



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102516020 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 24

(21) 申请号 201210020745. 5

(56) 对比文件

(22) 申请日 2006. 11. 01

CN 1196716 A, 1998. 10. 21, 说明书第 2 页第 3 段及第 16 页第 2 段.

(30) 优先权数据

60/732041 2005. 11. 01 US

审查员 贾晓

(62) 分案原申请数据

200680040842. 3 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 B·H·米诺尔

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 王伦伟 李炳爱

(51) Int. Cl.

C07C 19/08(2006. 01)

C07C 17/383(2006. 01)

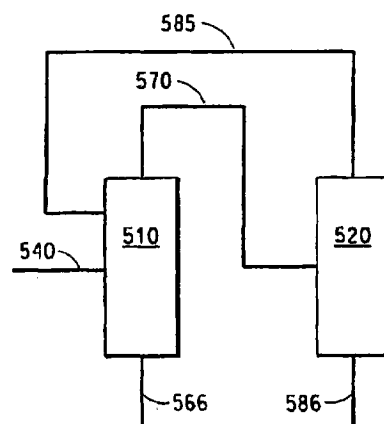
权利要求书1页 说明书15页 附图1页

(54) 发明名称

含有 1, 1, 1, 2, 3- 五氟丙烯和氟化氢的共沸
组合物及其用途

(57) 摘要

在此公开的是含有 1, 2, 3, 3, 3- 五氟丙烯和
氟化氢的共沸组合物。该共沸组合物可用于 1, 2,
3, 3, 3- 五氟丙烯的制备方法以及其提纯方法。



1. 一种用于从含有 1, 1, 1, 2, 3, 3- 六氟丙烷和氟化氢的共沸或近共沸组合物的混合物中分离 1, 1, 1, 2, 3, 3- 六氟丙烷的方法, 所述方法包括:

a) 使所述混合物进行第一蒸馏步骤, 其中富集了 (i) 氟化氢或 (ii) 1, 1, 1, 2, 3, 3- 六氟丙烷中任一种的组合物作为第一蒸馏组合物被取出, 第一柱底组合物富集了所述组分 (i) 或 (ii) 中的另一种; 以及

b) 使所述第一蒸馏组合物在不同于第一蒸馏步骤的压力下进行第二蒸馏步骤, 其中在第二蒸馏组合物中除去了在 (a) 中作为第一柱底组合物的所述的富集组分, 第二柱底组合物富集了与在第一蒸馏组合物中富集的相同组分;

其中所述近共沸组合物是指具有露点压力和始沸点压力之差为小于或等于 3%, 以始沸点压力为基础, 的组合物。

2. 权利要求 1 所述的方法, 其中所述第一柱底组合物包括 1, 1, 1, 2, 3, 3- 六氟丙烷而含有的氟化氢小于 100ppm, 摩尔基准。

3. 权利要求 1 所述的方法, 其中所述第二柱底组合物包括氟化氢而含有的 1, 1, 1, 2, 3, 3- 六氟丙烷小于 100ppm, 摩尔基准。

4. 权利要求 1 所述的方法, 其中所述第二蒸馏步骤在大于第一蒸馏步骤的压力的压力下进行。

含有 1, 1, 1, 2, 3- 五氟丙烯和氟化氢的共沸组合物及其用途

[0001] 本申请是申请号为 200680040842.3, 申请日为 2006 年 11 月 1 日, 发明名称为“含有 1, 1, 1, 2, 3- 五氟丙烯和氟化氢的共沸组合物及其用途”的中国专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 在此的公开涉及含有 Z-1, 2, 3, 3, 3- 五氟丙烯和氟化氢的共沸组合物。该共沸组合物可用于 Z-1, 2, 3, 3, 3- 五氟丙烯的制备方法以及其提纯方法。

背景技术

[0003] 含氯化合物例如氯氟烃 (CFCs) 被认为对于地球臭氧层是有害的。已经发现用于替换 CFCs 的许多氢氟烃 (HFCs) 对地球变暖有贡献。因此, 需要发现新的化合物, 其不损害环境而且具有起制冷剂、溶剂、清洁剂、发泡剂、气溶胶推进剂、传热介质、电介质、灭火剂、杀菌剂和动力循环工作流体作用所必需的性能。分子中含有一个或多个氢的氟化烯烃被认为可用于某些应用, 例如致冷。

发明内容

[0004] 一方面涉及含有 Z-1, 2, 3, 3, 3- 五氟丙烯 (Z-HFC-1225ye) 和氟化氢 (HF) 的共沸或近共沸组合物。

[0005] 另一方面涉及一种用于分离 Z-HFC-1225ye 与 1, 1, 1, 2, 3, 3- 六氟丙烷 (HFC-236ea) 的方法, 该方法包括 :a) 形成 Z-HFC-1225ye、HFC-236ea 和氟化氢的混合物 ; 以及 b) 使所述混合物进行蒸馏步骤而形成柱蒸馏组合物, 其包含一种基本上不含有 HFC-236ea 的氟化氢和 Z-HFC-1225ye 的共沸或近共沸组合物。

[0006] 又一方面涉及一种用于从含有 Z-HFC-1225ye 和 HF 的共沸或近共沸组合物的混合物中分离 Z-HFC-1225ye 的方法, 所述方法包括 :a) 使所述混合物进行第一蒸馏步骤, 其中富集了 (i) 氟化氢或 (ii) Z-HFC-1225ye 中任一种的组合物作为第一蒸馏组合物被取出, 第一柱底组合物富集了所述组分 (i) 或 (ii) 中的另一种 ; 以及 b) 使所述第一蒸馏组合物在不同于第一蒸馏步骤的压力下进行第二蒸馏步骤, 其中, 在 第二蒸馏组合物中除去了在 (a) 中作为第一柱底组合物的所述富集组分, 第二柱底组合物富集了与在第一蒸馏组合物中富集的相同组分。

[0007] 又一方面涉及一种用于从 Z-HFC-1225ye、HFC-236ea 和氟化氢的混合物中提纯 Z-HFC-1225ye 的方法, 所述方法包括 :a) 使所述混合物进行第一蒸馏步骤而形成包括一种含有 Z-HFC-1225ye 和氟化氢的共沸或近共沸组合物的第一蒸馏物以及一种含有 HFC-236ea 的第一柱底物 ; b) 使所述第一蒸馏组合物进行第二蒸馏步骤, 由该步骤取出富集了 (i) 氟化氢或 (ii) Z-HFC-1225ye 中任一种的组合物作为第二蒸馏组合物, 第二柱底组合物富集了所述组分 (i) 或 (ii) 中的另一种 ; 以及 c) 使所述第二蒸馏组合物在不同于第二蒸馏步骤的压力下进行第三蒸馏步骤, 其中在第三蒸馏组合物中取出了在 (b) 中富集

