



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 067 971** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) МПК⁶ **C 07 C 19/08, 17/00**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) **ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

(21), (22) Заявка: 5011047/04, 31.01.1992

(30) Приоритет: 09.04.1991 US 682764

(46) Дата публикации: 20.10.1996

(56) Ссылки: Патент Великобритании N 1578933, кл.
C 07 C 19/08, 1980.

(71) Заявитель:

Е.И.Дюпон де Немур энд Компани (US)

(72) Изобретатель: Хенри Виллиам Маногье[US],
В.Н.Малликарюна Рао[UA]

(73) Патентообладатель:

Е.И.Дюпон де Немур энд Компани (US)

(54) СПОСОБ ГИДРОГЕНОЛИЗА ГАЛОГЕНУГЛЕВОДОРОДОВ

(57) Реферат:

Использование: хладагенты и растворители. Сущность изобретения: смеси галогенуглеводородов, которые содержат фтор и хлор и/или бром, контактируют с водородом в присутствии кремния и/или металла, выбранного из алюминия, молибдена, титана, никеля, железа или кобальта (или их сплавов). Реактор является пустым или заполненным частицами или сформированными частицами из алюминия, молибдена, титана, никеля, железа или их сплавов или углерода с низкой площадью поверхности. Процесс ведут при

температурах от 350-700 град.С и давлениях от 100 до 7000 кПа с получением смеси продуктов, которые в основном соответствуют определенному распределению фтор-заместителей при атомах углерода, смеси галогенуглеводородных исходных веществ. 2 з.п. ф-лы, 3 ил., 1 табл.

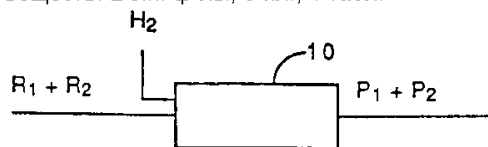


РИС. 1



RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 067 971** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 07 C 19/08, 17/00**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 5011047/04, 31.01.1992

(30) Priority: 09.04.1991 US 682764

(46) Date of publication: 20.10.1996

(71) Applicant:
E.I.Djupon de Nemur ehnd Kompani (US)

(72) Inventor: Khenri Villiam Manogue[US],
V.N.Mallikarjuna Rao[UA]

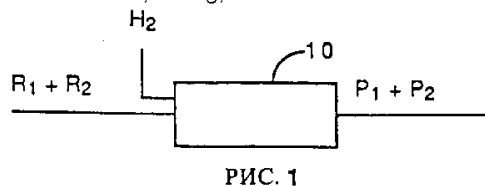
(73) Proprietor:
E.I.Djupon de Nemur ehnd Kompani (US)

(54) **METHOD FOR HYDROGENOLYSIS OF HALOCARBONS**

(57) Abstract:

FIELD: cooling agents and solvents.
SUBSTANCE: mixtures of halocarbons containing fluorine and chlorine and/or bromine are brought in contact with hydrogen in the presence of silicium and/or a metal selected from the group: aluminium, molybdenum, titanium, iron and copper (or alloys thereof). The reactor is either empty, or filled with particles or those formed of the above mentioned metals or of carbon with a low surface area. The process is carried out at the temperature 350-700 C and the pressure from 100 to 7000 kPa

resulting in a mixture of products, in which distribution of the fluorine substituents at the carbon atoms mainly corresponds to that in the starting mixture of halocarbon compounds. EFFECT: new cooling agents obtained. 3 cl, 3 dwg, 1 tbl



Настоящее изобретение относится к получению галогензамещенных углеводородов и, в частности, к способам гидрогенолиза галогенуглеводородов, содержащих фтор, хлор или бром.

В настоящее время значительный интерес проявляется к галогензамещенным углеводородам, включая необходимость обеспечения разработки эффективных способов уменьшения содержания хлора и/или брома в них. Гидрогенолиз является известным способом для достижения этой цели.

Гидрогенолиз может приводить к селективной реакции одного изомера в присутствии другого. Например, пат. США N 4319060 раскрывает способ селективного гидрогенолиза на палладиевом катализаторе CFC-114a в присутствии CFC-114 и описывает взаимодействие сырья, содержащего CFC-114 (96-97%) и CFC-114a (3-4%), на Pd/C с получением смеси, содержащей 95,7 мас. CFC-114, 2,5 мас. HFC-134a, 1 мас. HFC-134 и 0,8% сверхгидрированного продукта, CF_3CH_3C . Garvasutti et. al. J. Fluorine Chem. 19,1-20 (1981/82) также раскрывает гидрогенолиз изомеров дихлортetraфторэтана в изомеры тетрафторэтана и отмечает, что не только симметричный изомер, CFC-114, менее реакционноспособен, чем асимметричный изомер, CFC-114a, но также, что некоторые из CFC-114 изомеризуются в CFC-114a в условиях реакции. Таким образом, при гидрогенолизе смесей фторхлоруглеводородов на катализаторе гидрирования селективная реакция и изомеризация могут приводить к получению смеси продуктов гидрирования, которая отличается в отношении распределения фтор-заместителей на углеродных атомах от смеси реагентов.

Раскрывается гидрогенолиз некоторых фторхлоруглеводородов с использованием трубчатых реакторов, изготовленных из различных материалов. Например, пат. США N 2615926 раскрывает использование трубок из платины, пат. США N 2704775 раскрывает использование трубчатых реакторов из никеля и нержавеющей стали и пат. США N 3042727 раскрывает использование трубки Vycor R.

Наиболее близким аналогом к заявляемому способу является способ гидрогенолиза определенных исходных веществ до тетрафторэтана при использовании катализатора гидрирования, например палладия, нанесенного на оксид алюминия, или углерод (пат. Великобритании N 1578933, 1980 г.) В известном способе исходные галогенуглеводороды контактируют с водородом в количестве, по крайней мере, 0,5 моля водорода на моль исходного сырья при повышенной температуре (200-400°C) и повышенном давлении в реакционном сосуде из металла, например из никелевого сплава. Однако, как указывается в пат. Великобритании N 1578933, получаемый продукт тетрафторэтана зависит в значительной степени от выбора исходных веществ. Когда исходное органическое вещество представляет собой CF_3CCL_2F (CFC-114a), то получают CF_3CH_2F (HFC-134a), почти исключая CHF_2CHF_2 (HFC-134); а когда исходное

органическое вещество представляет собой $CCLF_2CCLF_2$ (CFC-114), то продукт реакции обычно включает в себя смесь двух изомеров тетрафторэтана.

Существует потребность в разработке способа превращения смеси галогенуглеводородов в смесь более гидрогенизированных галогенуглеводородов с высокой селективностью и, в частности, в разработке такого способа, в котором образование твердых веществ и закупорка реакционных сосудов доведены до минимума.

Настоящее изобретение описывает способ гидрогенолиза смеси двух исходных галогенуглеводородов формулы $C_nH_mF_pX_q$, где X есть Cl или Br, n целое число от 1 до 4, m целое число от 0 до 8, p целое число от 1 до 9 и q целое число от 1 до 9 (при условии, что $m+p+q$ равняется $2n+2$), где распределение фтор-заместителей на углеродных атомах первого исходного галогенуглеводорода в указанной смеси отличается от распределения фтор-заместителей на углеродных атомах второго исходного галогенуглеводорода в указанной смеси. В способе используется реакционный сосуд (например, трубка) из алюминия, молибдена, титана, никеля, железа, кобальта или их сплавов, или из карбида кремния, который является пустым или заполненным частицами или сформированным частицами из алюминия, молибдена, титана, никеля, железа, кобальта или из сплавов, или карбида кремния, или углерода с низкой площадью поверхности, и способ включает контактирование смеси галогенуглеводородов с, по крайней мере, 0,5 молями водорода на моль указанных исходных галогенуглеводородов в указанной смеси, подвергающейся гидрогенолизу при температуре от 350 до 700°C и давлении от 100 kPa до 7000 kPa в реакционном сосуде в течение времени, достаточного для того, чтобы получить смесь продуктов, содержащую продукт гидрогенолиза указанного первого исходного галогенуглеводорода, в котором по крайней мере один X указанного первого исходного галогенуглеводорода замещен атомом водорода и распределение фтор-заместителей при углеродных атомах является таким же, как распределение фтор-заместителей при углеродных атомах в указанном первом исходном галогенуглеводороде, содержащую продукт гидрогенолиза указанного второго исходного галогенуглеводорода, в котором по крайней мере один X указанного второго исходного галогенуглеводорода замещен атомом водорода и распределение фтор-заместителей при углеродных атомах является таким же, как распределение фтор-заместителей при углеродных атомах в указанном втором исходном галогенуглеводороде, и имеющую молярное отношение указанного продукта гидрогенолиза первого исходного галогенуглеводорода к указанному продукту гидрогенолиза второго исходного галогенуглеводорода, в основном равное молярному отношению указанного первого исходного галогенуглеводорода к указанному второму исходному галогенуглеводороду в указанной смеси исходных галогенуглеводородов.

