



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106905108 A

(43)申请公布日 2017.06.30

(21)申请号 201611197116.4

C07C 17/383(2006.01)

(22)申请日 2006.11.01

(30)优先权数据

60/732397 2005.11.01 US

(62)分案原申请数据

200680040913.X 2006.11.01

(71)申请人 科慕埃弗西有限公司

地址 美国特拉华州

(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 周齐宏

(51)Int.Cl.

C07C 21/18(2006.01)

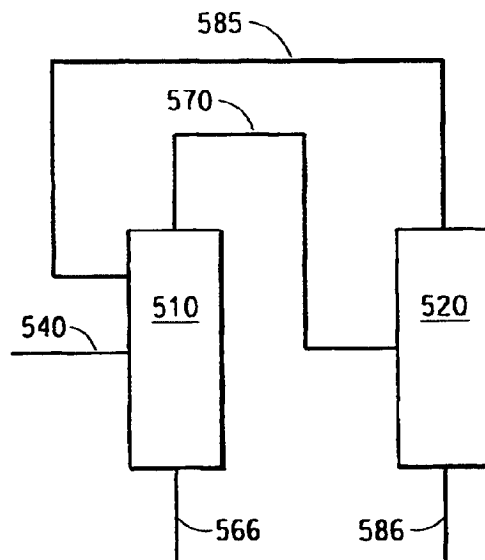
权利要求书2页 说明书13页 附图1页

(54)发明名称

含E-1,3,3,3-四氟丙烯和氟化氢的共沸混合物及其应用

(57)摘要

含E-1,3,3,3-四氟丙烯和氟化氢的共沸混合物及其应用。本文公开了含E-1,3,3,3-四氟丙烯和氟化氢的共沸混合物或近共沸混合物。这些共沸混合物或近共沸混合物可用于从E-1,3,3,3-四氟丙烯与1,1,1,3,3-五氟丙烷和/或与氟化氢的混合物中生产E-1,3,3,3-四氟丙烯和纯化E-1,3,3,3-四氟丙烯。



1. 一种共沸组合物或近共沸组合物,含有*E*-HFC-1234ze和氟化氢。
2. 权利要求1的共沸组合物或近共沸组合物,含有*E*-HFC-1234ze和有效量的氟化氢。
3. 权利要求1的共沸组合物或近共沸组合物,含有约62.4 mol%~约89.4 mol%的*E*-HFC-1234ze和氟化氢。
4. 权利要求1的共沸组合物或近共沸组合物,含有约62.4 mol%~约89.4 mol%的*E*-HFC-1234ze和约37.6 mol%~约10.6mol%的氟化氢。
5. 权利要求1的共沸组合物或近共沸组合物,含有约62.4 mol%~约89.4 mol%的*E*-HFC-1234ze和约37.6 mol%~约10.6mol%的氟化氢,其中在约-20 °C~约100 °C的温度下的蒸气压为约2.8 psi (19 kPa) ~约 518 psi (3571 kPa) 。
6. 权利要求1的共沸组合物或近共沸组合物,其中所述组合物基本上由约62.4 mol%~约89.4 mol%的*E*-HFC-1234ze和约37.6 mol%~约10.6 mol%的氟化氢组成,其中在约-20 °C~约100 °C的温度下的蒸气压为约2.8 psi (19 kPa) ~约 518 psi (3571 kPa) 。
7. 权利要求1的共沸组合物,含有约68.4 mol%~约72.7 mol%的*E*-HFC-1234ze和约31.6 mol%~约27.3 mol%的氟化氢,其中在约-20 °C~约100 °C的温度下的蒸气压为约2.8 psi (19 kPa) ~约 518 psi (3571 kPa) 。
8. 权利要求1的共沸组合物,其中所述组合物基本上由约68.4 mol%~约72.7 mol%的*E*-HFC-1234ze和约31.6 mol%~约27.3 mol%的氟化氢组成,其中在约-20 °C~约100 °C的温度下的蒸气压为约2.8 psi (19 kPa) ~约 518 psi (3571 kPa) 。
9. 权利要求1的共沸组合物或近共沸组合物,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泡点压力的3%。
10. 一种从HFC-245fa 中分离*E*-HFC-1234ze的方法,包括:
 - (a) 形成*E*-HFC-1234ze, HFC-245fa和氟化氢的混合物;以及
 - (b) 使所述混合物通过蒸馏步骤形成基本上不含HFC-245fa的含有氟化氢和*E*-HFC-1234ze的共沸混合物或近共沸组合物的塔蒸馏物组合物。
11. 权利要求10的方法,其中所述蒸馏步骤进一步形成含有HFC-245fa的塔底组合物。
12. 权利要求11的方法,其中所述塔底组合物含有的HFC-245fa中几乎无氟化氢。
13. 权利要求10的方法,其中所述*E*-HFC- 1234ze, HFC-245fa和氟化氢的混合物包含等摩尔的各种组分。
14. 权利要求10的方法,其中所述*E*-HFC- 1234ze, HFC-245fa和氟化氢的混合物包含过量的*E*-HFC- 1234ze。
15. 一种从含有*E*-HFC-1234ze和氟化氢的共沸组合物或近共沸组合物的混合物中分离*E*-HFC-1234ze的方法,包括:
 - a) 使所述混合物进入第一蒸馏步骤,其中富含 (i) 氟化氢或 (ii) *E*-HFC-1234ze的组合物作为第一蒸馏物组合物被除去,形成富含所述组分 (i) 或 (ii) 中的另一种的第一塔底组合物;以及
 - b) 使所述第一蒸馏物组合物进入在与第一蒸馏步骤的不同压力下进行的第二蒸馏步骤,其中a) 中作为第一塔底组合物富集的组分以第二蒸馏物组合物除去,形成富含与在第一蒸馏物组合物中富集的组分相同的组分的第二塔底组合物。
16. 权利要求15的方法,其中所述第一塔底组合物含有的*E*-HFC-1234ze 中几乎无氟

化氢。

17. 权利要求15的方法,其中所述第二塔底组合物含有的*E*-HFC-1234ze 中几乎无氟化氢。

18. 权利要求15的方法,其中所述第一蒸馏步骤是在高于第二蒸馏步骤的压力下进行。

19. 权利要求15的方法,其中所述混合物基本上由*E*-HFC-1234ze和有效量的氟化氢形成的与氟化氢的共沸组合物或近共沸组合物组成,所述共沸组合物或近共沸组合物含有约62.4 mol%~约89.4 mol%的*E*-HFC-1234ze。

