



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102666453 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201080048381. 0

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2010. 10. 12

C07C 17/386(2006. 01)

(30) 优先权数据

(56) 对比文件

61/256340 2009. 10. 30 US

CA 2717216 A1 , 2009. 08. 27, 实施例 1-2.

CN 1082049 C , 2002. 03. 06, 全文.

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

WO 2009093047 A2 , 2009. 07. 30, 全文.

2012. 04. 25

曾纪 等. 变压精馏分离 1, 1, 1, 3, 3- 五氟丙烷- 氟化氢的工艺模拟. 《应用化工》. 2009, 第 38 卷 (第 6 期), 第 809-812 页.

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2010/052237 2010. 10. 12

(87) PCT国际申请的公布数据

W02011/053449 EN 2011. 05. 05

审查员 赵愈林

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 J·P·克纳普

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 邹雪梅 李炳爱

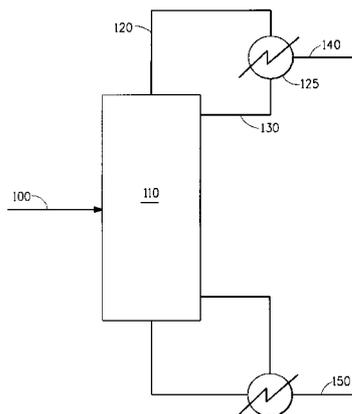
权利要求书2页 说明书11页 附图2页

(54) 发明名称

氟化氢-HFC-254eb 共沸物及其用途

(57) 摘要

本发明描述的是从包含 1, 1, 1, 2- 四氟丙烷、1, 1, 1, 2, 3- 五氟丙烷和氟化氢的混合物中分离出 1, 1, 1, 2- 四氟丙烷和氟化氢的方法, 所述方法包括: 使所述 1, 1, 1, 2- 四氟丙烷、1, 1, 1, 2, 3- 五氟丙烷和氟化氢的混合物经历蒸馏步骤, 形成包含所述 1, 1, 1, 2- 四氟丙烷和氟化氢的共沸或近共沸组合物的塔馏出液组合物, 和 1, 1, 1, 2, 3- 五氟丙烷塔底组合物。可任选地使得塔馏出液基本上不含 1, 1, 1, 2, 3- 五氟丙烷, 并且可任选地使得塔底组合物基本上不含 HF。还描述的是从 1, 1, 1, 2- 四氟丙烷和氟化氢的混合物中分离出 1, 1, 1, 2- 四氟丙烷和氟化氢的方法。还描述的是包含 1, 1, 1, 2- 四氟丙烷和氟化氢的共沸和类共沸组合物。



1. 从包含 1, 1, 1, 2- 四氟丙烷、1, 1, 1, 2, 3- 五氟丙烷和氟化氢的混合物中分离出 1, 1, 1, 2- 四氟丙烷的方法, 所述方法包括:

使所述 1, 1, 1, 2- 四氟丙烷、1, 1, 1, 2, 3- 五氟丙烷和氟化氢的混合物经历蒸馏步骤, 形成包含所述 1, 1, 1, 2- 四氟丙烷和氟化氢的共沸或近共沸组合物的塔馏出液组合物, 和包含以摩尔计小于 100ppm 的氟化氢的 1, 1, 1, 2, 3- 五氟丙烷塔底组合物。

2. 权利要求 1 的方法, 所述方法还包括从 1, 1, 1, 2- 四氟丙烷和氟化氢的混合物中分离出 1, 1, 1, 2- 四氟丙烷。

3. 分离 1, 1, 1, 2- 四氟丙烷与 1, 1, 1, 2, 3- 五氟丙烷的方法, 所述方法包括形成包含 1, 1, 1, 2- 四氟丙烷、1, 1, 1, 2, 3- 五氟丙烷和氟化氢的混合物; 并且使所述 1, 1, 1, 2- 四氟丙烷、1, 1, 1, 2, 3- 五氟丙烷 / 氟化氢的混合物经历蒸馏步骤, 形成包含所述 1, 1, 1, 2- 四氟丙烷和氟化氢的共沸或近共沸组合物的塔馏出液组合物。

4. 权利要求 3 的方法, 其中所述蒸馏步骤还形成包含 1, 1, 1, 2, 3- 五氟丙烷的塔底组合物。

5. 权利要求 4 的方法, 其中所述塔底组合物包含含有以摩尔计小于 100ppm 的氟化氢的 1, 1, 1, 2, 3- 五氟丙烷。

6. 从包含 1, 1, 1, 2- 四氟丙烷和氟化氢的混合物中分离出 1, 1, 1, 2- 四氟丙烷的方法, 所述方法包括:

a) 使所述混合物经历第一蒸馏步骤, 其中移出富含 (i) 氟化氢或 (ii) 1, 1, 1, 2- 四氟丙烷的组合物作为第一馏出液组合物, 并且第一塔底组合物富含所述组分 (i) 或 (ii) 中的另一种; 以及

b) 在与所述第一蒸馏步骤不同的压力下使所述第一馏出液组合物经历第二蒸馏步骤, 其中将步骤 a) 中作为第一塔底组合物富集的组分移出在第二馏出液中, 并且第二塔底组合物富含与所述第一馏出液组合物中所富含组分相同的组分, 其中在所述第一蒸馏步骤中移出的第一馏出液组合物和在所述第二蒸馏步骤中移出的第二馏出液均为 1, 1, 1, 2- 四氟丙烷和氟化氢的共沸或近共沸组合物。

7. 共沸或近共沸组合物, 所述组合物包含 1, 1, 1, 2- 四氟丙烷和有效量的氟化氢, 其中所述组合物包含氟化氢和 35.2 摩尔 % 至 78.4 摩尔 % 的 1, 1, 1, 2- 四氟丙烷, 其中在 -40°C 至 100°C 的温度下, 蒸气压为 2.6 psia 至 345.2 psia。

8. 权利要求 7 的共沸或近共沸组合物, 所述组合物包含氟化氢和 40.7 摩尔 % 至 62.2 摩尔 % 的 1, 1, 1, 2- 四氟丙烷。

9. 权利要求 7 的共沸或近共沸组合物, 所述组合物包含氟化氢和 40.7 摩尔 % 至 62.2 摩尔 % 的 1, 1, 1, 2- 四氟丙烷, 其中在 -40°C 至 100°C 的温度下, 蒸气压为 2.6 psia 至 345 psia。

