



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102516017 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 24

(21) 申请号 201110309787. 6

审查员 贾晓

(22) 申请日 2006. 11. 01

(30) 优先权数据

60/732320 2005. 11. 01 US

(62) 分案原申请数据

200680049277. 7 2006. 11. 01

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州威尔明顿

(72) 发明人 R·N·米勒 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 李炳爱

(51) Int. Cl.

C07C 19/08 (2006. 01)

C07C 17/383 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1196716 A, 1998. 10. 21,

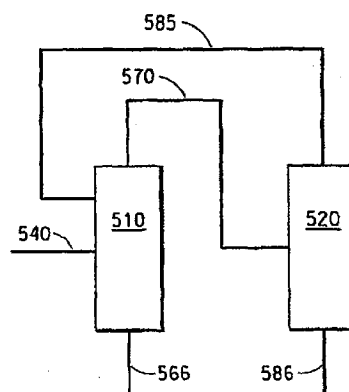
权利要求书2页 说明书18页 附图1页

(54) 发明名称

包含十氟戊烷和氟化氢的共沸物组合物和近共沸物组合物及其用途

(57) 摘要

本发明涉及包含 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-十氟戊烷和氟化氢的共沸物组合物和近共沸物组合物及其用途。



1. 一种从混合物分离 HFC-43-10mee 的方法,所述混合物由 HFC-43-10mee 和氟化氢的共沸物或近共沸物组合物组成,所述 HFC-43-10mee 是 1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5- 十氟戊烷,所述方法包括:

a) 使所述混合物经过第一蒸馏步骤,其中富集 (i) 氟化氢或 (ii) HFC-43-10mee 的组合物作为第一馏出物组合物去除,第一塔底物组合物富集所述组分 (i) 或 (ii) 的其余组分;并且

b) 使所述第一馏出物组合物经过在不同压力进行的第二蒸馏步骤,其中在 a) 中作为第一塔底物组合物富集的组分作为第二馏出物组合物去除,第二蒸馏步骤的塔底物组合物富集在第一馏出物组合物中富集的相同组分,

其中所述近共沸物指的是露点压力和泡点压力差小于或等于 3% 的组合物,基于泡点压力。

2. 权利要求 1 的方法,其中所述第一塔底物组合物包含 HFC-43-10mee,且基本不含氟化氢,和 / 或其中所述第一塔底物组合物包含氟化氢,且基本不含 HFC-43-10mee,其中所述基本不含氟化氢和所述基本不含 HFC-43-10mee 是指组合物包含分别小于 100ppm 的氟化氢和 HFC-43-10mee,以摩尔为基准。

3. 权利要求 1 的方法,其中所述第二塔底物组合物包含氟化氢,且基本不含 HFC-43-10mee,和 / 或所述第二塔底物组合物包含 HFC-43-10mee,且基本不含氟化氢,其中所述基本不含氟化氢和所述基本不含 HFC-43-10mee 是指组合物包含分别小于 100ppm 的氟化氢和 HFC-43-10mee,以摩尔为基准。

4. 权利要求 1 的方法,其中所述第二蒸馏步骤在高于第一蒸馏步骤压力的压力进行,和 / 或所述第二蒸馏步骤在低于第一蒸馏步骤压力的压力进行。

5. 一种共沸物或近共沸物组合物,所述组合物包含 HFC-43-10mee 和氟化氢,所述 HFC-43-10mee 是 1, 1, 1, 2, 3, 4, 4, 5, 5, 5- 十氟戊烷,其中所述近共沸物指的是露点压力和泡点压力差小于或等于 3% 的组合物,基于泡点压力。

6. 权利要求 5 的共沸物或近共沸物组合物,所述组合物包含 2.6% 摩尔至 20.1% 摩尔 HFC-43-10mee 和氟化氢。

7. 权利要求 6 的共沸物或近共沸物组合物,所述组合物包含 2.6% 摩尔至 20.1% 摩尔 HFC-43-10mee 和 97.4% 摩尔至 79.9% 摩尔氟化氢。

8. 权利要求 7 的共沸物或近共沸物组合物,其中蒸气压在 -20℃ 至 100℃ 温度为 3.0psi 至 198psi。

9. 权利要求 8 的共沸物或近共沸物组合物,其中所述组合物的特征在于露点压力和泡点压力差小于或等于 3%,基于泡点压力。

10. 权利要求 5 的共沸物或近共沸物组合物,其中所述组合物基本由 2.6% 摩尔至 20.1% 摩尔 HFC-43-10mee 和 97.4% 摩尔至 79.9% 摩尔氟化氢组成,其中蒸气压在 -20℃ 至 100℃ 温度为 3.0psi 至 198psi。

11. 权利要求 5 的共沸物组合物,所述组合物包含 2.7% 摩尔至 18.2% 摩尔 HFC-43-10mee 和 97.3% 摩尔至 81.8% 摩尔氟化氢,其中蒸气压在 -20℃ 至 100℃ 温度为 3.0psi 至 198psi。

12. 权利要求 5 的共沸物组合物,其中所述组合物基本由 2.7% 摩尔至 18.2% 摩尔

HFC-43-10mee 和 97.3% 摩尔至 81.8% 摩尔氟化氢组成, 其中蒸气压在 -20°C 至 100°C 温度为 3.0psi 至 198psi。

包含十氟戊烷和氟化氢的共沸物组合物和近共沸物组合物 及其用途

[0001] 本申请是国际申请日为 2006 年 11 月 01 日、国际申请号为 PCT/US2006/042773(国家申请号为 200680049277.7)、发明名称为“包含九氟戊烯和氟化氢的共沸物组合物及其用途”申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明提出包含九氟戊烯和氟化氢的共沸物组合物。所述共沸物组合物用于制备九氟戊烯的方法和纯化九氟戊烯的方法。

背景技术

[0003] 含氯化合物,如氯氟烃(CFCs),被认为对地球的臭氧层有害。已发现代替 CFCs 使用的很多氢氟烃(HFCs)有助于全球变暖。因此,需要识别不损害环境而且具有作为制冷剂、溶剂、清洁剂、起泡剂、气雾抛射剂、传热介质、电介质、灭火剂、杀菌剂和动力循环工作流体所必需性质的新化合物。在分子中包含一个或多个氢的氟化烯烃被认为用于某些应用,例如用于制冷。

发明内容

[0004] 本发明一个方面涉及一种共沸物或近共沸物组合物,所述组合物包含 1,1,1,3,4,4,5,5,5-九氟-2-戊烯(Z-HFC-1429mzy, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)和 1,1,1,2,4,4,5,5,5-九氟-2-戊烯(Z-HFC-1429myz, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$)和氟化氢(HF)。

[0005] 本发明另一方面涉及一种从 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-十氟戊烷(HFC-43-10mee)分离 Z-HFC-1429 的方法,所述方法包括:a)形成 Z-HFC-1429、HFC-43-10mee 和氟化氢的混合物;并且 b)使所述混合物经过蒸馏步骤,从蒸馏步骤形成塔馏出物组合物,所述组合物包括基本不含 HFC-43-10mee 的氟化氢和 Z-HFC-1429 的共沸物或近共沸物组合物。

[0006] 本发明另一方面涉及一种从混合物分离 Z-HFC-1429 的方法,所述混合物包括 Z-HFC-1429 和氟化氢的共沸物或近共沸物组合物,所述方法包括:a)使所述混合物经过第一蒸馏步骤,其中富集(i)氟化氢或(ii)Z-HFC-1429 的组合物作为第一馏出物组合物去除,第一塔底物组合物富集所述组分(i)或(ii)的其余组分;并且 b)使所述第一馏出物组合物经过在不同压力进行的第二蒸馏步骤,其中在(a)中作为第一塔底物组合物富集的组分在第二馏出物组合物中去除,第二塔底物组合物富集在第一馏出物组合物中富集的相同组分。

[0007] 本发明另一方面涉及一种从 Z-HFC-1429、HFC-43-10mee 和氟化氢的混合物纯化 Z-HFC-1429 的方法,所述方法包括:a)使所述混合物经过第一蒸馏步骤,以形成第一馏出物组合物和第一塔底物组合物,第一馏出物组合物包括含 Z-HFC-1429 和氟化氢的共沸物或近共沸物组合物,第一塔底物组合物包含 HFC-43-10mee;b)使所述第一馏出物组合物经过第二蒸馏步骤,富集(i)氟化氢或(ii)Z-HFC-1429 的组合物从第二蒸馏步骤作为第二馏

出物组合物去除,第二塔底物组合物富集所述组分(i)或(ii)的其余组分;并且c)使所述第二馏出物组合物经过在不同于第二蒸馏步骤的压力进行的第三蒸馏步骤,其中在(b)中在第二塔底物组合物中富集的组分在第三馏出物组合物去除,第三塔底物组合物富集在第二馏出物组合物中富集的同组分。

