



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102884030 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201180016420. 3

B01J 23/26(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 03. 15

B01J 27/10(2006. 01)

(30) 优先权数据

61/317879 2010. 03. 26 US

13/045926 2011. 03. 11 US

(56) 对比文件

CN 101500973 A , 2009. 08. 05,

CN 101578252 A , 2009. 11. 11,

US 2007152200 A1 , 2007. 07. 05,

US 5463150 A , 1995. 10. 31,

US 5516951 A , 1996. 05. 14,

US 5608128 A , 1997. 03. 04,

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2012. 09. 26

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2011/028476 2011. 03. 15

审查员 史博颖

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/119370 EN 2011. 09. 29

(73) 专利权人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 童雪松 H·王

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 赵苏林 杨思捷

(51) Int. Cl.

C07C 17/20(2006. 01)

C07C 17/23(2006. 01)

C07C 21/18(2006. 01)

权利要求书1页 说明书7页

(54) 发明名称

制备六氟-2-丁烯的方法

(57) 摘要

六氟-2-丁烯(HFO-1336)是一种低全球变暖潜能值的发泡剂、制冷剂和溶剂。本发明提供了一种由容易获得的原料四氯化碳和3,3,3-三氟丙烯制备该化合物包括顺式异构体的方法。该过程中形成的反式异构体可以通过使用异构化催化剂异构化为顺式异构体。

1. 制备顺式-六氟-2-丁烯的方法,包括以下步骤:

(a) 在有效促进加成反应和形成包含 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ 的产物流的条件下和有效量的金属催化剂配合物存在下使四氯化碳与 3,3,3-三氟丙烯接触,该金属催化剂配合物包含金属和有机配体,该金属催化剂配合物的沸点高于 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ 产物的沸点,其中所述金属为选自铜和铁的过渡金属,且所述有机配体选自具有 4 个或更多个碳原子的骨架的伯胺和仲胺、具有 3 个或更多个碳原子的骨架的亚硝酸酯、具有 2 个或更多个碳原子的骨架的酰胺、和具有 3 个或更多个碳原子的骨架的磷酸酯或亚磷酸酯;

(b) 在有效促进氟化反应和形成包含顺式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯、反式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和 1,1,1,4,4,4-六氟-2-氯丁烷的产物流混合物的条件下使 HF 与步骤(a)中形成的 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ 接触,并从混合物中分离顺式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯;以及

(c) 在有效形成包含 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的产物流的条件下和卤化的金属氧化物催化剂存在下使 1,1,1,4,4,4-六氟-2-氯丁烷脱氯化氢。

2. 权利要求 1 的方法,其中步骤(b)的氟化过程在气相中进行。

3. 权利要求 2 的方法,其中气相固体催化剂为氧化铬(III)。

4. 权利要求 1 的方法,其中步骤(b)的氟化过程在液相中进行。

5. 权利要求 4 的方法,其中液相氟化催化剂为五氯化铋。

制备六氟-2-丁烯的方法

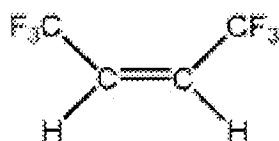
[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求申请日为2010年3月26日的、共同拥有的、未决美国临时专利申请序列号61/317879的国内优先权,其公开内容通过引用并入本文。

[0003] 发明背景

[0004] 六氟-2-丁烯(HFO-1336)是一种低全球变暖潜能值的发泡剂、制冷剂和溶剂。本发明提供了制备该化合物包括其顺式异构体的方法,其具有以下结构:

[0005]



[0006] 发明概述

[0007] 本发明是由容易获得的原料四氯化碳(CCl_4)和3,3,3-三氟丙烯(TFP)制备六氟-2-丁烯(HFO-1336)的新方法。六氟-2-丁烯经由包括 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ 和 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CF}_3$ 的中间体来制备。该过程中形成的反式异构体可以通过使用异构化催化剂来异构化为顺式异构体。

[0008] 本发明的实施方案是制备顺式-六氟-2-丁烯的方法,包括以下步骤:

