



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102448921 B

(45) 授权公告日 2014. 04. 23

(21) 申请号 201080024342. 7

(22) 申请日 2010. 06. 03

(30) 优先权数据

61/183674 2009. 06. 03 US

61/256341 2009. 10. 30 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 12. 01

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/037179 2010. 06. 03

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/141664 EN 2010. 12. 09

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 M·J·纳帕 A·杰克逊

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 孟慧岚 李炳爱

(51) Int. Cl.

C07C 17/25(2006. 01)

C07C 21/18(2006. 01)

(56) 对比文件

W0 96/41679 A1, 1996. 12. 27, 权利要求 10.

EP 1495801 A1, 2005. 01. 12, 权利要求 1-4.

W0 2007/056194 A1, 2007. 05. 18, 实施例 7、
8.

W0 2008/008350 A2, 2008. 01. 17, 权利要求
1-6, 实施例 2.

审查员 吴相国

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

制备 2,3,3,3- 四氟丙烯的催化剂和方法

(57) 摘要

本发明公开了制备 2,3,3,3- 四氟丙烯的方法,所述方法包括:(a) 在脱氟化氢催化剂存在下将 1,1,1,2,3- 五氟丙烷脱氟化氢以制得包含 2,3,3,3- 四氟丙烯和小于 20 份每百份的 1,3,3,3- 四氟-1- 丙烯的产物混合物,所述催化剂包含氧化铬(III)和碱金属;并且(b)从(a)中制得的所述产物混合物中回收所述 2,3,3,3- 四氟丙烯。

1. 制备 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯的方法, 所述方法包括 : (a) 在脱氟化氢催化剂存在下将 1, 1, 1, 2, 3- 五氟丙烷脱氟化氢以制得包含 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯和基于摩尔小于 20 份每百份的 1, 1, 1, 2, 2- 五氟丙烷的产物混合物, 所述催化剂包含氧化铬(III)和至少 1000ppm 的碱金属 ; 并且 (b) 从 (a) 中制得的所述产物混合物中回收所述 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯。
2. 权利要求 1 的方法, 其中所述产物混合物包含 2, 3, 3, 3- 四氟丙烯和基于摩尔小于 10 份每百份的 1, 1, 1, 2, 2- 五氟丙烷。
3. 权利要求 1 的方法, 其中所述脱氟化氢催化剂包含放置在所述催化剂表面上的 0. 1% 至 2% 的碱金属。
4. 权利要求 1 的方法, 其中所述脱氟化氢催化剂包含放置在所述催化剂表面上的 0. 1% 至 1% 的碱金属。
5. 权利要求 1 的方法, 其中所述脱氟化氢催化剂包含放置在所述催化剂表面上的 0. 1% 至 1% 的钾。
6. 权利要求 1 的方法, 其中所述脱氟化氢催化剂包含分散在整个所述催化剂颗粒中的 0. 5% 至 2% 的碱金属。
7. 权利要求 1 的方法, 其中所述脱氟化氢催化剂包含 0. 1% 至 3% 的硼和至少 3000ppm 的碱金属。
8. 权利要求 1 的方法, 其中所述脱氟化氢催化剂包含 0. 5% 至 2% 的硼和至少 3000ppm 的钠。
9. 权利要求 1 的方法, 其中所述脱氟化氢催化剂包含 0. 55 至 2% 的硼和至少 1000ppm 的钾。
10. 权利要求 1 的方法, 其中所述催化剂的温度保持在 250℃ 至 350℃ 的设定点。
11. 权利要求 8 的方法, 其中所述催化剂的温度保持在 250℃ 至 300℃ 的设定点。

制备 2,3,3,3- 四氟丙烯的催化剂和方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本专利申请要求 2009 年 6 月 3 日提交的美国临时申请 61/183,674 和 2009 年 10 月 30 日提交的美国临时申请 61/256,341 的优先权。