20. 一种从含有*E*-HFC-1234ze, HFC-245fa和氟化氢的混合物中纯化*E*-HFC-1234ze的方法,所述方法包括:

a) 使所述混合物通过第一蒸馏步骤形成含有*E*-HFC-1234ze和氟化氢的共沸组合物或近共沸组合物的第一蒸馏物和含有HFC-43-10mee的第一塔底组合物;

b) 使所述第一蒸馏物进入第二蒸馏步骤,其中富含 (i) 氟化氢或 (ii) *E*-HFC-1234ze的组合物作为第二蒸馏物组合物被除去,形成富含所述组分 (i) 或 (ii)中的另一种的第二塔底组合物;以及

c) 使所述第二蒸馏物组合物进入在与第二蒸馏步骤的不同压力下进行的第三蒸馏步骤,其中在b) 中的第二塔底组合物中富集的组分以第三蒸馏物组合物除去,形成富含与在第二蒸馏物组合物中富集的组分相同的组分的第三塔底组合物。

21. 一种生产*E*-HFC-1234ze的方法,包括:

a) 将HFC-245fa供给脱氟化氢的反应区,以形成含有*E*-HFC-1234ze, 为反应的HFC-245fa 和氟化氢的反应产物组合物;

b) 使所述反应产物组合物通过第一蒸馏步骤形成含有*E*-HFC-1234ze和氟化氢的共沸混合物或近共沸组合物的第一蒸馏物和含有HFC-245fa的第一塔底组合物;

c) 使所述第一蒸馏物组合物进入第二蒸馏步骤,其中富含 (i) 氟化氢或 (ii) *E*-HFC-1234ze的组合物作为第二蒸馏物组合物被除去,形成富含所述组分 (i) 或 (ii)中的另一种的第二塔底组合物;以及

d) 使所述第二蒸馏物组合物进入在与第二蒸馏步骤的不同压力下进行的第三蒸馏步骤,其中c) 中作为第二塔底组合物富集的组分以第三蒸馏组合物除去,形成富含与在第二蒸馏物组合物中富集的组分相同的组分的第三塔底组合物。

22. 权利要求21的方法,进一步包括循环至少一部分所述第一塔底组合物到所述反应区中。

23. 权利要求21的方法,进一步包括循环至少一部分所述第二塔底组合物或第三塔底组合物到所述反应区中。

24. 权利要求21的方法,进一步包括回收至少一部分所述第二塔底组合物或所述第三塔底组合物作为基本不含HFC-245fa 和 HF的*E*-HFC-1234ze。

25. 权利要求21的方法,进一步包括循环至少一部分所述第二塔底组合物或所述第三塔底组合物到所述第一蒸馏步骤中。

含E-1,3,3,3-四氟丙烯和氟化氢的共沸组合物及其应用

[0001] 相关申请的交叉引用

本申请是国际申请号为PCT/US2006/042668、国际申请日为2006年11月1日、发明名称为“含E-1,3,3,3-四氟丙烯和氟化氢的共沸组合物及其应用”的发明专利申请的分案申请，原申请进入中国国家阶段获得的国家申请号为200680040913.X。本申请要求美国专利申请60/732,397的优先权，该申请以引用的方式在此全文并入。

技术领域

[0002] 本文公开了含E-1,3,3,3-四氟丙烯和氟化氢的共沸组合物。该共沸组合物可用于E-1,3,3,3-四氟丙烯的生产过程和纯化过程。

背景技术

[0003] 含氯的化合物，例如含氯氟烃（CFCs）被认为对地球的臭氧层具有破坏性。已发现许多用于代替CFC的氢氟烃（HFCs）会导致全球变暖。因此，有必要寻找出一些对环境无害且具有作为制冷剂，溶剂，清洁剂，发泡剂，气溶胶喷射剂，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的性质的化合物。在分子中含有一个或多个氢的氟化烯烃被用于一些应用中，例如用于制冷。

发明内容

[0004] 一方面涉及一种含E-1,3,3,3-四氟丙烯（E-HFC-1234ze）和氟化氢的共沸混合物或近共沸组合物。

[0005] 另一方面涉及从1,1,1,3,3,3-五氟丙烷（HFC-245fa）中分离E-HFC-1234ze的方法，包括：

a) 形成E-HFC-1234ze，HFC-245fa和氟化氢的混合物；以及b) 使所述混合物通过蒸馏步骤形成基本上不含HFC-245fa的含有氟化氢和E-HFC-1234ze的共沸混合物或近共沸组合物的塔蒸馏物组合物。

[0006] 再一方面涉及从含有E-HFC-1234ze和氟化氢的共沸混合物或近共沸组合物的混合物中分离E-HFC-1234ze的方法，包括：a) 使所述混合物进入第一蒸馏步骤，其中富含(i) 氟化氢或(ii) E-HFC-1234ze的组合物作为第一蒸馏物组合物被除去，形成富含所述组分(i) 或(ii) 中的另一种的第一塔底组合物；以及b) 使所述第一蒸馏物组合物进入在与第一蒸馏步骤的不同压力下进行的第二蒸馏步骤，其中a) 中作为第一塔底组合物富集的组分以第二蒸馏物组合物除去，形成富含与在第一蒸馏物组合物中富集的组分相同的组分的第二塔底组合物。

[0007] 又一方面涉及从含有E-HFC-1234ze，HFC-245fa，和氟化氢的混合物中纯化E-HFC-1234ze的方法，所述方法包括：a) 使所述混合物通过第一蒸馏步骤形成含有E-HFC-1234ze和氟化氢的共沸组合物或近共沸组合物的第一蒸馏物和含有HFC-43-10mee的第一塔底组合物；b) 使所述第一蒸馏物进入第二蒸馏步骤，其中富含(i) 氟化氢或(ii) E-

HFC-1234ze的组合物作为第二蒸馏物组合物被除去,形成富含所述组分 (i) 或 (ii) 中的另一种的第二塔底组合物;以及c) 使所述第二蒸馏物组合物进入在与第二蒸馏步骤的不同压力下进行的第三蒸馏步骤,其中b) 中作为第二塔底组合物中富集的组分以第三蒸馏物组合物除去,形成富含与在第二蒸馏物组合物中富集的组分相同的组分的第三塔底组合物。

[0008] 再一方面涉及生产*E*-HFC-1234ze的步骤,包括: a) 将HFC-245fa供给脱氟化氢的反应区,以形成含有*E*-HFC-1234ze, 未反应的HFC-245fa 和氟化氢的反应产物组合物; b) 使所述反应产物组合物通过第一蒸馏步骤形成含有*E*-HFC-1234ze和氟化氢的共沸组合物或近共沸组合物的第一蒸馏物和含有HFC-245fa的第一塔底组合物; c) 使所述第一蒸馏物组合物进入第二蒸馏步骤,其中富含 (i) 氟化氢或 (ii) *E*-HFC-1234ze的组合物作为第二蒸馏物组合物被除去,形成富含所述组分 (i) 或 (ii) 中的另一种的第二塔底组合物; 以及d) 使所述第二蒸馏物组合物进入在与第二蒸馏步骤的不同压力下进行的第三蒸馏步骤,其中c) 中作为第二塔底组合物富集的组分以第三蒸馏组合物除去,形成富含与在第二蒸馏物组合物中富集的组分相同的组分的第三塔底组合物。

