流化床的形式存在，优选以固定床的形式存在。流动的方向可以从上到下也可以从下到上。

[0051] 温度可以在 150°C -600°C，优选 300°C -500°C，尤其优选 300°C -400°C。压力可以是大气压，或者低于或高于大气压。

[0052] 接触时间（催化剂体积与负荷的总流量的比率）通常在 0.1-100 秒，为了获得 236ea，优选 1-50 秒，为了获得 245eb，接触时间尤其优选 2-20 秒。

[0053] 反应中可使用稀释气体（氮气、氦气或氩气）。氢气也可连续地或非连续地注入。 H_2 /245eb 摩尔比可在较大范围内变化，优选 0.3-30，更优选 0.5-20，尤其优选 1-10。

[0054] 反应在用于含有卤素的反应的反应器中进行。所述反应器为本领域的技术人员熟知,可以包括基于例如Hastelloy®、Inconel®、Monel®或氟聚合物的内衬。如果需要,所述反应器还可以包括热交换装置。

[0055] 反应物通常连续地供给,如果合适也可以分阶段供给。

[0056] 反应产物以标准形式分离,所述反应产物含有目标产物 1234yf 或 1225ye, HF 和可能的副产物及没有反应的初始产物。没有反应的可能试剂优选循环到该方法中。

[0057] 在所述反应过程中,转化率高于 50%,优选高于 70%,尤其优选高于 80%。选择性是非常高的,通常高于 80%,优选高于 90%,尤其优选高于 95%。收率通常高于 80%。

[0058] 本发明中:

[0059] - 转化率为已反应的原材料的百分比(已反应的原材料的摩尔数/加入的原材料的摩尔数);

[0060] - 目标产物的选择性为形成的目标产物的摩尔数/已反应的原材料的摩尔数的比率;

[0061] - 目标产物的收率为形成的目标产物的摩尔数/已反应的原材料的摩尔数的比率,目标产物的收率也可以被定义为转化率和选择性的乘积。

[0062] - 接触时间是空速(或气时空速(GHSV))的倒数。

[0063] - 空速是在常温和常压条件下,总体积流速与催化剂床层的体积的比率。

[0064] 实施例

[0065] 以下实施例仅用于说明本发明而不适用于限定本发明的范围。

[0066] 实施例 1 催化剂的制备

[0067] 使用的催化剂为 Ni-Cr/AlF₃ 催化剂,按以下方法制备。

[0068] 将 343g 前一阶段得到的载体放到旋转蒸发器里,所述载体是通过使用空气和氢氟酸(空气中这种酸的体积浓度为 5-10%)在大约 280°C 下,在固定床上氟化 GRACE HSA 氧化铝得到的。初始 GRACE HSA 氧化铝具有以下理化特征:

[0069] - 形态:直径为 0.5-2mm 的圆粒

[0070] - BET 比表面积:220m²/g

[0071] - 孔体积:1.3cm³/g

[0072] 此外,制备两种独立的水溶液。

[0073] (a) 添加氯化镍的铬溶液,该铬溶液含有:

[0074]

铬酐	55g
氯化镍六水合物	130g
水	63g

[0075] (b) 甲醇溶液,该甲醇溶液含有:

[0076]

甲醇	81g
----	-----

水	8g
---	----

[0077] 在搅拌条件下,在大气压下,在温度为 40℃及大约 2 小时内将上述两种溶液同时引入到载体上。通过在氮气存在下的成熟步骤后,将催化剂在氮气存在下干燥,然后在 65℃抽真空,之后在约 90℃反应 6 小时。

[0078] 将 500g 浸渍固体进料到铬镍铁合金的管状反应器中。首先,在大气压下在氮气吹扫下从低温升温到 320℃干燥催化剂。然后在氢氟酸 / 氮气混合物 (氮气中这种酸的体积浓度为 5-10%) 存在下从 320℃升温到 390℃进行氟化。停止 HF 的供给。在 390℃氮气的吹扫保持 15 分钟,然后在氮气吹扫下将催化剂冷却到 60℃。

[0079] 活化后的催化剂的性能如下:

[0080] -BET 比表面积 :40m²/g

[0081] - 孔体积 :0.4cm³/g

[0082] - 按重量计化学组成:

[0083] Al :25%

[0084] F :58%

[0085] Cr :5.3%

[0086] Ni :6.4%

[0087] 实施例 2 245eb 的脱氟化氢

[0088] 使用体积为 50cm³、内径为 2.1cm 的反应器,该反应器中含有 6.5cm 高的固定床形式的 20g 实施例 1 的催化剂。压力是 1 个大气压。将反应物与氢气混合并注入到预先已加热到反应温度的反应器中。通过气相色谱法分析气体流出物的样品。

[0089] 下面是得到的结果 (MR 指摩尔比)。

[0090]

温度	接触时间	MR H ₂ /245eb	转化率	选择性 1234yf	选择性 1234ze	产率 1234yf Kg/h/m ³ cata
377℃	8.8 秒	1.4	99.8%	89.6%	9.1%	773

[0091] 可以看出混合催化剂下产率是非常高的,同时确保了转化率和选择性都是非常高的。

[0092] 实施例 3 245eb 脱氟化氢制备 1234yf

[0093] 使用含有固定床形式的 10g 实施例 1 的催化剂的体积为 25cm³ 的反应器,压力是 1 个大气压。

[0094] 下面是得到的结果 (MR 指摩尔比)。

[0095]

温度	接触时间	MR H ₂ /245eb	转化率	选择性 1234yf	选择性 1234ze	产率 1234yf Kg/h/m ³ cata
373℃	8.9 秒	3	87%	90%	9%	436

[0096] 可以看出混合催化剂下产量是非常高的,同时确保了转化率和选择性也是非常高

的。

[0097] 实施例 4 236ea 脱氟化氢制备 1225ye

[0098] 使用装有与实施例 2 相同量的催化剂的相同的反应器,压力是 1 个大气压。下面是得到的结果(MR 指摩尔比)。

[0099]

温度	接触时间	MR H ₂ /236ea	转化率	选择性 1225ye	产率 1234yeKg/h/m ³ cata
375℃	10.4 秒	2.14	50.1%	97.6%	3.19

[0100] 操作 100 小时后也能得到同样的结果。