



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101573316 B

(45) 授权公告日 2013. 12. 25

(21) 申请号 200780034109. 5

C07C 21/185(2006. 01)

(22) 申请日 2007. 07. 13

(56) 对比文件

(30) 优先权数据

60/830, 938 2006. 07. 13 US

WO 02/44117 A1, 2006. 06. 06,

WO 02/44117 A1, 2006. 06. 06,

CN 1055171 A, 1991. 10. 09,

(85) PCT申请进入国家阶段日

2009. 03. 13

审查员 尹晓娟

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2007/016039 2007. 07. 13

(87) PCT申请的公布数据

W02008/008519 EN 2008. 01. 17

(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

司 72001

代理人 庞立志 李炳爱

(51) Int. Cl.

C07C 17/38(2006. 01)

C07C 21/18(2006. 01)

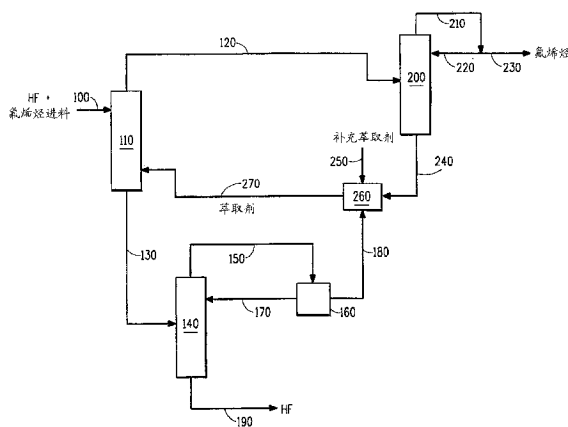
权利要求书6页 说明书38页 附图2页

(54) 发明名称

通过液-液萃取法分离氟烯烃与 HF 的方法

(57) 摘要

公开了一种从含 HF 和氟烯烃的组合物中分离氟烯烃的方法,所述方法包括用萃取剂萃取所述组合物。还公开了一种含 HF、至少一种氟烯烃和至少一种萃取剂的组合物。



1. 一种从含 HF 和氟烯烃的组合物中分离氟烯烃的方法,所述方法包括用萃取剂萃取所述组合物,

其中所述氟烯烃包括具有 3-10 个碳原子的化合物 ;和

其中所述萃取剂选自 :乙烷、乙烯、正丙烷、丙烯、正丁烷、异丁烷、环丁烷、1- 丁烯、顺式或反式 2- 丁烯、正戊烷、异戊烷、新戊烷、环戊烷、1- 戊烯、顺式或反式 2- 戊烯、环戊烯、正己烷、环己烷、2- 甲基戊烷、3- 甲基戊烷、1- 己烯、顺式或反式 2- 己烯、顺式或反式 3- 己烯、新己烷、新己烯、2,2- 二甲基丁烷、2,3- 二甲基丁烷、2,3- 二甲基 -2- 丁烯、2,3- 二甲基 -1- 丁烯、3,3- 二甲基 -1- 丁烯、正庚烷、1- 庚烯、顺式或反式 2- 庚烯、顺式或反式 3- 庚烯、环庚烯、辛烷的全部异构体、壬烷的全部异构体、癸烷的全部异构体、十一烷的全部异构体、十二烷的全部异构体、苯、甲苯、四氯乙烯、三氯乙烯、1,1- 二氯乙烯、1,2- 二氯乙烯、四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、1,1,2,2- 四氯乙烯、1,1,1,2- 四氯乙烯、1,1,2- 三氯乙烯、1,1,1- 三氯乙烯、1,1,1,3,3,3- 六氯丙烷、二氯二氟甲烷、一氟三氯甲烷、一氟五氯乙烷、1,2- 二氟 -1,1,2,2- 四氯乙烯、1,1- 二氟 -1,2,2,2- 四氯乙烯、1,1,2- 三氟 -1,2,2- 三氟乙烷、1,1,1- 三氟 -2,2,2- 三氟乙烷、1,2- 二氯 -1,1,2,2- 四氟乙烷、1,1- 二氯 -1,2,2,2- 四氟乙烷、一氯五氟乙烷、二氯氟甲烷、1,1,2- 三氟 -2,2- 二氟乙烷、2,2- 二氯 -1,1,1- 三氟乙烷、1,2- 二氯 -1,1,1- 三氟乙烷、2- 氯 -1,1,1,2- 四氟乙烷、1- 氯 -1,1,2,2- 四氟乙烷、1- 氯 -1,2,2- 三氟乙烷、2- 氯 -1,1,1- 三氟乙烷、1,1- 二氯 -2- 氟乙烷、1,1- 二氯 -1- 氟乙烷、1- 氯 -1,2- 二氟乙烷、1- 氯 -1,1- 二氟乙烷、1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7- 十四氟庚烷、3,3,4,4,5,5,6,6,6- 九氟 -1- 己烯、1,1,1,2,2,4,5,5,6,6,7,7,7- 十三氟 -3- 庚烯、1,2,3,3,3- 五氟 -1- 丙烯、1,1,3,3,3- 五氟 -1- 丙烯、1,3,3,3- 四氟 -1- 丙烯、2,3,3,3- 四氟 -1- 丙烯、3,3,3- 三氟 -1- 丙烯、1,1,1,2,4,4,5,5,5- 九氟 -2- 戊烯、1,1,1,3,4,4,5,5,5- 九氟 -2- 戊烯、1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯、1,1,1,4,4,5,5,5- 八氟 -2- 戊烯、1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,8- 十四氟 -3- 辛烯、1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,8- 十四氟 -4- 辛烯、氟苯、八氟丙烷、八氟环丁烷、 C_4F_{10} 的所有异构体、六氟丙烯、 C_5F_{12} 的所有异构体、 C_6F_{14} 的所有异构体、全氟甲基乙烯基醚、全氟乙基乙烯基醚、和其混合物。

2. 权利要求 1 的方法,其包括 :

- a. 将含 HF 和氟烯烃的组合物和含萃取剂的组合物进料到萃取器 ;和
- b. 从所述萃取器取出含萃取剂和氟烯烃的富萃取剂相。

3. 权利要求 2 的方法,其进一步包括 :

- a. 将含萃取剂和氟烯烃的富萃取剂相进料到萃取剂回收塔 ;和
- b. 从萃取剂回收塔回收基本上没有萃取剂的氟烯烃产物。

4. 权利要求 1 的方法,其包括 :

- a. 将含 HF 和氟烯烃的组合物和含萃取剂的组合物进料到萃取器 ;和
- b. 从所述萃取器取出富 HF 相。

5. 权利要求 4 的方法,其进一步包括 :