Рисунок 1 представляет собой схематическое изображение реактора, сконструированного и действующего в соответствии с настоящим изобретением.

Рисунок 2 представляет собой схематическое изображение многостадийного способа, применяющего реактор, сконструированный и действующий в соответствии с настоящим изобретением.

Рисунок 3 представляет собой схематическое изображение многостадийного способа, применяющего реактор, сконструированный и действующий в соответствии с настоящим изобретением.

Настоящее изобретение обеспечивает способ получения смеси продуктов гидрогенолиза, которая в основном соответствует (в плане распределения фтор-заместителей при углеродных атомах) смеси исходных галогенуглеводородов. Важным аспектом настоящего изобретения является поведение гидрогенолиза смеси исходных галогенуглеводородов в присутствии карбида кремния и/или по крайней мере одного металла, выбранного из алюминия, молибдена, титана, железа, кобальта или их сплавов. Металлы могут быть нанесены на внутреннюю поверхность реакционного сосуда (например, электроосаждением металлов или распылением металлов или их сплавов на внутреннюю поверхность). Такое покрытие может помочь свести к минимуму коррозию стенки реакционного сосуда. Реакционный сосуд из этих материалов (например, металлическая трубка), произвольно набиваемый металлом в подходящей форме или инертным материалом, таким как диоксид кремния, карбид кремния или углерод с низкой площадью поверхности (например, кокс в виде дробы), может быть также использован. Когда говорят о сплавах, то имеют в виду никелевый сплав, содержащий от 1 до 99,9 мас. никеля, кобальтовый сплав, содержащий от 1 до 99,9 мас. кобальта, сплав железа, содержащий от 0,2 до 99,9 мас. железа, молибденовый сплав, содержащий от 70 до 99,9 мас. молибдена, алюминиевый сплав, содержащий от 80 до 99,9 мас. алюминия и титановый сплав, содержащий от 72 до 99,9 мас. титана.

Предпочтительно остаток этих сплавов выбирают так, что сплав в основном состоит из (1) одного или более металлов, выбранных из алюминия, молибдена, титана, никеля, железа и кобальта, и дополнительно (11) из хрома и/или вольфрама.

Предпочтительным вариантом является использование реакционного сосуда, представляющего собой либо сплав, содержащий (везде далее указаны массовые) около 76% никеля, около 15,5% хрома и около 8% железа, либо сплав, содержащий около 59% никеля, около 15,5% хрома, около 16% молибдена и около 3,75% вольфрама. Причем реакционный сосуд является либо пустым, либо наполненным сплавами вышеуказанных составов.

Наиболее предпочтительным для осуществления этого изобретения являются никель или сплавы никеля, такие как сплавы, содержащие от 52% до 80% никеля, например никелевый сплав Inconel[®] 600 или сплав Hastelloy[®] C 276.

При использовании в качестве набивки

металл, сплавы или инертный материал могут быть частицами или иметь формы, такие как, например, перфорированные пластины, седла, кольца (например, Pall[®] кольца), проволока, сетка, крошка, трубка, дробь, металлическая сетка, вата. Хотя можно использовать пустой реакционный сосуд (например, пустую трубку), использование этого типа набивочного материала может обеспечить преимущество, заключающееся в дополнительном перемешивании. Эти типы набивочного материала могут служить в качестве материалов-теплоносителей. Во многих вариантах осуществления изобретения перфорированные пластины, седла и кольца могут быть особенно полезны.

Изобретение применимо к гидрогенолизу некоторых галогенуглеводородных смесей. Смеси включают два галогенуглеводородных исходных вещества, каждое из которых содержит от 1 до 4 атомов углерода, и могут быть представлены в обобщенном виде эмпирической формулой $C_nH_mF_pX_q$, где X есть Cl или Br, предпочтительно Cl, n целое число от 1 до 4, m целое число от 0 до 8, p - целое число от 1 до 9 и q целое число от 1 до 9, при условии, что $m+p+q \geq 2n+2$. Одно из этих двух галогенуглеводородных исходных веществ имеет распределение фтор-заместителей при углеродных атомах, которое отличается от распределения фтор-заместителей при углеродных атомах другого вещества. Другими словами, либо два галогенуглеводородных исходных вещества имеют различное число углеродных атомов и/или атомов фтора, или если каждый X замещается водородом в каждом из двух галогенуглеводородных исходных веществах, то два образующихся соединения должны быть изомерами.

В одном из вариантов осуществления изобретения изомерные галогенуглеводороды, выбранные из галогенуглеводородов вышеуказанной общей формулы (например, $CClF_2CClF_2$ и CCl_2FCF_3), и водород вводят в реактор при соответствующих условиях для того, чтобы удалить из исходных веществ по крайней мере один из галогенов, не являющийся фтором. Во всех случаях изомеризация продуктов реакции минимальна (менее чем 5%).

В другом варианте осуществления изобретения смеси неизомерных галогенуглеводородов, выбранных из галогенуглеводородов вышеуказанной общей формулы (например, CF_3CCl_2F и CF_3CClF_2), и водород подают в реактор при соответствующих условиях для того, чтобы удалить по крайней мере один из не-фтор галогенов из исходных веществ. Примеры других смесей неизомерных галогенуглеводородов включают CCl_2FCF_3 и CCl_2F_2 ; CCl_2FCF_3 и $CHClF_2$; CCl_2FCF_3 и $CF_3CCl_2CF_3$; $CClF_2CClF_2$ и CCl_2F_2 ; $CClF_2CClF_2$ и $CClF_2CClF_2$ и $CHClF_2$;

$CClF_2CClF_2$ и CF_3CClF_2 ; $CClF_2CClF_2$ и $CF_3CCl_2CF_3$; $CF_3CCl_2CF_3$ и CCl_2F_2 ; $CF_3CCl_2CF_3$ и $CHClF_2$.

Смесь галогенуглеводородов, подаваемая в реактор, может содержать дополнительно к первому галогенуглеводородному исходному веществу и второму галогенуглеводородному исходному веществу, описанным выше,

другие галогенуглеводороды (которые могут или не могут претерпевать гидрогенолиз в реакторе) и инертные вещества, такие как азот, и углеводороды (например, CH_4 или C_2H_6). Например, там, где первым и вторым галогенуглеводородными исходными веществами являются CClF , 2CClF_2 и CCl_2FCF_3 , смесь галогенуглеводородов исходных веществ может также содержать другой галогенуглеводород, выбранный из группы, включающей CClF_2CF_3 , CCl_2F_2 , CHClF_2 и $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{CF}_3$.

Во многих вариантах осуществления изобретения молярное отношение первого галогенуглеводородного исходного вещества к второму галогенуглеводородному исходному веществу находится между 1:99 и 99:1. В некоторых вариантах осуществления изобретения молярное отношение первого галогенуглеводородного исходного вещества к второму галогенуглеводородному исходному веществу находится между около 1:9 и 9:1, часто между около 1:3 и 3:1.