在第二柱底组合物中的组分,第三柱底组合物富集了与在第二蒸馏组合物中富集的相同组分。

[0008] 又一方面涉及一种制备 Z-HFC-1225ye 的方法,该方法包括:a) 将 HFC-236ea 进料到脱氟化氢反应区以形成一种包括 Z-HFC-1225ye、未反应的 HFC-236ea 和氟化氢的反应产物组合物;b) 使所述反应产物组合物进行第一蒸馏步骤而形成包括一种含有 Z-HFC-1225ye 和氟化氢的共沸或近共沸组合物的第一蒸馏组合物以及含有 HFC-236ea 的第一柱底组合物;c) 使所述第一蒸馏组合物进行第二蒸馏步骤,由该步骤取出富集了(i) 氟化氢或(ii) Z-HFC-1225ye 中任一种的组合物作为第二蒸馏组合物,第二柱底组合物富集了所述组分(i) 或(ii) 中的另一种;以及 d) 使所述第二蒸馏组合物在不同于第二蒸馏步骤的压力下进行第三蒸馏步骤,其中在第三蒸馏组合物中除去了在(c) 中富集在第二柱底组合物中的组分,第三柱底组合物富集了与在第二蒸馏组合物中富集的相同组分。

[0009] 又一方面涉及一种从含有 HFC-236ea 和 HF 的共沸或近共沸组合物的混合物中分离 HFC-236ea 的方法,所述方法包括:a) 使所述混合物进行第一蒸馏步骤,其中富集了(i) 氟化氢或(ii) HFC-236ea 中任一种的组合物作为第一蒸馏组合物被取出,第一柱底组合物富集了所述组分(i) 或(ii) 中的另一种;以及 b) 使所述第一蒸馏组合物在不同于第一蒸馏步骤的压力下进行第二蒸馏步骤,其中在第二蒸馏组合物中取出了在(a) 中作为第一柱底组合物的所述富集组分,第二柱底组合物富集了与在第一蒸馏组合物中富集的相同组分。

附图说明

[0010] 图 1 是举例说明一种实施双柱共沸蒸馏加工过程的实施方式的示意图。

[0011] 图 2 是是举例说明一种实施 Z-HFC-1225ye 的制备方法的实施方式的示意图。

具体实施方式

[0012] 一方面涉及一种含有 1,2,3,3,3- 五氟丙烯(HFC-1225ye, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$) 的组合物。HFC-1225ye 可以是以两种构型的异构体 E 或 Z 之一而存在。在此使用的 Z-HFC-1225ye 是指异构体 E-HFC-1225ye (CAS 登记号 5595-10-8) 和 Z-HFC-1225ye (CAS 登记号 5528-43-8) 的混合物,其中主要的异构体是 Z-HFC-1225ye。Z-HFC-1225ye 可以通过本领域已知的方法来制备,例如美国专利号 5,396,000、5,679,875、6,031,141 和 6,369,284 中描述的那些方法,在此将其全部引入作为参考。

[0013] 在此使用的主要异构体目的是指组合物中具有异构体浓度大于 50 摩尔%,优选为大于 60 摩尔%,更优选为大于 70 摩尔%,甚至更优选为大于 80 摩尔%,以及最优选为大于 90 摩尔%。

[0014] 无水氟化氢(HF) 具有 CAS 登记号 7664-39-3 并且在市场上可购得。

[0015] 在此公开的方法也可采用 1,1,1,2,3,3- 六氟丙烷(HFC-236ea, CAS 登记号 431-63-0),通过本领域已知的方法可制备 HFC-236ea。

[0016] 在考虑使 HFC-236ea 脱氟化氢成为 Z-HFC-1225ye 和 HF 的方法以及由该方法分离 Z-HFC-1225ye 时,已经令人惊讶地发现氢氟烯烃 Z-HFC-1225ye 与 HF 形成共沸物。

[0017] 一方面提供了一种组合物,其包括 Z-HFC-1225ye 和有效量的氟化氢(HF) 以形成

共沸组合物。有效量是指当其与 Z-HFC-1225ye 组合时结果形成了共沸或近共沸混合物的量。如本领域所公认的,共沸或近共沸组合物是两种或多种不同组分的混合物,当该组分在给定压力下为液体形式时将在大体上恒定的温度沸腾,该温度可高于或低于个别组分的沸点,并且其将提供与正在进行沸腾的液体组合物基本上相同的蒸汽组合物。

[0018] 为了讨论的目的,近共沸组合物(通常也称为“似共沸组合物”)是指一种组合物,其性能与共沸物相似(即具有恒沸点特征或在沸腾或蒸发时倾向于不分馏)。因此,在沸腾或蒸发期间形成的蒸汽组合物与初始液体组合物相同或大体上相同。因此,在沸腾或蒸发期间,如果即使液体组成发生改变,其变化也仅达到极小或可不计的程度。这将与非共沸组合物形成对比,其中在沸腾或蒸发期间,液体组成变化相当大的程度。

[0019] 此外,近共沸组合物显示出露点压力和始沸点压力事实上没有压差。这就是说露点压力和始沸点压力之差在给定压力下将是一个微小值。可以规定具有露点压力和始沸点压力之差为小于或等于 3% (以始沸点压力为基础)的组合物可被认为是近共沸物。

[0020] 因此,共沸或近共沸组合物的基本特征是在给定压力下,液体组合物的沸点是固定的并且在沸腾组合物之上的蒸汽组合物基本上是沸腾的液体组合物(即没有发生液体组合物组分的分馏)。本领域中还公认当共沸或近共沸液体组合物在不同压力下进行沸腾时,共沸组合物的沸点和每种组分重量百分比两者都可变化。因此,定义共沸或近共沸组合物可以用其特征在于指定压力下的固定沸点的组合物的组分之中存在的唯一关系或用组分组成范围或用每种组分的精确重量百分比来表示。本领域还公认各种共沸组合物(包括其在特定压力下的沸点)是可以计算的(例如参见 W. Schotte Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. (1980) 19, 432-439)。涉及相同组成共沸组合物的实验鉴定可用于证实该计算的精确性和/或修正在相同或其它温度和压力下的计算。

[0021] 可形成的组合物包括氟化氢与 Z-HFC-1225ye 的共沸物组合。这些包括含大约 31.0 摩尔% -35.5 摩尔% HF 和大约 69.0 摩尔% -64.5 摩尔% Z-HFC-1225ye 的组合物(其在温度为大约 -25℃ -100℃ 和压力为大约 12.8psi (88.3kPa) -551psi (3799kPa) 下形成共沸沸腾)。

[0022] 此外,也可形成含有 HF 和 Z-HFC-1225ye 的近共沸组合物。该近共沸组合物在温度范围为大约 -25℃ -100℃ 以及压力为大约 12psi (88kPa) -550psi (3792kPa) 下包括大约 61.0 摩尔% -78.4 摩尔% Z-HFC-1225ye 和大约 39.0 摩尔% -21.6 摩尔% HF。

[0023] 应当理解,虽然共沸或近共沸组合物可在给定温度和压力下以特定的组分比存在,但是该共沸组合物也可存在于含有其它组分的组合物中。

[0024] 可形成的组合物基本上由氟化氢与 Z-HFC-1225ye 的共沸物组合构成。这些包括基本上由大约 31.0 摩尔% -35.5 摩尔% HF 和大约 69.0 摩尔% -64.5 摩尔% Z-HFC-1225ye 构成的组合物(其在温度为大约 -25℃ -100℃ 和压力为大约 12.8psi (88.3kPa) -551psi (3799kPa) 下形成共沸沸腾)。

