



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101952229 B

(45) 授权公告日 2014. 06. 04

(21) 申请号 200980105856. 2

(22) 申请日 2009. 02. 19

(30) 优先权数据

61/030, 371 2008. 02. 21 US

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2010. 08. 20

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2009/034492 2009. 02. 19

(87) PCT国际申请的公布数据

W02009/105521 EN 2009. 08. 27

(73) 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

(72) 发明人 J·P·克纳普

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公

司 72001

代理人 孟慧岚 李炳爱

(51) Int. Cl.

C07C 17/383(2006. 01)

C07C 17/386(2006. 01)

C07C 21/18(2006. 01)

(56) 对比文件

WO 2008024508 A1, 2008. 02. 28,

WO 2008008519 A2, 2008. 01. 17,

US 2007100173 A1, 2007. 05. 03,

WO 9920585 A1, 1999. 04. 29,

CN 1284053 A, 2001. 02. 14,

WO 2006050215 A2, 2006. 05. 11,

审查员 陈蔚

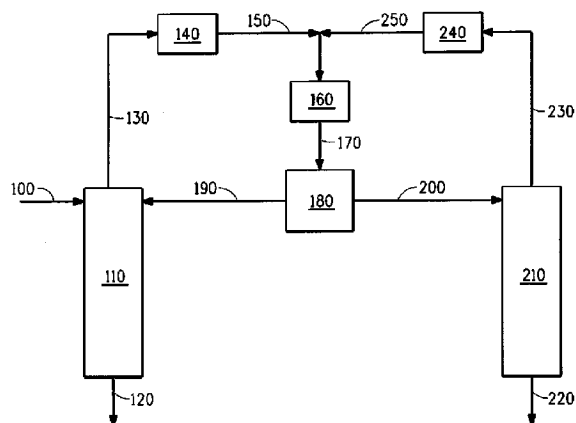
权利要求书3页 说明书28页 附图8页

(54) 发明名称

通过共沸蒸馏使 1, 3, 3, 3- 四氟丙烯与氟化氢分离的方法

(57) 摘要

本文公开了通过共沸蒸馏使 HFC-1234ze 与 HF 分离的方法。本文还公开了通过共沸蒸馏使 HFC1234ze、HFC-245eb 和 / 或 245fa 与 HF 分离的方法。



1. 分离包含 HF 和 E-HFC-1234ze 的混合物的方法,所述方法包括:
 - a. 将包含 HF 和 E-HFC-1234ze 的混合物喂入到第一蒸馏塔中;
 - b. 将包含 HF 和 E-HFC-1234ze 的共沸组合物的第一馏出液移出,并且将 i) HF 或 ii) E-HFC-1234ze 作为第一塔底组合物移出;
 - c. 使所述第一馏出液冷凝以形成两个液相,即 i) 富含 HF 的相,和 ii) 富含 E-HFC-1234ze 的相;以及
 - d. 使第一液相再循环回到第一蒸馏塔,所述第一液相富含与作为第一塔底物移出的化合物相同的化合物,所述第一液相为 i) 富含 HF 的相,或 ii) 富含 E-HFC-1234ze 的相。
2. 权利要求 1 的方法,所述方法还包括将没有在步骤 (d) 中再循环的第二液相喂入到第二蒸馏塔中,并且将没有在步骤 (b) 中作为第一塔底组合物回收的化合物作为第二塔底组合物回收,所述第二液相为 i) 富含 HF 的相,或 ii) 富含 E-HFC-1234ze 的相。
3. 权利要求 1 的方法,其中所述 E-HFC-1234ze 以大于 HF 和所述 E-HFC-1234ze 的共沸物浓度的浓度存在;并且其中所述第一塔底组合物是基本上不含 HF 的 E-HFC-1234ze;并且其中所述第一液相富含 E-HFC-1234ze。
4. 权利要求 3 的方法,所述方法还包括:
 - a. 将富含 HF 的液相喂入到第二蒸馏塔中;
 - b. 从第二蒸馏塔塔底回收基本上不含 E-HFC-1234ze 的 HF;以及
 - c. 使第二馏出液组合物再循环回到所述两个液相中。
5. 权利要求 1 的方法,其中 HF 以大于 HF 和所述 E-HFC-1234ze 的共沸物浓度的浓度存在;并且其中所述第一塔底组合物是基本上不含 E-HFC-1234ze 的 HF;并且其中所述第一液相富含 HF。
6. 权利要求 5 的方法,所述方法还包括:
 - a. 将富含 E-HFC-1234ze 的液相喂入到第二蒸馏塔中;
 - b. 从第二蒸馏塔塔底回收基本上不含 HF 的 E-HFC-1234ze;以及
 - c. 使第二馏出液组合物再循环回到所述两个液相中。
7. 分离包含 E-HFC-1234ze 和 HF 的混合物的方法,所述方法包括:
 - a. 将夹带剂加入到包含 E-HFC-1234ze 和 HF 的混合物中,从而形成第二混合物;
 - b. 在第一蒸馏步骤中蒸馏所述第二混合物以形成包含 HF、E-HFC-1234ze 和夹带剂的第一馏出液组合物,以及包含 i) E-HFC-1234ze 或 ii) HF 的第一塔底组合物;
 - c. 使所述第一馏出液组合物冷凝以形成两个液相,即 i) 富含 HF 的相,和 ii) 富含夹带剂的相;以及
 - d. 任选使第一液相再循环回到第一蒸馏步骤中,其中所述第一液相是 i) 富含 HF 的相,当所述第一塔底组合物包含 HF 时,或者 ii) 富含夹带剂的相,当所述第一塔底组合物包含 E-HFC-1234ze 时,其中所述夹带剂选自烃夹带剂和氢氟烃夹带剂,所述烃夹带剂包括包含 1 至 5 个碳原子和氢的化合物并且所述氢氟烃夹带剂包括至少一种选自下列的化合物: 1, 1,2-三氟乙烯、1,1-二氟乙烯、1,2,3,3,3-五氟丙烯、1,1,3,3,3-五氟丙烯、2,3,3,3-四氟丙烯、3,3,3-三氟丙烯、1,3,3,3-四氟丙烯以及它们的混合物。
8. 权利要求 7 的方法,其中所述 HF 以大于所述 E-HFC-1234ze 和 HF 的共沸物浓度的浓度存在于所述混合物中;并且其中所述第一塔底组合物包含 HF;所述方法还包括将步骤

(c) 中富含夹带剂的相喂入到第二蒸馏步骤中并且形成包含夹带剂、E-HFC-1234ze 和 HF 的第二馏出液组合物以及基本上不含 HF 的包含 E-HFC-1234ze 的塔底组合物。

9. 权利要求 7 的方法, 其中所述 E-HFC-1234ze 以大于所述 E-HFC-1234ze 和 HF 的共沸物浓度的浓度存在于所述混合物中; 并且其中所述第一塔底组合物包含 E-HFC-1234ze; 所述方法还包括将步骤 (c) 中富含 HF 的相喂入到第二蒸馏步骤中并且形成包含夹带剂、E-HFC-1234ze 和 HF 的第二馏出液组合物和基本上不含夹带剂的包含 HF 的第二塔底组合物。

10. 分离包含 E-HFC-1234ze、HF 和 HFC-245fa 或 HFC-245eb 的至少一种的混合物的方法, 所述方法包括:

a) 使所述混合物经历第一蒸馏步骤, 其中喂入附加的 E-HFC-1234ze, 以形成包含 E-HFC-1234ze 与 HF 的共沸物的第一馏出液, 以及包含 HFC-245fa 或 HFC-245eb 的至少一种的第一塔底组合物;

b) 将所述第一馏出液的至少一部分喂入到第二蒸馏步骤中以形成包含 E-HFC-1234ze 与 HF 的共沸物的第二馏出液和基本上不含 HF 的包含 E-HFC-1234ze 的第二塔底组合物;

c) 使所述第二馏出液冷凝以形成两个液相, 即 i) 富含 HF 的相, 和 ii) 富含 E-HFC-1234ze 的相; 以及

d) 使得自 (c) 的富含 E-HFC-1234ze 的相再循环回到第二蒸馏步骤中。

11. 权利要求 10 的方法, 其中在 (b) 中在将所述第一馏出液的至少一部分喂入到第二蒸馏步骤中之前, 所述第一馏出液被分离成富含 HF 和富含 E-HFC-1234ze 的液相; 并且其中在 (b) 中所述第一馏出液的一部分 E-HFC-1234ze 液相被喂入到所述第二蒸馏步骤中。

12. 从包含 E-HFC-1234ze、HF 和 HFC-245fa 或 HFC-245eb 的至少一种的混合物中分离 HF 的方法, 所述方法包括:

a. 将夹带剂加入到包含 E-HFC-1234ze、HF 和 HFC-245fa 或 HFC-245eb 的至少一种的混合物中, 从而形成第二混合物;

b. 在第一蒸馏步骤中蒸馏所述第二混合物以形成包含 HF 和夹带剂的第一馏出液组合物和基本上不含 HF 和夹带剂的包含 E-HFC-1234ze 和 HFC-245fa 或 HFC-245eb 的至少一种的第一塔底组合物;

c. 使所述第一馏出液组合物冷凝以形成两个液相, 即 (i) 富含夹带剂的相, 和 (ii) 富含 HF 的相;

d. 使富含夹带剂的相再循环回到第一蒸馏步骤中; 以及

e. 任选将富含 HF 的相喂入到第二蒸馏步骤中并且形成包含夹带剂和 HF 的共沸物的第二馏出液组合物以及基本上不含夹带剂、E-HFC-1234ze 及 HFC-245fa 和 / 或 HFC-245eb 的包含 HF 的第二塔底组合物, 其中所述夹带剂选自烃夹带剂和氢氟烃夹带剂, 所述烃夹带剂包括包含 1 至 5 个碳原子和氢的化合物并且所述氢氟烃夹带剂包括至少一种选自下列的化合物: 1,1,2-三氟乙烯、1,1-二氟乙烯、1,2,3,3,3-五氟丙烯、1,1,3,3,3-五氟丙烯、2,3,3,3-四氟丙烯、3,3,3-三氟丙烯、1,3,3,3-四氟丙烯以及它们的混合物。

13. 权利要求 12 的方法, 所述方法还包括使所述第二馏出液组合物再循环回到所述两个液相中。

14. 权利要求 7 或 12 的方法, 其中所述夹带剂选自烃夹带剂, 所述烃夹带剂包括至少一

种选自下列的化合物：甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、乙烯基乙炔、正丙烷、丙烯、丙炔、环丙烷、环丙烯、丙二烯、正丁烷、异丁烷、1-丁烯、异丁烯、1,3-丁二烯、2,2-二甲基丙烷、顺式-2-丁烯、反式-2-丁烯、1-丁炔、正戊烷、异戊烷、新戊烷、环戊烷、1-戊烯、2-戊烯、以及它们的混合物。

通过共沸蒸馏使 1, 3, 3, 3- 四氟丙烯与氟化氢分离的方法

[0001] 背景信息

[0002] 公开领域

[0003] 本公开一般涉及使 HF 与氟烯烃分离的方法。

[0004] 相关领域描述

[0005] 氟烯烃的化学制备可获得所期望的氟烯烃与氟化氢 (HF) 的混合物。氟烯烃与 HF 的分离不总是易于实现的。现有的蒸馏和漚析方法对于分离这些化合物经常是无效的。水溶涤气法可能是有效的,但是需要使用大量的涤气溶液并且产生过多的废物以及之后必须干燥的湿产物。因此,需要使 HF 与氟烯烃分离的新方法。

发明内容

[0006] 在一个实施方案中,本公开提供了将包含 HF 和 E-HFC-1234ze 的混合物分离的方法,所述方法包括 a) 将包含 HF 和 E-HFC-1234ze 的组合物喂入到第一蒸馏塔中 ;b) 将包含 HF 和 E-HFC-1234ze 的共沸组合物作为第一馏出液移出,并且将 i) HF 或 ii) E-HFC-1234ze 作为第一塔底组合物移出 ;c) 使第一馏出液冷凝以形成两个液相,即 i) 富含 HF 的相,和 ii) 富含 E-HFC-1234ze 的相 ;以及 d) 使第一液相再循环回到第一蒸馏塔,所述第一液相富含与作为第一塔底物移出的化合物相同的化合物,所述第一液相为 i) 富含 HF 的相,或 ii) 富含 E-HFC-1234ze 的相。

[0007] 在另一个实施方案中,本公开提供了从包含氟化氢和 E-HFC-1234ze 的混合物中分离 E-HFC-1234ze 的方法,其中 E-HFC-1234ze 以大于氟化氢与 E-HFC-1234ze 的共沸物浓度的浓度存在,所述方法包括 a) 将包含氟化氢和 E-HFC-1234ze 的混合物喂入到第一蒸馏塔中 ;b) 使包含氟化氢和 E-HFC-1234ze 的共沸组合物作为第一馏出液移出第一蒸馏塔 ;c) 从第一蒸馏塔塔底回收基本上不含氟化氢的 E-HFC-1234ze ;d) 使共沸组合物冷凝以形成两个液相,即 i) 富含氟化氢的相,和 ii) 富含 E-HFC-1234ze 的相 ;以及 e) 使富含 E-HFC-1234ze 的相再循环回到第一蒸馏塔。

[0008] 在另一个实施方案中,本公开提供了从包含氟化氢和 E-HFC-1234ze 的混合物中分离出氟化氢的方法,其中氟化氢以大于氟化氢与 E-HFC-1234ze 的共沸物浓度的浓度存在,所述方法包括 a) 将包含氟化氢和 E-HFC-1234ze 的混合物喂入到第一蒸馏塔中 ;b) 使包含 E-HFC-1234ze 和 HF 的共沸或类共沸组合物作为馏出液移出第一蒸馏塔 ;c) 从第一蒸馏塔塔底回收基本上不含 E-HFC-1234ze 的氟化氢 ;d) 使共沸组合物冷凝以形成两个液相,即富含 E-HFC-1234ze 的相和富含氟化氢的相 ;以及 e) 使富含 HF 的相再循环回到第一蒸馏塔。

[0009] 在另一个实施方案中,本公开提供了从包含 E-HFC-1234ze 和 HF 的混合物中纯化 E-HFC-1234ze 的方法,其中所述混合物的 HFC-1234ze 以大于 E-HFC-1234ze 和 HF 的共沸物浓度的浓度存在,所述方法包括 a) 将夹带剂加入到包含 E-HFC-1234ze 和 HF 的混合物中,从而形成第二混合物 ;b) 在第一蒸馏步骤中蒸馏第二混合物以形成包含 HF、E-HFC-1234ze 和夹带剂的第一馏出液组合物,以及包含 E-HFC-1234ze 的第一塔底组合物 ;c) 使所述第一

馏出液组合物冷凝以形成两个液相,即 i) 富含 HF 的相,和 ii) 富含夹带剂的相;以及 d) 任选使富含夹带剂的相再循环回到第一蒸馏步骤中。

[0010] 在另一个实施方案中,本公开提供了从包含 E-HFC-1234ze 和 HF 的混合物中纯化 HF 的方法,其中 HF 以大于 HF 与 E-HFC-1234ze 的共沸物浓度的浓度存在,所述方法包括 a) 将夹带剂加入到包含 E-HFC-1234ze 和 HF 的所述混合物中,从而形成第二混合物;b) 在第一蒸馏步骤中蒸馏第二混合物以形成包含 HF、夹带剂和 E-HFC-1234ze 的第一馏出液组合物,以及包含 HF 的第一塔底组合物;c) 使第一馏出液组合物冷凝以形成两个液相,即 i) 富含夹带剂的相,和 ii) 富含 HF 的相;和 d) 任选使富含 HF 的相再循环回到第一蒸馏步骤中。

[0011] 在另一个实施方案中,本公开提供了从 E-HFC-1234ze、HF 和 HFC-245fa 或 HFC-245eb 的至少一种的混合物中分离 E-HFC-1234ze 的方法,所述方法包括:a) 使混合物经历第一蒸馏步骤,其中喂入得自第二蒸馏步骤的附加 E-HFC-1234ze 以形成包含 E-HFC-1234ze 与 HF 的共沸物的第一馏出液,以及包含 HFC-245fa 或 HFC-245eb 的至少一种的第一塔底组合物;b) 将第一馏出液喂入到第二蒸馏步骤中以形成包含 E-HFC-1234ze 与 HF 的共沸物的第二馏出液,以及基本上不含 HF 的包含 E-HFC-1234ze 的第二塔底组合物;c) 使第二馏出液冷凝以形成两个液相,即 i) 富含 HF 的相,和 ii) 富含 E-HFC-1234ze 的相;以及 d) 使富含 HFC-1234ze 的所述相从 (c) 再循环回到第一蒸馏步骤中。

[0012] 在另一个实施方案中,本公开提供了从包含 E-HFC-1234ze、HF 和 HFC-245fa 或 HFC-245eb 的至少一种的混合物中分离 HF 的方法,所述方法包括 a) 将夹带剂加入到包含 E-HFC-1234ze、HF 和 HFC-245fa 或 HFC-245eb 的至少一种的混合物中,从而形成第二混合物;b) 在第一蒸馏步骤中蒸馏第二混合物以形成包含 HF 和夹带剂的第一馏出液组合物,以及包含 E-HFC-1234ze 和 HFC-245fa 或 HFC-245eb 的至少一种的第一塔底组合物;c) 使所述第一馏出液组合物冷凝以形成两个液相,即 i) 富含夹带剂的相,和 (ii) 富含 HF 的相;以及 d) 使富含夹带剂的相再循环回到第一蒸馏步骤中。

[0013] 以上综述以及以下发明详述仅出于示例性和说明性的目的,而不是对本发明进行限制,本发明受所附权利要求的限定。

[0014] 附图简述

[0015] 附图示出了实施方案,用于增进对本文所述概念的理解。

[0016] 图 1 为不加入夹带剂情况下分离 HF 与 HFC-1234ze 的一个共沸蒸馏实施方案例证。

[0017] 图 2 为加入夹带剂情况下分离 HF 与 HFC-1234ze 的一个共沸蒸馏实施方案例证。

[0018] 图 3 为经一个方法实施方案例证,所述方法由共沸蒸馏从包含 HFC-1234ze、HF 和 HFC-245fa 或 HFC-245eb 的至少一种的混合物中分离出 HFC-245fa 或 HFC-245eb (其中 HFC-1234ze 用作夹带剂) 的至少一种,之后在不加入另一种化合物以用作夹带剂的情况下,经由共沸蒸馏从包含 HFC-1234ze 和 HF、但现基本上不含 HFC-245fa 和 / 或 HFC-245eb 的混合物中分离出 HFC-1234ze 和 HF。

[0019] 图 4 为经由共沸蒸馏从包含 HFC-1234ze、HF 和 HFC-245fa 或 HFC-245eb 的至少一种的混合物中分离出 HFC-1234ze 和 HFC-245fa 或 HFC-245eb 的至少一种的一个方法实施方案例证,其中将补充的夹带剂喂入到蒸馏中。