[0008] 本发明另一方面涉及一种制备 Z-HFC-1429 的方法,所述方法包括:a)将 HFC-43-10mee 加入脱氟化氢反应区域,以形成包含 Z-HFC-1429、未反应 HFC-43-10mee 和氟化氢的反应产物组合物;b)使所述反应产物组合物经过第一蒸馏步骤,以形成第一馏出物组合物和第一塔底物组合物,第一馏出物组合物包括含 Z-HFC-1429 和氟化氢的共沸物或近共沸物组合物,第一塔底物组合物包含 HFC-43-10mee;c)使所述第一馏出物组合物经过第二蒸馏步骤,富集(i)氟化氢或(ii)Z-HFC-1429 的组合物从第二蒸馏步骤作为第二馏出物组合物去除,第二塔底物组合物富集所述组分(i)或(ii)的其余组分;并且d)使所述第二馏出物组合物经过在不同于第二蒸馏步骤的压力进行的第三蒸馏步骤,其中在(c)中在第二塔底物组合物中富集的组分在第三馏出物组合物去除,第三塔底物组合物富集在第二馏出物组合物中富集的同组分。

[0009] 本发明另一方面涉及一种从混合物分离 HFC-43-10mee 的方法,所述混合物包括 HFC-43-10mee 和氟化氢的共沸物或近共沸物组合物,所述方法包括:a)使所述混合物经过第一蒸馏步骤,其中富集(i)氟化氢或(ii)HFC-43-10mee 的组合物作为第一馏出物组合物去除,第一塔底物组合物富集所述组分(i)或(ii)的其余组分;并且b)使所述第一馏出物组合物经过在不同压力进行的第二蒸馏步骤,其中在(a)中作为第一塔底物组合物富集的组分作为第二馏出物组合物去除,第二蒸馏步骤的塔底物组合物富集在第一馏出物组合物中富集的同组分。

[0010] 本发明另一方面涉及包含 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-十氟戊烷(HFC-43-10mee)和氟化氢(HF)的共沸物组合物或近共沸物组合物。

附图说明

[0011] 图 1 为说明实施双塔共沸蒸馏方法的一个实施方案的示意图。

[0012] 图 2 为说明实施 Z-HFC-1429 制备方法的一个实施方案的示意图。

[0013] 发明详述

[0014] 本发明一方面涉及组合物,所述组合物包含 1,1,1,3,4,4,5,5,5-九氟-2-戊烯(HFC-1429mzy, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$)和 1,1,1,2,4,4,5,5,5-九氟-2-戊烯(HFC-1429myz, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$)。HFC-1429mzy 和 HFC-1429myz 可分别作为两种构型异构体 E 或 Z 之一存在。本文所用 Z-HFC-1429myz 是指异构体 Z-HFC-1429myz 和 E-HFC-1429myz 的混合物,其中主要异构体为 Z-HFC-1429myz。本文所用 Z-HFC-1429mzy 是指异构体 Z-HFC-1429mzy 和 E-HFC-1429mzy 的混合物,其中主要异构体为 Z-HFC-1429mzy。本文所用“Z-HFC-1429”是指 HFC-1429myz 和 HFC-1429mzy 的混合物,其中两种化合物均主要作为 Z 异构体存在。此类 Z-HFC-1429myz 和 Z-HFC-1429mzy 异构体的混合物可由本领域已知的方法制备,如美国专利 5,268,122 所述,所述专利通过引用结合到本文中。

[0015] 本文所用主要异构体是指组合物中存在异构体的浓度大于 50%摩尔,优选大于 60%摩尔,更优选大于 70%摩尔,甚至更优选大于 80%摩尔,最优选大于 90%摩尔。

[0016] 无水氟化氢 (HF) 也包含在本文所述的组合物内, 并且可以购得。

[0017] 本发明另一方面涉及包含 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-十氟戊烷 (HFC-43-10mee, $\text{CF}_3\text{CHFCHFCF}_2\text{CF}_3$) 的组合物, 所述 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-十氟戊烷可由本领域已知的方法制备, 如美国专利 5,171,902 所述, 所述专利通过引用结合到本文中, 并且可以购得。

[0018] 在研究 HFC-43-10mee 脱氟化氢成 Z-HFC-1429 和 HF 的方法和分离由此方法得到的 Z-HFC-1429 时, 已意外地发现氢氟烯烃 Z-HFC-1429 与 HF 形成共沸物。另外还发现氢氟烃 HFC-43-10mee 与 HF 形成共沸物。

[0019] 本发明一方面提供一种组合物, 所述组合物包含 Z-HFC-1429 和有效量的氟化氢 (HF), 以形成共沸物组合物。有效量是指在与 Z-HFC-1429 混合时导致共沸物或近共沸物混合物形成的量。

[0020] 本发明另一方面提供一种组合物, 所述组合物包含 HFC-43-10mee 和有效量的氟化氢 (HF), 以形成共沸物组合物。有效量是指在与 HFC-43-10mee 混合时导致共沸物或近共沸物混合物形成的量。如本领域所认识, 共沸物或近共沸物组合物为两种或多种不同组分的混合物, 该混合物在一定压力处于液态时将在高于或低于单独组分沸腾温度的实质恒定温度沸腾, 并提供与经历沸腾的液体组成基本相同的蒸气组成。

[0021] 按照本讨论的意图, 近共沸物组合物 (一般也被称为“类共沸物组合物”) 是指表现类似于共沸物性质的组合物 (即具有恒沸性质或者有不在沸腾或蒸发时分馏的倾向)。因此, 在沸腾或蒸发期间形成的蒸气的组成与最初液体组成相同或实质相同。因此, 在沸腾或蒸发期间, 液体组成如果变化, 也只是在最小或可忽略程度变化。这与其中在沸腾或蒸发期间液体组成在相当大程度改变的非共沸物组合物相反。

[0022] 此外, 近共沸物组合物显示露点压力和泡点压力且基本没有压差。也就是在特定温度的露点压力和泡点压力差是一个小值。可以说, 可以将露点压力和泡点压力差小于或等于 3% (基于泡点压力) 的组合物认为是近共沸物。

[0023] 因此, 共沸物或近共沸物组合物基本特点是, 在一定压力下液体组合物的沸点固定, 并且沸腾组合物上方的蒸气的组成基本为沸腾的液体组合物的组成 (即, 没有发生液体组合物组分分馏)。在本领域还认识到, 在共沸物或近共沸物液体组合物在不同压力经过沸腾时, 共沸物组合物的沸点和各组分的重量百分比可以变化。因此, 共沸物或近共沸物组合物可按照组分之间存在的独特关系定义, 或者按照组分的组成范围定义, 或按照由在特定压力固定沸点表征的组合物各组分的精确重量百分比定义。在本领域还认识到, 不同共沸物组合物 (包括它们在特定压力的沸点) 可以计算 (参见例如 W. Schotte Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. (1980) 19, 432-439)。可用包含相同组分的共沸物组合物的试验鉴定证明此计算的准确度和 / 或修改在相同或其他温度和压力的计算。

[0024] 可形成包含氟化氢与 Z-HFC-1429 的共沸物组合的组合物。这些组合物包括包含约 67.4% 摩尔至约 88.6% 摩尔 HF 和约 32.6% 摩尔至约 11.4% 摩尔 Z-HFC-1429 的组合物 (形成在约 -20°C 和约 100°C 之间的温度和约 4.1psi (28.3kPa) 和约 285psi (1965kPa) 之间的压力沸腾的共沸物)。

[0025] 此外也可形成包含 HF 和 Z-HFC-1429 的近共沸物组合物。在约 -20°C 至约 100°C 温度和约 4.1psi (28.3kPa) 至约 285psi (1965kPa) 压力, 此近共沸物组合物包含约 10.3% 摩尔至约 35.2% 摩尔 Z-HFC-1429 和约 89.7% 摩尔至约 64.8% 摩尔 HF。

[0026] 也可形成包含氟化氢与 HFC-43-10mee 的共沸物组合的组合物。这些组合物包括包含约 81.8% 摩尔至约 97.3% 摩尔 HF 和约 18.2% 摩尔至约 2.7% 摩尔 HFC-43-10mee 的组合物（形成在约 -20℃ 和约 100℃ 之间的温度和约 3.0psi (20.7kPa) 和约 198psi (1365kPa) 之间的压力沸腾的共沸物）。