附图说明

[0009] 图1是描述实施两-塔共沸蒸馏过程的一种实施方式的示意流程图。

[0010] 图2是描述实施*E*-HFC-1234ze生产过程的一种实施方式的示意流程图。

具体实施方式

[0011] 一方面涉及一种含1,3,3,3-四氟丙烯 (*E*-HFC-1234ze, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$) 的组合物。HFC-1234ze可以两种构型异构体之一,*E*或*Z*存在。本文使用的*E*-HFC-1234ze是指异构体*E*-HFC-1234ze (CAS 登记号29118-24-9) 或*Z*-HFC-1234ze (CAS 登记号29118-25-0) 的混合物,其中占据多数的异构体是*E*-HFC-1234ze。*E*-HFC-1234ze可由本领域中的已知方法制备,例如那些在美国专利5,895,825, 5,986,151, 6,031, 141, 和 6,548,719中描述的方法,以及在WO 2004/018093, WO 2004/018095, 和JP 1999/140002中描述的方法,这些专利文献均在此以引用的方式并入。

[0012] 本文使用的占据多数的异构体是指在组合物中浓度大于50 mol%,优选大于60 mol%,更优选大于70 mol%,甚至更优选大于80 mol%,以及最优选大于90 mol%的异构体。

[0013] 无水氟化氢 (HF) 的CAS 登记号为7664-39-3,可通过商业渠道获得。

[0014] 本文揭露的方法中还使用到1,1,1,3,3-五氟丙烷 (HFC-245fa, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$, CAS 登记号431-63-0)。HFC-245fa 可由本领域中已知的方法制备。

[0015] 在对HFC-245fa进行脱氟化氢而生产*E*-HFC-1234ze 和 HF的过程以及从该过程中分离出*E*-HFC-1234ze时,出乎意料地发现氢氟烯烃*E*-HFC-1234ze与HF形成了共沸混合物。

[0016] 一方面提供了一种组合物,其含有*E*-HFC- 1234ze和有效量的氟化氢 (HF) 以形成共沸组合物。有效量是指与*E*-HFC- 1234ze结合时形成共沸混合物或近共沸混合物的量。如现有技术中所认识的,共沸混合物或近共沸组合物是两种或多种不同成分的混合物,当它们处于给定压力下的液体形式时,将在基本恒定的温度下沸腾,该温度可高于或低于单个组分的沸点温度,且在沸腾期间将提供与液体组成几乎完全相同的蒸气组成。

[0017] 为便于本文的讨论,近共沸组合物(通常也称作“类共沸组合物”)是与共沸混合物具有类似性质的组合物(即具有恒定的沸腾特征或在沸点或蒸发时不容易分馏)。因此,在沸腾或蒸发期间形成的蒸气组成与原始的液体组成相同或基本上相同。故在沸腾或蒸发期间,液体组分即使发生变化,也仅限于很小的或可忽略的程度。这一点与在沸腾或蒸发期间液体组成发生相当大程度改变的非共沸组合物不同。

[0018] 此外,近共沸组合物显示出在露点压力和泡点压力之间几乎无压差。这就是说给定温度下露点压力和泡点压力之间的差别将为非常小的值。可以这样说,露点压力和泡点压力相差小于或等于3%(基于泡点压力)的组合物可认为是近共沸混合物。

[0019] 因此,共沸混合物或近共沸组合物的本质特征是在给定压力下,液体组合物的沸点是固定的,且组合物沸腾后得到的蒸气组成基本上是沸腾的液体组成(即液体组合物不发生组分的分馏)。从本领域中还认识到,共沸组合物的各组分的沸点和重量百分比当共沸混合物或近共沸液体组合物在不同压力下沸腾时将发生变化。因此,共沸混合物或近共沸组合物可根据组分间存在的独特关系定义,或根据组分的组成范围定义,或根据以特定压力下的固定沸点为特征的组合物中各组成的准确的重量百分比定义。

[0020] 可形成含有氟化氢与*E*-HFC-1234ze的共沸物的组合的组合物。这些组合物含有约27.3 mol%~约31.6 mol%的HF和约72.7 mol%~约68.4 mol%的*E*-HFC-1234ze(所形成的共沸物在约-20℃~约100℃的温度和约15.5 psi (107 kPa)~约539 psi (3716 kPa)的压力下沸腾)。

[0021] 此外,也可形成含有HF和*E*-HFC-1234ze的近共沸组合物。这些近共沸组合物在约-20℃~约100℃的温度和约2.8 psi (19 kPa)~约518 psi (3571 kPa)的压力下含有约62.4 mol%~约89.4 mol%的*E*-HFC-1234ze和约37.6 mol%~约10.6 mol%的HF。

[0022] 可形成基本上由含有氟化氢与*E*-HFC-1234ze的组合的共沸物形成的组合物。这些包括基本上由约27.3 mol%~约31.6 mol%的HF和约72.7 mol%~约68.4 mol%的*E*-HFC-1234ze(所形成的共沸物在约-20℃~约100℃的温度和约15.5 psi (107 kPa)~约539 psi (3716 kPa)的压力下沸腾)组成的组合物。

[0023] 近共沸组合物也可基本上由在约-20℃~约100℃的温度和约2.8 psi (19 kPa)~约518 psi (3571 kPa)的压力下的约62.4 mol%~约89.4 mol%的*E*-HFC-1234ze和约37.6 mol%~约10.6 mol%的HF组成。

[0024] 在大气压下,氟化氢和*E*-HFC-1234ze的沸点分别是19.5℃和-19℃。发现随着对30.7 mol%的HF和69.3 mol%的*E*-HFC-1234ze这一比例的逼近,HF和*E*-HFC-1234ze在70 psi (483 kPa)和20.0℃的相对挥发性接近1.0。发现随着对31.4 mol%的HF和68.6 mol%的*E*-HFC-1234ze这一比例的逼近,在273 psi (1882 kPa)和70℃的相对挥发性接近1.0。这些数据表明,由于化合物具有低的相对挥发性值,故使用传统的蒸馏过程将分离不出非常纯的化合物。

[0025] 为了确定HF和*E*-HFC-1234ze的相对挥发性,使用了所谓的PT_x法。该法中,在恒定温度下测量各种已知二元组分在体积已知的小隔间中的总绝对压力。对PT_x法的使用在Harold R. Null著的“Phase Equilibrium in Process Design”,Wiley-Interscience Publisher, 1970,第124 - 126页中进行了更为详细的描述,该文的全部内容在此通过引用的方式并入。获得了蒸气和液体,或蒸气和在两液相存在条件下的两种液相中的每一种

