



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92102624.2

[51] Int.Cl⁵
C07C 19/08

[43] 公开日 1992 年 10 月 28 日

[22] 申请日 92.4.9

[30] 优先权

[32] 91.4.9 [33] US [31] 682,764

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 W·H·曼诺格

V·N·M·拉奥

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 于燕生

C07C 17/00 C07C 17/24

说明书页数: 17 附图页数: 1

A) 发明名称 卤化碳混合物的氢解

[57] 摘要

将含氟、氯和 / 或溴的卤化碳混合物(例如, CCl_2FCF_3 与 CClF_2CF_3 , CCl_2F_2 , $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ 或 CHClF_2 的混合物)与氢在碳化硅和 / 或选自铝、铜、钛、镍、铁或钴(或它们的合金)的一种金属存在下,在 350°C 至 700°C 的温度和 0 到 1000 磅 / 平方英寸(表压)的压力下接触,以得到碳原子上氟取代基的分布与卤化碳原料基本对应的产物混合物。

< 20 >

权 利 要 求 书

1. 一种氢解化学式为 $C_nH_mF_pX_q$ 的卤化碳原料混合物的方法，式中的 X 是 Cl 或 Br ， n 是从 1 到 4 的整数， m 是从 0 到 8 的整数， p 是从 1 到 9 的整数， q 是从 1 到 9 的整数，条件是 $m + p + q$ 等于 $2n + 2$ ，混合物中第一种卤化碳原料碳原子上氟取代基的分布与第二种卤化碳原料碳原子上氟取代基的分布不同，该方法包括：

将混合物按照进行氢解的混合物中每摩尔卤化碳原料至少用 0.5 摩尔氢的比例与氢在反应容器内接触，反应器由铝、铝、钛、镍、铁、钴或其合金或碳化硅构成，可以是空的或是填充着铝、铝、钛、镍、铁、钴或其合金或者碳化硅或低表面积碳的颗粒或成型件，反应的压力在 0 磅/平方英寸（表压）至 1000 磅/平方英寸（表压）的范围内，温度在 $350^\circ C$ 至 $700^\circ C$ 的范围，反应时间足以生成一种产物混合物，其中含有第一种卤化碳原料的氢解产物和第二种卤化碳原料的氢解产物，在第一种卤化碳原料的氢解产物中，第一种卤化碳原料的至少一个 X 已被氢原子取代，而且碳原子上氟取代基的分布与第一种卤化碳原料中碳原子上氟取代基的分布相同，在第二种卤化碳原料氢解产物中，第二种卤化碳原料的至少一个 X 已被氢原子取代，而且碳原子上氟取代基的分布与第二种卤化碳原料中碳原子上氟取代基的分布相同，第一种卤化碳原料氢解产物与第二种卤化碳原料氢解产物的摩尔比和卤化碳原料混合物中第一种卤化碳原料与第二种卤化碳原料的摩尔比基本相等。

2. 权利要求 1 的方法，其中温度范围是从 $400^\circ C$ 至 $700^\circ C$ ，压力为 0 到 500 磅/平方英寸（表压）。

3. 权利要求1的方法, 其中 n 为2。

4. 权利要求3的方法, 其中温度至少约为 500°C 。

5. 权利要求1的方法, 其中第一种卤化碳和第二种卤化碳选自具有所述化学式的卤化碳, 式中的 n 为2, m 为0, p 为5, q 为1; n 为2, m 为0, p 为4, q 为2; n 为1, m 为0, p 为2, q 为2; 或 n 为1, m 为1, p 为2, q 为1。

6. 权利要求1的方法, 该方法在镍或镍合金存在下进行。

7. 权利要求1的方法, 其中第一种卤化碳原料是第二种卤化碳原料的异构体。

8. 权利要求7的方法, 其中第一种卤化碳原料是 COClF_2 , COClF 第二种卤化碳原料是 COCl_2 , FOF 。

9. 权利要求8的方法, 其中卤化碳原料混合物还含有选自 COClF_2 , OF_2 、 COCl_2F_2 、 CHClF_2 和 OF_2 , COCl_2 , OF_2 的另一种卤化碳。

10. 权利要求1的方法, 其中第一种卤化碳原料与第二种卤化碳原料的氟原子数不同。

11. 权利要求10的方法, 其中第一和第二种卤化碳原料是 OF_2 , COCl_2F 和 OF_2 , COClF_2 , 或是 COClF_2 , COClF_2 和 OF_2 , COClF_2 。

12. 权利要求1的方法, 其中第一种卤化碳原料与第二种卤化碳原料的碳原子数不同。

13. 权利要求12的方法, 其中第一和第二种卤化碳原料是

CCl_2FCF_3 和 CCl_2F_2 , CCl_2FCF_3 和 CHClF_2 , CCl_2FCF_3 和 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$, $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ 和 CCl_2F_2 , $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ 和 CHClF_2 , $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ 和 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$, $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ 和 CCl_2F_2 , 或是 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ 和 CHClF_2 。

1 4. 权利要求 1 的方法, 其中第一种卤化碳原料与第二种卤化碳原料的摩尔比在约 1 : 9 和 9 : 1 之间。

1 5. 权利要求 1 的方法, 其中氢的摩尔数与进行氢解的卤化碳原料的摩尔数之比在 2 : 1 至 60 : 1 的范围内。

1 6. 权利要求 1 的方法, 其中第一种卤化碳原料是 CF_4 , COCl_2 , F_2 , 第二种卤化碳原料是 COClF , COF_2 , 反应器是镍或镍合金质, 可以是空的或是填充着镍或镍合金, 反应时间在 0.2 至 8 分钟之间。

