



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102408302 B

(45) 授权公告日 2015. 11. 25

(21) 申请号 201110278129. 5

C07C 19/08(2006. 01)

(22) 申请日 2006. 11. 01

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

60/732088 2005. 11. 01 US

CN 1284053 A , 2001. 02. 14,

US 5268122 A , 1993. 12. 07,

US 5458674 A , 1995. 10. 17,

US 5918481 A , 1999. 07. 06,

(62) 分案原申请数据

200680049484. 2 2006. 11. 01

审查员 吴昊

(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 杨思捷

(51) Int. Cl.

C07C 21/18(2006. 01)

C07C 17/386(2006. 01)

C07C 17/25(2006. 01)

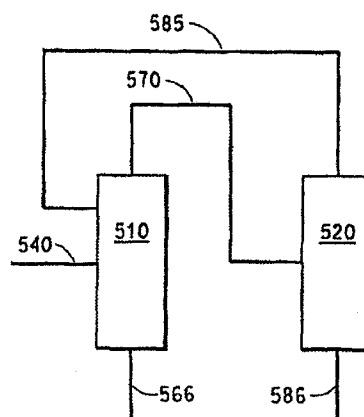
权利要求书3页 说明书18页 附图1页

(54) 发明名称

包含十三氟-3-庚烯和氟化氢的共沸物组合物及其用途

(57) 摘要

本发明涉及包含十三氟-3-庚烯和氟化氢的共沸物组合物及其用途。本发明公开包含 1, 1, 1, 2, 2, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7- 十三氟-3-庚烯 (HFC-162-13mcyz, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) 和 1, 1, 1, 2, 2, 3, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7- 十三氟-3-庚烯 (HFC-162-13mcyz, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{F}_2\text{CF}_3$) 和氟化氢 (HF) 的共沸物组合物和近共沸物组合物, 以及包含 1, 1, 1, 2, 2, 3, 4, 5, 5, 6, 6, 7, 7, 7- 十四氟庚烷和氟化氢 (HF) 的共沸物组合物和近共沸物组合物。这些组合物用于制备和纯化 HFC-162-13mcyz、HFC-162-13mcyz 和 HFC-63-14mee 的方法。



1. 一种从 HFC-63-14mcee 分离 Z-HFC-162-13 的方法,所述方法包括:

(a) 形成 Z-HFC-162-13、HFC-63-14mcee 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,所述组合物包括包含以摩尔基准计小于 100 ppm 的 HFC-63-14mcee 的氟化氢和 Z-HFC-162-13 的共沸物或近共沸物组合物,

其中所述近共沸物组合物,在 -10°C 至 90°C 温度和 4.6psi (31.7kPa) 至 143psi (986kPa) 压力,基本上由 0.8% 摩尔至 9.1% 摩尔 Z-HFC-162-13 和 99.2% 摩尔至 90.1% 摩尔氟化氢组成,以及

所述共沸物组合物基本上由 1.3% 摩尔至 9.7% 摩尔 Z-HFC-162-13 和 98.7% 摩尔至 90.3% 摩尔氟化氢组成,其中蒸气压在 -20°C 至 108°C 温度为 2.9psi (20.0kPa) 至 225psi (1551kPa)。

2. 一种从混合物分离 Z-HFC-162-13 的方法,所述混合物包括 Z-HFC-162-13 和氟化氢的共沸物或近共沸物组合物,其中所述近共沸物组合物,在 -10°C 至 90°C 温度和 4.6psi (31.7kPa) 至 143psi (986kPa) 压力,基本上由 0.8% 摩尔至 9.1% 摩尔 Z-HFC-162-13 和 99.2% 摩尔至 90.1% 摩尔氟化氢组成,以及

所述共沸物组合物基本上由 1.3% 摩尔至 9.7% 摩尔 Z-HFC-162-13 和 98.7% 摩尔至 90.3% 摩尔氟化氢组成,其中蒸气压在 -20°C 至 108°C 温度为 2.9psi (20.0kPa) 至 225psi (1551kPa),

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-162-13 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同组分。

3. 一种从 Z-HFC-162-13、HFC-63-14mcee 和氟化氢的混合物纯化 Z-HFC-162-13 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-162-13 和氟化氢的共沸物或近共沸物组合物,第一塔底物包含 HFC-63-14mcee,

其中所述近共沸物组合物,在 -10°C 至 90°C 温度和 4.6psi (31.7kPa) 至 143psi (986kPa) 压力,基本上由 0.8% 摩尔至 9.1% 摩尔 Z-HFC-162-13 和 99.2% 摩尔至 90.1% 摩尔氟化氢组成,以及

所述共沸物组合物基本上由 1.3% 摩尔至 9.7% 摩尔 Z-HFC-162-13 和 98.7% 摩尔至 90.3% 摩尔氟化氢组成,其中蒸气压在 -20°C 至 108°C 温度为 2.9psi (20.0kPa) 至 225psi (1551kPa);

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) Z-HFC-162-13 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中去除, 第三塔底物组合物富集在第二馏出物组合物中富集的相同组分。

4. 一种制备 Z-HFC-162-13 的方法, 所述方法包括:

a) 将 HFC-63-14mcee 加入脱氟化氢反应区域, 以形成包含 Z-HFC-162-13、未反应 HFC-63-14mcee 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-162-13 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-63-14mcee,

其中所述近共沸物组合物, 在 -10°C 至 90°C 温度和 4.6psi (31.7kPa) 至 143psi (986kPa) 压力, 基本上由 0.8% 摩尔至 9.1% 摩尔 Z-HFC-162-13 和 99.2% 摩尔至 90.1% 摩尔氟化氢组成, 以及