[0025] 在温度范围为大约 -25℃ -100℃ 以及压力为大约 12psi (88kPa) -550psi (3792kPa) 下,也可形成基本上由大约 61.0 摩尔% -78.4 摩尔% Z-HFC-1225ye 和大约 39.0 摩尔% -21.6 摩尔% HF 构成的近共沸组合物。

[0026] 在大气压力下,氢氟酸和 Z-HFC-1225ye 的沸点分别约为 19.5℃ 和 -20℃。在接近 34.4 摩尔% HF 和 65.6 摩尔% Z-HFC-1225ye 时,发现 HF 和 Z-HFC-1225ye 在 72psi (479kPa)

和 19.5℃下的相对挥发度几乎为 1.0。在接近 35.2 摩尔% HF 和 64.8 摩尔% Z-HFC-1225ye 时,发现在 288psi (1987kPa) 和 70℃下的相对挥发度几乎为 1.0。这些数据显示采用常规蒸馏步骤将不会导致大体上纯净的化合物的分离,因为这些化合物的相对挥发度值低。

[0027] 为了测定 HF 与 Z-HFC-1225ye 的相对挥发度,采用所谓的 PTx 方法。在该操作过程中,对于各种已知的二元组合物,在恒定温度下测量已知体积的单元中的总绝对压力。PTx 方法的使用被更详细地描述在“工艺流程设计中的相平衡 <Phase Equilibrium in Process Design>”(Wiley-Interscience Publisher,1970 年,作者 Harold R. Null,第 124-126 页)中,据此将其全部公开引入作为参考。在存在两种液相的那些条件下,得到蒸汽和液体、或蒸汽和两种液相之每种的样品并进行分析以检测其各自组成。

[0028] 这些测量可被简化,以便通过活度系数方程模型(例如表示液相非理想性的非随机两液体 (NRTL) 方程)平衡该单元中的蒸汽和液体组成。活度系数方程,例如 NRTL 方程的使用被更详细地描述在“气体和液体的性能 <The Properties of Gases and Liquids>”,第 4 版,出版者 McGraw Hill,作者 Reid、Prausnitz 和 Poling,第 241-387 页;以及“化学工程中的相平衡 <Phase Equilibria in Chemical Engineering>”,出版者 Butterworth Publishers,1985 年,作者 Stanley M. Walas,第 165 -244 页中,据此将在先确定的各参考资料的全部公开引入作为参考。

[0029] 不希望被任何理论和说明所限制,人们认为 NRTL 方程可充分地预言 HF 和 Z-HFC-1225ye 的混合物是否表现出理想的性能方式,并且可充分地预言该混合物中每种组分的相对挥发度。因此,虽然在低浓度 Z-HFC-1225ye 下, HF 与 Z-HFC-1225ye 相比具有良好的相对挥发度,但当在 19.5℃接近 65.6 摩尔% Z-HFC-1225ye 时,相对挥发度几乎变为 1.0。这会使利用常规蒸馏法由该混合物分离 HF 与 Z-HFC-1225ye 变得不可能。在相对挥发度接近 1.0 处,将系统定义为形成近共沸或共沸组合物。

[0030] 已经发现在各种温度和压力下形成了 Z-HFC-1225ye 和 HF 的共沸物。可在 88kPa(温度为 -25℃)-3799kPa(温度为 100℃)之间形成共沸组合物,所述组合物基本上由范围为大约 31.0 摩尔% HF(和 69.0 摩尔% Z-HFC-1225ye)-大约 35.5 摩尔% HF(和 64.5 摩尔% Z-HFC-1225ye)的 Z-HFC-1225ye 和 HF 组成。已经发现 HF 和 Z-HFC-1225ye 的共沸物在 19.5℃和 72.1psi (497kPa)下基本上由大约 34.4 摩尔% HF 和大约 65.6 摩尔% Z-HFC-1225ye 组成。已经发现 HF 和 Z-HFC-1225ye 的共沸物在 70℃和 288psi (1987kPa)下基本上由大约 35.2 摩尔% HF 和大约 64.8 摩尔% Z-HFC-1225ye 组成。根据以上发现,可计算其它温度和压力下的恒沸组合物,已经计算出在 -25℃和 12.8psi (88.3kPa)下可形成大约 31.0 摩尔% HF 和大约 69.0 摩尔% Z-HFC-1225ye 的共沸组合物以及在 100℃和 551psi (3797kPa)下可形成大约 35.5 摩尔% HF 和大约 64.5 摩尔% Z-HFC-1225ye 的共沸组合物,因此,一方面提供了一种共沸组合物,其基本上由大约 31.0 摩尔%-35.5 摩尔% HF 和大约 69.0 摩尔%-64.5 摩尔% Z-HFC-1225ye 组成,所述组合物的沸点约为 -25℃ (12.8psi (88.3kPa))-100℃ (551psi (3797kPa))。

[0031] 已经发现在温度范围为大约 -25℃ -100℃和大约 12psi (88kPa)-550psi (3792kPa)下可形成共沸或近共沸组合物,所述组合物基本上由大约 61.0 摩尔%-78.4 摩尔% Z-HFC-1225ye 和大约 39.0 摩尔%-21.6 摩尔% HF 组成。

[0032] HF/Z-HFC-1225ye 共沸和近共沸组合物可用于制备 Z-HFC-1225ye 的方法和提纯

Z-HFC-1225ye 的方法。事实上, HF/Z-HFC-1225ye 共沸 和近共沸组合物可用于制造含有 Z-HFC-1225ye 和 HF 的组合物的任何方法。

[0033] 可进行共沸蒸馏来分离 Z-HFC-1225ye 与 HFC-236ea, 它是通过气相脱氟化氢来制备 Z-HFC-1225ye 的起始材料, 然后可进行双柱共沸蒸馏来将副产品 HF 与所需 Z-HFC-1225ye 产物分开。并且可进行另一双柱共沸蒸馏来将 HF 与 HFC-236ea 分开。例如, 利用标准水溶液洗涤方法可从产品混合物的卤化烃组分中取出 HF。然而, 产生大量洗涤排出物可引起对含水废物处理的关注。因此, 仍然继续需要从该产品混合物利用 HF 的方法。

[0034] 虽然根据在此公开的方法处理的初始混合物可由各种来源而得, 包括将 Z-HFC-1225ye 加入含 HF 组合物中, 但是本方法的一种有益用途在于由制备 Z-HFC-1225ye 来处理废液混合物。

[0035] 通过本领域已知方法由 HFC-236ea 的汽相脱氟化氢作用可制备 Z-HFC-1225ye, 例如美国专利 Nos. 5, 396, 000、5, 679, 875、6, 031, 141 和 6, 369, 284 中描述的那些, 在此将其全部引入作为参考。

[0036] 另一方面提供一种将 Z-HFC-1225ye 与 HFC-236ea 分离的方法, 该方法包括 :a) 形成 Z-HFC-1225ye、HFC-236ea 和氟化氢的混合物 ; 以及 b) 使所述混合物进行蒸馏步骤而形成柱蒸馏组合物, 其包含一种基本上不含有 HFC-236ea 的 HF 和 Z-HFC-1225ye 的共沸或近共沸组合物。