[0003] 背景信息

[0004] 公开领域

[0005] 此公开一般涉及氟化烯烃的合成方法。

[0006] 相关领域说明

[0007] 由于蒙特利尔议定书规定逐步停止使用损耗臭氧层的氯氟烃 (CFC) 和氢氯氟烃 (HCFC), 因此在过去几十年来, 碳氟化合物产业一直致力于寻找替代制冷剂。许多应用的解决方案是将氢氟烃 (HFC) 化合物商业化以用作制冷剂、溶剂、灭火剂、发泡剂和推进剂。目前应用最广泛的这些新型化合物例如 HFC 制冷剂、HFC-134a 和 HFC-125 具有零臭氧损耗潜势, 因此不会受到由于蒙特利尔议定书而目前规定将其逐渐淘汰的影响。

[0008] 除了臭氧损耗问题以外, 全球变暖是与此众多应用相关的另一个环境问题。因此, 需要既满足低臭氧损耗标准又具有低全球变暖潜势的组合物。据信某些氢氟烯烃符合这两个目标。因此, 需要可提供卤代烃和氟烯烃的制备方法, 所述卤代烃和氟烯烃不包含氯, 同时具有低全球变暖潜势。

[0009] 为汽车空调市场开发具有减缓全球变暖现象的潜力的新冷冻剂也相当受关注。

[0010] 均具有零臭氧损耗和低全球变暖潜势的 HFC-1234yf ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$) 和 HFC-1234ze ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$) 已被视为潜在的制冷剂。美国专利公布 2006/0106263A1 公开了由 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ 或 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ 催化蒸汽相脱氟化氢制备 HFC-1234yf, 以及由 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$ 催化蒸汽相脱氟化氢制备 HFC-1234ze (E- 和 Z- 异构体的混合物)。

[0011] 持续需要更具有选择性并且更有效的制备 HFC-1234yf 的生产方法。

[0012] 发明概述

[0013] 在一个方面, 本发明公开了制备 2,3,3,3- 四氟丙烯的方法, 所述方法包括: 在脱氟化氢催化剂存在下, 将 1,1,1,2,3- 五氟丙烷脱氟化氢以制得包含 2,3,3,3- 四氟丙烯的产物混合物, 所述催化剂包含氧化铬 (III) 和碱金属; 并且从脱氟化氢制得的产物混合物中回收所述 2,3,3,3- 四氟丙烯。

[0014] 以上综述以及以下发明详述仅出于示例性和说明性的目的, 而不是对本发明进行限制, 本发明受所附权利要求的限定。

[0015] 发明详述

[0016] 在一个方面, 本发明公开了制备 2,3,3,3- 四氟丙烯的方法, 所述方法包括: 在脱氟化氢催化剂存在下, 将 1,1,1,2,3- 五氟丙烷脱氟化氢以制得包含 2,3,3,3- 四氟丙烯的产物混合物, 所述催化剂包含氧化铬 (III) 和碱金属; 并且从脱氟化氢制得的产物混合物中回收所述 2,3,3,3- 四氟丙烯。在一个实施方案中, 包含 2,3,3,3- 四氟丙烯的产物混合物还包含基于摩尔小于 20 份每百份的 1,1,1,2,2- 五氟丙烷。在另一个实施方案中, 包含 2,3,3,3- 四氟丙烯的产物混合物还包含基于摩尔小于 10 份每百份的 1,1,1,2,2- 五氟丙

烷。在一个实施方案中,所述脱氟化氢催化剂包含氧化铬(III)和至少1000ppm的碱金属。在另一个实施方案中,所述脱氟化氢催化剂包含氧化铬(III)和至少3000ppm的碱金属。在另一个实施方案中,所述脱氟化氢催化剂包含氧化铬和至少5000ppm的碱金属。在另一个实施方案中,所述脱氟化氢催化剂包含氧化铬和至少1000ppm的钾。在另一个实施方案中,在另一个实施方案中,所述脱氟化氢催化剂包含0.1%至3%的硼和至少3000ppm的碱金属。在另一个实施方案中,所述脱氟化氢催化剂包含0.5%至2%的硼和至少3000ppm的碱金属。在另一个实施方案中,所述脱氟化氢催化剂包含0.5%至2%的硼和至少3000ppm的钠。在另一个实施方案中,所述脱氟化氢催化剂包含0.5%至2%的硼和至少2000ppm的钾。