[0009] (a) 在有效促进加成反应和形成包含 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ 的产物流的条件下和有效量的金属催化剂配合物存在下使四氯化碳与3,3,3-三氟丙烯接触,所述金属催化剂配合物包含金属和有机配体,

[0010] (b) 在有效促进氟化反应和形成包含1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和/或1,1,1,4,4,4-六氟-2-氯丁烷的产物流的条件下和氟化催化剂存在或缺失下使HF与(a)中形成的 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ 接触,

[0011] (c) 任选地,在有效形成包含1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的产物流的条件下和脱氯化氢催化剂存在或缺失下使1,1,1,4,4,4-六氟-2-氯丁烷脱氯化氢;和

[0012] (d) 任选但优选地,在使顺式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯产物与反式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯分离之后,在有效形成大量顺式1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯的条件下使反式-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯与异构化催化剂接触。

[0013] 发明详述

[0014] 以四氯化碳和3,3,3-三氟丙烯为原料,1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯(HFO-1336)可通过以下反应步骤制备:

[0015] (a) $\text{CCl}_4 + \text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$

[0016] (b) $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3 + \text{HF} \rightarrow \text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ (HFO-1336) + $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CF}_3$ + HCl

[0017] (c) $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CF}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ (HFO-1336)

[0018] 通常在步骤(b)和(c)的反应过程中产生两种异构体,即顺式- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 和反式- $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 。在众多应用中,顺式异构体是优选的产物。因此,为了增加顺式异构体的单程收率,可在异构化催化剂的帮助下将反式-1336异构化为顺式-1336,由此在该方

法中增加了另一任选的步骤,即:

[0019] (d) 反式 -1336 $\rightarrow$ 顺式 -1336

[0020] 具体工艺描述

[0021] 步骤 (a): $\text{CCl}_4 + \text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$

[0022] 该步骤中,在有效促进加成反应和形成包含 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ 的产物流的条件下和有效量的金属催化剂配合物的存在下使四氯化碳与 3,3,3-三氟丙烯 (TFP) 反应,该所述金属催化剂配合物包含金属和有机配体。

[0023] 在优选实施方案中,该金属催化剂配合物的沸点高于 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ 产物的沸点,所述金属为选自铜和铁的过渡金属,且所述有机配体选自具有 4 个或更多个碳原子的骨架的伯胺和仲胺、具有 3 个或更多个碳原子的骨架的亚硝酸酯、具有 2 个或更多个碳原子的骨架的酰胺、和具有 3 个或更多个碳原子的骨架的磷酸酯或亚磷酸酯。特别地,催化剂和有机配体的优选组合提供在表 1 中。上述组合的混合物 (例如 17 和 18 的混合物) 也可很好地起作用。

[0024] 表 1

[0025]

组合 1	优选配合物	
	催化剂	有机配体
1	氯化亚铜	t-烷基胺
2	氯化亚铜	t-丁基胺
3	氯化亚铜	p-烷基胺
4	氯化亚铜	硬脂胺
5	氯化亚铜	月桂胺
6	氯化亚铜	环己胺
7	氯化亚铜	辛胺
8	氯化亚铜	2-乙基己胺
9	氯化亚铜	2-辛胺
10	氯化亚铜	叔-辛胺
11	氯化亚铜	二胺基十二烷 $C_{12}H_{28}N_2$
12	铁粉	磷酸三丁酯
13	铁粉	六亚甲基磷酰胺
14	铁粉	磷酸三苯酯
15	氯化铁	磷酸三丁酯
16	铁粉/氯化铁	磷酸三乙酯
17	铁粉/氯化铁	磷酸三甲酯
18	氯化亚铁	磷酸三丁酯
19	氯化亚铁	磷酸三苯酯

[0026] 该催化剂配合物以足以催化四氯化碳与 TFP 的反应的量使用。优选地，反应混合物中催化剂的浓度为约 0.01 至约 10wt. %，优选地约 1 至约 5wt. %，且更优选地约 1.5 至约 2.5wt. %。

[0027] 为了实现想要的选择性和收率，优选在反应中实现至少一部分所述催化剂配合物的良好混合。为此，可将催化剂加入到包含四氯化碳、TFP 和有机配体的反应器中，或可将四氯化碳和 TFP 加入到包含催化剂和有机配体的反应器中。