的样品,并对它们进行分析以确定它们各自的组成。

[0026] 这些测量可通过活度系数方程模型,如Non-Random, Two-Liquid (NRTL) 方程还原为在小隔间中的平衡蒸气和液体组成,并以此表示液相的非理想性。对活度系数方程如NRTL方程的使用在Reid, Prausnitz 和 Poling著的“The Properties of Gases and Liquids”, 4th Edition, publisher McGraw Hill,第241-387页;以及在Stanley M. Walas著的“Phase Equilibria in Chemical Engineering”,published by Butterworth Publishers, 1985, 第165-244页中进行了更为详细的描述;上述各文献中揭露的全部内容在此通过引用的方式并入。

[0027] 虽然不希望局限于任何理论或解释,但仍认为NRTL方程足以预测HF和E-HFC-1234ze的混合物是否表现出理想混合物的性质,并足以预测这些混合物中组分的相对挥发性。因此,尽管在低E-HFC-1234ze浓度下HF具有比E-HFC-1234ze好的相对挥发性,但随着20℃下E-HFC-1234ze接近69.3 mol%,该相对挥发性变为约1.0。因此,要从这种混合物中通过传统蒸馏而从HF中分离出E-HFC-1234ze将不再可能。具有相对挥发性趋近1.0的系统被定义为形成了近共沸或共沸组合物。

[0028] 已发现HFC-1234ze与HF的共沸物在各种温度和压力下均可形成。共沸组合物可在107 kPa (温度-20℃) 和 3716 kPa (温度100℃) 之间形成,所述组合物基本上由约27.3 mol %的HF(以及72.7 mol% 的E-HFC-1234ze)到约31.6 mol %的HF (以及 68.4 mol %的E-HFC-1234ze) 范围内的E-HFC-1234ze 和 HF组成。发现HF和E-HFC-1234ze的共沸物在20℃和70 psi (483 kPa) 时基本上由约30.7 mol%的HF和约69.3 mol%的E-HFC-1234ze组成。发现HF和E-HFC-1234ze的共沸物在70℃和273 psi (1882 kPa) 时基本上由约31.4 mol%的HF和约68.6 mol%的E-HFC-1234ze组成。基于以上发现,可计算出在其它温度和压力下的共沸物组成。已计算出在-20℃和 15.5 psi (107 kPa)下可形成约27.3 mol%的HF和约72.7 mol%的E-HFC-1234ze的共沸组合物;在60℃和 215 psi (1482 kPa)下可形成约31.6 mol%的HF和约68.4 mol%的E-HFC-1234ze的共沸组合物;以及在100℃和 539 psi (3716 kPa)下可形成约29.4 mol%的HF和约70.6 mol%的E-HFC-1234ze的共沸组合物。因此,一方面提供了基本上由约27.3 mol%到约31.6 mol%的HF和约72.7 mol%到约68.4 mol%的E-HFC-1234ze组成的共沸组合物,所述组合物在15.5 psi (107 kPa) 到约539 psi (3716 kPa) 下的沸点约为-20℃到约100℃。

[0029] 还发现可在约 2.9 psi (20 kPa) 到约 518 psi (3571 kPa) 的压力和约-20℃到约100℃的温度下形成共沸或近共沸组合物,所述组合物基本上由约62.4 mol%到约89.4 mol%的E-HFC-1234ze和约37.6 mol%的到约10.6 mol%的HF组成。

[0030] HF/E-HFC-1234ze共沸和近共沸组合物可用于生产E-HFC-1234ze和纯化E-HFC-1234ze的过程中。事实上,HF/E-HFC-1234ze共沸和近共沸组合物可用于任何产生含E-HFC-1234ze 和 HF的组合物。

[0031] 可进行共沸蒸馏通过气相脱氟化氢来从生产E-HFC-1234ze的起始原料HFC-245fa中分离出E-HFC-1234ze。然后可进行双塔共沸蒸馏将一并产生的HF从期望的E-HFC-1234ze产品中分离出。可进行另一个双塔共沸蒸馏来将HF从HFC-245fa中分离出。可使用如标准的水溶液擦洗技术从产品混合物的卤化烃组分中除去HF。然而,大量擦洗排放物的产生可导致废水排放问题。因此,就需要对这样的产品混合物中的HF加以利用的方法。

[0032] 尽管用本文公开的方法处理的最初的混合物可由各种渠道获得,包括通过将*E*-HFC-1234ze加入到含HF的组合物中,但本方法的优点体现在对*E*-HFC-1234ze制备中的排出物混合物的处理。

[0033] *E*-HFC-1234ze可通过HFC-245fa的气相脱氟化氢制备,这在W02004/018093 和W02004/018095中进行了披露,该两篇专利文献均通过引用的方式并入。

[0034] 另一方面提供了从HFC-245fa 中分离*E*-HFC-1234ze的方法,包括: a) 形成*E*-HFC-1234ze, HFC-245fa和氟化氢的混合物;以及b) 使所述混合物通过蒸馏步骤形成基本上不含HFC-245fa的含有HF和*E*-HFC-1234ze的共沸或近共沸组合物的塔蒸馏物组合物。本文描述时使用的“基本上不含HFC-245fa”是指组合物含有少于约100 ppm(基于摩尔数),优选少于约10 ppm,和最优选少于约1 ppm的HFC-245fa。

[0035] 这种共沸蒸馏利用了由*E*-HFC-1234ze 和 HF形成的低沸点共沸组合物。共沸组合物的沸腾温度低于任一纯的组分的沸点以及低于HFC-245fa的沸点。

[0036] 如前面所指出的,*E*-HFC-1234ze, HFC-245fa 和 HF的混合物可通过任何实际可操作的方法形成。一般而言,本发明在从HFC-245fa脱氟化氢产生的反应混合物中分离出*E*-HFC-1234ze时特别有用。HF是该脱氟化氢反应中一同形成的产品。然后可通过瞬间过程处理制备的反应混合物以除去HFC-245fa。*E*-HFC-1234ze作为*E*-HFC-1234ze 和 HF的共沸或近共沸组合物的蒸馏塔中的蒸馏物从上面取出。HFC-245fa作为塔底组合物从塔底取出,并也可含有一定量的HF。蒸馏塔底部流出的HFC-245fa中HF的量可在约38 mol% 到少于1 ppm (ppm,基于摩尔数)之间变化,这取决于脱氟化氢反应进行的方式。事实上,如果脱氟化氢反应如果提供50%的HFC-245fa转化率,且离开反应区的反应混合物直接供给蒸馏步骤,则离开蒸馏过程底部的 HFC-245fa将含有约37 mol%的HF。