[0020] 图 5 为一个方法实施方案例证,所述方法经由共沸蒸馏从包含 HFC-1234ze、HF

和 HFC-245fa 或 HFC-245eb 的至少一种的混合物中分离出 HFC-245fa 或 HFC-245eb (其中 HFC-1234ze 用作夹带剂) 的至少一种, 之后在加入夹带剂的情况下, 经由共沸蒸馏从包含 HFC-1234ze 和 HF、但现基本上不含 HFC-245fa 和 / 或 HFC-245eb 的混合物中分离出 HFC-1234ze 和 HF。

[0021] 图 6 示出了图 3 中所示方法的另一个实施方案, 其中将离开第一塔冷凝器的两相混合物淹析, 并且分成富含 HFC-1234ze 的物流和富含 HF 的物流, 将其分别喂入到 HFC-1234ze 塔和 HF 塔中。

[0022] 图 7 示出了图 5 中所示方法的另一个实施方案, 其中将离开第一塔冷凝器的两相混合物淹析, 并且分成富含 HFC-1234ze 的物流和富含 HF 的物流, 将其分别喂入到 HFC-1234ze 塔和 HF 塔中。

[0023] 图 8 示出了图 6 中所示方法的另一个实施方案, 其中三个塔 20、110 和 220 共用一个淹析器。

[0024] 技术人员理解, 附图中的对象是以简洁明了的方式示出的, 不一定按比例绘制。例如, 可相对于其他对象来放大图中某些对象的尺寸, 以便更好地理解实施方案。

[0025] 发明详述

[0026] 许多方面和实施方案已在上文进行了描述, 并且仅是示例性而非限制性的。在读完本说明书后, 技术人员应认识到, 在不脱离本发明范围的情况下, 其他方面和实施方案也是可能的。

[0027] 通过阅读以下的发明详述和权利要求, 任何一个或多个实施方案的其它特征和有益效果将变得显而易见。

[0028] 1. 术语的定义和说明

[0029] 在提出下述实施方案详情之前, 先定义或阐明一些术语。

[0030] 恒沸或共沸组合物是指两种或更多种物质的恒沸混合物, 所述混合物以恒定的组成沸腾, 从而行为如同单一物质。恒沸组合物的特征在于共沸, 因为与单独组分的沸点相比, 它们表现出最高或最低的沸点。共沸组合物的特征还在于在恒定温度下, PTx 池中相对于纯组分蒸汽压的最高或最低蒸汽压量为组成的函数。就其中蒸汽相与单一液相平衡的均匀共沸物而言, 蒸汽相与液相的组成相同。然而, 就其中蒸汽相与两个液相平衡的非均相共沸物而言, 所有三个平衡相可具有不同但恒定的组成。

[0031] 如本文所用, 术语“类共沸组合物”(通常还被称为“近共沸组合物”)是指行为如同单一物质的两种或更多种物质的恒沸或基本上恒沸的液体混合物。表征类共沸组合物的一种方法是由液体部分蒸发或蒸馏产生的蒸汽组成在部分蒸发或蒸馏全程基本上不变化。类似地, 存在的一个或多个液相的组成在部分蒸发或蒸馏期间基本上不变化。即, 所述混合物沸腾 / 蒸馏 / 回流, 而基本组成不变。这与其中液体组成在沸腾或蒸发期间发生显著程度变化的非类共沸组合物形成对比。表征类共沸组合物的另一种方法是, 在具体温度下所述组合物的泡点蒸汽压和所述组合物的露点蒸汽压基本上相同。本文中, 如果露点压和泡点压差值小于或等于 3% (基于泡点压), 则认为组合物是类共沸的。

[0032] 高沸点共沸物是指在任何指定压力下, 共沸或类共沸组合物在比构成它的任何一种化合物在此压力下单独沸腾的温度更高的温度下沸腾。作为另外一种选择, 高沸点共沸物是指在任何指定温度下, 任何共沸或类共沸组合物具有比构成它的任何一种化合物在此

温度下单独具有的蒸汽压更低的蒸汽压。

[0033] 低沸点共沸物是指在任何指定压力下,共沸或类共沸组合物在比构成它的任何一种化合物在此压力下单独沸腾的温度更低的温度下沸腾。作为另外一种选择,低沸点共沸物是指在任何指定温度下,任何共沸或类共沸组合物具有比构成所述共沸物的任何一种化合物在此温度下单独具有的蒸汽压更高的蒸汽压。

[0034] 可以将共沸或类共沸组合物表征为基本上恒沸的混合物,所述混合物可根据所选的条件,按照若干标准,以多种形式出现:

[0035] * 所述组合物可被定义为两种化合物的共沸物,因为术语“共沸物”既是定义性的又是限制性的,并且就可为恒沸组合物的此受关注独特组合物而言,需要有效量的两种或更多种那些化合物。

[0036] * 本领域的技术人员熟知,在不同的压力下,给定共沸或类共沸组合物的组成将发生至少一定程度的变化,沸点温度也将如此。因此,两种化合物的共沸或类共沸组合物表现出独特的关系类型,但是组成根据温度和/或压力而变化。因此,通常使用组成范围而不是固定的组成来定义共沸物和类共沸组合物。

[0037] * 两种化合物的共沸或类共沸组合物可通过定义以指定压力下的沸点为特征的组成来表征,从而提供标识特征,而没有不适当地由具体的数值组成限定本发明的范畴,所述数值组成受可用的分析设备限制,并且精度仅与可用的分析设备相同。

[0038] 本领域认识到,当使共沸或类共沸液体组合物在不同的压力下沸腾时,共沸组合物中每种组分的沸点和重量(或摩尔)百分比均会发生变化。因此,共沸或类共沸组合物可从以下几方面进行定义:存在于组分之间的独特关系、或特征在于在特定压力下具有固定沸点的组合物中每种组分的确切重量(或摩尔)百分比。

[0039] 如本文所用,术语“共沸物”旨在涉及共沸组合物和/或类共沸组合物。

[0040] 夹带剂是指当加入到第一混合物中时,与所述混合物中的组分形成一种或多种共沸物以有利于混合物中组分分离的任何化合物。如本文所用,术语“夹带剂”和“夹带试剂”互换使用,并且可解释为具有相同的含义。

[0041] 共沸蒸馏是指其中在一定条件下操作蒸馏塔以致使一种或多种共沸或类共沸组合物形成,从而有利于混合物中组分分离的方法。可在仅蒸馏待分离的混合物组分情况下,或在加入与初始混合物中一种或多种组分形成共沸物的夹带剂情况下,发生共沸蒸馏。以此方式作用,即与待分离的混合物中一种或多种组分形成共沸物,从而有利于通过蒸馏分离那些组分的夹带剂通常称为共沸剂或共沸夹带剂。

[0042] 在常规或共沸蒸馏中,可使用常规回流冷凝器来冷凝离开塔的塔顶物流或馏出物流。至少一部分此冷凝物流可作为回流物返回至塔顶,并且其余物流作为产品回收或任选进行处理。作为回流物返回至塔顶的冷凝物与作为馏出液移出的物质的比率通常称为回流比。然后可将作为馏出物流或塔底馏出物流离开塔的化合物和夹带剂通入到汽提塔或第二蒸馏塔中,以通过采用常规蒸馏进行分离,或可通过其它方法如液析分离。如果需要,接着可使夹带剂再循环回到第一蒸馏塔中,以再次使用。

[0043] 可用于实施本发明的具体条件取决于许多参数,如蒸馏塔直径、加料点、塔中分离塔板数等等。在一个实施方案中,蒸馏体系的操作压力可在约5至500磅/平方英寸(psia)范围内。在另一个实施方案中,可在约20至400psia范围内。通常,提高回流比致使馏出

物流纯度提高,但是一般来讲,回流比在 1/1 至 200/1 范围内。位于塔顶附近的冷凝器的温度通常足以将离开塔顶的馏出液基本上完全冷凝下来,或为通过部分冷凝达到所期望回流比所需的温度。

[0044] 可通过使用夹带剂,经由蒸馏方法,解决与常规蒸馏相关的问题。实施此方法的困难在于,没有已知方法,缺乏实验方法,来预测任一化合物是否为有效的夹带剂。

[0045] 氟化氢(HF,无水)是可商购获得的化学物质,或可经由本领域已知的方法制得。

[0046] 如本文所用,氟烯烃是包含碳、氟和任选的氢,并且还包含至少一个双键的化合物。氟烯烃包括但不限于 1,3,3,3-四氟丙烯(HFC-1234ze, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$)、2,3,3,3-四氟丙烯(HFC-1234yf, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$)、1,2,3,3,3-五氟丙烯(HFC-1225ye, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$)、和 3,3,3-三氟丙烯(HFC-1243zf, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$)等等。此外,当涉及富含氟烯烃的相时,这可以指单一的氟烯烃或者两种或更多种氟烯烃的混合物。

[0047] 1,3,3,3-四氟丙烯(HFC-1234ze, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$)可通过已知的方法制得,如 1,1,1,3,3-五氟丙烷(HFC-245fa, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$)或 1,1,1,2,3-五氟丙烷(HFC-245eb, $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$)的脱氟化氢反应。HFC-245fa 可通过本领域中所述的方法制得,如美国专利 US 5,945,573 或 US 6,376,727 中所述的方法。HFC-245eb 可通过本领域中所述的方法制得,如美国专利 5,396,000 中所述的方法。

[0048] HFC-1234ze 是可用作冷冻剂、发泡剂、气溶胶推进剂和消毒剂等用途的重要碳氟化合物。HFC-1234ze 以两种异构体 Z-HFC-1234ze 和 E-HFC-1234ze 中的任一种形式存在。下文中,HFC-1234ze 是指两种异构体中的任一种和 / 或两种异构体的混合物。

[0049] HFC-1234ze 可通过本领域已知的方法,由 HFC-245fa 或 HFC-245eb 的蒸汽相脱氟化氢反应制得,如美国专利 US 5,396,000、US 5,679,875、US6,031,141 和 US 6,369,284 中所述的那些。例如,HFC-1234ze 可通过在高温下,例如 300°C 以上,使 HFC-245fa、HFC-245eb 或 HFC-245fa 和 HFC-245eb 的混合物通过氧化铬催化剂上方制得。得自此反应的产物流包含 HFC-1234ze、HF 以及任何未反应的 HFC-245fa 和 / 或 HFC-245eb。

[0050] 美国专利公布 No. 2007-0100173A1 公开了 E-HFC-1234ze 和 HF 的共沸和类共沸(还被称为近共沸)组合物。这些共沸和类共沸组合物可用于从包含 HF 和 HFC-1234ze 的混合物中分离 HFC-1234ze 的方法中。此外,由于 HFC-1234ze 可通过 HFC-245fa 或 HFC-245eb 的脱氟化氢反应制得,因此如本文所述的组合物可用于从包含 HFC-1234ze、HF 和 HFC-245fa 或 HFC-245eb 的至少一种的混合物中分离或纯化 HFC-1234ze 的类似方法中。

[0051] 本文使用术语“夹带剂”来描述在共沸蒸馏方法中将有效地从包含 HF 和氟烯烃的混合物中分离出氟烯烃的任何化合物。可用的夹带剂包括与混合物中一种或多种组分形成共沸物的那些化合物,包括氟烯烃、HF 以及可使至少一种此类共沸物沸点低于氟烯烃 / HF 共沸物沸点的氢氟烃。

[0052] 夹带剂可选自烃、氯烃、氯氟烃、氢氯氟烃、氢氟烃、全氟化碳、氟代醚、HFPO、 SF_6 、氯、六氟丙酮、以及它们的混合物。

[0053] 烃夹带剂包括包含 1 至 5 个碳原子和氢的化合物。烃夹带剂可为直链、支链、环状、饱和或不饱和化合物。代表性的烃夹带剂包括但不限于甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、乙烯基乙炔、正丙烷、丙烯、丙炔、环丙烷、环丙烯、丙二烯、正丁烷、异丁烷、1-丁烯、异丁烯、1,3-丁二烯、2,2-二甲基丙烷、顺式-2-丁烯、反式-2-丁烯、1-丁炔、正戊烷、异戊烷、新戊烷、环

戊烷、1-戊烯、2-戊烯、以及它们的混合物。

[0054] 氯烃夹带剂包括包含碳、氯和任选的氢的化合物，包括但不限于二氯甲烷 (CH_2Cl_2) 和氯甲烷 (CH_3Cl)。

[0055] 氯氟烃 (CFC) 夹带剂包括含有碳、氯和氟的化合物。代表性的 CFC 包括但不限于二氯二氟甲烷 (CFC-12)、2-氯-1,1,2-三氟乙烷、五氟氯乙烷 (CFC-115)、1,2-二氯-1,1,2,2-四氟乙烷 (CFC-114)、1,1-二氯-1,2,2,2-四氟乙烷 (CFC-114a)、1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷 (CFC-113)、1,1,1-三氯-2,2,2-三氟乙烷 (CFC-113a)、1,1,2-三氯-1,2,3,3,3-五氟丙烷 (CFC-215bb)、2,2-二氯-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷 (CFC-216aa)、1,2-二氯-1,1,2,3,3,3-六氟丙烷 (CFC-216ba)、2-氯-1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷 (CFC-217ba)、2-氯-1,1,3,3,3-五氟丙烯 (CFC-1215xc)、以及它们的混合物。

[0056] 氢氯氟烃 (HCFC) 夹带剂包括含有碳、氯、氟和氢的化合物。代表性的 HCFC 包括但不限于二氯氟甲烷 (HCFC-21)、1,1-二氯-3,3,3-三氟乙烷 (HCFC-123)、1,1-二氯-1-氟乙烷 (HCFC-141b)、2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷 (HCFC-124)、1-氯-1,1,2,2-四氟乙烷 (HCFC-124a)、2-氯-1,1,1-三氟乙烷 (HCFC-133a)、1-氯-1,1-二氟乙烷 (HCFC-142b)、2-氯-1,1-二氟乙烷 (HCFC-1122)、以及它们的混合物。

[0057] 氢氟烃 (HFC) 夹带剂包括包含碳、氢和氟的化合物。代表性的 HFC 包括但不限于 1,1,2-三氟乙烷 (HFC-1123)、1,1-二氟乙烷 (HFC-1132a)、1,2,3,3,3-五氟丙烯 (HFC-1225ye, Z- 或 E- 异构体中的任一种或它们的混合物)、1,1,3,3,3-五氟丙烯 (HFC-1225zc)、2,3,3,3-四氟丙烯 (HFC-1234yf)、3,3,3-三氟丙烯 (HFC-1243zf)、1,3,3,3-四氟丙烯 (HFC-1234ze, Z- 或 E- 异构体中的任一种或它们的混合物)、以及它们的混合物。

[0058] 全氟化碳 (PFC) 夹带剂包括仅含有碳和氟的化合物。代表性的 PFC 包括但不限于六氟乙烷 (PFC-116)、八氟丙烷 (PFC-218)、1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔 (PFBY-2)、六氟丙烯 (HFP, PFC-1216)、六氟环丙烷 (PFC-C216)、八氟环丁烷 (PFC-C318)、十氟丁烷 (PFC-31-10, 任何异构体)、2,3-二氯-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯 (PFC-1316mxx)、八氟-2-丁烯 (PFC-1318my, 顺式和反式)、六氟丁二烯 (PFC-2316)、以及它们的混合物。

[0059] 氟代醚夹带剂包括含有碳、氟、任选的氢以及至少一个醚基氧的化合物。代表性的氟代醚包括但不限于三氟甲基-二氟甲基醚 (CF_3OCHF_2 , HFOC-125E)、1,1-二氟二甲基醚、四氟二甲基醚 (HFOC-134E)、二氟甲基甲基醚 (CHF_2OCH_3 , HFOC-152aE)、五氟乙基甲基醚、以及它们的混合物。

[0060] 可用作夹带剂的各种其它化合物包括 HFPO、氯 (Cl_2)、六氟丙酮、PMVE (全氟甲基乙烯基醚)、PEVE (全氟乙基乙烯基醚)、以及它们的混合物。

[0061] 如上所述的夹带剂可商购获得,或由本领域已知的方法制得。

[0062] 如本文所用,“基本上不含”是指组合物包含小于约 100ppm (摩尔基),小于约 10ppm,或小于约 1ppm 的指定组分。如果组合物基本上不含一种以上的组分,则那些组分的总浓度小于约 100ppm,小于约 10ppm,或小于约 1ppm。

[0063] 用于本文公开的所有方法的加工设备以及附连的进料管、排放管和附连的单元可由耐氟化氢的材料构成。本领域熟知的典型构建材料包括不锈钢 (尤其是奥氏体型不锈钢)、和熟知的高镍合金 (例如 Monel[®] 镍-铜合金、Hastelloy[®] 镍基合金和 Inconel[®]

镍铬合金)。

[0064] 如本文所用,术语“包含”、“包括”、“具有”或它们的任何其它变型均旨在涵盖非排他性的包括。例如,包括要素列表的方法、方法、制品或设备不必仅限于那些要素,而是可以包括未明确列出的或该方法、方法、制品或设备所固有的其他要素。此外,除非有相反的确切说明,“或”是指包含性的“或”,而不是指排他性的“或”。例如,以下任何一种情况均满足条件 A 或 B :A 是真实的(或存在的)且 B 是虚假的(或不存在的),A 是虚假的(或不存在的)且 B 是真实的(或存在的),以及 A 和 B 都是真实的(或存在的)。

[0065] 同样,使用“一个”或“一种”来描述本文所描述的要素和组分。这样做仅仅是为了方便,并且对本发明的范围提供一般性的意义。这种描述应被理解为包括一个或至少一个,并且该单数也包括复数,除非很明显地另指他意。

[0066] 元素周期表中与栏相对应的族号采用“新符号”协定,可见于“CRC Handbook of Chemistry and Physics”第 81 版(2000-2001)。

[0067] 本文所使用的所有科技术语具有与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的含义相同的含义,除非另行定义。尽管与本文所描述的方法和材料类似或等同的方法和材料也可用于本发明实施方案的实施或测试中,但是下文描述了合适的方法和材料。本文提及的所有出版物、专利申请、专利以及其他参考文献均以全文引用方式并入本文,除非引用具体段落。如发生矛盾,以本说明书及其所包括的定义为准。此外,材料、方法和实施例仅是例示性的,并不旨在进行限制。

[0068] 2. 分离方法 - 无夹带剂的共沸蒸馏

[0069] 已发现,某些氟烯烃与 HF 形成共沸组合物。一般来讲,与对应的任一纯化合物相比,氟烯烃 /HF 共沸组合物将在更低的温度下沸腾。此类氟烯烃 /HF 共沸物的若干实例公开于美国专利公布号 2007-0100173 A1、2007-0100174 A1、2007-0099811 A1、2007-0100175 A1、2007-0100176 A1 和 2006-0116538 A1 中。