Предпочтительный вариант осуществления способа включает смеси, в которых первое и второе галогенуглеводородные исходные вещества представлены формулой $\text{C}_n\text{H}_m\text{F}_p\text{X}_q$, где $n \geq 2$, $m \geq 0$, $p \geq 5$, $q \geq 1$; где $n \geq 2$, $m \geq 0$, $p \geq 4$, $q \geq 2$; где $n \geq 1$, $m \geq 0$, $p \geq 2$ и/или где $n \geq 1$, $m \geq 1$, $p \geq 2$, $q \geq 1$.

Вышеуказанные галогенуглеводороды являются либо готовыми продуктами (коммерчески допустимыми), либо могут быть получены известными способами и/или получены модификацией известных способов.

Как ранее указывалось, первое и второе галогенуглеводородные исходные вещества, будучи подвергнуты способу согласно изобретению, превращаются в продукты, в которых один или более X (например, хлор) замещаются водородом. В соответствии с этим изобретением получают смесь продуктов, которая содержит (1) продукт гидрогенолиза одного из указанных двух галогенуглеводородных исходных веществ, где распределение фтор-заместителей при углеродных атомах является тем же самым, что и распределение фтор-заместителей при углеродных атомах указанного первого исходного вещества, и (2) продукт гидрогенолиза второго из указанных двух галогенуглеводородных исходных веществ, в котором распределение фтор-заместителей при углеродных атомах является тем же самым, что и распределение фтор-заместителей при углеродных атомах указанного второго исходного вещества.

Продукты реакции гидрогенолиза C_1 галогенуглеводородов предпочтительно содержат один или два атома водорода, более предпочтительно один. Продукты реакции гидрогенолиза

C_2 галогенуглеводородов предпочтительно содержат от одного до трех атомов водорода, более предпочтительно от одного до двух.

Продукты гидрогенолиза C_3 галогенуглеводородов предпочтительно содержат от одного до пяти атомов водорода, причем предпочтительным является содержание от одного до четырех атомов водорода.

Предпочтителен способ настоящего изобретения, в котором олефин не является основным продуктом. Это особенно важно при

гидрогенолизе многоуглеродных галогенуглеводородов, где имеют значение такие факторы, как получение высших олефинов.

Вместо этого основной продукт превращения включает в себя продукты гидрогенолиза, в которых по крайней мере один X каждого из галогенуглеводородных исходных веществ замещается атомом водорода. Например, $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{F}$ может быть превращен с высокой селективностью в продукт гидрогенолиза, содержащий главным образом CF_3CHClF и $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ с очень малым образованием олефина. В предпочтительном варианте осуществления настоящего изобретения использование галогенуглеводородов, содержащих фтор и хлор, позволяет получить продукты гидрогенолиза, по крайней мере, около 90% которых содержат то же самое число фтора, как и исходный галогенуглеводород.

В способе настоящего изобретения потеря выхода по олефинам, связанным побочным продуктам, углеводородам, продуктам дробления или углерода, составляет менее чем 10%. Примерами олефинов являются такие продукты, как CClF , CCF_2 или CF_2 , CF_2 , первый из которых может быть получен при гидрогенолизе $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ и последний при гидрогенолизе $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$.

Примером связанного побочного продукта является $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_3$, который может быть получен гидрогенолизом $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$.

Примерами углеводородных продуктов являются CH_4 , C_2H_6 и C_3H_8 , которые могут быть получены гидрогенолизом CCl_2F_2 , $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ или $\text{CF}_3\text{CClF}_2\text{CF}_3$ соответственно.

Примерами продуктов дробления являются CF_3H и CH_2F_2 , которые могут быть получены гидрогенолизом $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{F}$ и его изомера. Способ может проводиться таким образом, что образование твердых веществ в реакторе будет незначительно, таким образом обеспечивая длительную эксплуатацию (режим работы) с редкой закупоркой реактора.

Температура реакции может варьироваться от 350 до 700 °C. Предпочтительно температура реакции составляет, по крайней мере, около 400 °C. Для многих реакций, особенно гидрогенолиза смесей галогенуглеводородов, содержащих 2 углерода, температура, по крайней мере, около 500 °C является особенно предпочтительной.

Количество водорода, содержащегося в потоке газа, контактируемого с газообразными галогенуглеводородами, подвергающимися гидрогенолизу, должно составлять, по крайней мере, 0,5 моля на моль указанных галогенуглеводородов.

В общем, количество водорода предпочтительно колеблется от 2 до 60 молей на моль указанных галогенуглеводородов и более предпочтительно колеблется от 10 до 30 молей на моль указанных галогенуглеводородов.

Водород может подаваться либо в чистом виде, либо разбавленным инертным газом, например азотом, гелием или аргоном. Предпочтительно для достижения высокой селективности водород добавляют в достаточных количествах для того, чтобы

получить вытекающей из реактора поток, содержащий, по крайней мере, около 0,5% молярных водорода.

Способ можно осуществлять в широком диапазоне давлений. Большей частью используют атмосферное (т.е. 0 фунт/кв.дюйм (0 кг/см²)) или суператмосферное давление вплоть до 1000 фунт/кв.дюйм (70,3 кг/см²). Предпочтительно давление составляет, по крайней мере, около 25 фунт/кв.дюйм (1,758 кг/см²).

Степень замещения галогена водородом увеличивается со временем реакции. Время реакции между 0,1 минутами и 25 минутами является предпочтительными. Наиболее предпочтительно время реакции между 0,2 и 8 минутами.

Важный признак способа изобретения заключается в том, что посредством подбора соответствующего металла и условий проведения процесса можно получить требуемый галогенуглеводородный продукт гидрогенолиза в качестве основного продукта с высокой селективностью и минимальным образованием нежелательных побочных продуктов. Как результат, во время гидрогенолиза смеси галогенуглеводородов исходных веществ в соответствии с этим изобретением может быть получена смесь продуктов, в которой молярное отношение продукта гидрогенолиза первого галогенуглеводородного исходного вещества к продукту гидрогенолиза второго галогенуглеводородного исходного вещества является, в основном равным молярному отношению первого галогенуглеводородного исходного вещества к второму галогенуглеводородному исходному веществу в смеси галогенуглеводородных исходных веществ. Хотя эти молярные отношения продуктов гидрогенолиза и исходных веществ в основном равны, такие факторы, как разница между чувствительностью первого галогенуглеводородного исходного вещества и чувствительностью второго галогенуглеводородного исходного вещества к условиям проведения способа (например, температуре) могут влиять на молярное отношение продуктов гидрогенолиза в вытекающем из реактора потоке.

Тем не менее в соответствии с этим изобретением условия способа могут быть легко контролируемы и непрореагировавшие исходные вещества могут быть рециркулируемы при необходимости для того, чтобы обеспечить в основном одну и ту же конверсию первого и второго галогенуглеводородных исходных веществ.

Как результат, молярное отношение продукта гидрогенолиза первого галогенуглеводородного исходного вещества к продукту гидрогенолиза второго галогенуглеводородного исходного вещества составляет обычно около 10% молярного отношения соответствующих галогенуглеводородных исходных веществ.

Предпочтительно время реакции и температуру выбирают таким образом, чтобы получить большее время пробега процесса (более 1000 часов) без закупорки реактора и обеспечить в качестве главного продукта конверсии продукт гидрогенолиза, который сохраняет содержание фтора исходного галогенуглеводорода, в то время как по крайней мере один X замещается на водород.

Во многих вариантах осуществления изобретения время реакции и температуру контролируют таким образом, что, по крайней мере, около 90% превращаемого галогенуглеводорода имеет то же самое число атомов фтора, как и галогенуглеводородное исходное вещество.

Также во многих вариантах осуществления изобретения суммарные потери выхода по олефинам, связанным побочным продуктам, углеводородам или продуктам дробления составляет менее чем 10%.

Дополнительный желательный признак заключается в том, что при помощи подбора соответствующего реакционного сосуда и облицовки (например, металлы, сплавы или инертные материалы) и условий проведения способа продукты гидрогенолиза могут содержать при высокой селективности как раз продукт с меньшим содержанием хлора или брома, чем присутствовало в исходном веществе, что особенно полезно, когда q 2 или более, и желательно получить основной продукт конверсии, продукт гидрогенолиза, который содержит хлор или бром.

