



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101479218 B

(45) 授权公告日 2013.08.21

(21) 申请号 200780023703.4 *C07C 21/18*(2006.01)
(22) 申请日 2007.06.22 *C07C 19/08*(2006.01)
(30) 优先权数据 (56) 对比文件
60/816,649 2006.06.27 US GB 938070 A, 1963.09.25, 说明书第1页第
(85) PCT申请进入国家阶段日 60-65 栏, 权利要求 1,6.
2008.12.24 US 6369284 B1, 2002.04.09,
(86) PCT申请的申请数据 审查员 王加松
PCT/US2007/014646 2007.06.22
(87) PCT申请的公布数据
W02008/002501 EN 2008.01.03
(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州
(72) 发明人 M·J·纳帕 V·N·M·劳
A·C·西弗特
(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公
司 72001
代理人 段晓玲 韦欣华
(51) Int. Cl.
C07C 17/25(2006.01)

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称
1, 2, 3, 3- 五氟丙烯制备方法

(57) 摘要
本发明公开了一种制备 $CF_3CF=CHF$ 的方法。该方法包括在催化剂的存在下将 $CF_3CClFCCl_2F$ 与 H_2 在反应区反应以生产含有 $CF_3CF=CHF$ 的产物混合物。催化剂具有负载在选自氧化铝、氟化氧化铝、氟化铝及其混合物的载体上的催化有效量的钨, 且进料到反应区的 H_2 与 $CF_3CClFCCl_2F$ 的摩尔比为约 1 : 1 到约 5 : 1。还公开了 $CFCClFCCl_2F$ 与 HF 的共沸组合物和 CF_3CHFCH_2F 与 HF 的共沸混合物。

1. 一种制备 1,2,3,3,3- 五氟丙烯的方法,所述方法包括:

在催化剂的存在下使 $\text{CF}_3\text{CClFCCl}_2\text{F}$ 与 H_2 在反应区中反应以产生包含 1,2,3,3,3- 五氟丙烯的产物混合物,所述催化剂包括负载在选自氧化铝、氟化氧化铝、氟化铝及其混合物的载体上的催化有效量的钯,其中进料到反应区的 H_2 与 $\text{CF}_3\text{CClFCCl}_2\text{F}$ 的摩尔比是 1 : 1 到 5 : 1。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其中从所述产物混合物中回收所述 1,2,3,3,3- 五氟丙烯。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其中 2,3,3,3- 四氟 -1- 丙烯也存在于所述产物混合物中;且其中所述 2,3,3,3- 四氟 -1- 丙烯也被回收。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其中 1,1,1,2,3- 五氟丙烷也存在于所述产物混合物中,且其中所述 1,1,1,2,3- 五氟丙烷也被回收。

5. 如权利要求 1 所述的方法,其中 1- 氯 -1,2,3,3,3- 五氟丙烯也存在于所述产物混合物中,且其中所述 1- 氯 -1,2,3,3,3- 五氟丙烯也被回收。

6. 如权利要求 1 所述的方法,其中 HF 也被进料到所述反应区中。

7. 如权利要求 6 所述的方法,其中 1- 氯 -1,1,2,3,3,3- 六氟丙烷也存在于所述产物混合物中;且其中 1- 氯 -1,1,2,3,3,3- 六氟丙烷也从产物混合物中被回收。

8. 如权利要求 6 所述的方法,其中所述 HF 作为包含 HF 和 $\text{CF}_3\text{CClFCCl}_2\text{F}$ 的共沸物或近共沸物进料到所述反应区中。

9. 如权利要求 6 所述的方法,其中 1,1,1,2,3- 五氟丙烷也存在于所述产物混合物中;且其中所述 1,1,1,2,3- 五氟丙烷也从所述产物混合物中被回收。

10. 一种制备 1,1,1,2,3- 五氟丙烷的方法,所述方法包括:

- (1) 根据权利要求 5 所述的方法回收 1- 氯 -1,2,3,3,3- 五氟丙烯;和
- (2) 将所述 1- 氯 -1,2,3,3,3- 五氟丙烯氢化为 1,1,1,2,3- 五氟丙烷。

11. 一种制备 1,1,1,2,3- 五氟丙烷的方法,所述方法包括:

- (1) 根据权利要求 2 所述的方法回收 1,2,3,3,3- 五氟丙烯;和
- (2) 任选在 HF 的存在下,将所述 1,2,3,3,3- 五氟丙烯氢化为 1,1,1,2,3- 五氟丙烷。

12. 一种制备 1,1,1,2,3,3- 六氟丙烷的方法,所述方法包括:

- (1) 根据权利要求 7 所述的方法回收 1- 氯 -1,1,2,3,3,3- 六氟丙烷;和
- (2) 将所述 1- 氯 -1,1,2,3,3,3- 六氟丙烷氢化为 1,1,1,2,3,3- 六氟丙烷。

1, 2, 3, 3, 3- 五氟丙烯制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及包括生产包含 1, 2, 3, 3, 3- 五氟丙烯的卤代烃产物的方法。