[0070] 已出乎意料地计算出,在少数情况下,包含氟烯烃和 HF 的共沸组合物在冷凝和 / 或冷却时可形成两个液相。所述两相包括富含氟烯烃的相和富含 HF 的相。这种相行为使采用两相液 - 液分离(诸如液析)的独特分离方案成为可能,对于通常不以相同方式相分离的许多饱和氢氟烃,所述分离方案是不可能的。

[0071] 在一个实施方案中,本公开提供了将包含 HF 和 HFC-1234ze 的混合物分离的方法,所述方法包括 a) 将包含 HF 和 HFC-1234ze 的组合物喂入到第一蒸馏塔中 ;b) 将包含 HF 和 HFC-1234ze 的共沸组合物作为第一馏出液移出,并且将 i) HF 或 ii) HFC-1234ze 作为第一塔底组合物移出 ;c) 使所述第一馏出液冷凝以形成两个液相,即 i) 富含 HF 的相,和 ii) 富含 HFC-1234ze 的相 ;以及 d) 使第一液相再循环回到第一蒸馏塔,所述第一液相富含与作为所述第一塔底物移出的化合物相同的化合物,所述第一液相为 i) 富含 HF 的相,或 ii) 富含 HFC-1234ze 的相。

[0072] 此外,在另一个实施方案中,上段中所述的方法还可包括将没有在步骤 (d) 中再循环的第二液相喂入到第二蒸馏区域中,并且将没有在步骤 (b) 中作为第一塔底组合物回收的化合物作为第二塔底组合物回收,所述第二液相为 i) 富含 HF 的相,或 ii) 富含 HFC-1234ze 的相。

[0073] 在另一个实施方案中,提供了从包含氟化氢和 HFC-1234ze 的混合物中分离

HFC-1234ze 的方法,其中 HFC-1234ze 以大于氟化氢和所述 HFC-1234ze 的共沸物浓度的浓度存在,所述方法包括:a) 将包含氟化氢和 HFC-1234ze 的混合物喂入到第一蒸馏塔中;b) 使包含氟化氢和 HFC-1234ze 的共沸组合物作为第一馏出液移出第一蒸馏塔;c) 从第一蒸馏塔中回收作为第一塔底组合物的基本上不含氟化氢的 HFC-1234ze;和 d) 使第一馏出液冷凝以形成两个液相,即 i) 富含氟化氢的相,和 ii) 富含 HFC-1234ze 的相;以及 e) 使富含 HFC-1234ze 的相再循环回到第一蒸馏塔。

[0074] 在另一个实施方案中,所述方法还包括:

[0075] a) 将富含氟化氢的相喂入到第二蒸馏塔中,和 b) 从第二蒸馏塔的塔底回收基本上不含 HFC-1234ze 的氟化氢。

[0076] 在另一个实施方案中,包含 HF 和 HFC-1234ze 的第二馏出液可被再循环回到两个液相中。

[0077] 在一个实施方案中,其中包含 HF 和 HFC-1234ze 的组合物具有浓度大于 HFC-1234ze 和 HF 共沸物浓度的 HFC-1234ze,所述第一蒸馏塔从塔底移出过量的 HFC-1234ze,并且共沸组合物作为馏出液离开塔顶。在另一个实施方案中,可将包含 HF 和 HFC-1234ze 的共沸组合物冷凝和冷却,从而形成两个液相,即富含 HF 的相和富含 HFC-1234ze 的相。

[0078] 在一个实施方案中,将富含 HFC-1234ze 的相再循环回到第一蒸馏塔中,并且将富含 HF 的相喂入到第二蒸馏塔中。由于富含 HF 的相可含有比 HF/HFC-1234ze 共沸组合物更多的 HF,因此过量的 HF 将从第二蒸馏塔塔底移出。

[0079] 现在参照图 1,示出了本发明方法的一个实施方案。将包含 HF 和 HFC-1234ze 的组合物作为物流 100 喂入到第一塔 110 中。使此第一塔在适当的条件下运转,以获得低沸的 HF/HFC-1234ze 共沸物。由于喂入到此第一塔中的 HF 超过与 HF 形成共沸物所需的量,因此 HFC-1234ze 作为塔底物经由物流 120 被回收,而类似 HF/HFC-1234ze 共沸物的组合物作为馏出液经由物流 130 被回收。物流 130 在 140 中冷凝,与从第二塔 210 中经由物流 250 再循环的近共沸组合物混合,并且使合并的物流在冷却器 160 中再次冷却,并且送入到滗析器 180 中,其中合并的物流 170 分离成单独的富含 HFC-1234ze 的物流 190 和富含 HF 的物流 200。将物流 190 作为回流再循环至第一塔中。将物流 200 喂入到第二蒸馏塔 210 的第一塔板上,在一定条件下运转,以获得 HF/HFC-1234ze 共沸物。由于喂入到此第二塔中的 HF 超过形成低沸 HF/HFC-1234ze 共沸物所需的量,因此 HF 作为塔底物经由物流 220 被回收,而类似 HF/HFC-1234ze 共沸物的组合物作为馏出液经由物流 230 被回收。物流 230 在 240 中冷凝,与经由物流 150 得自第一塔的近共沸组合物混合,并且喂入到冷却器 160 中,然后喂入到滗析器 180 中。

[0080] 在另一个实施方案中,提供了从包含氟化氢和 HFC-1234ze 的混合物中分离氟化氢的方法,其中氟化氢以大于氟化氢和 HFC-1234ze 的共沸物浓度的浓度存在,所述方法包括:a) 将包含氟化氢和 HFC-1234ze 的混合物喂入到第一蒸馏塔中;b) 使包含 HFC-1234ze 和 HF 的共沸组合物作为第一馏出液移出所述第一蒸馏塔;c) 从第一蒸馏塔塔底回收基本上不含 HFC-1234ze 的氟化氢;d) 使第一馏出液冷凝以形成两个液相,即富含 HFC-1234ze 的相和富含氟化氢的相;以及 e) 使富含 HF 的相再循环回到第一蒸馏塔。

[0081] 在另一个实施方案中,所述方法还包括:a) 将富含 HFC-1234ze 的所述相喂入到第

二蒸馏塔中；以及 b) 从第二蒸馏塔塔底回收基本上不含氟化氢的 HFC-1234ze。

[0082] 在另一个实施方案中，所述方法还包括：将富含氟化氢的相再循环回到第一蒸馏塔。

[0083] 在另一个实施方案中，包含 HF 和 HFC-1234ze 的组合物具有比 HF 和 HFC-1234ze 共沸组合物更大的 HF 浓度。过量的 HF 可从第一蒸馏塔塔底移出，并且共沸组合物作为馏出液离开。在另一个实施方案中，可将包含 HF 和 HFC-1234ze 的共沸组合物冷凝和冷却，从而形成两个液相：富含 HF 的相和富含 HFC-1234ze 的相。就此实施方案而言，将富含 HF 的相再循环回到第一蒸馏塔中，并且将富含 HFC-1234ze 的所述相喂入到第二蒸馏塔中。由于富含 HFC-1234ze 的相可含有比 HF/HFC-1234ze 共沸组合物更多的 HFC-1234ze，因此过量的 HFC-1234ze 可以基本上不含 HF 的 HFC-1234ze 形式从第二蒸馏塔塔底移出。

[0084] 再次参照图 1，示出了此方法的另一个实施方案。将包含 HF 和 HFC-1234ze 的组合物作为物流 100 喂入到第一塔 110 中。使此第一塔在适当的条件下运转，以获得低沸的 HF/HFC-1234ze 共沸物。由于喂入到此第一塔中的 HF 超过与 HFC-1234ze 形成共沸物所需的量，因此 HF 作为得自塔底的产物流经由物流 120 被回收，而类似 HF/HFC-1234ze 共沸物的组合物作为馏出液经由物流 130 被回收。物流 130 在冷凝器 140 中冷凝，与从第二塔中经由物流 250 再循环的近共沸组合物混合，并且使合并的物流在冷却器 160 中再次冷却，并且送入到汽析器 180 中，其中合并的物流 170 分离成单独的富含 HF 的物流 190 和富含 HFC-1234ze 的物流 200。将物流 190 作为回流再循环至第一塔中。将物流 200 喂入到第二蒸馏塔 210 的第一塔板上，在一定条件下运转，以获得 HF/HFC-1234ze 共沸物。由于喂入到此第二塔中的 HFC-1234ze 超过形成低沸 HF/HFC-1234ze 共沸物所需的量，因此 HFC-1234ze 经由物流 220 从塔底被回收，而类似 HF/HFC-1234ze 共沸物的组合物作为馏出液经由物流 230 被回收。物流 230 在冷凝器 240 中冷凝，与经由物流 150 得自第一塔的近共沸组合物混合，并且喂入到冷却器 160 中，然后喂入到汽析器 180 中。

[0085] 在一个实施方案中，第一和第二蒸馏塔的操作条件将取决于所纯化的 HFC-1234ze，以及待分离组合物中 HF 和 HFC-1234ze 的相对量。

[0086] 在一个实施方案中，所述第一和第二蒸馏塔可在约 14.7psia(101kPa) 至约 300psia(2068kPa) 以及约 -50°C 至约 200°C 的塔顶温度和约 -30°C 至约 220°C 的塔底温度下运转。在另一个实施方案中，所述压力将在约 50psia(345kPa) 至约 250psia(1724kPa) 范围内，塔顶温度在约 -25°C 至约 100°C 范围内，并且塔底温度在约 0°C 至约 150°C 范围内。

[0087] 3. 分离方法 - 含夹带剂的共沸蒸馏

[0088] 在另一个实施方案中，用于从 HF 和 HFC-1234ze 混合物中分离 HFC-1234ze 的共沸蒸馏可使用夹带剂化合物来进行。就包含夹带剂的方法而言，共沸组合物无需如上所述的在冷凝和冷却时相分离。

[0089] 在一个实施方案中，所述夹带剂用于向体系提供经改善的液-液相分离，其中所述分离在其它情况下将无效。

[0090] 在一个实施方案中，含于 HF/HFC-1234ze 混合物中的 HFC-1234ze 浓度大于 HFC-1234ze 和 HF 的共沸物浓度。因此，在一个实施方案中，提供了从包含 HFC-1234ze 和 HF 的混合物中纯化 HFC-1234ze 的方法，其中所述 HFC-1234ze 以大于 HFC-1234ze 和 HF 的共沸物浓度的浓度存在于所述混合物中，所述方法包括：

- [0091] a. 将夹带剂加入到包含 HFC-1234ze 和 HF 的混合物中,从而形成第二混合物;
- [0092] b. 在第一蒸馏步骤中蒸馏所述第二混合物以形成包含 HF、HFC-1234ze 和夹带剂的第一馏出液组合物,以及包含基本上不含 HF 和夹带剂的 HFC-1234ze 的第一塔底组合物;
- [0093] c. 使所述第一馏出液组合物冷凝以形成两个液相,即 i) 富含 HF 的相,和 ii) 富含夹带剂的相;以及
- [0094] d. 任选使富含夹带剂的相再循环回到第一蒸馏步骤中。
- [0095] 在另一个实施方案中,所述方法还包括将富含 HF 的相喂入到第二蒸馏步骤中,并且形成包含夹带剂、HFC-1234ze 和 HF 的第二馏出液组合物,以及基本上不含 HFC-1234ze 和夹带剂的包含 HF 的塔底组合物。在另一个实施方案中,所述方法还包括使所述第二馏出液组合物再循环回到两个液相中。
- [0096] 从包含 HF 和 HFC-1234ze 的第一组合物中分离 HFC-1234ze 的方法包括,使所述第一组合物与夹带剂接触以形成第二组合物。所述接触可在第一蒸馏塔中进行,或第二组合物可通过在喂入到蒸馏塔中之前,在预混步骤中将组分混合来形成。
- [0097] 第一组合物中 HF 与 HFC-1234ze 的重量比率将取决于所述组合物的制备方法。在一个实施方案中, HF 可占所述组合物的约 3 重量%至约 85 重量%;HFC-1234ze 可为约 97 重量%至约 15 重量%。
- [0098] 在另一个实施方案中, HF 可为约 5 重量%至约 50 重量%,并且 HFC-1234ze 可为约 95 重量%至约 50 重量%。
- [0099] 在另一个实施方案中,包含 HF 和 HFC-1234ze 的所述组合物可在脱氟化氢反应器中制得,获得 50/50 的 HF 与 HFC-1234ze 摩尔比。
- [0100] 在一个实施方案中,包含 HF 和 HFC-1234ze 的组合物可通过任何便利的方法,将所需量的单独组分混合来制得。优选的方法是称量所需组分量,然后在适当的容器中将组分混合。如果需要,可使用搅拌。
- [0101] 作为另外一种选择,包含 HF 和 HFC-1234ze 的组合物可通过将得自反应器(包括脱氟化氢反应器)的包含 HF 和 HFC-1234ze 的流出物喂入到第一蒸馏塔中来制得。所述夹带剂可在单独的进料点加入,使得所述第二组合物直接在蒸馏塔中形成。作为另外一种选择,所述夹带剂可与包含 HF 和 HFC-1234ze 的第一组合物混合,因此在蒸馏塔之前在预混步骤中形成所述第二组合物。
- [0102] 在分离方法的一个实施方案中,将包含 HFC-1234ze 和 HF 的组合物直接喂入到第一蒸馏塔中。在另一个实施方案中,可在蒸馏塔之前,使 HFC-1234ze 和 HF 与夹带剂预混。所述预混步骤可在冷却器(图 2 中的 160)中进行。接着将冷却后的混合物喂入到滗析器(图 2 中的 180)中,然后喂入到蒸馏塔中。
- [0103] 在一个实施方案中,所述第一馏出液组合物包含 HF 与夹带剂的低沸点共沸物,所述共沸物任选包含微量的 HFC-1234ze。此外,在另一个实施方案中,可从第一蒸馏塔塔底回收基本上不含 HF 并且任选含微量夹带剂的 HFC-1234ze。
- [0104] 第一蒸馏塔的操作变量将主要取决于分离方法中所用的夹带剂。一般而言,第一蒸馏塔可在约 14.7psia(101kPa)至约 500psia(3448kPa)的压力下,以及在约 -50℃至约 100℃塔顶温度和约 -30℃至约 200℃塔底温度下运转。在另一个实施方案中,第一蒸馏塔

将在约 100psia (690kPa) 至约 400psia (2758kPa) 压力下,以及在约 -50℃至约 50℃塔顶温度和约 10℃至约 150℃塔底温度下运转。

[0105] 令人惊奇地计算出,在许多情况下, HF 与用作夹带剂的化合物的共沸物将在冷凝和冷却时,分离成富含 HF 的液体馏分和富含夹带剂的液体馏分。在一个实施方案中,可将所述第一馏出液组合物喂入到液体分离区域(例如滗析器)中。可使包含 HF 与夹带剂共沸物的第一馏出液组合物相分离,形成两个液相,即富含 HF 的相和富含夹带剂的相。可从液体分离区域顶部回收密度较低的相,并且可从液体分离区域底部回收密度较高的相。富含夹带剂的相(无论是高密度还是低密度)可加回到第一蒸馏塔中。在一个实施方案中,可将富含 HF 的相喂入到第二蒸馏塔中,或在另一个实施方案中,可将富含 HF 的相分流,以将一部分送回至第一蒸馏塔中(以提供更多的回流,并且使第一蒸馏塔正常运转),并且可将剩余物喂入到第二蒸馏塔中。第二蒸馏塔能够以塔底组合物形式回收基本上不含 HFC-1234ze 和夹带剂的 HF。包含 HFC-1234ze、HF 和夹带剂的塔顶组合物可再循环回到液体分离区域中,以某些其它方式使用,或丢弃。第二蒸馏塔的操作变量将主要取决于分离方法中所用的夹带剂。

[0106] 一般而言,第二蒸馏塔可在约 14.7psia (101kPa) 至约 500psia (3448kPa) 的压力下,以及在约 -50℃至约 100℃塔顶温度和约 -30℃至约 200℃塔底温度下运转。在另一个实施方案中,第一蒸馏塔将在约 100psia (690kPa) 至约 400psia (2758kPa) 压力下,以及在约 -25℃至约 50℃塔顶温度和约 0℃至约 150℃塔底温度下运转。

[0107] 现参照图 2,将包含 HF 和 HFC-1234ze 的组合物经由物流 100 喂入到第一蒸馏塔 110 中。同样将富含夹带剂的组合物经由物流 190 喂入到塔 110 的第一塔板上。如果物流 100 和 190 中的 HFC-1234ze 合并量超过形成低沸 HF/HFC-1234ze 共沸物所需的量,则从塔 110 底部经由物流 120 回收基本上不含 HF 和夹带剂的 HFC-1234ze。包含 HF、HFC-1234ze 和夹带剂,并且相对于物流 190 而言富含 HFC-1234ze 的三元组合物以第一馏出液流 130 形式离开第一塔塔顶。物流 130 经由冷凝器 140 冷凝,形成物流 150,并且与得自第二蒸馏塔的冷凝的第二馏出液流 250 混合。在一个实施方案中,如果需要,可经由物流 260 加入附加的夹带剂。将合并的物流 150、250 和 260 喂入到冷却器 160 中,然后喂入到滗析器 180 中,其中再次冷却的液流 170 分成富含夹带剂的液相组合物和富含 HF 的液相组合物,它们分别经由物流 190 和 200 离开滗析器。含有的 HFC-1234ze 在两个液相间分配,大部分最后位于富含夹带剂的相中。将富含 HF 的组合物物流 200 喂入到第二蒸馏塔 210 的第一塔板上。由于物流 200 中的 HF 量超过形成低沸 HF/HFC-1234ze 共沸物所需的量,因此从塔 210 底部经由物流 220,以基本上不含 HFC-1234ze 和夹带剂的产物流形式回收 HF。包含 HF、HFC-1234ze 和夹带剂,并且相对于物流 200 而言富含夹带剂的三元组合物以第二馏出液流 230 形式离开第二塔塔顶。物流 230 在冷凝器 240 中冷凝,形成物流 250,并且与前述物流 150 和 260 合并。

[0108] 作为另外一种选择,在另一个实施方案中,可将 HF/HFC-1234ze 混合物喂入到冷却器 160 中,然后喂入到其中混合物相分离的滗析器 180 中,而不是将所述混合物直接喂入到蒸馏塔 110 中。然后物流 190 将 HF、HFC-1234ze 和夹带剂的混合物递送到第一蒸馏塔 110 中。

[0109] 在另一个实施方案中, HF 以大于 HFC-1234ze 和 HF 的共沸物浓度的浓度存在于

HF/HFC-1234ze 混合物中。因此,在另一个实施方案中,提供了从包含 HFC-1234ze 和 HF 的混合物中纯化 HF 的方法,其中存在的 HF 浓度大于 HF 和所述 HFC-1234ze 的共沸物浓度,所述方法包括:

[0110] a. 将夹带剂加入到包含 HFC-1234ze 和 HF 的混合物中,从而形成第二混合物;