[0037] 如在此所述, “基本上不含有 HFC-236ea” 是指该组合物含有的 HFC-236ea 小于约 100ppm(摩尔基准), 优选为小于约 10ppm, 以及最优选为小于约 1ppm。

[0038] 共沸蒸馏是利用由 Z-HFC-1225ye 和 HF 形成的低沸点组合物。该共沸组合物在低于任一纯组分的沸点并且也低于 HFC-236ea 沸点的温度下沸腾。

[0039] 如前所述, 可通过任何现实方法来形成 Z-HFC-1225ye、HFC-236ea 和 HF 的混合物。通常, 本方法特别有利于从 HFC-236ea 脱氟化氢制备的反应混合物中分离 Z-HFC-1225ye。HF 是该脱氟化氢反应中形成的副产品。然后可通过立即加工来处理所制得的反应混合物以取出 HFC-236ea。在塔顶获得来自蒸馏柱的蒸馏物 Z-HFC-1225ye, 它是 Z-HFC-1225ye 与 HF 的共沸或近共沸组合物。从柱底部获得柱底组合物 HFC-236ea 并且其也可含有少许量的 HF。来自蒸馏柱底部的 HFC-236ea 中的 HF 量可以是大约 35 摩尔% 至小于 1 份 / 每百万份 (ppm, 摩尔基准) 不等, 这取决于脱氟化氢反应进行的方式。事实上, 如果脱氟化氢反应是以提供 HFC-236ea 50% 转化并且将离开反应区的反应混合物直接进料到蒸馏步骤的方式进行, 则离开蒸馏过程的底部的反应混合物 HFC-236ea 将含有大约 34 摩尔% HF。

[0040] 在一个实施方式中, 该共沸蒸馏操作包括将过量 Z-HFC-1225ye 供应到蒸馏柱, 如果将适当量的 Z-HFC-1225ye 进料到该蒸馏柱, 则可在塔顶获得全部 HF, 它是含有 Z-HFC-1225ye 和 HF 的共沸组合物形式。因此, 从蒸馏柱底部取出的 HFC-236ea 将基本上不含有 HF。

[0041] 如在此所描述的, “基本上不含有 HF” 是指该组合物含有的 HF 小于约 100ppm(摩尔基准), 优选为小于约 10ppm, 以及最优选为小于约 1ppm。

[0042] 在蒸馏步骤中, 离开蒸馏柱塔顶的蒸馏物 (包括 HF 和 Z-HFC-1225ye) 可采用例如标准回流冷凝器来冷凝。至少部分该冷凝流可作为回流可以被返回该蒸馏柱顶部。作为回流液被返回蒸馏柱顶部的冷凝材料与作为蒸馏物被取出的材料之比通常称为回流比。可用

于实施蒸馏步骤的特定条件取决于许多参数,例如蒸馏柱直径、进料点以及蒸馏柱中的分离级数及其它。蒸馏柱的操作压力范围可以在大约 10psi 压力 -200psi (1380kPa),通常约为 20psi-50psi。蒸馏柱通常在约为 25psi (172kPa) 的压力下操作,柱底温度约为 22℃ 并且柱顶馏分温度约为 8℃。通常,增大回流比导致蒸馏物流纯度增大,但是回流比范围通常在 1/1-200/1 之间。位置邻近蒸馏柱顶部的冷凝器温度通常足以大体上将从蒸馏柱顶部离开的蒸馏物完全冷凝,或者是通过部分冷凝达到所希望回流比所需的温度。

[0043] 必须对包括 HF 和 Z-HFC-1225ye 的共沸或近共沸组合物、基本上不含有 HFC-236ea 的蒸馏柱蒸馏物组合物进行处理以取出 HF 并提供纯 Z-HFC-1225ye 作为产品,这可通过例如中和或第二蒸馏过程来完成,如在此所述。

[0044] 另一方面提供一种从包括 Z-HFC-1225ye 和 HF 的共沸或近共沸组合物的混合物中分离 Z-HFC-1225ye 的方法,所述方法包括:a) 使所述混合物进行第一蒸馏步骤,其中富集了(i) 氟化氢或(ii) Z-HFC-1225ye 中任一种的组合物作为第一蒸馏组合物被取出,第一柱底组合物富集了所述组分(i) 或(ii) 的另一种;以及 b) 使所述第一蒸馏组合物在不同于第一蒸馏步骤的压力下进行第二蒸馏步骤,其中在第二蒸馏组合物中除去了在(a) 中富集在第一柱底组合物中的组分,第二柱底组合物富集了与在第一蒸馏组合物中富集的相同组分。

[0045] 如上所述方法利用共沸组合物在不同压力下的变化来完成 Z-HFC-1225ye 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/Z-HFC-1225ye 共沸物含有较少的 Z-HFC-1225ye,如此,该高压蒸馏步骤产出过量的 Z-HFC-1225ye,其在比共沸物更高的温度下沸腾其将作为柱底物作为纯 Z-HFC-1225ye 离开蒸馏柱。然后将第一蒸馏柱蒸馏物进料到在较低压力下操作的第二蒸馏步骤,在较低压力下, HF/Z-HFC-1225ye 共沸物转变成较低的 HF 浓度,因此,在第二蒸馏步骤中,存在过量的 HF。沸点高于共沸物的过量 HF 作为柱底组合物离开第二蒸馏柱。本方法可按照例如以下方式进行,其产出基本上不含有 HF 的 Z-HFC-1225ye。另外,本方法可按照产出基本上不含有 Z-HFC-1225ye 的 HF 的方式进行。

[0046] 另一种方法,第一蒸馏步骤可在相对于第二蒸馏步骤较低的压力下进行。在较低压力下, HF/Z-HFC-1225ye 共沸物含有较少的 HF。如此,该低压蒸馏步骤产出过量的 HF,其在比共沸物更高的温度下沸腾其将作为柱底物作为纯 HF 离开蒸馏柱。然后将第一蒸馏柱蒸馏物进料到在较高压力下操作的第二蒸馏步骤,在较高压力下, HF/Z-HFC-1225ye 共沸物转变成较低的 Z-HFC-1225ye 浓度,因此,在第二蒸馏步骤中,存在过量的 Z-HFC-1225ye。沸点高于共沸物的过量 Z-HFC-1225ye 作为柱底组合物离开第二蒸馏柱。本方法可按照例如以下方式进行,其产出基本上不含有 HF 的 Z-HFC-1225ye。另外,本方法可按照产出基本上不含有 Z-HFC-1225ye 的 HF 的方式进行。

[0047] 如在此所述的,“基本上不含有 Z-HFC-1225ye”是指该组合物含有的 Z-HFC-1225ye 小于约 100ppm(摩尔基准),优选为小于约 10ppm,以及最优选为小于约 1ppm。