- a. 将所述富 HF 相进料到萃取残液汽提塔 ;和
- b. 从所述萃取残液汽提塔中回收基本上没有氟烯烃和萃取剂的 HF 产物。

6. 一种组合物,其包括 :

- a. HF,

- b. 至少一种氟烯烃, 和
- c. 至少一种萃取剂,

其中所述氟烯烃包括具有 3-10 个碳原子的化合物; 和

其中所述萃取剂选自: 乙烷、乙烯、正丙烷、丙烯、正丁烷、异丁烷、环丁烷、1-丁烯、顺式或反式 2-丁烯、正戊烷、异戊烷、新戊烷、环戊烷、1-戊烯、顺式或反式 2-戊烯、环戊烯、正己烷、环己烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、1-己烯、顺式或反式 2-己烯、顺式或反式 3-己烯、新己烷、新己烯、2,2-二甲基丁烷、2,3-二甲基丁烷、2,3-二甲基-2-丁烯、2,3-二甲基-1-丁烯、3,3-二甲基-1-丁烯、正庚烷、1-庚烯、顺式或反式 2-庚烯、顺式或反式 3-庚烯、环庚烯、辛烷的全部异构体、壬烷的全部异构体、癸烷的全部异构体、十一烷的全部异构体、十二烷的全部异构体、苯、甲苯、四氯乙烯、三氯乙烯、1,1-二氯乙烯、1,2-二氯乙烯、四氯化碳、氯仿、二氯甲烷、1,1,2,2-四氯乙烯、1,1,1,2-四氯乙烯、1,1,2-三氯乙烯、1,1,1-三氯乙烯、1,1,1,3,3,3-六氯丙烷、二氯二氟甲烷、一氟三氯甲烷、一氟五氯乙烷、1,2-二氟-1,1,2,2-四氯乙烯、1,1-二氟-1,2,2,2-四氯乙烯、1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷、1,1,1-三氯-2,2,2-三氟乙烷、1,2-二氯-1,1,2,2-四氟乙烷、1,1-二氯-1,2,2,2-四氟乙烷、一氯五氟乙烷、二氯氟甲烷、1,1,2-三氯-2,2-二氟乙烷、2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷、1,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷、2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷、1-氯-1,1,2,2-四氟乙烷、1-氯-1,2,2-三氟乙烷、2-氯-1,1,1-三氟乙烷、1,1-二氯-2-氟乙烷、1,1-二氯-1-氟乙烷、1-氯-1,2-二氟乙烷、1-氯-1,1-二氟乙烷、1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7-十四氟庚烷、3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟-1-己烯、HFC-162-13mcy、1,2,3,3,3-五氟-1-丙烯、1,1,3,3,3-五氟-1-丙烯、1,3,3,3-四氟-1-丙烯、2,3,3,3-四氟-1-丙烯、3,3,3-三氟-1-丙烯、1,1,1,2,4,4,5,5,5-九氟-2-戊烯、1,1,1,3,4,4,5,5,5-九氟-2-戊烯、1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯、1,1,1,4,4,5,5,5-八氟-2-戊烯、1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十四氟-3-辛烯、1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,8-十四氟-4-辛烯、氟苯、八氟丙烷、八氟环丁烷、 C_4F_{10} 的所有异构体、六氟丙烯、 C_5F_{12} 的所有异构体、 C_6F_{14} 的所有异构体、全氟甲基乙烯基醚、全氟乙基乙烯基醚、和其混合物。

7. 权利要求 1 的方法, 其包括:

- a. 将含 HF 和氟烯烃的组合物和含萃取剂的组合物进料到萃取器; 和
- b. 从所述萃取器取出含萃取剂和氟烯烃的富萃取剂相;
- c. 从所述萃取器取出富 HF 相;
- d. 将所述含萃取剂和氟烯烃的富萃取剂相进料到萃取剂回收塔;
- e. 从萃取剂回收塔回收基本上没有萃取剂的氟烯烃产物;
- f. 将所述富 HF 相进料到操作的萃取残液汽提塔;
- g. 从所述萃取残液汽提塔中回收基本上没有氟烯烃和萃取剂的 HF 产物。

8. 权利要求 5 或 7 的方法, 其中所述萃取残液汽提塔在压力为 14.7psia 至 100psia 和塔顶温度为 -50°C 至 90°C 和塔底温度为 20°C 至 100°C 的条件下操作。

9. 权利要求 1 的方法或权利要求 6 的组合物, 其中所述氟烯烃选自:

(i) 式 $E- \text{或 } Z-R^1\text{CH} = \text{CHR}^2$ 的氟烯烃, 其中 R^1 和 R^2 独立地是 C_1-C_6 全氟烷基基团;

(ii) 式环 $-[CX = CY(CZW)_n-]$ 的环状氟烯烃, 其中 X、Y、Z 和 W 独立地是 H 或 F, 和 n 是 2-5 的整数; 和

- (iii) 选自以下的氟烯烃：
- [1] 六氟丙烯；
 - [2] 1,2,3,3,3-五氟-1-丙烯，
 - [3] 1,1,3,3,3-五氟-1-丙烯，
 - [4] 1,1,2,3,3-五氟-1-丙烯，
 - [5] 1,2,3,3-四氟-1-丙烯，
 - [6] 2,3,3,3-四氟-1-丙烯，
 - [7] 1,3,3,3-四氟-1-丙烯，
 - [8] 1,1,2,3-四氟-1-丙烯，
 - [9] 1,1,3,3-四氟-1-丙烯，
 - [10] 1,2,3,3-四氟-1-丙烯，
 - [11] 3,3,3-三氟-1-丙烯，
 - [12] 2,3,3-三氟-1-丙烯；
 - [13] 1,1,2-三氟-1-丙烯；
 - [14] 1,2,3-三氟-1-丙烯；
 - [15] 1,1,3-三氟-1-丙烯；
 - [16] 1,3,3-三氟-1-丙烯；
 - [17] 1,1,1,2,3,4,4,4-八氟-2-丁烯；
 - [18] 1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯；
 - [19] 1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯；
 - [20] 1,2,3,3,4,4,4-七氟-1-丁烯；
 - [21] 1,1,1,2,3,4,4-七氟-2-丁烯；
 - [22] 1,3,3,3-四氟-2-(三氟甲基)-1-丙烯；
 - [23] 1,1,3,3,4,4,4-七氟-1-丁烯；
 - [24] 1,1,2,3,4,4,4-七氟-1-丁烯；
 - [25] 1,1,2,3,3,4,4-七氟-1-丁烯；
 - [26] 2,3,3,4,4,4-六氟-1-丁烯；
 - [27] 1,3,3,4,4,4-六氟-1-丁烯；
 - [28] 1,2,3,4,4,4-六氟-1-丁烯；
 - [29] 1,2,3,3,4,4-六氟-1-丁烯；
 - [30] 1,1,2,3,4,4-六氟-2-丁烯；
 - [31] 1,1,1,2,3,4-六氟-2-丁烯；
 - [32] 1,1,1,2,4,4-六氟-2-丁烯；
 - [33] 1,1,1,3,4,4-六氟-2-丁烯；
 - [34] 1,1,2,3,3,4-六氟-1-丁烯；
 - [35] 1,1,2,3,4,4-六氟-1-丁烯；
 - [36] 3,3,3-三氟-2-(三氟甲基)-1-丙烯；
 - [37] 1,1,1,2,4-五氟-2-丁烯；
 - [38] 1,1,1,3,4-五氟-2-丁烯；

