[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02804000.7

[51] Int. Cl.
C07C 19/10 (2006.01)
C07C 17/00 (2006.01)
C07C 17/38 (2006.01)
C07C 17/383 (2006.01)

[45] 授权公告日 2008 年 6 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 100391916C

[22] 申请日 2002.1.17 [21] 申请号 02804000.7

[30] 优先权

[32] 2001. 1.24 [33] US [31] 09/768,416

[86] 国际申请 PCT/US2002/001374 2002.1.17

[87] 国际公布 WO2002/059068 英 2002.8.1

[85] 进入国家阶段日期 2003.7.23

[73] 专利权人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

[72] 发明人 H·S·童 K·D·库克

R·R·辛 H·T·法姆

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 谭明胜 王其灏

[56] 参考文献

CN1196716A 1998.10.21

WO9943635A 1999.9.2

审查员 王加松

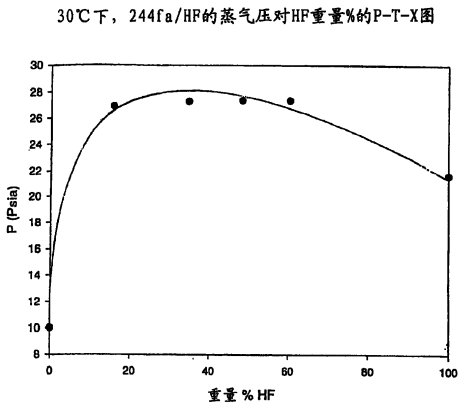
权利要求书 2 页 说明书 6 页 附图 2 页

[54] 发明名称

1-氯-1,3,3,3-四氟丙烷和氟化氢的共沸物-状组合物

[57] 摘要

本发明涉及 1-氯-1，3，3，3-四氟丙烷(HCFC-244fa)和氟化氢的共沸的和共沸物-状的组合物，其可用作生产 HCFC-244fa 的中间体。



1. 一种主要由约1-约75重量%氟化氢和约25-约99重量%1-氯-1,3,3,3-四氟丙烷组成的共沸的或共沸物-状的组合物，在约10psia至约68psia的压力下，该组合物的沸点为约30-约60℃。

2. 权利要求1的组合物，其由氟化氢和1-氯-1,3,3,3-四氟丙烷组成。

3. 权利要求1的组合物，其中，氟化氢的含量为约15-约60重量%。

4. 权利要求1的组合物，其中，氟化氢的含量为约35-约40重量%。

5. 权利要求1的组合物，在约27psia压力下的沸点为约30℃。

6. 权利要求1的组合物，在约68psia压力下的沸点为约60℃。

7. 一种形成共沸的或共沸物-状的组合物的方法，该方法主要由将约1-约75重量%氟化氢和约25-约99重量%的1-氯-1,3,3,3-四氟丙烷混合所组成，所述组合物的沸点在约10-约68psia的压力下为约30-约60℃。

8. 权利要求7的方法，其中，组合物由氟化氢和1-氯-1,3,3,3-四氟丙烷组成。

9. 权利要求7的方法，其中，氟化氢的含量为约15-约60重量%。

10. 权利要求7的方法，其中，氟化氢的含量为约35-约40重量%。

11. 权利要求7的方法，其中，在约27psia压力下组合物的沸点为约30℃。

12. 权利要求7的方法，其中，在约68psia压力下组合物的沸点为约60℃。

13. 一种从1-氯-1,3,3,3-四氟丙烷和至少一种杂质的混合物中除去1-氯-1,3,3,3-四氟丙烷的方法，该方法包括将一定量的氟化氢添加至该混合物中，其用量足以形成共沸的或共沸物-状的组合物，其中所述共沸的或共沸物-状的组合物主要由约1-约75重量%氟化氢和约25-约99重量%的1-氯-1,3,3,3-四氟丙烷组成，所述组合物的沸点在约10-约68psia的压力下为约30-约60℃，并然后从杂质中分离出该共沸组合物。