[0048] 产出 Z-HFC-1225ye 的 HFC-236ea 脱氟化氢吸热反应可以在例如管式反应器中完成,其管中具有催化剂并且在反应器壳侧面上具有载热体。另一方面,可采用热载体使绝热操作能够进行。纯 HFC-236ea 或 纯 Z-HFC-1225ye(两者都是通过在此所述的蒸馏方法制备),可再循环回到反应器以用作热载体。HFC-236ea 是一种优选的热载体,在将

Z-HFC-1225ye 引入反应器时,将导致 HFC-236ea 的单程转化减少。

[0049] 在第一和第二蒸馏步骤两者中,离开蒸馏柱塔顶的蒸馏物(包括 HF 和 Z-HFC-1225ye)可采用例如标准回流冷凝器来冷凝。至少部分该冷凝流可作为回流被返回该蒸馏柱顶部。作为回流液被返回蒸馏柱顶部的冷凝材料与作为蒸馏物取出的材料之比通常称为回流比。可用于实施蒸馏步骤的特定条件取决于许多参数,例如蒸馏柱直径、进料点以及蒸馏柱中的分离级数及其它。高压(无论高压蒸馏柱是第一还是第二蒸馏柱)蒸馏柱的操作压力范围可以在大约 50psi (345kPa) 压力 -225psi (1550kPa),通常约为 50psi (345kPa)-100psi (690kPa)。高压蒸馏柱通常在约为 75psi (520kPa) 的压力下操作,柱底物温度约为 86℃并且柱顶馏分温度约为 77℃。通常,增大回流比导致蒸馏物流的纯度增大,但是回流比范围通常在 0.1/1-100/1 之间。位置邻近蒸馏柱顶部的冷凝器温度通常足以大体上将从蒸馏柱顶部离开的蒸馏物完全冷凝,或者是通过部分冷凝达到所希望回流比所需的温度。

[0050] 低压(无论低压蒸馏柱是第一还是第二蒸馏柱)蒸馏柱的操作压力范围可以在大约 5psi (34kPa) 压力 -50psi (345kPa),通常约为 5psi (34kPa)-20psi (138kPa)。低压蒸馏柱通常在约为 17psi (117kPa) 的压力下操作,柱底温度约为 86℃并且柱顶馏分温度约为 77℃。通常,增大回流比导致蒸馏物流纯度增大,但是回流比范围通常在 0.1/1-50/1 之间。位置邻近蒸馏柱顶部的冷凝器温度通常足以大体上完全冷凝从蒸馏柱顶部离开的蒸馏物,或者是通过部分冷凝达到所希望回流比所需的温度。

[0051] 图 1 举例说明了实施用于分离 Z-HFC-1225ye 和 HF 的本发明双柱蒸馏方法的一种实施方式。参见图 1,由预先共沸蒸馏而得的包括 HF 和 Z-HFC-1225ye 的进料混合物,其中 HF : Z-HFC-1225ye 的摩尔比率约为 0.48 : 1(或更低),通过线路(540)送至多级蒸馏柱(510),在温度约为 77℃和压力约为 335psi (2310kPa) 下操作,蒸馏柱(510)的柱底(在温度约为 86℃和压力约为 337psi (2320kPa) 下含有基本上纯 Z-HFC-1225ye)被通过线路(566)从蒸馏柱(510)底部取出,在温度约为 77℃和压力约为 335psi (2310kPa) 下含有 HF/Z-HFC-1225ye 共沸物(HF : Z-HFC-1225ye 摩尔比率约为 0.54 : 1)的来自蒸馏柱(510)的蒸馏物,被从蒸馏柱(510)顶部取出并通过线路(570)送至多级蒸馏柱(520)。在温度约为 -19℃和压力约为 17psi (117kPa) 下含有 HF/Z-HFC-1225ye 共沸物(摩尔比率约为 0.47 : 1)的来自蒸馏柱(520)的蒸馏物,通过线路(585)被从蒸馏柱(520)取出并再循环回到蒸馏柱(520)。蒸馏柱(520)的柱底(在温度约为 26℃和压力约为 19psi (131kPa) 下含有基本上纯 HF)被通过线路(586)取出。

[0052] 在此引入作为参考的美国专利号 6,388,147 公开了基本上由 HFC-236ea 和 HF 组成的共沸和近共沸组合物(其范围为大约 31 摩尔% -60 摩尔% HFC-236ea 以及大约 69 摩尔% -40 摩尔% HF)。该共沸物的存在使 HFC-236ea 与 HF 的分离能够以类似于分离 Z-HFC-1225ye 与 HF 的方式完成,它是一种双柱共沸蒸馏法。

[0053] 又一方面提供一种用于从含有 HFC-236ea 和 HF 的共沸或近共沸组合物的混合物中分离 HFC-236ea 的方法,所述方法包括:a)使所述混合物进行第一蒸馏步骤,其中富集了(i)氟化氢或(ii)HFC-236ea 中任一种的组合物作为第一蒸馏组合物被取出,第一蒸馏组合物富集了所述组分(i)或(ii)中的另一种;以及b)使所述第一蒸馏组合物在不同于第一蒸馏步骤的压力下进行第二蒸馏步骤,其中在第二蒸馏组合物中除去了在(a)中富集

在第一柱底组合物中的组分,第二蒸馏组合物富集了与在第一蒸馏组合物中富集的相同组分。

[0054] 类似于前述双柱共沸蒸馏法,对于第一和第二蒸馏步骤两者,离开蒸馏柱塔顶的蒸馏物(包括 HF 和 HFC-236ea)可采用例如标准回流冷凝器来冷凝。至少部分该冷凝流可作为回流液被返回到该蒸馏柱顶部。作为回流液被返回蒸馏柱顶部的冷凝材料与作为蒸馏物取出的材料之比通常称为回流比。可用于实施蒸馏步骤的特定条件取决于许多参数,例如蒸馏柱直径、进料点以及蒸馏柱中的分离级数及其它。低压(无论低压蒸馏柱是第一还是第二蒸馏柱)蒸馏柱的操作压力范围可以在大约 5psi (34kPa) 压力 -50psi (345kPa),通常约为 10psi (70kPa)-30psi (209kPa)。低压蒸馏柱通常在约为 25psi (172kPa) 的压力下操作,柱底物温度约为 12°C 并且柱顶馏分温度约为 22°C。通常,增大回流比导致蒸馏物流纯度增大,但是回流比范围通常为 0.1/1-50/1。位置邻近蒸馏柱顶部的冷凝器温度通常足以大体上完全冷凝从蒸馏柱顶部离开的蒸馏物,或者是通过部分冷凝达到所希望回流比所需的温度。

[0055] 高压(无论高压蒸馏柱是第一还是第二蒸馏柱)蒸馏柱的操作压力范围可以在大约 100psi (690kPa) 压力 -300psi (2070kPa),通常约为 200psi (1380kPa)-300psi (2070kPa)。高压蒸馏柱通常在约为 265psi (1830kPa) 的压力下操作,柱底温度约为 125°C 并且柱顶馏分温度约为 92°C。通常,增大回流比导致蒸馏物流纯度增大,但是回流比范围通常在 0.1/1-50/1 之间。位置邻近蒸馏柱顶部的冷凝器温度通常足以大体上完全冷凝从蒸馏柱顶部离开的蒸馏物,或者是通过部分冷凝达到所希望回流比所需的温度。

