



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102388006 A

(43) 申请公布日 2012.03.21

(21) 申请号 201080011409.3

C07C 21/18(2006.01)

(22) 申请日 2010.04.09

C07C 17/25(2006.01)

(30) 优先权数据

0906191.2 2009.04.09 GB

(85) PCT申请进入国家阶段日

2011.09.09

(86) PCT申请的申请数据

PCT/GB2010/000725 2010.04.09

(87) PCT申请的公布数据

W02010/116150 EN 2010.10.14

(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·保尔·沙拉特

克莱尔·麦吉尼斯

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限

公司 11227

代理人 顾晋伟 董文国

(51) Int. Cl.

C07C 17/20(2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 8 页

(54) 发明名称

用于制备 3,3,3- 三氟丙烯的方法

(57) 摘要

本发明提供用于制备 3,3,3- 三氟丙烯 (1243zf) 的方法,所述方法包括在锌 / 氧化铬催化剂存在下,使式为 $CX_3CH_2CH_2X$ 或 $CX_3CH = CH_2$ 的化合物与氟化氢 (HF) 相接触,其中每个 X 独立地为 F、Cl、Br 或 I,条件是在式为 $CX_3CH = CH_2$ 的化合物中,至少一个 X 不是 F。

1. 一种用于制备 3,3,3- 三氟丙烯 (1243zf) 的方法,所述方法包括在锌 / 氧化铬催化剂存在下,使式为 $CX_3CH_2CH_2X$ 或 $CX_3CH = CH_2$ 的化合物与氟化氢 (HF) 接触,其中每个 X 独立地为 F、Cl、Br 或 I,条件是在式为 $CX_3CH = CH_2$ 的所述化合物中,至少一个 X 不是 F。
2. 根据权利要求 1 的方法,其中 X 是 F 或 Cl。
3. 根据权利要求 1 或 2 的方法,其中所述方法包括接触式为 $CX_3CH_2CH_2X$ 的化合物。
4. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中式为 $CX_3CH_2CH_2X$ 的所述化合物包括 $CF_3CH_2CH_2Cl$ (253fb)。
5. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中式为 $CX_3CH_2CH_2X$ 的所述化合物包括 $CCl_3CH_2CH_2Cl$ (250fb)。
6. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中所述方法在约 100°C 至约 500°C、优选约 150°C 至约 450°C 的温度下进行。
7. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中所述方法在 0 至约 30 巴、优选约 1 至约 20 巴的绝对压力下进行。
8. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中 HF : 有机物的摩尔比为约 1 : 1 至约 100 : 1,优选约 3 : 1 至约 50 : 1。
9. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中所述方法在气相中进行。
10. 根据前述权利要求中任一项的方法,其中所述方法是连续的或半连续的。
11. 本文中所述的任何新方法,任选地参照实施例。

用于制备 3,3,3- 三氟丙烯的方法

[0001] 本发明涉及用于制备 3,3,3- 三氟丙烯的方法。

[0002] 3,3,3- 三氟丙烯,也被称为 HF0-1243zf (或 1243zf),是用于生产氟硅酮以及制造三氟环氧丙烷和 3,3,3- 三氟丙基苯的有用单体。1243zf 还被认为在制冷剂组合物中具有效用。

[0003] 在本说明书中,之前发表的文献的列表或讨论不应必然被视为承认所述文献是现有技术的一部分或是公知常识。

[0004] US5986151 描述了 1243zf 的制备,其始于 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{H}$,涉及一系列复杂的单独脱氟化氢和氢化反应。

[0005] US4220608 描述了通过使 1,1,1,3- 四氟丙烷 (也被称为 250fb)、1,1,3- 三氯丙-1- 烯和 3,3,3- 三氯丙烯中的至少一种与氟化氢 (HF) 在氨基催化剂存在下反应来制备 1243zf。这类催化剂因为例如无法容易地再生或与反应物和 / 或产物分离,因而并不理想。

