

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200580033132.3

[51] Int. Cl.

C07C 17/386 (2006.01)

C01B 7/01 (2006.01)

C07C 19/08 (2006.01)

B01D 3/36 (2006.01)

[43] 公开日 2007年9月5日

[11] 公开号 CN 101031530A

[22] 申请日 2005.8.4

[21] 申请号 200580033132.3

[30] 优先权

[32] 2004.8.4 [33] US [31] 10/911,012

[86] 国际申请 PCT/US2005/027720 2005.8.4

[87] 国际公布 WO2006/017654 英 2006.2.16

[85] 进入国家阶段日期 2007.3.29

[71] 申请人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 H·T·范 F·S·王

H·S·董 R·R·辛

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 张轶东 李炳爱

权利要求书3页 说明书8页

[54] 发明名称

二氟甲烷的共沸状组合物

[57] 摘要

本发明涉及 HFC-32 与 HCl 或 HCl 和 Cl₂ 的混合物的共沸和共沸状混合物, 以及分离该共沸状混合物的方法。

- 1、共沸状组合物，其基本上由二氟甲烷（HFC-32）和 HCl 组成。
- 2、权利要求 1 的组合物，其在约-59.3℃的温度下具有约 45 psia 到约 55 psia 的蒸气压。
- 3、权利要求 2 的组合物，其基本上由约 1 到约 20 重量%的 HFC-32 和约 80 到约 99 重量%的 HCl 组成。
- 4、权利要求 2 的组合物，其基本上由约 1 到约 10 重量%的 HFC-32 和约 90 到约 99 重量%的 HCl 组成。
- 5、权利要求 2 的组合物，其基本上由约 1 重量%到约 5 重量%的 HFC-32 和约 95 到约 99 重量%的 HCl 组成。
- 6、从 HFC-32 和 HCl 的共沸混合物中分离 HFC-32 的方法，包括步骤
 - (A) 在第一压力下蒸馏包含 HFC-32 和 HCl 的混合物，从而产生 HFC-32 和 HCl 的共沸混合物；和
 - (B) 在第二压力下再蒸馏所述 HFC-32 和 HCl 的共沸混合物，从而产生富含 HFC-32 的流。
- 7、权利要求 6 的方法，其中第一蒸馏压力为约 40 到约 400 psia 并且第二蒸馏压力为约 10psia 到约 40 psia。
- 8、权利要求 6 的方法，其中第一蒸馏压力为约 60 psia 到约 200 psia 并且第二蒸馏压力为约 15 到约 30 psia。
- 9、权利要求 6 的方法，其中所述蒸馏步骤以连续方法进行。
- 10、权利要求 9 的方法，其中蒸馏步骤（A）使用不同于再蒸馏步骤（B）的蒸馏塔进行。
- 11、从包含 HFC-32 和至少一种杂质的混合物中除去 HFC-32 的方法，该方法包括以足够形成 HFC-32 和 HCl 的共沸状组合物的量将 HCl 加入到包含 HFC-32 和至少一种杂质的混合物中，以及随后将该共沸状组合物从杂质中分离。
- 12、权利要求 11 的方法，其中杂质不与 HFC-32、HCl 或者 HFC-32 和 HCl 的混合物形成共沸混合物。
- 13、权利要求 12 的方法，其中杂质包含卤代烃。
- 14、权利要求 13 的方法，其中杂质包含具有至少一个卤素取代基的甲烷。