[0056] 图 1 还举例说明了实施用于分离 HFC-236ea 和 HF 的本发明双柱蒸馏方法的一种实施方式。参见图 1,由预先共沸蒸馏而得的包括 HFC-236ea 和 HF 的进料混合物,其中 HF : HFC-236ea 的摩尔比率约为 0.52 : 1(或更低),通过线路 (540) 送至多级蒸馏柱 (510),在温度约为 12°C 和压力约为 25psi (172kPa) 下操作,蒸馏柱 (510) 的柱底(在温度约为 22°C 和压力约为 27psi (186kPa) 下含有基本上纯 HFC-236ea) 被通过线路 (566) 从蒸馏柱 (510) 底部取出,在温度约为 12°C 和压力约为 25psi (172kPa) 下含有 HF/HFC-236ea 共沸物 (HF : HFC-236ea 摩尔比率约为 1.33 : 1) 的来自蒸馏柱 (510) 的蒸馏物,被从蒸馏柱 (510) 顶部取出并通过线路 (570) 送至多级蒸馏柱 (520)。在温度约为 92°C 和压力约为 265psi (1830kPa) 下含有 HF/HFC-236ea 共沸物(摩尔比率约为 1 : 1) 的来自蒸馏柱 (520) 的蒸馏物通过线路 (585) 被从蒸馏柱 (520) 取出并再循环回到蒸馏柱 (520)。蒸馏柱 (520) 的柱底(在温度约为 125°C 和压力约为 267psi (1840kPa) 下含有基本上纯 HF) 被通过线路 (586) 取出。

[0057] 又一方面提供了一种用于从 Z-HFC-1225ye、HFC-236ea 和 HF 的混合物中提纯 Z-HFC-1225ye 的方法,所述方法包括:a) 使所述混合物进行第一蒸馏步骤而形成包括一种含 Z-HFC-1225ye 和 HF 的共沸或近共沸组合物的第一蒸馏物以及含有 HFC-236ea 的第一柱底物;b) 使所述第一蒸馏组合物进行第二蒸馏步骤,由该蒸馏步骤取出富集了(i) 氟化氢或(ii) Z-HFC-1225ye 中任一种的组合物作为第二蒸馏组合物,第二柱底组合物富集了所述组分(i) 或(ii) 中的另一种;以及 c) 使所述第二蒸馏组合物在不同于第二蒸馏步骤的压力下进行第三蒸馏步骤,其中在第三蒸馏组合物中除去了在(b) 中富集在第二柱底组

合物中的组分,第三蒸馏组合物富集了与在第二蒸馏组合物中富集的不同组分。

[0058] 又一方面提供了一种制备 Z-HFC-1225ye 的方法,该方法包括:a)将 HFC-236ea 进料到脱氟化氢反应区以形成一种包括 Z-HFC-1225ye、未反应的 HFC-236ea 和氟化氢的反应产物组合物;b)使所述反应产物组合物进行第一蒸馏步骤而形成包括一种含 Z-HFC-1225ye 和氟化氢的共沸或近共沸组合物的第一蒸馏组合物以及含有 HFC-236ea 的第一柱底组合物;c)使所述第一蒸馏组合物进行第二蒸馏步骤,由该蒸馏步骤取出富集了(i)氟化氢或(ii)Z-HFC-1225ye 中任一种的组合物作为第二蒸馏组合物,第二柱底组合物具有所述组分(i)或(ii)中的另一种;以及d)使所述第二蒸馏组合物在不同于第二蒸馏步骤的压力下进行第三蒸馏步骤,其中在第三蒸馏组合物中除去了在(c)中富集在第二柱底组合物中的组分,第三蒸馏组合物富集了与在第二蒸馏组合物中富集的不同组分。非必须选择地,该方法可进一步包括将所述第一柱底组合物(HFC-236ea)的至少一些部分再循环到所述反应区。非必须选择地,该方法可进一步包括将所述第二柱底组合物或第三柱底组合物的至少一些部分再循环到所述反应区。非必须选择地,该方法可进一步包括将所述第二柱底组合物或第三柱底组合物的至少一些部分再循环到所述第一蒸馏步骤。非必须选择地,该方法可进一步包括回收所述第二柱底组合物或第三柱底组合物的至少一些部分,其为基本上不含有 HFC-236ea 和 HF 的 Z-HFC-1225ye。

[0059] 如在此所述,“基本上不含有 HFC-236ea 和 HF”是指该组合物含有的 HFC-236ea 和 HF 小于约 100ppm(摩尔基准),优选为小于约 10ppm,以及最优选为小于约 1ppm。

[0060] 脱氟化氢反应区可包括流动反应器,优选该流动反应器含有脱氟化氢催化剂固定床。用于在此公开的全部方法的工艺设备及相联供料管线、排放管线及相联装置可以是由耐氟化氢材料构造的。本领域众所周知的典型构造材料包括不锈钢,特别是奥氏体型,以及众所周知的高镍合金例如 Monel[®]镍铜合金、Hastelloy[®]镍基合金以及 Inconel[®]镍铬合金。

[0061] 图 2 是举例说明了实施本发明制备 Z-HFC-1225ye 的方法的一种实施方式。将 HFC-236ea 通过管线(360)进料到反应器(320),包括 HF、HFC-236ea 和 Z-HFC-1225ye 的反应器流出物混合物通过管线(450)离开反应器并且被进料到多级蒸馏柱(410)。通过管线(466)从蒸馏柱(410)底部取出蒸馏柱(410)的柱底(含有基本上纯的 HFC-236ea)并且可将其再循环返回反应器。从蒸馏柱(410)顶部取出来自蒸馏柱(410)的蒸馏物(含有 HF/Z-HFC-1225ye 共沸物)并通过管线(540)送至第二多级蒸馏柱(510)。通过管线(566)从蒸馏柱(510)取出来自蒸馏柱(510)的柱底(基本上纯 Z-HFC-1225ye)并将其作为热载体再循环返回反应器(320)。通过管线(570)将来自蒸馏柱(510)的蒸馏物(含有 HF/Z-HFC-1225ye 共沸物)进料到第三多级蒸馏柱(520),通过管线(585)取出来自蒸馏柱(520)的蒸馏物(含有 HF/Z-HFC-1225ye)并且可将其再循环到第二蒸馏柱(510),来自蒸馏柱(520)的柱底组合物是基本上纯 HF 并且通过管线(586)从蒸馏柱(520)将其取出。由该方法所得基本上纯的 HF 产物可按照任何适当方法,例如进料到氟化反应器来用于制备氟化物,或可以被中和用于处理。

[0062] 虽然没有在附图中举例说明,应当理解是某些工艺设备部件可用于在此所述的方法以便最优化,例如泵、加热器或冷却器可在适当之处使用。作为实施例,理想的是使进到蒸馏柱的原料与其在蒸馏柱中进料点的温度相同。因此,加工物流的加热或冷却与该温度

匹配可能是必要的。

[0063] 没有进一步详细说明,人们认为本领域技术人员使用此处的说明书可利用公开的组合物和方法到最充分的程度。因此,以下示范性实施方式应解释为仅仅是例证,而无论什么也不以任何方式限制该公开的剩余部分。