背景技术

[0002] 由于蒙特利尔议定书逐步淘汰了消耗臭氧的氯氟烃 (CFC)、氢氯氟烃 (HCFC), 工业界在过去的几十年中致力于发现替代的致冷剂。大多数致冷剂生产者的解决方法是 (HFC) 致冷剂的商业化。目前最广泛使用的新型氢氟烃致冷剂 HFC-134a 具有零臭氧耗竭潜力, 因此不受作为蒙特利尔议定书的结果的目前规定的逐步淘汰的影响。用于例如溶剂、发泡剂、清洁剂、气溶胶推进剂、换热介质、电介质、泡沫灭火剂和动力循环工作流体之类的应用中的其它氢氟烃的生产也是非常关注的主题。

[0003] 还非常关注开发用于汽车空调市场的具有减少的全球变暖潜力的新型致冷剂。

[0004] 具有零臭氧耗竭和低全球变暖潜力的 HFC-1225ye 已经被视为一种可能的致冷剂。美国专利 No. 5, 396, 000 公开了一种通过 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{H}$ (HFC-236ea) 的脱氟化氢作用来制造 HFC-1225ye 的方法。需要生产 HFC-1225ye 的新型制造方法。

发明内容

[0005] 本发明提供了一种制备 HFC-1225ye 的方法。该方法包括: 在催化剂的存在下使 $\text{CF}_3\text{CClFCCl}_2\text{F}$ (CFC-215bb) 与 H_2 在反应区内反应以产生包含 HFC-1225ye 的产物混合物, 所述催化剂包括负载在选自氧化铝、氟化氧化铝、氟化铝及其混合物的载体上的催化有效量的钯, 其中进料到反应区的 H_2 与 $\text{CF}_3\text{CClFCCl}_2\text{F}$ 的摩尔比是约 1 : 1 到约 5 : 1。

[0006] 本发明还提供了一种包含 (a) $\text{CF}_3\text{CClFCCl}_2\text{F}$ 和 (b) HF 的组合物; 其中 HF 以形成与 $\text{CF}_3\text{CClFCCl}_2\text{F}$ 的共沸组合的有效量存在。

[0007] 本发明还提供了一种包括 (a) 1, 1, 1, 2, 3- 五氟丙烷和 (b) HF 的组合物; 其中 HF 以形成与 1, 1, 1, 2, 3- 五氟丙烷的共沸组合的有效量存在。

具体实施方式

[0008] 本发明提供了一种通过在反应区内用合适的催化剂使 CFC-215bb 与氢反应以从 CFC-215bb 制备 HFC-1225ye 的方法。HFC-1225ye 可以作为两种结构异构体 E 或 Z 之一存在。本文所用的 HFC-1225ye 是指异构体 E-HFC-1225ye (CAS 注册号 5595-10-8) 或 Z-HFC-1225ye (CAS 注册号 5528-43-8), 以及此类异构体的任何组合或混合物。

[0009] CFC-215bb 可以从多种起始材料制备。例如, $\text{CF}_3\text{CCl} = \text{CCl}_2$ 可以被转化为 CFC-215bb, 如美国专利 Nos. 2, 466, 189 和 2, 437, 993 中所公开的, 上述专利通过引用并入本文。

[0010] 适用于实施根据本发明从 CFC-215bb 来制备 HFC-1225ye 的方法的催化剂包括钯, 并且可以任选包含另外的第 VIII 族金属 (例如, Pt、Ru、Rh 或 Ni)。钯被负载在氧化铝、氟化氧化铝、氟化铝或其混合物上。用于制备催化剂的含钯物质优选是钯盐 (例如, 氯化钯)。

当使用其它金属时,其可以在催化剂制备过程中加到载体中。

[0011] 负载的金属催化剂可以通过本领域已知的常规方法来制备,例如通过用催化剂金属的可溶盐(氯化钨或硝酸钨)来浸渍载体,如 Satterfield 在 Heterogenous Catalysis in Industrial Practice(工业实践中的非均相催化),第二版(McGraw-Hill, New York, 1991)第 95 页所述。负载在氧化铝上的钨可以通过商业渠道得到。用于制备含有在氟化氧化铝上的钨的催化剂的另一合适方法如美国专利 4,873,381 所述,上述专利通过引用并入本文。

[0012] 催化有效量是指载体上的催化剂浓度足以进行催化反应。

[0013] 载体上的钨浓度通常为催化剂总重的约 0.1 wt% 到约 10wt%,优选为催化剂总重的约 0.1wt% 到约 5wt%。当使用另外的第 VIII 族金属时,其浓度为催化剂总重的约 3wt% 或更低;但钨通常为载体上存在的金属总重的至少 50wt%,优选为载体上存在的金属总重的至少 80wt%。