10. 权利要求 7 的共沸或近共沸组合物, 其中所述组合物基本上由氟化氢和 40.7 摩尔 % 至 62.2 摩尔 % 的 1, 1, 1, 2- 四氟丙烷组成, 其中在 -40°C 至 100°C 的温度下, 蒸气压为 2.6 psia 至 345 psia。

11. 权利要求 7 的共沸或近共沸组合物, 其中所述组合物基本上由氟化氢和 35.2 摩尔 % 至 78.4 摩尔 % 的 1, 1, 1, 2- 四氟丙烷组成, 其中在 -40°C 至 100°C 的温度下, 蒸气压为 2.6 psia 至 345.2 psia。

12. 权利要求 7 的共沸或近共沸组合物, 其中所述组合物的特征在于, 基于泡点压力, 露点压力与泡点压力之差小于或等于 3%。

氟化氢-HFC-254eb 共沸物及其用途

[0001] 发明背景

[0002] 公开领域

[0003] 本公开一般涉及氢氟烯烃的合成方法。

[0004] 相关领域的说明

[0005] 在过去几十年中,制冷工业一直在致力于寻找替代制冷剂,以替代蒙特利尔议定书中逐步淘汰的损耗臭氧层的氯氟烃(CFC)和氢氯氟烃(HCFC)。大多数制冷剂制造商的解决方案都是将氢氟烃(HFC)制冷剂商业化。新型HFC制冷剂HFC-134a是目前使用最广泛的制冷剂,其具有零臭氧损耗潜势,因此没有受到因蒙特利尔议定规定的当前逐步停止使用的影响。

[0006] 除了臭氧损耗问题以外,全球变暖是另一个环境问题。在不久的将来,具有计算为高全球暖化潜势的氢氟烃也将会逐步停止。因此,需要满足低臭氧损耗和低全球变暖潜势的热传递组合物。某些氢氟烯烃可满足这两个目的。因此,需要提供卤代烃和氟烯烃的制备方法,所述卤代烃和氟烯烃不含有氯,并且还具体较低的全球变暖潜势。

[0007] 发明概述

[0008] 本发明描述了1,1,1,2-四氟丙烷和氟化氢的共沸和类共沸组合物。本文所述的是从包含1,1,1,2-四氟丙烷、1,1,1,2,3-五氟丙烷和氟化氢的混合物中分离出1,1,1,2-四氟丙烷的方法,所述方法包括使所述1,1,1,2-四氟丙烷、1,1,1,2,3-五氟丙烷和氟化氢混合物经历蒸馏步骤,形成包含所述1,1,1,2-四氟丙烷和氟化氢的共沸或近共沸组合物的塔馏出液组合物,和基本上不含氟化氢的1,1,1,2,3-五氟丙烷塔底组合物。

[0009] 本文还描述的是从包含1,1,1,2-四氟丙烷和氟化氢的共沸或近共沸组合物的混合物中分离出1,1,1,2-四氟丙烷的方法,所述方法包括使所述混合物经历第一蒸馏步骤,其中移出富含(i)氟化氢或(ii)1,1,1,2-四氟丙烷的组合物作为第一馏出液组合物,并且第一塔底组合物富含所述组分(i)或(ii)中的另一种;以及在与所述第一蒸馏步骤不同的压力下使所述第一馏出液组合物经历第二蒸馏步骤,其中在第二蒸馏中,将第一蒸馏中作为第一塔底组合物富含的组分移出,并且第二塔底组合物富含与第一馏出液组合物富含组分相同的组分。

[0010] 以上综述以及以下发明详述仅出于示例性和说明性的目的,并不是对本发明进行限制,本发明受所附权利要求的限定。

[0011] 附图简述

[0012] 附图示出了实施方案以用于增进对本文所述概念的理解。

[0013] 图1包括了从1,1,1,2,3-五氟丙烷、1,1,1,2,3-五氟-2-氯丙烷和其它组分中分离出1,1,1,2-四氟丙烷和氟化氢的蒸馏方法的图示。

[0014] 图2包括了通过变压蒸馏从1,1,1,2-四氟丙烷和氟化氢的共沸物中分离出1,1,1,2-四氟丙烷的图示。

[0015] 技术人员理解,附图中的对象是以简洁明了的方式示出的,不一定按比例绘制。例如,可相对于其它对象来放大图中某些对象的尺寸,以便更好地理解实施方案。

[0016] 发明详述

[0017] 本文所述的是 1,1,1,2- 四氟丙烷和氟化氢的共沸和类共沸组合物。本文所述的是从包含 1,1,1,2- 四氟丙烷、1,1,1,2,3- 五氟丙烷和氟化氢的混合物中分离出 1,1,1,2- 四氟丙烷的方法,所述方法包括使所述 1,1,1,2- 四氟丙烷、1,1,1,2,3- 五氟丙烷和氟化氢混合物经历蒸馏步骤,形成包含所述 1,1,1,2- 四氟丙烷和氟化氢的共沸或近共沸组合物的塔馏出液组合物,和基本上不含氟化氢的 1,1,1,2,3- 五氟丙烷塔底组合物。

[0018] 本文还描述的是从包含 1,1,1,2- 四氟丙烷和氟化氢的共沸或近共沸组合物的混合物中分离出 1,1,1,2- 四氟丙烷的方法,所述方法包括使所述混合物经历第一蒸馏步骤,其中移出富含 (i) 氟化氢或 (ii) 1,1,1,2- 四氟丙烷的组合物作为第一馏出液组合物,并且第一塔底组合物富含所述组分 (i) 或 (ii) 中的另一种;并且在与所述第一蒸馏步骤不同的压力下使所述第一馏出液组合物经历第二蒸馏步骤,其中在第二蒸馏中,将第一蒸馏中作为第一塔底组合物富含的组分移出,并且第二塔底组合物富含与第一馏出液组合物富含组分相同的组分。在一些实施方案中,要分离的组合物包含超出形成共沸或类共沸组合物所需的量的附加 1,1,1,2- 四氟丙烷或氟化氢。

[0019] 许多方面和实施方案已在上文进行了描述,并且仅是示例性而非限制性的。在阅读完本说明书后,技术人员应认识到,在不脱离本发明范围的情况下,其它方面和实施方案也是可能的。