所述共沸物组合物基本上由 1.3% 摩尔至 9.7% 摩尔 Z-HFC-162-13 和 98.7% 摩尔至 90.3% 摩尔氟化氢组成, 其中蒸气压在 -20°C 至 108°C 温度为 2.9psi (20.0kPa) 至 225psi (1551kPa);

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-162-13 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中去除, 第三塔底物组合物富集在第二馏出物组合物中富集的相同组分。

5. 一种从混合物分离 HFC-63-14mcee 的方法, 所述混合物包括 HFC-63-14mcee 和氟化氢的共沸物或近共沸物组合物, 其中所述共沸物或近共沸物组合物基本由大于 0% 摩尔至 5.7% 摩尔 HFC-63-14mcee 和小于 100% 摩尔至 94.3% 摩尔氟化氢组成, 其中蒸气压在 13.5°C 至 120°C 温度为 11.9psi (82.0kPa) 至 264psi (1820kPa), 且其中所述近共沸组合物指基于泡点压力, 露点压力和泡点压力差小于或等于 3% 的组合物,

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-63-14mcee 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。

6. 一种共沸物或近共沸物组合物, 所述组合物基本由大于 0% 摩尔至 5.7% 摩尔 HFC-63-14mcee 和小于 100% 摩尔至 94.3% 摩尔氟化氢组成, 其中蒸气压在 13.5°C 至 120°C 温度为 11.9psi (82.0kPa) 至 264psi (1820kPa),

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

7. 权利要求 6 的共沸物组合物, 其中所述组合物基本由大于 0% 摩尔至 5.3% 摩尔

HFC-63-14mcee 和小于 100% 摩尔至 94.7% 摩尔氟化氢组成,其中蒸气压在 13.5℃至 120℃ 温度为 11.9psi (82.0kPa) 至 264psi (1820kPa)。

包含十三氟 -3- 庚烯和氟化氢的共沸物组合物及其用途

[0001] 本发明是申请日为 2005 年 11 月 01 号, 申请号为 200680049484.2 的、发明名称和本发明相同的发明专利申请的分案申请。

技术领域

[0002] 本发明公开包含十三氟 -3- 庚烯和氟化氢的共沸物组合物。所述共沸物组合物用于制备十三氟 -3- 庚烯的方法和纯化十三氟 -3- 庚烯的方法。

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) 促使全球变暖。因此, 需要识别不危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 1,1,1,2,2,4,5,5,6,6,7,7,7- 十三氟 -3- 庚烯 (HFC-162-13mczy, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) 和 1,1,1,2,2,3,5,5,6,6,7,7,7- 十三氟 -3- 庚烯 (HFC-162-13mcyz, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) 和氟化氢 (HF)。

[0005] 本发明另一方面涉及一种从 1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7- 十四氟庚烷 (HFC-63-14mcee) 分离 Z-HFC-162-13 的方法, 所述方法包括: a) 形成 Z-HFC-162-13、HFC-63-14mcee 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-63-14mcee 的氟化氢和 Z-HFC-162-13 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-162-13 的方法, 所述混合物包括 Z-HFC-162-13 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-162-13 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, 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-162-13、HFC-63-14mcee 和氟化氢的混合物纯化 Z-HFC-162-13 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-162-13 和氟化氢的共沸物或近共沸物组合物, 第一塔底物包含 HFC-63-14mcee; 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) Z-HFC-162-13 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) 中在第二塔底物中富集的组分在第三馏出物组合物中去除, 第三塔底物组合物富集在第二馏出物组合物中富集相同组分。

[0008] 本发明另一方面涉及一种制备 Z-HFC-162-13 的方法, 所述方法包括 : a) 将 HFC-63-14mcee 加入脱氟化氢反应区域, 以形成包含 Z-HFC-162-13、未反应 HFC-63-14mcee 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含含 Z-HFC-162-13 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-63-14mcee ; 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-162-13 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中去除, 第三塔底物组合物富集在第二馏出物组合物中富集相同组分。

[0009] 本发明另一方面涉及一种从混合物分离 HFC-63-14mcee 的方法, 所述混合物包括 HFC-63-14mcee 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-63-14mcee 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相同组分。

[0010] 本发明另一方面涉及包含 1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7- 十四氟庚烷 (HFC-63-14mcee) 和氟化氢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-162-13 制备方法的一个实施方案的示意图。

具体实施方式

[0013] 本发明一方面涉及组合物, 所述组合物包含 1,1,1,2,2,4,5,5,6,6,7,7,7- 十三氟 -3- 庚烯 (HFC-162-13mcyz, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) 和 1,1,1,2,2,3,5,5,6,6,7,7,7- 十三氟 -3- 庚烯 (HFC-162-13mcyz, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$)。HFC-162-13mcyz 和 HFC-162-13mcyz 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-162-13mcyz 是指异构体 E-HFC-162-13mcyz 和 Z-HFC-162-13mcyz 的混合物, 其中主要异构体为 Z-HFC-162-13mcyz。本文所用 Z-HFC-162-13mcyz 是指异构体 E-HFC-162-13mcyz 和 Z-HFC-162-13mcyz 的混合物, 其中主要异构体为 Z-HFC-162-13mcyz。本文所用 “Z-HFC-162-13” 是指 HFC-162-13mcyz 和 HFC-162-13mcyz 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-162-13mcyz 和 Z-HFC-162-13mcyz 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。