[0028] 该反应应在足以在连续过程中实现四氯化碳与 TFP 的加成反应的操作条件下进行。反应温度可为约 40℃ 至约 180℃，和优选约 50℃ 至约 110℃。反应压力一般通过从反应器移出含 $CF_3CHClCH_2CCl_3$ 的产物流来维持。通常，压力应维持到实现所需的接触时间。已经发现反应压力优选为约 1psig 至约 400psig，而甚至更优选压力为约 50 至约 200psig。接触时间趋向于根据所用催化剂和反应条件而变化。采用约 10 秒至约 10 小时，和优选约 1 分钟至约 5 小时的接触时间已经获得适合的结果。优选地，将反应器流出物进料入蒸馏塔

(或多蒸馏塔)以进行有机分离。

[0029] 步骤(b): $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3 + \text{HF} \rightarrow \text{CH} = \text{CHCF}_3 (\text{HF0-1336}) + \text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CF}_3 + \text{HCl}$

[0030] 在该步骤中,在有效促进氟化反应和形成包含 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯和/或 1,1,1,4,4,4-六氟-2-氯丁烷的产物流的条件下和氟化催化剂存在下使 HF 与步骤(a)中形成的 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ 反应。离开反应器的流出物料流可任选地包含额外的成分,例如未反应的 HF 和 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CF}_3$ 。该氟化过程可在气相或液相中进行。

[0031] 在气相氟化中, HF (氟化氢气体) 连续进料通过催化剂床。在短时间仅有 HF 进料流之后, 将 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ 连续进料通过催化剂床, $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3/\text{HF}$ 的摩尔比例为约 1 : 3 至约 1 : 20 且优选为约 1 : 5 至约 1 : 15。HF 和 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ 间的反应在约 100℃ 至约 500℃, 优选约 200℃ 至约 350℃ 的温度; 和约 5psig 至约 200psig (磅每平方英寸表压), 优选约 20psig 至约 100psig 的压力下进行。适合的气相固体催化剂包括, 但不限于铬、铝、钴、锰、镍和铁的氧化物、氢氧化物、卤化物、卤氧化物、其无机盐和它们的混合物。

[0032] 优选氧化铬(III)例如晶体氧化铬或无定形氧化铬, 最优选无定形氧化铬。氧化铬 (Cr_2O_3) 是一种市售材料, 其可以各种粒度购得。该催化剂可以负载在载体上, 例如活性炭上, 或者可以是非负载型的或自立的 (free-standing)。除了活性炭, 可用的催化剂载体包括: 氧化铝、氟化的氧化铝、氟化铝、碱土金属氧化物、氟化的碱土金属氧化物、氧化锌、氟化锌、氧化锡、和氟化锡。任选但优选地, 在反应前使金属氧化物催化剂在 HF 流中在足够高的温度下经受氟化处理。

[0033] 在液相氟化中, 以液态形式将液相氟化催化剂充入反应器并任选地用 HF 活化。非穷举的列表包括路易斯酸、过渡金属卤化物、过渡金属氧化物、周期表第 IVb 族金属的卤化物、第 Vb 族金属的卤化物、和它们的组合。液相氟化催化剂的非穷举的例子有卤化锑、卤化锡、卤化钽、卤化钛、卤化铌、和卤化钼、卤化铁、氟化的卤化铬、氟化的氧化铬或它们的组合。

[0034] 液相氟化催化剂的具体的非穷举的例子有 SbCl_5 、 SbCl_3 、 SbF_5 、 SnCl_4 、 TaCl_5 、 TiCl_4 、 NbCl_5 、 MoCl_6 、 FeCl_3 、 SbCl_5 的氟化物类、 SbCl_3 的氟化物类、 SnCl_4 的氟化物类、 TaCl_5 的氟化物类、 TiCl_4 的氟化物类、 NbCl_5 的氟化物类、 MoCl_6 的氟化物类、 FeCl_3 的氟化物类、或它们的组合。