[0020] 通过阅读以下发明详述和权利要求,任何一个或多个实施方案的其它特征和有益效果将变得显而易见。发明详述首先提出术语的定义和阐明。

[0021] 如本文所用,共沸组合物是两种或更多种物质的恒沸液体混合物,其中混合物蒸馏而没有显著的组成变化并且表现为恒沸组合物。以共沸作为特征的恒沸组合物,与相同物质的非共沸混合物相比,其显示具有最高或最低的沸点。如本文所用,共沸组合物包括均相共沸物,均相共沸物是表现为单一物质的两种或更多种物质的液体混合物,即由液体的部分蒸发或蒸馏而产生的蒸气,具有与所述液体相同的组成。如本文所用,共沸组合物也包括非均相共沸物,其中所述液相分流成两种或更多种液相。在这些实施方案中,在共沸点时蒸气相与两种液相是平衡的,而且所有三相具有不同的组成。如果将非均相共沸物的两种平衡液相合并在一起,然后计算总液相的组成,那么其组成与蒸气相的组成是完全相同的。

[0022] 就本论述的目的而言,近共沸组合物是指表现类似共沸物的组合物(即沸腾或蒸发时具有恒沸特性或无分馏趋势)。因此,沸腾或蒸发期间形成的蒸气的组成与原液体组成相同或基本相同。因此,在沸腾或蒸发期间,如果液体组成发生了一些变化,则也仅发生最小程度或可忽略程度的变化。这与非共沸组合物形成对比,非共沸组合物是在沸腾或蒸发期间液体组成发生了显著程度变化的组合物。

[0023] 近共沸组合物表现出几乎无压差的露点压力和泡点压力。也就是说,在给定温度下,露点压力和泡点压力之差是很小的值。可说明,露点压力和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的。

[0024] 还认识到,当使共沸或近共沸液体组合物在不同压力下经历沸腾时,共沸或近共沸液体组合物中每种组分的沸点和重量百分比均会有所变化。因此,特征在于在特定压力下具有固定沸点的共沸或近共沸组合物可通过存在于各组分之间的独特关系、或通过这些组分的组成范围、或通过组合物中每种组分的精确重量百分比来定义。本领域还认识到,可

计算各种共沸混合物（包括其在特定压力下的沸点）（参见例如 W. Schotte 的“Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.”（1980）19, 432-439）。可使用涉及相同组分的共沸混合物的实验性识别来确认在相同或其它温度和压力下此类计算的准确性和 / 或对其进行修正。

[0025] 在一个实施方案中,所述方法为制备 1,1,1,2,3- 五氟丙烷（用于制备 2,3,3,3- 四氟-1- 丙烯的中间体）的一种方法,具体地讲是移除 1,1,1,2- 四氟丙烷杂质的一种方法。在另一个实施方案中,所述方法为从包含 1,1,1,2- 四氟丙烷、1,1,1,2,3- 五氟丙烷和氟化氢的混合物中移除氟化氢的一种方法。在一些实施方案中,在使 1,1,1,2,3- 五氟-2,3,3- 三氯丙烷氢化以制备 1,1,1,2,3- 五氟丙烷中,1,1,1,2- 四氟丙烷作为副产物而产生。

[0026] 在一个实施方案中,通过使 1,1,1,2,3- 五氟-2- 丙烯氢化来制备 1,1,1,2,3- 五氟丙烷。在另一个实施方案中,通过使 1,1,1,2,3- 五氟-2,3,3- 三氯丙烷 (CFC-215bb) 氢化来制备 1,1,1,2,3- 五氟丙烷。在一些实施方案中,通过 1,1,1,2,3- 五氟丙烷在氢化催化剂上非预期脱氟化氢以制备 1,1,1,2- 四氟丙烷和氟化氢,氟化氢作为副产物而产生。在氢化条件下,将 1,1,1,2- 四氟丙烷氢化成 1,1,1,2- 四氟丙烷。在一些实施方案中,通过使 1,1,1,2,3- 五氟丙烷过度氢化而产生 1,1,1,2- 四氟丙烷,氟化氢作为副产物而产生。

[0027] 在一个实施方案中,为制备 1,1,1,2,3- 五氟丙烷并且分离 1,1,1,2,3- 五氟丙烷,使 1,1,1,2- 四氟丙烷与 HF 形成共沸物。已知,氟化氢和 1,1,1,2,3- 五氟丙烷也形成共沸物,这使得它们通过蒸馏分离变得困难。

[0028] 在一个实施方案中,提供了组合物,所述组合物包含 1,1,1,2- 四氟丙烷和有效量的氟化氢 (HF) 以形成共沸混合物。有效量是指当与 1,1,1,2- 四氟丙烷组合时致使形成共沸或近共沸混合物的量。

[0029] 考虑反应器流出物的处理和产物分离,在一个实施方案中,反应器流出物包含 1,1,1,2- 四氟丙烷、1,1,1,2,3- 五氟丙烷和氟化氢。分离此类混合物的蒸馏方法的一个实施方案示于图 1 中。在一个实施方案中,流 100 是离开氢化反应器的代表性组合物,在所述氢化反应器中,1225ye 以高转化率转变成 245eb（因此几乎没有未反应的 1225ye 剩余）。将部分冷却和冷凝的流 100 喂入到蒸馏塔 110 的中段,所述蒸馏塔包含 40 个理论塔板,并且在 80psig (94.7psia) 顶部压力下操作。在塔 110 中,使用 HF/254eb 共沸物以将 HF 从副含 245eb 的进料混合物中移出,并且 245eb 的损失非常小。离开塔 110 顶部的蒸气 120 在冷凝器 125 中部分冷凝,并且所得冷凝液 130 作为回流液返回 110 顶部。离开 125 的 120 未冷凝部分作为馏出液 140 移出。馏出液 140 包含进料 100 中基本上含有的所有 HF 和 254eb, 但仅包含 100 中非常小部分的 245eb。130 与 100 的操作质量比率为约 2.5 : 1。100 中基本上所有的 245eb 作为塔底产物经由流 150 从 110 底部移出。流 150 基本上不含 HF 和 254eb, 表明 HF/254eb 共沸物已经成功地将 HF 从 HF 和 245eb 形成的共沸物中移出。

[0030] 在一个实施方案中,根据 1,1,1,2,3- 五氟-2,3,3- 三氯丙烷至 1,1,1,2,3- 五氟丙烷的转化度以及脱氟化氢副反应,或 1,1,1,2,3- 五氟丙烷至 1,1,1,2,3- 五氟丙烷的转化度,可存在足够的氟化氢,使得塔顶塔馏出液馏分中所有 1,1,1,2- 四氟丙烷均为其与氟化氢的共沸物形式。在其中 1,1,1,2,3- 五氟-2,3,3- 三氯丙烷转化率低的其它实施方案中,1,1,1,2- 四氟丙烷以比存在于 1,1,1,2- 四氟丙烷 / 氟化氢共沸物中大的量存在于塔顶馏出液馏分中。在其中存在于反应器产物流中的氟化氢量低于与所有 1,1,1,2- 四氟丙烷形成共沸物所需的量的一个实施方案中,可在反应器流出物流入蒸馏塔时将氟化氢加入到