[0014] 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。

[0015] 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。

[0016] 本发明另一方面涉及包含 1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7- 十四氟庚烷 (HFC-63-14mcee, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHFCHFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) 的组合物, 所述 1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7- 十四氟庚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。

[0017] 在研究 HFC-63-14mcee 脱氟化氢成 Z-HFC-162-13 和 HF 的方法和分离由此方法得到的 Z-HFC-162-13 时, 已意外地发现氢氟烯烃 Z-HFC-162-13 与 HF 形成共沸物。另外还发现氢氟烃 HFC-63-14mcee 与 HF 形成共沸物。

[0018] 本发明一方面提供一种组合物, 所述组合物包含 Z-HFC-162-13 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-162-13 混合时导致共沸物或近共沸物混合物形成的量。

[0019] 本发明另一方面提供一种组合物, 所述组合物包含 HFC-63-14mcee 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-63-14mcee 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。

[0020] 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。

[0021] 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。

[0022] 因此, 共沸物或近共沸物组合物的基本特点是, 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的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。

[0023] 可形成包含氟化氢与 Z-HFC-162-13 的共沸物组合的组合物。这些组合物包括包含约 90.3% 摩尔至约 98.7% 摩尔 HF 和约 9.7% 摩尔至约 1.3% 摩尔 Z-HFC-162-13 的组合物 (形成在约 -20°C 和约 108°C 之间的温度和约 2.9psi (20.0kPa) 和约 225psi (1551kPa) 之间的压力沸腾的共沸物)。

[0024] 此外也可形成包含 HF 和 Z-HFC-162-13 的近共沸物组合物。在约 -10℃ 至约 90℃ 温度和约 4.6psi (31.7kPa) 至约 143psi (986kPa) 压力,此近共沸物组合物包含约 0.8% 摩尔至约 9.1% 摩尔 Z-HFC-162-13 和约 99.2% 摩尔至约 90.1% 摩尔 HF。

[0025] 也可形成包含氟化氢与 HFC-63-14mcee 的共沸物组合的组合物。这些组合物包括包含约 94.7% 摩尔至小于 100% 摩尔 HF 和约 5.3% 摩尔至大于 0% 摩尔 HFC-63-14mcee 的组合物 (形成在约 13.5℃ 和约 120℃ 之间的温度和约 11.9psi (82.0kPa) 和约 264psi (1820kPa) 之间的压力沸腾的共沸物)。

[0026] 此外也可形成包含 HF 和 HFC-63-14mcee 的近共沸物组合物。在约 30℃ 至约 120℃ 温度和约 21.5psi (148kPa) 至约 264psi (1820kPa) 压力,此近共沸物组合物包含约 0.7% 摩尔至约 5.7% 摩尔 HFC-63-14mcee 和约 99.3% 摩尔至约 94.3% 摩尔 HF。

[0027] 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。

[0028] 可形成基本由氟化氢与 Z-HFC-162-13 的共沸物组合组成的组合物。这些组合物包括基本由约 90.3% 摩尔至约 98.7% 摩尔 HF 和约 9.7% 摩尔至约 1.3% 摩尔 Z-HFC-162-13 组成的组合物 (形成在约 -20℃ 和约 108℃ 之间的温度和约 2.9psi (20.0kPa) 和约 225psi (1551kPa) 之间的压力沸腾的共沸物)。

[0029] 在约 -10℃ 至约 90℃ 温度和约 4.6psi (31.7kPa) 至约 143psi (986kPa) 压力,也可形成基本由约 0.8% 摩尔至约 9.1% 摩尔 Z-HFC-162-13 和约 99.2% 摩尔至约 90.9% 摩尔 HF 组成的近共沸物组合物。

[0030] 也可形成包含氟化氢与 HFC-63-14mcee 的共沸物组合的组合物。这些组合物包括包含约 94.7% 摩尔至小于 100% 摩尔 HF 和约 5.3% 摩尔至大于 0% 摩尔 HFC-63-14mcee 的组合物 (形成在约 13.5℃ 和约 120℃ 之间的温度和约 11.9psi (82.0kPa) 和约 264psi (1820kPa) 之间的压力沸腾的共沸物)。

[0031] 此外也可形成包含 HF 和 HFC-63-14mcee 的近共沸物组合物。在约 30℃ 至约 120℃ 温度和约 21.5psi (148kPa) 至约 264psi (1820kPa) 压力,此近共沸物组合物包含约 0.7% 摩尔至约 5.7% 摩尔 HFC-63-14mcee 和约 99.3% 摩尔至约 94.3% 摩尔 HF。

[0032] 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。这些额外组分包括共沸物组合物的单独组分,所述组分作为过量存在,这种过量高于作为共沸物组合物存在的量。例如, Z-HFC-162-13 和 HF 的共沸物可存在于有过量 Z-HFC-162-13 的组合物中,这意味存在共沸物组合物,也存在额外 Z-HFC-162-13。此外, HFC-63-14mcee 和 HF 的共沸物可存在于有过量 HFC-63-14mcee 的组合物中,这意味存在共沸物组合物,也存在额外 HFC-63-14mcee。

[0033] 可形成基本由氟化氢与 Z-HFC-162-13 的共沸物组合组成的组合物。这些组合物包括基本由约 90.3% 摩尔至约 98.7% 摩尔 HF 和约 9.7% 摩尔至约 1.3% 摩尔 Z-HFC-162-13 组成的组合物 (形成在约 -20℃ 和约 108℃ 之间的温度和约 2.9psi (20.0kPa) 和约 225psi (1551kPa) 之间的压力沸腾的共沸物)。