[0027] 此外也可形成包含 HF 和 HFC-43-10mee 的近共沸物组合物。在约 -20℃ 至约 100℃ 温度和约 3.0psi (20.7kPa) 至约 198psi (1365kPa) 压力, 此近共沸物组合物包含约 2.6% 摩尔至约 20.1% 摩尔 HFC-43-10mee 和约 97.4% 摩尔至约 79.9% 摩尔 HF。

[0028] 应了解, 虽然共沸物或近共沸物组合物可在特定温度和压力以特定组分比率存在, 但共沸物组合物也可存在于含其他组分的组合物中。

[0029] 可形成基本由氟化氢与 Z-HFC-1429 的共沸物组合组成的组合物。这些组合物包括基本由约 67.4% 摩尔至约 88.6% 摩尔 HF 和约 32.6% 摩尔至约 11.4% 摩尔 Z-HFC-1429 组成的组合物（形成在约 -20℃ 和约 100℃ 之间的温度和约 4.1psi (28.3kPa) 和约 285psi (1965kPa) 之间的压力沸腾的共沸物）。

[0030] 在约 -20℃ 至约 100℃ 温度和约 4.1psi (28.3kPa) 至约 285psi (1965kPa) 压力, 也可形成基本由约 10.3% 摩尔至约 35.2% 摩尔 Z-HFC-1429 和约 89.7% 摩尔至约 64.8% 摩尔 HF 组成的近共沸物组合物。

[0031] 在大气压, 氢氟酸和 Z-HFC-1429 的沸点分别为约 19.5℃ 和 29℃。已发现, 在接近 82.0% 摩尔 HF 和 18.0% 摩尔 Z-HFC-1429 时, HF 和 Z-HFC-1429 在 24psi (165kPa) 和 20℃ 的相对挥发度几乎为 1.0。已发现, 在接近 73.4% 摩尔 HF 和 26.6% 摩尔 Z-HFC-1429 时, 在 124psi (855kPa) 和 70℃ 的相对挥发度几乎为 1.0。这些数据表明, 使用常规蒸馏方法将不会分离基本纯化合物, 因为化合物的相对挥发度值低。

[0032] 为了测定 HF 与 Z-HFC-1429 的相对挥发度, 使用一种被称为 PTx 的方法。在此方法中, 在恒定温度测定不同已知二元组合物在已知体积室内的总绝对压力。PTx 方法的使用更详细描述于“Phase Equilibrium in Process Design(工艺设计中的相平衡)”, Wiley-Interscience Publisher, 1970, Harold R. Null 著, 124 至 126 页, 其全部公开内容通过引用结合到本文中。得到并分析蒸气和液体或蒸气和两个液相各相（在两个液相存在的条件下）的样品, 以校验其相应组成。

[0033] 可通过活度系数公式模型将这些测定简化成室中平衡蒸气和液体组成, 如用非随机双液体 (NRTL) 公式表示液相非理想性。活度系数公式（如 NRTL 公式）的使用更详细描述于“The Properties of Gases and Liquids(气体和液体的性质)”, 4th Edition, McGraw Hill, Reid, Prausnitz 和 Poling 著, p241-387; 和“Phase Equilibria in Chemical Engineering(化工相平衡)”, Butterworth Publishers, 1985, Stanley M. Walas 著, p165-244, 前述各文献的全部公开内容通过引用结合到本文中。

[0034] 不受任何理论或解释的限制, 相信 NRTL 公式可充分预示 HF 和 Z-HFC-1429 的混合物是否以理想方式表现, 并且能够充分预示此混合物中组分的相对挥发度。因此, 在 20℃ 接近 18.0% 摩尔 Z-HFC-1429 时, 相对挥发度变得接近 1.0。这将不可能通过常规蒸馏由此混合物从 HF 分离 Z-HFC-1429。在相对挥发度接近 1.0 的情况限定系统形成近共沸物或共沸物组合物。

[0035] 已发现在不同温度和压力形成 Z-HFC-1429 和 HF 的共沸物。共沸物组合物可形

成于 4.1psi (28.3kPa) (在 -25℃ 温度) 和约 285psi (1965kPa) (在 100℃ 温度) 之间, 所述组合物基本由在约 67.4% 摩尔 HF (和 32.6% 摩尔 Z-HFC-1429) 至约 88.6% 摩尔 HF (和 11.4% 摩尔 Z-HFC-1429) 范围的 Z-HFC-1429 和 HF 组成。已发现 HF 和 Z-HFC-1429 的共沸物在 20℃ 和 24.1psi (166kPa) 基本由约 82.0% 摩尔 HF 和约 18.0% 摩尔 Z-HFC-1429 组成。也发现 HF 和 Z-HFC-1429 的共沸物在 70℃ 和 124psi (855kPa) 基本由约 73.4% 摩尔 HF 和约 26.6% 摩尔 Z-HFC-1429 组成。基于以上发现, 可计算在其他温度和压力的共沸物组成。经计算, 在 -20℃ 和 4.1psi (28.3kPa) 可形成约 88.6% 摩尔 HF 和约 11.4% 摩尔 Z-HFC-1429 的共沸物组合物, 而在 100℃ 和 285psi (1965kPa) 可形成约 67.4% 摩尔 HF 和约 32.6% 摩尔 Z-HFC-1429 的共沸物组合物。因此, 本发明一方面提供一种共沸物组合物, 所述组合物基本由约 67.4% 摩尔至约 88.6% 摩尔 HF 和约 32.6% 摩尔至约 11.4% 摩尔 Z-HFC-1429 组成, 所述组合物具有在 4.1psi (28.3kPa) 约 -20℃ 至在 285psi (1965kPa) 约 100℃ 的沸点。

[0036] 也发现, 共沸物或近共沸物组合物可在约 -20℃ 至约 100℃ 温度形成于约 3.0psi (20.7kPa) 至约 198psi (1365kPa) 之间, 所述组合物基本由约 2.7% 摩尔至约 18.2% 摩尔 HFC-43-10mee 和约 97.3% 摩尔至约 81.8% 摩尔 HF 组成。

[0037] 可形成基本由氟化氢与 HFC-43-10mee 的共沸物组合组成的组合物。这些组合物包括基本由约 97.3% 摩尔至约 81.8% 摩尔 HF 和约 2.7% 摩尔至约 18.2% 摩尔 HFC-43-10mee 组成的组合物 (形成在约 -20℃ 和约 100℃ 之间的温度和约 3.0psi (20.7kPa) 至约 198psi (1365kPa) 之间的压力沸腾的共沸物)。

[0038] 在约 -20℃ 至约 100℃ 温度和约 3.0psi (20.7kPa) 至约 198psi (1365kPa) 压力, 也可形成基本由约 2.6% 摩尔至约 20.1% 摩尔 HFC-43-10mee 和约 97.4% 摩尔至约 79.9% 摩尔 HF 组成的近共沸物组合物。

[0039] 在大气压, 氢氟酸和 HFC-43-10mee 的沸点分别为约 19.5℃ 和 55℃。已发现, 在接近 91.9% 摩尔 HF 和 8.1% 摩尔 HFC-43-10mee 时, HF 和 HFC-43-10mee 在 25psi (172kPa) 和 30℃ 的相对挥发度几乎为 1.0。已发现, 在接近 84.8% 摩尔 HF 和 15.2% 摩尔 HFC-43-10mee 时, 在 117psi (807kPa) 和 80℃ 的相对挥发度几乎为 1.0。这些数据表明, 使用常规蒸馏方法将不会分离基本纯化合物, 因为化合物的相对挥发度值低。

[0040] “Ptx 方法”也用于测定 HF 与 HFC-43-10mee 的相对挥发度。然后可通过活度系数公式模型将这些测定简化成室中平衡蒸气和液体组成, 在此情况下也用非随机双液体 (NRTL) 公式表示液相非理想性。

[0041] 不受任何理论或解释的限制, 相信 NRTL 公式可充分预示 HF 和 HFC-43-10mee 的混合物是否以理想方式表现, 并且能够充分预示此混合物中组分的相对挥发度。已发现在 30℃ 接近 8.1% 摩尔 HFC-43-10mee 时, 相对挥发度变得接近 1.0。这将不可能通过常规蒸馏由此混合物从 HF 分离 HFC-43-10mee。在相对挥发度接近 1.0 的情况限定系统形成近共沸物或共沸物组合物。

[0042] 已发现在不同温度和压力形成 HFC-43-10mee 和 HF 的共沸物。共沸物组合物可形成于 3.0psi (20.7kPa) (在 -20℃ 温度) 和约 198psi (1365kPa) (在 100℃ 温度) 之间, 所述组合物基本由在约 97.3% 摩尔 HF (和 2.7% 摩尔 HFC-43-10mee) 至约 81.8% 摩尔 HF (和 18.2% 摩尔 HFC-43-10mee) 范围的 HFC-43-10mee 和 HF 组成。已发现 HF 和 HFC-43-10mee 的共沸物在 30℃ 和 25psi (172kPa) 基本由约 91.9% 摩尔 HF 和约 8.1% 摩尔 HFC-43-10mee