- [39] 3,3,4,4,4- 五氟 -1- 丁烯 ;
- [40] 1,1,1,4,4- 五氟 -2- 丁烯 ;
- [41] 1,1,1,2,3- 五氟 -2- 丁烯 ;
- [42] 2,3,3,4,4- 五氟 -1- 丁烯 ;
- [43] 1,1,2,4,4- 五氟 -2- 丁烯 ;
- [44] 1,1,2,3,3- 五氟 -1- 丁烯 ;
- [45] 1,1,2,3,4- 五氟 -2- 丁烯 ;
- [46] 1,1,3,3,3- 五氟 -2- 甲基 -1- 丙烯 ;
- [47] 2-(二氟甲基)-3,3,3- 三氟 -1- 丙烯 ;
- [48] 2,3,4,4,4- 五氟 -1- 丁烯 ;
- [49] 1,2,4,4,4- 五氟 -1- 丁烯 ;
- [50] 1,3,4,4,4- 五氟 -1- 丁烯 ;
- [51] 1,3,3,4,4- 五氟 -1- 丁烯 ;
- [52] 1,2,3,4,4- 五氟 -1- 丁烯 ;
- [53] 3,3,4,4- 四氟 -1- 丁烯 ;
- [54] 1,1- 二氟 -2-(二氟甲基)-1- 丙烯 ;
- [55] 1,3,3,3- 四氟 -2- 甲基 -1- 丙烯 ;
- [56] 3,3- 二氟 -2-(二氟甲基)-1- 丙烯 ;
- [57] 1,1,1,2- 四氟 -2- 丁烯 ;
- [58] 1,1,1,3- 四氟 -2- 丁烯 ;
- [59] 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5- 十氟 -2- 戊烯 ;
- [60] 1,1,2,3,3,4,4,5,5,5- 十氟 -1- 戊烯 ;
- [61] 1,1,1,4,4,4- 六氟 -2-(三氟甲基)-2- 丁烯 ;
- [62] 1,1,1,2,4,4,5,5,5- 九氟 -2- 戊烯 ;
- [63] 1,1,1,3,4,4,5,55- 九氟 -2- 戊烯 ;
- [64] 1,2,3,3,4,4,5,55- 九氟 -1- 戊烯 ;
- [65] 1,1,3,3,4,4,5,55- 九氟 -1- 戊烯 ;
- [66] 1,1,2,3,3,4,4,55- 九氟 -1- 戊烯 ;
- [67] 1,1,2,3,4,4,5,55- 九氟 -2- 戊烯 ;
- [68] 1,1,1,2,3,4,4,55- 九氟 -2- 戊烯 ;
- [69] 1,1,1,2,3,4,5,55- 九氟 -2- 戊烯 ;
- [70] 1,2,3,4,4,4- 六氟 -3-(三氟甲基)-1- 丁烯 ;
- [71] 1,1,2,4,4,4- 六氟 -3-(三氟甲基)-1- 丁烯 ;
- [72] 1,1,1,4,4,4- 六氟 -2-(三氟甲基)-2- 丁烯 ;
- [73] 1,1,3,4,4,4- 六氟 -3-(三氟甲基)-1- 丁烯 ;
- [74] 2,3,3,4,4,5,5,5- 八氟 -1- 戊烯 ;
- [75] 1,2,3,3,4,4,5,5- 八氟 -1- 戊烯 ;
- [76] 3,3,4,4,4- 五氟 -2-(三氟甲基)-1- 丁烯 ;
- [77] 1,1,4,4,4- 五氟 -3-(三氟甲基)-1- 丁烯 ;

- [78] 1,3,4,4,4- 五氟 -3-(三氟甲基)-1- 丁烯；
[79] 1,1,4,4,4- 五氟 -2-(三氟甲基)-1- 丁烯；
[80] 3,4,4,4- 四氟 -3-(三氟甲基)-1- 丁烯；
[81] 3,3,4,4,5,5,5- 七氟 -1- 戊烯；
[82] 2,3,3,4,4,5,5- 七氟 -1- 戊烯；
[83] 1,1,3,3,5,5,5- 七氟 -1- 丁烯；
[84] 1,1,1,2,4,4,4- 七氟 -3- 甲基 -2- 丁烯；
[85] 2,4,4,4- 四氟 -3-(三氟甲基)-1- 丁烯；
[86] 1,4,4,4- 四氟 -3-(三氟甲基)-1- 丁烯；
[87] 1,1,1,4- 四氟 -2-(三氟甲基)-2- 丁烯；
[88] 1,1,1,3- 四氟 -2-(三氟甲基)-2- 丁烯；
[89] 1,1,1- 三氟 -2-(三氟甲基)-2- 丁烯；
[90] 3,4,4,5,5,5- 六氟 -2- 戊烯；
[91] 1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 甲基 -2- 丁烯；
[92] 3,3,4,5,5,5- 六氟 -1- 戊烯；
[93] 4,4,4- 三氟 -2-(三氟甲基)-1- 丁烯；
[94] 1,1,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6- 十二氟 -1- 己烯；
[95] 1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,6- 十二氟 -3- 己烯；
[96] 1,1,1,4,4,4- 六氟 -2,3- 双 (三氟甲基)-2- 丁烯；
[97] 1,1,1,2,3,4,5,5,5- 九氟 -4-(三氟甲基)-2- 戊烯；
[98] 1,1,1,4,4,5,5,5- 八氟 -2-(三氟甲基)-2- 戊烯；
[99] 1,1,1,3,4,5,5,5- 八氟 -4-(三氟甲基)-2- 戊烯；
[100] 3,3,4,4,5,5,6,6,6- 九氟 -1- 己烯；
[101] 4,4,4- 三氟 -3,3- 双 (三氟甲基)-1- 丁烯；
[102] 1,1,1,4,4,4- 六氟 -3- 甲基 -2-(三氟甲基)-2- 丁烯；
[103] 2,3,3,5,5,5- 六氟 -4-(三氟甲基)-1- 戊烯；
[104] 1,1,1,2,4,4,5,5,5- 九氟 -3- 甲基 -2- 戊烯；
[105] 1,1,1,5,5,5- 六氟 -4-(三氟甲基)-2- 戊烯；
[106] 3,4,4,5,5,6,6,6- 八氟 -2- 己烯；
[107] 3,3,4,4,5,5,6,6- 八氟 -1- 己烯；
[108] 1,1,1,4,4- 五氟 -2-(三氟甲基)-2- 戊烯；
[109] 4,4,5,5,5- 五氟 -2-(三氟甲基)-1- 戊烯；
[110] 3,3,4,4,5,5,5- 七氟 -2- 甲基 -1- 戊烯；
[111] 4,4,5,5,6,6,6- 七氟 -2- 己烯；
[112] 4,4,5,5,6,6,6- 七氟 -1- 己烯；
[113] 1,1,1,2,2,3,4- 七氟 -3- 己烯；
[114] 4,5,5,5- 四氟 -4-(三氟甲基)-1- 戊烯；
[115] 1,1,1,2,5,5,5- 七氟 -4- 甲基 -2- 戊烯；
[116] 1,1,1,3- 四氟 -2-(三氟甲基)-2- 戊烯；