1 7. 权利要求 1 的方法, 其中第一种卤化碳原料是 CF_4 , COCl_2 , F_2 , 第二种卤化碳原料是 COCl_2 , F_2 , 反应容器为镍质或镍合金质, 可以是空的或填充着镍或镍合金, 反应时间为 0.2 至 8 分钟。

1 8. 权利要求 1 的方法, 其中第一种卤化碳原料是 CF_4 , COCl_2 , F_2 , 第二种卤化碳原料是 COClF , CF_4 , 反应容器为镍质或镍合金质, 可以是空的或填充着镍或镍合金, 反应时间在 0.2 至 8 分钟之间。

1 9. 权利要求 1 的方法, 其中第一种卤化碳原料是 CF_4 , COCl_2 , F_2 , 第二种卤化碳原料是 CHCl_3 , 反应器是镍质或镍合金质, 可以是空的或填充着镍或镍合金, 反应时间在 0.2 至 8 分钟之间。

2 0. 权利要求 1 的方法, 其中反应器或是一种含有约 76 % 镍、约 15.5 % 铬和约 8 % 铁的合金, 或是一种含约 59 % 镍、约 15.5 % 铬、约 16 % 钼和约 3.75 % 钨的合金; 反应器或是空的, 或是填充着含约 76 % 镍、约 15.5 % 铬和约 8 % 铁的一种合金, 或是填充着含约 59 % 镍、约 15.5 % 铬、约 16 % 钼和约 3.75 % 钨的一种合金。

2 1. 权利要求 1 的方法, 其中反应器的流出物经过纯化除去烯烃。

2 2. 权利要求 1 的方法，其中第一种和第二种卤化烃原料在单程通过反应器期间基本上完全氢解。

2 3. 权利要求 1 的方法，其中将未反应的第一种和第二种卤化碳原料再循环到反应器中。

卤化碳混合物的氢解

本发明涉及卤代烃的制备，更具体地说，涉及含有氟和氯和/或溴的卤化碳的氢解方法。

近年来卤代烃颇受重视，其中包括想提供一种减少卤代烃中氯和/或溴含量的有效方法。氢解是达到此目的的一种已知方法。例如，英国专利 1,578,933 公开了用氢化催化剂（例如以氧化铝或碳为载体的钯）将某些原料氢解成四氟乙烷的方法。但是，正如英国专利 1,578,933 中所指出的，所制得的四氟乙烷产物在很大程度上取决于原料的选择。当有机原料是 CF_3COCl , $\text{F}(\text{OFC}-114\text{a})$ 时，得到的是 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}(\text{HFC}-134\text{a})$ ，几乎完全没有 $\text{CHF}_2\text{CHF}_2(\text{HFC}-134)$ ；而当有机原料是 COClF_2 , $\text{COClF}_2(\text{OFC}-114)$ 时，反应产物通常含有两种四氟乙烷异构体的混合物。氢解也可以引起一种异构体在另一种异构体存在下的选择性反应。例如，美国专利 4,319,060 公开了在钯催化剂上 $\text{OFC}-114\text{a}$ 在 $\text{OFC}-114$ 存在下的选择性氢解方法，在该专利中提到，使含有 $\text{OFC}-114$ (96-97%) 和 $\text{OFC}-114\text{a}$ (3-4%) 的原料在 Pd/O 催化剂上反应，得到含 95.7% (重量) $\text{OFC}-114$ 、2.5% (重量) $\text{HFC}-134\text{a}$ 、1.0% (重量) $\text{HFC}-134$ 和 0.8% (重量) 过度氢化产物 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ 的混合物。

O. Gervasutti 等 (J. Fluorine Chem., 19 卷, 1-20

页，1981—82年）也公开了二氯四氟乙烷异构体氢解成四氟乙烷异构体，该文报导说，对称异构体CFO—114不仅比不对称异构体CFO—114a的活性低，而且一些CFO—114在反应条件下会异构化成CFO—114a。因此，在氟氯化碳的混合物用氢化催化剂氢解时，选择性反应和异构化能够使形成的氢化产物混合物在碳原子上氟取代基的分布方面与反应物混合物不同。已经公开了用由各种材料制成的管式反应器将某些氟氯化碳氢解的方法。例如，美国专利2,615,926公开了使用铂管，美国专利2,704,775使用镍管和不锈钢管，而美国专利3,042,727则使用Vycor管。

希望提供一种方法，用来以高度的选择性将卤化碳的混合物转化成多种氢化的卤化碳的混合物，特别希望能提供一种将反应器内的固体形成与堵塞减至最低程度的方法。

本发明提供了一种将化学式为 $C_nH_mF_pX_q$ 的卤化碳原料混合物氢解的方法，式中的X是Cl或Br，n是从1到4的整数，m是从0到8的整数，p是从1到9的整数，q是从1到9的整数（条件是 $m + p + q$ 等于 $2n + 2$ ），在所述混合物中，第一种卤化碳原料碳原子上的氟取代基的分布与第二种卤化碳原料碳原子上的氟取代基的分布不同。此方法使用铝、钼、钛、镍、铁、钴或其合金或是碳化硅质的反应器（例如，管），也可以任选地填充着铝、钼、钛、镍、铁、钴或它们的合金，或填充一种惰性物质（例如碳化硅），该方法包括，在 350°C 至 700°C 的温度和0至1000磅/平方英寸（表压）的压力下，使氢与卤化碳混合物在反应器中相接触，进行氢解的混合物中每摩尔卤化碳原料至少用0.5摩尔的氢，接触时间应足以生成一种产物混合物，其中含有第一卤化碳原料的氢解产物和第二卤化碳原料

