



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 91103677.6

[51] Int.Cl⁵

C07C 19/08

43) 公开日 1992 年 1 月 8 日

[22] 申请日 91.6.3

[30] 优先权

[32] 90.6.28 [33] US [31] 545,248

[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72] 发明人 理查德·E·费尔南德斯

威廉·H·贡普雷希特

拉尔夫·B·卡普兰

[74] 专利代理机构 中国专利代理有限公司

代理人 刘元金 杨厚昌

C07C 21/18 C07C 17/10 C07C 17/20

说明书页数: 12 附图页数:

[54] 发明名称 卤代烯烃的氟化

[57] 摘要

通过使卤代烯烃与熔融碱金属酸性氟化物接触而进行氟化从而得到比原料卤代烯烃至少多一个氟原子的饱和或不饱和氟代烃的方法。

<20>

权 利 要 求 书

1. 将具有至少一个与不饱和碳原子相联的卤素原子的卤代烯烃氟化成为比所述卤代烯烃至少在分子中多一个氟原子的氟化产物的方法，它包括如下步骤：（1）在低于所述卤代烯烃或所述氟化产物的分解温度（两个当中较低的一个）的温度下，使所述卤代烯烃与基本上熔融的含有碱金属酸性氟化物无水组合物接触生成反应混合物；（2）在所述温度和压力下搅拌所述混合物足够的时间，得到分子中比所述卤代烯烃至少多1个氟原子的饱和或不饱和的至少一种氟化产物；和（3）分离并回收所述氟化产物。

2. 如权利要求1的方法，其中所述氟化产物是至少一种饱和烃。

3. 如权利要求1的方法，其中所述氟化产物是至少一种不饱和烃。

4. 如权利要求1的方法，其中所述原料卤代烯烃选自 $\text{CCl}_2 = \text{CCl}_2$ 、 $\text{CHCl} = \text{CCl}_2$ 和 $\text{CFH} = \text{CCl}_2$ 。

5. 如权利要求2的方法，其中所述饱和烃选自1，1，1-三氟乙烷、1，1，1，2-四氟乙烷、2，2-二氟-1，1，1-三氟乙烷、1，1，1，2-四氟2-氟乙烷、五氟乙烷和 $\text{CH}_2\text{F} - \text{CFCl}_2$ 。

6. 如权利要求3的方法，其中所述不饱和烃选自 $\text{CCl}_2 = \text{CClF}$ 、 $\text{CCl}_2 = \text{CHF}$ 、 $\text{CClF} = \text{CHF}$ 、 $\text{CClF} = \text{CHCl}$ 和 $\text{CHCl} = \text{CF}_2$ 。

7. 如权利要求1的方法，其中所述碱金属选自Cs、Rb和K。

8. 如权利要求1的方法，其中所述温度为约150至约

3 2 5℃。

9. 如权利要求 1 的方法，其中所述压力为约大气压至约 3 0 大气压。

卤代烯烃的氟化

本发明涉及将一种卤代烃氟化成为比原来的卤代烃至少多出一个氟原子取代的另一种卤代烃。更具体说，本发明涉及将一种不饱和卤代烃，即至少具有一个氯、溴或氟取代基的卤代烯烃转化成为具有至少一个氟原子的饱和或不饱和卤代烃，此处氟原子是添加或取代该至少一个卤素取代基。对于改善卤代烯烃（如三氯乙烯和四氯乙烯）转化为氟化产物（如 1, 1, 1-三氟氯乙烷，即 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ ，（HCFC-113a）；1, 1, 1, 2-四氟乙烷， $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ ，（HFC-134a）；2, 2-二氯-1, 1, 1-三氟乙烷， CF_3CHCl_2 ，（HCFC-123）；1, 1, 1, 2-四氟-2-氯乙烷， CF_3CHClF ，（HCFC-124）和五氟乙烷， CF_3CHF_2 ，（HFC-125）的反应，以及对于将生成的金属氯化物变成金属氟化物使其重新返回到此转化过程中，本发明的方法是具有很大意义的。