[0034] 在约 -10℃ 至约 90℃ 温度和约 4.6psi (31.7kPa) 至约 143psi (986kPa) 压力,也可形成基本由约 0.8% 摩尔至约 9.1% 摩尔 Z-HFC-162-13 和约 99.2% 摩尔至约 90.9% 摩尔 HF 组成的近共沸物组合物。

[0035] 在大气压,氢氟酸和 Z-HFC-162-13 的沸点分别为约 19.5℃和 29℃。已发现,在接近 96.7%摩尔 HF 和 3.3%摩尔 Z-HFC-162-13 时,HF 和 Z-HFC-162-13 在 16.3psi (112kPa) 和 19.9℃的相对挥发度几乎为 1.0。已发现,在接近 93.1%摩尔 HF 和 6.9%摩尔 Z-HFC-162-13 时,在 82.2psi (567kPa) 和 69.6℃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。

[0036] 为了测定 HF 与 Z-HFC-162-13 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。

[0037] 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。

[0038] 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-162-13 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 19.9℃接近 3.3%摩尔 Z-HFC-162-13 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-162-13。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。

[0039] 已发现在不同温度和压力形成 Z-HFC-162-13 和 HF 的共沸物。共沸物组合物可形成于 2.9psi (20.0kPa) (在 -20℃温度) 和约 225psi (1551kPa) (在 100℃温度) 之间,所述组合物基本由在约 90.3%摩尔 HF (和 9.7%摩尔 Z-HFC-162-13) 至约 98.7%摩尔 HF (和 1.3%摩尔 Z-HFC-162-13) 范围的 Z-HFC-162-13 和 HF 组成。已发现 HF 和 Z-HFC-162-13 的共沸物在 19.9℃和 16.3psi (112kPa) 基本由约 96.7%摩尔 HF 和约 3.3%摩尔 Z-HFC-162-13 组成。也发现 HF 和 Z-HFC-162-13 的共沸物在 69.6℃和 82.2psi (567kPa) 基本由约 93.1%摩尔 HF 和约 6.9%摩尔 Z-HFC-162-13 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 2.9psi (20.0kPa) 可形成约 98.7%摩尔 HF 和约 1.3%摩尔 Z-HFC-162-13 的共沸物组合物,而在 108℃和 225psi (1551kPa) 可形成约 90.3%摩尔 HF 和约 9.7%摩尔 Z-HFC-162-13 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 90.3%摩尔至约 98.7%摩尔 HF 和约 9.7%摩尔至约 1.3%摩尔 Z-HFC-162-13 组成,所述组合物具有在 2.9psi (20.0kPa) 约 -20℃至在 225psi (1551kPa) 约 108℃的沸点。

[0040] 也发现,共沸物或近共沸物组合物可在约 13.5℃至约 120℃温度形成于约 11.9psi (82.0kPa) 至约 264psi (1820kPa) 之间,所述组合物基本由大于 0%摩尔至约 5.7%摩尔 HFC-63-14mcee 和小于 100%摩尔至约 94.3%摩尔 HF 组成。

[0041] 可形成基本由氟化氢与 HFC-63-14mcee 的共沸物组合组成的组合物。这些

组合物包括基本由约 94.7 % 摩尔至小于 100 % 摩尔 HF 和约 5.3 % 摩尔至大于 0 % 摩尔 HFC-63-14mcee 组成的组合物 (形成在约 13.5 °C 和约 120 °C 之间的温度和约 11.9psi (20.7kPa) 至约 264psi (1820kPa) 之间的压力沸腾的共沸物)。

[0042] 也可形成基本由约 94.7 % 摩尔至小于 100 % 摩尔 HF 和约 5.3 % 摩尔至大于 0 % 摩尔 HFC-63-14mcee 组成的近共沸物组合物 (形成在约 13.5 °C 和约 120 °C 之间的温度和约 11.9psi (20.7kPa) 至约 264psi (1820kPa) 之间的压力沸腾的共沸物)。

[0043] 在大气压, 氢氟酸和 HFC-63-14mcee 的沸点分别为约 19.5 °C 和 94.7 °C。已发现, 在接近 98.5 % 摩尔 HF 和 1.5 % 摩尔 HFC-63-14mcee 时, HF 和 HFC-63-14mcee 在 22psi (152kPa) 和 30.8 °C 的相对挥发度几乎为 1.0。已发现, 在接近 96.3 % 摩尔 HF 和 3.7 % 摩尔 HFC-63-14mcee 时, 在 99.6psi (687kPa) 和 80.2 °C 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。

[0044] “Ptx 方法”也用于测定 HF 与 HFC-63-14mcee 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。

[0045] 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-63-14mcee 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 30.8 °C 接近 1.5 % 摩尔 Z-HFC-162-13 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-162-13。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。