组成。也发现 HF 和 HFC-43-10mee 的共沸物在 79.8℃ 和 117psi (807kPa) 基本由约 84.8% 摩尔 HF 和约 15.2% 摩尔 HFC-43-10mee 组成。基于以上发现,可计算在其他温度和压力的共沸物组成。经计算,在 -20℃ 和 3.0psi (20.7kPa) 可形成约 97.3% 摩尔 HF 和约 2.7% 摩尔 HFC-43-10mee 的共沸物组合物,而在 100℃ 和 198psi (1365kPa) 可形成约 81.8% 摩尔 HF 和约 18.2% 摩尔 HFC-43-10mee 的共沸物组合物。因此,本发明一方面提供一种共沸物组合物,所述组合物基本由约 81.8% 摩尔至约 97.3% 摩尔 HF 和约 18.2% 摩尔至约 2.7% 摩尔 HFC-43-10mee 组成,所述组合物具有约 -20℃ (在 3psi (20.7kPa) 至约 100℃ (在 198psi (1365kPa)) 的沸点。

[0043] 也发现,共沸物或近共沸物组合物可在约 -20℃ 至约 100℃ 温度形成于约 3.0psi (20.7kPa) 至约 198psi (1365kPa) 之间,所述组合物基本由约 2.6% 摩尔至约 20.1% 摩尔 HFC-43-10mee 和约 97.4% 摩尔至约 79.9% 摩尔 HF 组成。

[0044] HF/Z-HFC-1429 共沸物和近共沸物组合物及 HF/HFC-43-10mee 共沸物和近共沸物组合物用于制备 Z-HFC-1429 的方法,用于纯化 Z-HFC-1429 的方法,也用于纯化 HFC-43-10mee 的方法。实际上,可在制备含 Z-HFC-1429 和 HF 的组合物中的任何方法中使用 HF/Z-HFC-1429 共沸物和近共沸物组合物。并且可在制备含 HFC-43-10mee 和 HF 的组合物中的任何方法中使用 HF/HFC-43-10mee 共沸物和近共沸物组合物。

[0045] 可进行共沸蒸馏,以从 HFC-43-10mee 分离 Z-HFC-1429, HFC-43-10mee 是一种由气相脱氟化氢制备 Z-HFC-1429 所用的原料。然后可进行双塔共沸蒸馏,以从所需的 Z-HFC-1429 产物分离一起产生的 HF。然后可进行另一个双塔共沸蒸馏,以从 HFC-43-10mee 分离 HF。可用例如标准水溶液洗涤技术从产物混合物的卤化的烃组分去除 HF。然而,产生相当量洗涤排放物可造成含水废物处理问题。因此,仍需要从这种产物混合物利用 HF 的方法。

[0046] 尽管可由不同源得到根据本文所述方法处理的初始混合物,包括将 Z-HFC-1429 加入到含 HF 的组合物,但本发明方法的有利用途在于处理来自制备 Z-HFC-1429 的流出混合物。

[0047] Z-HFC-1429 可由本领域已知的方法通过 HFC-43-10mee 气相脱氟化氢制备,如美国专利 5,268,122 所述,所述专利通过引用结合到本文中。

[0048] 本发明另一方面提供一种从 HFC-43-10mee 分离 Z-HFC-1429 的方法,所述方法包括:a) 形成 Z-HFC-1429、HFC-43-10mee 和氟化氢的混合物;并且 b) 使所述混合物经过蒸馏步骤,从蒸馏步骤形成塔馏出物组合物,所述组合物包括基本不含 HFC-43-10mee 的 HF 和 Z-HFC-1429 的共沸物或近共沸物组合物。

[0049] 如本文所述,“基本不含 HFC-43-10mee”是指组合物包含小于约 100ppm (摩尔基准),优选小于约 10ppm,最优选小于约 1ppm 的 HFC-43-10mee。

[0050] 此共沸蒸馏利用由 Z-HFC-1429 和 HF 形成的低沸腾共沸物组合物。共沸物组合物在低于纯组分沸点且低于 HFC-43-10mee 沸点的温度沸腾。

[0051] 如前所述,可由任何实用方法形成 Z-HFC-1429、HFC-43-10mee 和 HF 的混合物。通常,本发明方法特别用于从 HFC-43-10mee 脱氟化氢产生的反应混合物分离 Z-HFC-1429。HF 是在此脱氟化氢反应中形成的副产物。然后可由此方法处理所产生的反应混合物,以去除 HFC-43-10mee。然后将 Z-HFC-1429 从蒸馏塔塔顶作为馏出物取出,作为 Z-HFC-1429 与

HF 的共沸物或近共沸物组合物。HFC-43-10mee 从塔底作为塔底物组合物取出,并且可包含若干量 Z-HFC-1429。根据脱氟化氢反应进行的方式,从蒸馏塔底部的 HFC-43-10mee 中的 Z-HFC-1429 的量可以为约 45%摩尔至约百万分之一 (ppm,摩尔基准)。

[0052] 可用例如标准蒸馏技术蒸馏包含 HFC-43-10mee 和 Z-HFC-1429 的塔底物组合物,以分离两种组分。然而,优选以制备基本不含 Z-HFC-1429 的包含 HFC-43-10mee 的塔底物组合物的方式进行共沸蒸馏。

[0053] 在一个实施方案中,操作共沸蒸馏包括修改蒸馏参数,以不仅将 Z-HFC-1429/HF 共沸物发送到塔顶,而且将任何过量 Z-HFC-1429 发送到塔顶(这将是高于共沸物浓度的 Z-HFC-1429)。如果利用适合条件,则所有的 Z-HFC-1429 均将与 HF 达到塔顶。因此,从塔底去除的 HFC-43-10mee 基本不含 Z-HFC-1429。

[0054] 如本文所述,“基本不含 Z-HFC-1429”是指组合物包含小于约 100ppm(摩尔基准),优选小于约 10ppm,最优选小于约 1ppm 的 Z-HFC-1429。

[0055] 在蒸馏步骤中,可用例如标准回流冷凝器使离开蒸馏塔顶的包含 HF 和 Z-HFC-1429 的馏出物冷凝。可使至少一部分此冷凝流作为回流返回到塔顶。作为回流返回到蒸馏塔顶部的冷凝物质与作为馏出物去除的物质的比率一般被称为回流比。可用于实施蒸馏步骤的具体条件取决于多种参数,尤其如蒸馏塔直径、进料点和在塔中的分离级数。蒸馏塔的操作压力范围可为约 10psi 压力至约 200psi (1380kPa),一般约 15psi (103kPa) 至约 50psi (345kPa)。蒸馏塔一般在约 20psi (138kPa) 压力操作,且塔底物温度为约 45℃至约 70℃,拔顶馏分温度为约 15℃至约 40℃。通常增加回流比致使馏出物流纯度增加,但回流比一般为 0.2/1 至 100/1。邻近塔顶的冷凝器温度一般应足以使从塔顶离开的馏出物实质完全冷凝,或者为由部分冷凝达到所需回流比需要的温度。

[0056] 塔馏出物组合物包括基本不含 HFC-43-10mee 的 HF 和 Z-HFC-1429 的共沸物或近共沸物组合物,可经处理去除 HF,并提供纯 Z-HFC-1429 产物。这可通过例如中和或本文所述的第二蒸馏过程完成。

[0057] 本发明另一方面涉及一种从混合物分离 Z-HFC-1429 的方法,所述混合物包括 Z-HFC-1429 和 HF 的共沸物或近共沸物组合物,所述方法包括:a) 使所述混合物经过第一蒸馏步骤,其中富集 (i) 氟化氢或 (ii) Z-HFC-1429 的组合物作为第一馏出物组合物去除,第一塔底物组合物富集所述组分 (i) 或 (ii) 的其余组分;并且 b) 使所述第一馏出物组合物经过在不同于第一蒸馏步骤的压力进行的第二蒸馏步骤,其中在 (a) 中作为第一塔底物组合物富集的组分在第二馏出物组合物中去除,并且塔底物组合物富集在第一馏出物组合物中富集的相同组分。