的氢解产物，而且第一卤化碳原料的氢解产物与第二卤化碳原料的氢解产物之摩尔比基本上等于在卤化碳原料混合物中第一卤化碳原料与第二卤化碳原料的摩尔比，在第一卤化碳原料氢解产物中，第一卤化碳原料的至少一个X已被氢原子取代，而且碳原子上的氟取代基的分布与第一卤化碳原料中碳原子上的氟取代基的分布相同，在第二卤化碳原料的氢解产物中，第二卤化碳原料的至少一个X已被氢原子取代，而且碳原子上的氟取代基的分布与第二卤化碳原料中碳原子上的氟取代基的分布相同。

图 1 是根据本发明构成和操作的反应器的示意图。

图 2 是使用根据本发明构成和操作的反应器的一种多元工艺的示意图。

图 3 是使用根据本发明构成和操作的反应器的一种多元工艺的示意图。

本发明提供了一种生产氢解产物混合物的方法，该产物混合物（就氟取代基在碳原子上的分布而言）基本上与卤化碳原料相对应。本发明的一个重要方面是在碳化硅和/或选自铝、钼、钛、镍、铁、钴或其合金中的至少一种金属存在下进行卤化碳原料混合物的氢解。这些金属可以涂敷在反应器的内表面（例如将金属或其合金镀在或喷镀在内表面上）。这种涂层有助于减小反应器壁的腐蚀。这些材料的反应器（例如金属管）可以任选地填充着适当形式的金属或是惰性物质，例如二氧化硅、碳化硅或低表面积碳（硬粒焦炭，Shot coke）。在提到合金时，是指含 1 % 到 99.9 %（重量）镍的镍合金，含 1 % 到 99.9 %（重量）钴的钴合金，含 0.2 % 到 99.9 %（重量）铁的铁合金，含 70 % 至 99.9 %（重量）钼的钼合金，含

80%至99.9% (重量) 铝的铝合金, 和含72%至99.8% (重量) 钛的钛合金。这些合金的剩余物质最好是选择成使合金主要由

- (1) 一种或几种选自铝、钼、钛、镍、铁和钴的金属以及任选地
- (2) 铬和/或钨组成。

最好是用镍或镍合金, 例如含52%至80%镍的那些镍合金 (如Inconel 600 镍合金或Hastelloy O 276 合金), 来实施本发明。

在作为填料使用时, 金属、合金或惰性物质可以是颗粒或成形的型材, 例如孔板、鞍形物、环 (例如Pall环)、丝、筛、小片、管、丸、网和毛状物。虽然可以使用空的反应器 (例如空管), 但是使用这类填充料有减小回混的优点。这些类型的填充料也可以起传热材料的作用。在很多实施方案中, 孔板、鞍形及环形的填料特别适用。

本发明可用于某些卤化碳混合物的氢解。这些混合物含有两种卤化碳原料, 每种含有1到4个碳原子, 一般可用经验式 $C_nH_mF_pX_q$ 表示, 其中X是Cl和/或Br, 最好是Cl, n 是从1到4的整数, m 是从0到8的整数, p 是从1到9的整数, q 是从1到9的整数, 条件是 $m + p + q = 2n + 2$ 。这两种卤化碳原料中, 一种原料的碳原子上的氟取代基的分布与另一种的碳原子上的氟取代基的分布不同。换言之, 或者两种卤化烃原料具有不同的碳和/或氟原子数, 或者当氢取代了两种卤化碳原料中各个X时, 形成的两种化合物将是位置异构体。

在一项一般化的实施方案中, 将选自具有以上通式的卤化碳的异构卤化碳 (例如, $CClF_2$, CCl_2F , 和 CCl_2 , FOF_2 ,) 和氢在合适的条件下送入反应器中, 以便从原料中除去至少一个非氟卤原子。在所有

情形中，反应器产物的异构化很小（小于5%）。

在另一项一般性的实施方案中，将选自具有以上通式的卤化碳的非异构卤化碳的混合物（例如 $\text{OF}_3\text{COCl}_2\text{F}$ 和 $\text{OF}_3\text{COClF}_2$ ）和氢在合适条件下送入反应器中，以便从原料中除去至少一个非氟卤原子。其它的非异构的卤化碳混合物包括

CCl_2FCF_3 和 CCl_2F_2 ； CCl_2FCF_3 和 CHClF_2 ；
 CCl_2FCF_3 和 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ ； $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ 和 CCl_2F_2 ；
 $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ 和 CHClF_2 ； $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ 和 CF_3CClF_2 ；
 $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ 和 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ ； $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ 和 CCl_2F_2 ；以及
 $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$ 和 CHClF_2 。

送入反应器的卤化碳混合物，除了上述的第一卤化碳原料和第二卤化碳原料之外，还可以含有其它的卤化碳（它在反应器中可以进行也可以不进行氢解）和惰性物质，例如氮和烃（例如 CH_4 或 O_2H_6 ）。例如，当第一和第二卤化碳原料是 COClF_2 、 COClF_2 和 $\text{COCl}_2\text{FOF}_3$ 时，卤化碳原料的混合物还可以含有选自 COClF_2 、 OF_3 、 COCl_2F_2 、 CHClF_2 和 $\text{OF}_3\text{COCl}_2\text{OF}_3$ 的另一种卤化碳。

在很多有用的实施方案中，第一卤化碳原料与第二卤化碳原料的摩尔比是在 1 : 99 和 99 : 1 之间。在一些实施方案中，第一卤化碳原料与第二卤化碳原料的摩尔比是在约 1 : 9 和 9 : 1 之间，经常是在约 1 : 3 和 3 : 1 之间。

优选的实施方案包括下述各种混合物，其中的第一和第二卤化碳原料用化学式 $\text{O}_n\text{H}_m\text{F}_p\text{X}_q$ 表示，式中 n 是 2， m 是 0， p 是 5 和 q 是 1； n 为 2， m 为 0， p 为 4， q 为 2； n 为 1， m 为 0， p 为 2， q 为 2；和/或 n 为 1， m 为 1， p 为 2， q 为 1。