[0046] 已发现在不同温度和压力形成 HFC-63-14mcee 和 HF 的共沸物。共沸物组合物可形成于 11.9psi (82.0kPa) (在 13.5 °C 温度) 和约 264psi (1820kPa) (在 120 °C 温度) 之间, 所述组合物基本由在约 94.7 % 摩尔 HF (和 5.3 % 摩尔 HFC-63-14mcee) 至小于 100 % 摩尔 HF (和大于 0 % 摩尔 HFC-63-14mcee) 范围的 HFC-63-14mcee 和 HF 组成。已发现 HF 和 HFC-63-14mcee 的共沸物在 30.8 °C 和 22psi (153kPa) 基本由约 98.5 % 摩尔 HF 和约 1.5 % 摩尔 HFC-63-14mcee 组成。也发现 HF 和 HFC-63-14mcee 的共沸物在 80.2 °C 和 99.6psi (687kPa) 基本由约 96.3 % 摩尔 HF 和约 3.7 % 摩尔 HFC-63-14mcee 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 13.5 °C 和 11.9psi (82.0kPa) 可形成接近 100 % 摩尔 HF 和约 0.003 % 摩尔 HFC-63-14mcee 的共沸物组合物, 而在 80.2 °C 和 99.6psi (687kPa) 可形成约 96.3 % 摩尔 HF 和约 3.7 % 摩尔 HFC-63-14mcee 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 94.7 % 摩尔至小于 100 % 摩尔 HF 和约 5.3 % 摩尔至大于 0 % 摩尔 HFC-63-14mcee 组成, 所述组合物具有约 13.5 °C (在 11.9psi (82.0kPa)) 至约 120 °C (在 264psi (1820kPa)) 的沸点。

[0047] 也发现, 共沸物或近共沸物组合物可在约 13.5 °C 至约 120 °C 温度形成于约 11.9psi (82.0kPa) 至约 264psi (1820kPa) 之间, 所述组合物基本由大于 0 % 摩尔至约 5.3 % 摩尔 HFC-63-14mcee 和小于约 100 % 摩尔至约 94.7 % 摩尔 HF 组成。

[0048] HF/Z-HFC-162-13 共沸物和近共沸物组合物及 HF/HFC-63-14mcee 共沸物和近共沸物组合物用于制备 Z-HFC-162-13 的方法, 用于纯化 Z-HFC-162-13 的方法, 也用于纯化 HFC-63-14mcee 的方法。实际上, 可在制备含 Z-HFC-162-13 和 HF 的组合物任何方法中使用 HF/Z-HFC-162-13 共沸物和近共沸物组合物。并且可在制备含 HFC-63-14mcee 和 HF 的

组合物的任何方法中使用 HF/HFC-63-14mcee 共沸物和近共沸物组合物。

[0049] 可进行共沸蒸馏,以从 HFC-63-14mcee 分离 Z-HFC-162-13, HFC-63-14mcee 是一种由气相脱氟化氢制备 Z-HFC-162-13 所用的原料。然后可进行双塔共沸蒸馏,以从所需的 Z-HFC-162-13 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-63-14mcee 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。

[0050] 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-162-13 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-162-13 的流出物混合物。

[0051] Z-HFC-162-13 可由本领域已知的方法通过 HFC-63-14mcee 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。

[0052] 本发明另一方面提供一种从 HFC-63-14mcee 分离 Z-HFC-162-13 的方法,所述方法包括:a) 形成 Z-HFC-162-13、HFC-63-14mcee 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-63-14mcee 的 HF 和 Z-HFC-162-13 的共沸物或近共沸物组合物。

[0053] 如本文所述,“基本不含 HFC-63-14mcee”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-63-14mcee。

[0054] 此共沸蒸馏利用由 Z-HFC-162-13 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-63-14mcee 沸点的温度沸腾。

[0055] 如前所述,可由任何实用方法形成 Z-HFC-162-13、HFC-63-14mcee 和 HF 的混合物。通常,本发明方法特别用于从 HFC-63-14mcee 脱氟化氢产生的反应混合物分离 Z-HFC-162-13。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-63-14mcee。然后将 Z-HFC-162-13 从蒸馏塔塔顶作为馏出物取出,作为 Z-HFC-162-13 与 HF 的共沸物或近共沸物组合物。HFC-63-14mcee 从塔底作为塔底物组合物取出,并且可包含若干量 Z-HFC-162-13。根据脱氟化氢反应进行的方式,从蒸馏塔底部的 HFC-63-14mcee 中的 Z-HFC-162-13 的量可以为约 50%摩尔至约百万分之一(ppm,摩尔基准)。

[0056] 可用例如标准蒸馏技术蒸馏包含 HFC-63-14mcee 和 Z-HFC-162-13 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-162-13 的包含 HFC-63-14mcee 的塔底物组合物的方式进行共沸蒸馏。

[0057] 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-162-13/HF 共沸物发送到塔顶,而且将任何过量 Z-HFC-162-13 发送到塔顶(这将是高于共沸物浓度的 Z-HFC-162-13)。如果利用适合条件,则所有的 Z-HFC-162-13 均将与 HF 达到塔顶。因此,从塔底物去除的 HFC-63-14mcee 基本不含 Z-HFC-162-13。

[0058] 如本文所述,“基本不含 Z-HFC-162-13”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-162-13。

[0059] 在蒸馏步骤中,可用例如回流冷凝器使离开蒸馏塔顶的包含 HF 和 Z-HFC-162-13 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。可用于实施本发明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 50℃ 至约 120℃,拔顶馏分温度为约 50℃ 至约 90℃。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。

[0060] 塔馏出物组合包括基本不含 HFC-63-14mcee 的 HF 和 Z-HFC-162-13 的共沸物或近共沸物组合,可经处理去除 HF,并提供纯 Z-HFC-162-13 产物。这可通过例如中和或本文所述的第二蒸馏过程完成。

[0061] 本发明另一方面提供一种从混合物分离 Z-HFC-162-13 的方法,所述混合物包括 Z-HFC-162-13 和 HF 的共沸物或近共沸物组合,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-162-13 的组合作为第一馏出物组合去除,第一塔底物组合富集所述组分 (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富集的组分在第二馏出物组合中去除,第二塔底物组合富集在第一馏出物组合中富集的相同组分。