含氢的氟代烃，其破坏臭氧的潜在能力比较低，是替代某些被怀疑对同温层臭氧有破坏作用的商品全卤代烃的候选物。得到含氢氟代烃的一条途径就是在适当的卤代烯烃上加成氟化氢，然后如有必要，对 HF 加成物进行卤素交换氟化，使之达到所需的氟含量。虽然许多种各式各样的这类反应路线都是公知的，但从工业化的角度出发，还没有一个是令人满意的。极少例外，为取得实际的效果都需要催化剂。尽管如此，就所能提供的氟化度来说，许多催化剂从内在讲是受到限制的。比较有效的催化剂通常是过渡金属化合物，由于其制备和保存

经常需要一些特殊的方法，所以价格昂贵。

此外，不管用不用催化剂，一般要求 HF 要比化学等当量有较多的过量，特别是要对开始生成的 HF 加成物进行多次卤素交换氟化时。处理过量腐蚀性 HF 的负担明显地加到了装置投资和操作费用上。

Albert 等人的美国专利 4,734,526 公开了一种氢氟酸季铵盐同乙炔同系物反应得到氟代烯烃衍生物的反应。专利持有人声明，此反应对乙炔是有特异性的，不会发生氢氟酸与 HF 加成反应产生的卤代烯烃之间的进一步反应。

Brown 等人的美国专利 4,780,559 公开了用氟化氢磷作为卤素交换剂。专利持有人声称，对此目的，碱金属酸性氟化物是无效的。

卤素交换法也是公知的，在此方法中会生成卤代烯烃，成为引起麻烦的杂质。一种这样的方法包括 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ （即 HCFC-133a）与 HF 进行气相反应，生成 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ （即 HCFC-134a），这是工业上致冷剂 CCl_2F_2 （即 CFC-12）的潜在替代品。与四氟乙烷一起得到的产物是一种有毒的卤代烯烃 $\text{CHCl}=\text{CF}_2$ （即 CFC-1122），其沸点与四氟乙烷十分接近，这就使得难以通过蒸馏将其除掉。在此处公开的从所需的 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ 中除去此卤代烯烃的方法也有许多有待改进之处。

本发明的目的之一是提供一种将 HF 加成到卤代烯烃的方法，这种方法克服或减少了先有技术缺点。本发明的方法也将提供一种就地氟化 HF 加成产物的方法，因而能制造出比起初使用的卤代烯烃多出至少两个氟原子取代基的含氢饱和氟代烃。

本发明的另一目的是提供一个能制造出比原料卤代烯烃至少多一

个或几个氟取代基的一种或几种氟代卤烯烃的方法；以及一种适于从饱和的氟代烃反应产物中除去卤代烯烃杂质的方法。

再一个目的是提供一种能够通过比较简单的手段而使用过的 HF 添加物和/或就地卤素交换剂进行再生的方法。

这些目的由制备氟代烃的方法来实现，该方法包括：

- (1) 将具有至少一个与不饱和碳原子相联接的卤素取代基的卤代烯烃与无水的基本上熔融的碱金属酸性氟化物组合物接触形成一种反应混合物；
- (2) 在一定温度、压力和搅拌下维持反应混合物足够的时间，以形成至少一种比所述卤代烯烃至少要多一个氟取代基的饱和或不饱和烃；
- (3) 从该反应混合物中回收所述饱和和/或不饱和烃。

本方法的一个优选实施例包括在第二阶段在温度和压力下将该反应混合物维持足够的时间以形成至少一种比卤代烯烃反应物至少多两个氟取代基的氟代饱和烃。

一般说来，本发明的方法是间歇地或连续地，让前面所定义的卤代烯烃，在有效的温度和压力下与碱金属酸性氟化物组合物充分地或在猛烈搅拌下接触足够的时间，从而导致形成至少一种分子中比原料卤代烯烃至少多 1 个氟原子的氟代烃，将氟化反应产物与剩下的、至少是部分消耗掉的（即 HF 含量至少有部分减少）碱金属组合物分离。