[0111] b. 在第一蒸馏步骤中蒸馏所述第二混合物,以形成包含 HF、夹带剂和 HFC-1234ze 的第一馏出液组合物,以及基本上不含 HFC-1234ze 和夹带剂的包含 HF 的第一塔底组合物;

[0112] c. 使所述第一馏出液组合物冷凝以形成两个液相,即 i) 富含夹带剂的相,和 ii) 富含 HF 的相;以及

[0113] d. 任选使富含 HF 的所述相再循环回到第一蒸馏步骤中。在另一个实施方案中,所述方法还可包括将富含 HF 的相喂入到第二蒸馏步骤中,并且形成包含夹带剂、HF 和 HFC-1234ze 的第二馏出液组合物,以及基本上不含夹带剂的包含 HFC-1234ze 的塔底组合物。在另一个实施方案中,所述方法还包括使所述第二馏出液组合物再循环回到两个液相中。

[0114] 再次参照图 2,将包含 HF 和 HFC-1234ze 的组合物经由物流 100 喂入到第一蒸馏塔 110 中。同样将富含 HF 的组合物经由物流 190 喂入到塔 110 的第一塔板上。如果物流 100 和 190 中的 HF 合并量超过形成低沸 HF/HFC-1234ze 共沸物和 HF/夹带剂共沸物所需的量,则从塔 110 底部经由物流 120 回收基本上不含 HFC-1234ze 和夹带剂的 HF。富含 HFC-1234ze 和夹带剂的组合物作为第一馏出液经由物流 130 回收。物流 130 经由冷凝器 140 冷凝,形成物流 150,并且与得自第二蒸馏塔的冷凝的第二馏出液流 250 混合。在一个实施方案中,如果需要,可经由物流 260 加入附加的夹带剂。将合并的物流 150、250 和 260 喂入到冷却器 160 中,然后喂入到滗析器 180 中,其中再次冷却的液流 170 分成富含 HF 的液相组合物和富含夹带剂的液相组合物,它们分别经由物流 190 和 200 离开滗析器。存在的 HFC-1234ze 在两个液相间分配,大部分最后位于富含夹带剂的相中。将富含夹带剂的组合物物流 200 喂入到第二蒸馏塔 210 的第一塔板上。由于物流 200 中的 HFC-1234ze 量超过形成低沸夹带剂/HFC-1234ze 共沸物所需的量,因此从塔 210 底部经由物流 220,以基本上不含 HF 和夹带剂的产物流形式回收 HFC-1234ze。包含夹带剂、HFC-1234ze 和 HF,并且相对于物流 200 而言富含夹带剂的三元组合物以第二馏出液流 230 形式离开第二塔塔顶。物流 230 在冷凝器 240 中冷凝,形成物流 250,并且与前述物流 150 和 260 合并。

[0115] 作为另外一种选择,在另一个实施方案中,可将 HF/HFC-1234ze 混合物喂入到冷却器 160 中,然后喂入到其中混合物相分离的滗析器 180 中,而不是将所述混合物直接喂入到蒸馏塔 110 中。然后物流 190 将 HF、HFC-1234ze 和夹带剂的混合物以富含 HF 的相形式递送到第一蒸馏塔 110 中。

[0116] 4. HFC-245fa 和 / 或 HFC-245eb 与 HFC-1234ze 和 HF 的分离

[0117] HFC-1234ze 可由某些 HFC-245(五氟丙烷)异构体的脱氟化氢反应制得。HFC-245 是指在脱氟化氢反应时能够生成 HFC-1234ze 的五氟丙烷的任何异构体以及五氟丙烷任何异构体的任何组合。六氟丙烷异构体包括 HFC-245fa(1,1,1,2,3,3-六氟丙烷)和 HFC-245eb(1,1,1,2,2,3-六氟丙烷)。

[0118] HFC-1234ze 可通过经由本领域已知的方法,通过 HFC-245fa 或 HFC-245eb 的蒸

汽相脱氟化氢反应制得,如美国专利 US 5,895,825、US5,986,151、US 6,031,141 和 US 6,548,719 中所述的那些,以及 W02004/018093、W0 2004/018095 和 JP 1999/140002 中公开的方法。例如, HFC-1234ze 可通过在高温下,例如 300°C 以上,使 HFC-245fa、HFC-245eb 或 HFC-245fa 和 HFC-245eb 的混合物通过氧化铬催化剂上方制得。得自此反应的产物流包含 HFC-1234ze、HF 以及任何未反应的 HFC-245fa 和 / 或 HFC-245eb。

[0119] 在一个实施方案中,提供了从 HFC-1234ze、HF 和 HFC-245fa 或 HFC-245eb 的至少一种的混合物中分离 HFC-1234ze 的方法,所述方法包括:

[0120] a) 使所述混合物经历第一蒸馏步骤,其中喂入得自第二蒸馏步骤的附加 HFC-1234ze,以形成包含 HFC-1234ze 与 HF 的共沸物的第一馏出液,以及包含 HFC-245fa 或 HFC-245eb 的至少一种的第一塔底组合物;

[0121] b) 将所述第一馏出液喂入到第二蒸馏步骤中,以形成包含 HFC-1234ze 与 HF 的共沸物的第二馏出液,以及基本上不含 HF 的包含 HFC-1234ze 的第二塔底组合物;

[0122] c) 使所述第二馏出液冷凝以形成两个液相,即 i) 富含 HF 的相,和 ii) 富含 HFC-1234ze 的相;以及

[0123] d) 使富含 HFC-1234ze 的所述相从 (c) 再循环回到所述第二蒸馏步骤中。在另一个实施方案中,所述方法还可包括将富含 HF 的相喂入到第三蒸馏步骤中,以形成包含 HFC-1234ze 和 HF 共沸物的第三馏出液,以及基本上不含 HFC-1234ze 的包含 HF 的第三塔底组合物。

[0124] 在此实施方案中,所述共沸蒸馏涉及向蒸馏塔提供除了 HFC-245fa 和 / 或 HFC-245eb 脱氟化氢反应制得的那些以外的过量 HFC-1234ze。在此实施方案中, HFC-1234ze 在蒸馏过程中用作夹带剂。如果向塔中喂入适宜总量的 HFC-1234ze,则可在塔顶以包含 HFC-1234ze 和 HF 的共沸组合物形式获得所有 HF。可通过例如将量超过脱氟化氢反应产物流中存在的那些的补充 HFC-1234ze 喂入到蒸馏塔中,提供足量的 HFC-1234ze。因此,从塔底移出的 HFC-245fa 和 / 或 HFC-245eb 可基本上不含 HF。

[0125] 例如,可将包含 HF、HFC-1234ze 和 HFC-245fa 的反应器产物混合物喂入到在一定条件下运转的第一蒸馏塔中,以形成 HF/HFC-1234ze 共沸物,所述 HF/HFC-1234ze 共沸物以塔顶馏出液形式从蒸馏塔移出。然后可通过其它方法例如通过采用变压精馏,或通过本文所公开的方法,将此馏出液中的 HF 与 HFC-1234ze 分离并且移除。可使所获得的一部分 HFC-1234ze 再循环回到第一蒸馏塔中,其量足以使喂入到所述第一蒸馏塔中的所有 HF 以 HF/HFC-1234ze 共沸物形式从所述塔中移出,因此获得基本上不含 HF 的 HFC-245fa 塔底物流。

[0126] 在通过 HFC-245fa 或 HFC-245eb 脱卤化氢反应形成待分离的组合物的情况下,期望将任何未反应的 HFC-245fa 或 HFC-245eb 再循环回到反应器中,使得它们可被转化成 HFC-1234ze。然而,需要在再循环之前将 HF 和 HFC-1234ze 从所述未反应的 HFC-245fa 或 HFC-245eb 中移除,以不会抑制平衡反应。还需要将 HF 从 HFC-1234ze 中移除,以使其能够用作冷冻剂或用于其它应用中。

[0127] 现参照图 3,将包含 HF、HFC-1234ze 和 HFC-245fa 或 HFC-245eb 的至少一种的物流经由物流 10 喂入到第一蒸馏塔中,所述塔在一定条件下运转以获得低沸 HF/HFC-1234ze 共沸物,将所述共沸物经由物流 50、70 和 90 移出。使足量的补充 HFC-1234ze 经由物流 20

从第二塔塔底再循环回到此第一塔中,以能够从 HFC-245eb 和 / 或 HFC-245fa 中移除所有 HF。从此塔经由物流 40,以塔底产物形式获得基本上不含 HFC-1234ze 和 HF 的 HFC-245eb 和 / 或 HFC-245fa。

[0128] 将物流 50 中的 HF/HFC-1234ze 近共沸组合物在冷凝器 60 中冷凝,并且将所得物流 70 分成回流物流 80 和馏出液流 90。如图表现和显示的,可将馏出液流 90 经由物流 100 喂入到第二蒸馏塔 110 中,与分别得自第二塔和第三塔的馏出液流 150 和 250 混合,并且送至冷却器 160 和滗析器 180 中,或可将物流 90 分配到这两个送达地点之间。由于期望移除塔 30 中的所有塔顶 HF,可将过量的 HFC-1234ze 再循环至塔 30 中,使得物流 50、70、80、90 和 100 的组成取决于共沸物中富含 HFC-1234ze 的一方。因此,如果将馏出液流 90 经由物流 100 送至第二蒸馏塔,则其应被送到以塔底产物形式制得纯 HFC-1234ze 的塔中。

[0129] 在一个实施方案中,使馏出液流 90 经由物流 260 与分别得自第二塔和第三塔的馏出液流 150 和 250 混合,并且送至冷却器 160 中,形成再冷却物流 170,将其喂入到滗析器 180 中。在滗析器中,物流 170 分离成富含 HFC-1234ze 的液体馏分和富含 HF 的液体馏分,将它们作为物流 190 和 200 移出。将得自滗析器的富含 HFC-1234ze 的物流经由物流 190 喂入到包含 19 个理论塔板并且在一定条件下运转的第二蒸馏塔 110 中,以获得 HFC-1234ze/HF 共沸物,将所述共沸物以馏出液流 130 形式在塔顶蒸馏出,在冷凝器 140 中冷凝,并且经由物流 150 与得自第一塔和第三塔的馏出液混合。塔 110 经由物流 120 产出基本上不含 HF 的 HFC-1234ze 塔底物流。如前所述,使部分 HFC-1234ze 塔底物流 120 经由物流 20 再循环至第一塔中,并且使其余物流成为纯 HFC-1234ze 产物,经由物流 125 移出。将得自滗析器的富含 HF 的物流经由物流 200 喂入到在一定条件下运转的第三蒸馏塔 210 中,以获得 HFC-1234ze/HF 共沸物,将所述共沸物以馏出液流 230 形式在塔顶蒸馏出,将其在冷凝器 240 中冷凝,并且经由物流 250 与得自第一塔和第二塔的馏出液混合。塔 210 经由物流 220 产出基本上不含 HFC-1234ze 的 HF 塔底物流。

[0130] 在本发明的另一方面中,可加入夹带剂,以使 HF 能够与 HFC-1234ze 分离,或使 HF 能够与 HFC-1234ze 和 HFC-245fa 和 / 或 HFC-245eb 分离。

[0131] 例如, HF、HFC-1234ze、HFC-245fa 和 / 或 HFC-245eb 的混合物可通过任何实用方法形成,如通过高温下将 HFC-245eb 或 HFC-245fa 的至少一种加在氧化铬催化剂上。可将 HF、HFC-1234ze、HFC-245fa 和 / 或 HFC-245eb 的混合物喂入到蒸馏塔中。然后可将适宜的夹带剂作为独立流,或在其喂入到蒸馏塔中之前与 HF/HFC-1234ze/HFC-245eb 和 / 或 HFC-245fa 混合物混合,喂入到蒸馏塔中。然后在一定条件下运转蒸馏塔,以足以在夹带剂与 HF 之间形成低沸共沸组合物, HF 和夹带剂作为塔馏出液移出,并且从塔底回收的 HFC-1234ze、HFC-245fa 和 / 或 HFC-245eb 基本上不含 HF。然后可通过任何常用方法(包括常规蒸馏)使 HFC-1234ze 与 HFC-245fa 和 / 或 HFC-245eb 分离, HFC-1234ze 作为产物移出,并且任选将 HFC-245fa 和 / 或 HFC-245eb 再循环回到反应步骤中以制得 HFC-1234ze。

[0132] 因此,在另一个实施方案中,提供了从包含 HFC-1234ze、HF 和 HFC-245fa 或 HFC-245eb 的至少一种的混合物中分离 HF 的方法。所述方法包括:

[0133] a. 将夹带剂加入到包含 HFC-1234ze、HF 和 HFC-245fa 或 HFC-245eb 的至少一种的混合物中,从而形成第二混合物;

[0134] b. 在第一蒸馏步骤中蒸馏所述第二混合物,以形成包含 HF 和夹带剂的第一馏出

液组合物,以及包含 HFC-1234ze 和 HFC-245fa 或 HFC-245eb 的至少一种的第一塔底组合物;

[0135] c. 使第一馏出液组合物冷凝以形成两个液相,即 (i) 富含夹带剂的相,和 (ii) 富含 HF 的相;以及

[0136] d. 使富含夹带剂的相再循环回到第一蒸馏步骤中。

[0137] 在另一个实施方案中,所述方法还可包括将富含 HF 的相喂入到第二蒸馏步骤中,并且形成包含夹带剂和 HF 共沸物的第二馏出液组合物,以及包含基本上不含夹带剂的 HF 的第二塔底组合物。在另一个实施方案中,所述方法还包括使第二馏出液组合物再循环回到两个液相中。

[0138] 现参照图 4,将包含 HF、HFC-1234ze 和 HFC-245fa 或 HFC-245eb 的至少一种的物流经由物流 100 喂入到第一蒸馏塔 110 中。同样将富含夹带剂的物流经由物流 190 喂入到此塔中。在一定条件下运转塔 110,以致使 HF 因低沸 HF/夹带剂共沸物的作用,与夹带剂一起从塔顶蒸馏出。经由物流 190 向此第一塔中喂入足量的夹带剂,使可经由物流 120 从塔 110 获得塔底物形式的基本上不含夹带剂和 HF 的 HFC-1234ze 与 HFC-245fa 或 HFC-245eb。然后可任选经由常规蒸馏,使物流 120 中的 HFC-1234ze 与 HFC-245fa 或 HFC-245eb 彼此分离,并且任选使 HFC-245fa 或 HFC-245eb 再循环回到脱氟化氢反应器中,以形成 HFC-1234ze。经由物流 130 从塔 110 移出的馏出液包含塔给料 100 和 190 中基本上所有的夹带剂和 HF,并且任选包含某些 HFC-245fa 或 HFC-245eb 和 / 或 HFC-1234ze。将此第一馏出液流 130 经由冷凝器 140 冷凝以形成物流 150,然后将其与得自第二蒸馏塔 210 的已冷凝的馏出液流 250 混合,并且按需要,与经由物流 260 加入的附加新鲜夹带剂混合。将此合并的物流经由冷却器 160 再次冷却,并且经由物流 170 送至滗析器 180,其中它分成单独的富含夹带剂的液体馏分和富含 HF 的液体馏分,它们分别经由物流 190 和 200 移出。存在于滗析器中的大部分 HFC-245fa 或 HFC-245eb 和 HFC-1234ze 分配到富含夹带剂的相馏分中。将富含夹带剂的馏分经由物流 190 喂入到第一蒸馏塔 110 中。将得自滗析器的富含 HF 的馏分经由物流 200 喂入到包含 8 个理论塔板并且在一定条件下运转的第二蒸馏塔 210 中,使制得基本上不含 HFC-245fa 或 HFC-245eb、HFC-1234ze 和夹带剂的 HF 塔底流,并且经由物流 220 移出。将得自塔 210 的经由物流 230 移出的馏出液经由冷凝器 240 冷凝,并且经由物流 250 移出,所述馏出液包含塔给料(物流 200)中所含的基本上所有 HFC-245fa 或 HFC-245eb、HFC-1234ze 和夹带剂以及没有回收到的物流 220 中的 HF。使冷凝后的馏出液流 250 与得自第一塔的冷凝后的馏出液流 150 混合,并且按需要,与经由物流 260 加入的新鲜夹带剂混合,然后冷却并且喂入到滗析器中,以进一步分离。

[0139] 在另一个实施方案中,可使用 HFC-1234ze 作为夹带剂,通过共沸蒸馏从包含 HF、HFC 和 HFC-1234ze 的混合物中分离出与 HF 形成均相共沸物的氢氟烃(HFC),然后使用加入的化合物作为夹带剂,经由共沸蒸馏分离 HFC-1234ze 与 HF。就实施此分离方法而言,HF 和 HFC-1234ze 无需在低温下可部分混溶,只要 HF-HFC-1234ze 共沸物具有比 HF-HFC 共沸物更低的沸点。为示例起见,HFC-1234ze 为 HFC-1234ze,并且 HFC 为 HFC-245fa 和 / 或 HFC-245eb。

[0140] 现参照图 5,将包含 HF、HFC-1234ze 和 HFC-245fa 或 HFC-245eb 的至少一种的物流经由物流 10 喂入到第一蒸馏塔 30 中,所述塔在一定条件下运转以获得低沸 HF/HFC-1234ze

共沸物,将所述共沸物作为馏出液经由物流 50、70 和 100 移出。可以一定的方式设计和运转此第一塔,使得近共沸馏出液基本上不含 HFC-245fa 和 / 或 HFC-245eb。通过将足量的补充 HFC-1234ze 从第二塔底经由物流 20 再循环至第一塔,基本上所有的 HF 以 HF/HFC-1234ze 共沸物形式从塔顶蒸馏出,使可经由物流 40 从塔 30 获得塔底产物形式的基本上不含 HFC-1234ze 和 HF 的 HFC-245eb 和 / 或 HFC-245fa。然后可任选使 HFC-245fa 和 / 或 HFC-245eb 再循环回到反应器中以制得 HFC-1234ze,或可进一步纯化,然后再循环。这表明 HFC-1234ze 用作夹带剂以从 HFC 中移除 HF。