Например, начиная с одноуглеродного соединения, содержащего два или более атомов хлора или брома, можно получить при высокой селективности продукты, содержащие на один хлор или бром меньше.

Предпочтительно, по крайней мере, чтобы около 10% указанного первого галогенуглеводородного исходного вещества и 10% указанного второго галогенуглеводородного исходного вещества превращались в продукт гидрогенолиза во время одного прохода через реактор. Хотя существенные конверсии указанных первого и второго галогенуглеводородных исходных веществ (например, около 90% или более каждого) могут быть достигнуты сразу при проходе через систему, однако более высокие конверсии могут быть также достигнуты путем рециркуляции непрореагировавших галогенуглеводородов или промежуточных продуктов в условиях процесса.

Способ настоящего изобретения может быть комбинирован с другими способами в различные многостадийные способы для получения смесей галогензамещенных углеводородов. Например, многостадийные способы могут включать синтез галогенуглеводородных исходных веществ, вводимых в реактор гидрогенолиза. Вытекающий из реактора гидрогенолиза поток будет содержать HX (т.е. HCl или HBr), может также содержать небольшие количества HF и/или олефинов. Многостадийные способы могут также включать очистку вытекающего из реактора гидрогенолиза потока, например, для того, чтобы удалить олефины и/или отделить продукты гидрогенолиза.

Полагают, что способы настоящего изобретения характеризуются относительно высокими энергиями активации по сравнению с каталитическим гидрогенолизом на обычном Pd/C катализаторе.

Например, найдено, что энергия активации для гидрогенолиза CF₃CCl₂F на 0,5% Pd/C катализатора при температуре от 167 до 200 °C составляет 14-17 ккал/моль. Найдено, что энергия активации для гидрогенолиза CF₃CHClF на 0,5% Pd/C катализатора при температуре от 249 до 288°C составляет

22-28 ккал/моль. В противоположность этому найдено, что энергии активации для реакций гидрогенолиза этих соединений, проводимых в реакционных сосудах настоящего изобретения, являются значительно большими, как это представлено в таблице А, где

- 1) F114a $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{F}$,
- 2) F114x DuPont коммерческий $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$, содержащий некоторое количество $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{F}$,
- 3) F124 CF_3CHClF .

Продукты реакции могут быть отделены и очищены обычными методами. Продукты могут быть использованы в качестве растворителей, газообразующих средств, хладагентов и взрывчатых веществ.

Применение данного изобретения далее иллюстрируется путем отсылки к рисунку 1, где смесь галогенуглеводородов двух галогенуглеводородных исходных веществ R_1 и R_2 вводят наряду с водородом (т.е. H_2) в реактор (10), сконструированный и работающий в соответствии с настоящим изобретением.

Продукты реакции P_1 и P_2 соответственно представляют собой продукты гидрогенолиза R_1 и R_2 , и молярное отношение $\text{P}_1:\text{P}_2$ в основном равно молярному отношению $\text{R}_1:\text{R}_2$. Должно быть очевидно, что там, где реакционная способность R_1 и R_2 в гидрогенолизе различна, следует либо выбирать время реакции, чтобы получить существенно полный гидрогенолиз R_1 и R_2 за время одного прохода через реактор, либо непрореагировавшее исходное вещество следует подвергнуть дальнейшему гидрогенолизу в соответствии с настоящим изобретением (например, используя дополнительные реакторы или рециркулируя непрореагировавшее исходное вещество обратно в реактор (10)).

Рисунок 2 иллюстрирует применение многостадийного способа получения смеси CHF_2CHF_2 и CH_2FCF_3 . В иллюстрируемом способе смесь галогенуглеводородных исходных веществ $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ и CCl_2FCF_3 из подающей линии 103 подают вместе с водородом из подающей линии (104) в реактор (110), сконструированный и работающий в соответствии с настоящим изобретением. P_3 представляет собой продукт гидрогенолиза $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ (т.е. CHF_2CHF_2 и, если гидрогенолиз не прошел полностью, $\text{CClF}_2\text{CHF}_2$) и P_4 представляет собой продукт гидрогенолиза CCl_2FCF_3 (т.е. CH_2FCF_3 и, если гидрогенолиз не прошел полностью, CHClFCF_3).

Продукты гидрогенолиза P_3 и P_4 выводят наряду с другими веществами из реактора (110) и вводят в систему разделения, такую как колонна дистилляции (112), и любой из непрореагировавших $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ и/или CCl_2FCF_3 рециркулируют в реактор, используя рециркуляционную линию (114). В соответствии с настоящим изобретением молярное отношение P_3 к P_4 в основном равно молярному отношению $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ к CCl_2FCF_3 , вводимых в реактор (110) из питающей линии (103).

Более того при желании $\text{CClF}_2\text{CHF}_2$ и CHClFCF_3 могут быть возвращены, так что

смесь CHF_2CHF_2 и CH_2FCF_3 , образующаяся в ходе осуществления способа, имеет молярное отношение CHF_2CHF_2 к CH_2FCF_3 , которое в основном равно молярному отношению $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ к CCl_2FCF_3 , вводимых в реактор (110) из подающей линии (103).

Подача $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ и CCl_2FCF_3 через питающую линию (103) может быть обеспечена различными путями. Например, поток, содержащий более чем 75% CFC-114, может быть подведен к питающей линии (103) от линии (101), поток, содержащий более чем 75% CFC-114a, может быть подведен к питающей линии (103) от линии (102) и относительные скорости подачи через линии (102) и (101) могут быть отрегулированы.

Потоки, вводимые через линии (102) и (101) могут быть получены различными путями. Вещество, содержащее $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$, питающей линии (101) может быть получено в реакторе (116) путем взаимодействия $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$ с HF. Дается ссылка на парофазную реакцию над CrF_3 катализатором, раскрываемая в пат.США N 4155881. $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$, вводимый в реактор (116), может быть получен в реакторе (118) путем взаимодействия CCl_2 , CCl_2 , Cl_2 и HF. Дается ссылка на жидкофазные реакции пат.США N 2062743, пат. США N 2146725, пат.США N 2005708 и пат.США N 2005710, использующие SbCl_5 катализатор.

$\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$, полученный в реакторе (118), вводят в реактор (119) через технологическую линию (120). По желанию некоторое количество $\text{CCl}_2\text{FCClF}_2$, полученный в реакторе (118), вводят в реактор (116) через технологическую линию (120). Дается ссылка на жидкофазную изомеризацию с использованием AlCl_3 катализатора, раскрытого в W.T.Miller et.al. g.Amer.Chem.Soc. 72, pp. 705-707 (1950), и на парофазную изомеризацию с использованием активированного алюмоокисного катализатора, раскрытую в пат.США N 3138559.

CCl_3CF_3 , полученный в реакторе (124), может взаимодействовать с HF в реакторе (126) с получением CCl_2FCF_3 , содержащего вещества питающей линии (102). Дается ссылка на жидкофазный способ, раскрытый в публикации Евр.пат N 349190, с использованием TaCl_5 катализатора и на парофазный способ, раскрытый в пат.США N 2748177, с использованием AlF_3 катализатора.

Рисунок 3 иллюстрирует применение настоящего изобретения в многостадийном способе для получения очищенной смеси CHF_2CHF_2 и CH_2FCF_3 . В иллюстрируемом способе смесь галогенуглеводородных исходных веществ $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ и CCl_2FCF_3 из линии питания (203) подают вместе с водородом из линии питания (204) в реактор (210), сконструированный и работающий в соответствии с данным изобретением.