[0064] 实施例

[0065] 实施例 1

[0066] HFC-236ea 在含碳催化剂上脱氟化氢成 HFC-1225ye (E 和 Z 异构体)

[0067] 装料到哈司特镍合金反应器 (1.0" OD X 0.854" ID X 9.5" L) 的 14.32g (25mL) 球形 (8 目) 三维基体多孔碳质材料大体上如美国专利号 4,978,649 中所述来制备,在此将其引入作为参考。利用夹紧到反应器外面的 5" X 1" 陶瓷带来加热反应器的填充部分。位于反应器壁和加热器之间的热电偶测量反应器温度。在反应器装料碳质材料之后,使 氮气 (10mL/min) 通过反应器并在一小时期间将温度升至 200℃ 并且在该温度下保持另外 4 小时。然后将反应器温度升至所需操作温度并且使 HFC-236ea 和氮的料流开始通过反应器。

[0068] 在线取样所有反应器流出物的一部分用于有机产物分析,该分析采用配备有质量选择检测器 (GC-MS) 的气相色谱仪来进行。用苛性碱液处理含有机产物以及无机酸例如 HF 的大批反应器流出物以便中和。

[0069] 将所得结果以 GC 摩尔百分比总结在表 1 中。

[0070] 表 1

[0071]

反应器 温度 (°C)	236ea 进料 (mL/min)	N ₂ 进料 (mL/min)	摩尔百分比			
			Z-1225ye	E-1225ye	236ea	未知
200	10	20	0.03	ND	99.97	ND
250	10	20	0.2	0.03	99.8	ND
300	10	20	1.4	0.22	98.4	0.01
350	10	20	5.4	0.96	93.1	0.5
400	10	20	38.1	9.0	51.7	1.1
400	10	10	37.9	8.7	51.6	1.8
400	10	5	42.6	9.5	46.7	1.2
400	10	40	13.2	2.5	71.6	12.7

[0072] ND = 未检测出

[0073] 实施例 2

[0074] HF 和 Z-HFC-1225ye 混合物的状态研究

[0075] 对基本上由 Z-HFC-1225ye 和 HF 组成的组合物进行状态研究,其中组成改变了并且在 19.5℃ 和 70℃ 两个温度下测量蒸汽压力。根据由状态研究所得的数据,已经计算出其它温度和压力下的共沸物组成。

[0076] 表 2 提供了对于指定温度和压力下的 HF 和 Z-HFC-1225ye 的根据实验和所计算的共沸物组成汇编。

[0077] 表 2

[0078]

温度, °C	压力, psi (kPa)	摩尔 % HF	摩尔 % Z-HFC-1225ye
-25	12.8 (88.3)	31.0	69.0
-20	16.7 (115)	31.7	68.3
-10	24.7 (170)	32.6	67.4
0	36.5 (252)	33.4	66.6
19.5	72.1 (497)	34.4	65.6
25	85.8 (592)	34.5	65.5
50	175 (1208)	35.0	65.0
75	323 (2226)	35.2	64.8
77	335 (2308)	35.2	64.8
80	361 (2490)	35.3	64.7
85	403 (2777)	35.3	64.7
90	448 (3090)	35.4	64.6
95	497 (3429)	35.4	64.6
100	551 (3799)	35.5	64.5

[0079] 实施例 3

[0080] 露点和始沸点蒸汽压力

[0081] 在此公开的组合物露点和始沸点蒸汽压力是由测量和计算出的热力学性能而计算出的。近共沸物范围由 Z-HFC-1225ye 的最小和最大浓度 (摩尔百分比, mol%) 来表示, 其露点与始沸点压力之差小于或等于 3% (以始沸点压力为基础)。结果总结在表 3 中。

[0082] 表 3

[0083]

温度, °C	共沸组合物, mol% Z-HFC-1225ye	近共沸组合物, mol% Z-HFC-1225ye	
		最小值	最大值
-25	69.0	62.6	78.4
70	64.8	61.2	73.8
100	64.5	61.0	74.0

[0084] 实施例 4

[0085] 用于分离 Z-HFC-1225ye 和 HFC-236ea 的共沸蒸馏

[0086] 将 HF、Z-HFC-1225ye 和 HFC-236ea 的混合物进料到用于提纯 Z-HFC-1225ye 目的的蒸馏柱。表 4 中的数据是利用测量和计算出的热力学性能计算而得的。

[0087] 表 4

[0088]

组分或变量	蒸馏柱进料	蒸馏柱塔顶物 (蒸馏物)	蒸馏柱底物
HFC-236ea, mol %	33.4	1 ppm	66.0
Z-HFC-1225ye, mol %	33.3	67.4	180 ppm
HF, mol %	33.3	32.6	34.0
温度, °C	--	-10.0	13.8
压力, psi (kPa)	--	24.7 (170)	26.7 (184)

[0089] 实施例 5

[0090] 用于分离 Z-HFC-1225ye 和 HFC-236ea 的共沸蒸馏

[0091] 将 HF、Z-HFC-1225ye 和 HFC-236ea 的混合物进料到用于提纯 Z-HFC-1225ye 目的的蒸馏柱。表 5 中的数据是利用测量和计算出的热力学性能计算而得的。

[0092] 表 5

[0093]

组分或变量	蒸馏柱进料	蒸馏柱塔顶物 (蒸馏物)	蒸馏柱底物
HFC-236ea, mol %	24.4	1 ppm	99.99
Z-HFC-1225ye, mol %	51.2	67.7	68 ppm
HF, mol %	24.4	32.3	微量
温度, °C	--	-8.3	21.8
压力, psi (kPa)	--	24.7 (170)	26.7 (184)

[0094] 实施例 6

[0095] 用于分离 Z-HFC-1225ye 和 HFC-236ea 的共沸蒸馏

[0096] 将 HF、Z-HFC-1225ye 和 HFC-236ea 的混合物进料到用于提纯 Z-HFC-1225ye 目的的蒸馏柱。表 6 中的数据是利用测量和计算出的热力学性能计算而得的。

[0097] 表 6

[0098]

化合物或变量	蒸馏柱进料	蒸馏柱塔顶物 (蒸馏物)	蒸馏柱底物
HFC-236ea, mol %	27.3	1 ppm	99.99
Z-HFC-1225ye, mol %	63.6	87.5	114 ppm
HF, mol %	9.1	12.5	微量
温度, °C	--	-7.7	21.8
压力, psi (kPa)	--	24.7 (170)	26.7 (184)

[0099] 实施例 7

[0100] 用于分离 Z-HFC-1225ye 和 HFC-236ea 的共沸蒸馏

[0101] 将 HF、Z-HFC-1225ye 和 HFC-236ea 的混合物进料到用于提纯 Z-HFC-1225ye 目的的蒸馏柱。表 7 中的数据是利用测量和计算出的热力学性能计算而得的。

[0102] 表 7

[0103]