[0062] 上述方法利用在不同压力的共沸物组成变化实现 Z-HFC-162-13 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-162-13 共沸物包含较高量 Z-HFC-162-13。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第一塔底物组合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-162-13 共沸物改变到较低 Z-HFC-162-13 浓度。因此,在此第二蒸馏步骤中,存在过量 Z-HFC-162-13。沸点高于共沸物的过多 Z-HFC-162-13 作为第二塔底物组合离开第二蒸馏塔。

[0063] 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-162-13 共沸物包含较高量 HF。因此,此低压蒸馏步骤产生过量 Z-HFC-162-13,在比共沸物更高温度沸腾的 Z-HFC-162-13 将作为第一塔底物组合作为纯 Z-HFC-162-13 离开塔。然后将第一塔馏出物组合加到在较高压力操作的第二蒸馏步骤。在较高压力, HF/Z-HFC-162-13 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离开第二蒸馏塔。

[0064] 制备 Z-HFC-162-13 的 HFC-63-14mcee 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-63-14mcee 或纯 Z-HFC-162-13 循环回到反应器作为热载体。因为 Z-HFC-162-13 引入脱氟化氢反应器减少 HFC-63-14mcee 的单程转化率, HFC-63-14mcee 为一种优选的热载体。

[0065] 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-162-13 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部。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。可用于实施本发明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 109℃。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。

[0066] 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 85℃，拔顶馏分温度为约 26℃。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。

[0067] 图 1 为实施 Z-HFC-162-13 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-162-13 的共沸蒸馏得到的进料混合物，其中 HF : Z-HFC-162-13 的摩尔比为约 15 : 1 (或更低)，通过管线 (540) 达到在约 25℃ 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 85℃ 温度和约 22psi (152kPa) 压力基本包含纯 Z-HFC-162-13，从塔 (510) 的底部通过管线 (566) 去除。从塔 (510) 的馏出物在约 27℃ 温度和约 20psi (138kPa) 压力包含 HF/Z-HFC-162-13 共沸物 (HF : Z-HFC-162-13 摩尔比为约 23 : 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 109℃ 温度和约 225psi (1550kPa) 压力包含 HF/Z-HFC-162-13 共沸物 (摩尔比为约 10 : 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。

[0068] 本发明另一方面提供一种从混合物分离 HFC-63-14mcee 的方法，所述混合物包括 HFC-63-14meee 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-63-14mcee 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，第二塔底物组合物富集在第一馏出物组合物中富集的同组分。

[0069] 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-63-14mcee 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。可用于实施本发明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)，一般约 100psi (70kPa) 至约 200psi (1380kPa)。高压蒸馏塔一般在约 165psi (1138kPa) 压力操作，且塔底物温度为约 104℃，拔顶馏分温度为约 100℃。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。

[0070] 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 107℃,拔顶馏分温度为约 28℃。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。

[0071] 图 1 是实施 HFC-63-14mcee 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-63-14mcee 和 HF 的共沸物或近共沸物组合物的进料混合物,其中 HF:HFC-63-14mcee 的摩尔比为约 4.4:1(或更低),通过管线(540)达到在约 27℃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 107℃温度和约 22psi (152kPa) 压力基本包含纯 HFC-63-14mcee,从塔(510)的底部通过管线(566)去除。从塔(510)的馏出物在约 28℃温度和约 20psi (138kPa) 压力包含 HF/HFC-63-14mcee 共沸物(HF:HFC-63-14mcee 摩尔比为约 66:1),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 100℃温度和约 165psi (1138kPa) 压力包含 HF/HFC-63-14mcee 共沸物(摩尔比为约 24:1),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 104℃温度和约 167psi (1151kPa) 压力基本包含纯氟化氢,通过管线(586)去除。

[0072] 本发明另一方面提供一种从 Z-HFC-162-13、HFC-63-14mcee 和 HF 的混合物纯化 Z-HFC-162-13 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-162-13 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-63-14mcee;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-63-14mcee 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中去除,第三塔底物组合物富集在第二馏出物组合物中富集的相同组分。

[0073] 本发明另一方面提供一种制备 Z-HFC-162-13 的方法,所述方法包括:a)将 HFC-63-14mcee 加入脱氟化氢反应区域,以形成包含 Z-HFC-162-13、未反应 HFC-63-14mcee 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-162-13 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-63-14mcee;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-162-13 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中去除,第三塔底物组合物富集在第二馏出物组合物中富集的相同组分。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-63-14mcee 和 HF 的 Z-HFC-162-13。

[0074] 如本文所述,“基本不含 HFC-63-14mcee 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-63-14mcee 和 HF。

[0075] 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。

[0076] 图 2 为实施 Z-HFC-162-13 制备方法的一个实施方案的示例说明。HFC-63-14mcee 通过管线 (360) 送到反应器 (320)。包含 HF、HFC-63-14mcee 和 Z-HFC-162-13 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-63-14mcee,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-162-13 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-162-13,从塔 (510) 通过管线 (566) 去除,并且可循环回到第一蒸馏塔 (410)。从塔 (510) 的包含 HF/Z-HFC-162-13 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-162-13 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。

[0077] 尽管图中未显示,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。

[0078] 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。

[0079] 实施例

[0080] 实施例 1

[0081] HF 和 Z-HFC-162-13 的混合物的相研究

[0082] 对基本由 Z-HFC-162-13 和 HF 组成的组合物进行相研究,其中组合物改变,并且蒸气压在 19.9°C 和 69.6°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。