通过在卤代烯烃的双键上加成上 HF，本方法能将各种开链和环状卤代烯烃转化为饱和含氟化合物。本方法还能通过与碱金属酸性氟化物组合物进行卤素交换反应而将开始形成的 HF 加合物转化为其氟化度更高的衍生物。换句话说，碱金属酸性氟化物既可作为 HF 加成

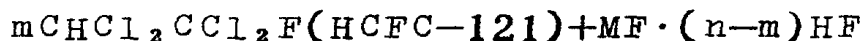
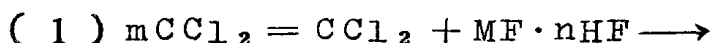
剂，也可作为开始形成的反应混合物的就地卤素交换剂。

本发明的方法能在比较温和的条件下通过一步将未氟化的卤代烯烃如三氯乙烯 ($\text{CHCl}=\text{CCl}_2$) 和四氯乙烯 ($\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$) 转变为所要求的氟化度较高的含氢饱和产物，如 1, 1, 1-三氟氯乙烷 ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$)、1, 1, 1, 2-四氟乙烷 ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$)、2, 2-二氯-1, 1, 1-三氟乙烷 (CF_3CHCl_2)、1, 1, 1, 2-四氟-2-氯乙烷 (CF_3CHClF) 和五氟乙烷 (CF_3CHF_2)。

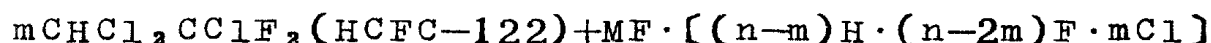
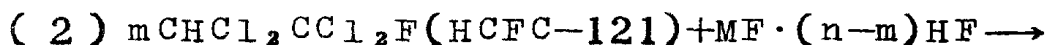
本方法还能得到氟含量高于原料卤代烯烃的卤代烯烃，按照本发明进一步处理此产物就能得到氟化度更高的饱和氟代烃。

本方法的重要优点是，无论对于 HF 加成还是对于卤素交换，对于得到的每摩尔氟化产物所需要的 HF 比以前的要少。另外，伴随使用高含量 HF 所产生的有害腐蚀作用以及为容纳过多的挥发 HF 成分所需高压设备的程度都减小了。再有，因为有机反应产物混合物只含有极少量或根本不含有 HF，因而它转变为其组成部分的过程也简单化了。一般说来，本发明的方法是这样实施的，即间歇地或连续地将呈气态或液态的、基本无水的前述卤代烯烃，以纯态或作为饱和产物物料流中的次要组分与基本处于熔融态或其它液态下的基本无水的前述碱金属酸性氟化物接触。在所需的温度和压力下按需要保持得到的反应物混合物直至发生反应，此时得到至少一种比原料卤代烯烃至少多一个氟取代基的氟代饱和化合物。

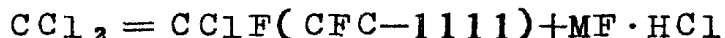
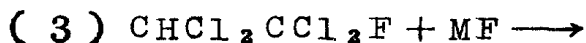
下面用一种在工业上重要而易得的原料即 $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ (CC-1110) 对本方法作进一步的说明 (方程 1)。



这里 M 是一种碱金属，n 是至少为 1 的一个数，m 是大于 0 且最好等于或小于 n 的一个数。根据剩下的碱金属化合物中 (n - m) 数值与温度的不同，通过最初生成的饱和 HF 加合产物与碱金属化合物之间的卤素交换，反应可进一步进行，得到氟化度更高的饱和产物（方程 2）。



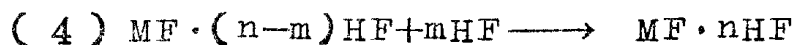
实际上，根据碱金属酸性氟化物中“n”的数值以及它与有机原料的摩尔数 m 的相对比值不同，通过卤素交换，反应可进一步进行以生成 CHCl_2CF_3 (HFC-123)， CHClFCF_3 (HFC-124) 和 CHF_2CF_3 (HFC-125)。在反应进程中通过间歇或连续地加入无水 HF，对于卤素交换可以维持足够高的 (n - m) 值然后一种或 n 种饱和产物可以脱卤化氢，显然这是通过同例如由 $\text{MF} \cdot \text{HF}$ 分解成为 MF 和 HF 而得到的残留碱金属氟化物反应，而形成分子中比原料卤代烯烃至少多一个氟原子的氟代烯烃（方程 3）。