所述流出物中。

[0031] 可形成包含氟化氢与 1,1,1,2-四氟丙烷共沸组合的组合物。在一个实施方案中,这些包括包含约 37.8 摩尔%至约 59.3 摩尔%的 HF,和约 40.7 摩尔%至约 62.2 摩尔%的 1,1,1,2-四氟丙烷的组合物(这在介于约 -40°C 至约 100°C 之间的温度和介于约 2.6psi 至约 345psia 之间的压力下形成沸腾的共沸物)。计算出的共沸组合正常沸点为 -5.1°C。1,1,1,2-四氟丙烷正常沸点为 ~ 0°C。

[0032] 在另一个实施方案中,可形成基本上由氟化氢与 1,1,1,2-四氟丙烷的共沸组合组成的组合物。这些包括基本上由约 37.8 摩尔%至约 59.3 摩尔%的 HF,和约 40.7 摩尔%至约 62.2 摩尔%的 1,1,1,2-四氟丙烷组成的组合物(这在介于约 -40°C 至约 100°C 之间的温度和介于约 2.6psi 至约 345psia 之间的压力下形成沸腾的共沸物)。

[0033] 在另一个实施方案中,还形成包含 HF 和 1,1,1,2-四氟丙烷的近共沸组合物。在约 -40°C 至约 100°C 范围内的温度和约 2.66psia 至约 345.2psia 的压力下,此类近共沸组合物包含约 35.2 摩尔%至约 78.4 摩尔%的 1,1,1,2-四氟丙烷,和约 21.6 摩尔%至约 64.8 摩尔%的 HF。

[0034] 在另一个实施方案中,在约 -40°C 至约 100°C 范围内的温度和约 2.66psia 至约 345.2psia 的压力下,可形成基本上由约 35.2 摩尔%至约 78.4 摩尔%的 1,1,1,2-四氟丙烷,和约 21.6 摩尔%至约 64.8 摩尔%的 HF 组成的近共沸组合物。

[0035] 在大气压下,氢氟酸和 1,1,1,2-四氟丙烷的沸点分别为约 19.5°C 和约 ~ 0°C。在大气压下,1,1,1,2-四氟丙烷和氟化氢的共沸物的沸点为约 -5.1°C。本领域的普通技术人员将易于认识到,共沸组合物和近共沸组合物不易通过普通的分馏而分离成纯组分。

[0036] 在一个实施方案中, HF/1,1,1,2-四氟丙烷共沸和近共沸组合物用于制备 1,1,1,2,3-五氟丙烷的方法中,和纯化 1,1,1,2,3-五氟丙烷的方法中。实际上, HF/1,1,1,2-四氟丙烷共沸和近共沸组合物可用于生成包含 1,1,1,2-四氟丙烷和 HF 的组合物的任何方法中。

[0037] 在一个实施方案中,可与 1,1,1,2-四氟丙烷实施共沸蒸馏,以将氟化氢从 1,1,1,2,3-五氟丙烷中分离出来。如本文所公开,1,1,1,2,3-五氟丙烷可通过脱氟化氢转化成 HFC-1234yf。然后可实施两塔变压蒸馏,以将 HF 从 1,1,1,2-四氟丙烷副产物中分离出来。还可使用例如标准水溶液净化工艺,从产物混合物的卤代烃组分中移除 HF。然而,大量净化排放物的生成会产生废水处理的问题。因此,仍需要将 HF 从此类产物混合物中移除的方法。

[0038] 虽然根据本文公开方法处理的初始混合物可得自多种来源,包括将 1,1,1,2-四氟丙烷加入到包含 HF 的组合物中,但是在一个实施方案中,本发明方法的有利用途在于处理来自于 1,1,1,2,3-五氟丙烷制备中的流出物混合物。

[0039] 在一个实施方案中,另一个方面提供了从 1,1,1,2,3-五氟丙烷中分离出氟化氢的方法,所述方法包括:a) 形成 1,1,1,2-四氟丙烷、1,1,1,2,3-五氟丙烷和氟化氢的混合物;以及 b) 使所述混合物经历蒸馏步骤,形成塔馏出液组合物作为塔顶流 120,所述组合物包含 HF 和 1,1,1,2-四氟丙烷的共沸或近共沸组合物。在一个实施方案中,来自该蒸馏的塔底流 150 包含基本上不含氟化氢的 1,1,1,2,3-五氟丙烷。在另一个实施方案中,来自该蒸馏的塔底流包含 1,1,1,2,3-五氟丙烷和 1,1,1,2-四氟丙烷。此类蒸馏设置的一个实施

方案示于图 1 中。

[0040] 在一个实施方案中，“基本上不含氟化氢”是指组合物包含小于约 100ppm（基于摩尔）的氟化氢。在另一个实施方案中，“基本上不含氟化氢”是指组合物包含小于约 10ppm 的氟化氢。在另一个实施方案中，“基本上不含氟化氢”是指组合物包含小于约 1ppm 的氟化氢。

[0041] 该共沸蒸馏利用由 1,1,1,2- 四氟丙烷和 HF 形成的低沸共沸组合物。所述共沸组合物在比任一纯组分沸点低并且低于 1,1,1,2,3- 五氟丙烷 /HF 共沸物沸点的温度下沸腾。

[0042] 如前所述,可由任何实际途径形成 1,1,1,2- 四氟丙烷、1,1,1,2,3- 五氟丙烷和 HF 的混合物。在一个实施方案中,本发明方法尤其可用于从 1,1,1,2,3- 五氟-2,3,3- 三氯丙烷与氢气在催化剂的存在下反应而产生的反应混合物中分离出 1,1,1,2- 四氟丙烷。在另一个实施方案中,本发明的方法尤其可用于从 1,1,1,2,3- 五氟丙烯与氢气在催化剂的存在下反应而产生的反应混合物中分离出氟化氢。然后用本发明方法处理产生的反应混合物,以移除氟化氢。

[0043] 在一个实施方案中,操作本发明的共沸蒸馏涉及向蒸馏塔提供过量的 1,1,1,2- 四氟丙烷。如果向塔喂入适量的 1,1,1,2- 四氟丙烷,则所有的 HF 可在塔顶形成包含 1,1,1,2- 四氟丙烷和 HF 的共沸组合物。因此,从塔底移出的 1,1,1,2,3- 五氟丙烷基本上不含 HF。