[0014] 在含有含钨催化剂的反应区内与 CFC-215bb 接触的过程中,氢进料的相对量为约 $1\text{molH}_2/\text{mol CFC-215bb}$ 到约 $5\text{molH}_2/\text{molCFC-215bb}$,优选约 $1\text{molH}_2/\text{molCFC-215bb}$ 到约 $4\text{molH}_2/\text{molCFC-215bb}$,更优选约 $1.0\text{molH}_2/\text{molCFC-215bb}$ 到约 $3\text{molH}_2/\text{molCFC-215bb}$ 。

[0015] 用于 CFC-215bb 的催化氢化的反应区温度一般为约 100°C 到约 400°C ,优选为约 125°C 到约 350°C 。接触时间一般为约 1 到约 450 秒,优选约 10 到约 120 秒。该反应一般在大气压力或超大气压力下进行。

[0016] 来自反应区的流出物典型地包括 HCl、未反应的氢、HF、HFC-1225ye、 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf) 和 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$ (HFC-245eb)、较高沸点的产物和中间体,所述中间体典型地包含 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{Cl}$ (HCFC-244eb)、 $\text{CF}_3\text{CClFCH}_2\text{F}$ (HCFC-235bb) 和 $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCl}$ (CFC-1215yb) 和任何未转化的 CFC-215bb。

[0017] 通过适当地选择操作条件如温度、接触时间和氢与 CFC-215bb 之比,本发明的方法可以操作以主要产生 CFC-1215yb 和 HFC-1225ye 的混合物。通过本发明的方法产生的 CFC-1215yb 是制造饱和氢氟烃 HFC-245eb 的有用起始材料。

[0018] 根据本发明, HF 也可以被进料到反应区中。值得注意的是下述实施方式:其中所述 HF 作为包含 HF 和 CFC-215bb 的共沸物或近共沸物而进料到反应区中。

[0019] 当 HF 与氢和 CFC-215bb 一起在高温(例如,约 250°C 或更高)下进料到含有含钨催化剂的反应区中时,除了那些当加入至反应区的进料(例如 CFC-1215yb)中不存在 HF 时存在于产物混合物中的化合物之外,来自反应区的流出物通常还含有 $\text{CF}_3\text{CFHCF}_2\text{Cl}$ (HCFC-226ea)。因此,本发明提供了一种通过使 CFC-215bb 与氢在氟化氢的存在下反应从而从 CFC-215bb 制备包含 HFC-1225ye 和 HCFC-226ea 的产物混合物的方法。值得注意的是下述实施方式:其中 HFC-226ea 存在于产物混合物中;且其中 HFC-226ea 从该产物混合物中回收。HCFC-226ea 可以进一步处理以产生不含氯的产物。值得注意的是下述实施方式:其中 HF 被进料到反应区中,且 HFC-1225ye、HCFC-226ea 和 CFC-1215yb 均存在于产物混合物中。

[0020] 当需要生产 HCFC-226ea 时,进料到反应区的 HF 的相对量典型地是每摩尔进料到反应区的氢使用约 1 到 10 摩尔 HF,优选每摩尔进料到反应区的氢使用约 2 到 8 摩尔 HF。

[0021] 当需要生产 HCFC-226ea 时,用于在 HF 的存在下将 CFC-215bb 催化氢化的反应区

温度典型地是约 250°C 到约 400°C，优选约 300°C 到约 375°C。接触时间一般为约 1 到约 450 秒，优选约 10 到约 120 秒。该反应一般在大气压力或超大气压力下进行。

[0022] 当 HF 与氢和 CFC-215bb 一起在低于约 250°C 的温度下进料到含有含钨催化剂的反应区中时，除了那些当加入至反应区的进料（例如 CFC-1215yb）中不存在 HF 时存在于产物混合物中的化合物之外，来自反应区的流出物通常还含有 HFC-245eb。因此，本发明提供了一种通过使 CFC-215bb 与氢在氟化氢的存在下反应而从 CFC-215bb 制备包含 HFC-1225ye 和 HFC-245eb 的产物混合物的方法。值得注意的是下述实施方式：其中 HFC-245eb 存在于产物混合物中；且其中 HFC-245eb 从产物混合物中回收。

[0023] 当需要生产 HFC-245eb 时，HF 的存在不是必需（critical）的。如果使用，进料到反应区的 HF 的相对量典型地为每摩尔进料到反应区的氢使用约 10 摩尔 HF 或更少。

[0024] 当需要生产 HFC-245eb 时，用于在存在或不存在 HF 的情况下将 CFC-215bb 催化氢化的反应区温度典型地为约 100°C 到约 250°C，优选约 125°C 到约 225°C。接触时间一般为约 1 到约 450 秒，优选约 10 到约 120 秒。该反应一般在大气压力或超大气压力下进行。

[0025] 通过适当地选择操作条件如温度、接触时间和氢与氟化氢的比例，该方法可以运行以产生其中卤代烃主要包括 CFC-1215yb、HCFC-226ea 和 HFC-1225ye 的产物混合物。或者，通过适当地选择操作条件如温度、接触时间和氢与氟化氢的比例，该方法可以运行以产生其中卤代烃主要包括 CFC-1215yb、HFC-245eb 和 HFC-1225ye 的产物混合物。