[0017] 许多方面和实施方案已在上文进行了描述,并且仅是示例性而非限制性的。在阅读完本说明书后,技术人员应认识到,在不脱离本发明范围的情况下,其它方面和实施方案也是可能的。

[0018] 通过阅读以下的发明详述和权利要求,任何一个或多个实施方案的其他特征和有益效果将变得显而易见。

[0019] 在提出下述实施方案详情之前,先定义或阐明一些术语。

[0020] 通常使用脱氟化氢催化剂,在蒸汽相中实施氢氟烃的催化脱氟化氢以制备氢氟烯烃。蒸汽相脱氟化氢催化剂是本领域熟知的。这些催化剂包括但不限于氧化铝、氟化铝、氟化氧化铝、承载在氟化铝上的金属化合物、承载在氟化氧化铝上的金属化合物;氧化铬、氟化氧化铬和立方三氟化铬;镁、锌以及镁和锌和/或铝混合物的氧化物、氟化物和氟氧化物;氧化镧和氟化氧化镧;碳、酸洗碳、活性碳、三维基质碳质材料;以及承载在碳上的金属化合物。所述金属化合物是至少一种金属的氧化物、氟化物和氟氧化物,所述金属选自钠、钾、铷、铯、钪、镧、铈、钕、钐、铕、钆、铽、镱、铟、铊、铋、锡、锑、铋、铜、锌,以及它们的混合物。

[0021] 在通过 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ 脱氟化氢制备 HFC-1234yf 中, 可能获得 HFC-1234yf 或 HFC-1234ze, 这取决于消去哪一对相邻的氟和氢原子。一般来讲, HFC-1234yf 为主产物, 然而根据反应条件, 与 HFC-1234yf 相比, HFC-1234ze 的产量可多达 10pph 或更多。还发现, $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ (HFC-245eb) 催化脱氟化氢的另一副产物为 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb), 其非常难以与 HFC-1234yf 分离。据信, 该产物经由氟化氢以其消去的相反方向再次加成到 HFC-1234yf 上而产生。虽然 HFC-245cb 可被催化脱氟化氢成 HFC-1234yf, 但在实际中, HFC-245cb 的脱氟化氢需要较高的温度和不同的催化剂。根据催化剂和反应条件, 经由异构化生成的 HFC-245cb 的量可多达 30 至 60 份每百份的 HFC-1234yf, 造成显著的产量损失。生成 HFC-1234yf 的选择性可以副产物相对于 HFC-1234yf 量的份每百份表示。例如, 由 HFC-245eb 脱氟化氢生成的包含 60% HFC-1234yf、20% HFC-245cb 和 3% HFC-1234ze 的产物混合物将具有 33pph 的 HFC-245cb 和 5pph 的 HFC-1234ze。

[0022] 使用包含氧化铬(III)和碱金属的催化剂,有可能以高选择性将CF₃CHFCH₂F(HFC-245eb)脱氟化氢成HFC-1234yf,并且形成非常少的HFC-245cb。在一个实施方案中,所述碱金属为钠、钾和铯、或它们混合物中的至少一种。

[0023] 在一个实施方案中,所述催化剂包含氧化铬(III)和有效量的碱金属,以制得2,3,3,3-四氟-1-丙烯,同时产生小于20pph的1,1,1,2,2-五氟丙烷。所需的碱金属有效量将取决于其在催化剂组合物中的分布方式。所需的碱金属有效量还取决于所选的碱金属。