[0037] 在一种实施方式中,共沸蒸馏的操作包括向蒸馏塔提供过量的*E*-HFC-1234ze。如果正确量的*E*-HFC-1234ze供给至塔,则所有的HF可作为含*E*-HFC-1234ze和HF的共沸组合物从上面出来。因此从塔底除去的HFC-245fa将基本上不含HF。

[0038] 本文描述时使用的“基本上不含HF”是指组合物含有少于约100 ppm(基于摩尔数),优选少于约10 ppm,和最优选少于约1 ppm的HF。

[0039] 在蒸馏步骤中,从蒸馏塔上面出来的含HF 和*E*-HFC-1234ze的蒸馏物可使用如标准的回流冷凝器进行冷凝。该冷凝液的至少一部分可作为回流液返回塔的顶部作为回流液。作为回流液返回蒸馏塔的顶部的浓缩材料与作为蒸馏物除去的材料的比例通常称作回流比。可用于进行蒸馏步骤的具体条件取决于许多参数,例如蒸馏塔的直径,供料点,塔的分层数目等。蒸馏塔的操作压力可在约10 psi到约200 psi (1380 kPa)之间,通常是在约20 psi 到约50 psi。蒸馏塔一般是在约25 psi (172 kPa)的压力和约30℃的塔底温度和约-7℃的塔顶温度下进行操作。通常,增加回流比将提高蒸馏物流的纯度,但一般回流比在0.5/1到100/1的范围。靠近塔顶的冷凝器的温度通常是足以使从塔顶出来的蒸馏物完全冷凝的温度,或设定在需要通过部分冷凝而获得期望的回流比的值。

[0040] 含有HF和*E*-HFC-1234ze的共沸或近共沸组合物,且基本上不含HFC-245fa的塔蒸馏物组合物必须经处理除去HF而提供纯的*E*-HFC-1234ze作为产品。这可通过中和或如本文描述的第二次蒸馏方法来实现。

[0041] 再一方面提供了从含有*E*-HFC-1234ze和HF的共沸或近共沸组合物的混合物中分

离E-HFC-1234ze的方法,所述方法包括: a) 使所述混合物进入第一蒸馏步骤,其中富含(i) 氟化氢或(ii) E-HFC-1234ze的组合物作为第一蒸馏物组合物被除去,形成富含所述组分(i) 或(ii) 中的另一种的第一塔底组合物;以及b) 使所述第一蒸馏物组合物进入在与第一蒸馏步骤的不同压力下进行的第二蒸馏步骤,其中a) 中作为第一塔底组合物富集的组分被从第二蒸馏物组合物中除去,形成富含与在第一蒸馏物组合物中富集的组分相同的组分的第二塔底组合物。

[0042] 上述方法利用了不同压力下共沸混合物组成的变化来完成E-HFC-1234ze 和 HF 的分离。第一蒸馏步骤可在相对于第二蒸馏步骤较高的压力下进行。在较高压力下, HF/E-HFC-1234ze 共沸混合物含有较少的E-HFC-1234ze。因此,该高压蒸馏步骤产生的过量的E-HFC-1234ze,其在比共沸混合物沸点高的温度下沸腾,并将作为纯的E-HFC-1234ze的塔底残渣从塔中出来。然后将第一塔蒸馏物供给在较低压力下操作的第二蒸馏步骤。在较低压力下, HF/E-HFC-1234ze 共沸物变为含较低浓度的HF。因此,在第二蒸馏步骤中,存在过量的HF。该过量的具有高于共沸物的沸点,将作为塔底组合物从第二蒸馏塔中出来。

[0043] 用以产生E-HFC-1234ze的HFC-245fa的放热脱氟化氢反应例如可在管式反应器中进行,其中催化剂在管中,并在反应器壳侧上存在加热介质。或者也可使用热载体进行绝热操作。通过本文描述的蒸馏方法产生的纯的HFC-245fa或纯的E-HFC-1234ze均可循环回到反应器中作为热载体。由于将E-HFC-1234ze引入到脱氟化氢反应器中将导致HFC-245fa的单程转化率的降低,所以HFC-245fa是优选的热载体。

[0044] 在第一和第二蒸馏步骤中,从蒸馏塔上面中出来的含HF 和E-HFC-1234ze的蒸馏物可使用如标准的回流冷凝器进行冷凝。该冷凝液的至少一部分可作为回流液返回塔的顶部。作为回流液返回蒸馏塔的顶部的冷凝材料与作为蒸馏物除去的材料的比例通常称作回流比。可用于进行蒸馏步骤的具体条件取决于许多参数,例如蒸馏塔的直径,供料点,塔的分层数目等。第一蒸馏塔的操作压力可在约50 psi (345 kPa) 到约225 psi (1550 kPa) 之间,通常是在约50 psi (345 kPa) 到约100 psi (690 kPa)。第一蒸馏塔一般是在约70 psi (483 kPa) 的压力和约76°C的塔底温度和约69°C的塔顶温度下进行。通常,增加回流比将提高蒸馏物流的纯度,但一般回流比在0.1/1到100/1的范围。靠近塔顶的冷凝器的温度通常是足以使从塔顶出来的蒸馏物完全冷凝的温度,或设定在需要通过部分冷凝而获得期望的回流比的值。

[0045] 第二蒸馏塔的操作压力可在约5 psi (34 kPa) 到约50 psi (345 kPa) 之间,通常是在约5 psi (34 kPa) 到约20 psi (138 kPa)。第二蒸馏塔一般是在约17 psi (117 kPa) 的压力和约26°C的塔底温度和约-18°C的塔顶温度下进行。通常,增加回流比将提高蒸馏物流的纯度,但一般回流比在0.1/1到50/1的范围。靠近塔顶的冷凝器的温度通常是足以使从塔顶出来的蒸馏物完全冷凝的温度,或设定在需要通过部分冷凝而获得期望的回流比的值。

[0046] 图1展示出了进行双塔蒸馏法分离E-HFC-1234ze 和 HF的一种实施方式。参考图1,由前面的共沸蒸馏获得的含HF:E-HFC-1234ze摩尔比为约0.48:1(或更低)的HF和E-HFC-1234ze的进料混合物通过管线(540)到达在约69°C的温度和约265 psi (1827 kPa) 的压力下操作的多阶蒸馏塔(510)。在约76 °C的温度和约267 psi (1841 kPa) 的压力下的主要含纯E-HFC-1234ze的蒸馏塔(510)的塔底组合物通过管线(566)从塔(510)的底部除去。在约