P_5 представляет собой $\text{CClF}_2\text{CHF}_2$ и CHF_2CHF_2 , продукт гидрогенолиза $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$, и P_6 представляет собой CHClFCF_3 и CH_2FCF_3 , продукт гидрогенолиза CCl_2FCF_3 . Реактор может работать таким образом, что достигается за один проход

гидрогенолиз всего $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ и всего CCl_2FCF_3 . С другой стороны, непрореагировавшее исходное вещество может быть отделено от P_5 и P_6 и возвращено в цикл. В любом случае в соответствии с данным изобретением молярное отношение $\text{P}_5:\text{P}_6$ в основном равно отношению $\text{CClF}_2\text{CClF}_2:\text{CCl}_2\text{FCF}_3$ в галогенуглеводородной смеси (исключая повторный цикл), подаваемой в реактор (210).

Связанные продукты гидрогенолиза вводят (после удаления большей части избыточного водорода и HCl побочного продукта) в систему разделения, такую как колонна дистилляции (212), причем смесь, состоящую в основном из CHF_2CHF_2 и CH_2FCF_3 , отводят через линию (216) и смесь, состоящую в основном из $\text{CClF}_2\text{CHF}_2$ и CHClFCF_3 , отводят через линию (218).

Смесь изомеров $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ обрабатывают водородом в реакторе (220) для удаления любых примесей олефинов. Способ, описанный в пат. США N 5001283, может быть применен для удаления даже относительно малых количеств олефиновых продуктов. С другой стороны, единственный способ очистки, чтобы удалить примеси олефинов, может быть применен до разделения.

Практика осуществления изобретения станет очевидной из следующих примеров, не ограничивающих его.

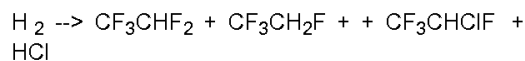
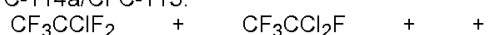
В примерах применяют следующую методику, если не оговорено особо.

Используют проточный реактор с микропроцессорным контролем. Реактор представляет собой U-образный трубчатый реактор из Hastelloy C 276 никелевого сплава размером 3/8 дюйма на 15 дюймов (0,95 см на 38,1 см), работающий при давлении 300 фунт/дюйм² изб. (21 кг/см²), помещаемый в псевдооживленную песчаную баню и нагреваемый до температуры вплоть до 650 °C. Hastelloy C 276 представляет собой коммерческий сплав, содержащий 59% никеля, 15,5% хрома, 16% молибдена и 3,75% вольфрама.

Водород в виде газа дозируют в систему через регуляторы потока массы. Жидкие галогенуглеводороды подводят из впрыскивающего насоса и испаряют перед вводом в реактор. Конверсии и выход измеряют, отбирая образцы газового потока в газовый хроматограф. Продукты идентифицируют по времени удерживания методом газовой хроматографии путем отбора проб с линии методом газовой хроматографии/масс-спектрометрии и гх/ик, чтобы идентифицировать пик.

Примеры демонстрируют гидрогенолиз за один проход и касаются только основных продуктов гидрогенолиза и не касаются непрореагировавших исходных веществ. Любому специалисту в данной области понятно, что непрореагировавшие исходные вещества могут быть отделены от продуктов реакции и возвращены в процесс в соответствии с настоящим изобретением и что промежуточные продукты (т. е. продукты, содержащие Cl) могут также быть возвращены для дальнейшего гидрогенолиза.

ПРИМЕР 1. ГИДРОГЕНОЛИЗ СМЕСЕЙ CFC-114a/CFC-115:



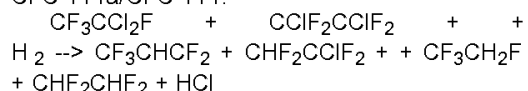
Смеси (CFC-114a), хлорпентафторэтан (CFC-115) и водород подают в реактор, работающий при нескольких температурах в течение 93 часов. В течение периода 10,5 часов при 650 °C, при среднем времени синтеза 37 часов, при скоростях подачи жидкости 6,1 мл/час для CFC-114a и 0,7 мл/час для CFC-115 и скорости подачи водорода 260 см³/мин (в расчете на 1 атм и комнатную температуру) обеспечивают молярное отношение (CFC-114a + + CFC-115): H_2 , равное 1: 11, и органический компонент выводимого потока из вводимого в реактор содержит в среднем (процент по площади) 4,09% пентафторэтана (HFC-125), 0,35% CFC-115, 86,1% HFC-134a, 6,76% HCFC-124 и менее чем 0,1% CFC-114a. При 600 °C и тех же самых скоростях подачи в течение периода 10,5 часа при среднем времени синтеза 61 час смесь органических продуктов, вытекающая из реактора, состоит из 2,50% HFC-125, 1,62% CFC-115, 54,7% HFC-134a, 40% HCFC-124 и 0,41% CFC-114a.

ПРИМЕР 2. ГИДРОГЕНОЛИЗ СМЕСЕЙ CFC-114a/CFC-12:

$\text{CCl}_2\text{F}_2 + \text{CF}_3\text{CCl}_2\text{F} + + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{F}_2 + \text{CHClF}_2 + + \text{CF}_3\text{CH}_2\text{F} + \text{CF}_3\text{CHClF} + \text{HCl}$ Смеси 2,2-дихлор-1,1,1,2-тетрафторэтана (CFC-114a), дихлордиформетана (CFC-12) и водорода вводят в реактор, работающий при нескольких температурах в течение 92 часов. В течение периода 10,5 часов при 600 °C, при среднем времени синтеза 38 часов, со скоростями подачи жидкости 11,9 мл/час для CFC-114a и 1,2 мл/час CFC-12 и скорости подачи водорода 500 см³/мин (в расчете на 1 атм и комнатную температуру) обеспечивают молярное отношение (CFC-114a + CFC-12): H_2 , равное 1:11, и органический компонент, выводимый из реактора, содержит в среднем (процент по площади) 0,97% диформетана (HFC-32), 1,57% хлордиформетана (FCFC-22) и 0,25% CFC-12, а также 37,7% HFC-134a, 56% HCFC-124 и 2,8% CFC-114a.

Температуру понижают до 550 °C. В течение периода 6 часов при среднем времени синтеза 55 часов усредненный органический компонент потока, выводимого из реактора, составлял 0,71% HFC-32, 1,28% HCFC-22, 2,21% CFC-12, 4,22% HFC-134a, 49% HCFC-124 и 42,8% CFC-114a.

ПРИМЕР 3. ГИДРОГЕНОЛИЗ СМЕСЕЙ CFC-114a/CFC-114:



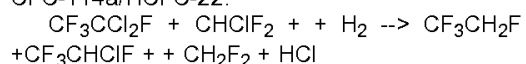
Различные смеси 2,2-дихлор-1,1,1,2-тетрафторэтана (CFC-114a) и 1,2-дихлор-1,2,2,2-тетрафторэтана (CFC-114) и водород вводят в реактор в течение периода 170 часов. В течение периода 11 часов при 600 °C, при среднем времени синтеза 50 часов, при молярном отношении подачи водорода к изомерам CFC-114/114a 11: 1 и скорости подачи жидкости 13,2 мл/час, равной смеси 2,2-дихлор- и 1,2-дихлоризомеров, средняя конверсия 2,2-дихлоризомера составляла 98% и средняя конверсия 1,2-дихлоризомера составляла

80% Вытекающий из реактора поток содержал в дополнение к HCl и H₂ 1,36% HFC-134, 0,67% HCFC-124a и 0,68% CFC-114, также 1,34% HFC-134a, 2,04% HCFC-124 и 0,06% CFC-114a.

В течение периода 13,5 часов при 600°C, при среднем времени синтеза 115 часов, при молярном отношении подачи водорода к CFC-114a/114 изомеров 11:1 и скорости подачи жидкости 3 мл/час 11:1 смеси CFC-114a/114 средняя конверсия CFC-114a составляла 100% и средняя конверсия CFC-114 составляла 96%

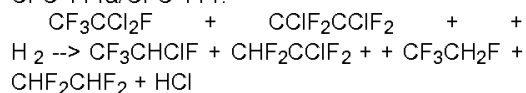
Вытекающий из реактора поток содержал в дополнение к HCl и H₂ 4,35% HFC-134a, 1,35% HCFC-124 и менее чем 0,1% CFC-114a, также 0,153% HFC-134, 0,066% HCFC-124a и 0,15% CFC-114.