[0006] US2889379 和 US4465786 均描述了通过使卤化烃 (例如,250fb) 与 HF 在 (改性的) 氟氧化铬催化剂存在下反应来制备 1243zf。这类催化剂的活性、选择性、稳健性和 / 或易于再生性并不理想。

[0007] 本主题发明通过提供一种用于制备 3,3,3- 三氟丙烯 (1243zf) 的方法,解决了本领域中的上述和其他不足,所述方法包括在锌 / 氧化铬催化剂存在下,使式为 $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ 或 $\text{CX}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 的化合物与氟化氢 (HF) 接触,其中每个 X 独立地为 F、Cl、Br 或 I,条件是式为 $\text{CX}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 的化合物中,至少一个 X 不是 F。除非另外指明,否则下文中将其称作本发明的方法。

[0008] 在一个优选的实施方案中,本发明涉及式为 $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ 的化合物生成 1243zf 的反应。

[0009] 式为 $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ 的化合物表示任何卤代丙烷,其中 X = F、Cl、Br 或 I。在一个优选的方面,X = F 或 Cl。式为 $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ 的化合物的实例包括 1,1,1,3- 四氯丙烷 ($\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$,250fb)、1,1,3- 三氯-1- 氟丙烷 ($\text{CCl}_2\text{FCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$)、1,3- 二氯-1,1- 二氟丙烷 ($\text{CClF}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$)、3- 氯-1,1,1- 三氟丙烷 ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$,253fb) 和 1,1,1,3- 四氟丙烷 ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$,254fb)。

[0010] 在一个方面,式为 $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ 的化合物选自 250fb、253fb 和 254fb。在一个优选的实施方案中,式为 $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ 的化合物是 253fb。在另一个优选的实施方案中,式为 $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ 的化合物是 254fb。在一个特别优选的实施方案中,式为 $\text{CX}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{X}$ 的化合物是 250fb。

[0011] 式为 $\text{CX}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 的化合物表示任何卤代丙烯,其中 X = F、Cl、Br 或 I,条件是至少一个 X 不是 F。优选地,X 是 F 或 Cl (条件是至少一个 X 不是 F)。式为 $\text{CX}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 的化合物的实例包括 3,3,3- 三氯丙烯 ($\text{CCl}_3\text{CH}=\text{CH}_2$)、3,3- 二氯-3- 氟丙烯 ($\text{CCl}_2\text{FCH}=\text{CH}_2$) 和 3- 氯-3,3- 二氟丙烯 ($\text{CClF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$)。在一个优选的方面,式为 $\text{CX}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 的化合物表示 3,3,3- 三氯丙烯。

[0012] 本发明人意外地发现锌 / 氧化铬催化剂对本发明的方法所要求的氟化和 / 或脱卤

化氢反应尤其有效。特别地,据信所述锌 / 氧化铬催化剂比其他催化剂例如氧化铬基催化剂更具活性。与否则必需使用的条件相比,这使本发明的方法能够采用较不强制性的条件(例如,较低的温度和 / 或压力)来进行。

[0013] 术语“锌 / 氧化铬催化剂”意指任何包含铬或铬化合物以及锌或锌混合物的催化剂。这类催化剂在本领域中是已知的,参见例如 EP-A-0502605、EP-A-0773061、EP-A-0957074 和 WO 98/10862,其均在此通过引用并入本文。本发明人出乎意料地发现锌 / 氧化铬催化剂可以用来促进式为 $CX_3CH_2CH_2X$ 或 $CX_3CH = CH_2$ 的化合物(如本文所定义)与 HF 生成 1243zf 的反应。