铯的有效量小于钾的有效量,所述钾的有效量小于钠的有效量。

[0024] 在一个实施方案中,所述脱氟化氢催化剂包含氧化铬(III)和至少1000ppm的碱金属。在另一个实施方案中,所述脱氟化氢催化剂包含氧化铬(III)和至少3000ppm的碱金属。在另一个实施方案中,所述脱氟化氢催化剂包含氧化铬和至少5000ppm的碱金属。在另一个实施方案中,所述脱氟化氢催化剂包含氧化铬和至少1000ppm的钾。在另一个实施方案中,所述脱氟化氢催化剂包含0.1%至3%的硼和至少3000ppm的碱金属。在另一个实施方案中,所述脱氟化氢催化剂包含0.5%至2%的硼和至少3000ppm的碱金属。在另一个实施方案中,所述脱氟化氢催化剂包含0.5%至2%的硼和至少3000ppm的钠。在另一个实施方案中,所述催化剂包含氧化铬(III)、0.5%至2%的硼和至少2000ppm的钾。在一个实施方案中,所述催化剂是被称为Guignet绿色颜料的铬组合物。

[0025] 在一个实施方案中,所述脱氟化氢催化剂可通过使氧化铬(III)催化剂预成形粒料或颗粒在碱金属盐如碳酸钠、碳酸钾或碳酸铯的水溶液中成浆而制得。然后使所述浆液干燥。

[0026] 在另一个实施方案中,所述脱氟化氢催化剂可通过用碱金属盐如碳酸钠、碳酸钾或碳酸铯的水溶液将氧化铬(III)粉末制浆而制得。然后使所述浆液干燥。在一个实施方案中,接着挤压所述脱氟化氢催化剂,研磨成颗粒,并且筛分至12/20目颗粒。

[0027] 在另一个实施方案中,所述催化剂可通过将3份至16份硼酸和1份重铬酸钾的混合物在500-800℃下熔合,使所述混合物在空气中冷却,将固体压碎制得粉末,水解、过滤、干燥、研磨并筛分而制得。Guignet绿的多种制备实例可见于本领域中,包括美国专利3,413,363,其公开内容以引用方式并入本文。

[0028] 所述催化剂的物理形状不是关键性的,并且可包括例如小丸、粉末或颗粒。

[0029] 在一个实施方案中,催化脱氟化氢适宜在约250℃至约350℃范围内的反应器温度设定点进行。在另一个实施方案中,催化脱氟化氢在约250℃至约300℃范围内的反应器温度设定点进行。在一个实施方案中,接触时间通常为约1至约450秒。在另一个实施方案中,接触时间为约10至约120秒。

[0030] 反应压力可低于大气压、为大气压或高于大气压。一般来讲,接近大气压力是优选的。然而,在减压(即小于一个大气压的压力)下进行所述脱氟化氢反应是有益的。

[0031] 在一个实施方案中,催化脱氟化氢在惰性气体如氮气、氦气或氩气的存在下进行。加入惰性气体可以提高脱氟化氢的程度。值得注意的是其中惰性气体与经历脱氟化氢反应的氢氟烃的摩尔比为约5:1至约0.5:1的方法。在一个实施方案中,所述惰性气体为氮气。

[0032] 从离开反应器的流出物中回收反应产物HFC-1234yf和任何未转化的HFC-245eb。可将未转化的HFC-245eb再循环回至反应器以制备额外的HFC-1234yf。在本发明的一个实施方案中,将未转化的HFC-245eb以其与HF的共沸物形式再循环回至反应器。将2006年6月27日提交并且公开了HF/HFC-245eb共沸物的已公布的PCT专利申请W0 2008/002501全文并入本文中。美国专利7,423,188公开了HFC-1234ze的E-异构体与HF的共沸物以及从所述共沸物中分离HFC-1234ze的方法,并且美国专利7,476,771公开了HFC-1234yf与HF的共沸物以及从所述共沸物中分离HFC-1234yf的方法。HFC-1234ze可以HF/HFC-1234ze共沸物形式回收。类似地,HFC-1234yf可以HF/HFC-1234yf共沸物形式回收。纯HFC-1234ze

和纯 HFC-1234yf 可通过采用与美国专利 7,423,188 和美国专利 7,476,771 中所述那些相类似的方法,从它们的 HF 共沸物中进一步回收,并且将两篇文献以引用方式并入本文。