[0044] 在一个实施方案中,“基本上不含 HF”是指组合物包含小于约 100ppm（基于摩尔）的 HF。在另一个实施方案中,“基本上不含 HF”是指组合物包含小于约 10ppm 的 HF。在另一个实施方案中,“基本上不含 HF”是指组合物包含小于约 1ppm 的 HF。

[0045] 在一个实施方案中,在蒸馏步骤中,可使用例如标准回流冷凝器,将离开蒸馏塔塔顶的包含 HF 和 1,1,1,2- 四氟丙烷的馏出液冷凝。该冷凝流的至少一部分可回流至塔顶。回流至蒸馏塔塔顶的冷凝物与作为馏出液移出的物质的比率通常称为回流比。可用于实施蒸馏步骤的具体条件取决于许多参数,如蒸馏塔直径、进料点、以及塔中分离塔板数等等。蒸馏塔的操作压力可在约 10psi 压力至约 200psi (1380kPa),通常地约 20psi 至约 50psi 的范围内。在一个实施方案中,在约 25psi (172kPa) 的压力与约 44°C 的塔底温度和约 6°C 的塔顶温度下操作蒸馏塔。通常,增加回流比将致使馏出液流纯度增加,但是回流比一般在介于 1/1 至 200/1 之间的范围内。位于邻近塔顶的冷凝器的温度通常足以将从塔顶离开的馏出液基本上冷凝下来,或者为通过部分冷凝来达到期望回流比所需的温度。

[0046] 在一个实施方案中,包含 HF 和 1,1,1,2- 四氟丙烷共沸或近共沸组合物、基本上不含 1,1,1,2,3- 五氟丙烷的塔馏出液组合物必须被处理以移除 HF 并提供纯 1,1,1,2- 四氟丙烷作为产物。这可通过例如中和或通过如本文所述的第二蒸馏方法实现。

[0047] 在一个实施方案中,另一个方面提供了从包含 1,1,1,2- 四氟丙烷和 HF 的混合物中分离出 1,1,1,2- 四氟丙烷的方法,所述方法包括:a) 使所述混合物经历第一蒸馏步骤,其中移出富含 (i) 氟化氢或 (ii) 1,1,1,2- 四氟丙烷的组合物作为第一馏出液组合物,并且第一塔底组合物富含所述组分 (i) 或 (ii) 中的另一种;以及) 在与所述第一蒸馏步骤不同的压力下使所述第一馏出液组合物经历第二蒸馏步骤,其中在第二馏出液组合物中,将 (a) 中富含于第一塔底组合物中的组分移出,并且第二塔底组合物富含与第一馏出液组合物富含组分相同的组分。变压蒸馏方法的实施方案示于图 2 中。如上所述的方法利用不同压力

下共沸物组成的变化来实现 1,1,1,2- 四氟丙烷与 HF 的分离。在一个实施方案中,第一蒸馏步骤在相对于第二蒸馏步骤较高的压力下实施。在较高的压力下, HF/1,1,1,2- 四氟丙烷共沸物包含较多的 1,1,1,2- 四氟丙烷或较少的 HF。如果在较高的压力下,第一蒸馏步骤的进料组合相对于共沸组合是富含 HF 的,则该高压蒸馏步骤产生过量的 HF,在比共沸物更高的温度下沸腾的 HF 将作为塔底物 230 离开塔 220,所述塔底物 230 为基本上纯的 HF。然后将在第一蒸馏步骤压力下其组成接近共沸组合物的第一塔馏出液 240 喂入在较低压力下操作的第二蒸馏步骤。在较低压力下, HF/1,1,1,2- 四氟丙烷共沸物偏向较低浓度的 1,1,1,2- 四氟丙烷。因此,在该较低压力下,第二蒸馏步骤的进料相对于共沸物富含 1,1,1,2- 四氟丙烷,使得具有比共沸物更高沸点的过量 1,1,1,2- 四氟丙烷作为塔底组合物 290 离开第二蒸馏塔。本发明方法可以此方式实施,以产生基本上不含 HF 的 1,1,1,2- 四氟丙烷。此外,本发明方法可以此方式实施,以产生基本上不含 1,1,1,2- 四氟丙烷的 HF。

[0048] 在另一个实施方案中,第一蒸馏步骤在相对于第二蒸馏步骤较低的压力下实施。在较低压力下, HF/1,1,1,2- 四氟丙烷共沸物包含较少的 1,1,1,2- 四氟丙烷。如果在第一蒸馏步骤压力下,第一蒸馏步骤的进料组合相对于共沸组合富含 1,1,1,2- 四氟丙烷,则该低压蒸馏步骤产生过量的 1,1,1,2- 四氟丙烷,在比共沸物更高的温度下沸腾的 1,1,1,2- 四氟丙烷将作为塔底物离开塔,所述塔底物为基本上纯的 1,1,1,2- 四氟丙烷。然后将在第一蒸馏步骤压力下其组成接近共沸组合物的第一塔馏出液喂入在较高压力下操作的第二蒸馏步骤。在较高压力下, HF/1,1,1,2- 四氟丙烷共沸物偏向较高浓度的 1,1,1,2- 四氟丙烷,或较低浓度的 HF。因此,在较高压力下,该第二蒸馏步骤的进料此时相对于共沸物是富含 HF 的,因此塔中具有过量的 HF。具有比共沸物更高沸点的过量 HF 作为塔底组合物离开第二蒸馏塔。本发明方法可以此方式实施,以产生基本上不含 HF 的 1,1,1,2- 四氟丙烷。此外,本发明的方法可以此方式实施,以产生基本上不含 1,1,1,2- 四氟丙烷的 HF。

[0049] 如本文所用,术语“包含”、“包括”、“具有”或它们的任何其它变型均旨在涵盖非排他性的包括。例如,包括要素列表的工艺、方法、制品或设备不必仅限于那些要素,而是可以包括未明确列出的或该工艺、方法、制品或设备所固有的其它要素。此外,除非另外明确说明,否则“或”是指包含性的“或”,而不是指排他性的“或”。例如,以下任何一种情况均满足条件 A 或 B :A 是真实的 (或存在的) 且 B 是虚假的 (或不存在的), A 是虚假的 (或不存在的) 且 B 是真实的 (或存在的), 以及 A 和 B 都是真实的 (或存在的)。

[0050] “一个”或“一种”也被用于描述本文所述的要素或组分。这仅仅是为了方便并且给出本发明范围的一般含义。这种描述应被理解为包括一个或至少一个,并且该单数也包括复数,除非很明显地另指他意。

[0051] 对应于元素周期表内列的族序号的使用参见“CRC Handbook of Chemistry and Physics”,第 81 版 (2000-2001) 中所述的“新命名法”公约。