[0014] 一般来说,本发明的锌 / 氧化铬催化剂中存在的铬或铬化合物为铬的氧化物、氟氧化物或氟化物,例如氧化铬。

[0015] 本发明的锌 / 氧化铬催化剂中存在的锌或锌化合物的总量一般为约 0.01% 至约 25%, 优选 0.1% 至约 25%, 适宜地为 0.01% 至 6% 的锌,且在一些实施方案中,优选催化剂的 0.5 重量% 至约重量 25%, 优选催化剂的约 1 ~ 10 重量%, 更优选催化剂的约 2 ~ 8 重量%, 例如,催化剂的约 4 ~ 6 重量%。

[0016] 在其他实施方案中,所述催化剂适宜地包含 0.01% 至 1%, 更优选 0.05% 至 0.5% 的锌。

[0017] 优选的量取决于很多因素,例如,铬或铬化合物和 / 或锌或锌化合物的性质和 / 或制造催化剂的方式。下文中更详细地说明这些因素。

[0018] 要理解的是,本文中所提到的锌或锌化合物的量是指元素锌的量,而与其是以单质锌还是以锌化合物存在无关。

[0019] 本发明中使用的锌 / 氧化铬催化剂可含有另外的金属或其化合物。通常,所述另外的金属是二价或三价金属,优选选自镍、镁、铝及其混合物。通常,所述另外的金属的存在量为催化剂的 0.01 重量% 至约 25 重量%, 优选催化剂的约 0.01 ~ 10 重量%。其他实施方案可包含至少约 0.5 重量% 或至少约 1 重量% 的另外的金属。

[0020] 本主题发明中使用的锌 / 氧化铬催化剂可为无定形的。这是指当用例如 X 射线衍射分析时,所述催化剂不表现出明显的结晶特征。

[0021] 或者,催化剂可以是部分结晶的。这是指 0.1 ~ 50 重量% 的催化剂处于铬的一种或更多种结晶化合物和 / 或锌的一种或更多种结晶化合物的形式。如果使用部分结晶的催化剂,则优选含有处于铬的一种或更多种结晶化合物和 / 或锌的一种或更多种结晶化合物形式的催化剂为 0.2 ~ 25 重量%, 更优选 0.3 ~ 10 重量%, 还更优选 0.4 ~ 5 重量%。

[0022] 在用于氟化 / 脱卤化氢反应的过程中,结晶度可能改变。因此,可能的是,本发明的催化剂在用于氟化 / 脱卤化氢反应之前具有如上所述的结晶度,而在用于氟化 / 脱卤化氢反应之中或之后将具有在这些范围之外的结晶度。

[0023] 在本发明的催化剂中结晶材料的百分比可通过本领域中已知的任何合适方法来确定。合适的方法包括 X 射线衍射 (XRD) 技术。当使用 X 射线衍射时,可参照存在于该催化剂中已知量的石墨(例如,用于产生催化剂丸粒的石墨),或更优选通过比较样品材料和以合适的国际公认标准制得的参比材料例如 NIST(美国国家标准技术研究所, National Institute of Standards and Technology) 参比材料的 XRD 图案的强度来确定结晶材料(例如,结晶氧化铬的量)的量。

[0024] 在用含氟化物的物质如氟化氢或氟化烃进行预处理之前, 锌 / 氧化剂通常至少 $50\text{m}^2/\text{g}$, 并优选 70 至 $250\text{m}^2/\text{g}$, 最优选 100 至 $200\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积。在该预处理过程中 (下文中将更详细地对其进行描述) 催化剂中至少一些氧原子被氟原子所取代。

[0025] 本发明的锌 / 氧化铬催化剂通常在活性和选择性水平间具有有利平衡。优选地, 它们还具有一定程度的化学稳健性, 这意味着其具有相对较长的使用寿命。锌 / 氧化铬催化剂优选还具有使其相对容易处理的机械强度, 例如, 使用已知的技术, 可将其装入反应器中或从反应器中排出。