- [117] 1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7- 十四氟 -2- 庚烯 ;
[118] 1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7- 十四氟 -3- 庚烯 ;
[119] 1,1,1,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7- 十三氟 -2- 庚烯 ;
[120] 1,1,1,2,4,4,5,5,6,6,7,7,7- 十三氟 -2- 庚烯 ;
[121] 1,1,1,2,2,4,5,5,6,6,7,7,7- 十三氟 -3- 庚烯 ;和
[122] 1,1,1,2,2,3,5,5,6,6,7,7,7- 十三氟 -3- 庚烯。

10. 权利要求 6 的组合物,其包括

- a. 5wt% -15wt% 的 HF ;
- b. 30wt% -80wt% 氟烯烃 ;和
- c. 5wt% -70wt% 萃取剂。

通过液 - 液萃取法分离氟烯烃与 HF 的方法

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求美国临时申请 60/830, 938 的优先权, 该申请于 2006 年 7 月 13 日提交。

技术领域

[0003] 本公开内容一般说来涉及通过萃取分离氟化氢与氟烯烃的方法。特别地, 包括液 - 液萃取的分离氟化氢与氟烯烃的方法。

背景技术

[0004] 氟烯烃的化学制造常常生产出期望的氟烯烃与氟化氢 (HF) 的混合物。氟烯烃与这些混合物的分离并不总是容易完成的, 因为许多氟烯烃与 HF 形成共沸物。对于分离这些化合物来说, 现有的蒸馏和滗析方法经常是无效的。水性洗气可能是有效的, 但要求使用大量的洗气溶液并且生产出过多的废物和然后必须被干燥的湿产物。

[0005] WO 98/00379 公开使用硫酸作为萃取剂通过优先地将 HF 萃取到硫酸相来分离 HF 与氟烃 (fluorocarbon) (例如 HFC-245fa 或 HFC-356mcfq)。WO 98/00380 公开了相似的萃取方法, 其使用水优先地萃取 HF。US 2001/0004961 A1 公开了使用烃和卤化烃溶剂通过液 - 液萃取来从具有式 $\text{CaH}(2a+2)-b\text{Fb}$ (其中, $a = 3-6$ 和 $b = 1-2a+1$) 的氢氟烷烃 (hydrofluoroalkanes) 的混合物中除去 HF。已经发现了一些氟烯烃与氟化氢形成共沸物, 这使得它们的分离很难。水性和碱性洗气可能是有效的, 但是有用的 HF 被转化为废物并且需要附加设备来干燥所生产出的湿氟烯烃。因此, 需要分离氟烯烃与 HF 的新方法。

发明内容

[0006] 本发明涉及一种从含 HF 和氟烯烃的组合物中分离氟烯烃的方法, 所述方法包括用萃取剂萃取所述组合物。本发明进一步涉及一种含 HF、至少一种氟烯烃和至少一种萃取剂的组合物。

[0007] 上述概述及其下详细说明仅仅是示范性的并且说明性的, 而不是对如所述权利要求中限定的发明的限制。

附图说明

[0008] 在附图中对实施方案进行了举例说明以便促进对如本文中所介绍的概念的理解。

[0009] 图 1 包括通过液 - 液萃取从含 HF 和氟烯烃的组合物中分离氟烯烃的方法的示意图, 其中萃取剂具有比含 HF 和氟烯烃的组合物低的密度。

[0010] 图 2 包括通过液 - 液萃取从含 HF 和氟烯烃的组合物中分离氟烯烃的方法的示意图, 其中萃取剂具有比含 HF 和氟烯烃的组合物高的密度。

[0011] 本领域技术人员理解附图中的物体是为简单和清楚的目的举例说明的并且不必然是按比例绘制的。例如, 附图中的一些物体的尺寸可以相对于其它物体放大以便有助于实施方案的理解。

具体实施方式

[0012] 本发明涉及一种从含 HF 和氟烯烃的组合物中分离氟烯烃的方法,所述方法包括用萃取剂萃取所述组合物。

[0013] 在一个实施方案中,通过用萃取剂萃取所述组合物,从含 HF 和氟烯烃的组合物中分离氟烯烃的方法,其中所述萃取包括液-液萃取。在一个实施方案中,通过用萃取剂萃取所述组合物,从含 HF 和氟烯烃的组合物中分离氟烯烃的方法可以使用选自烃,氯烃 (chlorocarbons), 氯氟烃 (chlorofluorocarbons), 氢氯氟烃 (hydrochlorofluorocarbons), 氢氟烃 (hydrofluorocarbons), 全氟化碳和全氟化醚的萃取剂。

[0014] 在一个实施方案中,从含 HF 和氟烯烃的组合物中分离氟烯烃的方法,包括:a. 将含 HF 和氟烯烃的组合物和含萃取剂的组合物进料到萃取器;和 b. 从所述萃取器取出含萃取剂和氟烯烃的富萃取剂相。

[0015] 任选地,在另一实施方案中,从含 HF 和氟烯烃的组合物中分离氟烯烃的方法进一步包括:a. 将含萃取剂和氟烯烃的富萃取剂相进料到萃取剂回收塔;和 b. 从萃取剂回收塔回收基本上没有萃取剂的氟烯烃产物。