[0035] 最优选五氯化锑。然后将活化的催化剂加热到所需的约 30℃ 至约 200℃, 优选约 50℃ 至约 120℃ 的反应温度; 并将压力保持在约 15psig 至约 200psig, 优选约 50psig 至约 175psig。在短时间仅有 HF 进料流之后, 将 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ 进料流连续进料通过该催化剂, $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3/\text{HF}$ 的摩尔比例为约 1 : 3 至约 1 : 20、且优选为约 1 : 5 至约 1 : 15。如果必要, 可以通过连续或间歇地添加 Cl_2 或类似的氧化剂来使该催化剂保持活化。

[0036] 氟化反应优选进行到实现约 70% 或更高、优选约 90% 或更高、且最优选约 93% 或更高的转化率。所达到的对 $\text{CF}_3\text{CH} = \text{CHCF}_3$ 的选择性优选为约 60% 或更高且最优选约 80% 或更高。

[0037] 优选在耐腐蚀反应容器中进行氟化。耐腐蚀材料的例子有 Hastelloy、Nickel、Incoloy、Inconel、Monel 和含氟聚合物衬里。所述容器可具有固定的催化剂床、或包含液态催化剂。如果需要, 在操作期间可在反应器中使用惰性气体例如氮气或氩气。优选地, 将反应器流出物进料入碱洗气器或蒸馏塔或提取器以移除副产物 HCl 和未转化的 HF 以制备

无酸的有机产物,它任选地可经受进一步的纯化。

[0038] 步骤 (c) : $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CF}_3 \rightarrow \text{HCl} + \text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ (HF0-1336)

[0039] 该步骤中,将 (b) 中作为副产物形成的 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CF}_3$ 进料入气相反应器 (其包含脱氯化氢催化剂) 脱氯化氢以制备所需产物 HF0-1336。

[0040] 催化剂可为金属卤化物、卤化的金属氧化物、中性 (或零氧化态) 金属或金属合金、或者散装形式或负载形式的活性炭。在金属卤化物或金属氧化物催化剂中,成分金属包括,但不限于 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 和 Cs^+ 。成分卤素包括,但不限于 F、Cl、Br 和 I。卤化处理可包括任何现有技术已知的卤化处理,特别是那些使用 HF、 F_2 、HCl、 Cl_2 、HBr、 Br_2 、HI 和 I_2 作为卤源的处理。

[0041] 在中性,即零价,金属和金属合金催化剂中,可用的金属包括,但不限于 Pd、Pt、Rh、Fe、Co、Ni、Cu、Mo、Cr、Mn、和作为合金或混合物的前述的组合。该催化剂可以是负载型的或非负载型的。可用的金属合金的例子包括,但不限于 SS 316、Mone1 400、Inconel 825、Inconel 600、和 Inconel 625。

[0042] 脱氯化氢可任选地在氧化剂存在或缺失下进行。有用的氧化剂的例子包括,但不限于氧气和二氧化碳。使用氧化剂可延长催化剂的寿命。氧化剂可以是纯的或者在引入反应器之前用惰性气体例如氮气稀释。以有机进料的体积计,氧化剂的水平通常为约 1 体积%至约 10 体积%且优选约 2 体积%至 5 体积%。

[0043] 反应温度可为约 150°C 至约 600°C , 优选约 200°C 至约 500°C , 且甚至更优选约 250°C 至约 400°C 。反应压力优选为约 0-150psig。优选地,将反应器流出物进料入碱洗气器或蒸馏塔以移除副产物 HCl 以制备无酸的有机产物,它任选地可经受进一步的纯化。

[0044] 步骤 (d) : 反式 -1336 $\rightarrow$ 顺式 -1336

[0045] 通常在步骤 (b) 和 (c) 的反应期间产生两种异构体,即顺式 $-\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 和反式 $-\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 。顺式异构体是优选产物。为了增加顺式异构体的单程收率,任选但优选地在包含异构化催化剂的气相反应器中使反式 -1336 异构化为顺式 -1336。三类催化剂,即卤化的金属氧化物、路易斯酸金属卤化物、和零价金属可用作异构化催化剂。