[0141] 如图 3 所述,可将得自第一塔的馏出液喂入到第二蒸馏塔中,与得自第二塔和第三塔的馏出液流混合,冷却然后送至滗析器中,或分流到这两个送达地点中。在此实施方案中,将得自第一塔 30 的馏出液经由物流 100 喂入到第二塔 110 中。同样将富含夹带剂的物流经由物流 190 喂入到此第二塔中。在一定条件下运转蒸馏塔 110,使得经由物流 130 移出的馏出液包含塔 给料 100 和 190 中基本上所有的夹带剂和 HF,并且获得基本上不含 HF 和夹带剂的 HFC-1234ze 塔底产物,其经由物流 120 移出。如前所述,使部分 HFC-1234ze 塔底物流 120 经由物流 20 再循环至第一塔中,并且使其余物流成为纯 HFC-1234ze 产物,经由物流 125 移出。馏出液流 130 经由冷凝器 140 冷凝以形成物流 150,然后将其与得自第二蒸馏塔的已冷凝的馏出液流 250 混合,并且按需要,与经由物流 260 加入的新鲜夹带剂混合。将此合并的物流经由冷却器 160 冷却,并且经由物流 170 送至滗析器 180,其中它分成单独的富含夹带剂的液体馏分和富含 HF 的液体馏分,它们分别经由物流 190 和 200 移出。存在于滗析器中的大部分 HFC-1234ze 分配到富含夹带剂的相馏分中。将滗析器中富含夹带剂的馏分经由物流 190 喂入到塔 110 中。将滗析器中富含 HF 的馏分经由物流 200 喂入到在一定条件下运转的第三蒸馏塔 210 中,上述条件下制得由基本上不含 HFC-1225zc 和夹带剂的 HF 组成的塔底产物,其经由物流 220 移出。将得自塔 210 的经由物流 230 移出的馏出液经由冷凝器 240 冷凝以形成物流 250,所述馏出液包含塔给料(物流 200)中所含的基本上所有的 HFC-1234ze 和夹带剂,以及没有回收到的物流 220 中的 HF。使冷凝后的馏出液流 250 与得自第二塔的冷凝后的馏出液流 150 混合,并且按需要,与经由物流 260 加入的新鲜夹带剂混合,然后冷却并且经由物流 170 喂入到滗析器中,以进一步分离。

[0142] 在一个实施方案中,用于使 HF 与 HFC-1234ze 以及任选的 HFC-245fa 和 / 或 HFC-245eb 分离的夹带剂包括:CFC-115(五氟氯乙烷)、CFC-114(1,2-二氯-1,1,2,2-四氟乙烷)、CFC-114a(1,1-二氯-1,2,2,2-四氟乙烷)、HCFC-21(二氯氟甲烷)、HCFC-124(1-氯-1,2,2,2-四氟乙烷)、HCFC-124a(1-氯-1,1,2,2-四氟乙烷)、HCFC-133a(1-氯-2,2,2-三氟乙烷)、HCFC-142b(1-氯-1,1-二氟乙烷)、HCFC-1122(1-氯-2,2-二氟乙烯)、HFC-1123(三氟乙烯)、1,1-二氟乙烯(HFC-1132a)、1,1,3,3,3-五氟丙烯(HFC-1225zc)、1,2,3,3,3-五氟丙烯(HFC-1225ye)、3,3,3-三氟丙烯(HFC-1243zf)、2,3,3,3-四氟丙烯(HFC-1234yf)、PFC-218(八氟丙烷)、PFC-C216(六氟环丙烷)、顺式-和反式-PFC-1318(八氟-2-丁烯)、PFC-1216(六氟丙烯,HFP)、PFC-C318(八氟环丁烷)、PFC-31-10my(十氟丁烷)、PFC-2316(六氟丁二烯)、PEVE(全氟乙基乙烯基醚)、PMVE(全氟甲基乙烯基醚)、SF₆(六氟化硫)、Cl₂(氯)、环丙烷、C₂H₆(乙烷)、丙烷、正丁烷、异丁烷、2,2-二甲基丙烷、1-丁烯、异丁烯、1,3-丁二烯、顺式-和反式-2-丁烯、1-丁炔、乙烯基乙炔、六氟丙酮、1,1-二氟二甲基醚、五氟乙基甲基醚、四氟二甲基醚、以及它们

的混合物。

[0143] 在另一个实施方案中,可有效地使 HF 与 HFC-1234ze 以及任选的 HFC-245fa 和 / 或 HFC-245eb 分离的夹带剂包括正丙烷和乙烷。

[0144] 在另一个实施方案中,提供了从 HFC-1234ze、HF 和 HFC-245fa 或 HFC-245eb 的至少一种的混合物中分离 HFC-1234ze 的方法,所述方法包括:

[0145] a) 使所述混合物经历第一蒸馏步骤,其中喂入得自第二蒸馏步骤的附加 HFC-1234ze,以形成包含 HFC-1234ze 与 HF 的共沸物的第一馏出液,以及包含 HFC-245fa 或 HFC-245eb 的至少一种的第一塔底组合物;

[0146] b) 将所述第一馏出液喂入到第二蒸馏步骤中,以形成包含 HFC-1234ze 与 HF 的共沸物的第二馏出液,以及包含基本上不含 HF 的 HFC-1234ze 的第二塔底组合物;

[0147] c) 使所述第二馏出液冷凝以形成两个液相,即 i) 富含 HF 的相,和 ii) 富含 HFC-1234ze 的相;以及

[0148] d) 使富含 HFC-1234ze 的所述相从 (c) 再循环回到第一蒸馏步骤中。在另一个实施方案中,所述方法还可包括将富含 HF 的相喂入到第三蒸馏步骤中,以形成包含 HFC-1234ze 和 HF 共沸物的第三馏出液,以及包含基本上不含 HFC-1234ze 的 HF 的第三塔底组合物。

[0149] 在另一个实施方案中,提供了从包含 HFC-1234ze、HF 和 HFC-245fa 或 HFC-245eb 的至少一种的混合物中分离 HF 的方法。所述方法包括:

[0150] a. 将夹带剂加入到包含 HFC-1234ze、HF 和 HFC-245fa 或 HFC-245eb 的至少一种的混合物中,从而形成第二混合物;

[0151] b. 在第一蒸馏步骤中蒸馏所述第二混合物,以形成包含 HF 和夹带剂的第一馏出液组合物,以及包含 HFC-1234ze 和 HFC-245fa 或 HFC-245eb 的至少一种的第一塔底组合物;

[0152] c. 使所述第一馏出液组合物冷凝以形成两个液相,即 (i) 富含夹带剂的相,和 (ii) 富含 HF 的相;以及

[0153] d. 使富含夹带剂的相再循环回到第一蒸馏步骤中。

[0154] 在另一个实施方案中,所述方法还可包括将富含 HF 的相喂入到第二蒸馏步骤中,并且形成包含夹带剂和 HF 共沸物的第二馏出液组合物,以及包含基本上不含夹带剂的 HF 的第二塔底组合物。在另一个实施方案中,所述方法还包括使所述第二馏出液组合物再循环回到两个液相中。

[0155] 在如图 3、5、6 和 7 所述和所示的任何实施方案中,可将夹带剂加入到第一蒸馏步骤中,以有助于从 HFC-245eb 或 HFC-245cb 的至少一种中移除氟化氢。此变型旨在包括于权利要求范畴内。

[0156] 5. 从 HFC-1234ze 和 HFC-1234yf 的同时制备反应中分离产物

[0157] 已发现,还可使用 HFC-1234yf/HF 共沸物,以有益于 HFC-1234yf 和 HFC-1234ze 的同时制备反应。HFC-1234yf 可由 HFC-245eb (CF₃CHFCH₂F, 1,1,1,2,3- 五氟丙烷) 和 / 或 HFC-245cb (CF₃CF₂CH₃, 1,1,1,2,2- 五氟丙烷) 的脱氟化氢反应制得。如果将 HFC-245eb 和 / 或 HFC-245cb 以及 HFC-245fa 和 / 或 HFC-245eb 同时喂入到包含适宜脱氟化氢催化剂并且在适宜温度下运转的反应器中,则将获得包含 HFC-1234yf、HFC-1234ze、HF、未反应的 HFC-245eb 和 / 或 HFC-245cb、以及未反应的 HFC-245fa 的混合物。脱氟化氢反应更详细

地描述于 PCT 公开号 W02008/002500(申请号 PCT/US07/14645) 中。常规蒸馏方法难以将 HFC-1234ze 与 HFC-1234yf 分离。

[0158] 在一个实施方案中,提供了使 HFC-1234yf 与 HFC-1234ze 分离的方法,所述方法包括 a) 将 HFC-245eb 和 / 或 HFC-245cb 和 / 或 HFC-245fa、HFC-1234ze、HFC-1234yf 和 HF 的混合物喂入到第一蒸馏塔中 ;b) 将包含 HFC-1234yf 和 HF 的共沸组合物作为第一馏出液组合物移出 ;以及 c) 将包含 HFC-245eb 和 / 或 HFC-245cb 和 / 或 HFC-245fa 以及 HFC-1234ze 的组合物作为第一塔底组合物移出。

[0159] 在另一个实施方案中,所述第一塔底组合物可包含基本上不含 HF 的 HFC-245eb 和 / 或 HFC-245cb 和 / 或 HFC-245fa 以及 HFC-1234ze。就此实施方案而言,必须存在足够的 HFC-1234yf,以使所述混合物中的所有 HF 共沸。在一个实施方案中,可将纯的 HFC-1234yf 与所述混合物一起喂入到蒸馏塔中。在另一个实施方案中,如上文所述,可将所述第一馏出液组合物冷凝以形成两个液相,并且喂入到滗析器中。然后可将得自滗析器的富含 HFC-1234yf 的相加回至第一蒸馏塔中。

[0160] 在另一个实施方案中,包含 HFC-245eb 和 / 或 HFC-245cb 和 / 或 HFC-245fa 和 HFC-1234ze 的第一塔底组合物可经由任何已知的方法分离,如常规的分馏。

[0161] 在一个实施方案中,可将所述第一馏出液组合物处理,以通过如本文所述那些的方法使 HFC-1234yf 与 HF 分离,从而制得基本上不含 HF 的 HFC-1234yf。

[0162] 在一个实施方案中,仅将 HFC-245eb 喂入到脱氟化氢反应器中。在此实施方案中,由于 HF/HFC-1234yf 共沸物在给料混合物的所有 HF 共沸物中具有最低的沸点,因此使用得自脱氟化氢反应器的给料中所含的 HFC-1234yf 作为夹带剂以从包含 HFC-245eb、HFC-1234ze、HFC-1234yf 和 HF 的给料混合物中移除 HF。

[0163] 现参照图 6,将离开脱氟化氢反应器的包含未反应的 HFC-245eb、HF、HFC-1234yf 和 E-HFC-1234ze 的给料流 10 喂入到第一蒸馏塔 20 中。运转塔 20,使得给料中基本上所有的 HFC-245eb、大部分 E-HFC-1234ze、以及给料中较少量的 HFC-1234yf 从塔底经由物流 30、基本上不含 HF 地从塔底移出。物流 30 可任选经历进一步纯化,或可再循环至脱氟化氢反应器中。基本上所有的 HF、大部分 HFC-1234yf 以及任选不同量的 HFC-245eb 和 / 或 E-HFC-1234ze 从塔顶经由物流 40 移出,在冷凝器 50 中冷凝,在冷却器 60 中冷却,并且喂入到第一滗析器 70 中,其中形成富含 HF 的第一相馏分和富含氟烯烃的第一相馏分。所述富含氟烯烃的第一相馏分经由物流 90 移出,并且分成两部分。第一部分作为回流液经由物流 95 回至第一塔 20,并且剩余部分经由物流 100 送至第二蒸馏塔 110。调节物流 95 的流量,使得物流 95 包含足量的附加 HFC-1234yf,以使物流 10 中含有的基本上所有的 HF 因低沸 HF/HFC-1234yf 共沸物的存在而能够从塔 20 顶部蒸馏出。

[0164] 将物流 100(一部分得自滗析器 70 的富含氟烯烃的第一相)喂入到第二蒸馏塔 110 中,其中它分成基本上不含 HF 的经由物流 120 移出的氟烯烃 塔底产物,和经由物流 130 移出的与 HF/HFC-1234yf 共沸物类似的馏出液组合物。

[0165] 将富含 HF 的第一相馏分(得自第一滗析器 70)经由物流 80,同时将得自第二滗析器 180 的富含 HF 的第二相馏分经由物流 200,喂入到第三蒸馏塔 210 中。喂入到第三蒸馏塔 210 中的两股给料(物流 80 和 200)具有相对于 HF/HFC-1234yf 共沸物包含过量 HF 的组成,使可在塔 210 中获得基本上不含 HFC-1234yf 的 HF 塔底产物,并且经由物流 220 移

出。得自第三塔的馏出液具有类似 HF/HFC-1234yf 共沸物的组成,并且经由物流 230 移出。将得自塔 110 和 210 的馏出液(物流 130 和 230)分别在冷凝器 140 和 240 中冷却,分别形成物流 150 和 250,将它们混合在一起,并且首先送至第二冷却器 160 中,然后送至第二汽析器 180 中,其中形成富含氟烯烃的第二液相馏分和富含 HF 的第二液相馏分。将富含氟烯烃的第二馏分经由物流 190 从汽析器 180 移出,并且喂入到第二塔 110 中,以进一步分离。将富含 HF 的第二馏分经由物流 200 从汽析器 180 移出,并且喂入到第三塔 210 中,以进一步分离。

[0166] 在另一个实施方案中,可在一定条件下运转塔 20,致使给料物流 10 中基本上所有的 E-HFC-1234ze 与 HF 和 HFC-1234yf 一起蒸馏出,从而能够从塔底经由物流 30 移出基本上不含 HF、HFC-1234yf 和 E-HFC-1234ze 的 HFC-245eb 物流。

[0167] 在另一个实施方案中,可在一定条件下运转塔 20,致使可从塔 20 底部移出给料物流 10 中基本上所有的 E-HFC-1234ze。此实施方案的结果将为,制得基本上不含 E-HFC-1234ze 的 HFC-1234yf。

实施例

[0168] 本文所描述的概念将在下列实施例中进一步描述,所述实施例不限制在权利要求中描述的本发明的范畴。

[0169] 实施例 1

[0170] 在碳质催化剂上由 HFC-245fa 生成 HFC-1234ze(E 和 Z 异构体)的脱氟化氢反应

[0171] 向 Hastelloy™ 镍合金反应器(1.0" OD×0.854" ID×9.5" L)中,填装 14.32g(25mL)球形(8目)三维基质多孔碳质材料,所述材料基本上按照美国专利 No. 4,978,649 中所述制得,所述文献以引用方式并入本文。经由夹在反应器外壁上的 5"×1" 陶瓷带状加热器,加热所述反应器的填装部分。热电偶放置于反应器壁和加热器之间,测定反应器温度。在向所述反应器中填装所述碳质材料后,使氮气(10mL/min)通过反应器,并且在一小时期间内使温度升至 200°C,并且在此温度下再保持 4 小时。然后将反应器温度升至所期望的操作温度,并且使 HFC-245fa 和氮气流开始通过反应器。

[0172] 将反应器总流出物的一部分在线取样,使用配备质量选择检测器的气相色谱仪(GC-MS),进行有机产物分析。用苛性碱水溶液处理包含有机产物并且还包含无机酸诸如 HF 的大量反应器流出物,以进行中和。

[0173] 以 GC 面积%形式获得的结果总结于表 1 中。

[0174] 表 1

[0175]

反应器温度 (°C)	HFC-245fa 进料 (mL/min)	N ₂ 进料 (mL/min)	摩尔百分比			
			E-HFC- 1234ze	Z-HFC- 1234ze	HFC- 245fa	未知物
200	10	20	0.1	ND	99.6	0.3
250	10	20	0.8	ND	99.0	0.2
300	10	20	8.9	ND	90.9	0.2
350	10	10	31.6	5.7	62.3	0.4
350	10	5	42.4	8.7	48.3	0.6

[0176] ND = 未检测到

[0177] 实施例 2

[0178] 在氟化氧化铝催化剂上由 HFC-245fa 生成 HFC-1234ze (E 和 Z 异构体) 的脱氟化氢反应

[0179] 向 15 英寸 × 3/8 英寸的 Hastelloy 管中, 填充 7.96 克 (13cc) 研磨至 12-20 目的 γ -氧化铝。通过在氮气吹扫 (50s ccm, $8.3 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$) 下, 在 200°C 下加热 15 分钟, 活化催化剂。将温度升至 325°C 并保持 10 分钟, 升至 400°C 并保持 20 分钟, 然后降至 300°C 并保持 60 分钟。将氮气减至 35s ccm ($5.8 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$), 并且以 12sccm ($2.0 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$) 的流量使无水 HF 蒸汽进料 35 分钟。然后将温度升至 325°C 并保持 60 分钟, 升至 350°C 并保持 60 分钟, 升至 375°C 并保持 90 分钟, 升至 400°C 并保持 30 分钟, 以及 升至 425°C 并保持 40 分钟。然后将氮气减至 25sccm ($4.2 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$), 并且将 HF 升至 20s ccm ($3.3 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$) 并保持 20 分钟。然后将氮气减至 15s ccm ($2.5 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$), 并且将 HF 升至 28s ccm ($4.7 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$) 并保持 20 分钟。然后将氮气减至 5s ccm ($8.3 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{s}$), 并且将 HF 升至 36s ccm ($6.0 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$) 并保持 20 分钟。然后将氮气关闭, 并且将 HF 升至 40s ccm ($6.7 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$) 并保持 121 分钟。

[0180] 将反应器的温度设为 375°C, 并且以 5.46mL/h (20.80s ccm, $3.5 \times 10^{-7} \text{m}^3$) 的流量喂入 HFC-245fa, 并且以 5.2s ccm ($8.7 \times 10^{-8} \text{m}^3$) 的流量喂入氮气。由 GC 分析流出物, 并且结果示于表 2 中。

[0181] 表 2

[0182]

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

[0183] 实施例 3

[0184] 无夹带剂情况下使 E-HFC-1234ze 与 HF 分离的共沸蒸馏方法

[0185] 实施例 3 示出, 可在无夹带剂情况下通过共沸蒸馏使 HF 与 E-HFC-1234ze 分离。现参照图 1, 将包含 HF 和 E-HFC-1234ze 的组合物经由物流 100 喂入到第一塔 110 中。此第一塔包含 8 个理论塔板, 并且在适当条件下运转, 以获得低沸 HF/E-HFC-1234ze 共沸物。由于喂入到此第一塔中的 HF 超过与 E-HFC-1234ze 形成共沸物所需的量, 因此 HF 作为得自塔底的产物流经由物流 120 被回收, 而类似 HF/E-HFC-1234ze 共沸物的组合物作为馏出液经由物流 130 被回收。物流 130 在冷凝器 140 中冷凝, 与从第二塔中经由物流 250 再循环的近

共沸组合物混合,并且使合并的物流在冷却器 160 中再次冷却,并且送入到滗析器 180 中,其中合并的物流 170 分离成单独的富含 HF 的物流 190 和富含 E-HFC-1234ze 的物流 200。将物流 190 作为回流再循环至第一塔中。将物流 200 喂入到包含 19 个理论塔板并且在适当条件下运转的第二蒸馏塔 210 的第一塔板上,以获得 HF/E-HFC-1234ze 共沸物。由于喂入到此第二塔中的 E-HFC-1234ze 超过形成低沸 HF/E-HFC-1234ze 共沸物所需的量,因此 E-HFC-1234ze 作为得自塔底的产物流经由物流 220 被回收,而类似 HF/E-HFC-1234ze 共沸物的组合物作为馏出液经由物流 230 被回收。物流 230 在冷凝器 240 中冷凝,与经由物流 150 得自第一塔的近共沸组合物混合,并且喂入到冷却器 160 中,然后喂入到滗析器 180 中。