[0033] 应用本发明方法时所用的反应器、或反应器床、蒸馏塔、以及它们附连的进料管、排放管以及附件应由耐氟化氢的材料构造。氟化领域所熟知的典型的构造材料包括不锈钢(尤其是奥氏体不锈钢)、熟知的高镍合金(例如 Monel™ 镍铜合金、Hastelloy™ 镍基合金和 Inconel™ 镍铬合金)、以及包铜钢。

[0034] 如本文所用,术语“包含”、“包括”、“具有”或它们的任何其它变型均旨在涵盖非排他性的包括。例如,包括要素列表的工艺、方法、制品或设备不必仅限于那些要素,而是可以包括未明确列出的或该工艺、方法、制品或设备所固有的其他要素。此外,除非有相反的明确说明,“或”是指包含性的“或”,而不是指排他性的“或”。例如,以下任何一种情况均满足条件 A 或 B:A 是真实的(或存在的)且 B 是虚假的(或不存在的),A 是虚假的(或不存在的)且 B 是真实的(或存在的),以及 A 和 B 都是真实的(或存在的)。

[0035] 同样,使用“一个”或“一种”来描述本文所描述的要素和组分。这样做仅仅是为了方便,并且对本发明的范围提供一般性的意义。这种描述应被理解为包括一个或至少一个,并且该单数也包括复数,除非很明显地另指他意。

[0036] 对应于元素周期表内列的族序号的使用参见“CRC Handbook of Chemistry and Physics”,第 81 版(2000-2001)中所述的“新命名法”公约。

[0037] 除非另有定义,本文所用的所有技术和科学术语的含义均与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的一样。尽管与本文所描述的方法和材料类似或等同的方法和材料也可用于本发明实施方案的实施或测试中,但是下文描述了合适的方法和材料。除非引用具体段落,本文提及的所有出版物、专利申请、专利以及其它参考文献均以全文引用方式并入本文。如发生矛盾,则以本说明书及其包括的定义为准。此外,材料、方法和实施例仅是示例性的,并不旨在进行限制。

实施例

[0038] 本文所描述的概念将在下列实施例中进一步描述,所述实施例不限制在权利要求中描述的本发明的范围。

[0039] 在实施例中,可使用下列缩写或代号:

[0040] CT = 接触时间

[0041] 1234yf = $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$

[0042] 245eb = $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$

[0043] 1234ze = $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$

[0044] 245cb = $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2$

[0045] 实施例 1

[0046] 实施例 1 示出了 1,1,1,2,3-五氟丙烷在氧化铬催化剂上的脱氟化氢反应,所述催化剂还包含硼、钾和钠。

[0047] 向铬镍铁合金管(5/8 英寸 OD)中填充 6cc(4.9g)挤出物形式的水合氧化铬(也被称为 Guignet 绿),所述水合氧化铬已被压碎并筛分至 12/20 目。该催化剂的典型分析示出下列组成:54.5% Cr、1.43% B、3400ppmNa、120ppm K。将催化剂床的温度升至 325℃,并

且用氮气 (38sccm, $6.3 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$) 吹扫 120 分钟, 然后在 300°C 下吹扫 80 分钟。然后将氮气流量降至 27sccm ($4.5 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$), 并且将 HF 以 9sccm ($1.5 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$) 的流量供料 500 分钟。然后将氮气流量降至 19sccm ($3.2 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$), 并且将 HF 流量升至 15sccm ($2.5 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$), 供料 25 分钟。接着将氮气流量降至 11sccm ($1.8 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$), 并且将 HF 流量升至 21sccm ($3.5 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$), 供料 30 分钟。然后将氮气流量降至 4sccm ($6.7 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{s}$), 并且将 HF 流量升至 27sccm ($4.5 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$), 供料 30 分钟。接着停止氮气流, 并且将 HF 流量升至 30sccm ($5.0 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$), 供料 160 分钟。该活化阶段后, 将催化剂床温度变至反应条件。