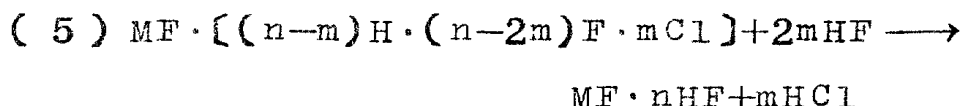
可能是通过氟氯乙烷中失去 Cl_2 也可能生成少量相应的其它氟代烯烃，如 $\text{CClF} = \text{CHCl}$ 。通过任何先有技术中已知的手段，最好是从基本上不挥发的碱金属组合物中蒸馏出的方法，从反应混合物中可回收氟化反应产物。包括未反应原料在内的不饱和组分可以循环使用与碱金属酸性氟化物进一步反应，生成氟化度更高的饱和产品。此外，

本发明方法的氟化饱和与不饱和产物可以用作通过先有技术中已知的方法制作其它衍生物的中间体。

因此，很明显，本发明的方法能够制造出一大类用途广泛，包括作为致冷剂、推进剂、杀菌剂、发泡剂、溶剂、灭火剂、传热介质以及作为化学中间体使用的含氢氟化产物。本发明的另一个特点在于，消耗掉的氢氟酸碱金属盐，即上述方程（1）中的产物可以就地或在别处用无水 HF 处理而被再生重新用于工艺中（方程 4）。



另一个明显之处是，要进行再生的碱金属组合物也含有由于 HF 加合产物与方程（1）中用过的碱金属酸性氟化物之间进行卤素交换所产生的氯离子，这在上方的方程（2）中已予描述，而用 HF 进行进一步的处理它可以基本上回复到其初始的酸性氟化物状态（方程 5）。



副产物 HCl 可藉蒸馏除掉。一般使用过量的 HF 以确保除去 HCl。

碱金属酸性氟化物是一类公知的组合物，可用 $\text{MF} \cdot n\text{HF}$ 来表示，这里 M 代表至少一种碱金属，n 是至少为 1，最好大于 1 的数。

碱金属以钾、铷或铯为好，其中铷和/或铯是较好的，而以铯为最好。任何少量存在的其它碱金属和/或其它相似的金属（碱土金属或铝）都是允许的。最好使用处于基本无水熔融态的碱金属酸性氟化物。一般情况下，在 $\text{MF} \cdot n\text{HF}$ 中 n 的数值越大以及碱金属的原子量越大，则碱金属酸性氟化物的熔点就越低。此酸性氟化物的组成最好能使其在约 250°C 以下基本熔融，而在低于约 225°C 基本熔融就

更好。酸性氟化物组合物也可含有氟化物以外的碱金属卤化物。至于说到金属、卤根和它们的数量，只要能保证得到的碱金属组合物含有足够的 HF ，使得组合物 $\text{MX} \cdot n\text{HF}$ 中的 X 为占大部分的氟根和氟以外的少量卤根的混合物， n 至少为 1，如前面所定义，且此组合物在低于约 250°C 下基本上熔融，它们就可以在很宽的范围内变化。

所谓“基本上熔融”意味着只要液相含有碱金属酸性氟化物而且是可以搅动的，熔融状态的碱金属酸性氟化物组合物可以含有不溶物，如卤素交换反应的金属盐副产物。根据其摩尔比不同， $\text{MF} \cdot n\text{HF}$ 中 n 值的不同以及所要求的结果不同（即如同方程（3）中所表示的需要对方程（1）的初次 HF 加成产物需要进行什么程度的卤素交换氟化），此碱金属酸性氟化物的量可在很宽范围内变化。一般情况下，按本发明目的的正常需要，应使用至少约 1 摩尔比例的 $\text{MF} \cdot n\text{HF}$ ，最好是过量，但又不超过约 10 摩尔的比例。如前所述，在反应的进程中，根据需要加入 HF 使 n 维持在有效的水平上。