[0186] 采用测定和计算出的热力学性质,计算出表 3 中的数据。

[0187] 表 3

[0188]

组分或变量	第一蒸馏塔进料	第一塔馏出液	第一蒸馏塔底物 (HF 产物)	富含 HF 的相 (得自滗析器)	富含 E-HFC-1234ze 的相 (得自滗析器)	第二馏出液	第二蒸馏塔底物 (E-HFC-1234ze 产物)
物流号	100	130	120	190	200	230	220
HF, 重量%	14.9	8.0	100	15.5	1.7	5.5	1ppm
E-HFC-1234ze, 重量%	85.1	92.0	10ppm	84.5	98.3	94.5	100
温度, °C	30.0	48.9	102	-40.0	-40.0	49.2	54.0
压力, psia	165	160	160	159	159	160	160

[0189] 实施例 4

[0190] 使用丙烷作为夹带剂情况下使 E-HFC-1234ze 与 HF 分离的共沸蒸馏方法

[0191] 实施例 4 示出,可使用丙烷作为夹带剂,通过共沸蒸馏使 HF 与 E-HFC-1234ze 分离。

[0192] 现参照图 2,将包含 HF 和 E-HFC-1234ze 的组合物经由物流 100 喂入到包含 9 个理论塔板的第一塔 110 中。同样将富含 HF 和稀少丙烷的组合物经由物流 190 喂入到塔 110 的第一塔板上。由于物流 100 和 190 中的 HF 合并量超过形成低沸 HF/丙烷和 HF/E-HFC-1234ze 共沸物所需的量,因此 HF 作为得自塔 110 底部的基本上不含 E-HFC-1234ze 和丙烷的产物流经由物流 120 被回收。相对于合并的给料 100 和 190,富含 E-HFC-1234ze 和丙烷的三元组合物作为馏出液经由物流 130 被回收。物流 130 经由冷凝器 140 冷凝,形成物流 150,并且将其与得自第二蒸馏塔的已冷凝的馏出液流 250 混合,并且按需要,与经由物流 260 加入的附加丙烷混合。将合并的物流 150、250 和 260 送入到冷却器 160 中,然后送入到滗析器 180 中,其中再次冷却的液流 170 分成富含 HF 的液相馏分和富含丙烷的液相馏分,它们分别经由物流 190 和 200 移出。存在于滗析器中的 E-HFC-1234ze 主要分配到富含丙烷的液相馏分中。物流 190 再循环至第一塔中。将滗析器中含稀少 HF 的液相馏分经由物流 200 喂入到第二蒸馏塔 210 的第一塔板上。塔 210 包含 25 个理论塔板。由于物流 200 中 E-HFC-1234ze 的量超过形成低沸丙烷/E-HFC-1234ze、E-HFC-1234ze/HF、和丙烷/E-HFC-1234ze/HF 共沸物所需的量,即物流 200 的组成位于由这三种共沸组合物和纯 E-HFC-1234ze 限定的蒸馏区

域内,因此 E-HFC-1234ze 作为得自塔 210 底部的基本上不含 HF 和丙烷的产物流经由物流 220 被回收。相对于物流 200 富含丙烷和 HF 并且在相同蒸馏区域内的三元组合物作为馏出液经由物流 230 离开第二塔的塔顶。物流 230 由冷凝器 240 冷凝,形成物流 250,并且与如前所述的物流 150 和 260 混合。

[0193] 采用测定和计算出的热力学性质,计算出表 4 中的数据。

[0194] 表 4

[0195]

组分或变量	第一蒸馏塔进料	第一馏出液	第一蒸馏塔底物(HF产物)	富含 HF 的相(得自萘析器)	富含丙烷的相(得自萘析器)	第二馏出液	第二蒸馏塔底物(E-HFC-1234ze产物)
物流号	100	130	120	190	200	230	220
HF, 重量%	14.9	8.0	100	15.6	0.79	1.3	<1ppm
HFC-1234ze, 重量%	85.1	90.4	1ppm	81.2	76.2	59.3	100
丙烷, 重量%	0	1.6	<1ppm	3.2	23.0	39.3	1ppm
温度, °C	25.0	35.4	88.6	-20.0	-20.0	18.4	41.2
压力, psia	115	115	115	115	115	115	115

[0196] 实施例 5

[0197] 此实施例示出其中 HF 可与 E-HFC-1234ze 和 HFC-245fa 分离的一种方法。此实施例中的给料混合物组成与可得自部分转化情况下运转的脱氟化氢反应器的那些相同,即,它包含等摩尔量的 HF 和 E-HFC-1234ze。

[0198] 现参照图 4,将包含 HF、E-HFC-1234ze 和 HFC-245fa 的物流经由物流 100 喂入到第一蒸馏塔 110 中。同样将富含夹带剂的物流经由物流 190 喂入到此塔中。在此实施例中,丙烷用作夹带剂。

[0199] 塔 110 包含 34 个理论塔板,并且在一定条件下运转,以使 HF 因低沸 HF/丙烷共沸物的作用,与夹带剂一起从塔顶蒸馏出。经由物流 190 向此第一塔中喂入足量的丙烷,使可经由物流 120 从塔 110 获得塔底物形式的基本上不含丙烷和 HF 的 E-HFC-1234ze 与 HFC-245fa。然后可任选经由常规蒸馏,使物流 120 中的 E-HFC-1234ze 与 HFC-245fa 彼此分离,并且任选使 HFC-245fa 再循环回到脱氟化氢反应器中,以形成 HFC-1234ze。经由物流 130 从塔 110 移出的馏出液包含塔给料 100 和 190 中基本上所有的丙烷和 HF,并且任选包含某些 HFC-245fa 和 / 或 E-HFC-1234ze。将此第一馏出液流 130 经由冷凝器 140 冷凝以形成物流 150,然后将其与得自第二蒸馏塔的已冷凝的馏出液流 250 混合,并且按需要,与经由物流 260 加入的附加新鲜丙烷混合。将此合并的物流经由冷却器 160 再次冷却,并且经由物流 170 送至萘析器 180,其中它分成单独的富含夹带剂的液体馏分和富含 HF 的液体馏分,它们分别经由物流 190 和 200 移出。存在于萘析器中的大部分 HFC-245fa 和 E-HFC-1234ze 分配到富含丙烷的相馏分中。将富含丙烷的馏分经由物流 190 喂入到第一蒸馏塔 110 中。将得自萘析器的富含 HF 的部分经由物流 200 喂入到包含 8 个理论塔板并且在一定条件下运转的第二蒸馏塔 210 中,使制得基本上不含 HFC-245fa、E-HFC-1234ze 和丙烷的 HF 塔底

流,并且经由物流 220 移出。将得自塔 210 的经由物流 230 移出的馏出液经由冷凝器 240 冷凝,并且经由物流 250 移出,所述馏出液包含塔给料(物流 200)中所含的基本上所有 HFC-245fa、E-HFC-1234ze 和丙烷以及没有回收到的物流 220 中的 HF。使冷凝后的馏出液流 250 与得自第一塔的冷凝后的馏出液流 150 混合,并且按需要,与经由物流 260 加入的新鲜夹带剂混合,然后冷却并且喂入到滗析器中,以进一步分离。

[0200] 采用测定和计算出的热力学性质,通过计算获得表 5 中的数据。

[0201] 表 5

[0202]

组分或变量	给料	第一塔底物	第一馏出液	富含丙烷的相	富含 HF 的相	第二塔底物	第二馏出液
物流号	100	120	130	190	200	220	230
HF, 重量%	6.4	<1ppm	3.2	0.2	43.7	100	34.1
HFC-245fa, 重量%	57.1	61.0	11.5	11.9	11.1	2ppm	13.0
E-HFC-1234ze, 重量%	36.5	39.0	29.1	30.0	43.6	<1ppm	51.0
丙烷, 重量%	0	1ppm	56.2	57.9	1.6	<1ppm	1.9
温度, °C	30.0	59.5	17.2	-35.0	-35.0	88.9	66.5
压力, psia	165	116	115	115	115	116	115

[0203] 实施例 6

[0204] 此实施例示出,使用 E-HFC-1234ze 作为夹带剂, HF、E-HFC-1234ze 和 HFC-245eb 的分离情况。此混合物的一个可能来源是部分转化情况下实施的 HFC-245eb 脱氟化氢过程。

[0205] 现参照图 3,将包含 HF、E-HFC-1234ze 和 HFC-245eb 的物流经由物流 10 喂入到包含 40 个理论塔板的第一蒸馏塔 30 的第 33 个塔板上,所述塔在一定条件下运转,以在塔顶获得低沸 HF/E-HFC-1234ze 共沸物,其作为得自塔顶的蒸汽经由物流 50 移出。使足量的补充 E-HFC-1234ze 经由物流 20 从第二塔塔底再循环回到此第一塔 30 的第 12 个塔板上,以能够从 HFC-245eb 中移除基本上所有的 HF。经由物流 40,作为塔底产物得自第一塔 30 的 HFC-245eb 基本上不含 E-HFC-1234ze 和 HF,并且本身可再循环到脱氟化氢反应过程中。

[0206] 将蒸汽物流 50 中的 HF/E-HFC-1234ze 近共沸组合物冷凝,并且分成回流物流 80 和馏出液流 90。在图 3 中,可将馏出液流 90 经由物流 100 喂入到第二蒸馏塔 110 中,或可与馏出液流 150 和 250 混合,并且送至冷却器 160 中,或在这两股送达地点间分配。

[0207] 就此实施例而言,没有馏出液流 90 经由物流 100 直接喂入到塔 110 中。相反,物流 90 经由物流 260 与分别得自第二塔和第三塔的馏出液流 150 和 250 混合,并且送至冷却器 160 中,形成再冷却物流 170,将其喂入到滗析器 180 中。在滗析器中,物流 170 分离成富含 E-HFC-1234ze 的液体馏分和富含 HF 的液体馏分,将它们分别作为物流 190 和 200 移出。将得自滗析器的富含 E-HFC-1234ze 的物流经由物流 190 喂入到包含 19 个理论塔板并且在一定条件下运转的第二蒸馏塔 110 中,以获得 E-HFC-1234ze/HF 共沸物,将所述共沸物以馏出液流 130 形式在塔顶蒸馏出,在冷凝器 140 中冷凝,并且经由物流 150 与得自第一塔和第三塔的馏出液混合。塔 110 经由物流 120 产出基本上不含 HF 的 E-HFC-1234ze 塔底物流。如前所述,使部分 E-HFC-1234ze 塔底物流 120 经由物流 20 再循环至第一塔中,并且使其其余物流成为纯 E-HFC-1234ze 产物,经由物流 125 移出。将得自滗析器的富含 HF 的物流

经由物流 200 喂入到包含 9 个理论塔板并且在一定条件下运转的第三蒸馏塔 210 中,以获得 E-HFC-1234ze/HF 共沸物,将所述共沸物以馏出液流 230 形式在塔顶蒸馏出,将其在冷凝器 240 中冷凝,并且经由物流 250 与得自第一塔和第二塔的馏出液混合。塔 210 经由物流 220 产出基本上不含 E-HFC-1234ze 和 HFC-245eb 的 HF 塔底物流。

[0208] 采用测定和计算出的热力学性质,通过计算获得表 6 中的数据。

[0209] 表 6

[0210]

组分或变量	给料	第一塔底物	第一馏出液	第二塔底物	第二馏出液	富含 E-HFC-1234ze 的相	富含 HF 的相	第三塔底物	第三馏出液
物流号	10	40	90	120	130	190	200	220	230
HF, 重量%	4.0	<1ppm	4.7	1ppm	5.9	1.7	15.5	100	7.8
HFC-245eb 重量%	71.3	100	1ppm	1ppm	<1ppm	<1ppm	<1ppm	<1ppm	<1ppm
E-HFC-1234ze 重量%	24.7	3ppm	95.3	100	94.1	98.3	84.5	1ppm	92.2
温度, °C	27.7	61.1	12.6	37.9	33.7	-40.0	-40.0	84.9	33.5
压力, psia	61	55	55	105	105	105	105	105	105

[0211] 实施例 7

[0212] 此实施例示出,使用正丙烷作为加入的夹带剂,通过共沸蒸馏从包含 HF、HFC-245fa 和 E-HFC-1234ze 的混合物中分离与 HF 和 E-HFC-1234ze 形成共沸物的 HFC-245fa 的情况,所述 E-HFC-1234ze 与 HF 部分混溶并且形成共沸物。

[0213] 现参照图 7,将包含 HF、E-HFC-1234ze 和 HFC-245fa 的混合物经由物流 10 从包含 40 个理论塔板的第一蒸馏塔 20 顶部喂入到第 25 个塔板上。使用给料混合物中的 E-HFC-1234ze 作为夹带剂,通过在此第一蒸馏塔 20 中共沸蒸馏,使存在于物流 10 中的 HFC-245fa 与 HF 和 E-HFC-1234ze 分离。然而,得自脱氟化氢方法的等摩尔量的 HF/E-HFC-1234ze 混合物不包含足量的 E-HFC-1234ze,以使所有 HF 从塔顶蒸馏出。因此,经由以回流物形式加入到第一塔 20 顶部的富含 E-HFC-1234ze 的第二物流 95,加入量足以致使所有 HF 从 HFC-245fa 中蒸馏出的补充 E-HFC-1234ze。塔 20 在一定条件下运转,以获得低沸 HF/E-HFC-1234ze 共沸物,其作为馏出液经由物流 40 移出。经由物流 30 从塔底部移出基本上不含 HF 的包含 HFC-245fa 的混合物,并且如果需要,可再回至脱氟化氢反应步骤中。

[0214] 将蒸汽物流 40 在第一冷凝器 50 和第一冷却器 60 中冷凝和冷却,然后送至第一汽析器 70 中,其中形成富含 HF 的液相馏分和富含 E-HFC-1234ze 的液相馏分,并且分别经由物流 80 和 90 移出。使经由物流 90 移出的一部分富含 E-HFC-1234ze 的汽析器液相馏分作为回流物以及作为如前所述的补充 E-HFC-1234ze 源经由物流 95 回至第一塔中,并且将剩余部分经由物流 100 喂入到第二蒸馏塔 110(包含 19 个理论塔板)的第一塔板上,其中它分成经由物流 120 移出的基本上不含 HF 的 E-HFC-1234ze 塔底产物,和经由物流 130 移出的馏出液组合物。将第一汽析器中富含 HF 的相馏分经由物流 80 喂入到第三蒸馏塔 210 中。喂入到第三蒸馏塔中的两股给料(物流 80 和 200)具有相对于所述共沸物包含过量 HF 的组成,使可在塔 210 中获得基本上不含 E-HFC-1234ze 和丙烷的 HF 塔底产物,并且经由物流 220 移出。相对于合并的给料 80 和 200,得自第三塔的馏出液富含 E-HFC-1234ze 和丙烷,

并且经由物流 230 移出。与上文实施例一样,将得自塔 110 和 210 的馏出液(物流 130 和 230)分别在冷凝器 140 和 240 中冷凝,形成物流 150 和 250,将它们与按需要经由物流 260 加入的附加丙烷混合在一起,并且首先送至第二冷却器 160 中,然后送至第二汽析器 180 中,其中形成单独的富含丙烷的液相馏分和富含 HF 的液相馏分。将富含丙烷的馏分经由物流 190 从汽析器 180 中移出,并且喂入到第二塔 110 中,以进一步分离。将富含 HF 的馏分经由物流 200 从汽析器 180 移出,并且喂入到第三塔 210 中,以进一步分离。

[0215] 采用测定和计算出的热力学性质,通过计算获得表 7 中的数据。

[0216] 表 7

[0217]

组分或变量	给料	第一塔底物	第一富含 HF 的相	富含 E-HFC-1234ze 的相	第二塔底物	第二馏出液	富含丙烷的相	富含 HF 的第二相	第三塔底物	第三馏出液
物流号	10	30	80	90	120	130	190	200	220	230
HF, 重量%	5.0	<1ppm	15.5	1.7	<1ppm	0.25	0.2	41.4	100	8.3
HFC-245fa 重量%	66.7	100	<1ppm	<1ppm	<1ppm	<1ppm	<1ppm	<1ppm	<1ppm	<1ppm
E-HFC-1234ze 重量%	28.3	<1ppm	84.5	98.3	100	41.3	48.4	57.0	1ppm	91.4
丙烷, 重量%	0	0	0	0	10ppm	58.4	51.4	1.6	<1ppm	0.32
温度, °C	37.0	53.6	-40.0	-40.0	16.2	-8.4	-40.0	-40.0	60.7	12.7
压力, psia	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55

[0218] 在本发明的其它实施方案中, (a) 可将冷凝器 140 和 240 合并成单一单元, (b) 可将冷却器 60 和 160 合并成单一单元, 并且可将汽析器 70 和 180 合并成一个单元, 如图 8 中所示, 或者 (c) 可将三个冷凝器 50、140 和 240 合并成单一单元, 可将冷却器 60 和 160 合并成单一单元, 并且可将汽析器 70 和 180 合并成一个单元。

[0219] 实施例 8

[0220] 由 HFC 245eb 生成 HFC-1234ze 和 HFC-1234yf 的脱氟化氢反应

[0221] 催化剂的制备

[0222] 向 Hastelloy[®]管 (1" 外径 × .854 内径 × 10" L) 中, 填充 25cc (16.68g) 研磨至 12-20 目的 γ -氧化铝。经由夹在反应器外壁上的 5.0" × 1" 陶瓷带状加热器, 加热所述反应器的填装部分。热电偶放置于反应器壁和加热器之间, 测定反应器温度。通过在 50sccm ($8.33 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$) 氮气吹扫下, 在 200°C 下加热过夜, 干燥催化剂。然后将氮气流降至 5sccm ($8.33 \times 10^{-8} \text{m}^3/\text{s}$), 并且开启 20sccm ($3.33 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$) 的 CFC-12 (二氯二氟甲烷) 流, 并且保持 60 分钟。将温度升至 325°C, 并且在此温度下再保持 60 分钟。停止 CFC-12 流, 并且在 50sccm ($8.33 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{s}$) 的氮气流下将反应器温度升至 400°C, 并且在此温度下再保持 60 分钟。然后使反应器达到所期望的操作温度。

[0223] 产物分析的一般方法

[0224] 下列一般方法是用于分析氟化反应产物的方法示例。将反应器总流出物的一部

分在线取样,以使用配备质量选择检测器的气相色谱 (GC/MS) 进行有机产物分析。气相色谱采用 20ft. (6.1m) 长 × 1/8in. (0.32cm) 直径的管,所述管包含承载在惰性碳载体上的 **Krytox[®]** 全氟化聚醚。氮气流量是 30mL/min ($5.0 \times 10^{-7} \text{m}^3/\text{sec}$)。气相色谱条件是,在 60°C 下初始保持三分钟时间,然后以 6°C / 分钟的速率程序升温至 200°C。