[0048] 如下表所示, 使反应器温度稳定在 250°C 至 302°C 温度下, 并且以 6.4sccm ($1.1 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$) 的流量加入 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ 。使 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ 在 41°C 下蒸发, 同时使氮气以 6.4sccm ($1.1 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$) 的流量通过汽化器。使部分反应器流出物通过一系列阀门, 并且通过 GCMS 分析。表 1 中的结果是每组条件下至少两次 GC 注射的平均值。245cb 和 1234ze 的量表示为摩尔份每百份制得的 2,3,3,3- 四氟丙烯。

[0049] 表 1

[0050]

1234yf 摩尔 %	245cb (pph)	1234ze (pph)	245eb (%)	温度 $^\circ\text{C}$	CT (秒)
71.7	8.9	5.2	17.5	302	28
47.9	6.1	4.0	46.6	275	28
28.9	4.5	2.8	68.4	250	28

[0051] 实施例 2

[0052] 实施例 2 示出了 1,1,1,2,3- 五氟丙烷在氧化铬催化剂上的脱氟化氢反应, 所述催化剂还包含变化量的硼、钾和钠。

[0053] 向铬镍铁合金管 (1/2 英寸 OD) 中填充 6cc (4.9g) 挤出物形式的水合氧化铬, 所述水合氧化铬已被压碎并筛分至 12/20 目。涉及 B、Na 和 K 的催化剂组成如表 2 中所示。将催化剂床的温度升至 300°C , 并且用氮气 (30cc/min) 吹扫 200 分钟。然后将氮气流量降至 60cc/min, 并且将 HF 以 20cc/min 的流量供料 60 分钟。将温度升至 325°C , 保持 300 分钟。然后将氮气流量降至 30cc/min, 并且将 HF 流量升至 30cc/min, 供料 30 分钟。然后将氮气流量降至 12cc/min, 并且将 HF 流量升至 48cc/min, 供料 60 分钟。接着停止氮气流, 并且将 HF 流量升至 48cc/min, 供料 30 分钟。然后将反应器温度降至 250°C , 保持 30 分钟。之后关闭 HF, 并且用 30cc/min 的氮气吹扫反应器。然后使反应器温度稳定在 300°C , 关闭氮气流, 并且以 3.2mL/hr (12cc/min) 的流量加入 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ 。将 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ 在 175°C 下蒸发。使部分反应器流出物通过一系列阀门, 并且通过 GCMS 分析。245cb 和 1234ze 的量表示为摩尔份每百份制得的 2,3,3,3- 四氟丙烯。

[0054] 表 2

[0055]

B %	Na ppm	K ppm	1234yf 摩尔%	245cb (pph)	1234ze (pph)	245eb (%)	温度℃	CT (秒)
1.1	3225	135	58.1	28.5	2.7	23.20	300	30
1.6	49	17000	53.7	10.0	2	39.2	300	30
1.6	4550	150	52.8	15.5	2.9	36.68	300	30

[0056] 实施例 3

[0057] 实施例 3 示出了 1,1,1,2,3- 五氟丙烷在氧化铬催化剂上的脱氟化氢反应,所述催化剂还包含加入的变化量的钾。

[0058] 使具有 55.8% Cr、175ppm Na、60ppm K、53ppm Cu 和 20ppm Zn 起始组成的氧化铬催化剂掺杂有不同含量的钾。涉及所加入的 K 量的催化剂组成示于表 3 中。