ПРИМЕР 4. ГИДРОГЕНОЛИЗ СМЕСЕЙ CFC-114a/HCFC-22:



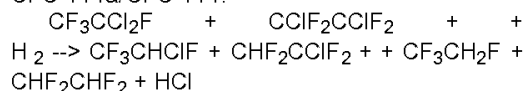
Смеси CFC-114a, HCFC-22 и водород подают в реактор, работающий при нескольких температурах в течение 40 часов. В течение периода времени 10,5 часов при 600°C, при среднем времени синтеза 14 часов, при скоростях подачи жидкости 5,5 мл/час для CFC-114a и 1 мл/час для HCFC-22, скорости подачи водорода 250 см³/мин (в расчете на 1 атм и комнатную температуру) обеспечивают молярное отношение водорода к (HFC-114 + HCFC-22) 10:1, и органический компонент вытекающего из реактора потока содержал в среднем (процент по площади) 51,6% HFC-134a, 35,6% HCFC-124, 0,22% CFC-114a, 4,1% HFC-32 и 5,4% HCFC-22.

ПРИМЕР 5. ГИДРОГЕНОЛИЗ СМЕСЕЙ CFC-114a/CFC-114:



Смесь, содержащую около 8% 2,2-дихлор-1,1,1,2-тетрафторэтана (CFC-114a) и около 92% 1,2-дихлор-1,1,2,2-тетрафторэтана (CFC-114), и водород подают в реактор в течение периода времени 477 часов. В течение периода 11 часов при 470°C, при среднем времени синтеза 67 часов, молярном отношении подачи водорода к изомерам CFC-114/114a 2,1:1 и скорости подачи жидкости 2 мл/час связанных 2,2-дихлор- и 1,2-дихлоризомеров средняя конверсия 2,2-дихлоризомера составляла 86% и средняя конверсия 1,2-дихлоризомера составляла 48% Вытекающий из реактора поток содержал в дополнение к HCl и водороду 2,3% HFC-134, 10,2% HCFC-124a и 13,9% CFC-114, также 0,4% HFC-134a, 1,6% HCFC-124 и 0,3% CFC-114a.

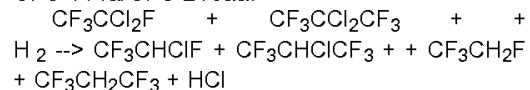
ПРИМЕР 6. ГИДРОГЕНОЛИЗ СМЕСЕЙ CFC-114a/CFC-114:



Смесь, содержащую около 8% 2,2-дихлор-1,1,1,2-тетрафторэтана (CFC-114) и около 92% 1,2-дихлор-1,1,2,2-тетрафторэтана (CFC-114), и водород подают в реактор в течение периода времени 477 часов. В течение периода 3 часа при 560°C, при среднем

времени синтеза 275 часов, при молярном отношении подачи водорода к CFC-114/114a изомерам 2,2:1 и скорости подачи жидкости 1 мл/час связанных 2,2-дихлор- и 1,2-дихлоризомеров средняя конверсия 2,2-дихлоризомера составляла 96% и средняя конверсия 1,2-дихлоризомера составляла 92% Вытекающий из реактора поток содержал в дополнение к HCl и водороду 17,4% HFC-134, 4,5% HCFC-124a и 2% CFC-114, также 2% HFC-134a, 0,5% HCFC-124 и 0,1% CFC-114a.

ПРИМЕР 7. ГИДРОГЕНОЛИЗ СМЕСЕЙ CFC-114a/CFC-216aa:

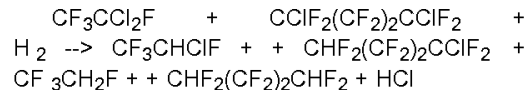


Смеси (CFC-114a) и 2,2-дихлоргексафторпропана (CFC-216aa) и водород вводят в U-образный трубчатый расходный реактор из сплава никеля Inconel 600 размером 0,95 см на 38,1 см, работающий при давлении 2170 kPa и погруженный во флюидизированную песочную баню в течение 100 часов. В течение периода 10 часов при температуре 600°C, при среднем времени синтеза 70 часов, при скорости подачи жидкости, составляющей 6 мл/час для CFC-114a и 1 мл/час для CFC-216aa, и при скорости подачи водорода 260 см³/мин (1 атм и комнатная температура) молярное соотношение (CFC-114a + CFC-216aa):H₂ равно 1:12.

Органическая композиция вытекающего из реактора потока похожа на композицию из примера 1 за исключением продуктов гидрогенолиза CFC-216aa (т.е. CF₃CH₂CF₃ и CF₃CHClCF₃) вместо продуктов гидрогенолиза CFC-115.

Сплав никеля Inconel 600 является коммерческим сплавом, содержащим около 72% никеля, около 14-17% хрома и около 6-10% железа.

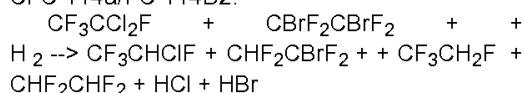
ПРИМЕР 8. ГИДРОГЕНОЛИЗ СМЕСЕЙ CFC-114a/CFC-3181cc:



Смеси (CFC-114a) и 1,4-дихлороктофторбутана (CFC-3181cc) и водорода вводят в U-образный трубчатый расходный реактор из сплава никеля Inconel 617 размером 0,95 см на 38,1 см, работающий при давлении 2170 kPa и погруженный во флюидизированную песочную баню в течение 100 часов. В течение периода 10 часов при температуре 600°C, при среднем времени синтеза 70 часов, при скорости подачи жидкости, составляющей 6 мл/час для CFC-114a и 1,3 мл/час для CFC-3181cc, и при скорости подачи водорода 260 см³/мин (1 атм и комнатная температура) молярное соотношение (CFC-114a + CFC-3181cc):H₂ равно 1:12. Органическая композиция вытекающего из реактора потока похожа на композицию примера 1 за исключением продуктов гидрогенолиза CFC-3181cc (т.е. CHF₂(CF₂)₂CHF₂ и CHF₂(CF₂)₂CClF₂) вместо продуктов гидрогенолиза CFC-115. Сплав никеля Inconel 617 является коммерческим сплавом, содержащим около 44,5% никеля, около 20-24% хрома, около 3% железа, около

10-15% кобальта и около 8-10% молибдена.

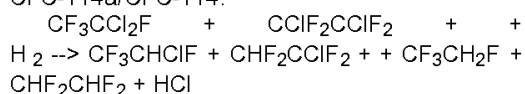
ПРИМЕР 9. ГИДРОГЕНОЛИЗ СМЕСЕЙ CFC-114a/FC-114B2:



Смесь, содержащую 8% 2,2-дихлор-1,1,1,2-тетрафторэтана (CFC-114a) и 92% 1,2-дихлор-1,1,2,2-тетрафторэтана (FC-114B2), и водород вводят в U-образный трубчатый расходный реактор из сплава никеля Monel размером 0,95 см на 38,1 см, работающий при давлении 2170 kPa и погруженный во флюидизированную песочную баню в течение 500 часов. В течение 3 часов при температуре 560°C, при среднем времени синтеза 275 часов, при молярном соотношении в смеси водорода к FC-114B2/CFC-114a изомерам 2: 2, при скорости подачи жидкости 1 мл/час для комбинированных 2,2-дихлор- и 1,2-дихлоризомеров средняя конверсия 2,2-дихлоризомера составляет 96% а средняя конверсия 1,2-дихлоризомера 92%. Вытекающий из реактора поток похож на поток в примере 6 за исключением FC-114B2 и бромсодержащих FC-114B2 продуктов (т.е. HBr и CHF₂CBrF₂) вместо CFC-114 и хлорсодержащих CFC-114 продуктов.