[0052] 除非另行定义,否则本文所用的所有科技术语的含义与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的一样。尽管与本文所述方法和材料类似或等同的方法和材料也可用于本发明实施方案的实践或测试,但是下文描述了合适的方法和材料。除非引用具体段落,本文所提及的所有出版物、专利申请、专利以及其它参考文献全文均以引用方式并入本文。如发生矛盾,则以本说明书及其包括的定义为准。此外,所述材料、方法和实例仅是例证性的并不旨在进行限制。

实施例

[0053] 本文所描述的概念将在下列实施例中进一步描述,所述实施例不限制在权利要求中描述的本发明的范围。

[0054] 图例

[0055] 1234yf 为 $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CH}_2$ 1243zf 为 $\text{CF}_3\text{CH} = \text{CH}_2$

[0056] 263fb 为 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ 245eb 为 $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$

[0057] 235bb 为 $\text{CF}_3\text{CFC1CH}_2\text{F}$ 226ea 为 $\text{CF}_3\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{C1}$

[0058] 254eb 为 $\text{CF}_3\text{CFHCH}_3$ 215bb 为 $\text{CF}_3\text{CFC1CFC1}_2$

[0059] 1225ye 为 E 和 Z 形式的 $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CHF}$

[0060] 1215yb 为 E 和 Z 形式的 $\text{CF}_3\text{CF} = \text{CFC1}$

[0061] 实施例 1**[0062] H₂与 CFC-215bb 在氧化铝载钨催化剂上的反应**

[0063] 向哈氏合金 (Hastelloy) 管 (.625" OD×.576ID×10" L) 中填充 15cc (9.7g) 市售的 1%氧化铝载钨球体 (4mm)。通过夹在反应器外壁上的 5.7" ×1" 陶瓷带式加热器来加热所述反应器的填装部分。热电偶放置于反应器壁和加热器之间,测定反应器温度。通过在 50sccm ($8.33 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$) 氮气下,在 250℃ 下加热 2 小时来活化所述催化剂。关闭氮气,并且在 250℃ 下用 50sccm ($8.33 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$) 氢气将所述催化剂处理两小时,然后在氮气流下,将反应器冷却至所需的操作温度。停止氮气流后,然后启动氢气流和 CFC-215bb 通过反应器。氢气与 CFC-215bb 的摩尔比为 2/1,并且接触时间为 30 秒。产物由 GC/MS 分析,并且以摩尔%形式报导于表 1 中。还存在微量的其它化合物,但未被列于表 1 中。

[0064] 表 1

[0065]

T℃	1234yf	Z-1225ye	E-1225ye	245eb	235bb	Z 或 E-1215yb	E 或 Z-1215yb	254eb	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

[0066] 实施例 2**[0067] H₂与 CFC-215bb 在碳载钨催化剂上的反应**

[0068] 基本上重复实施例 1,不同的是所述催化剂为市售的 0.5%碳载钨 (5.4g, 15.0mL),并且仅将氢气和 CFC-215bb 喂入反应器中。氢气与 CFC-215bb 的摩尔比为 2/1,并且接触时间为 30 秒。对于不同操作温度,以面积%为单位的产物的 GC/MS 分析结果总结于表 2 中。还存在微量的其它化合物,但未被列于表 2 中。

[0069] 表 2

[0070]

T℃	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

[0071] 实施例 3

[0072] 1,1,1,2,3-五氟丙烯的氢化

[0073] 向因康镍合金管 (5/8 英寸 OD) 中填充 16cc (14.45g) 0.5% 的酸洗碳载钯 (6×10 目)。在 20sccm ($3.33 \times 10^7 \text{m}^3/\text{s}$) 氮气吹扫下将所述催化剂在 400°C 下加热 7 分钟, 然后在 13 分钟内降至 100°C 。在 40sccm ($6.67 \times 10^7 \text{m}^3/\text{s}$) 氮气吹扫下将温度升至 200°C 。将氮气流量降至 20sccm ($3.33 \times 10^7 \text{m}^3/\text{s}$), 并且将氢气以 10sccm ($1.67 \times 10^7 \text{m}^3/\text{s}$) 流量供料 60 分钟。然而保持相同的氮气流量, 在 30 分钟内将氢气增至 20sccm ($3.33 \times 10^7 \text{m}^3/\text{s}$)。然而保持氢气流量, 在 60 分钟内将氮气降至 10sccm ($1.67 \times 10^7 \text{m}^3/\text{s}$)。关闭氮气, 并且在 130 分钟内将氢气增至 40sccm ($6.67 \times 10^7 \text{m}^3/\text{s}$)。

[0074] 将反应器温度降至 85°C , 并且以 61sccm ($1.02 \times 10^6 \text{m}^3/\text{s}$) 喂入 HFC-1225ye (1, 2, 3, 3, 3-五氟-1-丙烯) 并以 85sccm ($1.42 \times 10^6 \text{m}^3/\text{s}$) 喂入氢气。由 GCMS 分析反应器流出物, 其包含 92% 的 HFC-245eb (1, 1, 1, 2, 3-五氟丙烷) 和 8% 的 HFC-254eb (1, 1, 1, 2-四氟丙烷)。

[0075] 参见图 1, 流 100 为离开氢化反应器的简化“典型”组合物, 其中 1225ye 以高转化率转化成 245eb (以便基本上没有未反应的 1225ye 剩余)。

[0076] 将部分冷却和冷凝的流 100 喂入到蒸馏塔 110 中, 所述蒸馏塔包含 40 个理论塔板, 并且在 80psig (94.7psia) 顶部压力下操作。在塔 110 中, 使用 HF/254eb 共沸物以将 HF 从富含 245eb 的进料混合物中移出, 并且 245eb 的损失非常小。离开塔 110 顶部的蒸气 120 在冷凝器 125 中部分冷凝, 并且所得冷凝液 130 回流至 110 顶部。离开 125 的 120 未冷凝部分作为馏出液 140 移出。馏出液 140 包含进料 100 中含有的基本上所有的 HF 和 254eb, 但是仅包含 100 中非常小部分的 245eb。130 与 100 的操作质量比率为约 2.5 : 1。100 中基本上所有的 245eb 经由流 150 作为塔底产物从 110 底部移出。流 150 基本上不含 HF 和 254eb, 表明 HF/254eb 共沸物已成功地将 HF 从 HF 和 245eb 形成的共沸物中移出。各种流的组成示于表 4 中。

[0077] 表 4

[0078]