[0046] 对于作为卤化的金属氧化物催化剂 (其有时为了便利在本文称作 HMO 催化剂) 和路易斯酸催化剂 (其有时为了便利在本文称作 LA 催化剂) 的催化剂,通常优选该催化剂包含过渡金属或 Al, 且当存在过渡金属时它优选选自原子序数为约 21 至约 57 的过渡金属、和这些的组合。

[0047] 在用于 HMO 和 LA 催化剂的过渡金属中,在某些实施方案中优选来自周期表第 VIB 族的金属,在该族中特别优选 Cr。通常对于包含过渡金属成分的 HMO 和 LA 催化剂,该金属优选选自 Cr、Mo、V、Nb、Fe、La、Ni、Zn 和这些的组合。通常对于包含稀土金属成分的 HMO 和 LA 催化剂,该金属优选 Ce。

[0048] 通常对于包含硼族金属成分的 HMO 和 LA 催化剂,该金属优选选自 Al、Tl、和这些的组合。通常对于包含碱土金属成分的 HMO 和 LA 催化剂,该金属优选 Mg。通常对于包含碱金属成分的 HMO 和 LA 催化剂,该金属优选选自 Li、Na、K 和这些的组合。至于中性金属催化剂 (其有时为了便利在本文称作 NM 催化剂), 通常优选该催化剂包含一种或多种选自第 VII 族和 IB 族的过渡金属,在某些实施方案中优选 Co 和 Pd。

[0049] 在优选实施方案中,反应温度可为约 50°C 至约 600°C , 优选约 100°C 至约 400°C , 且

甚至更优选约 150℃ 至约 300℃。也可预期对于本发明的方法,可使用宽的压力范围。然而,在某些优选实施方案中,在约 5 托的真空至约 200psig 的压力条件下进行反应。也可预期对于本发明的优选反应,可使用宽的接触时间范围。然而,在某些优选实施方案,停留时间优选为约 0.5 秒至约 600 秒。

[0050] 本发明优选实施方案的一个方面包括将反式-1336 转化为顺式形式,优选转化率为至少约 1%,更优选至少约 70%,和甚至更优选至少约 90%,同时优选实现顺式形式化合物的选择率为至少约 80%,甚至更优选至少 95%,和在某些高度优选实施方案中为至少约 98%。

[0051] 给出以下实施例作为本发明的具体说明。然而,应当指出本发明不限于实施例中提出的具体细节。

[0052] 实施例 1:

[0053] 由四氯化碳和 3,3,3-三氟丙烯制备 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$

[0054] 向填充有铁丝的 0.5 英寸乘 40 英寸的柱塞流反应器中以约 1.5g/分钟进料 3,3,3-三氟丙烯与四氯化碳的混合物 (50/50 摩尔%)。氯化铁、磷酸三丁酯和四氯化碳的催化剂混合物也以约 2g/分钟同时进料入该反应器,所述催化剂混合物在催化剂预混合罐 (2 升) 中制备。反应器在 80℃ -100℃ 下操作并控制在约 30psig。将柱塞流反应器的流出物进料入蒸馏塔,其在等于或小于大气压的压力和约 80℃ 或更低温度下操作。将未反应的四氯化碳和痕量的 3,3,3-三氟丙烯由该蒸馏塔蒸出并进料入催化剂预混合罐。来自该蒸馏塔的塔底混合物进料入第二蒸馏塔,其在约 50mmHg 的真空和 80℃ -90℃ 下操作。由塔顶收集粗 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ 产物。含催化剂混合物、氯化铁、氯化亚铁和磷酸三丁酯的塔底混合物进料回催化剂预混合罐并循环回所述反应器。粗 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ 含 1.4 克 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ 。收率大于 90%。

[0055] 实施例 2:

[0056] 制备 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ (HF0-1336) 和 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CF}_3$