[0059] 向铬镍铁合金管 (1/2 英寸 OD) 中填充如下制得的 6cc (4.9g) 催化剂。通过用碳酸钾水溶液将催化剂制浆,使压碎并筛分至 12/20 目的挤出物形式的水合氧化铬掺杂有不同含量的钾,所述碳酸钾水溶液含有足够的钾以提供所示钾含量。然后将溶液蒸发至干,并且将所得催化剂在 200℃ 下干燥 3 小时。向反应管中加料后,将催化剂床的温度升至 300℃,并且用氮气 (30cc/min) 吹扫 200 分钟。然后将氮气流量降至 60cc/min,并且将 HF 以 20cc/min 的流量供料 60 分钟。将温度升至 325℃,保持 300 分钟。然后将氮气流量降至 30cc/min,并且将 HF 流量升至 30cc/min,供料 30 分钟。然后将氮气流量降至 12cc/min,并且将 HF 流量升至 48cc/min,供料 60 分钟。接着停止氮气流,并且将 HF 流量升至 48cc/min,供料 30 分钟。然后将反应器温度降至 250℃,保持 30 分钟。之后关闭 HF,并且用 30cc/min 的氮气吹扫反应器。然后使反应器温度稳定在 300℃,关闭氮气流,并且以 3.2mL/hr (12cc/min) 的流量加入 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ 。将 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ 在 175℃ 下蒸发。使部分反应器流出物通过一系列阀门,并且通过 GCMS 分析。245cb 和 1234ze 的量表示为摩尔份每百份制得的 2,3,3,3- 四氟丙烯。

[0060] 表 3

[0061]

加入的 K-ppm	1234ze (pph)	245eb (%)	1234yf (%)	245cb (pph)
100	12.97	9.73	31.01	45.60
5000	5.30	11.83	73.4	9.47
6500	3.87	34.7	58.55	2.88
10000	0.73	82.41	16.52	0

[0062] 实施例 4

[0063] 实施例 3 示出了 1,1,1,2,3- 五氟丙烷在 γ -氧化铝脱氟化氢催化剂上的脱氟化氢反应。

[0064] 如上述实施例 1 中的催化剂一样,活化一批 γ -氧化铝 (BASF) (6cc, 3.19g)。如下表所示,使反应器温度控制在 249℃ 至 299℃ 的温度,并且以 6.4sccm ($11 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$) 的流量加入 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ 。使 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ 在 41℃ 下蒸发,同时使氮气以 6.4sccm ($1.1 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$) 的

流量通过汽化器。使部分反应器流出物通过一系列阀门,并且通过 GCMS 分析。表 4 中的结果是每组条件下至少两次 GC 注射的平均值。245cb 和 1234ze 的量表示为摩尔份每百份制得的 2,3,3,3- 四氟丙烯。

[0065] 表 4

[0066]

1234yf 摩尔%	245cb (pph)	1234ze (pph)	245eb (%)	温度℃	CT (秒)
68.7	32.5	8.0	2.9	299	28
64.4	43.3	6.1	3.3	276	28
57.3	46.9	3.3	13.5	249	28

[0067] 实施例 5

[0068] 实施例 5 示出了 1,1,1,2,3- 五氟丙烷在 α -氧化铬催化剂上的脱氟化氢反应。

[0069] 如上述实施例 1 中的催化剂一样,活化一批如 US 5,036,036 中所述的 α -氧化铬 (6cc, 8.51g)。催化剂的分析示出下列组成: 55.8% Cr、0% B、175ppm Na、60ppm K。如下表所示,使反应器温度控制在 249℃至 298℃的温度,并且以 6.4sccm ($1.1 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 的流量加入 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ 。使 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_2\text{CF}_3$ 在 41℃下蒸发,同时使氮气以 5.4sccm ($9.5 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$) 的流量通过汽化器。使部分反应器流出物通过一系列阀门,并且通过 GCMS 分析。表 5 中的结果是每组条件下至少两次 GC 注射的平均值。245cb 和 1234ze 的量表示为摩尔份每百份制得的 2,3,3,3- 四氟丙烯。

[0070] α -氧化铬催化剂的分析表明,它包含 55.8% 的铬、53ppm 的铜、120ppm 的铁、175ppm 的钠、60ppm 的钾、23ppm 的锰和 20ppm 的锌。

[0071] 表 5

[0072]

1234yf 摩尔%	245cb (pph)	1234ze (pph)	245eb (%)	温度℃	CT (秒)
65.5	34.5	11	4.1	298	31
61.8	46.3	8.1	4.1	277	31
57.7	59.4	5.2	4.6	249	31