[0058] 上述方法利用在不同压力的共沸物组成变化实现 Z-HFC-1429 和 HF 的分离。第一蒸馏步骤可相对于第二蒸馏步骤在高压进行。在较高压力, HF/Z-HFC-1429 共沸物包含较高量 Z-HFC-1429。因此,此高压蒸馏步骤产生过量氟化氢,在比共沸物更高温度沸腾的氟化氢将作为塔底物作为纯氟化氢离开塔。然后将第一塔馏出物加到在较低压力操作的第二蒸馏步骤。在较低压力, HF/Z-HFC-1429 共沸物改变到较低 Z-HFC-1429 浓度。因此,在此第二蒸馏步骤中,存在过量 Z-HFC-1429。沸点高于共沸物的过多 Z-HFC-1429 作为塔底物组合物离开第二蒸馏塔。

[0059] 或者,第一蒸馏步骤可相对于第二蒸馏步骤在低压进行。在较低压力, HF/

Z-HFC-1429 共沸物包含较高量 HF。因此,此低压蒸馏步骤产生过量 Z-HFC-1429,在比共沸物更高温度沸腾的 Z-HFC-1429 将作为塔底物作为纯 Z-HFC-1429 离开塔。然后将第一塔馏出物加到在较高压力操作的第二蒸馏步骤。在较高压力, HF/Z-HFC-1429 共沸物改变到较低氟化氢浓度。因此,在此第二蒸馏步骤中存在过量氟化氢。过量氟化氢将作为塔底物组合物离开第二蒸馏塔。

[0060] 制备 Z-HFC-1429 的 HFC-43-10mee 吸热脱氟化氢反应可例如在管式反应器中进行,在管式反应器的管中具有催化剂,而在反应器壳侧上具有加热介质。或者,可使用热载体以允许绝热操作。可使正由本文所述蒸馏过程产生的纯 HFC-43-10mee 或纯 Z-HFC-1429 循环回到反应器作为热载体。因为 Z-HFC-1429 引入脱氟化氢反应器减少 HFC-43-10mee 的单程转化率, HFC-43-10mee 为一种优选的热载体。

[0061] 在第一和第二蒸馏步骤中,可用例如标准回流冷凝器使离开蒸馏塔顶的包含 HF 和 Z-HFC-1429 的馏出物冷凝。可使至少一部分此冷凝流作为回流返回到塔顶。作为回流返回到蒸馏塔顶部的冷凝物质与作为馏出物去除的物质的比率一般被称为回流比。可用于实施蒸馏步骤的具体条件取决于多种参数,尤其如蒸馏塔直径、进料点和在塔中的分离级数。高压蒸馏塔(无论高压是第一蒸馏塔还是第二蒸馏塔)的操作压力范围可以为约 50psi (345kPa) 压力至约 300psi (2068kPa), 一般为约 100psi (690kPa) 至约 250psi (1724kPa)。高压蒸馏塔一般在约 225psi (1551kPa) 压力操作,且塔底物温度为约 117℃, 拔顶馏分温度为约 92℃。通常增加回流比致使馏出物流纯度增加,但回流比一般为 0.1/1 至 100/1。邻近塔顶的冷凝器温度一般应足以使从塔顶离开的馏出物实质完全冷凝,或者为由部分冷凝达到所需回流比需要的温度。

[0062] 低压蒸馏塔(无论低压是第一蒸馏塔还是第二蒸馏塔)的操作压力范围可以为约 5psi (34kPa) 压力至约 50psi (345kPa), 一般为约 10psi (69kPa) 至约 25psi (172kPa)。低压蒸馏塔一般在约 20psi (138kPa) 压力操作,且塔底物温度为约 40℃, 拔顶馏分温度为约 15℃。通常增加回流比致使馏出物流纯度增加,但回流比一般为 0.1/1 至 50/1。邻近塔顶的冷凝器温度一般应足以使从塔顶离开的馏出物实质完全冷凝,或者为由部分冷凝达到所需回流比需要的温度。

[0063] 图 1 为实施 Z-HFC-1429 和 HF 分离的双塔蒸馏方法的一个实施方案的示例说明。参考图 1,由前面包含 HF 和 Z-HFC-1429 的共沸蒸馏得到的进料混合物,其中 HF : Z-HFC-1429 的摩尔比为约 4.0 : 1 (或更高),通过管线 (540) 达到在约 90℃ 温度和约 225psi (1550kPa) 压力操作的多级蒸馏塔 (510)。蒸馏塔 (510) 的塔底物在约 118℃ 温度和约 227psi (1565kPa) 压力基本包含纯氟化氢,从塔 (510) 的底部通过管线 (566) 去除。从塔 (510) 的馏出物在约 92℃ 温度和约 225psi (1550kPa) 压力包含 HF/Z-HFC-1429 共沸物 (HF : Z-HFC-1429 摩尔比为约 2.3 : 1),从塔 (510) 的顶部去除,并通过管线 (570) 送到多级蒸馏塔 (520)。从塔 (520) 的馏出物在约 15℃ 温度和约 20psi (138kPa) 压力包含 HF/Z-HFC-1429 共沸物 (摩尔比为约 4.7 : 1),从塔 (520) 通过管线 (585) 去除,并且循环回到塔 (510)。塔 (520) 的塔底物在约 40℃ 温度和约 22psi (152kPa) 压力基本包含纯 HF,通过管线 (586) 去除。

[0064] 在另一个实施方案中塔的压力相反。再次参考图 1,由前面共沸蒸馏得到的包含 HF 和 Z-HFC-1429 的进料混合物,其中 HF : Z-HFC-1429 的摩尔比为约 1.4 : 1 (或更低),

通过管线 (540) 达到在约 15℃ 温度和约 20psi (138kPa) 压力操作的多级蒸馏塔 (510)。蒸馏塔 (510) 的塔底物在约 40℃ 温度和约 22psi (152kPa) 压力基本包含纯 Z-HFC-1429, 从塔 (510) 的底部通过管线 (566) 去除。从塔 (510) 的馏出物在约 15℃ 温度和约 20psi (138kPa) 压力包含 HF/Z-HFC-1429 共沸物 (HF : Z-HFC-1429 摩尔比为约 4.7 : 1), 从塔 (510) 的顶部去除, 并通过管线 (570) 送到多级蒸馏塔 (520)。从塔 (520) 的馏出物在约 92℃ 温度和约 225psi (1550kPa) 压力包含 HF/Z-HFC-1429 共沸物 (摩尔比为约 2.3 : 1), 从塔 (520) 通过管线 (585) 去除, 并且循环回到塔 (510)。塔 (520) 的塔底物在约 118℃ 温度和约 227psi (1565kPa) 压力基本包含纯 HF, 通过管线 (586) 去除。

[0065] 本发明另一方面提供一种从混合物分离 HFC-43-10mee 的方法, 所述混合物包括 HFC-43-10mee 和氟化氢的共沸物或近共沸物组合物, 所述方法包括 : a) 使所述混合物经过第一蒸馏步骤, 其中富集 (i) 氟化氢或 (ii) HFC-43-10mee 的组合物作为第一馏出物组合物去除, 第一塔底物组合物富集所述组分 (i) 或 (ii) 的其余组分 ; 并且 b) 使所述第一馏出物组合物经过在不同于第一蒸馏步骤的压力进行的第二蒸馏步骤, 其中在 (a) 中第一塔底物组合物富集的组分在第二馏出物组合物中去除, 第二塔底物组合物富集在第一馏出物组合物中富集的相同组分。

[0066] 与前述双塔共沸蒸馏类似, 对于第一和第二蒸馏步骤, 可用例如标准回流冷凝器使离开蒸馏塔顶的包含 HF 和 HFC-43-10mee 的馏出物冷凝。可使至少一部分此冷凝流作为回流返回到塔顶。作为回流返回到蒸馏塔顶部的冷凝物质与作为馏出物去除的物质的比率一般被称为回流比。可用于实施蒸馏步骤的具体条件取决于多种参数, 尤其如蒸馏塔直径、进料点和在塔中的分离级数。高压蒸馏塔 (无论高压是第一蒸馏塔还是第二蒸馏塔) 的操作压力范围可以为约 50psi (345kPa) 压力至约 200psi (1380kPa), 一般为约 100psi (70kPa) 至约 200psi (1380kPa)。高压蒸馏塔一般在约 185psi (1276kPa) 压力操作, 且塔底物温度为约 109℃, 拔顶馏分温度为约 98℃。通常增加回流比致使馏出物流纯度增加, 但回流比一般为 0.1/1 至 50/1。邻近塔顶的冷凝器温度一般应足以使从塔顶离开的馏出物实质完全冷凝, 或者为由部分冷凝达到所需回流比需要的温度。