组分或变量	100 塔进料摩尔%	140 塔馏出液摩尔%	150 塔底物摩尔%
HF	0.43	5.26	< 0.0001
245eb	91.9	0.07	100
254eb	0.41	5.04	< 0.0001
H ₂	7.25	89.6	0
温度 (°C)	49.2	-23.4	80.9

压力 (psia)	100	94.7	95.3
-----------	-----	------	------

[0079] 实施例 4

[0080] HF 和 CF₃CHFCH₃ 的混合物的相研究

[0081] 对基本上由 CF₃CHFCH₃ 和 HF 组成的组合物进行相研究, 其中使所述组成发生变化, 并且 26.8°C 和 69.4°C 下测定蒸气压。根据相研究所得的数据, 已计算出在其它温度和压力下的共沸物组成。

[0082] 表 4 提供了在特定温度和压力下, 验证并计算出的 HF 和 CF₃CHFCH₃ 共沸物组成汇总。

[0083] 表 4

[0084]

温度 °C	压力 psia	摩尔 % HF	摩尔 % CF ₃ CHFCH ₃
-40	2.7	59.3	40.7
-30	4.6	57.0	42.9
-20	7.6	54.9	45.1
-10	11.9	52.9	47.1
0	18.1	50.9	49.1
10	26.6	49.0	51.0
20	38.0	47.2	52.8
26.77	47.7	46.0	54.0
30	52.9	45.5	54.5
40	72.1	43.9	56.1
50	96.4	42.4	57.6
60	127.0	41.2	58.8
69.35	162.4	40.1	59.9
70	165.1	40.1	59.9
80	212.3	39.2	60.8
90	271.0	38.6	61.4

100	345.2	37.8	62.2
-----	-------	------	------

[0085] 实施例 5

[0086] 实施例 5 展示了 HFC-254eb 和 HF 混合物的露点蒸气压和泡点蒸气压。

[0087] 由测定和计算出的热力学性质计算本文所公开组合物的露点蒸气压和泡点蒸气压。对于露点压力和泡点压力之差小于或等于 3% (基于泡点压力) 的, 近共沸范围由 HFC-254eb (摩尔百分比, 摩尔%) 的最小和最大浓度表示。结果总结于表 5 中。

[0088] 表 5

温度, °C	共沸物组成, 摩尔% HFC-254eb	近共沸物组成, 摩尔% HFC-254eb	
		最小值	最大值
[0089] -40	40.7	35.2	55.0
20	52.8	42.6	72.0
70	59.9	47.3	78.4
100	62.2	49.4	76.7

[0090] 实施例 6

[0091] 通过变压蒸馏从氟化氢中分离 254eb

[0092] 假定变压蒸馏的进料为 50/50 摩尔的 HF 和 254eb 的混合物。参见表 4, 我们可以看出, 50/50 摩尔% 的进料混合物在高压下是富含 HF 端的共沸物, 并且非常接近在 1-2atm 下的共沸组合物。因此, 将 50/50 进料喂入到高压塔中, 并且从该塔底部回收 HF。得自第一塔的馏出液具有接近塔压下共沸组合物的组成, 并且喂入稍高于大气压下操作的第二蒸馏塔。从第二塔的底部回收纯 254eb, 并且将组成接近塔压下共沸组合物的相应馏出液流首先泵送至更高压力, 然后再循环回至第一塔。

[0093] 参见图 2, 在高压下将 1000lb/hr 的 50/50 摩尔% HF/254eb 混合物 (200) 与得自第二塔 (320) 的馏出液合并以形成第一蒸馏塔 (220) 的总进料 (210), 所述第一蒸馏塔包含 15 个理论塔板, 并且在 264.7psia (250psig) 的顶部压力下操作。将流 210 喂入自塔 220 顶部计第三个理论塔板。由于 210 组成取决于在 250psig 下富含 HF 端的 HF/254eb 共沸物, 因此第一塔底产物可经由 230 从 220 底部移出, 所述 230 包含 200 中基本上所有的 HF, 其组成中 254eb 可忽略。得自塔 220 的馏出液 240 具有接近在 250psig 下 HF/254eb 共沸物组成的组成。该第一馏出液通过换热器 250 冷却, 并且通过阀门 260 减压, 形成 270, 将所述 270 喂入自第二蒸馏塔 280 顶部计第三个理论塔板。塔 280 包含 15 个理论塔板, 并且在 19.7psia (5psig) 顶部压力下操作。在该压力下, 270 的组成取决于富含 254eb 端的 HF/254eb 共沸物, 以便第二塔底产物可经由 290 从 280 中移出, 所述 290 包含 200 中基本上所有的 254eb, 其组成中 HF 可忽略。第二馏出液经由 300 从 280 中移出, 其组成接近在 5psig 下 HF/254eb 共沸物的组成。300 通过泵 310 增压, 形成 320, 将所述 320 与新鲜进料 200 合并, 完成所述方法。各种流的组成示于表 6 中。

[0094] 表 6

[0095]

组分或变量	200 摩尔 %	210 摩尔 %	230 摩尔 %	240 摩尔 %	290 摩尔 %	300 摩尔 %
HF	0.5	47.7	100	41.4	1ppmV	47.1
254eb	0.5	52.3	1ppmV	58.6	100	52.9
T (°C)	25.0	8.6	124.6	89.0	7.6	2.1
P (psia)	284.7	284.7	264.8	264.7	19.9	19.7

[0096] 应注意到,上文一般性描述或实施例中所描述的行为不是所有都是必需的,一部分具体行为不是必需的,并除了所描述的那些以外,还可实施一个或多个其它行为。此外,所列行为的顺序不必是实施它们的顺序。

[0097] 在上述说明书中,已参考具体的实施方案描述了不同概念。然而,本领域的普通技术人员认识到,在不脱离如下权利要求中所述的本发明范围的情况下,可进行各种修改和变化。因此,说明书和附图应被认为是示例性而非限制性的,并且所有此类修改形式均旨在包括于本发明的范围内。

[0098] 上文已结合具体的实施方案描述了有益效果、其它优点以及问题的解决方案。然而,有益效果、优点、问题的解决方案、以及可致使任何有益效果、优点或解决方案产生或变得更显著的任何特征不可解释为是任何或所有权利要求的关键、必需或基本特征。

[0099] 应当认识到,为清楚起见,本文不同实施方案的上下文中所描述的某些特征也可在单个实施方案中以组合方式提供。反之,为简化起见,在单个实施方案上下文中所描述的多个特征也可以分别提供,或以任何子组合的方式提供。此外,在范围内描述的相关数值包括所述范围内的每个值。