以上的卤化碳或是可自市场购得，或是可以用已知方法或改进的已知方法来制备。

正如先前所指出的，当第一和第二卤化碳原料用本发明的方法处理时，所形成的产物中一个或多个X（例如氟）被氢取代。根据本发明，制得了一种产物混合物，其中含有（1）两种卤化碳原料中一种的氢解产物，其中碳原子上氟取代基的分布与第一种原料碳原子上氟取代基的分布相同，（2）两种卤化碳原料中第二种的氢解产物，其中碳原子上氟取代基的分布与第二种原料碳原子上氟取代基的分布相同。

O₁ 卤化碳氢解反应产物以含有1或2个氢原子为佳，最好是1个。O₂ 卤化碳氢解反应产物以含有1到3个氢原子为佳，最好是1到2个。O₃ 卤化碳氢解产物以含有1到5个氢原子为佳，最好是含1到4个。

本发明的优选方法不生成烯烃作为主产物。这对于关心烯烃高产率这类因素的多碳卤化碳的氢解特别重要。本发明的转化的主产物代之以包括其中各个卤化碳原料的至少一个X被氢原子取代的氢解产物。例如，CF₃COCl₂F 可以以高选择性转化成主要由 CF₃CHO₂F 和 CF₃CH₂F 构成的氢解产物，只有很少的烯烃形成。在本发明的一项使用含氟和氯的卤化碳的优选实施方案中，至少约90%的氢解产物含有与起始卤化碳相同数目的氟。

在本发明的方法中，由于生成烯烃、偶合副产物、炔、裂解产物或碳造成的产率损失小于10%。烯烃的实例是诸如 COCl₂F = CF₂，或 CF₂=CF₂ 等产物，前者可以由 COCl₂FOCl₂F 氢解得到，后者由 COCl₂F₂COCl₂F₂ 的氢解得到。偶合副产物的实例是

$\text{OF}_2, \text{OF} = \text{OFOF}_2$, 它可以由 $\text{COClF}_2, \text{COClF}$, 氢解得到。烃类产物的实例是 CH_4 、 C_2H_6 和 C_3H_8 , 它们可以分别由 $\text{COCl}_2, \text{F}_2$ 、 $\text{COCl}_2, \text{FOClF}_2$ 和 $\text{OF}_2, \text{COClFOF}_2$, 氢解生成。裂解产物的实例是 OF_2, H 和 CH_3, F_2 , 它们可由 $\text{OF}_2, \text{COCl}_2, \text{F}$ 及其异构体氢解得到。本发明的方法能够操作得使反应器中的固体形成量很少, 从而可以在很少发生堵塞的情形下长期运转。

反应温度可以是 350°C 至 700°C 。反应温度最好是至少约为 400°C 。对于很多反应, 尤其是含 2 个碳原子的卤化碳混合物的氢解, 至少约为 500°C 的温度特别可取。

与进行氢解的气态卤化碳相接触的气流中含有的氢气数量应当是每摩尔卤化碳至少 0.5 摩尔氢。一般来说, 氢的数量宜为每摩尔卤化碳用 2 至 60 摩尔, 最好是每摩尔卤化碳用 10 至 30 摩尔。氢可以以纯态, 或用惰性气体(例如氮、氦或氩)稀释后送入。为了实现高选择性, 最好加入足够量的氢, 以便使反应器流出物中含有至少约 0.5% (摩尔) 的氢。

本发明的方法可以在很宽的压力范围下进行。通常使用大气压力(即表压为 0)或最高达 1000 磅/平方英寸(表压)的超大气压力。最好是压力至少约为 25 磅/平方英寸(表压)。

卤素被氢取代的程度随反应时间延长而增加。反应时间以在 0.1 分和 2.5 分之间为宜, 最好是在 0.2 与 8 分之间。

本发明方法的一个重要特征是, 通过选择适当的金属和工艺条件, 可以以高选择性得到所要求的卤化碳氢解产物作为主产物, 而不需要的副产物很少生成。结果是, 在根据本发明对卤化碳原料混合物进行氢解期间, 可以得到产物混合物, 其中第一卤化碳原料氢解产物与第

二卤化碳原料氢解产物的摩尔比基本上与卤化碳原料混合物中第一卤化碳原料与第二卤化碳原料的摩尔比相同。虽然氢解产物的摩尔比与原料的摩尔比基本相同，但是，诸如第一卤化碳原料和第二卤化碳原料对操作条件（例如温度）敏感性的差异这些因素会影响反应器流出物中氢解产物的摩尔比。尽管如此，根据本发明，工艺条件容易控制，而且如有必要，可以将未反应的原料再循环，以便使第一和第二卤化碳原料的转化率基本相同。结果，第一卤化碳原料氢解产物与第二卤化碳原料氢解产物的摩尔比通常与相应的卤化碳原料摩尔比相差在大约 10 % 以内。

最好是选择反应时间和温度，使得能实现长期（超过 1000 小时）无堵塞操作，并且所得的转化氢解产物的主产物中保持起始卤化碳中的氟含量，而至少一个 X 被氢取代。在很多实施方案中，反应时间和温度控制成至少约 90 % 的转化的卤化碳的氟原子数与卤化碳原料的相同。另外，在很多实施方案中，由于生成烯烃、偶合副产物、烃或裂解产物而造成的产率损失小于 10 %。

另一个合意的特征是，通过选择适当的反应器、填料（例如金属、合金或惰性物质）和工艺条件，氢解产物可以高度选择性地刚好比原料中少一个氟或溴。这在 q 为 2 或更高、而且想要得到含氟和/或溴的转化氢解产物时特别有用。例如，由含有两个或更多的氟或溴原子的一碳化合物出发，可以高度选择地得到刚好少一个氟或溴的产物。