[0026] 能够以本领域中已知的任何合适形式提供所述锌 / 氧化铬催化剂。例如, 它们能够以适合在固定床或流化床中使用的适宜大小的丸粒或细粒的形式提供。催化剂可以是负载的或未负载的。如果催化剂是负载的, 则合适的载体包括 AlF_3 、氟化氧化铝或活性炭。

[0027] 锌 / 氧化铬催化剂包括这类催化剂的促进形式, 包括含有增强的路易斯和 / 或 **Brönsted** 酸性和 / 或碱性的那些。

[0028] 可用于本主题发明中的无定形催化剂可通过本领域中任何已知的用于生产无定形氧化铬基催化剂的方法获得。合适的方法包括加入氢氧化铵而自锌和铬的硝酸盐溶液中共沉淀。或者, 可以利用锌或其化合物在无定形氧化铬催化剂上的表面浸渍。

[0029] 用于制备所述无定形锌 / 氧化铬催化剂的其他方法包括, 例如, 用金属锌将铬 (VI) 化合物例如铬酸盐、二铬酸盐, 尤其是二铬酸铵还原成铬 (III), 接着共沉淀和清洗; 或混合作为固体的铬 (VI) 化合物和锌化合物例如醋酸锌或草酸锌, 并加热混合物至高温, 以使铬 (VI) 化合物还原成铬 (III) 氧化物并使锌化合物氧化成氧化锌。

[0030] 至少在一定程度上取决于所采用的催化剂制备技术, 可以化合物的形式 (例如, 卤化物、卤氧化物、氧化物或氢氧化物) 将锌被引入到无定形氧化铬催化剂之中和 / 或之上。在通过氧化铬、卤氧化铬或卤氧化物的浸渍制备无定形催化剂的情况下, 所述化合物优选水溶性盐例如卤化物、硝酸盐或碳酸盐, 并作为水溶液或浆料采用。或者, 可以使锌和铬的氢氧化物共沉淀 (例如, 通过使用碱如氢氧化钠或氢氧化铵), 随后转化为氧化物来制备无定形催化剂。用碱性氧化铬催化剂混合并研磨不溶性锌化合物, 提供制备无定形催化剂前体的另一种方法。用于制造基于卤氧化铬的无定形催化剂的方法包括向水合的卤化铬中加入锌化合物。

[0031] 引入无定形催化剂前体中的锌或锌化合物的量取决于所采用的制备方法。据信, 工作催化剂具有含锌阳离子的表面, 所述锌阳离子位于含铬的晶格, 例如, 铬的氧化物、卤氧化物或卤化物晶格中。因此, 通过浸渍制得的催化剂所需的锌或锌化合物的量, 通常低于用其他方法如共沉淀制得的在非表面位置也包含锌或锌化合物的催化剂所需的量。

[0032] 可采用任何前述的方法或其他方法, 用于制备可用于本主题发明的方法中的无定形催化剂。

[0033] 本文中所述的锌 / 氧化铬催化剂通常在使用前通过热处理加以稳定, 使得它们在使用中所暴露的环境条件下稳定。该稳定作用通常是两阶段过程。在第一阶段, 通过在氮气或氮气 / 空气环境中热处理来稳定催化剂。在本领域中, 该阶段通常被称为“煅烧”。氟化催化剂随后一般通过在氟化氢中的热处理而对氟化氢稳定。该阶段一般被称为“预-氟化”。

[0034] 通过小心控制进行这两个热处理阶段的条件, 可向催化剂中引入结晶性至受控的

程度。

[0035] 例如,可以在合适的气氛中,在约 300 至约 600°C、优选约 400 至 600°C,更优选 500 至 590°C,例如,520、540、560 或 580°C 的温度下热处理无定形催化剂约 1 至约 12 小时,优选约 2 至约 8 小时,例如约 4 小时。可进行该热处理的合适气氛包括氮气气氛或在氮气中具有约 0.1 至约 10% v/v 氧气水平的气氛。或者,可使用其他氧化性环境。例如,包含合适的氧化剂的环境,包括但不限于包含硝酸盐、 CrO_3 或 O_2 (例如,空气) 来源的环境。除了或替代在现有技术中通常被用于生产无定形催化剂的煅烧阶段,也可进行该热处理阶段。