[0225] 脱氟化氢反应

[0226] 在各个反应器温度下,向包含如上制得的氟化氧化铝催化剂的反应器中,喂入 HFC-245eb 和氮气的蒸汽。就前四次分析而言,氮气与 HFC-245eb 的比率为 0.67 : 1,并且接触时间为 36 秒。就第五次分析而言,氮气与 HFC-245eb 的比率为 1 : 1,并且接触时间为 90 秒。由 GC/MS 分析离开反应器的产物,并且将以摩尔百分比为单位的结果总结于表 8 中。

[0227] 表 8

[0228]

反应器温度, °C	反应器输出浓度, 摩尔%			
	HFC-1234yf	E-HFC-1234ze	Z-HFC-1234ze	HFC-245eb
200	ND	ND	ND	99.9
300	14.3	3.6	0.8	81.2
350	28.2	9.5	2.3	60.0
400	45.4	18.9	4.4	31.3
400	52.0	22.0	5.4	20.4

[0229] ND = 未检测到

[0230] 实施例 9

[0231] 实施例 9 示出了经由 HFC-245eb 的蒸汽相脱氟化氢反应,同时制备氟烯烃 HFC-1234yf 和 E-HFC-1234ze 反应的分离方法。所述方法的给料假定,HFC-245eb 的转化率为 75%,HFC-1234yf 的选择性为 90%,E-HFC-1234ze 的选择性为 10%。就此实施例目的而言,忽略存在于给料中而加入到蒸馏过程中的少量 Z-HFC-1234ze 异构体。

[0232] 得自脱氟化氢反应器的给料中所含的 HFC-1234yf 用作夹带剂,以从包含 HFC-245eb、E-HFC-1234ze、HFC-1234yf 的给料混合物中移出 HF。这是可能的,因为 HF/HFC-1234yf 共沸物具有比给料混合物中任何其它 HF 共沸物更低的沸点。

[0233] 现参照图 6,将离开脱氟化氢反应器的包含未反应 HFC-245eb、HF、HFC-1234yf 和 E-HFC-1234ze 的给料物流 10 从包含 40 个理论塔板的第一蒸馏塔 20 顶部喂入到第 30 个塔板上。运转塔 20,使得给料中基本上所有的 HFC-245eb、大部分 E-HFC-1234ze、以及给料中较少量的 HFC-1234yf 基本上不含 HF,从塔底经由物流 30 移出。物流 30 可任选经历进一步纯化,或可再循环至脱氟化氢反应器中。基本上所有的 HF、大部分 HFC-1234yf 以及任选不同量的 HFC-245eb 和 / 或 E-HFC-1234ze 从塔顶经由物流 40 移出,在冷凝器 50 中冷凝,在冷却器 60 中冷却,并且喂入到第一汽析器 70 中,其中形成富含 HF 的第一相馏分和富含氟烯烃的第一相馏分。所述富含氟烯烃的第一相馏分经由物流 90 移出,并且分成两部分。第一部分作为回流液经由物流 95 回至第一塔,并且剩余部分经由物流 100 送至第二蒸馏塔 110。调节物流 95 的流量,使得物流 95 包含足量的附加 HFC-1234yf,以使物流 10 中含有的基本上所有的 HF 因低沸 HF/HFC-1234yf 共沸物的存在而能够从塔 20 顶部蒸馏出。

[0234] 将物流 100 与得自第二汽析器 180 的富含氟烯烃的第二相馏分一起经由物流 190 喂入到第二蒸馏塔 110(包含 19 个理论塔板)的第一塔板上。将合并的物流 100 和 190 分成经由物流 120 移出的基本上不含 HF 的氟烯烃塔底产物,和经由物流 130 移出的与 HF/HFC-1234yf 共沸物类似的馏出液组合物。出现这种情况,是因为喂入到塔 110 中的合并给料包含相对于 HF/HFC-1234yf 共沸组合物而言过量的 HFC-1234yf。

[0235] 将得自第一汽析器 70 的富含 HF 的第一相馏分经由物流 80,同时将得自第二汽析器 180 的富含 HF 的第二相馏分经由物流 200,喂入到第三蒸馏塔 210(包含 9 个理论塔板)的第一塔板上。喂入到第三塔中的两股给料(物流 80 和 200)具有相对于 HF/HFC-1234yf 共沸物包含过量 HF 的组成,使可在塔 210 中获得基本上不含 HFC-1234yf 的 HF 塔底产物,并且经由物流 220 移出。得自第三塔的馏出液具有类似 HF/HFC-1234yf 共沸物的组成,并且经由物流 230 移出。将得自塔 110 和 210 的馏出液(物流 130 和 230)分别在冷凝器 140 和 240 中冷却,分别形成物流 150 和 250,将它们混合在一起,并且首先送至第二冷却器 160 中,然后送至第二汽析器 180 中,其中形成富含氟烯烃的第二液相馏分和富含 HF 的第二液相馏分。将富含氟烯烃的第二馏分经由物流 190 从汽析器 180 移出,并且喂入到第二塔 110 中,以进一步分离。将富含 HF 的第二馏分经由物流 200 从汽析器 180 移出,并且喂入到第三塔 210 中,以进一步分离。

[0236] 采用测定和计算出的热力学性质,通过计算获得表 9 中的数据。

[0237] 表 9

[0238]

组分或变量	给料	第一塔底物	富含 HF 的第一相	富含氟烯烃的第一相	第二塔底物	第二馏出液	富含氟烯烃的第二相	富含 HF 的第二相	第三塔底物	第三馏出液
物流号	10	30	80	90	120	130	190	200	220	230
HF, 重量%	11.2	<1ppm	45.8	2.5	1ppm	5.7	2.5	45.8	100	7.6
HFC-245eb 重量%	25.0	78.1	0	0	0	0	0	0	0	0
HFC-1234yf 重量%	57.4	2.0	54.2	97.5	100	94.3	97.5	54.2	1ppm	92.4
E-HFC-1234ze, 重量%	6.4	19.9	140ppm	120ppm	150ppm	70ppm	100ppm	130ppm	<1ppm	230ppm
温度, °C	30.0	48.6	-40.0	-40.0	5.6	2.8	-40.0	-40.0	60.7	3.3
压力, psia	67	65	65	65	55	55	55	55	55	55

[0239] 应注意到的是,并不是所有的上文一般性描述或实施例中所描述的行为都是必需的,一部分具体行为不是必需的,并且除了所描述的那些以外,还可实施一个或多个其他行为。此外,所列行为的顺序不必是实施它们的顺序。

[0240] 在上述说明书中,已参考具体的实施方案描述了不同概念。然而,本领域的普通技术人员认识到,在不脱离如所附权利要求中所述的本发明范围的情况下,可进行各种修改和变化。因此,说明书和附图被认为是例证性的而非限制性的,并且所有此类修改均旨在包括于本发明的范围内。

[0241] 上文已结合具体的实施方案描述了有益效果、其他优点以及问题的解决方案。然而,有益效果、优点、问题的解决方案、以及可致使任何有益效果、优点或解决方案产生或变得更显著的任何特征不可解释为是任何或所有权利要求的关键、必需或基本特征。

[0242] 应当认识到,为清楚起见,本文不同实施方案的上下文中所描述的某些特点也可在单个实施方案中以组合方式提供。反之,为简化起见,在单个实施方案上下文中所描述的多个特点也可以分别提供,或以任何子组合的方式提供。此外,范围内描述的相关数值包括所述范围内的每个值。