最好是，在单程通过反应器期间，至少约 10 % 的第一卤化碳原料和 10 % 的第二卤化碳原料转化成氢解产物。虽然在一次操作系统中可以实现第一和第二卤化碳原料相当大的转化率（例如，各为约 90 % 或更多），但是通过将未反应的卤化碳或中间产物按常规方式

再循环，还可以达到更高的转化率。

本发明的方法可以和用于生产卤代烃混合物的各种多元方法中的其它过程相组合。例如，这些多元方法可以包括送入氢解反应器中的卤化碳原料的合成。氢解反应器的流出物将含有HX（即，HCl 或HBr），并且还可以含有少量的HF 和/或烯烃。多元方法还可以包括氢解反应器流出物的纯化（例如除去烯烃）和/或氢解产物的分离。

本发明的方法的特征在于，与在常规的 Pd/O 催化剂上的催化氢解相比，它具有较高的活化能。例如，OF, OCl, F 在 167 °C 至 200 °C 于 0.5 % Pd/O 催化剂上氢解的活化能发现为 14 - 17 千卡/摩尔。OF, OClF 在 249 °C 至 288 °C 在 0.5 % Pd/O 催化剂上的活化能发现为 22 - 28 千卡/摩尔。相反，如表 A 中示例说明的，在本发明反应器中（空的或有填料的）进行的这些化合物的氢解反应的活化能要大得多。

表 A
高温氢解活化能数据

进料	温度范围	填料	活化能 (千卡/摩尔)
F114 _A ¹	450-550°C	-	49±3
F114 _X ²	440-600°C	-	47±2
F124 ³	510-600°C	-	49±7
F114 _X	400-570°C	硬粒焦炭	35±1
F114 _X	400-500°C	镍网	34±3
F124	510-570°C	Inconel® 网	41±3
F124	520-580°C	硬粒焦炭	37±1

¹F114_A = CF₃CCl₂F

²F114_X = 杜邦公司商品
含一些 CF₃CCl₂F

CClF₂CClF₂

³F124 = CF₃CHClF

反应产物可以用常规方法分离和纯化。产物可以作为溶剂、发泡剂、制冷剂 and 推进剂使用。

参照图 1，本发明的使用得到进一步的说明，图 1 中两种卤化碳原料 R_1 和 R_2 的卤化碳混合物与氢（即， H_2 ）一起送入到按本发明构成和操作的反应器（10）中。反应产物 P_1 和 P_2 分别代表 R_1 和 R_2 的氢解产物， $P_1 : P_2$ 的摩尔比基本上与 $R_1 : R_2$ 的摩尔比相等。显然，当 R_1 和 R_2 的氢解活性不同时，或是应当选择反应时间以便使 R_1 和 R_2 在单程通过反应器期间基本上完全氢解，或是未反应的原料根据本发明经受进一步的氢解（例如，使用辅助的反应器或是将未反应的原料再循环到反应器（10））。

图 2 说明了用一种多元方法生产 CHF_3 、 CHF_2 和 CH_2FOF_2 的混合物。在图示说明的这一方法中，将来自进料管（103）的两种卤化碳原料 $COClF_2$ 、 $COClF$ 和 $COCl_2FOF_2$ 的卤化碳混合物与来自进料管（104）的氢一起送入到根据本发明构成和操作的反应器（110）中。 P_3 代表 $COClF_2$ 、 $COClF$ 的氢解产物（即， CHF_3 、 CHF_2 ，如果未实现完全氢解，还有 $COClF_2$ 、 CHF_2 ）； P_4 代表 $COCl_2FOF_2$ 的氢解产物（即 CH_2FOF_2 ，如果未实现完全氢解，还有 $CHClFOF_2$ ）。氢解产物 P_3 和 P_4 与来自反应器（110）的其它物质一起送入分离系统中，例如蒸馏塔（112）中，所有未反应的 $COClF_2$ 、 $COClF$ 和/或 $COCl_2FOF_2$ 都利用再循环管线（114）再循环回到反应器中。根据本发明， P_3 与 P_4 的摩尔比与从进料管线（103）送入反应器（110）中的 $COClF_2$ 、 $COClF$ 与 $COCl_2FOF_2$ 的摩尔比基本相同。另外，如果所要的 $COClF_2$ 、 CHF_2 和 $CHClFOF_2$ 也可以再循环，那么，本方法生成的 CHF_3 、 CHF_2 和

OH_2FOF_2 的混合物中的 OHF , OHF_2 与 OH_2FOF_2 的摩尔比与从管道 (103) 送入反应器 (110) 的 OOlF_2 , COlF_2 与 OOl_2FOF_2 的摩尔比基本相同。

经过管道 (103) 进料的 OOlF_2 , COlF_2 和 OOl_2FOF_2 可以以各种方式提供。例如, 可以由管道 (101) 向管道 (103) 送入 OFO-114 含量大于 75% 的物流, 由管道 (102) 向管道 (103) 送入 OFO-114a 含量大于 75% 的物流, 通过管道 (102) 和 (101) 的相对进料速度可以调节。