[0036] 可以选择用于预-氟化阶段的条件,使得基本上不会向催化剂中引入结晶性。这可通过在氟化氢的存在下,任选在另一种气体如氮气的存在下,在约 200 至约 500°C、优选约 250 至约 400°C 的温度下,在大气压或超大气压下对催化剂前体进行约 1 至约 16 小时的热处理而实现。

[0037] 可以选择用于预-氟化阶段的条件,使得其引起催化剂的结晶性改变,或使其不引起这样的改变。本发明人已经发现,在氟化氢的存在下,任选在另一种气体如空气的存在下,在约 250 至约 500°C、优选约 300 至约 400°C 的温度下,在大气压或超大气压下热处理催化剂前体约 1 至约 16 小时可产生结晶度如上所定义的催化剂,例如,0.1 ~ 8.0 重量%的催化剂(通常,0.1 到低于 8.0 重量%的催化剂)处于铬的一种或更多种结晶化合物和/或所述至少一种另外的金属的一种或更多种结晶化合物的形式。

[0038] 技术人员将认识到,通过改变上述条件,例如,通过改变进行热处理的温度和/或时间和/或气氛,可以改变催化剂的结晶度。通常,例如,具有较高结晶度的催化剂(例如,8 ~ 50 重量%的催化剂)可通过提高进行催化剂预处理的温度和/或增加煅烧时间和/或增大气氛的氧化性质而制得。

[0039] 下表中说明了催化剂结晶度随煅烧温度、时间和气氛的变化,该表示出了一系列的实验,其中 6% 的锌/氧化铬催化剂的 8 克样品经历在一系列条件下的煅烧,并通过 X 射线衍射来测定所导致的结晶程度。

[0040]

煅烧时间 (t, 小时)	煅烧温度 (T, °C)	气氛 氮气:空气 (D, v/v)	晶体 Cr ₂ O ₃ 含量, %
4	400.0	15	1
4	400.0	15	1
2	450.0	20	9
6	350.0	20	0
2	450.0	10	18
2	350.0	10	0
6	450.0	20	20
6	350.0	10	0
6	450.0	10	30
4	400.0	15	1
2	350.0	20	0

[0041] 预-氟化处理一般具有减小催化剂的表面积的作用。预-氟化处理之后,本发明的催化剂一般具有 20 至 200m²/g,如,50 至 150m²/g,例如,低于约 100m²/g 的表面积。

[0042] 在使用中,可通过在约 300°C 至约 500°C 的温度下在空气中加热而定期再生或重新活化锌/氧化铬催化剂。空气可作为与惰性气体(例如,氮气)或与氟化氢的混合物使用,其自催化剂处理过程中排出热,并可直接用于采用重新活化的催化剂的氟化过程中。或者,在通过向反应器中引入氧化性气体例如氧气或氯气而使用的同时,可连续地再生催化剂。

[0043] 在本发明的方法中,按有机物(例如,式为 CX₃CH₂CH₂X 或 CX₃CH=CH₂ 的化合物)和 HF 的组合重量计,锌/氧化铬催化剂的用量可以为约 0.01 ~ 约 50 重量%,例如,约 0.1 ~ 约 30%,例如约 0.5 ~ 约 20%。

[0044] 本发明的方法可在任何合适的装置中进行,例如,静态混合器、搅拌槽反应器或搅拌的气-液分离容器。优选地,所述装置由一种或更多种抗腐蚀的材料,例如 Hastelloy® 或 Inconel® 制成。