[0083] 表 1 提供在规定温度和压力的 HF 和 Z-HFC-162-13 试验和计算共沸物组成。

[0084] 表 1

[0085]

温度, °C	压力, psi (kPa)	%摩尔, HF	%摩尔, Z-HFC-162-13
-20	2.9(20.0)	98.7	1.3
-15	3.7(25.5)	98.5	1.5
-10	4.7(32.4)	98.3	1.7
-5	5.9(40.7)	98.1	1.9
0	7.3(50.3)	97.9	2.1
19.9	16.3(112)	96.7	3.3
20	16.3(112)	96.7	3.3
25.1	19.7(136)	96.4	3.6
40	33.2(229)	95.4	4.6
60	62.3(430)	93.9	6.1
65	72.1(497)	93.5	6.5
69.6	82.2(567)	93.1	6.9
70	83.3(574)	93.1	6.9
75	95.7(660)	92.7	7.3

80	110 (758)	92.3	7.7
85	125 (862)	91.9	8.1
90	143 (986)	91.5	8.5
95	162 (1117)	91.2	8.8
100	183 (1262)	90.8	9.2
108.4	225 (1551)	90.3	9.7

[0086] 实施例 2

[0087] Z-HFC-162-13 的露点和泡点蒸气压

[0088] 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-162-13 的最小和最大浓度表示（摩尔百分比，%摩尔）。结果总结于表 2 中。

[0089] 表 2

温度, °C	共沸物组成, %摩尔 Z-HFC-162-13	近共沸物组成, %摩尔Z-HFC-162-13	
		最小	最大
-10	1.7	0.8	1.7
20	3.3	2.0	3.4
60	6.2	4.8	6.6
90	8.5	7.0	9.1

[0091] 实施例 3

[0092] HF 和 HFC-63-14mcee 的混合物的相研究

[0093] 对基本由 HFC-63-14mcee 和 HF 组成的组合物进行相研究, 其中组合物改变, 并且蒸气压在 30.8°C 和 80.2°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。

[0094] 表 3 提供在规定温度和压力的 HF 和 HFC-63-14mcee 的试验和计算共沸物组成。

[0095] 表 3

[0096]

温度, °C	压力, psi (kPa)	%摩尔, HF	%摩尔, HFC-63-14mcee
13.5	11.9(82.0)	< 100	0.003
14	12.1(83.4)	99.9	0.1
14.5	12.3(84.8)	99.9	0.1
15	12.6(86.9)	99.8	0.2
20	15.1(104)	99.3	0.7
25	18.1(125)	98.8	1.2
27.4	19.7(136)	98.6	1.4
30	21.6(149)	98.5	1.5
30.8	22.2(153)	98.5	1.5
40	30.3(209)	98.2	1.8
50	41.7(288)	97.7	2.3
60	56.5(390)	97.3	2.7
70	75.3(519)	96.8	3.2

80	99.1(683)	96.3	3.7
80.2	99.6(687)	96.3	3.7
90	129(889)	95.8	4.2
99.8	165(1138)	95.4	4.6
100	165(1138)	95.4	4.6
110	210(1484)	95.0	5.0
120	264(1820)	94.7	5.3

[0097] 实施例 4

[0098] HFC-63-14mcee 的露点和泡点蒸气压

[0099] 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-63-14mcee 的最小和最大浓度表示（摩尔百分比，%摩尔）。结果总结于表 4 中。

[0100] 表 4

温度, °C	共沸物组成, %摩尔 HFC-63-14mcee	近共沸物组成, %摩尔 HFC-63-14mcee	
		最小	最大
30	1.5	0.7	1.5
60	2.7	1.1	2.9
90	4.2	2.5	4.4
120	5.3	3.6	5.7

[0102] 实施例 5

[0103] 从 HFC-63-14mcee 分离 Z-HFC-162-13 的共沸蒸馏

[0104] 将 HF、Z-HFC-162-13 和 HFC-63-14mcee 的混合物加入蒸馏塔, 用于纯化 Z-HFC-162-13。表 5 中的数据用测量和计算的热力学性质计算得到。

[0105] 表 5

[0106]

组分或变量	塔进料	塔顶物 (馏出物)	塔底物
HFC-63-14mcee, %摩尔	33.4	1ppm	51.0
Z-HFC-162-13, %摩尔	33.3	3.6	49.0
HF, %摩尔	33.3	96.4	—

温度, °C	—	58.2	93.8
压力, psi (kPa)	—	19.7(136)	21.7(150)

[0107] 实施例 6

[0108] 从 HFC-63-14mcee 分离 Z-HFC-162-13 的共沸蒸馏

[0109] 将 HF、Z-HFC-162-13 和 HFC-63-14mcee 的混合物加入蒸馏塔, 用于纯化 Z-HFC-162-13。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-63-14mcee, %摩尔	33.4	1ppm	100
Z-HFC-162-13, %摩尔	33.3	50.0	8ppm
HF, %摩尔	33.3	50.0	—
温度, °C	—	75.4	107
压力, psi (kPa)	—	19.7(136)	21.7(150)

[0112] 实施例 7

[0113] 从 HF 分离 Z-HFC-162-13 的双塔共沸蒸馏

[0114] 将 HF 和 Z-HFC-162-13 的混合物加入蒸馏工艺, 用于纯化 Z-HFC-162-13。表 7 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。