[0067] 低压蒸馏塔 (无论低压是第一蒸馏塔还是第二蒸馏塔) 的操作压力范围可以为约 10psi (69kPa) 压力至约 100psi (689kPa), 一般为约 15psi (103kPa) 至约 50psi (345kPa)。低压蒸馏塔一般在约 20psi (138kPa) 压力操作, 且塔底物温度为约 66℃, 拔顶馏分温度为约 24℃。通常增加回流比致使馏出物流纯度增加, 但回流比一般为 0.1/1 至 50/1。邻近塔顶的冷凝器温度一般应足以使从塔顶离开的馏出物实质完全冷凝, 或者为由部分冷凝达到所需回流比需要的温度。

[0068] 图 1 也是实施 HFC-43-10mee 和 HF 分离的双塔蒸馏方法的一个实施方案的示例说明。参考图 1, 包含 HFC-43-10mee 和 HF 的共沸物或近共沸物组合物的进料混合物, 其中 HF : HFC-43-10mee 的摩尔比为约 0.53 : 1 (或更低), 通过管线 (540) 达到在约 24℃ 温度和约 20psi (138kPa) 压力操作的多级蒸馏塔 (510)。蒸馏塔 (510) 的塔底物在约 66℃ 温度和约 22psi (152kPa) 压力基本包含纯 HFC-43-10mee, 从塔 (510) 的底部通过管线 (566) 去除。从塔 (510) 的馏出物在约 24℃ 温度和约 20psi (138kPa) 压力包含 HF/HFC-43-10mee 共沸物 (HF : HFC-43-10mee 摩尔比为约 12.4 : 1), 从塔 (510) 的顶部去除, 并通过管线 (570) 送到多级蒸馏塔 (520)。从塔 (520) 的馏出物在约 98℃ 温度和约 185psi (1276kPa)

压力包含 HF/HFC-43-10mee 共沸物 (摩尔比为约 4.9 : 1), 从塔 (520) 通过管线 (585) 去除, 并且循环回到塔 (510)。塔 (520) 的塔底物在约 109°C 温度和约 187psi (1289kPa) 压力基本包含纯氟化氢, 通过管线 (586) 去除。

[0069] 在另一个实施方案中塔的压力相反。再次参考图 1, 包含 HFC-43-10mee 和 HF 的共沸物或近共沸物组合物的进料混合物, 其中 HF : HFC-43-10mee 的摩尔比为约 5.1 : 1 (或更高), 通过管线 (540) 达到在约 97°C 温度和约 185psi (1276kPa) 压力操作的多级蒸馏塔 (510)。蒸馏塔 (510) 的塔底物在约 109°C 温度和约 187psi (1289kPa) 压力基本包含纯氟化氢, 从塔 (510) 的底部通过管线 (566) 去除。从塔 (510) 的馏出物在约 98°C 温度和约 185psi (1276kPa) 压力包含 HF/HFC-43-10mee 共沸物 (HF : HFC-43-10mee 摩尔比为约 4.9 : 1), 从塔 (510) 的顶部去除, 并通过管线 (570) 送到多级蒸馏塔 (520)。从塔 (520) 的馏出物在约 24°C 温度和约 20psi (138kPa) 压力包含 HF/HFC-43-10mee 共沸物 (摩尔比为约 12.3 : 1), 从塔 (520) 通过管线 (585) 去除, 并且循环回到塔 (510)。塔 (520) 的塔底物在约 66°C 温度和约 22psi (152kPa) 压力基本包含纯 HFC-43-10mee, 通过管线 (586) 去除。

[0070] 本发明另一方面提供一种从 Z-HFC-1429、HFC-43-10mee 和 HF 的混合物纯化 Z-HFC-1429 的方法, 所述方法包括 : a) 使所述混合物经过第一蒸馏步骤, 以形成第一馏出物和第一塔底物, 第一馏出物包括含 Z-HFC-1429 和 HF 的共沸物或近共沸物组合物, 第一塔底物包含 HFC-43-10mee ; b) 使所述第一馏出物经过第二蒸馏步骤, 富集 (i) 氟化氢或 (ii) HFC-43-10mee 的组合物从第二蒸馏步骤作为第二馏出物组合物去除, 第二塔底物组合物富集所述组分 (i) 或 (ii) 的其余组分 ; 并且 c) 使所述第二馏出物组合物经过在不同于第二蒸馏步骤的压力进行的第三蒸馏步骤, 其中在 (b) 中在第二塔底物组合物中富集的组分在第三馏出物组合物去除, 第三塔底物组合物富集在第二馏出物组合物中富集的同组分。

[0071] 本发明另一方面提供一种制备 Z-HFC-1429 的方法, 所述方法包括 : a) 将 HFC-43-10mee 加入脱氟化氢反应区域, 以形成包含 Z-HFC-1429、未反应 HFC-43-10mee 和氟化氢的反应产物组合物 ; b) 使所述反应产物组合物经过第一蒸馏步骤, 以形成第一馏出物组合物和第一塔底物组合物, 第一馏出物组合物包括含 Z-HFC-1429 和 HF 的共沸物或近共沸物组合物, 第一塔底物组合物包含 HFC-43-10mee ; c) 使所述第一馏出物组合物经过第二蒸馏步骤, 富集 (i) 氟化氢或 (ii) HFC-43-10mee 的组合物从第二蒸馏步骤作为第二馏出物组合物去除, 第二塔底物组合物富集所述组分 (i) 或 (ii) 的其余组分 ; 并且 d) 使所述第二馏出物组合物经过在不同于第二蒸馏步骤的压力进行的第三蒸馏步骤, 其中在 (b) 中在第二塔底物组合物中富集的组分在第三馏出物组合物去除, 第三塔底物组合物富集在第一馏出物组合物中富集的同组分。所述方法可任选进一步包括使至少一些部分所述第一塔底物组合物循环到所述反应区域。所述方法可任选进一步包括使至少一些部分所述第二塔底物组合物或所述第三塔底物组合物循环到所述反应区域。所述方法可任选进一步包括使至少一些部分所述第二塔底物组合物或所述第三塔底物组合物循环到所述第一蒸馏步骤。所述方法可任选进一步包括回收至少一些部分所述第二塔底物组合物或第三塔底物组合物作为基本不含 HFC-43-10mee 和 HF 的 Z-HFC-1429。

[0072] 如本文所述, “基本不含 HFC-43-10mee 和 HF” 是指组合物包含分别小于约 100ppm (摩尔基准), 优选小于约 10ppm, 最优选小于约 1ppm 的 HFC-43-10mee 和 HF。

[0073] 用于脱氟化氢的反应区域可包含优选含脱氟化氢催化剂固定床的流动反应器。本文所述所有方法的工艺设备和相关进料管线、流出物管线和相关装置可由耐氟化氢的材料制成。在本领域熟知的一般结构材料包括不锈钢（尤其是奥氏体类型）和熟知的高镍合金，如 Monel® 镍 - 铜合金、Hastelloy® 镍基合金及 Inconel® 镍 - 铬合金。

[0074] 图 2 为实施 Z-HFC-1429 制备方法的一个实施方案的示例说明。HFC-43-10mee 通过管线 (360) 送到反应器 (320)。包含 HF、HFC-43-10mee 和 Z-HFC-1429 的反应器流出物混合物通过管线 (450) 离开反应器，并加到多级蒸馏塔 (410)。蒸馏塔 (410) 的塔底物基本包含纯 HFC-43-10mee，从塔 (410) 的底部通过管线 (466) 去除，并且可循环回到反应器。从塔 (410) 的包含 HF/Z-HFC-1429 共沸物的馏出物从塔 (410) 的顶部去除，并通过管线 (540) 送到第二多级蒸馏塔 (510)。从塔 (510) 的塔底物基本为纯 Z-HFC-1429，从塔 (510) 通过管线 (566) 去除，并且可循环回到反应器 (320) 作为热载体。从塔 (510) 的包含 HF/Z-HFC-1429 共沸物的馏出物通过管线 (570) 送到第三多级蒸馏塔 (520)。从塔 (520) 的包含 HF/Z-HFC-1429 的馏出物通过管线 (585) 去除，并且可循环到第二蒸馏塔 (510)。从塔 (520) 的塔底物组合物基本为纯 HF，从塔 (520) 通过管线 (586) 去除。由此方法的基本纯 HF 产物可以任何合适方式使用，例如加入氟化反应器用于制备含氟化合物或者可中和处理。

[0075] 尽管未插入图中，但应了解，为了优化可在所述方法中使用某些工艺设备。例如，如果适当，可使用泵、加热器或冷却器。作为实例，合乎需要的是使蒸馏塔的进料处于与其在塔中的加入点温度相同的温度。因此，加热或冷却工艺物流对匹配温度可能是必要的。

[0076] 不再细述，相信本领域的技术人员可用本文所述在最完全程度利用所公开的组合物和方法。因此，以下示例性实施方案仅为说明，并且未以任何方式限制本公开的其余部分。