[0016] 在另一实施方案中,从含 HF 和氟烯烃的组合物分离氟烯烃的方法包括:a. 将含 HF 和氟烯烃的组合物和含萃取剂的组合物进料到萃取器;和 b. 从所述萃取器取出富 HF 相。

[0017] 任选地,在另一实施方案中,从含 HF 和氟烯烃的组合物中分离氟烯烃的方法进一步包括:a. 将所述富 HF 相进料到萃取残液汽提塔;和 b. 从所述萃取残液汽提塔中回收基本上没有氟烯烃和萃取剂的 HF 产物。

[0018] 在又一个实施方案中,从含 HF 和氟烯烃的组合物中分离氟烯烃的方法包括:a. 将含 HF 和氟烯烃的组合物和含萃取剂的组合物进料到萃取器;和 b. 从所述萃取器取出含萃取剂和氟烯烃的富萃取剂相;c. 从所述萃取器取出富 HF 相;d. 将所述含萃取剂和氟烯烃的富萃取剂相进料到萃取剂回收塔;e. 从萃取剂回收塔回收基本上没有萃取剂的氟烯烃产物;f. 将所述富 HF 相进料到萃取残液汽提塔;g. 从所述萃取残液汽提塔中回收基本上没有氟烯烃和萃取剂的 HF 产物。

[0019] 在一个实施方案中,所述萃取器在压力约 14.7psia-约 300psia 和温度约 -50°C - 约 150°C 下操作。

[0020] 在一个实施方案中,所述萃取剂回收塔在下述条件下操作:压力为约 14.7psia-约 300psia,塔顶温度为约 -50°C - 约 100°C,塔底温度为约 50°C - 约 250°C。

[0021] 在一个实施方案中,所述萃取残液汽提塔在下述条件下操作,压力为约 14.7psia-约 100psia,塔顶温度为约 -50°C - 约 90°C,塔底温度为约 20°C - 约 150°C。

[0022] 本发明进一步提供一种组合物,其包括:

[0023] a. HF,

[0024] b. 至少一种氟烯烃,和

[0025] c. 至少一种萃取剂。

[0026] 在一个实施方案中,萃取剂可以是至少一种选自烃,氯烃 (chlorocarbons), 氯氟烃 (chlorofluorocarbons), 氢氯氟烃 (hydrochlorofluorocarbons), 氢氟烃

(hydrofluorocarbons), 全氟化碳和全氟化醚的化合物。在一些实施方案中, 所述氟烯烃选自:

[0027] (i) 式 E- 或 Z- $R^1CH = CHR^2$ 的氟烯烃, 其中

[0028] R^1 和 R^2 独立地是 C_1 - C_6 全氟烷基基团;

[0029] (ii) 式环 $-[CX = CY(CZW)_n]$ 的环状氟烯烃, 其中 X, Y, Z 和 W 独立地是 H 或 F, 和 n 是 2-5 的整数; 和

[0030] (iii) 氟烯烃, 其选自:

[0031] 四氟乙烯 ($CF_2 = CF_2$);

[0032] 六氟丙烯 ($CF_3CF = CF_2$);

[0033] 1,2,3,3,3-五氟-1-丙烯 ($CHF = CFCF_3$),

[0034] 1,1,3,3,3-五氟-1-丙烯 ($CF_2 = CHCF_3$),

[0035] 1,1,2,3,3-五氟-1-丙烯 ($CF_2 = CFCHF_2$),

[0036] 1,2,3,3-四氟-1-丙烯 ($CHF = CFCHF_2$),

[0037] 2,3,3,3-四氟-1-丙烯 ($CH_2 = CFCF_3$),

[0038] 1,3,3,3-四氟-1-丙烯 ($CHF = CHCF_3$),

[0039] 1,1,2,3-四氟-1-丙烯 ($CF_2 = CFCHF_2$),

[0040] 1,1,3,3-四氟-1-丙烯 ($CF_2 = CHCHF_2$),

[0041] 1,2,3,3-四氟-1-丙烯 ($CHF = CFCHF_2$),

[0042] 3,3,3-三氟-1-丙烯 ($CH_2 = CHCF_3$),

[0043] 2,3,3-三氟-1-丙烯 ($CHF_2CF = CH_2$);

[0044] 1,1,2-三氟-1-丙烯 ($CH_3CF = CF_2$);

[0045] 1,2,3-三氟-1-丙烯 ($CH_2FCF = CF_2$);

[0046] 1,1,3-三氟-1-丙烯 ($CH_2FCH = CF_2$);

[0047] 1,3,3-三氟-1-丙烯 ($CHF_2CH = CHF$);

[0048] 1,1,1,2,3,4,4,4-八氟-2-丁烯 ($CF_3CF = CFCF_3$);

[0049] 1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯 ($CF_3CF_2CF = CF_2$);

[0050] 1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯 ($CF_3CF = CHCF_3$);

[0051] 1,2,3,3,4,4,4-七氟-1-丁烯 ($CHF = CFCF_2CF_3$);

[0052] 1,1,1,2,3,4,4-七氟-2-丁烯 ($CHF_2CF = CFCF_3$);

[0053] 1,3,3,3-四氟-2-(三氟甲基)-1-丙烯 ($(CF_3)_2C = CHF$);

[0054] 1,1,3,3,4,4,4-七氟-1-丁烯 ($CF_2 = CHCF_2CF_3$);

[0055] 1,1,2,3,4,4,4-七氟-1-丁烯 ($CF_2 = CFCHF_2CF_3$);

[0056] 1,1,2,3,3,4,4-七氟-1-丁烯 ($CF_2 = CFCF_2CHF_2$);

[0057] 2,3,3,4,4,4-六氟-1-丁烯 ($CF_3CF_2CF = CH_2$);

[0058] 1,3,3,4,4,4-六氟-1-丁烯 ($CHF = CHCF_2CF_3$);

[0059] 1,2,3,4,4,4-六氟-1-丁烯 ($CHF = CFCHF_2CF_3$);

[0060] 1,2,3,3,4,4-六氟-1-丁烯 ($CHF = CFCF_2CHF_2$);

[0061] 1,1,2,3,4,4-六氟-2-丁烯 ($CHF_2CF = CFCHF_2$);

[0062] 1,1,1,2,3,4-六氟-2-丁烯 ($CH_2FCF = CFCF_3$);