经过管道 (102) 和 (101) 进料的物流可以用各种方式产生。进料管 (101) 中含 OOlF_2 , COlF_2 的物质可以通过 $\text{OOl}_2\text{FOOlF}_2$ 与 HF 在反应器 (116) 中反应生成。可以参考在美国专利 4,155,881 中公开的 OrF_3 催化剂上的气相反应。送入反应器 (116) 中的 $\text{OOl}_2\text{FOOlF}_2$ 可以在反应器 (118) 中通过 $\text{OOl}_2 = \text{OOl}_2$ 、 Cl_2 和 HF 的反应生成。可以参考美国专利 2,062,743、2,146,725、2,005,708 和 2,005,710 使用 SbOl_3 催化剂的液相反应。在反应器 (118) 中生成的 $\text{OOl}_2\text{FOOlF}_2$ 经过管线 (120) 送入到反应器 (116) 中。可以任选地将一些 $\text{OOl}_2\text{FOOlF}_2$ 经过工艺管线 (122) 送入异构化反应器 (124) 中, $\text{OOl}_2\text{FOOlF}_2$ 在那里异构化成 OOl_2OF_2 。可以参考在 W.T. Miller 等 (J. Amer. Chem. Soc 72 卷 705-707 页, 1950 年) 公开的用 AlOl_3 催化剂的液相异构化和在美国专利 3,138,559 中公开的用活性氧化铝催化剂的气相异构化。在反应器 (124) 中制得的 OOl_2OF_2 可以在反应器 (126) 中与 HF 反应, 生成进料管道 (102) 的含

$\text{COCl}_2, \text{FOF}_2$ 的物质。可以参考在欧洲专利公报 349, 190 号公开的使用 TaCl_5 催化剂的液相方法, 以及在美国专利 2, 748, 177 中公开的用 AlF_3 催化剂的气相方法。

图 3 图示说明了在一种多元方法中利用本发明生产纯化的 $\text{CHF}_3, \text{CHF}_2$ 和 CH_2FOF_2 的混合物。在图示说明的这一方法中, 将来自管道 (203) 的两个卤化碳原料 $\text{COClF}_2, \text{COClF}_2$ 和 $\text{COCl}_2, \text{FOF}_2$ 的卤化碳混合物与来自管道 (204) 的氢一起送入根据本发明构成和操作的反应器 (210) 中。P₁ 代表 $\text{COClF}_2, \text{COClF}_2$ 的氢解产物 $\text{COClF}_2, \text{CHF}_3$ 和 $\text{CHF}_2, \text{CHF}_2$; P₂ 代表 $\text{COCl}_2, \text{FOF}_2$ 的氢解产物 $\text{CHClF}_2, \text{FOF}_2$ 和 CH_2FOF_2 。反应器可以操作成一次通过使所有的 $\text{COClF}_2, \text{COClF}_2$ 和 $\text{COCl}_2, \text{FOF}_2$ 都实现氢解。或者是, 可以从 P₁ 和 P₂ 中分离出未反应的物质再循环。总之, 根据本发明, P₁ : P₂ 的摩尔比与送入反应器 (210) 中的卤化碳混合物 (除了再循环部分之外) 中的 $\text{COClF}_2, \text{COClF}_2$: $\text{COCl}_2, \text{FOF}_2$ 之比基本上相等。将合并的氢解产物 (在除去大部分多余氢和 HCl 副产物之后) 送入到分离系统中, 例如蒸馏塔 (212), 由管道 (216) 抽出主要由 $\text{CHF}_3, \text{CHF}_2$ 和 CH_2FOF_2 组成的混合物, 由管道 (218) 抽出主要由 $\text{COClF}_2, \text{CHF}_3$ 和 $\text{CHClF}_2, \text{FOF}_2$ 组成的混合物。用氢在反应器 (220) 中处理 $\text{O}_2, \text{H}_2, \text{F}_2$ 异构体的混合物, 以除去任何烯属杂质。可以采用美国专利 5, 001, 283 中提到的方法除去更少量的烯属物质。或者是, 可以在分离之前利用单一的纯化方法除去烯属杂质。

本发明的实施将从以下的非限制性实施例中变得更为明白。

实施例

在以下实施例中，除非另外指明，均采用以下的通用步骤。

通用步骤

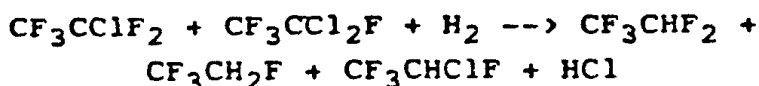
使用微机控制的连续反应器。反应器是一个3 / 8 英寸×1 5 英寸的Hastelloy O 276 镍合金U形管连续反应器，在300 磅 / 平方英寸（表压）下操作，浸没在流态化砂浴中并加热到650 °C。Hastelloy O 276 是一种商业合金，含有5 9 %镍、15 . 5 %铬、1 6 %钼和3 . 75 %钨。

氢气经过质流控制器计量送入系统中。液态卤化碳由注射泵送入并且在进入反应器之前汽化。取气流样品送入气相色谱仪中测定转化率和收率。利用气相色谱保留时间鉴定产物，并且用气相色谱 / 质谱和气相色谱 / 红外脱机取样证实峰的鉴定。

各实施例显示了单程氢解，只报告氢解主产物和未反应的原料。本领域的技术人员会认识到能够从反应产物中分离出未反应的原料并根据本发明再循环；中间产物（即，含O1 的产物）也可以再循环以便进一步氢解。

实施例1

OFO-114 a / OFO-115 混合物的氢解

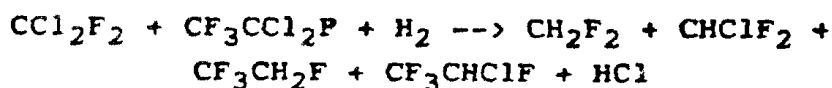


将 OFO-114 a 、 氯化五氟乙烷（OFO-115）和氢的混合物通入在几种不同温度下操作9 3 小时的反应器。对于在650 °C 平均合成时间3 7 小时中一段10 . 5 小时的时间，液体进料速度 OFO-114 a 为6 . 1 毫升 / 小时，OFO-115 为0 . 7 毫升 / 小时，氢进料速度