具体实施方式

[0077] 实施例

[0078] 实施例 1

[0079] HFC-43-10mee 通过含碳催化剂脱氟化氢成 HFC-1492mzy 和 HFC-1429myz

[0080] 向 Hastelloy 镍合金反应器 (1.0" OD×0.854" ID×9.5" L) 加入 14.32g (25mL) 球形 (8 目) 三维基质多孔含碳材料，含碳材料基本如美国专利 4,978,649 所述制备，所述专利通过引用结合到本文中。反应器的填充部分由夹紧到反应器外侧的 5" × 1" 陶瓷带加热器加热。位于反应器壁和加热器之间的热电偶测量反应器温度。在用含碳材料填充反应器后，使氮气 (10mL/min) 通过反应器，在 1 小时期间使温度升高到 200℃，并在此温度另外保持 4 小时。然后使反应器温度升高到所需操作温度，并且使 HFC-43-10mee 流 (以 5mL/小时) 和氮气开始通过反应器。

[0081] 对一部分总反应器流出物在线取样，以用配备有质量选择检测器的气相色谱 (GC-MS) 进行有机产物分析。将含有机产物和无机酸 (如 HF) 的反应器流出物批料用苛性碱液中和处理。

[0082] 在 GC 中得到的结果 (% 摩尔) 总结于表 1 中。在表中，temp 为温度，unks 为未知，其他 HFCs 包括 HFC-23 (三氟甲烷)、HFC-125 (五氟乙烷) 和 HFC-134a (1,1,1,2-四氟乙烷)。

[0083] 表 1

[0084]

反应器 温度, °C	N ₂ 流, sccm	%摩尔						
		未知	Z-HFC- 1429myz	Z-HFC- 1429mzy	其他HFC-1429	HFC-43- 10mee	其他HFC-43-10s	其他HFCs
200	20	1.47	12.9	29.6	0.36	55.0	0.65	0.08
200	20	2.05	10.7	24.3	0.29	62.1	0.47	0.09
250	20	2.24	28.1	59.6	1.30	1.01	7.43	0.09
250	20	2.07	28.1	59.9	1.30	1.00	7.35	0.33
250	40	2.14	28.9	60.2	1.35	0.90	6.25	0.32

[0085] 实施例 2

[0086] HF 和 Z-HFC-1429 的混合物的相研究

[0087] 对基本由 Z-HFC-1429 和 HF 组成的组合物进行相研究, 其中组合物改变, 并且蒸汽压在 20°C 和 70°C 测量。根据相研究数据, 计算在其他温度和压力的共沸物组成。

[0088] 表 2 提供在规定温度和压力的 HF 和 Z-HFC-1429 试验和计算共沸物组成。

[0089] 表 2

[0090]

温度, °C	压力, psi (kPa)	%摩尔, HF	%摩尔, Z-HFC-1429
-20	4.1 (28.3)	88.6	11.4
-15	5.3 (36.5)	87.8	12.2
-10	6.7 (46.2)	87.0	13.0
-5	8.5 (58.6)	86.2	13.8
0	10.6 (73.1)	85.3	14.7
20	24.2 (167)	82.0	18.0
40	49.3 (340)	78.6	21.4
60	92.8 (639)	75.1	24.9
65	108 (742)	74.2	25.8
70	124 (855)	73.4	26.6
75	143 (988)	72.5	27.5
80	165 (1136)	71.6	28.4
85	189 (1300)	70.6	29.4
90	217 (1495)	69.7	30.3
95	248 (1713)	68.6	31.4
100	285 (1965)	67.4	32.6

[0091] 实施例 3

[0092] Z-HFC-1429 的露点和泡点蒸气压

[0093] 由测量和计算的热力学性质计算本文所述组合物的露点和泡点蒸气压。近共沸物范围通过因其致使露点压力和泡点压力差小于或等于 3% (基于泡点压力) 的 Z-HFC-1429 的最小和最大浓度表示 (摩尔百分比, %摩尔)。结果总结于表 3 中。

[0094] 表 3

[0095]

温度, °C	共沸物组成, %摩尔Z-HFC-1429	近共沸物组成, %摩尔Z-HFC-1429	
		最小	最大
-20	11.4	10.3	12.4
0	14.7	13.4	16.0
20	18.0	16.6	19.7
70	26.6	24.9	29.2
100	32.6	30.7	35.2

[0096] 实施例 4

[0097] HF 和 HFC-43-10mee 的混合物的相研究

[0098] 对基本由 HFC-43-10mee 和 HF 组成的组合物进行相研究, 其中组合物改变, 并且蒸汽压在 30°C 和 80°C 测量。根据相研究数据, 计算在其他温度和压力的共沸物组成。

[0099] 表 4 提供在规定温度和压力的 HF 和 HFC-43-10mee 试验和计算共沸物组成。

[0100] 表 4

[0101]

温度, °C	压力, psi (kPa)	%摩尔, HF	%摩尔, HFC-43-10mee
-20	3.0 (20.7)	97.3	2.7
0	7.7 (53.1)	95.5	4.5
20	17.3 (119)	93.2	6.8
30	25.0 (172)	91.9	8.1
39.5	34.7 (239)	90.7	9.3
40	35.3 (243)	90.6	9.4
60	66.6 (459)	87.8	12.2
65	77.3 (533)	87.0	13.0
70	89.3 (616)	86.3	13.7
75	103 (710)	85.5	14.5
80	118 (814)	84.8	15.2
85	135 (931)	84.0	16.0
90	154 (1062)	83.3	16.7
95	175 (1207)	82.6	17.4
97.2	185 (1276)	82.2	17.8
100	198 (1365)	81.8	18.2

[0102] 实施例 5

[0103] HFC-43-10mee 的露点和泡点蒸气压

[0104] 由测量和计算的热力学性质计算本文所述组合物的露点和泡点蒸气压。近共沸物范围通过因其致使露点压力和泡点压力差小于或等于 3% (基于泡点压力) 的 HFC-43-10mee 的最小和最大浓度表示 (摩尔百分比, %摩尔)。结果总结于表 5 中。

[0105] 表 5

[0106]

温度, °C	共沸物组成, %摩尔 HFC-43-10mee	近共沸物组成, %摩尔HFC-43-10mee	
		最小	最大
-20	2.7	2.6	2.9
0	4.6	2.8	4.8
20	6.8	4.9	7.3
70	13.7	11.2	15.0
100	18.2	15.0	20.1

[0107] 实施例 6

[0108] 从 HFC-43-10mee 分离 Z-HFC-1429 的共沸蒸馏

[0109] 将 HF、Z-HFC-1429 和 HFC-43-10mee 的混合物加入蒸馏塔,用于纯化 Z-HFC-1429。

表 6 中的数据用测量和计算的热力学性质计算得到。

[0110] 表 6

[0111]

组分或变量	塔进料	塔顶物 (馏出物)	塔底物
HFC-43-10mee, %摩尔	33.4	1ppm	44.1
Z-HFC-1429, %摩尔	33.3	17.4	55.9
HF, %摩尔	33.3	82.6	--
温度, °C	--	22.6	51.2
压力, psi (kPa)	--	19.7(136)	--

[0112] 实施例 7

[0113] 从 HFC-43-10mee 分离 Z-HFC-1429 的共沸蒸馏

[0114] 将 HF、Z-HFC-1429 和 HFC-43-10mee 的混合物加入蒸馏塔,用于纯化 Z-HFC-1429。

表 7 中的数据用测量和计算的热力学性质计算得到。

[0115] 表 7

[0116]

组分或变量	塔进料	塔顶物 (馏出物)	塔底物
HFC-43-10mee, %摩尔	33.4	1ppm	100
Z-HFC-1429, %摩尔	33.3	50.0	2ppm
HF, %摩尔	33.3	50.0	--
温度, °C	--	30.0	21.8
压力, psi (kPa)	--	19.7(136)	21.7(150)

[0117] 实施例 8

[0118] 从 HF 分离 Z-HFC-1429 的双塔共沸蒸馏

[0119] 将 HF 和 Z-HFC-1429 的混合物加入蒸馏工艺,用于纯化 Z-HFC-1429。表 8 中的数据用测量和计算的热力学性质计算得到。栏顶部的数字参照图 1。

[0120] 表 8

[0121]

化合物或变量	540 进料混合物	570 塔 (510) 馏出物	566 HF产物	585 塔 (520) 馏出物	586 Z-HFC-1429 产物
HF, %摩尔	17.4	70.0	100	82.5	100
Z-HFC-1429, %摩尔	82.6	30.0	--	17.5	--
温度, °C	--	91.7	117.5	14.9	39.8
压力, psi(kPa)	--	224.7(1549)	226.7(1563)	19.7(136)	21.7(150)