- [0063] 1,1,1,2,4,4-六氟-2-丁烯 ($\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_3$) ;
- [0064] 1,1,1,3,4,4-六氟-2-丁烯 ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCHF}_2$) ;
- [0065] 1,1,2,3,3,4-六氟-1-丁烯 ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CH}_2\text{F}$) ;
- [0066] 1,1,2,3,4,4-六氟-1-丁烯 ($\text{CF}_2=\text{CFCHFCHF}_2$) ;
- [0067] 3,3,3-三氟-2-(三氟甲基)-1-丙烯 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$) ;
- [0068] 1,1,1,2,4-五氟-2-丁烯 ($\text{CH}_2\text{FCH}=\text{CFCF}_3$) ;
- [0069] 1,1,1,3,4-五氟-2-丁烯 ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCH}_2\text{F}$) ;
- [0070] 3,3,4,4,4-五氟-1-丁烯 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) ;
- [0071] 1,1,1,4,4-五氟-2-丁烯 ($\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHCF}_3$) ;
- [0072] 1,1,1,2,3-五氟-2-丁烯 ($\text{CH}_3\text{CF}=\text{CFCF}_3$) ;
- [0073] 2,3,3,4,4-五氟-1-丁烯 ($\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$) ;
- [0074] 1,1,2,4,4-五氟-2-丁烯 ($\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CHCHF}_2$) ;
- [0075] 1,1,2,3,3-五氟-1-丁烯 ($\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$) ;
- [0076] 1,1,2,3,4-五氟-2-丁烯 ($\text{CH}_2\text{FCF}=\text{CFCHF}_2$) ;
- [0077] 1,1,3,3,3-五氟-2-甲基-1-丙烯 ($\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$) ;
- [0078] 2-(二氟甲基)-3,3,3-三氟-1-丙烯 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)(\text{CF}_3)$) ;
- [0079] 2,3,4,4,4-五氟-1-丁烯 ($\text{CH}_2=\text{CFCHFCF}_3$) ;
- [0080] 1,2,4,4,4-五氟-1-丁烯 ($\text{CHF}=\text{CFCH}_2\text{CF}_3$) ;
- [0081] 1,3,4,4,4-五氟-1-丁烯 ($\text{CHF}=\text{CHCHFCF}_3$) ;
- [0082] 1,3,3,4,4-五氟-1-丁烯 ($\text{CHF}=\text{CHCF}_2\text{CHF}_2$) ;
- [0083] 1,2,3,4,4-五氟-1-丁烯 ($\text{CHF}=\text{CFCHFCHF}_2$) ;
- [0084] 3,3,4,4-四氟-1-丁烯 ($\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CHF}_2$) ;
- [0085] 1,1-二氟-2-(二氟甲基)-1-丙烯 ($\text{CF}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)(\text{CH}_3)$) ;
- [0086] 1,3,3,3-四氟-2-甲基-1-丙烯 ($\text{CHF}=\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$) ;
- [0087] 3,3-二氟-2-(二氟甲基)-1-丙烯 ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)_2$) ;
- [0088] 1,1,1,2-四氟-2-丁烯 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}_3$) ;
- [0089] 1,1,1,3-四氟-2-丁烯 ($\text{CH}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$) ;
- [0090] 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-十氟-2-戊烯 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$) ;
- [0091] 1,1,2,3,3,4,4,5,5,5-十氟-1-戊烯 ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) ;
- [0092] 1,1,1,4,4,4-六氟-2-(三氟甲基)-2-丁烯 ($(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCF}_3$) ;
- [0093] 1,1,1,2,4,4,5,5,5-九氟-2-戊烯 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$) ;
- [0094] 1,1,1,3,4,4,5,5,5-九氟-2-戊烯 ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$) ;
- [0095] 1,2,3,3,4,4,5,5,5-九氟-1-戊烯 ($\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) ;
- [0096] 1,1,3,3,4,4,5,5,5-九氟-1-戊烯 ($\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) ;
- [0097] 1,1,2,3,3,4,4,5,5-九氟-1-戊烯 ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$) ;
- [0098] 1,1,2,3,4,4,5,5,5-九氟-2-戊烯 ($\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$) ;
- [0099] 1,1,1,2,3,4,4,5,5-九氟-2-戊烯 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$) ;
- [0100] 1,1,1,2,3,4,5,5,5-九氟-2-戊烯 ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCHFCF}_3$) ;
- [0101] 1,2,3,4,4,4-六氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯 ($\text{CHF}=\text{CFCF}(\text{CF}_3)_2$) ;