[0026] 值得注意的是下述实施方式，其中 HFC-1225ye 是所需产物，且从产物混合物中回收。存在于来自反应区的流出物中的 HFC-1225ye 可以通过传统方式（例如，蒸馏）而与产物混合物的其它组分及未反应的起始材料分离。当 HF 存在于流出物中时，这种分离还可包含 HFC-1225ye 和 HF 的共沸物或近共沸物的分离，以及通过使用类似于美国专利公开 US2006/0106263A1（该文献通过引用并入本文）中披露的方法进一步处理以产生不含 HF 的 HFC-1225ye。

[0027] 也值得注意的是下述实施方式，其中 HFC-1234yf 存在于产物混合物中，且从其中回收。当 HFC-1234yf 存在于来自反应区的流出物中时，其也可以通过传统方式（例如，蒸馏）而与产物混合物的其它组分及未反应的起始材料分离。当 HF 存在于流出物中时，这种分离还可包含 HFC-1234yf 和 HF 的共沸物或近共沸物的分离，以及通过使用类似于美国专利公开 US2006/0106263A1（该文献通过引用并入本文）中披露的方法进一步处理以产生不含 HF 的 HFC-1234yf。

[0028] 值得注意的是下述实施方式：其中 HFC-245eb 存在于产物混合物中；且其中所述 HFC-245eb 被回收。当 HFC-245eb 存在于来自反应区的流出物中时，其可以通过传统方式（例如，蒸馏）而与产物混合物的其它组分及未反应的起始材料分离。当 HF 存在于流出物中时，这种分离还可包含 HFC-245eb 和 HF 的共沸物或近共沸物的分离，以及通过使用类似于美国专利公开 US2006/0106263A1（该文献通过引用并入本文）中披露的方法进一步处理以产生不含 HF 的 HFC-245eb。值得注意的是下述实施方式：其中 HF 被进料到反应区中且 HFC-245eb 存在于产物混合物中，且其中至少部分 HFC-245eb 作为包含 HF 和 HFC-245eb 的共沸物从产物混合物中回收。HFC-245eb/HF 共沸物可以被循环回反应器。

[0029] 值得注意的是下述实施方式：其中 CFC-1215yb 存在于产物混合物中；且其中所述 CFC-1215yb 被回收。通过上述方法产生的 CFC-1215yb 可以用作用于通过氢化（任选

在 HF 的存在下) 制造饱和氢氟烃 HFC-245eb 的起始材料。因此, 本发明还提供了一种制备 HFC-245eb 和 HFC-1225ye 的方法, 该方法包括: (a) 任选在 HF 的存在下, 在反应区中, 在催化剂的存在下使 CFC-215bb 与氢反应以产生包含 CFC-1215yb 和 HFC-1225ye 的产物混合物 (其中进料到反应区的 H_2 与 CFC-215bb 的摩尔比是约 1 : 1 到约 5 : 1), 所述催化剂包括负载在选自氧化铝、氟化氧化铝、氟化铝及其混合物的载体上的催化有效量的钨; (b) 回收所述 CFC-1215yb; (c) 任选在 HF 的存在下, 将所述 CFC-1215yb 氢化为 HFC-245eb; 和 (d) 回收 HFC-245eb。

[0030] 通过上述方法产生的 HFC-1225ye 可以用作用于通过氢化 (任选在 HF 的存在下) 制造饱和氢氟烃 HFC-245eb 的起始材料。因此, 本发明还提供了另一种制备 HFC-245eb 的方法, 该方法包括: (a) 任选在 HF 的存在下, 在反应区中, 在催化剂的存在下使 CFC-215bb 与氢反应以产生包含 HFC-1225ye 的产物混合物 (其中进料到反应区的 H_2 与 CFC-215bb 的摩尔比是约 1 : 1 到约 5 : 1), 所述催化剂包括负载在选自氧化铝、氟化氧化铝、氟化铝及其混合物的载体上的催化有效量的钨; (b) 回收所述 HFC-1225ye; 和 (c) 任选在 HF 的存在下, 将所述 HFC-1225ye 氢化为 HFC-245eb。

[0031] 本发明还提供了一种制备 1,1,1,2,3,3- 六氟丙烷 (HFC-236ea) 的方法, 该方法包括: (a) 在反应区中, 在催化剂的存在下使 CFC-215bb 与氢及氟化氢反应以产生除 HFC-1225ye 之外还包含 HCFC-226ea 的产物混合物 (其中进料到反应区的 H_2 与 CFC-215bb 的摩尔比是约 1 : 1 到约 5 : 1), 所述催化剂包括负载在选自氧化铝、氟化氧化铝、氟化铝及其混合物的载体上的催化有效量的钨; (b) 回收所述 HCFC-226ea; 和 (c) 将所述 HCFC-226ea 氢化为 236ea。

[0032] 在上述用于制备 HFC-245eb 或 HFC-236ea 的方法中, 所述方法的步骤 (a) 是在如上所述用于通过任选在 HF 的存在下与氢反应而从 CFC-215bb 制备 HFC-1225ye 的条件下进行的。