14. 权利要求13的方法，其中，杂质不与1-氯-1,3,3,3-四氟丙烷、氟化氢或1-氯-1,3,3,3-四氟丙烷和氟化氢的混合物形成接近沸点共沸混合物。

15. 权利要求13的方法，其中，杂质包含卤化碳。

16. 权利要求13的方法，其中，杂质可与1-氯-1,3,3,3-四氟丙烷混溶。

17. 权利要求13的方法，其中，杂质是1,1,1,3,3-五氯丙烷。

18. 权利要求13的方法，其中，通过蒸馏进行分离。

19. 权利要求13的方法，其中，共沸组合物主要由约15-约60重量%氟化氢组成。

20. 权利要求13的方法，其中，共沸组合物主要由约35-约40重量%氟化氢组成。

1-氯-1,3,3,3-四氟丙烷和氟化氢的共沸物-状组合物

技术领域

本发明涉及1-氯-1,3,3,3-四氟丙烷（HCFC-244fa）和氟化氢的共沸的和共沸物-状的组合物。

背景技术

近年来，全世界所关心的是，完全地卤化的含氯氟烃（CFC）可能对地球的臭氧层是有害的。因此，全世界都努力使用包含更少或没有氯取代基的氟-取代烃。在这方面，具有零臭氧耗竭潜力的氢氟烃（HFC）1,1,1,3,3-五氟丙烷正在被认为是含氯氟烃如制冷系统中二氯二氟甲烷和作为发泡剂的三氯氟甲烷的替代物。HFC，即仅仅包含碳，氢和氟的化合物的生产，已经成为提供可用作溶剂、发泡剂、致冷剂、清洗剂、雾化推进剂、传热介质、电介质，灭火组合物和动力循环工作流体的环境上理想产物所关心的主题。本领域已知的是，通过氟化氢与各种氢氯碳化合物的反应生产碳氟化合物如HFC。与氢氯氟烃（HCFC）或含氯氟烃（CFC）相比较，由于上述HFC不是非-臭氧耗尽的，因此不仅认为在环境上是更为有利的，而且与含氯化合物相比，它们还是非-易燃的和无-毒性的。

1,1,1,3,3-五氟丙烷（HFC-245fa）在本领域为大家所熟知，如描述于U.S.5,496,866和5,574,192中，在此将这两篇文献全文引入作为参考。

业已发现，在基本上纯的HFC-245fa生产中的中间物是1-氯-1,3,3,3-四氟丙烷（HCFC-244fa）和氟化氢的共沸的或共沸物-状的混合物。共沸的和共沸物-状的组合物不仅在HFC-245fa生产中可用作中间体，而且在电子工业中还可用作蚀刻半导体的非水蚀刻剂混合物，以及用作从金属中除去表面氧化物的组合物。此外，形成HCFC-244fa和氟化氢的共沸的或共沸物-状的组合物可用于分离HCFC-244fa和杂质如1,1,1,3,3-五氯丙烷（HCC-240fa）的混合物。当想要分离HCFC-244fa和杂质的混合物时，添加HF以形成HCFC-244fa和氟化氢的共沸混合物，然后如通过蒸馏，洗涤或其它已知的手段从共沸混合物中除去杂质。

发明概述

在一个实施方案中，本发明提供主要地由1-氯-1,3,3,3-四氟丙烷和氟化氢组成的共沸组合物。

本发明还提供一种主要由约1-约75重量%氟化氢和约25-约99重量%1-氯-1,3,3,3-四氟丙烷组成的共沸的或共沸物-状的组合物，在约10psia至约68psia的压力下，该组合物的沸点为约30-约60℃。在优选的实施方案中，共沸的或共沸物-状的组合物主要由约15-约60重量%氟化氢和约40-约85重量%1-氯-1,3,3,3-四氟丙烷组成。在更优选的实施方案中，共沸的或共沸物-状的组合物主要由约35-约40重量%氟化氢和约60-约65重量%1-氯-1,3,3,3-四氟丙烷组成。

在另一实施方案中，本发明提供一种共沸的或共沸物-状的组合物的形成方法，该方法包括将约1-约75重量%氟化氢和约25-约99重量%的1-氟-1,3,3,3-四氟丙烷混合，所述组合物的沸点在约10-约68psia的压力下为约30-约60℃。在优选的实施方案中，本发明提供共沸的或共沸物-状的组合物的形成方法，所述方法包括将约15-约60重量%氟化氢和约40-约85重量%1-氯-1,3,3,3-四氟丙烷混合。在更优选的实施方案中，本发明提供共沸的或共沸物-状的组合物的形成方法，所述方法包括将约35-约40重量%氟化氢和约60-约65重量%1-氯-1,3,3,3-四氟丙烷混合。

在另一实施方案中，本发明提供一种从1-氯-1,3,3,3-四氟丙烷和至少一种杂质的混合物中除去1-氯-1,3,3,3-四氟丙烷的方法，该方法包括将一定量的氟化氢添加至该混合物中，其用量足以形成1-氯-1,3,3,3-四氟丙烷和氟化氢的共沸的或共沸物-状的组合物，然后从杂质中分离出该共沸组合物。