- [0102] 1,1,2,4,4,4-六氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯 ($\text{CF}_2 = \text{CFCH}(\text{CF}_3)_2$) ;
- [0103] 1,1,1,4,4,4-六氟-2-(三氟甲基)-2-丁烯 ($\text{CF}_3\text{CH} = \text{C}(\text{CF}_3)_2$) ;
- [0104] 1,1,3,4,4,4-六氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯 ($\text{CF}_2 = \text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$) ;
- [0105] 2,3,3,4,4,5,5,5-八氟-1-戊烯 ($\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) ;
- [0106] 1,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-戊烯 ($\text{CHF} = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$) ;
- [0107] 3,3,4,4,4-五氟-2-(三氟甲基)-1-丁烯 ($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$) ;
- [0108] 1,1,4,4,4-五氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯 ($\text{CF}_2 = \text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$) ;
- [0109] 1,3,4,4,4-五氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯 ($\text{CHF} = \text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$) ;
- [0110] 1,1,4,4,4-五氟-2-(三氟甲基)-1-丁烯 ($\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_3$) ;
- [0111] 3,4,4,4-四氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯 ($(\text{CF}_3)_2\text{CFCH} = \text{CH}_2$) ;
- [0112] 3,3,4,4,5,5,5-七氟-1-戊烯 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH} = \text{CH}_2$) ;
- [0113] 2,3,3,4,4,5,5-七氟-1-戊烯 ($\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$) ;
- [0114] 1,1,3,3,5,5,5-七氟-1-丁烯 ($\text{CF}_2 = \text{CHCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$) ;
- [0115] 1,1,1,2,4,4,4-七氟-3-甲基-2-丁烯 ($\text{CF}_3\text{CF} = \text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$) ;
- [0116] 2,4,4,4-四氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯 ($\text{CH}_2 = \text{CFCH}(\text{CF}_3)_2$) ;
- [0117] 1,4,4,4-四氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯 ($\text{CHF} = \text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$) ;
- [0118] 1,1,1,4-四氟-2-(三氟甲基)-2-丁烯 ($\text{CH}_2\text{FCH} = \text{C}(\text{CF}_3)_2$) ;
- [0119] 1,1,1,3-四氟-2-(三氟甲基)-2-丁烯 ($\text{CH}_3\text{CF} = \text{C}(\text{CF}_3)_2$) ;
- [0120] 1,1,1-三氟-2-(三氟甲基)-2-丁烯 ($(\text{CF}_3)_2\text{C} = \text{CHCH}_3$) ;
- [0121] 3,4,4,5,5,5-六氟-2-戊烯 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF} = \text{CHCH}_3$) ;
- [0122] 1,1,1,4,4,4-六氟-2-甲基-2-丁烯 ($\text{CF}_3\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CHCF}_3$) ;
- [0123] 3,3,4,5,5,5-六氟-1-戊烯 ($\text{CH}_2 = \text{CHCF}_2\text{CHF}_2$) ;
- [0124] 4,4,4-三氟-2-(三氟甲基)-1-丁烯 ($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_3$) ;
- [0125] 1,1,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-十二氟-1-己烯 ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF} = \text{CF}_2$) ;
- [0126] 1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,6-十二氟-3-己烯 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF} = \text{CFCF}_2\text{CF}_3$) ;
- [0127] 1,1,1,4,4,4-六氟-2,3-双(三氟甲基)-2-丁烯 ($(\text{CF}_3)_2\text{C} = \text{C}(\text{CF}_3)_2$) ;
- [0128] 1,1,1,2,3,4,5,5,5-九氟-4-(三氟甲基)-2-戊烯 ($(\text{CF}_3)_2\text{CFCF} = \text{CFCF}_3$) ;
- [0129] 1,1,1,4,4,5,5,5-八氟-2-(三氟甲基)-2-戊烯 ($(\text{CF}_3)_2\text{C} = \text{CHC}_2\text{F}_5$) ;
- [0130] 1,1,1,3,4,5,5,5-八氟-4-(三氟甲基)-2-戊烯 ($(\text{CF}_3)_2\text{CFCF} = \text{CHCF}_3$) ;
- [0131] 3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟-1-己烯 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH} = \text{CH}_2$) ;
- [0132] 4,4,4-三氟-3,3-双(三氟甲基)-1-丁烯 ($\text{CH}_2 = \text{CHC}(\text{CF}_3)_3$) ;
- [0133] 1,1,1,4,4,4-六氟-3-甲基-2-(三氟甲基)-2-丁烯 ($(\text{CF}_3)_2\text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)$) ;
- [0134] 2,3,3,5,5,5-六氟-4-(三氟甲基)-1-戊烯 ($\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$) ;
- [0135] 1,1,1,2,4,4,5,5,5-九氟-3-甲基-2-戊烯 ($\text{CF}_3\text{CF} = \text{C}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$) ;
- [0136] 1,1,1,5,5,5-六氟-4-(三氟甲基)-2-戊烯 ($\text{CF}_3\text{CH} = \text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$) ;
- [0137] 3,4,4,5,5,6,6,6-八氟-2-己烯 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF} = \text{CHCH}_3$) ;
- [0138] 3,3,4,4,5,5,6,6-八氟-1-己烯 ($\text{CH}_2 = \text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$) ;
- [0139] 1,1,1,4,4-五氟-2-(三氟甲基)-2-戊烯 ($(\text{CF}_3)_2\text{C} = \text{CHCF}_2\text{CH}_3$) ;
- [0140] 4,4,5,5,5-五氟-2-(三氟甲基)-1-戊烯 ($\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$) ;

- [0141] 3,3,4,4,5,5,5-七氟-2-甲基-1-戊烯 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$;
- [0142] 4,4,5,5,6,6,6-七氟-2-己烯 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH} = \text{CHCH}_3)$;
- [0143] 4,4,5,5,6,6,6-七氟-1-己烯 $(\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5)$;
- [0144] 1,1,1,2,2,3,4-七氟-3-己烯 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF} = \text{CFC}_2\text{H}_5)$;
- [0145] 4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)-1-戊烯 $(\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2)$;
- [0146] 1,1,1,2,5,5,5-七氟-4-甲基-2-戊烯 $(\text{CF}_3\text{CF} = \text{CHCH}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3))$;
- [0147] 1,1,1,3-四氟-2-(三氟甲基)-2-戊烯 $((\text{CF}_3)_2\text{C} = \text{CFC}_2\text{H}_5)$;
- [0148] 1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-十四氟-2-庚烯 $(\text{CF}_3\text{CF} = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5)$;
- [0149] 1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7-十四氟-3-庚烯 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF} = \text{CFCF}_2\text{C}_2\text{F}_5)$;
- [0150] 1,1,1,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-十三氟-2-庚烯 $(\text{CF}_3\text{CH} = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5)$;
- [0151] 1,1,1,2,4,4,5,5,6,6,7,7,7-十三氟-2-庚烯 $(\text{CF}_3\text{CF} = \text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5)$;
- [0152] 1,1,1,2,2,4,5,5,6,6,7,7,7-十三氟-3-庚烯 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH} = \text{CFCF}_2\text{C}_2\text{F}_5)$;和
- [0153] 1,1,1,2,2,3,5,5,6,6,7,7,7-十三氟-3-庚烯 $(\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF} = \text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5)$ 。
- [0154] 在某些实施方案中,所述萃取剂选自:乙烷、乙烯、正丙烷、丙烯、正丁烷、异丁烷、环丁烷、1-丁烯、2-丁烯(顺式或反式)、正戊烷、异戊烷(2-甲基丁烷)、新戊烷(2,2-二甲基丙烷)、环戊烷、1-戊烯、2-戊烯(顺式或反式)、环戊烯、正己烷、环己烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、1-己烯、2-己烯(顺式或反式)、3-己烯(顺式或反式)、新己烷(2,2-二甲基丁烷)、新己烯(3,3-二甲基-1-丁烯)、2,2-二甲基丁烷、2,3-二甲基丁烷、2,3-二甲基-2-丁烯、2,3-二甲基-1-丁烯、3,3-二甲基-1-丁烯、正庚烷、1-庚烯、2-庚烯(顺式或反式)、3-庚烯(顺式或反式)、环庚烯、辛烷(全部异构体)、壬烷(全部异构体)、癸烷(全部异构体)、十一烷(全部异构体)、十二烷(全部异构体)、苯、甲苯、四氯乙烯、三氯乙烯、1,1-二氯乙烯、1,2-二氯乙烯、四氯化碳(四氯甲烷)、氯仿(三氯甲烷)、亚甲基氯(二氯甲烷)、1,1,2,2-四氯乙烷、1,1,1,2-四氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,1,3,3,3-六氯丙烷、二氯二氟甲烷(CFC-12)、一氟三氯甲烷(CFC-11)、一氟五氯乙烷(CFC-111)、1,2-二氟-1,1,2,2-四氯乙烷(CFC-112)、1,1-二氟-1,2,2,2-四氯乙烷(CFC-112a)、1,1,2-三氟-1,2,2-三氟乙烷(CFC-113)、1,1,1-三氟-2,2,2-三氟乙烷(CFC-113a)、1,2-二氟-1,1,2,2-四氟乙烷(CFC-114)、1,1-二氟-1,2,2,2-四氟乙烷(CFC-114a)、和一氟五氟乙烷(CFC-115)、1,1,1,2,3-五氟-2,3,3-三氟丙烷(CFC-215bb)、2,2-二氟-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷(CFC-216aa)、2,3-二氟-1,1,1,2,3,3-六氟丙烷(CFC-216ba)、2-氟-1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(CFC-217ba)、二氟氟甲烷(HCFC-21)、1,1,2-三氟-2,2-二氟乙烷(HCFC-122)、2,2-二氟-1,1,1-三氟乙烷(HCFC-123)、1,2-二氟-1,1,1-三氟乙烷(HCFC-123a)、2-氟-1,1,1,2-四氟乙烷(HCFC-124)、1-氟-1,1,2,2-四氟乙烷(HCFC-124a)、1-氟-1,2,2-三氟乙烷(HCFC-133)、2-氟-1,1,1-三氟乙烷(HCFC-133a)、1,1-二氟-2-氟乙烷(HCFC-141a)、1,1-二氟-1-氟乙烷(HCFC-141b)、1-氟-1,2-二氟乙烷(HCFC-142a)、1-氟-1,1-二氟乙烷(HCFC-142b)、1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7-十四氟庚烷(HFC-63-14mcee)、3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟-1-己烯、HFC-162-13mcyz、1,2,3,3,3-五氟-1-丙烯(HFC-1225ye)、1,1,3,3,3-五氟-1-丙烯(HFC-1225zc)、1,3,3,3-四氟-1-丙烯(HFC-1234ze)、2,3,3,3-四氟-1-丙烯(HFC-1234yf)、3,3,3-三氟-1-丙烯(HFC-1243zf)、1,1,1,2,4,4,5,5,5-九氟-2-戊