可以通过观察反应混合物的有机组分的改变来观察反应的进程。一般说来， n 值大有利于 HF 加成，而 n 值大有利于饱和 HF 加成产物的卤素交换，只要产物含有可取代的非氟卤原子即成。如果需要的话，一旦生成的 HF 加成产物达到需要的程度，就可以向反应混合物中加入碱金属氟化物以减小混合物的总 n 值，甚至减小到低于 1 的水平。在总反应的卤素交换阶段， n 值可以允许减小到低至 0.5，最好是不低于约 0.8，这样保证反应混合物仍然处于熔融而可搅动的状态。

可以是环状或非环状的卤代烯烃可以在很宽范围内变化。此卤代烯烃分子中一般含有 2 至 6 个碳原子，含有 2 至 3 个更好，而最好是

含有 2 个碳原子。卤素最好是氯和/或氟取代基，因为它们易得而价廉。如果要进行就地卤素交换氟化，则需要有一个或几个非氟卤素取代基。

可用式 $RCX = CX_2$ 代表有代表性和推荐的卤代烯烃，式中 R 是 X 或 CY；，X 是 H、Cl 或 F，且至少有一个是 Cl 或 F；Y 是 H，Cl 或 F。能够按照本发明的方法进行氟化的典型的卤代乙烯、卤代丙烯和其它卤代烯烃列表如下，表中还列出了由它们通过加成 HF，随后将 HF 加成物与残留碱金属酸性氟化物进行卤素交换反应而制得的一些相应的含氢饱和氟化产物。

<u>卤代烯烃</u>	<u>饱和氟化产物</u>
$CH_2=CHCl$	CH_3CHClF , CH_3CHF_2
$CH_2=CHF$	CH_3CHF_2
$CH_2=CF_2$	CH_3CHF_3
$CH_2=CClF$	CH_3CClF_2 , CH_3CF_3
$CH_2=CCl_2$	CH_3CCl_2F , CH_3CClF_2 , CH_3CF_3
$CHF=CF_2$	CH_2FCF_3
$CHCl=CF_2$	$CHClFCF_3$
$CCl_2=CCl_2$	$CHCl_2CCl_2F$, $CHCl_2CClF_2$, $CHCl_2CF_3$, $CHClFCF_3$, CHF_2CF_3
$CClF=CCl_2$	$CHClFCCl_2F$, $CHClFCClF_2$, $CHClFCF_3$, CHF_2CF_3
$CCl_2=CF_2$	$CHCl_2CF_3$, $CHClFCF_3$, CHF_2CF_3 , $CClF=CF_2$
$CClF=CF_2$	$CHClFCF_3$, CHF_2CF_3
$CF_2=CF_2$	CHF_2CF_3
$CHCl=CCl_2$	CH_2ClCCl_2F , $CH_2ClCClF_2$, CH_2ClCF_3 , CH_2FCF_3