[0073] 实施例 6

[0074] 实施例 6 示出了 1,1,1,2,3- 五氟丙烷在氧化铬凝胶催化剂上的脱氟化氢反应。

[0075] 如上述实施例 1 中的催化剂一样,活化一批得自 BASF 的氧化铬凝胶 (6cc, 7.47g)。如下表所示,使反应器温度控制在 249℃至 298℃的温度,并且以 6.4sccm ($1.1 \times 10^{-7} \text{ m}^3/\text{s}$) 的流量加入 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ 。使 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_2\text{CF}_3$ 在 41℃下蒸发,同时使氮气以 5.4sccm ($9.5 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$) 的流量通过汽化器。使部分反应器流出物通过一系列阀门,并且通过 GCMS 分析。表 6 中的结果是每组条件下至少两次 GC 注射的平均值。245cb 和 1234ze 的

量表示为摩尔份每百份制得的 2,3,3,3- 四氟丙烯。

[0076] 表 6

[0077]

<u>1234yf 摩尔%</u>	<u>245cb (pph)</u>	<u>1234ze (pph)</u>	<u>245eb (%)</u>	<u>温度℃</u>	<u>CT (秒)</u>
69.0	33.9	6.4	1.8	299	31
64.4	47.0	4.0	1.5	277	31
59.5	63.4	1.5	0.9	248	31

[0078] 实施例 7

[0079] 实施例 7 示出了 1,1,1,2,3- 五氟丙烷在氧化铬凝胶催化剂上的脱氟化氢反应。

[0080] 如上述实施例 1 中的催化剂一样,活化一批得自 Syntex (CPA200A) 的氧化铬凝胶 (6cc, 5.9g)。如下表所示,使反应器温度控制在 251℃ 至 301℃ 的温度,并且以 6.4sccm ($1.1 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$) 的流量加入 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ 。使 $\text{CF}_3\text{CHClCH}_2\text{CCl}_2\text{CF}_3$ 在 41℃ 下蒸发,同时使氮气以 5.4sccm ($9.5 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{s}$) 的流量通过汽化器。使部分反应器流出物通过一系列阀门,并且通过 GCMS 分析。表 7 中的结果是每组条件下至少两次 GC 注射的平均值。245cb 和 1234ze 的量表示为摩尔份每百份制得的 2,3,3,3- 四氟丙烯。

[0081] 氧化铬凝胶催化剂的分析表明,它包含 62.9% 的铬、350ppm 的铜、198ppm 的钠、145ppm 的铁和 50ppm 的钾。

[0082] 表 7

[0083]

<u>1234yf 摩尔%</u>	<u>245cb (pph)</u>	<u>1234ze (pph)</u>	<u>245eb (%)</u>	<u>温度℃</u>	<u>CT (秒)</u>
70.8	30.5	6.2	1.8	301	31
65.9	43.6	3.9	1.5	276	31
67.3	42.6	1.9	1.3	251	31

[0084] 应注意到,上文一般性描述或实施例中所描述的行为不是所有都是必需的,一部分具体行为不是必需的,并除了所描述的那些以外,还可实施一个或多个其他行为。此外,所列行为的顺序不必是实施它们的顺序。

[0085] 在上述说明书中,已参考具体的实施方案描述了不同概念。然而,本领域的普通技术人员认识到,在不脱离如下权利要求中所述的本发明范围的情况下,可进行各种修改和变化。因此,说明书和附图应被认为是示例性而非限制性的,并且所有此类修改形式均旨在包括于本发明的范围内。

[0086] 上文已结合具体的实施方案描述了有益效果、其它优点以及问题的解决方案。然而,有益效果、优点、问题的解决方案、以及可致使任何有益效果、优点或解决方案产生或变得更显著的任何特征不可解释为是任何或所有权利要求的关键、必需或基本特征。

[0087] 应当认识到,为清楚起见,本文不同实施方案的上下文中所描述的某些特征也可在单个实施方案中以组合方式提供。反之,为简化起见,在单个实施方案上下文中所描述的多个特征也可以分别提供,或以任何子组合的方式提供。此外,在范围内描述的相关数值包括所述范围内的每个值。