[0045] 本发明的方法可间歇地或(半-)连续地进行。优选地,本发明的方法连续地进行。通常,本发明的方法在气相中进行。

[0046] 所述方法可在大气压、亚-或超-大气压下,通常在 0 至约 30 巴,优选约 1 至约 20 巴绝对压力 (bara) 下进行。

[0047] 通常,本发明的方法在约 100°C 至约 500°C (例如,从约 150°C 至约 500°C 或约 100 至约 450°C) 的温度下进行。优选地,所述方法在约 150°C 至约 450°C,例如,150°C 至约 400°C,例如约 200°C 至约 350°C 的温度下进行。例如,在 250fb 向 1243zf 的转化中,本发明的方法中也可使用较低的温度,如约 150°C 至约 350°C,例如约 150°C 至约 300°C 或约 150°C

至约 250°C。

[0048] 本发明的方法一般采用的 HF : 有机物的摩尔比为约 1 : 1 至约 100 : 1, 如约 3 : 1 至约 50 : 1, 例如, 约 4 : 1 至约 30 : 1 或约 5 : 1 或 6 : 1 至约 20 : 1 或 30 : 1。

[0049] 用于本发明的方法的反应时间一般为约 1 秒至约 100 小时, 优选约 10 秒至约 50 小时, 例如约 1 分钟至约 10 或 20 小时。在连续的方法中, 催化剂与试剂的典型接触时间为约 1 至约 1000 秒, 例如, 约 1 至约 500 秒或约 1 至约 300 秒或约 1 至约 50、100 或 200 秒。

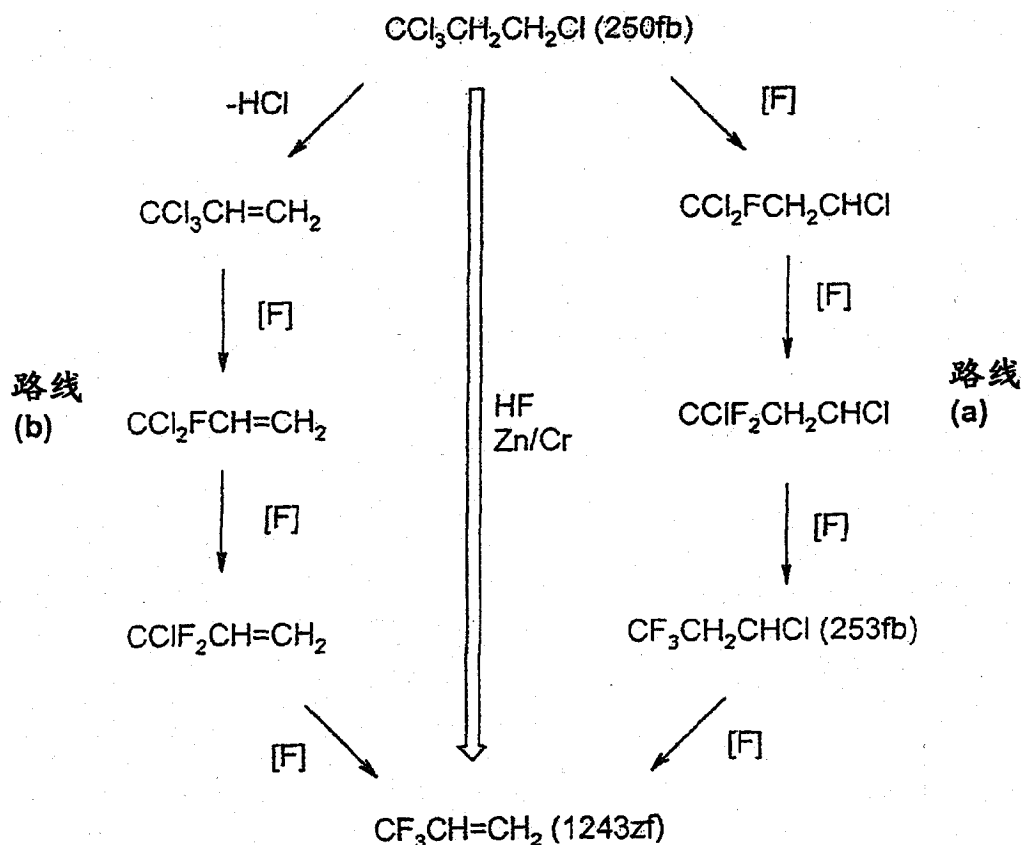
[0050] 本发明的方法在用于通过使 1, 1, 1, 3- 四氯丙烷 (250fb) 与氟化氢 (HF) 在锌 / 氧化铬催化剂存在下接触来制备 3, 3, 3- 三氟丙烯 (1243zf) 时特别有效。