化合物或变量	蒸馏柱进料	蒸馏柱塔顶物 (蒸馏物)	蒸馏柱底物
HFC-236ea, mol %	17.6	1 ppm	99.99
Z-HFC-1225ye, mol %	76.5	92.9	91 ppm
HF, mol %	5.9	7.1	微量
温度, °C	--	-7.4	21.8
压力, psi (kPa)	--	24.7 (170)	26.7 (184)

[0104] 实施例 8

[0105] 用于分离 Z-HFC-1225ye 和 HF 的双柱共沸蒸馏

[0106] 将 HF 和 Z-HFC-1225ye 的混合物进料到用于提纯 Z-HFC-1225ye 目的的蒸馏过程。表 8 中的数据是利用测量和计算出的热力学性能计算而得的, 蒸馏柱顶部号码参见图 1。

[0107] 表 8

[0108]

化合物或变量	540 进料 混合物	570 蒸馏柱 (510) 蒸馏物	566 HFC-1225ye 产物	585 蒸馏柱 (520) 蒸馏物	586 HF 产物
HF, mol %	32.1	35.0	微量	32.0	100
Z-HFC-1225ye, mol %	67.9	65.0	100	68.0	--
温度 °C	--	76.6	86.0	-19.2	26.2
压力 psi (kPa)	--	334.7 (2307)	336.7 (2321)	16.7 (115)	18.7 (129)

[0109] 实施例 9

[0110] 用于分离 Z-HFC-1225ye 和 HF 的双柱共沸蒸馏

[0111] 将 HF 和 Z-HFC-1225ye 的混合物进料到用于提纯 Z-HFC-1225ye 目的的蒸馏过程。
表 9 中的数据是利用测量和计算出的热力学性能计算而得的, 蒸馏柱顶部号码参见图 1。

[0112] 表 9

[0113]

化合物或变量	540 进料 混合物	570 蒸馏柱 (510) 蒸馏物	566 Z-HFC-1225y e 产物	585 蒸馏柱 (520); 蒸馏物	586 HF 产物
HF, mol %	26.7	35.0	微量	32.0	100
Z-HFC-1225ye, mol %	73.3	65.0	100	68.0	--
温度 °C	--	76.6	86.0	-19.2	26.2
压力 psi (kPa)	--	334.7 (2307)	336.7 (2321)	16.7 (115)	18.7 (129)

[0114] 实施例 10

[0115] 用于分离 Z-HFC-1225ye 和 HF 的双柱共沸蒸馏

[0116] 将 HF 和 Z-HFC-1225ye 的混合物进料到用于提纯 Z-HFC-1225ye 目的的蒸馏过程。
表 10 中的数据是利用测量和计算出的热力学性能计算而得的, 蒸馏柱顶部号码参见图 1。

[0117] 表 10

[0118]

化合物或变量	540 进料 混合物	570 蒸馏柱 (510) 蒸馏物	566 Z-HFC-1225ye 产物	585 蒸馏柱 (520) 蒸馏物	586 HF 产物
HF, mol %	22.2	35.0	微量	32.0	100
Z-HFC-1225ye, mol %	77.8	65.0	100	68.0	--
温度 °C	--	76.6	86.0	-19.2	26.2
压力 psi (kPa)	--	334.7 (2307)	336.7 (2321)	16.7 (115)	18.7 (129)

[0119] 实施例 11

[0120] 用于分离 HFC-236ea 和 HF 的双柱共沸蒸馏

[0121] 将 HF 和 HFC-236ea 的混合物进料到用于提纯 HFC-236ea 目的的蒸馏过程。表 11 中的数据是利用测量和计算出的热力学性能计算而得的, 蒸馏柱顶部号码参见图 1。

[0122] 表 11

[0123]

化合物或变量	540 进料 混合物	570 蒸馏柱 (510) 蒸馏物	566 HFC-236ea 产物	585 蒸馏柱 (520) 蒸馏物	586 HF 产物
HF, mol %	34.0	57.0	--	50.0	100
HFC-236ea, mol %	66.0	43.0	100	50.0	--
温度 °C	--	11.5	21.8	92.4	125
压力 psi (kPa)	--	24.7 (170)	26.7 (184)	264.7 (1825)	266.7 (1839)

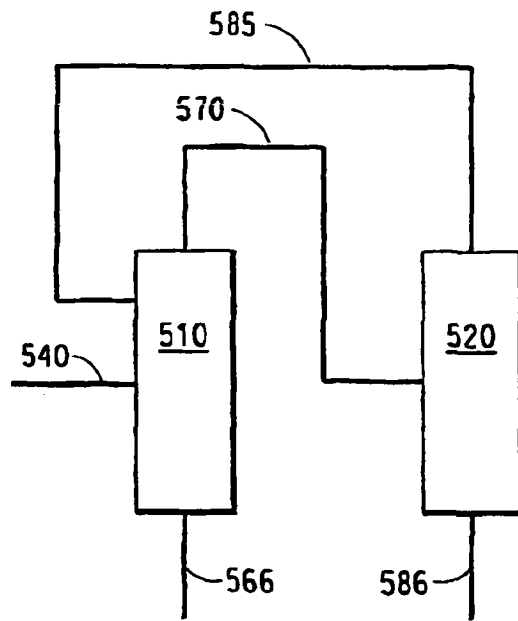


图 1

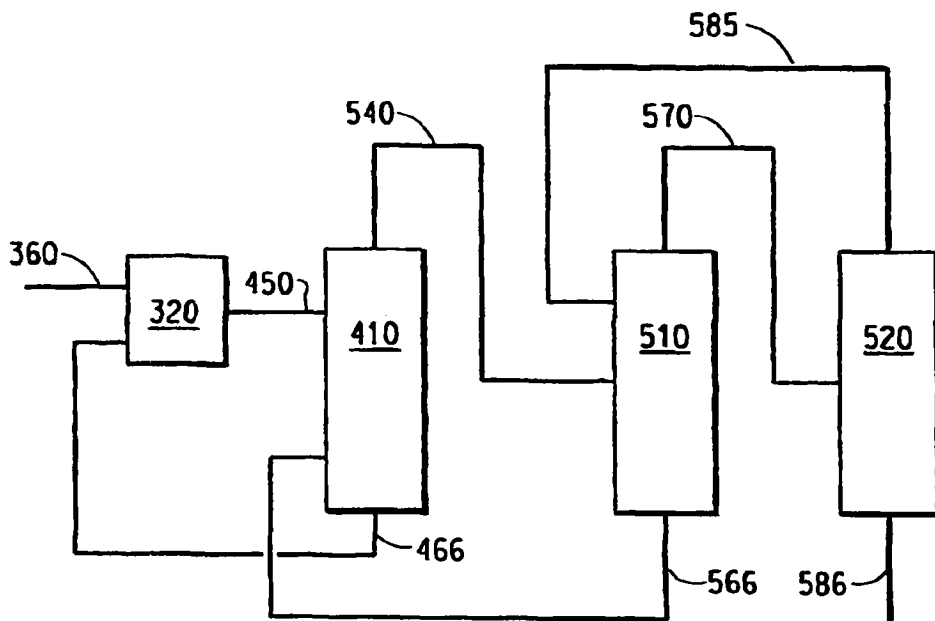


图 2