附图说明

图1示出了在30℃测量的HCFC-244fa/HF混合物蒸气压的图表。

图2示出了60℃测量的HCFC-244fa/HF混合物蒸气压的图表。

本发明具体实施方式

在HCFC-244fa的制备方法中，用氟化氢对前体试剂进行氟化。上述前体的反应产物包括HCFC-244fa、未反应的HF和其它副产物。在副产物除去之后，形成了HCFC-244fa和HF的二元的共沸物或共沸物-状的组合物。该二元的共沸物或共沸物-状的组合物然后可以分离成其构成部分。

液体的热力学状态通过其压力，温度，液相成分和蒸汽组成来确定。对于纯粹的共沸组合物，液相成分和汽相在给定的温度和压力范围基本相等。实际

上，这意味着，各组分在相变期间不能分离。对本发明来说，共沸物-状组合物意味着：在恒沸点特性以及在沸腾或蒸发时没有分馏趋势等方面，该组合物的性能类似于纯粹的共沸物。在沸腾或蒸发期间，即使有的话，液相成分也仅仅轻微地转变。这与在蒸发或冷凝期间液相和气相组成大量改变的非-共沸物-状组合物完全不同。确定是否候选混合物是在本发明含义内共沸物-状的一种方法是：在预期将混合物分离成其构成部分的条件下对试样进行蒸馏。如果该混合物是非-共沸物或非-共沸物-状的，那么，该混合物将分馏，即按首先馏出最低沸点组分的方式分离出其各种组分。如果该混合物是共沸物-状的，那么，将获得某些有限量的第一馏分，其包含所有混合物成分并且是恒沸的或性能类似于单一物质。共沸物-状组合物的另一特性是：有一系列共沸物状组合物，这些组合物以不同比例含有相同组分。所有上述的组合物被在此使用的术语共沸物-状的所包括。例如，人们所熟知的是，在不同的压力下，给定共沸物的组合物如组合物的沸点一样至少将发生轻微地改变。因此，双组分共沸物描述了取决于温度和/或压力的可变组分的独特的关系。正如本领域熟知的，共沸物的沸点将随压力而改变。

在此使用的共沸物是相对于周围的混合物组分的沸点具有最大或最小沸点的液体混合物。共沸物或共沸物-状的组合物是两种或多种不同组分的混合物，当在给定压力下处于液态时，其将在基本恒定的温度下沸腾，所述温度可以高于或低于所述组分的沸点温度，并且其将提供与沸腾时液相成分基本相同的蒸汽组成。就本发明而言，共沸组合物规定包括共沸物-状的组合物，这意味着组合物具有类似于共沸物的性能，即具有恒-沸特性或在沸腾或蒸发时没有分馏的趋势。因此，在沸腾或蒸发期间形成蒸汽的成分与原始液相成分相同或基本相同。因此，在沸腾或蒸发期间，如果液相成分完全转变的话，其成分仅有很小或可以忽略的改变。这与在蒸发或冷凝期间液相组分大量改变的非-共沸物-状组合物完全不同。因此，共沸物或共沸物-状组合物的主要特征在于：在给定压力下，液相成分的沸点不变，在沸腾组分之上的汽相组分基本上就是沸腾液相成分的组分，即，液相成分的组分基本上不分馏。当共沸物或共沸物-状液相组合物在不同压力下进行沸腾时，该共沸组合物的每一组分的沸点和重量百分数可改变。因此，根据其组分之间存在的关系或根据各组分的组成范围或根据在规定压力下具有固定沸点的组合物各组分准确的重量百分数，可以确定共沸物

或共沸物-状组合物。

本发明提供包含有效量的氟化氢和HCFC-244fa的组合物，以便形成共沸的或共沸物-状的组合物。有效量指的是各组分的用量，当与另一组分混合时，所述用量将形成共沸物或共沸物-状混合物。本发明组合物优选是二元的共沸混合物，它为主要由仅仅是氟化氢和HCFC-244fa的混合物组成的二元共沸混合物。

在优选的实施方案中，本发明组合物包含约1-约75重量%HF，优选约15-约60重量%，最优选约35-约40重量%。在优选的实施方案中，本发明组合物包含约25-约99重量%HCFC-224fa，优选约40-约85重量%，最优选约60-约65重量%。在约10-约68psia下，本发明组合物的沸点为约30-约60℃。业已发现，具有约45±30重量%HF和约45±5重量%HCFC-244fa的共沸的或共沸物-状的组合物在约30℃和27psia下沸腾。业已发现，具有约45±10重量%HF和约65±5重量%HCFC-244fa的共沸的或共沸物-状的组合物在约60℃和68psia下沸腾。