[0051] 250fb 可从卤化烃的普通供应商处购买, 例如 Apollo Scientific, Stockport, UK。或者, 250fb 可通过四氯化碳 (CCl₄) 和乙烯的调聚 (telomerisation) (例如, 参见 J. Am. Chem. Soc. 第 70 卷, 第 2529 页, 1948, 其通过引用并入本文) 来制备。

[0052] 250fb 向 1243zf 的转化通常涉及氟化和脱氯化氢的子步骤。

[0053] 例如, 如以下方案中图示的那样, 可以使 250fb 氟化以产生式为 CX₃CH₂CH₂Cl (其中, X = Cl 或 F) 的化合物。可通过式为 CX₃CH₂CH₂Cl (其中 X = F) 的化合物的最终脱氯化氢步骤而产生 1243zf。这在下面作为路线 (a) 示出。

[0054]



[0055] 或者, 250fb 可以脱氯化氢而产生 3, 3, 3- 三氯丙烯, 接着分步氟化以产生 1243zf。这在上图作为路线 (b) 示出。

[0056] 路线 (a) 和 (b) 中的之一或二者可以可操作性地 250fb 转化成 1243zf。例如, 路线 (a) 中的 CCl₂FCH₂CHCl 可以脱氯化氢而产生路线 (b) 中的 CCl₂FCH=CH₂。可以预期, 如果 HF 和 250fb 在高温下混合, 则这些反应中的一些可自发发生, 但在不存在锌 / 氧化铬

催化剂时,在任何合理的时间尺度内,该反应都不会达到完全。

[0057] 出人意料的是,本发明人已发现,锌 / 氧化铬催化剂有效地促进 250fb 和 HF 一锅 (one-pot) 转化成 1243zf。特别地,与用于制备 1243zf 的已知 (气相) 方法相比,据信催化剂的活性允许使用较不强制性的条件 (例如,较低的温度),同时保持 250fb 的良好的转化率以及至 1243zf 的选择性。

[0058] 现在用下面的非限制性实施例来说明本发明。

[0059] 实施例 1 : 加压下 250fb ($\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) 的氢氟化

[0060] 向由 30 厘米 \times 0.5 英寸的 Inconel 管制成的反应器中加入 6 克 5.2% Zn / 氧化铬催化剂,该催化剂在性质上基本为无定形的,并进行如下处理:

[0061] 首先通过在氮气 (80 毫升 / 分钟) 下,在 250°C 和 3 巴表观压力 (barg) 下加热 48 小时来干燥催化剂。接着,通过向氮气流中引入 HF (4 毫升 / 分钟) 开始催化剂的预氟化并将温度升至 300°C 持续 16 小时。在最后 5 小时期间,使氮气流平稳地降低至零。随后以 25°C / 小时升温至 380°C,并在 380°C 下保持 7 小时,随后以 25°C / 小时冷却到 250°C。