[0033] 在上述用于制备 HFC-245eb 或 HFC-236ea 的方法中, 所述方法的步骤 (c), 即 HCFC-226ea、CFC-1215yb 或 HFC-1225ye 与氢任选在 HF 的存在下的反应, 是在氢化催化剂的存在下进行的。适用于本发明中的氢化催化剂包括含有至少一种选自铈、铁、钨、钨、钨、铈、铈、铈、钨和铂的的金属的催化剂。所述催化剂金属组分通常负载在载体例如碳或石墨或金属氧化物、氟化的金属氧化物或金属氟化物上, 其中所述载体金属选自镁、铝、钛、钒、铬、铁和钨。值得注意的是负载在碳上的钨催化剂 (参见例如美国专利 No. 5, 523, 501, 其教导通过引用并入本文)。

[0034] 值得注意的还有下述碳负载的催化剂: 其中碳载体已经用酸洗涤, 并且具有低于约 0.1 wt% 的含灰量 (ash content)。负载在低灰碳上的氢化催化剂如美国专利 No. 5, 136, 113 中所述, 其教导通过引用并入本文。值得注意的还有下述催化剂: 其包含负载在氧化铝 (Al_2O_3)、氟化氧化铝或者氟化铝 (AlF_3) 及其混合物上的至少一种选自钨、铂和铈的金属。

[0035] 当使用氢化催化剂时, 任选在 HF 的存在下, 与 HCFC-226ea、CFC-1215yb 或 HFC-1225ye 接触的氢的相对量通常为氢与氟化有机起始材料的大致化学计量比到约 10 摩尔 H_2 / 摩尔氟化有机起始材料。合适的反应温度典型地是约 100°C 到约 350°C, 优选约 125°C 到约 300°C。接触时间典型地是约 1 到约 450 秒, 优选约 10 到约 120 秒。反应典型地在大

气压力或超大气压力下进行。

[0036] 反应器、蒸馏塔和它们的相关给料管道、流出物管道及用于实施本发明方法的相关单元应该由耐氟化氢和氯化氢的材料构成。对氟化领域来说公知的典型构造材料包括不锈钢,特别是奥氏体型,公知的高镍合金,例如 Monel™ 镍铜合金、Hastelloy™ 镍基合金及 Inconel™ 镍铬合金,及包铜的钢。

[0037] 本发明还提供了包括与选自 CFC-215bb 和 HFC-245eb 的化合物相结合的有效量的氟化氢的共沸或近共沸组合物。

[0038] 关于从来自 CFC-215bb 与氢或与氢和氟化氢的的反应的反应区流出物中分离个体化合物的发展的方法,应注意 CFC-215bb 和 HFC-245eb(以及 HFC-1225ye 和 HFC-1234yf)均可以作为其各自的与 HF 的共沸物或近共沸物存在。HF 可以来自 HFC-245eb 或包含五个氟的中间体脱氟化氢反应成含有至少一个的较少氟的化合物的产物,或者来自与氢一起共同进料到反应区的 HF。

[0039] 有效量是指这样的量:当与 HFC-245eb 或 CFC-215bb 结合时,该量导致形成它们各自的共沸物或近共沸物混合物。如本领域所知的,共沸或近共沸组合物是两种或更多种不同组分的混合物,当其在给定压力下处于液态时,所述两种或更多种不同组分将在基本恒定的温度沸腾,该温度可能高于或低于个体组分的沸腾温度,并且其将提供与处于沸腾的液相组成基本相同的蒸汽组成。

[0040] 为此讨论的目的,近共沸组合物(通常也称为“类共沸组合物”)是指性质与共沸物类似的组合物(即,具有恒沸点特征或者在沸腾或蒸发时具有不分馏的趋向)。因此,在沸腾或蒸发过程中形成的蒸汽组成与原来的液相组成相同或基本相同。因此,在沸腾或蒸发过程中,如果液相组成发生变化,则其仅发生最小或可忽略程度的变化。这与在沸腾或蒸发过程中液相组成发生很大程度变化的非近共沸组合物正相反。

[0041] 另外,近共沸组合物的露点压力和泡点压力基本上没有压差。也就是说,在给定温度时露点压力和泡点压力之差将是小的值。在本发明中,露点压力与泡点压力之差小于或等于 3%(基于泡点压力)的组合物被认为是近共沸物。

[0042] 因此,共沸或近共沸组合物的基本特征是,在给定压力下,液相成分的沸点是固定的,而且沸腾组合物上方的蒸汽组成基本上就是沸腾中的液相成分的组成(即,液相成分中的组分不发生分馏)。在本领域中还认可的是,当共沸或近共沸液相组合物在不同压力下经历沸腾时,共沸组合物的各组分的沸点和重量百分数均可能发生变化。因此,共沸或近共沸组合物可依据组合物组分之间存在的独特关系或依据组分的组成范围或依据组合物各组分的精确重量百分数来定义,所述组合物的特征为在指定压力下的固定沸点。在本领域中还认可的是,各种共沸组合物(包括其在特定压力下的沸点)是可以计算的(参见,例如, W. Schotte Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. (1980) 19, 432-439)。包括相同组分的共沸组合物的试验性识别可用于确认这种计算的准确性和/或用于在相同或其它温度和压力下修正该计算。