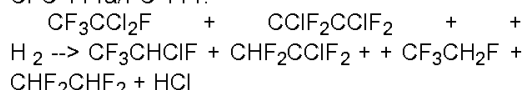
Сплав никеля Monel является коммерческим сплавом, содержащим около 40% никеля, около 27-57% меди, около 0,75-2,5% железа и около 0,5-2,3% марганца.

ПРИМЕР 10. ГИДРОГЕНОЛИЗ СМЕСЕЙ CFC-114a/CFC-114:



Смесь, содержащую 8% 2,2-дихлор-1,1,1,2-тетрафторэтана (CFC-114a) и 92% 1,2-дихлор-1,1,2,2-тетрафторэтана (CFC-114), и водород вводят в U-образный хромированный трубчатый расходный реактор размером 0,95 см на 38,1 см, работающий при давлении 2170 kPa и погруженный во флюидизированную песочную баню в течение 500 часов. В течение 3 часов при температуре 560°C, при среднем времени синтеза, составляющем 275 часов, при молярном соотношении в подаваемой смеси водорода к CFC-114/144a изомерам 2:2, при скорости подачи жидкости 1 мл/час для комбинированных 2,2-дихлор- и 1,2-дихлоризомеров средние результаты конверсии 2,2-дихлоризомера, 1,2-дихлоризомера, а также композиция вытекающего из реактора потока похожи на те же, что и в примере 6.

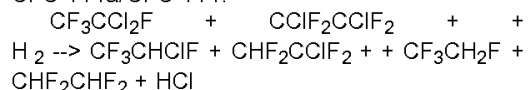
ПРИМЕР 11. ГИДРОГЕНОЛИЗ СМЕСЕЙ CFC-114a/FC-114:



Смесь, содержащую 8% 2,2-дихлор-1,1,1,2-тетрафторэтана (CFC-114a) и 92% 1,2-дихлор-1,1,2,2-тетрафторэтана (CFC-114), и водород вводят в U-образный трубчатый расходный реактор из титана размером 0,95 см на 38,1 см, работающий при давлении 2170 kPa и погруженный во флюидизированную песочную баню в течение

500 часов. В течение периода 3 часа при температуре 560°C, при среднем времени синтеза 275 часов, при молярном соотношении в подаваемой смеси водорода к CFC-114/144a изомерам 2:2, при скорости подачи жидкости 1 мл/час для комбинированных 2,2-дихлор- и 1,2-дихлоризомеров средние результаты конверсии 2,2-дихлоризомера, 1,2-дихлоризомера, а также композиция вытекающего из реактора потока те же, что и в примере 6.

ПРИМЕР 12. ГИДРОГЕНОЛИЗ СМЕСЕЙ CFC-114a/CFC-114:



Смесь, содержащую 8% 2,2-дихлор-1,1,1,2-тетрафторэтана (CFC-114a) и 92% 1,2-дихлор-1,1,2,2-тетрафторэтана (CFC-114), и водород вводят в U-образный трубчатый расходный реактор из сплава никеля Inconel 600 размером 0,95 см на 38,1 см, работающий при давлении 2170 kPa и погруженный во флюидизированную песочную баню в течение 500 часов. В течение периода 3 часа при температуре 560°C, при среднем времени синтеза 275 часов, при молярном соотношении в подаваемой смеси водорода к CFC-114/144a изомерам 2:2, при скорости подачи жидкости 1 мл/час для комбинированных 2,2-дихлор- и 1,2-дихлоризомеров средние результаты конверсии 2,2-дихлоризомера, 1,2-дихлоризомера, а также композиция вытекающего из реактора потока те же, что и в примере 6.

Конкретные варианты осуществления изобретения включены в примеры. Другие варианты осуществления изобретения становятся очевидными специалистам в данной области техники из рассмотрения описания или практики осуществления настоящего изобретения, раскрытых здесь. Понятно, что возможны модификации и вариации, не выходящие за рамки существа и объема новых концепций настоящего изобретения. Еще более понятно, что данное изобретение не ограничивается конкретными рецептурами и примерами, здесь проиллюстрированными, но оно включает в себя такие модифицированные формы его, которые находятся в пределах объема нижеследующей формулы изобретения. TTT1 b1b1b2

Формула изобретения:

1. Способ гидрогенолиза галогенуглеводородов формулы C_nH_m, F_pX_q, где X Cl или Br, n целое число от 1 до 4, m целое число от 0 до 8, p целое число от 1 до 9, q целое число от 1 до 9, при условии, что m + p + q 2n + 2, путем контактирования указанных галогенуглеводородов с водородом в количестве по крайней мере 0,5 моля водорода на моль исходных галогенуглеводородов при повышенной температуре и давлении в реакционном сосуде из металла, отличающийся тем, что в качестве галогенуглеводородов используют смесь двух указанных галогенуглеводородов, в которой распределение фторзаместителей при углеродном атоме первого галогенуглеводорода в исходной смеси

отличается от распределения фторзаместителей при углеродных атомах второго исходного галогенуглеводорода, причем используют реакционный сосуд из алюминия, молибдена, титана, никеля, железа, кобальта или их сплавов или карбида кремния, который является пустым или заполненным частицами или сформованным частицами из алюминия, молибдена, титана, никеля, железа, кобальта или их сплавов, или карбида кремния, или углерода с низкой площадью поверхности, и процесс ведут при давлении 100 - 7000 кПа, при температуре 350 700°C в течение времени, достаточного для того, чтобы получить смесь продуктов, содержащую продукт гидрогенолиза указанного первого галогенуглеводородного исходного вещества, где по крайней мере один X исходного первого галогенуглеводорода замещен атомом водорода и распределение фторзаместителей при углеродных атомах является таким же, как распределение фторзаместителей при углеродных атомах в первом исходном галогенуглеводороде, и продукт гидрогенолиза второго исходного галогенуглеводорода, где по крайней мере один X указанного второго исходного галогенуглерода замещен атомом водорода и распределение фторзаместителей при углеродных атомах является таким же, как распределение фторзаместителей при углеродных атомах в указанном втором исходном галогенуглеводороде, и имеющую молярное отношение указанного продукта гидрогенолиза первого исходного галогенуглеводорода к указанному продукту гидрогенолиза второго исходного галогенуглеводорода, в основном, равное молярному отношению указанного первого исходного галогенуглеводорода к второму исходному галогенуглеводороду в указанной смеси исходных галогенуглеводородов.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что процесс ведут при температуре 400 700°C и давлении 100 3450 кПа.

3. Способ по п.1, отличающийся тем, что п 2.

4. Способ по п.3, отличающийся тем, что процесс ведут при температуре около 500°C.

5. Способ по п.1, отличающийся тем, что первый и второй галогенуглеводороды выбирают из галогенуглеводородов указанной формулы, где n 2, m 0, p 5 и q 1, или n 2, m 0, p 4 и q 2, или n 1, m 0, p 2, q 2, или n 1, m 1, p 2, q 1.

6. Способ по п.1, отличающийся тем, что процесс проводят и присутствии никеля или сплава никеля.

7. Способ по п.1, отличающийся тем, что первое галогенуглеводородное исходное вещество представляет собой изомер второго галогенуглеводородного исходного вещества.

8. Способ по п.7, отличающийся тем, что первое галогенуглеводородное исходное вещество представляет собой $CClF_2CClF_2$ и второе галогенуглеводородное исходное вещество представляет собой CCl_2FCF_3 .

9. Способ по п.8, отличающийся тем, что в смесь галогенуглеводородных исходных веществ дополнительно вводят другой галогенуглеводород, выбранный из группы, состоящей из $CClF_2CF_3$, CCl_2F_2 , $CHClF_2$ и $CF_3CCl_2CF_3$.

10. Способ по п.1, отличающийся тем, что первое галогенуглеводородное исходное вещество имеет отличное от второго галогенуглеводородного исходного вещества число атомов фтора.

11. Способ по п.1, отличающийся тем, что первое и второе галогенуглеводородные исходные вещества представляют собой CF_3CCl_2F и CF_3CClF_2 или $CClF_2CClF_2$ и CF_3CClF_2 .