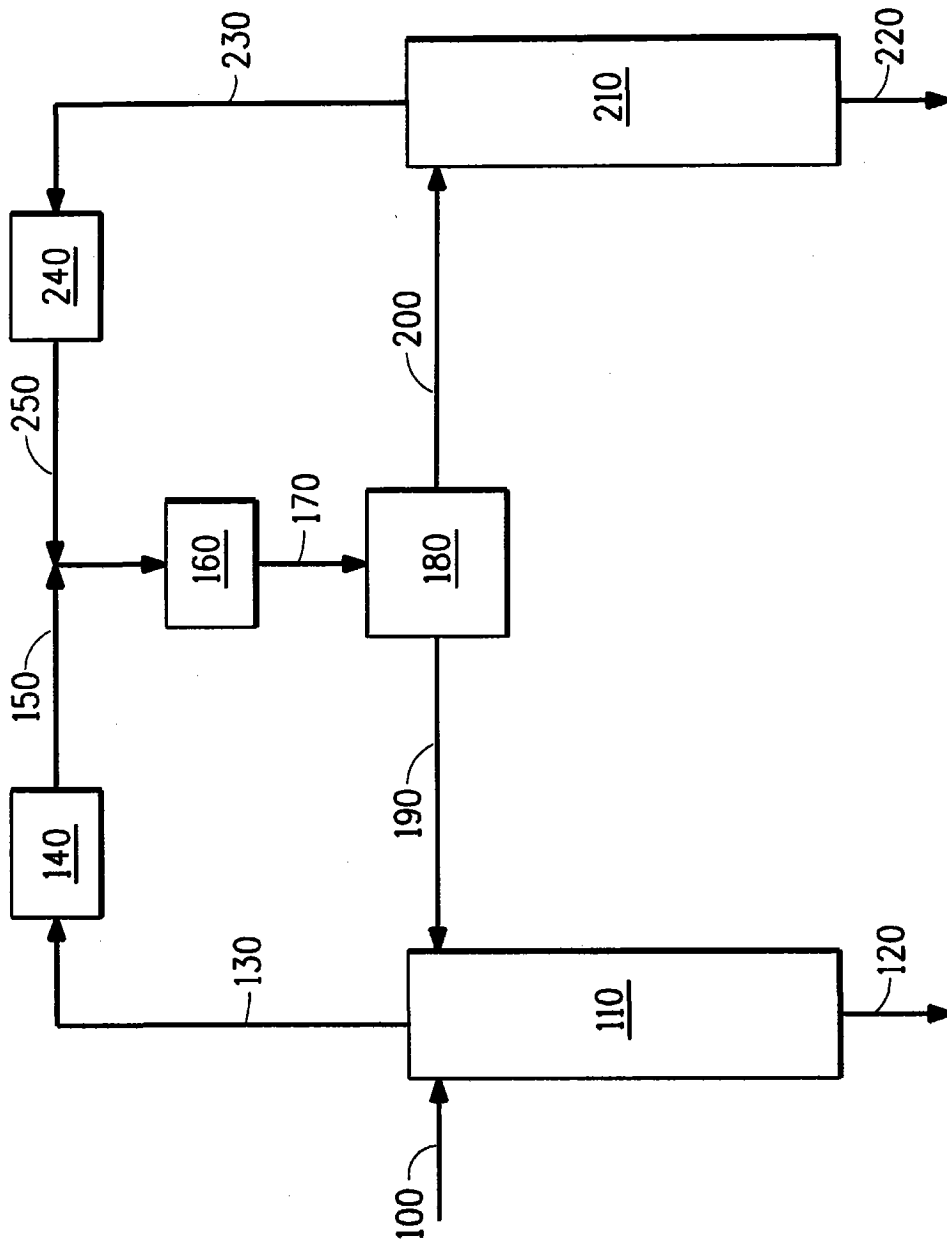


图 1

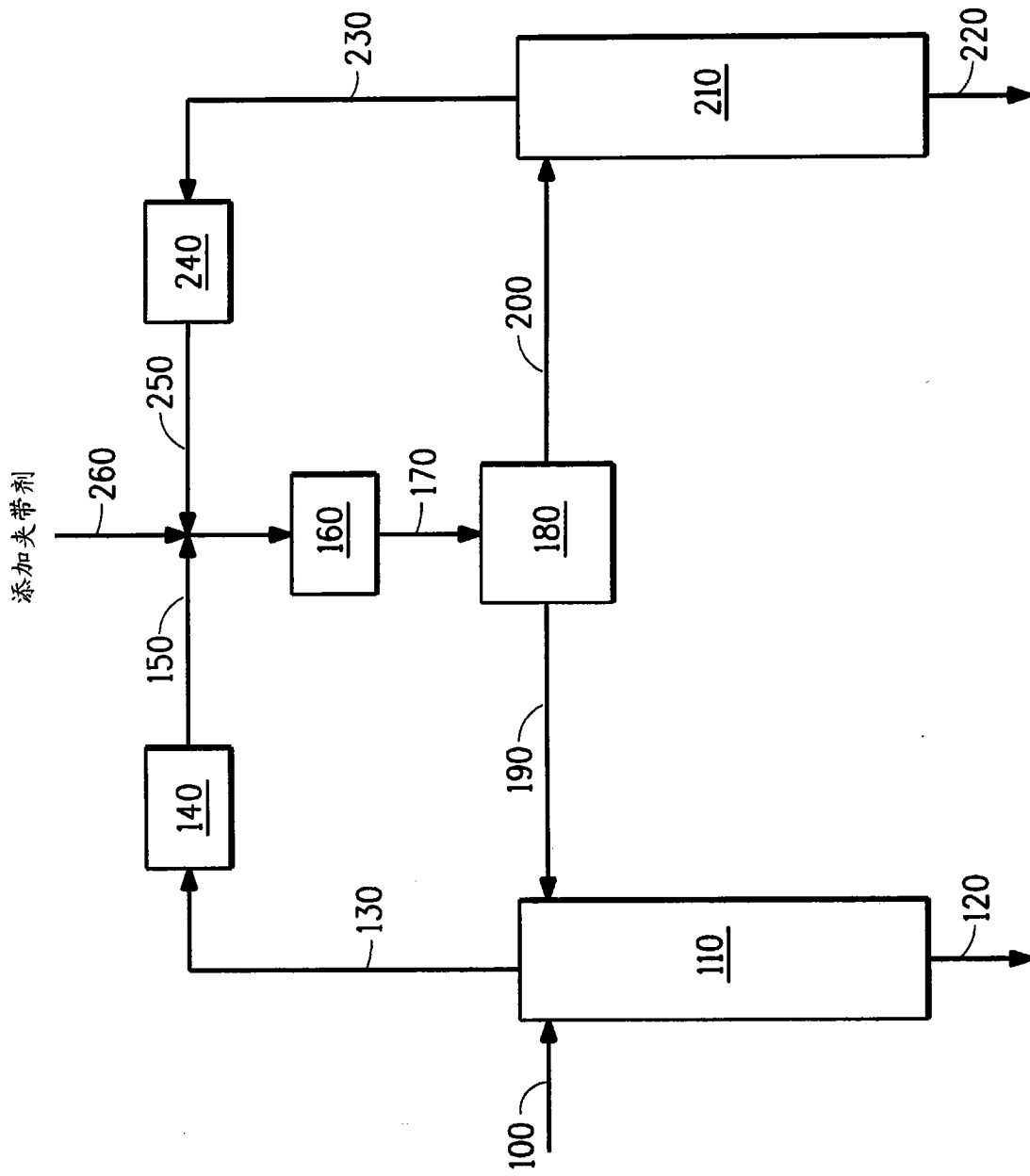


图 2

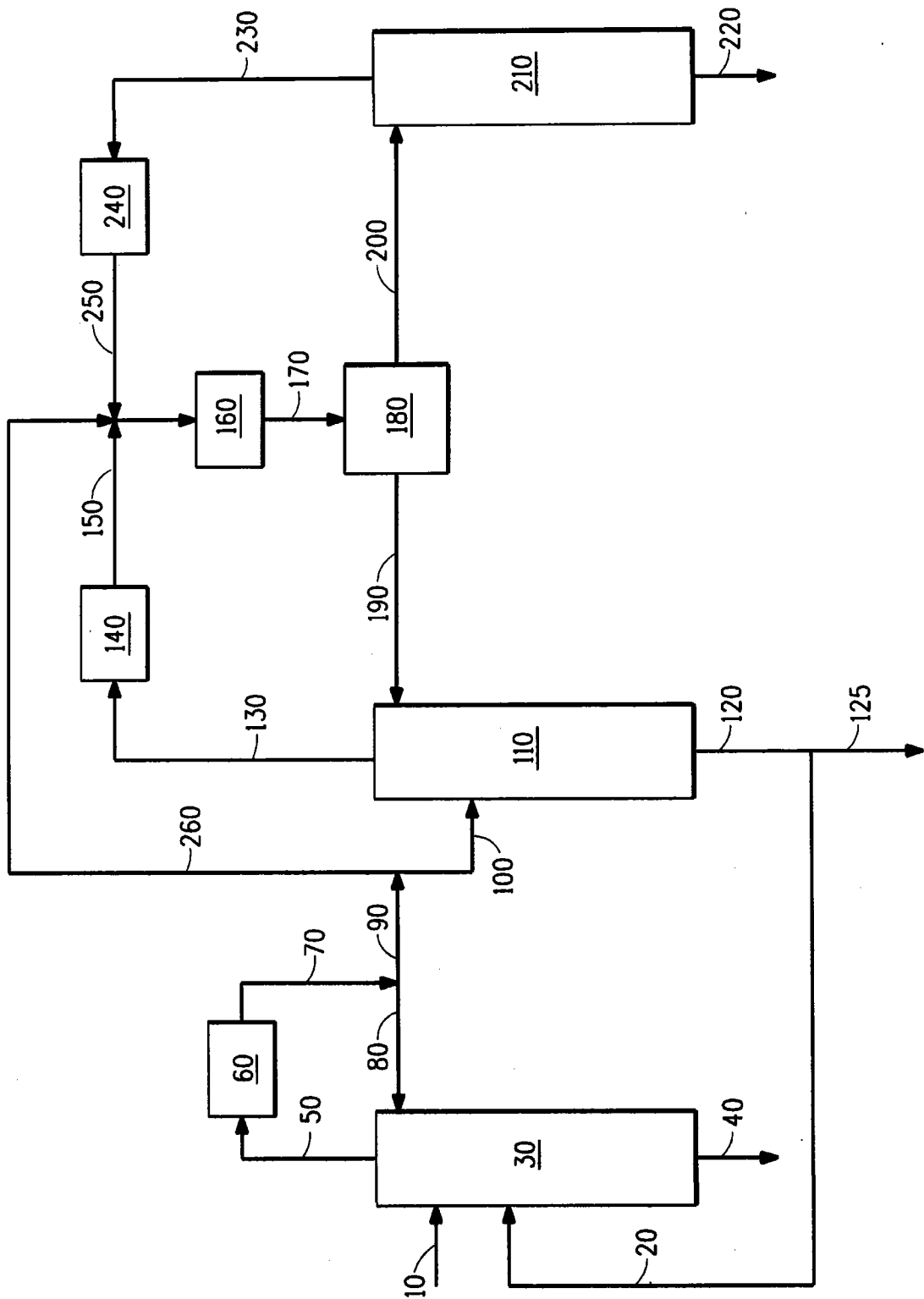


图 3

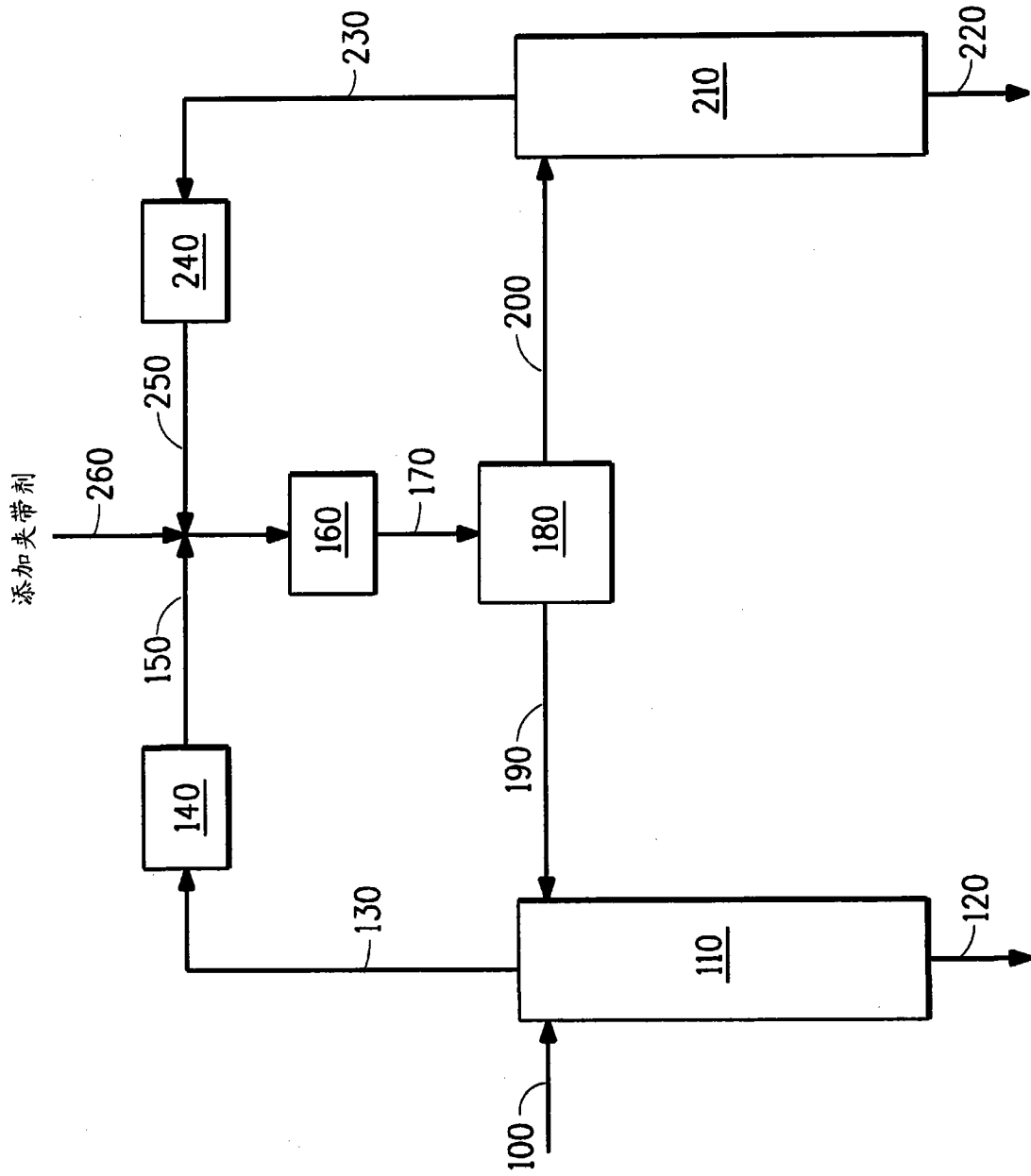


图 4

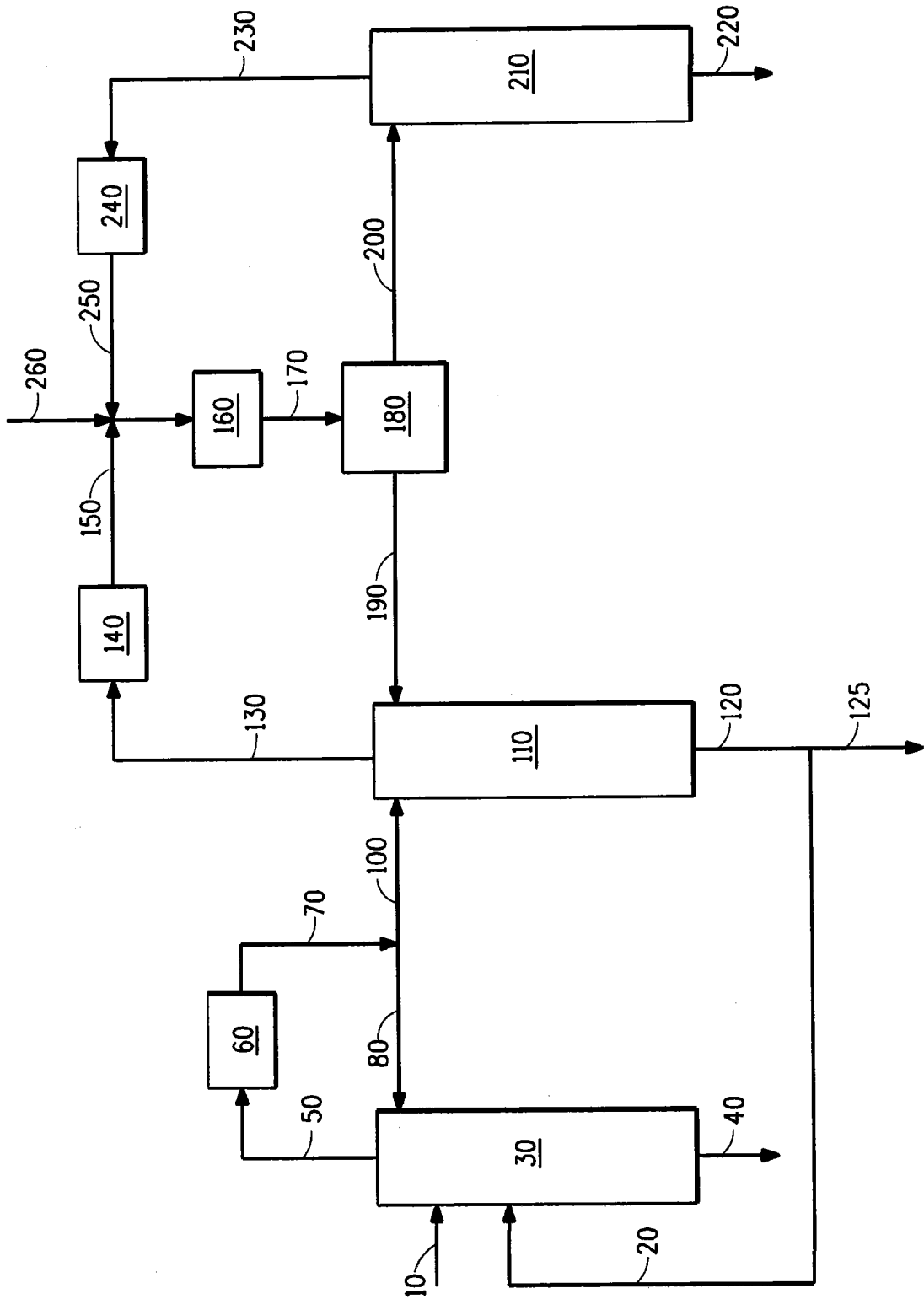


图 5

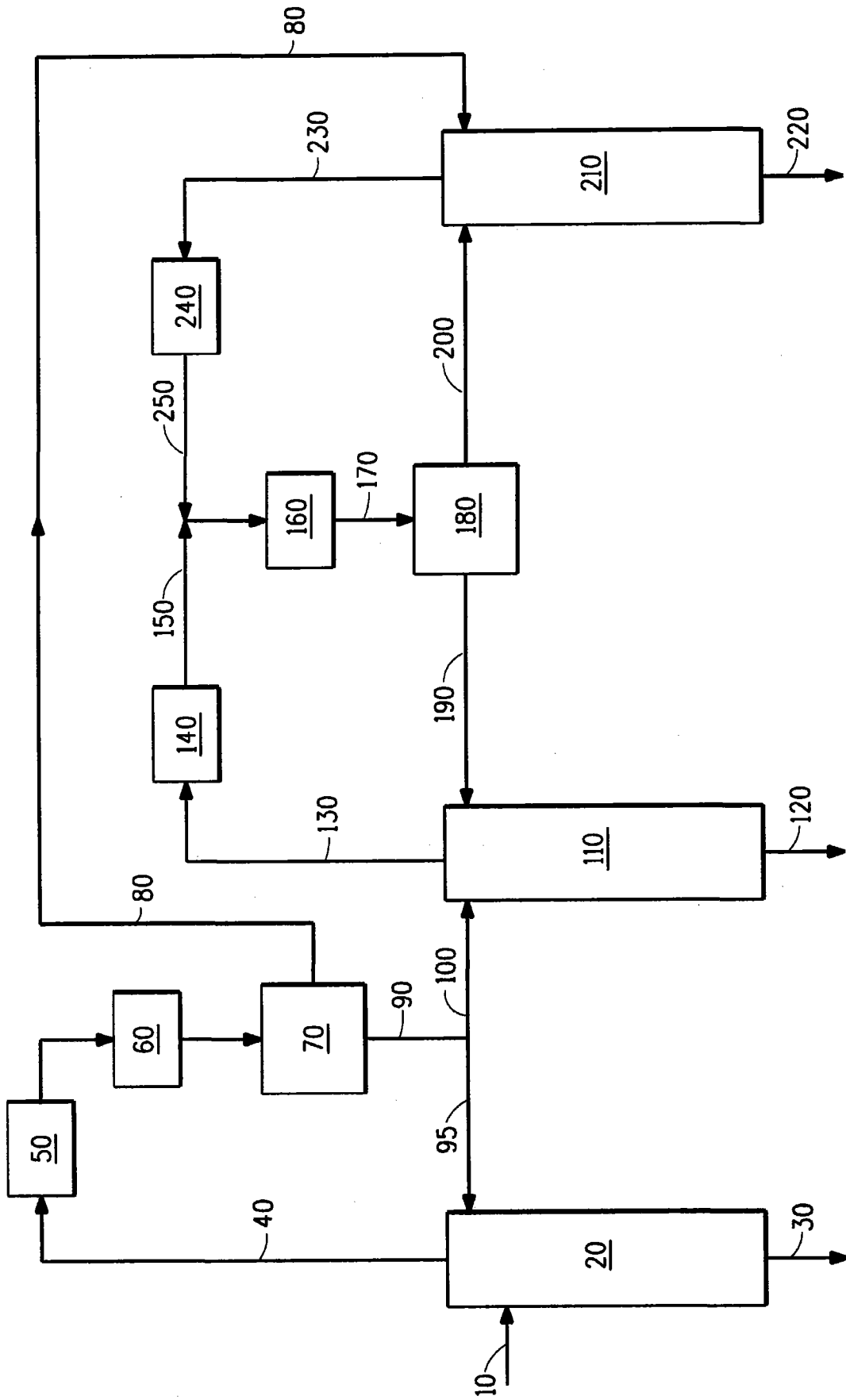


图 6

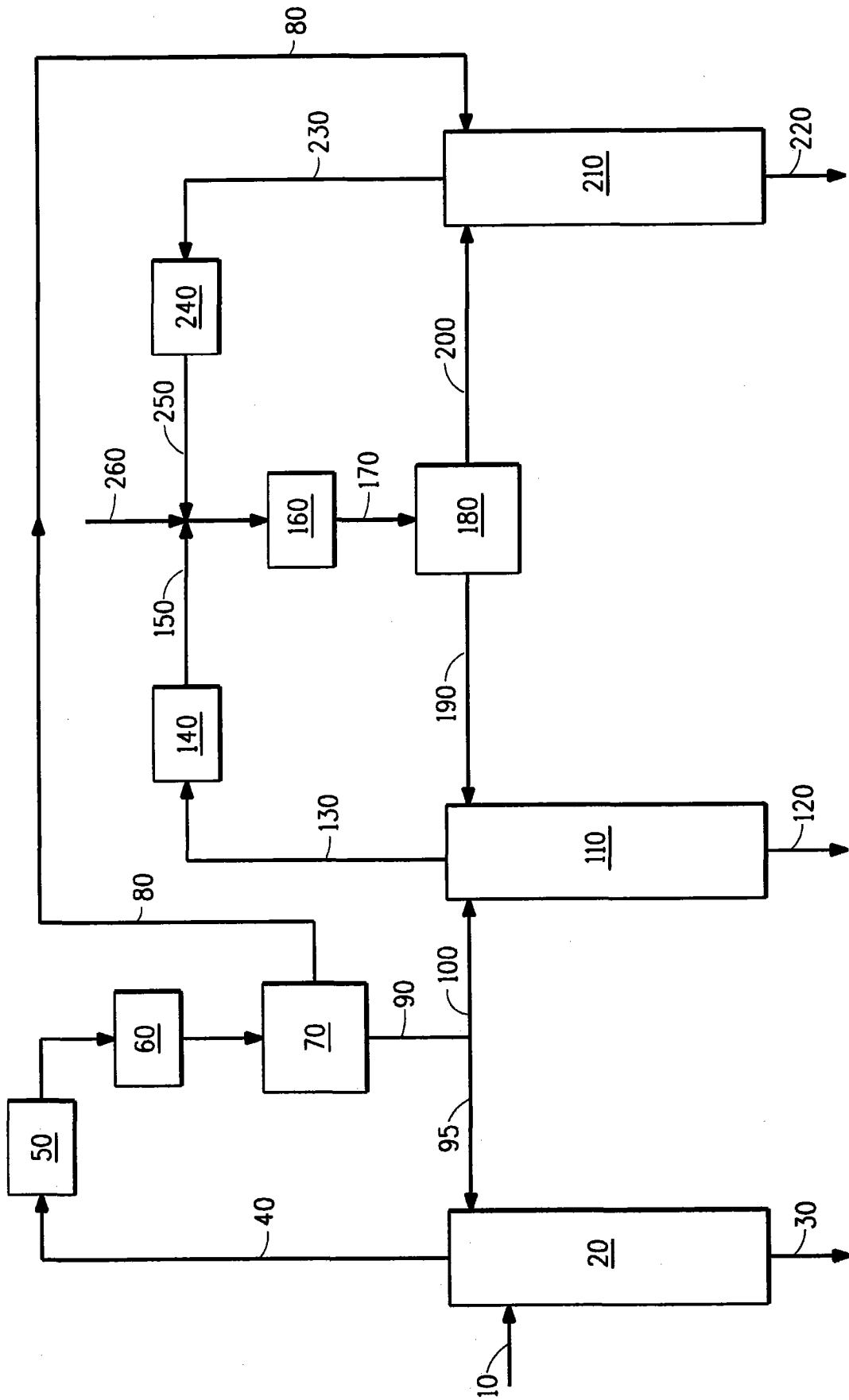


图 7

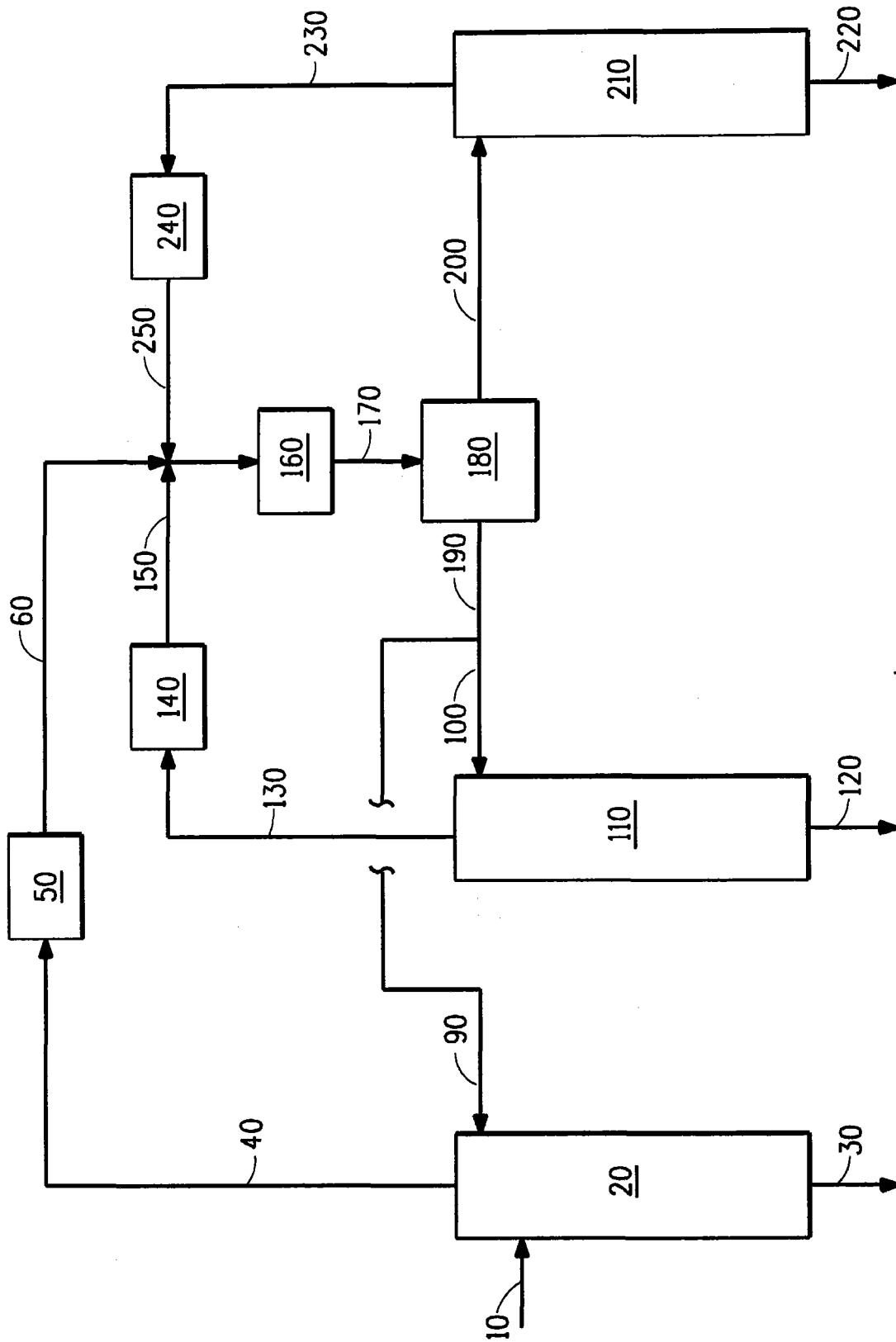


图 8