为 260 立方厘米/分 (1 大气压, 室温); (OFO-114a+OFO-115): H_2 的摩尔比等于 1: 1.1, 反应器流出物的有机组分平均含有 (面积百分数) 4.09 % 五氟乙烷 (HFO-125)、0.35 % (OFO-115)、86.1 % HFO-134a、6.76 % HOFO-124 和少于 0.1 % 的 OFO-114a。在 600 °C 和同样的进料速度下, 对于 6.1 小时平均合成时间中一段 10.5 小时的时间, 反应器流出物的有机成分为 2.50 % HFO-125、1.62 % OFO-115、54.7 % HFO-134a、40.0 % HOFO-124 和 0.41 % OFO-114a。

实施例 2

OFO-114a/OFO-12 混合物的氢解



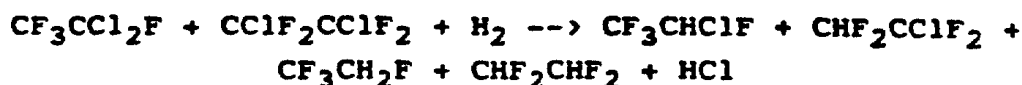
将 2, 2-二氯-1, 1, 1, 2-四氟乙烷 (OFO-114a)、二氯二氟甲烷 (OFO-12) 和氢的混合物送入在几个温度下操作 9.2 小时的反应器中。对于在 600 °C 下平均合成时间 3.8 小时中 10.5 小时一段时间, 液体进料速度 OFO-114a 为 11.9 毫升/小时, OFO-12 为 1.2 毫升/小时, 氢进料速度为 500 立方厘米/分 (1 大气压和室温); (OFO-114a+OFO-12): H_2 的摩尔比等于 1: 1.1, 反应器流出物的有机组分平均含有 (面积百分数) 0.97 % 二氟甲烷 (HFO-32)、1.57 % 氯化二氟甲烷 (FOFO-22)、0.25 % OFO-12, 以及 37.7 % HFO-134a、56.0 % HOFO-124 和 2.8 % OFO-114a。

将温度降至 550 °C。对于平均 5.5 小时合成时间中一段 6 小时的时间, 反应器流出物中有机组分平均含量为 0.71 % HFO-32、

1.28 % HOFO-22、2.21 % OFO-12、4.22 % HFO-134a、
49.0 % HOFO-124 和 42.8 % OFO-114a。

实施例 3

OFO-114a/OFO-114 混合物的氢解

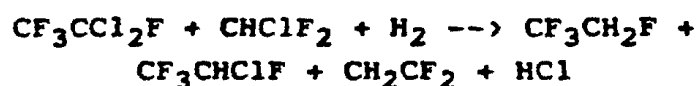


将 2, 2-二氯-1, 1, 1, 2-四氟乙烷 (OFO-114a) 和 1, 2-二氯-1, 1, 2, 2-四氟乙烷 (OFO-114) 的各种混合物及氢送入反应器中 170 小时。对于在 600 °C、平均合成时间 50 小时中 11 小时一段时间, 氢与 OFO-114/114a 异构体的进料摩尔比为 11:1, 2, 2-二氯和 1, 2-二氯异构体等量混合物的液体进料速度为 13.2 毫升/小时, 2, 2-二氯异构体的平均转化率为 98%, 1, 2-二氯异构体的平均转化率为 80%。反应器流出物除 HO1 和 H₂ 之外还含有 1.36 % HFO-134、0.67 % HOFO-124a 和 0.68 % OFO-114, 以及 1.34 % HFO-134a、2.04 % HOFO-124 和 0.06 % OFO-114a。

对于在 600 °C 115 小时平均合成时间中 13.5 小时一段时间, 氢与 OFO-114a/114 异构体的进料摩尔比为 11:1, OFO-114a/114 的 11/1 混合物的液体进料速度为 3 毫升/小时, OFO-114a 的平均转化率为 100%, OFO-114 的平均转化率为 96%。反应器流出物除 HO1 和 H₂ 外还含有 4.35 % HFO-134a、1.35 % HOFO-124 和少于 0.1 % 的 OFO-114a, 以及 0.153 % HFO-134、0.066 % HOFO-124a 和 0.15 % OFO-114。

实施例 4

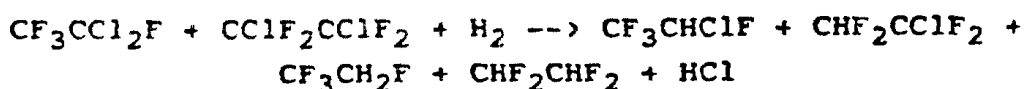
OFO-114 a/HOFO-22 混合物的氢解



将 OFO-114 a、HOFO-22 和氢的混合物送入在几个温度下操作的反应器中 40 小时。对于在 600 °C 下 14 小时平均合成时间中 10.5 小时一段时间，液体进料速度 OFO-114 a 为 5.5 毫升/小时，HOFO-22 为 1 毫升/小时，氢进料速度为 250 立方厘米/分（1 大气压和室温）；氢与（OFO-114 a+HOFO-22）的摩尔比为 10 : 1，反应器流出物的有机组分平均含有（面积百分数）51.6 % HFO-134 a、35.6 % HOFO-124、0.22 % OFO-114 a、4.1 % HFO-32 和 5.4 % HOFO-22。

实施例 5

OFO-114 a/OFO-114 混合物的氢解

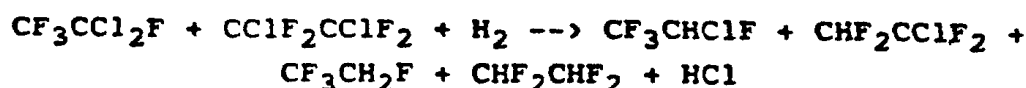


将含有约 8 % 2, 2-二氯-1, 1, 1, 2-四氟乙烷（OFO-114 a）和约 92 % 1, 2-二氯-1, 1, 2, 2-四氟乙烷（OFO-114）的混合物和氢送入反应器中 477 小时。在 470 °C 平均合成时间 67 小时中一段 11 小时的时间内，氢与 OFO-114/114 a 异构体的进料摩尔比为 2.1 : 1，2, 2-二氯和 1, 2-二氯异构体混合物的液体进料速度为 2.0 毫升/小时，2, 2-二氯异构体的平均转化率为 86 %，1, 2-二氯异构体的平均转化率为 48 %。反应器流出物中除了 HCl 和氢以外，还含有