[0122] 实施例 9

[0123] 从 HF 分离 Z-HFC-1429 的双塔共沸蒸馏

[0124] 将 HF 和 Z-HFC-1429 的混合物加入蒸馏工艺,用于纯化 Z-HFC-1429。表 9 中的数据用测量和计算的热力学性质计算得到。栏顶部的数字参照图 1。

[0125] 表 9

[0126]

化合物或变量	540 进料 混合物	570 塔 (510) 馏出物	566 Z-HFC-1429 产物	585 塔 (520) 馏出物	586 HF产物
HF, %摩尔	75.9	82.5	--	70.0	100
Z-HFC-1429, %摩尔	24.1	17.5	100	30.0	--
温度, °C	--	14.9	39.8	91.7	117.5
压力, psi(kPa)	--	19.7(136)	21.7(150)	224.7(1549)	226.7(1563)

[0127] 实施例 10

[0128] 从 HF 分离 Z-HFC-1429 的双塔共沸蒸馏

[0129] 将 HF 和 Z-HFC-1429 的混合物加入蒸馏工艺,用于纯化 Z-HFC-1429。表 10 中的数据用测量和计算的热力学性质计算得到。栏顶部的数字参照图 1。

[0130] 表 10

[0131]

化合物或变量	540 进料 混合物	570 塔 (510) 馏出物	566 Z-HFC-1429 产物	585 塔 (520) 馏出物	586 HF产物
HF, %摩尔	58.2	82.5	--	70.0	100
Z-HFC-1429, %摩尔	41.8	17.5	100	30.0	--
温度, °C	--	14.9	39.8	91.7	117.5
压力, psi(kPa)	--	19.7(136)	21.7(150)	224.7(1549)	226.7(1563)

[0132] 实施例 11

[0133] 从 HF 分离 Z-HFC-1429 的双塔共沸蒸馏

[0134] 将 HF 和 Z-HFC-1429 的混合物加入蒸馏工艺,用于纯化 Z-HFC-1429。表 11 中的数

据用测量和计算的热力学性质计算得到。栏顶部的数字参照图 1。

[0135] 表 11

[0136]

化合物或变量	540 进料 混合物	570 塔 (510) 馏出物	566 HF 产物	585 塔 (520) 馏出物	586 Z-HFC-1429 产物
HF, %摩尔	73.9	70.0	100	82.5	100
Z-HFC-1429, %摩尔	26.1	30.0	--	17.5	--
温度, °C	--	91.7	117.5	14.9	39.8
压力, psi(kPa)	--	224.7(1549)	226.7(1563)	19.7(136)	21.7(150)

[0137] 实施例 12

[0138] 从 HF 分离 HFC-43-10mee 的双塔共沸蒸馏

[0139] 将 HF 和 HFC-43-10mee 的混合物加入蒸馏工艺,用于纯化 HFC-43-10mee。表 12 中的数据用测量和计算的热力学性质计算得到。栏顶部的数字参照图 1。

[0140] 表 12

[0141]

化合物或变量	540 进料 混合物	570 塔 (510) 馏出物	566 HF 产物	585 塔 (520) 馏出物	586 HFC-43-10mee 产物
HF, %摩尔	87.0	83.0	100	92.5	100
HFC-43-10mee, %摩尔	13.0	17.0	--	7.5	--
温度, °C	--	97.5	109	23.8	65.8
压力, psi(kPa)	--	184.7(1273)	186.7(1287)	19.7(136)	21.7(150)

[0142] 实施例 13

[0143] 从 HF 分离 HFC-43-10mee 的双塔共沸蒸馏

[0144] 将 HF 和 HFC-43-10mee 的混合物加入蒸馏工艺,用于纯化 HFC-43-10mee。表 13 中的数据用测量和计算的热力学性质计算得到。栏顶部的数字参照图 1。

[0145] 表 13

[0146]

化合物或变量	540 进料 混合物	570 塔 (510) 馏出物	566 HFC-43-10mee 产物	585 塔 (520) 馏出物	586 HF 产物
HF, %摩尔	34.6	92.5	100	83.0	100
HFC-43-10mee, %摩尔	65.4	7.5	--	17.0	--
温度, °C	--	23.8	65.8	97.5	109
压力, psi(kPa)	--	19.7(136)	21.7(150)	184.7(1273)	186.7(1287)

[0147] 实施例 14

[0148] 从 HF 分离 HFC-43-10mee 的双塔共沸蒸馏

[0149] 将 HF 和 HFC-43-10mee 的混合物加入蒸馏工艺,用于纯化 HFC-43-10mee。表 14 中的数据用测量和计算的热力学性质计算得到。栏顶部的数字参照图 1。

[0150] 表 14

[0151]

化合物或变量	540 进料 混合物	570 塔 (510) 馏出物	566 HFC-43-10mee 产物	585 塔 (520) 馏出物	586 HF 产物
HF, %摩尔	78.0	92.5	100	83.0	100
HFC-43-10mee, %摩尔	22.0	7.5	--	17.0	--
温度, °C	--	23.8	65.8	97.5	109
压力, psi(kPa)	--	19.7(136)	21.7(150)	184.7(1273)	186.7(1287)

[0152] 实施例 15

[0153] 从 HF 分离 HFC-43-10mee 的双塔共沸蒸馏

[0154] 将 HF 和 HFC-43-10mee 的混合物加入蒸馏工艺,用于纯化 HFC-43-10mee。表 15 中的数据用测量和计算的热力学性质计算得到。栏顶部的数字参照图 1。

[0155] 表 15

[0156]

化合物或变量	540 进料 混合物	570 塔 (510) 馏出物	566 HF产物	585 塔 (520) 馏出物	586 HFC-43-10mee 产物
HF, %摩尔	83.6	83.0	100	92.5	100
HFC-43-10mee, %摩尔	16.4	17.0	--	7.5	--
温度, °C	--	97.5	109	23.8	65.8
压力, psi(kPa)	--	184.7(1273)	186.7(1287)	19.7(136)	21.7(150)

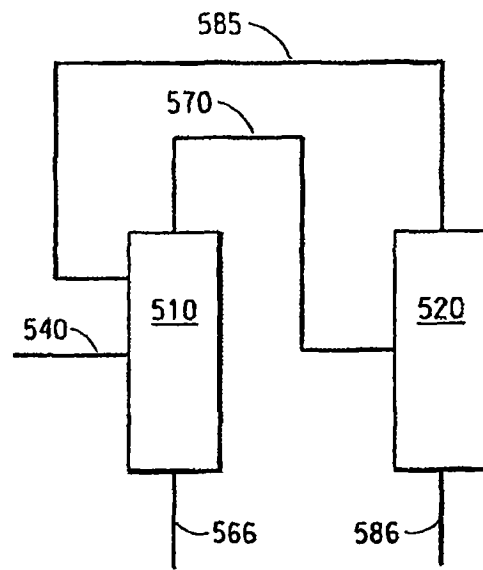


图 1

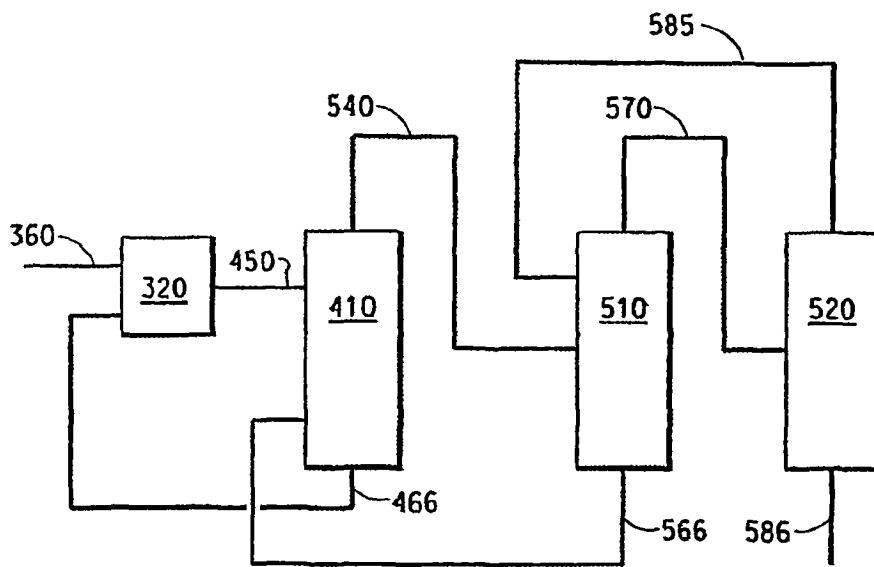


图 2