[0115] 表 7

[0116]

化合物或变量	540 进料 混合物	570 塔 (510) 馏出物	566 Z-HFC-162-13 产物	585 塔 (520) 馏出物	586 HF 产物
HF, %摩尔	93.9	95.8	100	91.0	100
Z-HFC-162-13, %摩尔	6.1	4.2	—	9.0	—
温度, °C	—	26.9	84.8	109	117.5
压力, psi(kPa)	—	19.7(136)	21.7(150)	224.7(1549)	226.7(1563)

[0117] 实施例 8

[0118] 从 HF 分离 Z-HFC-162-13 的双塔共沸蒸馏

[0119] 将 HF 和 Z-HFC-162-13 的混合物加入蒸馏工艺, 用于纯化 Z-HFC-162-13。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 Z-HFC-162-13产 物	585 塔 (520) 馏出物	586 HF产物
HF, %摩尔	61.7	96.0	-	91.0	100
Z-HFC-162-13, %摩尔	38.3	4.0	100	9.0	-
温度, °C	-	26.3	84.8	109	117.5
压力, psi(kPa)	-	19.7(136)	21.7(150)	224.7(1549)	226.7(1563)

[0122] 实施例 9

[0123] 从 HF 分离 HFC-63-14mcee 的双塔共沸蒸馏

[0124] 将 HF 和 HFC-63-14mcee 的混合物加入蒸馏工艺,用于纯化 HFC-63-14mcee。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 HF 产物	585 塔 (520) 馏出物	586 HFC-63-14mcee 产物
HF, %摩尔	81.5	98.5	100	96.0	100
HFC-63-14mcee, %摩尔	18.5	1.5	-	4.0	-
温度, °C	-	28.3	107.4	100.3	104.1
压力, psi(kPa)	-	19.7(136)	21.7(150)	164.7(1136)	166.7(1150)

[0127] 实施例 10

[0128] 从 HF 分离 HFC-63-14mcee 的双塔共沸蒸馏

[0129] 将 HF 和 HFC-63-14mcee 的混合物加入蒸馏工艺,用于纯化 HFC-63-14mcee。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 HFC-63-14mcee 产物	585 塔 (520) 馏出物	586 HF 产物
HF, %摩尔	34.3	98.5	100	96.0	100
HFC-63-14mcee, %摩尔	65.7	1.5	--	4.0	--
温度, °C	--	28.3	107.4	100.3	104.1
压力, psi(kPa)	--	19.7(136)	21.7(150)	164.7(1136)	166.7(1150)

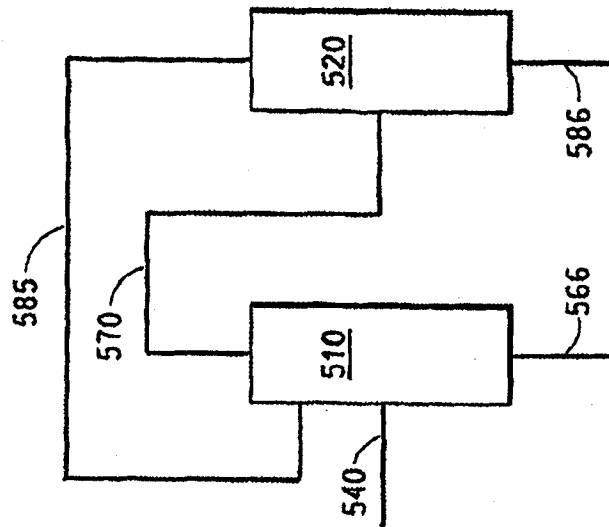


图 1

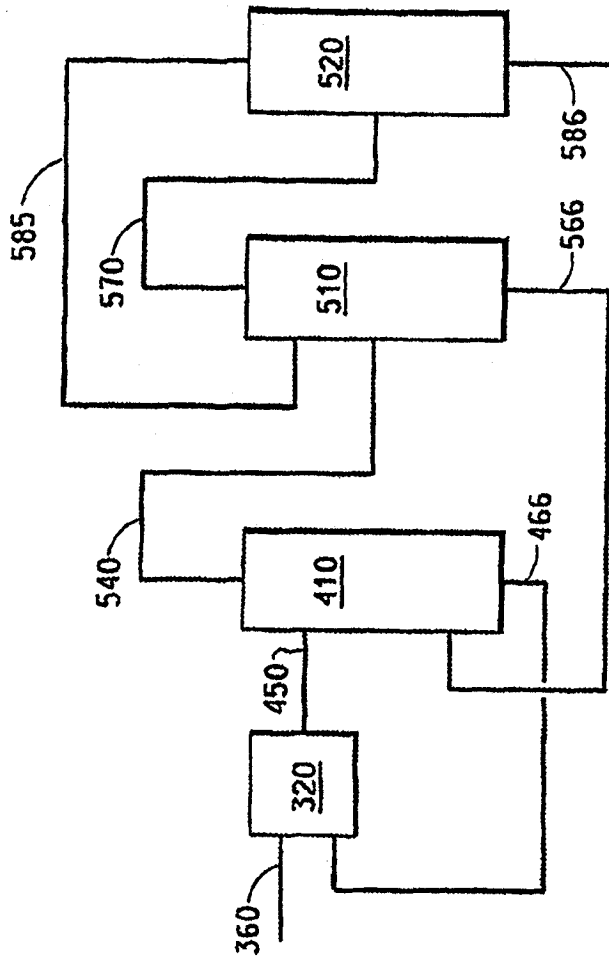


图 2