- 15、权利要求 11 的方法，其中杂质可与 HFC-32 互溶。
- 16、权利要求 11 的方法，其中分离步骤包括蒸馏。
- 17、权利要求 11 的方法，进一步包括使用变压蒸馏将 HFC-32 从 HFC-32 和 HCl 的共沸混合物中分离的步骤。
- 18、权利要求 11 的方法，其中共沸组合物包含约 1 到约 20 重量%的 HFC-32 和约 80 到约 90 重量%的 HCl。
- 19、权利要求 11 的方法，其中共沸组合物基本上由约 1 重量%到约 20 重量%的 HFC-32 和约 80 到约 90 重量%的 HCl 组成。
- 20、形成共沸或共沸状组合物的方法，其基本上由混合约 1 到约 20 重量%的 HFC-32 和约 80 到约 99 重量%的 HCl 组成，其中所述组合物在约-59℃的温度下具有约 45 到约 55 psia 的蒸气压。
- 21、共沸状组合物，其基本上由二氟甲烷 (HFC-32)、HCl 和 Cl₂ 组成。
- 22、权利要求 21 的组合物，其在约-59℃下具有约 45 ± 3 psia 的蒸气压。
- 23、权利要求 22 的组合物，其基本上由约 0.25 到约 20 重量%的 HFC-32、约 70 到约 99.5 重量%的 HCl 和约 0.25 到约 13 重量%的 Cl₂ 组成。
- 24、权利要求 22 的组合物，其基本上由约 0.25 到约 15 重量%的 HFC-32、约 80 到约 99.5 重量%的 HCl 以及约 0.25 到约 5 重量%的 Cl₂ 组成。
- 25、权利要求 22 的组合物，其基本上由约 0.25 到约 10 重量%的 HFC-32、约 95 到约 99.5 重量%的 HCl 以及约 0.25 到约 3 重量%的 Cl₂ 组成。
- 26、从包含 HFC-32、HCl 和 Cl₂ 的共沸状组合物中分离 HFC-32 的方法，包括步骤：
- (A) 在第一压力下蒸馏包含 HFC-32、HCl 和 Cl₂ 的混合物以产生 HFC-32、HCl 和 Cl₂ 的共沸状混合物；和
- (B) 在第二压力下再蒸馏所述的 HFC-32、HCl 和 Cl₂ 的共沸状混合物，从而产生富含 HFC-32 的流。
- 27、权利要求 26 的方法，其中第一蒸馏压力为约 40 到约 400 psia 以及第二蒸馏压力为约 10 到约 40 psia。

28、权利要求 26 的方法，其中第一蒸馏压力为约 60 psia 到约 200 psia 以及第二蒸馏压力为约 15 到约 30 psia。

29、权利要求 26 的方法，其中所述蒸馏步骤以连续方法进行。

30、权利要求 29 的方法，其中蒸馏步骤 (A) 使用不同于再蒸馏步骤 (B) 的蒸馏塔进行。

31、从包含 HFC-32 和至少一种杂质的混合物中除去 HFC-32 的方法，该方法包括以足够形成 HFC-32 与 HCl 和 Cl₂ 的混合物的共沸状组合物的量将 HCl 和 Cl₂ 的混合物加入到包含 HFC-32 和至少一种杂质的混合物中，并且随后将该共沸状组合物从杂质中分离。

32、权利要求 31 的方法，其中杂质不与 HFC-32、HCl 和 Cl₂ 的混合物或者 HFC-32、HCl 和 Cl₂ 的混合物形成共沸混合物。

33、权利要求 32 的方法，其中杂质包括卤代烃。

34、权利要求 33 的方法，其中杂质包括具有至少一个卤素取代基的甲烷。

35、权利要求 31 的方法，其中杂质可与 HFC-32 互溶。

36、权利要求 31 的方法，其中分离步骤包括蒸馏。

37、权利要求 31 的方法，进一步包括使用变压蒸馏将 HFC-32 从 HFC-32、HCl 和 Cl₂ 的共沸混合物中分离的步骤。

38、形成共沸或者共沸状组合物的方法，包括以足量的并且在有效形成包含 HFC-32、HCl 和 Cl₂ 的共沸状组合物的条件下，混合 HFC-32、HCl 和 Cl₂。

39、形成共沸或共沸状组合物的方法，其基本上由混合约 1 到约 20 重量%的 HFC-32、约 70 到约 98 重量%的 HCl 和约 1 到约 13 重量%的 Cl₂ 组成，所述组合物在约 59℃ 的温度下具有约 45 到约 55 psia 的蒸气压。