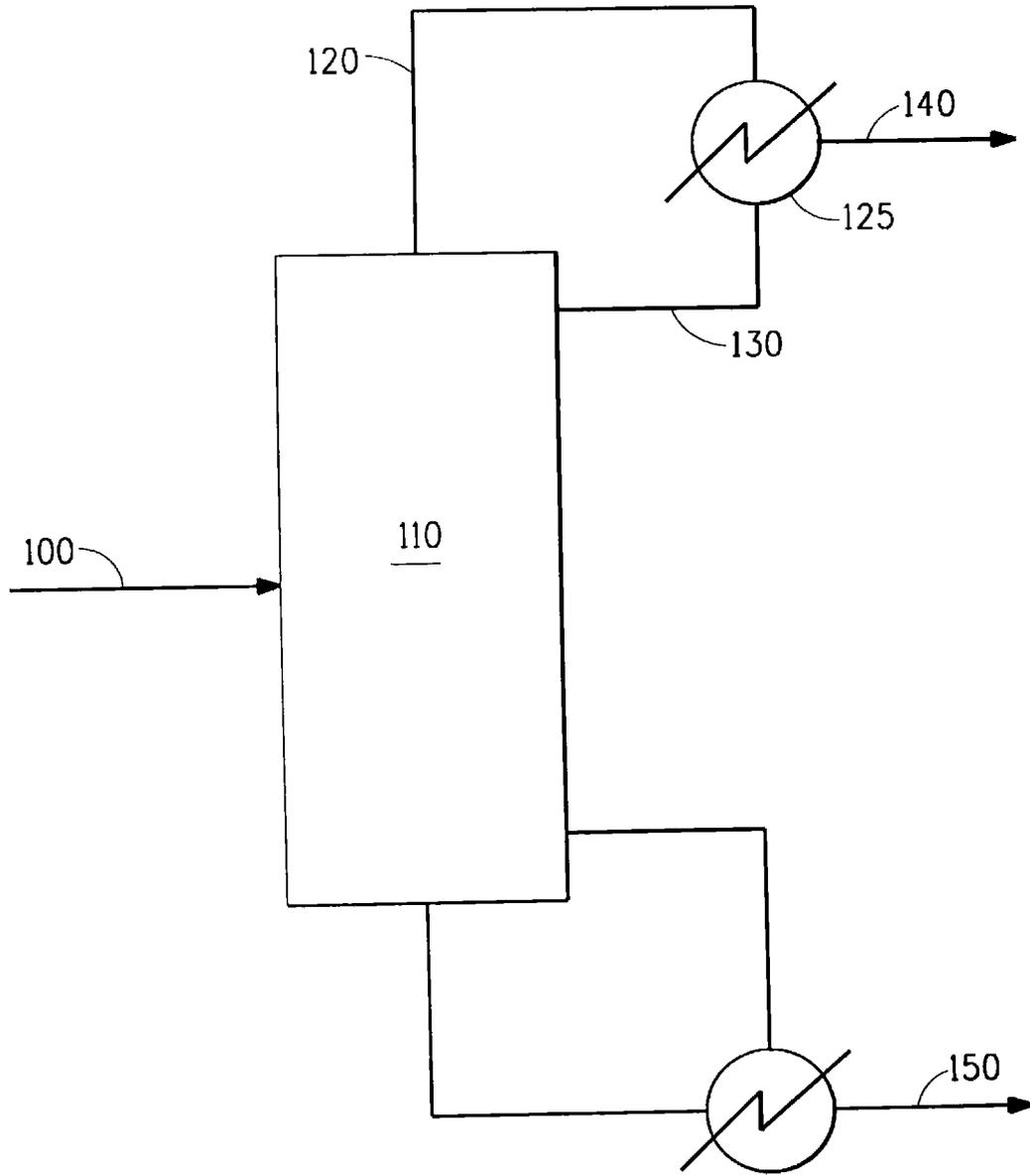


图 1

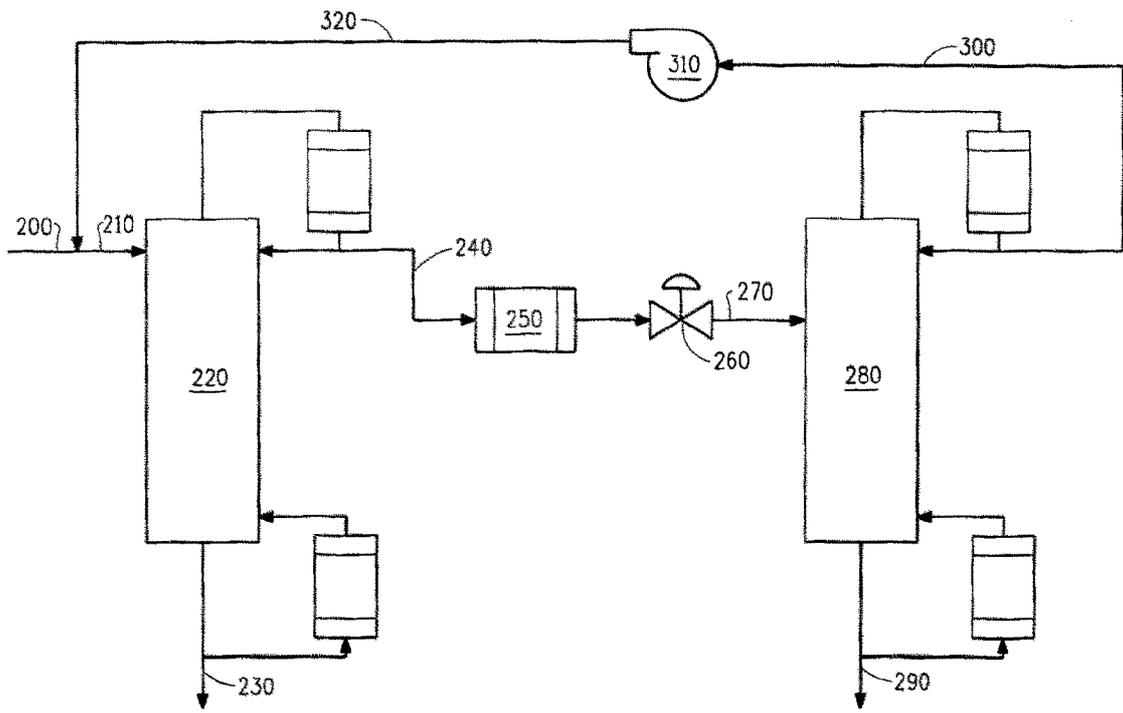


图 2