[0062] 随后,在 15 巴表观压力和 200°C 下,使包含 250fb (3 毫升 / 分钟) 和 HF (45 毫升 / 分钟) 的进料化合物经过催化剂上方。对离开反应器的气体周期性地取样并在通过碱性洗涤器以除去酸性气体后用 GC 分析。除去酸性气体之后,在反应器尾气中检测的仅有的产物是所需的产物 1243zf (91mol%, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$) 和 1,1-二氟-1,3-二氯丙烷 (9mol%, $\text{CF}_2\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$)。

[0063] 据信,1,1-二氟-1,3-二氯丙烷可通过改变反应条件 (例如,增加温度和 / 或接触时间) 而被转化为 1243zf。以这种方式,250fb 能够以 100% 的选择性一次性被完全转化成 1243zf。

[0064] 实施例 2 : 在大气压下 250bf ($\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$) 的氢氟化

[0065] 向由 30 厘米 \times 0.5 英寸的 Inconel 管制成的反应器中装入 2.0 克在氧化铬催化剂上的 5.2wt% Zn,该催化剂在性质上基本为无定形的。然后,在氮气 (80 毫升 / 分钟) 下,在 250°C 下干燥催化剂 3 小时。随后,向氮气流中引入 HF (20 毫升 / 分钟),并开始催化剂的预氟化。当在反应器尾气中检测到 HF 时,以 25°C / 小时升温至 370°C,在该温度下保持 7 小时,然后以 25°C / 小时冷却回到 200°C。

[0066] 在 200°C 下,将包含 250fb (1 毫升 / 分钟)、HF (25 毫升 / 分钟) 和氮气 (30 毫升 / 分钟) 的进料混合物进给到反应器中,持续总共 15 小时。用碱溶液清洗离开反应器的气体以除去酸性气体,并用 GC-MS 和 GC 分析。在整个实验中,在洗过的反应器尾气中确认的唯一物质为 1243zf。

[0067] 实施例 1 和 2 证实了使用锌 / 氧化铬催化剂的 250fb 与 HF 的反应,在很温和的条件下选择性地产生 1243zf。

[0068] 实施例 3 : 254fb ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$) 向 1243zf ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$) 的气相转化

[0069] 向由 30 厘米 \times 0.5 英寸的 Inconel 管制成的反应器中装入 2.0 克在氧化铬催化剂上的 5.2wt% Zn,该催化剂在性质上基本为无定形的。然后,在氮气 (80 毫升 / 分钟) 下,在 250°C 下干燥催化剂 3 小时。随后,向氮气流中引入 HF (20 毫升 / 分钟),并开始催化剂的预氟化。当在反应器尾气中检测到 HF 时,以 25°C / 小时升温至 370°C,在该温度下保持 7 小时,然后以 25°C / 小时冷却回到 200°C。

[0070] 随后,将HF和254fb的混合物在各种温度和比例下进给到催化剂上,以证实254fb向1243zf的转化。使用氮气载气流以有助于将进料输送至反应器。用GC-MS和GC分析离开所述反应器的气体。结果汇总在下表中:

[0071]

温度 (°C)	200	225	250	200	225	250	275	300	300	225	250
254fb 进料 (毫升/分钟)	13.5	12.1	16.7	20.4	22.9	10.6	12.8	10.0	1.0	4.9	4.9
HF 进料 (毫升/分钟)	27.9	27.9	27.6	34.3	35.3	35.4	35.2	35.6	35.3	0	0
比例 HF:254fb	2.1	2.3	1.7	1.7	1.5	3.3	2.8	3.6	35.4	N/A	N/A
总 N ₂ 流 (毫升/分钟)	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1	5	5
ROG* 254fb (mol %)	93.3	50.1	14.8	93.3	71.9	17.4	1.5	0.1	0.7	1.3	0.1
ROG* 1243zf (mol %)	6.7	49.9	85.2	6.7	28.1	82.6	98.5	99.9	99.3	98.7	99.9

[0072] *ROG = 反应器尾气组成

[0073] 可见,在适中的条件下,通过锌/氧化铬催化剂,254fb向1243xf的转化是清洁而简便的。