二氟甲烷的共沸状组合物

技术领域

本发明一般地涉及含有二氟甲烷的新颖组合物。

背景技术

对于氢氟烃 (HFCs)，特别是二氟甲烷 (HFC-32) 的生产已知有很多技术。某些已有的方法涉及氟化一种或多种氯代的有机化合物，从而产生二氟甲烷。其反应产品流中一般还包含副产品以及一种或多种未反应的原料。然后，通过一种或多种分离方法，例如蒸馏，从反应产物中回收期望的二氟甲烷。例如，在某些二氟甲烷的生产过程中，通常在预热后，在氟化催化剂的存在下，使氯代的有机化合物（比如，例如为二氯甲烷 (HCC-30)）和氟化剂（比如，例如为氟化氢 (HF)）反应，从而产生反应产物流。

蒸馏是本领域所熟知的用于分离这样的反应产物流的组分的方法，一般包括使用蒸馏设备，例如填充塔或者具有分馏塔盘的填充塔，在选择的压力与温度下操作，以将反应产物流分离为相对富含期望化合物的流和富含成品中所不期望的化合物的流，例如未反应的组分和不需要的副产品。然而，标准的蒸馏技术通常不能有效地分离共沸混合物中的组分。美国专利号 6,099,694 公开了由 HFC-32 和氯所组成的二元共沸组合物，该专利被转让给本发明的受让人并且在此引入作为参考。

氟化方法的可取性通常与由该方法所带来的产率和产品纯度有关。例如，如果所需要的产品是二氟甲烷，那么从反应产物中回收的这种产品的量通常应该尽可能地高，并且，最终产品中所包含的杂质类型和量应该尽可能地低。虽然，通过产率和产品纯度来衡量，现有的方法已经取得了某种程度上的成功，但是申请人发现，现有技术中的某些特征可能会给成品收率和纯度的继续提高增加障碍。

发明概述

申请人已经发现，二氟甲烷和氟化氢形成二元共沸状组合物以及

二氟甲烷、氯化氢和氯形成三元共沸状组合物。该发现特别重要，因为在由氯化的反应物进行的二氟甲烷的生产中，特别是将氯用作催化剂的再生剂和/或活化剂时，二氟甲烷、氯化氢和氯存在于反应产物中。因此，除了发现这些共沸状组合物之外，申请人还已经找到了制备二氟甲烷的改进的方法，包括从反应产物中除去或者减少氯化氢和/或氯含量，和/或从反应产物中回收更多量的氯化氢和/或氯的方法。

在优选的实施方式中，该方法包括使氯代的化合物（优选二氟甲烷（HCC-30））和氟化剂（优选 HF）反应，从而制备包含 HFC-32 和氯化氢的产品混合物。在这样的实施方式中，尤其当氯被用作活化剂时，氯也同样存在于反应产物中。在本发明方法方面的一个优选实施方式中，将一种或多种共沸物和共沸状组合物与反应混合物分离开，并且任选地，但是优选地使其中的组分在此后被分离，以制备富含 HFC-32 和/或富含 HCl，和/或富含 HCl 和 Cl₂ 的组合物。在此所使用的术语富含是指在富含有某组分的组合物中，该组分的浓度高于其在共沸物或者共沸状组合物中的浓度。

共沸状组合物在从 HFC-32 中除去杂质的过程中也同样有用。

发明详述

组合物

此处所述的组合物是指共沸状组合物。在此所使用的术语“共沸状”是指其广义，包括严格意义上的共沸组合物以及具有类似于共沸混合物的性质的组合物两者。根据基本原则，液体的热力学状态由压力、温度、液相组成和气相组成来定义。共沸混合物是由两个或更多组分所组成的体系，在该体系中，液相组成和气相组成在稳态压力和温度下是相同的。实际上，这意味着共沸混合物的各组分是恒沸的，并且不能在蒸馏期间被分开。