在本发明的另一优选实施方案中，其中的HCFC-244fa可以从包含HCFC-244fa和杂质的混合物中取出，所述杂质例如由制备HCFC-244fa的步骤中所产生的。这可以通过将氟化氢添加至HCFC-244fa和杂质的混合物中而进行。以足以形成HCFC-244fa和氟化氢的共沸组合物的用量，将氟化氢添加至该混合物中，然后，例如通过蒸馏，洗涤，或其它本领域公认的分离的手段，从杂质中分离出共沸组合物。优选的是，杂质本身不与HCFC-244fa、氟化氢或HCFC-244fa和氟化氢的混合物形成接近沸点共沸混合物。在实施方案中，杂质包含卤化碳。在实施方案中，杂质可与1-氯-1,3,3,3-四氟丙烷混溶。在实施方案中，杂质是1,1,1,3,3-五氯丙烷。在此使用的术语，接近沸点共沸混合物指的是：具有在本发明共沸混合物10℃之内沸点的共沸混合物。

下列非-限定性例子用来阐明本发明。

实施例1

将50克1-氯-1,3,3,3-四氟丙烷（HCFC-244fa）溶解于50克HF中，从而形成非均匀混合物。在30℃下混合物的蒸气压为27psia。

实施例2

将65克1-氯-1,3,3,3-四氟丙烷（HCFC-244fa）溶解于35克HF中，从而形成非均匀混合物。在60℃下混合物的蒸气压为67psia。

实施例3

对仅包含1-氯代-1,3,3,3-四氟丙烷（HCFC-244fa）和HF的二元组合物混合，以便形成各种非均匀混合物。在30℃和60℃测量该混合物的蒸气压，并报告下列结果。

表1示出了在30℃和60℃两个恒定温度下，HCFC-244fa和HF的蒸气压量度与HF重量%的关系。由此表可以看出，在30℃，蒸气压为最大值时的组合物含约15-60重量%的HF。在60℃，蒸气压为最大值时的组合物含约35重量%的HF，或含约15-48重量%的HF。

表1

重量%HF	压力（psia）	
	30℃	60℃
0.0	10.04	27.14
15.69	26.95	56.42
34.65	26.95	68.25
48.21	27.41	68.16
60.50	27.41	67.06
100.0	21.71	52.71

该数据还表明：所有标明混合比例的HCFC-244fa和HF的混合物的蒸气压均高于单独的HCFC-244fa和HF，即当HF为0.0wt.%和HCFC-244fa为100.0wt.%以及当HFC-244fa为0.0wt.%和HF为100.0wt.%，如第一排和最后一排中所示。

HFC-244fa和HF的共沸组合物还可以通过汽-液平衡（VLE）测量值加以证实。在30℃和60℃，在约35±5重量%HF下，对混合物的液相和汽相进行取样。在60℃，可以确定的是，在约35±5重量%HF时，液相和汽相组分基本相同。在30℃，可以确定的是，在约40±10重量%HF时，液相和汽相组分基本相同。

表2

温度（℃）	压力（pisa）	组分（重量%HF，±3%）	
		液相	汽相
30.44	26.96	35.40	43.44
60.42	68.73	35.38	36.37