[0043] 根据本发明,提供了包含 CFC-215bb 和 HF 的组合物,其中 HF 以形成与 CFC-215bb 的共沸组合的有效量存在。这些包括下述组合物:其包含约 98.2mol% 到约 78.0mol% 的 HF 和约 1.8mol% 到约 22.0mol% CFC-215bb(其形成在约 -20℃ 到约 140℃ 的温度和约 3.05psi (21.0kPa) 到约 951psi (6557kPa) 的压力下沸腾的共沸物)。

[0044] 另外,也可以形成包含 HF 和 CFC-215bb 的近共沸组合物。此类近共沸组合物存在于共沸组合物附近。例如,包含 98.2mol% 的 HF 和 1.8mol% 的 CFC-215bb 的组合物在 -20°C 和 3.05psi (21.0kPa) 下是共沸组合物。包含约 99.0mol% 到约 98.15mol% 的 HF 和约 1.0mol% 到约 1.85mol% CFC-215bb 的组合物是近共沸组合物。类似地,在 80°C 和 112.2psi (773.6kPa) 下,包含 91.1mol% HF 和 8.9mol% CFC-215bb 的组合物是共沸组合物,而包含约 90.6mol% 到约 92.4mol% HF 和约 9.4mol% 到约 7.6mol% CFC-215bb 的组合物是近共沸组合物。同样,在 140°C 和 951psi (6557kPa) 下,包含 78.0mol% HF 和 22.0mol% CFC-215bb 的组合物是共沸组合物,而包含约 77.2mol% 到约 78.4mol% HF 和约 22.8mol% 到约 21.6mol% CFC-215bb 的组合物是近共沸组合物。

[0045] 可以形成基本上由氟化氢与 CFC-215bb 的共沸组合组成的组合物。这些包括下述组合物:其基本上由约 98.2mol% 到约 78.0mol% 的 HF 和约 1.8mol% 到约 22.0mol% CFC-215bb 组成(其形成在约 -20°C 到约 140°C 的温度和约 3.05psi (21.0kPa) 到约 951psi (6557kPa) 的压力下沸腾的共沸物)。

[0046] 在大气压力下,氟化氢和 CFC-215bb 的沸点分别是约 19.5°C 和 -20°C 。当接近 96.2mol% HF 和 3.8mol% CFC-215bb 时,发现 HF 与 CFC-215bb 在 16.76 psi (111.5kPa) 和 20.0°C 时的相对挥发度之比几乎是 1.0。当接近 92.1mol% HF 和 7.9 mol% CFC-215bb 时,发现在 84.81psi (585.1kPa) 和 70.0°C 时的相对挥发度之比几乎是 1.0。这些数据显示使用传统的蒸馏程序将不会导致分离出基本上纯的化合物,因为这些化合物的相对挥发度之差小。

[0047] 为确定 HF 与 CFC-215bb 的相对挥发度,使用所谓的 PTx 方法。在该方法中,对于各种已知的二元组合物,在恒温下测量已知体积的单元中的总绝对压力。PTx 方法的使用在 Harold R. Null 撰写的“Phase Equilibrium in Process Design (过程设计中的相平衡)”, Wiley-Interscience Publisher, 1970, 第 124 到 126 页中更详细地描述,其全部公开内容通过引用并入本文。获得蒸汽和液体的样品、或者在存在两个液相的那些情况中获得蒸汽和两个液相中每一个的样品,并对其进行研究以确认它们各自的组成。

[0048] 这些测量结果可以通过活性系数方程模型,例如表现液相非理想状态的非随机两液相 (NRTL) 方程,来换算成单元中的平衡蒸气和液相组成。活性系数方程如 NRTL 方程的使用在以下文献中更详细地描述:Reid, Prausnitz 和 Poling 撰写的“The Properties of Gases and Liquids (气液特性)”,第四版, McGraw Hill 出版,第 241 到 387 页;以及 Stanley M. Walas 撰写的“Phase Equilibria in Chemical Engineering (化学工程中的相平衡)”, Butterworth Publishers 出版,1985,第 165 到 244 页;上述指出的每一篇文献的全部公开内容均通过引用并入本文。

[0049] 不希望受限于任何理论或解释,但相信 NRTL 方程足以预测 HF 和 CFC-215bb 的混合物是否表现为理想方式,并且足以预测这种混合物中组分的相对挥发性。因此,虽然在高 CFC-215bb 浓度下 HF 与 CFC-215bb 相比具有好的相对挥发度,但当在 20°C 接近 3.8mol% CFC-215bb 时,相对挥发度变成几乎为 1.0。这将使得不可能通过进行传统蒸馏而将 CFC-215bb 与 HF 从这种混合物分离。当相对挥发度之比接近 1.0 时,定义体系为形成近共沸物。当相对挥发度之比是 1.0 时,定义体系为形成共沸物。