如同这里所使用的术语，“共沸状”组合物具有类似于共沸混合物的性质，也就是说，它们是恒沸的或者实质上是恒沸的。换言之，对于共沸状组合物，在沸腾或者蒸发期间形成的气相组成与原液相组成是相同的，或者基本上相同的。这样，随着沸腾或者蒸发，液相组成的变化，如果有的话，也只是极小或者是可以忽略的程度。这与非共沸状组合物形成对比，后者在沸腾或者蒸发期间，液相组成会有

实质性的变化。在该定义范围内的本发明的全部共沸状组合物以及在此范围外的这样的组合物都是共沸状的。

本发明的共沸状组合物可以包括其它不形成新的共沸或者共沸状体系的组分或者其它不存在于第一馏分中的组分。第一馏分是指在完全回流条件下蒸馏塔显示稳态运行后所取得的第一个馏分。一种测定另一组分的加入是否形成了新的共沸或者共沸状体系以致背离了本发明的方法，就是在预期将非共沸混合物分离为其单独组分的条件下将组合物的样品和该组分一起蒸馏。如果包含该其它组分的混合物是非共沸或者非共沸状的，那么该其它组分会从共沸或者共沸状的组分中分馏出来。如果该混合物是共沸状的，将会获得一些少量的第一馏分，其包含了全部的混合物组分，该馏分是恒沸的或者表现为单一物质。

由此可以得出，共沸状组合物的另一个特征是，存在一个包含变化比例的相同组分的组合物范围，该组合物是共沸状的或者恒沸点的。所有这样的组合物都被包括在术语“共沸状”和“恒沸点的”中。例如，众所周知，在不同的压力下，给定共沸物的组成会如同组合物的沸点一样发生至少略微的改变。这样，A 和 B 的共沸物不仅代表一种独特类型的关系，而且还具有取决于温度和/或压力的可变化的组成关系。由此可见，对于共沸状组合物，存在一个的包含以不同比例存在的相同组分的共沸状组合物范围。所有这样的组合物都被包括在这里所使用的术语共沸物中。

二氟甲烷/HCl/Cl₂

本发明的一个实施方式提供了包含二氟甲烷、氯化氢和氯的共沸状组合物。优选地，该实施方式中的新的共沸状组合物包含有效量的 HFC-32、氯化氢和氯。这里所使用的术语“有效量”是指每一组分的量，其使得该组分和别的一个或多个组分组合时，导致所述共沸状组合物的形成。

优选地，这些实施方式提供的共沸状组合物包括，并且优选地基本上由约 1 到约 20 重量份数的 HFC-32、约 70 到约 99.9 重量份数的氯化氢以及约 1 到约 13 重量份数的氯所组成。优选地，这些组合物的特征在于在约 59℃ 的温度下，具有约 45 ± 3 psia，更优选约 45 ± 2 psia，并且甚至更优选约 45 psia 的基本恒定的蒸气压。

这些实施方式的优选、更优选、最优选的组合物如表 1 所示。应当了解，表 1 的数值范围之前都冠有术语“约”。

表 1

组分	优选 (pbw)	更优选 (pbw)	最优选 (pbw)
HFC-32	0.25-20	0.25-15	0.25-10
HCl	70-99.5	80-99.5	95-99.5
Cl ₂	0.25-13	0.25-5	0.25-3

二氟甲烷和氯化氢

本发明的一个实施方式提供了共沸状组合物，它包含，并且优选基本上由二氟甲烷和氯化氢组成。优选地，该实施方式中的新的共沸状组合物包含有效量的二氟甲烷和氯化氢。这样的组合物优选包含，并且甚至更优选基本上由约 1 到约 20 重量份数的 HFC-32 和约 80 到约 99 重量份数的 HCl 组成。在许多实施方式中，这些优选的组合物的特点在于，在约 -59.3℃ 的温度下，具有约 50 ± 4 psia，更优选约 50 ± 2 psia，并且甚至更优选约 50 psia 的基本恒定的蒸气压。