69 °C的温度和约265 psi (1827 kPa)的压力下的含HF/*E*-HFC-1234ze (HF:*E*-HFC-1234ze 摩尔比率约0.45:1)的蒸馏塔(510)的蒸馏物从塔(510)的顶部除去,并通过管线(570)送至多阶蒸馏塔(510)。在约-18°C的温度和约17 psi (117 kPa)的压力下的含HF/*E*-HFC-1234ze共沸物(摩尔比率约0.39:1)的塔(520)的蒸馏物通过管线(585)从塔(520)中除去并循环回塔(510)。在约26°C的温度和约19 psi (131 kPa)的压力下的主要含纯HF的蒸馏塔(520)的塔底组合物通过管线(586)除去。

[0047] 经引用而并入的美国专利6,755,942公开了基本上由在约16 mol%到约56 mol%的HFC-245fa和约84 mol%到约44 mol%的HF的HFC-245fa 和 HF组成的共沸或近共沸组合物。这种双塔共沸蒸馏在美国专利6,755,942中也进行了描述。

[0048] 又一方面提供了从含有*E*-HFC-1234ze, HFC-245fa, 和HF的混合物中纯化*E*-HFC-1234ze的方法,所述方法包括: a) 使所述混合物通过第一蒸馏步骤形成含有*E*-HFC-1234ze和HF的共沸或近共沸组合物第一蒸馏物和含有HFC-43-10mee的第一塔底组合物; b) 使所述第一蒸馏物进入第二蒸馏步骤,其中富含 (i) 氟化氢或 (ii) *E*-HFC-1234ze的组合物作为第二蒸馏物组合物被除去,形成富含所述组分 (i) 或 (ii)中的另一种的第二塔底组合物;以及c) 使所述第二蒸馏物组合物进入在与第二蒸馏步骤的不同压力下进行的第三蒸馏步骤,其中b) 中作为第二塔底组合物中富集的组分被从第三蒸馏物组合物中除去,形成富含与在第二蒸馏物组合物中富集的组分相同的组分的第三塔底组合物。

[0049] 再一方面提供了生产*E*-HFC-1234ze的方法,包括: a) 将HFC-245fa供给脱氟化氢的反应区,以形成含有*E*-HFC-1234ze, 未反应的HFC-245fa 和氟化氢的反应产物组合物; b) 使所述反应产物组合物通过第一蒸馏步骤形成含有*E*-HFC-1234ze和HF的共沸或近共沸组合物第一蒸馏物和含有HFC-245fa的第一塔底组合物;c) 使所述第一蒸馏物组合物进入第二蒸馏步骤,其中富含 (i) 氟化氢或 (ii) *E*-HFC-1234ze的组合物作为第二蒸馏物组合物被除去,形成富含所述组分 (i) 或 (ii)中的另一种的第二塔底组合物;以及d) 使所述第二蒸馏物组合物进入在与第二蒸馏步骤的不同压力下进行的第三蒸馏步骤,其中c) 中作为第二塔底组合物富集的组分被从第三蒸馏组合物中除去,形成富含与在第二蒸馏物组合物中富集的组分相同的组分的第三塔底组合物。该方法可进一步选择地包括循环至少一部分所述第一塔底组合物到所述反应区中。该方法可进一步选择地包括循环至少一部分所述第二塔底组合物或所述第三塔底组合物到所述反应区中。该方法可进一步选择地包括循环至少一部分所述第二塔底组合物或所述第三塔底组合物到所述第一蒸馏步骤中。该方法可进一步选择地包括回收至少一部分所述第二塔底组合物或所述第三塔底组合物作为基本不含HFC-245fa 和 HF的*E*-HFC-1234ze。

[0050] 本文描述时使用的基本上不含“HFC-245fa和HF”是指组合物含有少于约100 ppm (基于摩尔数),优选少于约10 ppm,和最优选少于约1 ppm的HFC-245fa和HF中的每一种。

[0051] 用作脱氟化氢的反应区可包括一流式反应器,其优选含有脱氟化氢催化剂的固定床。本文公开的用于所有步骤的设备以及与之相连的进料管线,流出管线和相关的单元可由耐氟化氢的材料建成。现有技术中熟知的常用建筑材料包括不锈钢,特别是奥氏体型的不锈钢,以及著名的高镍合金如Monel® 镍-铜合金,Hastelloy® 镍基合金以及Inconel® 镍-铬合金。

[0052] 图2是描述了实施生产*E*-HFC-1234ze过程的一种实施方式。HFC-245fa 通过管线

(360) 供给反应器 (320)。含有 HF, HFC-245fa 和 E-HFC-1234ze 的反应器流出物混合物通过管线 (450) 排出并供给多阶蒸馏塔 (410)。基本上含纯 HFC-245fa 的蒸馏塔 (410) 的塔底组合物通过管线 (466) 从塔 (410) 底部除去, 并可循环回反应器。含 HF/E-HFC-1234ze 共沸物的塔 (410) 的蒸馏物从塔 (410) 顶部除去并通过管线 (540) 送至第二多阶蒸馏塔 (510)。基本上含纯 E-HFC-1234ze 的蒸馏塔 (510) 的塔底组合物通过管路 (566) 从塔 (510) 除去, 并可作为热载体循环回反应器 (320)。含 HF/E-HFC-1234ze 共沸物的塔 (510) 的蒸馏物通过管线 (570) 送至第三多阶蒸馏塔 (520)。含 HF/E-HFC-1234ze 共沸混合物的塔 (520) 的蒸馏物通过管线 (585) 除去并可循环至第二蒸馏塔 (510)。塔 (520) 的塔底组合物基本上是纯的 HF, 通过管线 (586) 而从塔 (520) 中除去。由该方法得到的基本上纯的 HF 产品可以任何适当的方式用作生产含氟化学物品的氟化反应器的进料, 或者经中和后处理。

[0053] 尽管在图中没有描述, 但应当理解的是可在本文描述的过程中使用一些处理设备以实现最优化。例如, 可在适当情况下使用泵, 加热器或冷却器。例如, 希望在与塔的进料点处温度相同的温度下向蒸馏塔进料。因此, 有必要对生产液流进行加热或冷却以符合该温度。

[0054] 在无需进行进一步详细解释下, 可以相信本领域技术人员能够根据本文的描述最大程度地对公开的组合物和方法加以利用。因此以下的实施例仅是出于示例性的目的而设计, 而不以任何方式对下面的揭露构成限制。

实施例

[0055] 实施例1

HF 和 E-HFC-1234ze 的混合物的相研究

对基本上由 E-HFC-1234ze 和 HF 组成的组合物进行了相研究, 其中对组成进行了改变, 并测量了在 20°C 和 70°C 下的蒸气压力。基于相研究的数据, 可计算出在其它温度和压力下的共沸组合物组成。