[0050] 已经发现 CFC-215bb 和 HF 的共沸物在多种温度和压力下形成。当所述组合物基

本上由范围为约 98.2mol% HF(和 1.8mol% CFC-215bb) 到约 78.0mol% HF(和 22.0mol% CFC-215bb) 的 CFC-215bb 和 HF 组成时,在 21.0kPa(在 -20℃ 的温度)至 6557kPa(在 140℃ 的温度)之间可以形成共沸组合物。已经发现 HF 和 CFC-215bb 的共沸物在 20.0℃ 和 16.76psi(111.5kPa) 下基本上由约 96.2mol% HF 和约 3.8mol% CFC-215bb 组成。同样已经发现 HF 和 CFC-215bb 的共沸物在 70.0℃ 和 84.81psi(585.1kPa) 下基本上由约 92.1mol% HF 和约 7.9mol% CFC-215bb 组成。基于上述发现,可以计算在其它温度和压力下的共沸组合物。已经计算了在 -20℃ 和 3.05 psi(21.0kPa) 下可以形成约 98.2mol% HF 和约 1.8mol% CFC-215bb 的共沸组合物,且在 140℃ 和 951psi(6557kPa) 下可以形成约 78.0mol% HF 和约 22.0mol% CFC-215bb 的共沸组合物。因此,本发明提供了基本上由约 98.2mol% 到约 78.0mol% HF 和约 1.8mol% 到约 22.0mol% CFC-215bb 组成的共沸组合物,所述组合物的沸点为在约 3.05psi(21.0kPa) 下约 -20℃ 到在约 951psi(6557kPa) 下约 140℃。

[0051] 来自反应区的流出物中的 HF/CFC-215bb 共沸和近共沸组合物可以循环回反应区,并可用于制造 HFC-245eb 和 HFC-1225ye 的方法中和用于制造 HCFC-226ea 的方法中。

[0052] 根据本发明,提供了包含 HFC-245eb 和 HF 的组合物,其中 HF 以形成与 HFC-245eb 的共沸组合的有效量存在。根据计算,这些包括下述组合物:其包含约 81.0mol% 到约 55.0mol% 的 HF 和约 19.0mol% 到约 45.0mol% HFC-245eb(其形成在约 -20℃ 到约 135℃ 的温度和约 4psi(27.5kPa) 到约 550psi(3792kPa) 的压力下沸腾的共沸物)。

[0053] 下列具体实施例应被理解为仅仅是说明性的,并且无论怎样不会以任何方式约束公开内容的其余部分。

[0054] 实施例

[0055] 制备氟化氧化铝上的钯催化剂的一般程序

[0056] 将称重计量的催化剂置于 5/8 英寸 (1.58cm) 直径的 Inconel™ 镍合金反应管中,该反应管在流态化沙浴 (fluidized sand bath) 中加热。经过约 1 小时的时间,将该管在氮流 (50cc/min ; $8.3 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{秒}$) 中从 50℃ 加热到 175℃。然后,使 HF 以 50cc/min ($8.3 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{秒}$) 的流速进入反应器中。在 0.5 到 2 小时之后,将氮流减少到 20cc/min ($3.3 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{秒}$),并将 HF 流增加到 80cc/min ($1.3 \times 10^{-6} \text{m}^3/\text{秒}$),然后将这种流量保持约 1 小时。然后经 3 到 5 小时将反应器温度逐渐增至 400℃。在此阶段的末期,停止 HF 流,并在 20scm ($3.3 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{秒}$) 的氮流下将反应器冷却到所需的操作温度。将氟化氧化铝从反应器中排出以进一步使用或者保留在反应器中用于催化剂评价。

[0057] 产物分析的一般程序

[0058] 下列一般程序说明了用于分析氟化反应产物的方法。将全部反应器流出物的一部分在线取样以使用配有质量选择性检测仪的气相色谱仪 (GC/MS) 来进行有机产物分析。气相色谱法使用 20 英尺 (6.1m) 长 × 1/8 英寸 (0.32cm) 直径的管,该管中包含在惰性碳载体上的 Krytox® 全氟化聚醚。氮流是 30ml/min ($5.0 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{秒}$)。气相色谱条件是:对于最初的三分钟保留时间温度为 60℃,然后以 6℃ / 分钟的速度程控升温到 200℃。

[0059] 符号表

[0060] 1234yf 是 $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CH}_2$ 1243zf 是 $\text{CF}_3\text{CH} = \text{CH}_2$

[0061] 263fb 是 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 245eb 是 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$

- [0062] 235bb 是 $\text{CF}_3\text{CFC1CH}_2\text{F}$ 226ea 是 $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{Cl}$
[0063] 244eb 是 $\text{CF}_3\text{CFHCH}_3$ 215bb 是 $\text{CF}_3\text{CFC1CFC1}_2$
[0064] 1225ye 是 E 和 Z 型的 $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CHF}$
[0065] 1215yb 是 E 和 Z 型的 $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CFC1}$