$\text{CCl}_3\text{CCl}=\text{CCl}_2$	$\text{CCl}_3\text{CHClCCl}_2\text{F}$, $\text{CCl}_2\text{FCHClCCl}_2\text{F}$, $\text{CClF}_2\text{CHClCCl}_2$, $\text{CClF}_2\text{CHClCClF}_2$, $\text{CClF}_2\text{CHClCF}_3$, $\text{CF}_3\text{CHClCF}_3$
$\text{CCl}_3\text{CF}=\text{CCl}_2$	$\text{CCl}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$, $\text{CCl}_2\text{FCF}_2\text{CHCl}_2$, $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHCl}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$
$\text{CClF}_2\text{CCl}=\text{CCl}_2$	$\text{CClF}_2\text{CClFCHCl}_2$, $\text{CF}_3\text{CClFCHCl}_2$, $\text{CF}_3\text{CClFCHClF}$
$\text{CCl}_2\text{FCF}=\text{CCl}_2$	$\text{CCl}_2\text{FCF}_2\text{CHCl}_2$, $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHCl}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$
$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CCl}_2$	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHCl}_2$
$\text{CClF}_2\text{CF}=\text{CClF}$	$\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHClF}$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHClF}$
$\text{CCl}_3\text{CF}=\text{CF}_2$	$\text{CCl}_3\text{CF}_2\text{CHF}_2$, $\text{CCl}_2\text{FCF}_2\text{CHF}_2$, $\text{CClF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHF}_2$
$\text{CClF}=\text{CClF}$	CHClFCClF_2 , $\text{CHF}_2\text{CClF}_2$
$\text{CHCl}=\text{CHCl}$	$\text{CHClFCH}_2\text{Cl}$, $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{F}$

此卤代烯烃可以以纯态，也可以作为含有非烯烃组分产物料流中的一个组分的状态来使用。例如，如 Porter 的美国专利 4,158,675 所公开的，将要通过加成 HF 进行氟化而制造饱和产物的卤代烯烃可以是加在已氟化产品物料流中的一个组分，如在 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ 中的 $\text{CHCl}=\text{CF}_2$ 。

比本发明方法的卤代烯烃反应物多至少一个氟取代基的已氟化卤代烯的代表性例子有：

$\text{CCl}_2=\text{CClF}$,	$\text{CClF}=\text{CHF}$,	$\text{CClF}=\text{CHCl}$,
$\text{CHCl}=\text{CClF}$,	$\text{CHF}=\text{CCl}_2$,	$\text{CHCl}=\text{CF}_2$,
$\text{CHF}=\text{CHCl}$,	$\text{CHF}=\text{CHF}$,	$\text{CH}_2=\text{CClF}$,
$\text{CHF}=\text{CF}_2$,	$\text{CCl}_2=\text{CF}_2$,	$\text{CClF}=\text{CF}_2$ 。

本方法的间歇实施方法很方便，一般是在一个封闭或可排气的系

统中混合反应物，然后在需要的温度和压力下，在搅拌下加热此混合物，压力由减压阀加以控制。本方法也可以连续或半连续地实施，方法是将卤代烯烃与 HF 一起或不与 HF 一起连续或间歇地加入到装有碱金属酸性氟化物的反应器中，然后连续或间歇地取出有机反应产物。因为在操作温度和压力下有机反应产物是气态的，因此较方便的作法是在反应进程中间歇或连续地放出一部分气相。

从反应器中放出的挥发性混合反应产物含有所需的饱和含氢氟代烃、不饱和氟代烃（如果有的话）和未反应的原料（如果有的话）。用任何一种公知的技术可将混合产物分解为其各组成部分。未反应的卤代烯烃、不饱和氟化产物，甚至仍然含有可取代卤素的饱和氟化产物都可被循环到该反应器中，进行进一步的 HF 加成和/或卤素交换氟化反应。

反应容器用能耐反应物作用的材料制成。这种材料的例子包括不锈钢、高镍合金钢（如 Hastelloy 镍基耐蚀耐热合金和 Inconel 镍铬铁耐热耐蚀合金）和塑料（如聚乙烯、聚三氟氯乙烯和聚四氟乙烯）。

氟化及碱金属酸性氟化物的再生温度可在很宽范围变化，只要它高到足以维持该酸性氟化物组合物为基本熔融状态，而又不高到导致该卤代烯烃反应物或氟化（HF 加成和卤素交换）产物的分解即可。根据特定的卤代烯烃反应物、氟化产物和碱金属酸性氟化物基组合物的熔融特性的不同，反应温度一般在约 25 至 400℃。温度在 75～350℃更好，而在 150～325℃最好。