这些实施方式的优选、更优选、最优选的组合物如表 2A 所示。应当了解，表 2A 的数值范围之前都冠有术语“约”。

表 2A

组分	优选 (pbw)	更优选 (pbw)	最优选 (pbw)
HFC-32	1-20	1-10	1-5
HCl	80-99	90-99	95-99

以下表 2B 提供了本发明优选实施方式中 HFC-32/HCl 组合物的蒸气压数据。

表 2B- HFC-32/HCl 共沸物

<u>HFC-32/HCl 重量比</u>	<u>在-59.2℃下的蒸气压</u>
100/0	53.6
97.7/2.3	53.1
88.9/11/1	50.6
84.0/16	48.9
80.3/19.7	48.0

方法

氟化过程

在一个实施方式中，本发明的方法方面包括改进的氟化过程，其中包括步骤 (a) 使一种或多种反应物反应以制备至少包含 HFC-32 和 HCl 的反应产物，从所述的反应产物中除去包含 HFC-32 和 HCl 的共沸状组合物。任选地，但是优选地，该方法还包括将至少一部分的 HCl 从所述的被除去的共沸物或者共沸状 HFC-32/HCl 组合物中分离，以制备富含 HFC-32 的组合物。任选地，但是优选地，该方法还可以包括由所述的共沸物或者共沸状组合物制备富含 HCl 的组合物。

在另一个实施方式中，本发明的方法包括改进的氟化方法，它包含步骤 (a) 使一种或多种反应物反应以制备至少包含 HFC-32、HCl 和 Cl₂ 的反应产物，从所述的反应产物中除去包含 HFC-32、HCl 和 Cl₂ 的共沸物或共沸状组合物。任选地，但是优选地，该方法还包括将至少一部分的 HCl 和/或 Cl₂ 从所述的被除去的共沸物或者共沸状 HFC-32/HCl/Cl₂ 组合物中分离，以制备富含 HFC-32 的组合物。术语“富含”在这里用于指混合物中的某一组分在混合物的蒸馏期间，在馏出物或者塔底产物中浓度高于其在混合物中的浓度的情况。

任选地，但是优选地，该方法还可以包括由所述的共沸物或者共沸状组合物制造富含 Cl₂ 的组合物。当使用一个或多个任选的分离步骤时，通常优选将这样分离的至少一部分 Cl₂ 再循环到氯化反应中。

本发明的氟化步骤可以按照本领域公知的任何方法进行，所有这样的方法的具体形式都落入本发明的范围之内，在此不必作详细说明。这里需要充分指出的是，本发明的方法一般涉及卤代化合物的混合物，包括 HFC-32、HCl 和其它副产品（包括某些实施方式中的 Cl₂）。

这样，反应物的混合物、副产品以及该方法的反应中间体可能与 HCl、Cl₂ 和 HFC-32 一起出现在混合物中。

因此，在一个实施方式中，本发明提供了一种分离 HFC-32 和 HFC-32/HCl₂ 共沸状混合物的方法。在其它的实施方式中，本发明提供了一种分离 HFC-32 和 HFC-32/HCl/Cl₂ 共沸物或共沸状混合物的方法。本领域技术人员应当理解，一些技术是已知的并且可以用于将共沸物或者共沸状组合物分离为富含其中一种或者多种组分的组合物。例如，在这一点上液-液相分离技术通常是有效的，并且被认为是适合本发明所采用的。在其它的实施方式中，本发明的方法包括、基本上由或者由如下步骤组成：

(A) 在第一压力下蒸馏包括 HFC-32 与 HCl 或 HCl 和 Cl₂ 的混合物的混合物，以制备由本发明的共沸状组合物组成的产物；和

(B) 在第二压力下蒸馏本发明的所述共沸状组合物，以制备富含 HFC-32、HCl 和 Cl₂ 中任一组分的产物。本发明方法的蒸馏步骤可以通过使用单个蒸馏塔或者多个蒸馏塔来实现。在使用单个蒸馏塔的实施方式中，本发明的方法通常以间歇蒸馏的方式来实施。例如，混合物可以被送入在第一压力下运行的间歇式蒸馏塔中。然后，收集本发明的共沸状组合物，并将其再次送入处于第二压力下的蒸馏塔中。优选地，本发明的方法通过使用多个蒸馏塔，平均至少两个蒸馏塔，在不同的压力下以间歇或者连续蒸馏方式来实现。美国专利号 5,918,481(授予 AlliedSignal 的)公开了本发明所适合使用的蒸馏塔和方法的例子，在此引入作为参考。