12. Способ по п.1, отличающийся тем, что первое галогенуглеводородное исходное вещество имеет отличное от второго галогенуглеводородного исходного вещества число атомов углерода.

13. Способ по п.12, отличающийся тем, что первое и второе галогенуглеводородные исходные вещества представляют собой CCl_2FCF_3 и CCl_2F_2 , CCl_2FCF_3 и $CHClF_2$, CCl_2FCF_3 и $CF_3CCl_2CF_3$, $CClF_2CClF_2$ и CCl_2F_2 , $CClF_2CClF_2$ и $CHClF_2$, $CClF_2CClF_2$ и $CF_3CCl_2CF_3CCl_2CF_3$ и CCl_2F_2 и являются $CF_3CCl_2CF_3$ и $CHClF_2$.

14. Способ по п.1, отличающийся тем, что молярное отношение первого галогенуглеводородного исходного вещества к второму галогенуглеводородному исходному веществу находится между около 1:9 и 9:1.

15. Способ по п.1, отличающийся тем, что отношение молей водорода к молям галогенуглеводородного исходного вещества, подвергающегося гидрогенолизу, составляет от 2:1 до 60:1.

16. Способ по п.1, отличающийся тем, что первое галогенуглеводородное исходное вещество представляет CF_3CCl_2F и второе галогенуглеводородное исходное вещество представляет собой $CClF_2CClF_2$ и процесс ведут в реакционном сосуде, выполненном из никеля или никелевого сплава и который является либо пустым, либо заполненным никелем или никелевым сплавом, при времени реакции 0,2 8 мин.

17. Способ по п.1, отличающийся тем, что первое галогенуглеводородное исходное вещество представляет собой CF_3CCl_2F и второе галогенуглеводородное исходное вещество представляет собой CCl_2F_2 и процесс ведут в реакционном сосуде, выполненном из никеля или никелевого сплава и который является либо пустым, либо заполненным никелем или никелевым сплавом, при времени реакции 0,2 8 мин.

18. Способ по п.1, отличающийся тем, что первое галогенуглеводородное исходное вещество представляет собой CF_3CCl_2F и второе галогенуглеводородное исходное вещество представляет собой $CClF_2CF_3$ и процесс ведут в реакционном сосуде, выполненном из никеля или никелевого сплава и который является либо пустым, либо заполненным никелем или никелевым сплавом, при времени реакции 0,2 8 мин.

19. Способ по п.1, отличающийся тем, что первое галогенуглеводородное исходное вещество представляет собой CF_3CCl_2F и второе галогенуглеводородное исходное вещество представляет собой $CHClF_2$ и процесс ведут в реакционном сосуде, выполненном из никеля или никелевого сплава и который является либо пустым, либо забит никелем или никелевым сплавом, при

времени реакции 0,2 8 мин.

20. Способ по п.1, отличающийся тем, что реакционный сосуд представляет собой либо сплав, содержащий около 76 мас. никеля, около 15,5 мас. хрома и около 8 мас. железа, либо сплав, содержащий около 59 мас. никеля, около 15,5 мас. хрома, около 16 мас. молибдена и около 3,75 мас. вольфрама, причем реакционный сосуд является либо пустым, либо заполненным указанными сплавами.

21. Способ по п.1, отличающийся тем, что

вытекающий поток из реактора очищают для удаления олефинов.

22. Способ по п.1, отличающийся тем, что в основном осуществляется полный гидрогенолиз первого и второго галогенуглеводородных исходных веществ за время одного прохода через реактор.

23. Способ по п. 1, отличающийся тем, что непрореагировавшие первый и второй галогенуглеводородные исходные вещества рециркулируют в реактор.

5
10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Данные энергии активации

Высокотемпературный гидрогенолиз			
Температура, °С			Энергия активации (Ккал/моль)
Сырье	Область	Облицовка	
F114а 1)	450-550	—	49 + 3
F114х 2)	440-600	—	47 + 2
F124 3)	510-600	—	49 + 7
F114х	400-570	дробленый кокс	35 + 1
F114х	400-500	никелевая сетка	34 + 3
F124	510-570	Inconel сетка	41 + 3
F124	520-580	дробленый кокс	37 + 1

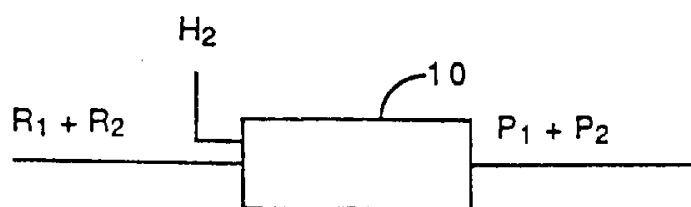


РИС. 1

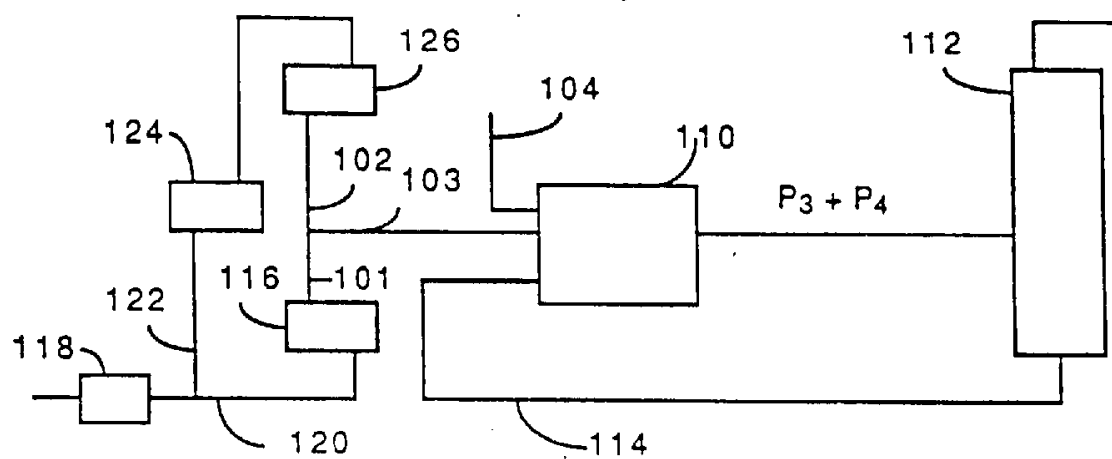


РИС. 2

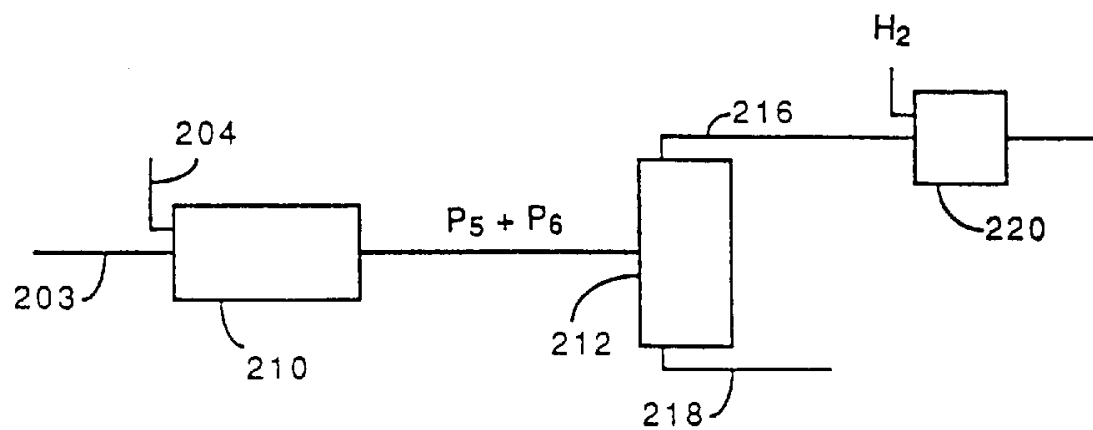


РИС. 3