[0056] 表1汇集了在具体温度和压力下实验的和计算出的 HF 和 E-HFC-1234ze 共沸混合物组成。

[0057] 表1

温度, °C	压力, psi (kPa)	Mole % HF	Mole % E-HFC-1234ze
-20	15.5 (107)	27.3	72.7
0	35.6 (242)	29.7	70.3
20	70.4 (485)	30.7	69.3
40	127 (878)	31.5	68.5
60	215 (1482)	31.6	68.4
65	242 (1669)	31.5	68.5
70	273 (1881)	31.4	68.6
75	307 (2117)	31.2	68.8
80	345 (2376)	31.0	69.0
85	388 (2661)	30.7	69.3
90	431 (2972)	30.4	69.6
95	482 (3323)	30.0	70.0
100	539 (3715)	29.5	70.5

实施例2

露点和泡点蒸气压

本文公开的组合物露点和泡点蒸气压是从测量和计算的热力学性能计算出的。近共沸范围是由露点和泡点蒸气压差小于或等于3% (基于泡点压力) 下的E-HFC-1234ze的最低和最高浓度 (摩尔百分比, mol %) 表示的。结果总结于表2中。

[0058] 表2

温度, °C	共沸组合物, mol% E-HFC-1234ze	近共沸组合物, mol% E-HFC-1234ze	
		最低	最高
-20	72.7	64.2	83.0
60	68.4	62.4	66.0
100	70.6	62.4	69.4

实施例3

在碳质催化剂上对HFC-245fa脱氟化氢得到HFC-1234ze (E和Z异构体)

向哈司特 (Hastelloy) 镍合金反应器 (1.0" OD×0.854" ID×9.5" L) 中投入14.32 g (25 mL) 基本上按美国专利4,978,649中的描述制备的球形 (8目) 三维基质多孔碳质材料, 该专利经引用而并入。反应器的填充部分用夹在反应器外的5"×1"的陶瓷带式加热器进行加热。用位于反应器壁和加热器之间的热电偶测量反应器的温度。在向反应器中投入碳质材料后, 使氮气 (10 mL/min) 通过反应器, 并在一个小时之内使温度升高至200°C, 并保持在该温度额外4小时。然后将反应器温度升至期望的操作温度, HFC-245fa和氮气流开始流经反应器。

[0059] 对全部反应器流出物的一部分进行在线取样, 使用配备了质量选择检测器的气相色谱 (GC-MS) 对样品进行有机产品分析。用苛性烧碱处理含有机产物以及无机酸如HF的反

反应器流出物的主要部分进行中和。

[0060] 在GC面积%中获得的结果总结于表3中。

[0061] 表3

反应器 温度 (°C)	HFC-245fa 进料 (mL/min)	N ₂ 进料 (mL/min)	Mol%			
			E-HFC- 1234ze	Z-HFC- 1234ze	HFC-245fa	未知
200	10	20	0.1	ND	99.6	0.3
250	10	20	0.8	ND	99.0	0.2
300	10	20	5.9	ND	90.9	0.2
350	10	10	31.6	5.7	62.3	0.4
350	10	5	42.4	5.7	48.3	0.6

ND = 未检出

实施例4

在氟化的氧化铝催化剂上对HFC-245fa脱氟化氢得到HFC-1234ze (E和Z异构体)

用研磨成12-20目的7.96 g (13cc) 的 γ -氧化铝填充15英寸×3/8英寸的哈司特镍合金管。在吹入氮气 (50 sccm, 8.3×10^{-7} m³/s) 下在200°C加热催化剂15分钟进行活化。温度升高至325°C保持10分钟, 升至400°C保持20分钟, 然后降至300°C保持60分钟。将吹入的氮气降低到35 sccm (5.8×10^{-7} m³/s), 并在12 sccm (2.0×10^{-7} m³/s) 下通入无水HF 35分钟。然后温度升高至325°C保持60分钟, 升至350°C保持60分钟, 升至375°C保持90分钟, 升至400°C保持30分钟, 以及升至425°C保持40分钟。将吹入的氮气降低到25 sccm (4.2×10^{-7} m³/s), 并将HF升至20 sccm (3.3×10^{-7} m³/s) 20分钟。然后将氮气降低到15 sccm (4.2×10^{-7} m³/s), 并将HF升至28 sccm (4.7×10^{-7} m³/s) 20分钟。接着将氮气降低到5 sccm (4.2×10^{-7} m³/s), 并将HF升至36 sccm (6.0×10^{-7} m³/s) 20分钟。然后关闭氮气, 并将HF升至40 sccm (6.7×10^{-7} m³/s) 121分钟。

[0062] 反应器的温度设定在375°C, 并以5.46 ml/hr (20.80 sccm, 3.5×10^{-7} m³) 的流速供给HFC-245fa和以 5.2 sccm (8.7×10^{-8} m³) 的流速供给氮气流。用GC分析流出物, 结果示于表4中。

[0063] 表4

组分	GC面积%
E-HFC-1234ze	71.4
HFC-245fa	15.2
Z-HFC-1234ze	12.1
未知	1.3

实施例5

从HFC-245fa 中分离E-HFC-1234ze的共沸蒸馏

向用于纯化E-HFC-1234ze的蒸馏塔中供给HF, E-HFC-1234ze和 HFC-245fa的混合物。

[0064] 表5中的数据是通过使用测量的和计算出的热力学性能计算得到的。

[0065] 表5

组分或变量	塔进料	塔顶部 (蒸馏物)	塔底部
HFC-245fa, mol %	33.3	0	62.7
E-HFC-1234ze, mol %	33.3	71.2	59 ppm
HF, mol %	33.4	28.8	37.3
温度, °C	--	-9.1	29.5
压力, psi (kPa)	--	24.7 (170)	25.7 (184)

实施例6

从HFC-245fa 中分离E-HFC-1234ze的共沸蒸馏

向用于纯化HFC-1234ze的蒸馏塔中供给HF, E-HFC-1234ze, 和 HFC-245fa的混合物。
表6中的数据是通过使用测量的和计算出的热力学性能计算得到的。

[0066] 表6

组分或变量	塔进料	塔顶部 (蒸馏物)	塔底部
HFC-245fa, mol %	22.0	0.85 ppm	100
E-HFC-1234ze, mol %	56.0	71.8	3 ppm
HF, mol %	22.0	28.2	--
温度, °C	--	-7.7	31.1
压力, psi (kPa)	--	24.7 (170)	25.7 (184)

实施例7

从HFC-245fa 中分离E-HFC-1234ze的共沸蒸馏

向用于纯化E-HFC-1234ze的蒸馏塔中供给HF, E-HFC-1234ze和 HFC-245fa的混合物。
表7中的数据是通过使用测量的和计算出的热力学性能计算得到的。