[0057] 在氟化的 Cr_2O_3 催化剂存在下进行 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ 的气相氟化。使用由 N_2 、HF、和有机进料系统、进料汽化器、过热器、4 英寸内径 (ID) Monel 反应器、酸洗气器、干燥器、和产物收集系统组成的连续气相氟化反应系统来研究该反应。反应器填装有约 6.5 升氟化的 Cr_2O_3 催化剂。然后在 N_2 吹扫气流过催化剂的条件下将反应器加热到约 250℃ 的反应温度。反应器处于约 3psig 的压力。然后当 N_2 流停止时,将 HF 进料经由汽化器和过热器引入反应器作为与 N_2 的共同进料持续 15 分钟。将 HF 流量调节为 0.35lb/hr,然后开始经由蒸发器和过热器向反应器进料 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ 。 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ 的进料速度稳定保持在约 0.44lb/hr 且 HF 进料稳定保持在 0.35lb/hr, HF 与 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ 的摩尔比为约 10:1。一旦反应开始,则催化剂床的温度升至 250℃ -260℃。反应器流出物中 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CF}_3$ 、和 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ 的浓度分别为 92.9、4.9、和 1.1GC 面积%。

[0058] 实施例 3:

[0059] 由 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CF}_3$ 制备 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ (HF0-1336)

[0060] 在 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CF}_3$ 的脱氯化氢反应中使用 3/4 内径陷入 3-区电炉内的圆柱形 Monel 反应器。使用置于反应器内部并穿过催化剂床的 5-点热电偶记录过程温度。将 20cc 氟化的氧化铬催化剂装入该反应器。 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CF}_3$ 以 12g/h 的速度进料入垂直安装的反应

器的底部并在到达催化剂床之前汽化。反应在 350℃ 和 1atm 下进行。使流出物气体流过气体取样管从而通过气体取样管内容物的 GC 分析来定期监控反应进程。分析显示流出物气体含有约 91% 的 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 、和约 8% 的 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CF}_3$ 。

[0061] 实施例 4：

[0062] 由 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ 制备 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ (HF0-1336)

[0063] 在 SbCl_5 的存在下进行 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ 的液相氟化。装配有 2- 英寸内径的填充柱和冷凝器的 Teflon® - 衬里的液相反应器 (Teflon 是 E. I. duPont de Nemours & Co 的商标) 中包含约 6100 克 SbCl_5 。该反应器为 2.75 英寸内径乘 36 英寸长度。首先将大大过量的 Cl_2 加入该反应器以确保催化剂处于五价态。将反应器加热至约 85℃ -87℃。首先开始 HF 进料。当已经加入 131bs (磅) HF 时开始 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ 进料。 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ 原料的纯度为约 99GC 面积% (气相色谱仪)。实验持续进行 71 小时。在运行期间, 贯穿该运行过程间歇地大约每 4 小时进料氯气以保持催化剂的活性。进料平均为 0.351bs/hr 的 HF 和 0.441bs/hr 的 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$, HF/ $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ 的比例为 10/1。该实验的反应器温度范围为 78℃ -91℃ 且压力范围为 85psig-115psig (磅每平方英寸表压)。在气相色谱仪上分析从该运行过程收集的有机粗物料。有机相中 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 、和 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_3$ 的浓度分别为 97.9、和 1.0GC 面积%。

[0064] 实施例 5：

[0065] 由反式 $-\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 制备顺式 $-\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$

[0066] 在反式 $-\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 的异构化反应中使用陷入 3- 区电炉内的 3/4 英寸内径的圆柱形 Monel 反应器。使用置于反应器内部并穿过催化剂床的 5- 点热电偶记录过程温度。将 20cc 氟化的氧化铬催化剂装入该反应器。反式 $-\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 以 12g/h 的速度进料入垂直安装的反应器的底部并在达到催化剂床之前汽化。反应在 250℃ 和 1atm 下进行。使流出物气体流过气体取样管以通过气体取样管内容物的 GC 分析来定期监控反应进程。分析显示流出物气体含有约 61% 的顺式 $-\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 、和约 48% 的反式 $-\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$ 。

[0067] 虽然参照优选实施方案具体显示和描述了本发明, 但是本领域技术人员容易理解在不偏离本发明精髓和范围的前提下可作出多种变化和变更。旨在将权利要求书解释为覆盖所公开的实施方案、以上论述的那些替代方案和它们的所有等同物。