由表1和表2的数据对比表明：由表2的汽-液平衡结果与表1的蒸气压测量值一致。表1的数据以图示形式示于图1和图2中。

30℃下，244fa/HF的蒸气压对HF重量%的P-T-X图

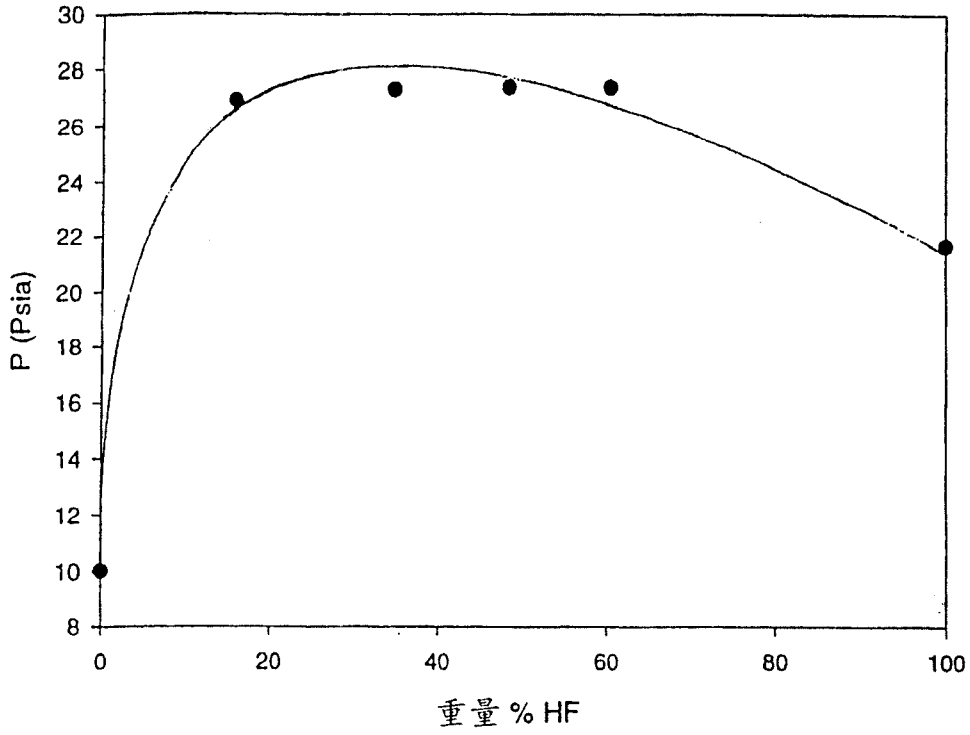


图 1

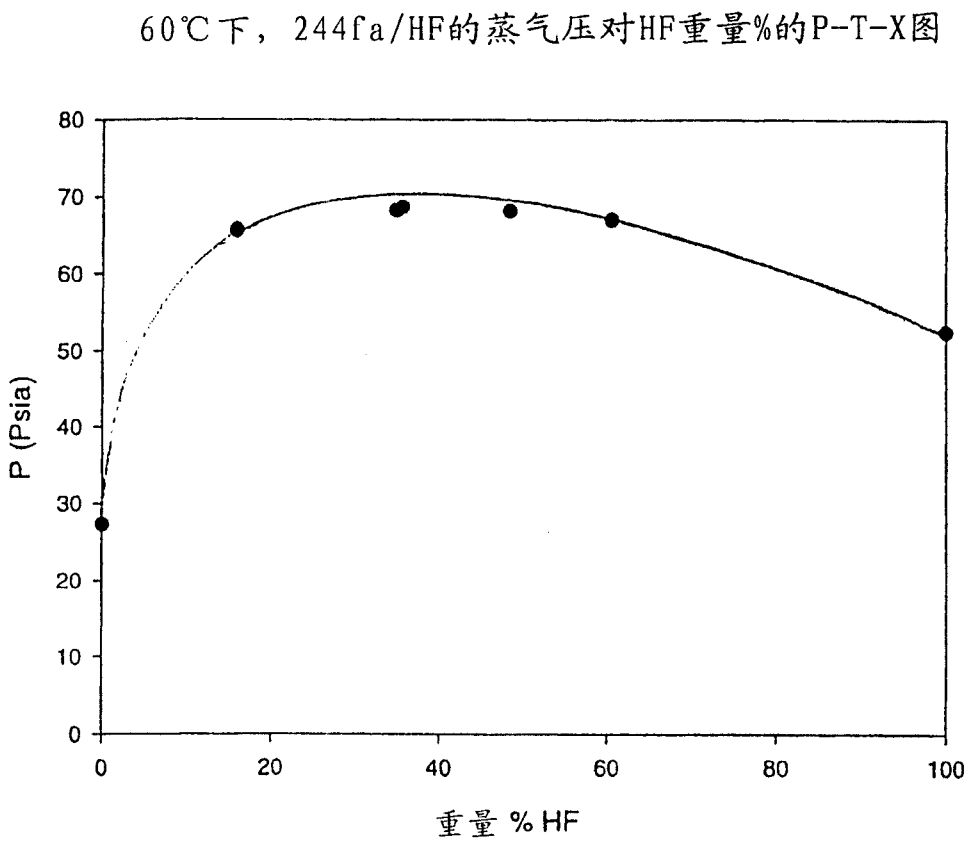

60℃下，244fa/HF的蒸气压对HF重量%的P-T-X图
P (Psia)
80
70
60
50
40
30
20
10
0
0
20
40
60
80
100
重量 % HF

图 2