[0066] 实施例 1

[0067] 使用 Pd/ 氟化氧化铝催化剂进行的 H_2 和 HF 与 CFC-215bb 的反应

[0068] 根据如上所述用于制备催化剂的一般程序来制备在氟化氧化铝上的 1% 钯催化剂 (1/8" 挤出物) 的 10.0g (15ml) 样品, 将该样品置于在流态化沙浴中加热的 5/8 英寸 (1.58cm) 直径的 Inconel™ 镍合金反应器管中。用泵将 CFC-215bb 进料到保持在约 100-110°C 的汽化器中。在填充有 Monel™ 切屑 (turnings) 的 0.5" (1.27cm) 直径的 Monel™ 镍合金管中, 使蒸汽与合适摩尔比的 HF 和氢结合。然后使反应物的混合物进入包含催化剂的反应区中。在 1 大气压的标称压力下进行反应。如以上用于产物分析的一般程序所述般进行产物分析。表 1 中显示了氢和氟化氢与 $\text{CF}_3\text{CFC1CFC1}_2$ 通过该催化剂在各种温度下的反应结果。还存在未包括在表 1 中的少量其它产物。产物分析数据以 GC 面积% 单位给出。除了表 1 中所示的最后三次运行之外, 接触时间是 30 秒。

[0069] 表 1

[0070]

T°C	摩尔比 H ₂ /215bb/HF	1234yf	1243zf	263fb	Z- 1225ye	E- 1225ye	245eb	ZorE- 1215yb	EorZ- 1215yb	228ea	215bb
225	2/1/4	2.6	ND	1.6	16.7	18.0	29.3	5.6	4.3	ND	13.2
250	2/1/4	3.2	ND	1.8	21.4	20.9	20.5	8.5	6.6	ND	9.3
275	2/1/4	3.1	2.5	2.1	44.6	10.5	14.8	5.9	4.5	ND	2.7
300	2/1/4	3.1	2.8	1.9	43.8	10.7	2.5	10.4	4.7	ND	2.3
300	4/1/8	16.3	0.1	7.9	28.8	7.3	24.7	ND	ND	ND	ND
300	1/1/8	0.7	1.2	ND	16.0	4.4	ND	19.0	9.1	9.3	33.7
350	1/1/8	0.7	1.2	ND	9.6	1.4	ND	13.8	6.1	21.3	29.4
350	2/1/8	3.6	1.4	ND	28.5	8.8	ND	15.3	7.1	17.0	3.8

[0071] ND- 未检出

[0072] 实施例 2

[0073] 使用 Pd/ 氧化铝催化剂进行的 H₂ 与 CFC-215bb 的反应

[0074] 用 15cc(9.7g) 在氧化铝球体 (4mm) 上的市售 1% 钯来填充哈司特镍合金 (Hastelloy) 管 (.625" OD×.576ID×10" L)。反应器的填充部分通过夹持在该反应器外部的 5.7" ×1" 陶瓷带式加热器来加热。用位于反应器壁和加热器之间的热电偶来测量反应器温度。催化剂通过在 50sccm($8.33 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$) 的氮下在 250℃ 加热 2 小时来活化。关闭氮, 并且将催化剂用 50sccm($8.33 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$) 的氢在 250℃ 处理 2 小时。然后将反应器在氮流下冷却到所需操作温度。然后在停止氮流之后使氢和 CFC-215bb 流开始通过反应器。氢与 CFC-215bb 的摩尔比是 2/1, 且接触时间是 30 秒。产物通过 GC/MS 分析, 并在表 2 中以 mol% 报导。还存在未在表 2 中列出的少量其它化合物。

[0075] 表 2

[0076]

T°C	1234yf	Z- 1225ye	E- 1225ye	245eb	235bb	Z 或 E- 1215yb	E 或 Z- 1215yb	244eb	215bb
175	7.0	25.6	24.1	8.9	7.4	5.2	3.8	14.1	1.0
250	4.3	33.4	14.7	1.4	2.0	16.7	8.7	6.4	0.4

[0077] 比较例

[0078] 使用 Pd/C 催化剂进行的 H₂ 与 CFC-215bb 的反应

[0079] 除了使用市售的 0.5% Pd/C(5.4g, 15.0ml) 和仅将氢及 CFC-215bb 加入到反应器中之外, 基本重复实施例 1。氢与 CFC-215bb 的摩尔比为 2/1, 且接触时间为 30 秒。对于各种操作温度, 产物的 GC/MS 分析结果 (以面积%计) 总结在表 3 中。还存在少量未在表 3 中列出的其它化合物。

[0080] 表 3

[0081]

T°C	263fb	254eb	245eb	235bb
150	0.1	9.4	83.2	7.0
175	0.2	8.5	82.3	5.8
225	0.6	10.7	87.2	0.1