反应压力并非至关重要。可低于直至高于大气压，但压力最好至少等于大气压。高于大气压可直至约 30 大气压，之所以愿意用这样

高的压力是由于随着压力增大卤代烯烃在熔融酸性氟化物中的溶解度增大，这会导致反应速度增大和／或向氟代烃的转化率提高。

根据卤代烯烃、碱金属酸性氟化物和所需产物的不同，反应时间也可在很宽范围变化。

在下面各实例中，用气相色谱（GC）和质谱（MS）来分析混合产物。所用的反应器装有一个搅拌器、温度控制器和背压调节器，使得能控制反应压力并能在反应进程中取出有机反应产物的样品。

实例 1

在一台 Hastelloy C Parr 合金的高压釜中（600 cc）加入 607.6 克（4.0 摩尔） CsF 和 82.9 克（0.5 摩尔）四氯乙烯。将此高压釜密封并冷却至 -78°C ，抽真空到大约 100 托。然后加入 100 克（5.5 摩尔） HF 。让反应器回升到室温然后加热到 300°C 。监测时间、温度和压力。开始时将背压调节器设置到 300 磅／平方英寸表压，使之能够容纳反应器内容物直到在 250°C 所测到的压力。然后降低背压，使得能取样。在 $T = 1.75$ 、 1.82 、 2.4 、 4.5 、 22.4 、 24.1 、 24.5 和 28.0 小时处取样。总的反应时间为 28 小时。物料衡算为 70%。四氯乙烯转化率为 46%。产物如下，括号中表示选择性：

CF_3CHCl_2 （51%）、 CF_3CHClF （12%）和 CF_3CHF_2 （6%）生成的少量其它产物为 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ 、 CF_3CF_3 、 $\text{CClF}_2\text{CCl}_2\text{F}$ 、 $\text{CCl}_2=\text{CClF}$ 和 $\text{CCl}_2=\text{CHCl}$ 。

实例 2

本实例在基本上与实例 1 相同的条件下实施，只是将温度维持在 250°C 。本方法得到同样的饱和产物（不包括 $\text{CClF}_2\text{CCl}_2\text{F}$ ），

除了 $\text{CCl}_2 = \text{CClF}$ 以外还有 $\text{CClF} = \text{CHF}$ 、 $\text{CClF} = \text{CHCl}$ 。
没发现有 $\text{CCl}_2 = \text{CHCl}$ 。

实例 3

在一个 Hastelloy C Parr 合金的高压釜中 (600 cc) 加入 760 克 (5.0 摩尔) CSF 和 109 克 (5.45 摩尔) HF 。将高压釜密封并加热到 178°C 。然后加入 131.3 克 (1.0 摩尔) 三氯乙烯。在 $T = 2, 4, 6, 23, 25, 27, 29, 46, 8$ 和 54 小时, 通过将反应釜排气至冷苛性钠溶液中排气, 然后分离出下层的方法取样, 然后用色谱和色谱-质谱连用方法进行分析。对应每个液相样也采气相样。总反应时间 75 小时。

液体试样主要含有未反应的三氯乙烯。气相样中大量的是 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ 、 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ 、 $\text{CHCl} = \text{CClF}$ 、 $\text{CHF} = \text{CCl}_2$ 和 $\text{CHCl} = \text{CF}_2$ 。也检出极少量 CHF_2CHF_2 和二氯乙烯 (2110)。

实例 4

在 Hastelloy C 合金的振荡管 (100 cc) 中加入 4.0 克 (0.069 摩尔) KF 。将此振荡管密封, 在干冰中冷却并抽真空。然后蒸入 44.8 克 (0.390 摩尔) 的 $\text{CFH} = \text{CCl}_2$ (HCFC-1121a) 再加入 29.5 克 (1.475 摩尔) HF 。将此管加热到 $144 - 160^\circ\text{C}$ 并振荡 16 小时。在冷却至 0°C 之后将管内容物倒入 27% 的 K_2HPO_4 水溶液中进行中和, 并用分液漏斗分出有机相。 $\text{CFH} = \text{CCl}_2$ 转化为 HF 加成物 $\text{CH}_2\text{F} - \text{CFCl}_2$ (HCFC-132c) 的转化率为 32.5%、选择性为 96%。