[0067] 表7

组分或变量	塔进料	塔顶部 (蒸馏物)	塔底部
HFC-245fa, mol %	27.3	1 ppm	100
E-HFC-1234ze, mol %	63.6	87.5	4.6 ppm
HF, mol %	9.1	12.5	--
温度, °C	--	-7.1	31.1
压力, psi (kPa)	--	24.7 (170)	25.7 (184)

实施例8

从HFC-245fa 中分离E-HFC-1234ze的共沸蒸馏

向用于纯化HFC-1234ze的蒸馏塔中供给HF, E-HFC-1234ze和HFC-245fa的混合物。表8中的数据是通过使用测量的和计算出的热力学性能计算得到的。

[0068] 表8

组分或变量	塔进料	塔顶部 (蒸馏物)	塔底部
HFC-245fa, mol %	17.8	0.7 ppm	100
E-HFC-1234ze, mol %	76.6	92.9	3 ppm
HF, mol %	5.9	7.1	--
温度, °C	--	-6.6	31.1
压力, psi (kPa)	--	24.7 (170)	26.7 (184)

实施例9

从HF中分离E-HFC-1234ze的双塔共沸蒸馏

向包括两个串联塔的蒸馏结构中投入HF和E-HFC-1234ze的混合物,其中第一塔处于高压 (HP),而第二塔处于低压 (LP)。表9中的数据是通过使用测量的和计算出的热力学性能计算得到的。

[0069] 表9

组分或变量	540 进料混合物	570 塔 (510) 蒸馏物	566 E-HFC- 1234ze 产品	585 塔 (520) 蒸馏物	586 HF 产品
E-HFC-1234ze, mol %	71.9	69.0	100	72.0	--
HF, mol %	28.1	31.0	--	28.0	100
温度, °C	--	68.6	90.5	-18.3	36.9
压力, psi (kPa)	--	265 (1827)	267 (1841)	16.7 (115)	18.7 (129)

实施例10

从HF中分离E-HFC-1234ze的双塔共沸蒸馏

向包括两个串联塔的蒸馏结构中投入HF和E-HFC-1234ze的混合物,其中第一塔处于高压 (HP),而第二塔处于低压 (LP)。表10中的数据是通过使用测量的和计算出的热力学性能计算得到的。

[0070] 表10

组分或变量	540 进料 混合物	570 塔 (510) 蒸馏物	566 E-HFC- 1234ze 产品	585 塔 (520) 蒸馏物	586 HF 产品
E-HFC- 1234ze, mol %	78.0	69.0	100	72.0	--
HF, mol %	24.0	31.0	--	28.0	100
温度, °C	--	68.6	76.1	-18.3	26.2
压力, psi (kPa)	--	265 (1827)	267 (1841)	16.7 (115)	18.7 (129)

实施例11

从HF中分离E-HFC-1234ze的双塔共沸蒸馏

向包括两个串联塔的蒸馏结构中投入HF和E-HFC-1234ze的混合物,其中第一塔处于高压 (HP),而第二塔处于低压 (LP)。表11中的数据是通过使用测量的和计算出的热力学性能计算得到的。

[0071] 表11

组分或变量	540 进料 混合物	570 塔 (510) 蒸馏物	566 E-HFC- 1234ze 产品	585 塔 (520) 蒸馏物	586 HF 产品
E-HFC- 1234ze, mol %	79.9	69.0	100	72.0	--
HF, mol %	20.1	31.0	--	28.0	100
温度, °C	--	68.6	76.1	-18.3	26.2
压力, psi (kPa)	--	265 (1827)	267 (1841)	16.7 (115)	18.7 (129)

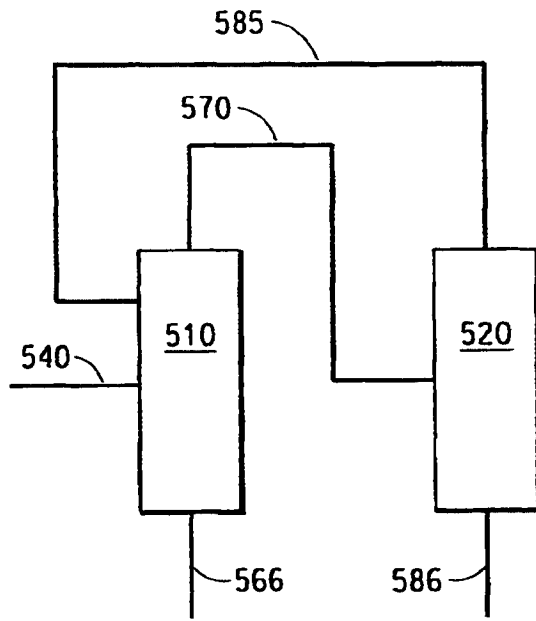


图 1

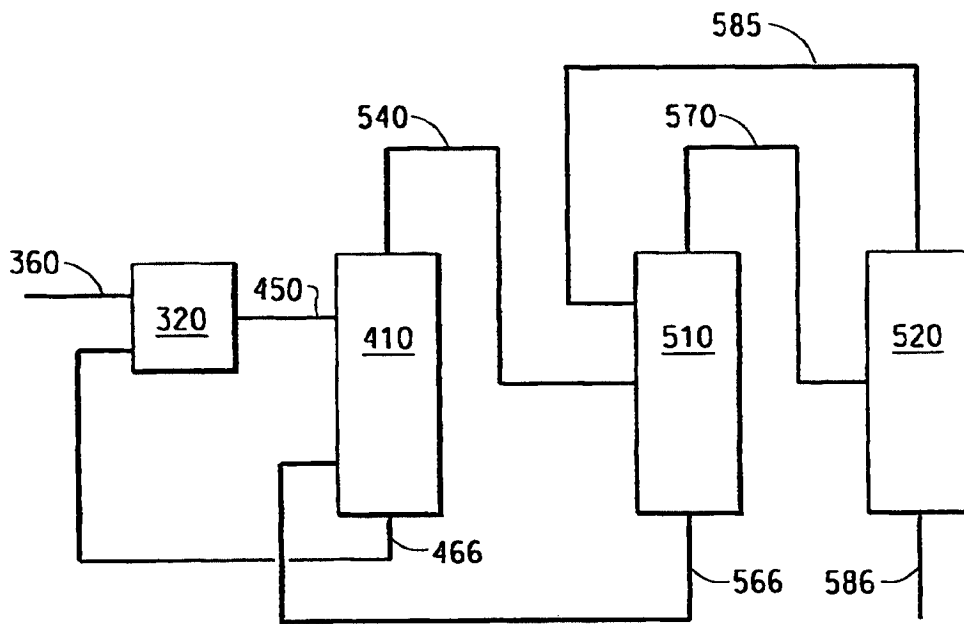


图 2