2.3 % HFO-134、10.2 % HOFO-124a 和 13.9 % OFO-114，以及 0.4 % HFO-134a、1.6 % HOFO-124 和 0.3 % OFO-114a。

实施例 6

OFO-114a/OFO-114 混合物的氢解



将含约 8 % 2, 2-二氯-1, 1, 1, 2-四氟乙烷 (OFO-114a) 和约 92 % 1, 2-二氯-1, 1, 2, 2-四氟乙烷 (OFO-114) 的混合物与氢送入反应器中 477 小时。在 560 °C 下 275 小时平均合成时间中一段 3 小时的时间内，氢与 OFO-114/114a 异构体的进料摩尔比为 2.2 : 1，2, 2-二氯异构体混合物的液体进料速度为 1.0 毫升/小时，2, 2-二氯异构体的平均转化率为 96 %，1, 2-二氯异构体的平均转化率为 92 %。反应器流出物中除 HCl 和氢之外还含有 17.4 % HFO-134、4.5 % HOFO-124a 和 2.0 % OFO-114，以及 2.0 % HFO-134a、0.5 % HOFO-124 和 0.1 % OFO-114a。

本发明的具体实施方案包括在这些实施例中。根据这里公开的本发明的说明书和实践，其它的实施方案对本领域的技术人员是显而易见的。当然可以进行修改和变动而不偏离本发明新概念的思想与范围。还应该明白，本发明不受这里示例说明的具体配方和实施例的限制，而是把处在以下权利要求范围内的这些修改形式都包括在内。

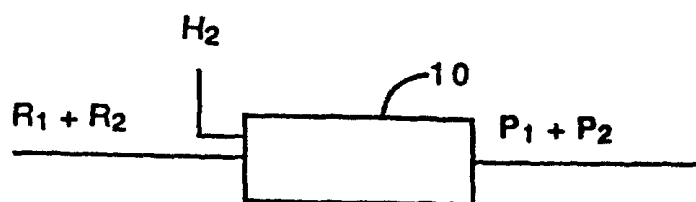


图 1

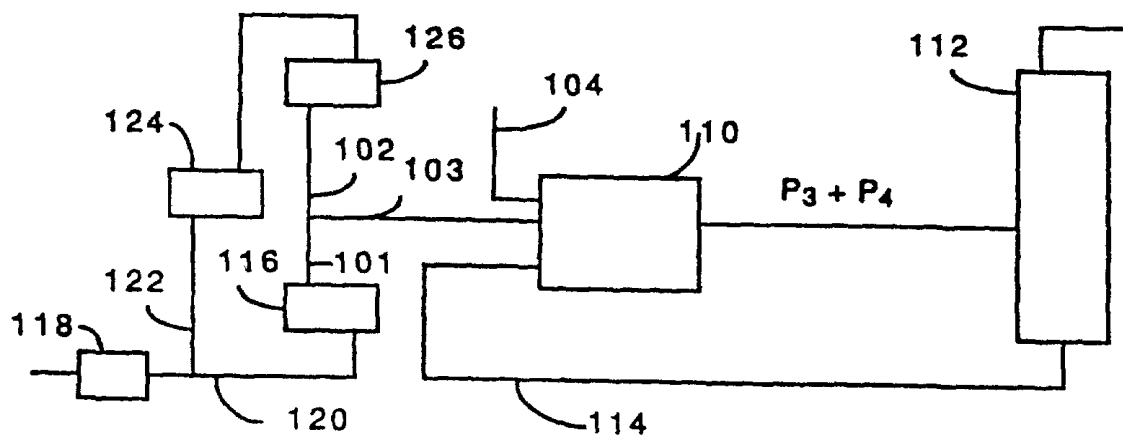


图 2

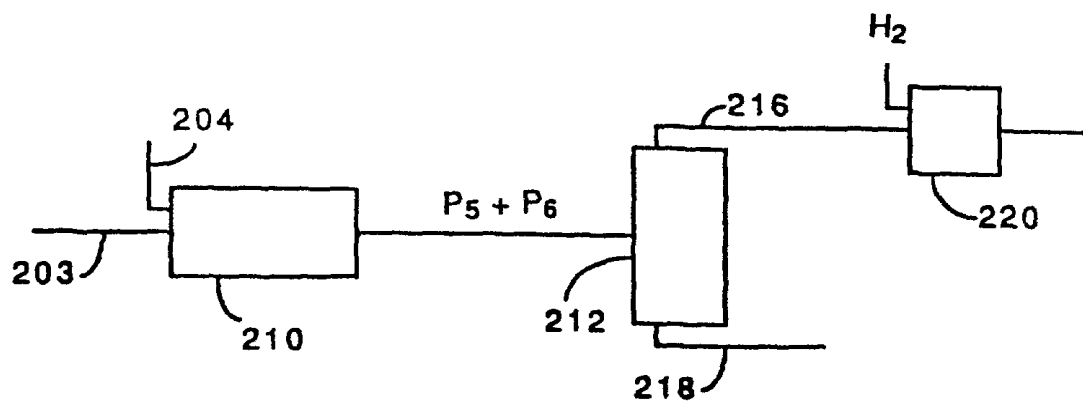


图 3