无论蒸馏方法是连续的还是间歇的，蒸馏时的压力优选地控制为使普通蒸馏设备可以被使用。较高的蒸馏压力通常可以在约 40 到约 400 psia 的范围，优选约 60 到约 200 psia。较低的蒸馏压力通常可以为约 10 psia 到约 40 psia 的范围，优选约 15 psia 到小于约 30 psia。

实施蒸馏时的温度与沸点以及所使用的压力直接相关，并且鉴于此中所包含的教导，它们都落入本领域技术人员的认知范围之内。

在其它的实施方式中，本发明提供了一种从包含 HFC-32 和至少一种杂质的混合物中除去 HFC-32 的方法。如同这里所使用的，术语“杂质”是指和 HFC-32 一起存在于混合物中的任何化合物，由于某种应用，需要将 HFC-32 和该混合物分离。优选地，杂质本身不与 HFC-32、

HCl、Cl₂ 或者 HCl 和 Cl₂ 的混合物形成共沸状混合物。典型的杂质包括其它易与 HFC-32 互溶的卤代烃，比如，举例来说，氟氯烷（HCFC-31）或者二氯甲烷（HCC-30）。

分离 HFC-32 和至少一种杂质的方法优选地包括向混合物中加入足够量的 HCl 或者 HCl 和 Cl₂ 的混合物，以形成 HFC-32 与 HCl 或者 HCl 和 Cl₂ 的混合物的共沸状组合物，然后从混合物中分离该共沸状组合物。

可以通过各种常规方法将本发明的共沸组合物与包含杂质的混合物分离开。分离方法的实例包括，例如，蒸馏、洗涤、其它的本领域认可的分离方式以及其中两种或更多种的组合。任何包含 HFC-32 和至少一种杂质的混合物都可以使用所述的方法。虽然这样的混合物可以由任何常规来源提供，但在优选的实施方式中，该混合物来源于制造过程的反应产物，最值得注意的是，HFC-32 的生产过程。

取决于共沸状组合物形成时所处的条件。根据这里所公开的内容，本领域技术人员能够很容易地确定在一系列的压力和温度下，与 HFC-32 形成共沸状组合物所必需的 HCl 或者 HCl 和 Cl₂ 混合物的量。

实施例

以下非限制性的实施例用于举例说明本发明。

实施例 1

将基本上由 HFC-32 和 HCl 组成的二元组合物混合形成具有不同组成的均相混合物。在 -59.2℃ 下测定这些混合物的蒸气压。上述表 2b 显示了在 -52.9℃ 的基本恒定的温度下 HFC-32/HCl 的蒸气压测定值作为组成的函数。由此数据观察到，在 -59.2℃ 下，HFC-32 重量% 为约 1 到 20 时，组合物显示出共沸状性质。根据实验期间所作的进一步观察，确定在 -59.2℃ 下，当蒸气压达到最大值时的组成是 HFC-32 的重量% 为大于 0 直到约 2.3。

实施例 2

将基本上由 HFC-32、Cl₂ 以及 HCl 组成的二元组合物混合形成具有不同组成的均匀混合物。在 -59.2℃ 下测定这些混合物的蒸气压。

表 3 显示了在-59.2℃恒定的温度下 HFC-32/HCl/Cl₂ 的蒸气压测定值作为组成的函数。由此数据观察到，在-59.2℃下，在组合物包含约 17 到约 20 重量%的 HFC-32 以及约 1 到约 13 重量%的 Cl₂，平衡量为 HCl 时，组合物显示出共沸状性质。

表 3

重量% (其余为 HFC-32)		在-59.2℃下的蒸气压 (PSIA)
HFC-32	Cl ₂	
19.4	1.5	46.3
18.3	6.9	45.2
17.2	12.3	43.8