烯 (HFC-1429myz)、1,1,1,3,4,4,5,5,5- 九氟 -2- 戊烯 (HFC-1429mzy)、1,1,1,4,4,4- 六氟 -2- 丁烯 (F11E)、1,1,1,4,4,5,5,5- 八氟 -2- 戊烯 (F12E)、1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,8- 十四氟 -3- 辛烯 (F24E)、1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,8- 十四氟 -4- 辛烯 (F33E)、氟苯、八氟丙烷 (PFC-218)、八氟环丁烷 (PFC-C318)、 C_4F_{10} 的所有异构体 (PFC-31-10)、六氟丙烯 (HFP、PFC-1216)、 C_5F_{12} 的所有异构体 (PFC-41-12)、 C_6F_{14} 的所有异构体 (PFC-51-14)、PMVE (全氟甲基乙烯基醚)、PEVE (全氟乙基乙烯基醚)、和其混合物。

[0155] 在一个实施方案中,本发明的组合物包括:a. 约 5wt% - 约 15wt%, HF ;b. 约 30wt% - 约 80wt% 氟烯烃 ;和 c. 约 5wt% - 约 70wt% 萃取剂。

[0156] 在某些实施方案中,在从含 HF 和氟烯烃的组合物中纯化氟烯烃的方法中,氟烯烃包括氟代丙烯。在一个实施方案中,氟烯烃是 Z-HFC-1225ye, E-HFC-1225ye, 或两异构体以任何比例的任何组合或混合物。在另一实施方案中,氟烯烃是 HFC-1234yf。在另一实施方案中,氟烯烃是 Z-HFC-1234ze, E-HFC-1234ze, 或两异构体以任何比例的任何组合或混合物。

[0157] 在某些实施方案中,在包括 HF、至少一种氟烯烃和至少一种萃取剂的组合物中,至少一种氟烯烃包括氟代丙烯。在一个实施方案中,氟烯烃是 Z-HFC-1225ye, E-HFC-1225ye, 或两异构体以任何比例的任何组合或混合物。在另一实施方案中,氟烯烃是 HFC-1234yf。在另一实施方案中,氟烯烃是 Z-HFC-1234ze, E-HFC-1234ze, 或两异构体以任何比例的任何组合或混合物。

[0158] 许多方面和实施方案在上文中已经进行了描述并且仅仅是示范性的和非限制性的。在阅读本说明书后,本领域技术人员理解在不偏离本发明范围的情况下其它方面和实施方案也是可能的。

[0159] 实施方案中的任一个或多个的其它特征和益处将由以下详细说明和由权利要求来看是显见的。详细说明首先讨论了术语的定义和澄清,随后是组合物,分离方法,最后是实施例。

[0160] 1. 术语的定义和澄清

[0161] 在讨论如下所述的实施方案的细节前,限定或澄清了一些术语。

[0162] 如本文中使用的,术语“包括 (comprises)”、“包括 (comprising)”、“包括 (includes)”、“包括 (including)”、“具有 (has)”、“具有 (having)”或其任何其它变体,意图是涵盖非排他性的内容物。例如,一种过程、方法、制品或装置,其包括一系列元素,不必然局限于仅仅那些元素,而是可能包括其它元素,这些其它元素没有被显示地列出或者固有于这样的过程、方法、制品或装置。另外,除非特别相反指出,“或 (者)”是指内含性的或 (者),而不是指排他性的或 (者)。例如,以下中的任一项满足条件 A 或 B:A 真 (或存在) 并且 B 假 (或不存在), A 假 (或不存在) 并且 B 真 (或存在), 和 A 和 B 都真 (或存在)。

[0163] 此外,使用“a”或“an”来描述本文中所述的元素和组分。这样做仅仅是为方便起见并且给出了本发明范围的一般含义。本说明书应当被理解为包括一个或至少一个并且单数还包括复数,除非显然其另有其意。

[0164] 如本文中使用的,萃取剂被定义为一种流体,其优先地从化合物的混合物中溶解或萃取一种或多种化合物并且与该化合物混合物的其它组分中的一种或多种部分至完全不溶混。这样,有可能部分至完全地将一种或多种优先溶解的化合物从化合物的原始混合物中转移到由萃取剂形成的第二相中。在液-液萃取领域中,术语“溶剂”常常用来代替萃

取剂。

[0165] 如本文中使用的,当在任何工序上的产物被称为是“基本上没有”某种物质时,是指该工序生产出这样的化合物,其包含小于约 100ppm(基于重量)的该物质。在另一实施方案中,所生产的化合物包含小于约 10ppm 的该物质。在又一个实施方案中,所生产的化合物包含小于约 1ppm 的该物质。

[0166] 相应于元素周期表中各列的族号使用“新注释 (New Notation)”约定,如 CRC 化学和物理手册 (CRC Handbook of Chemistry and Physics),第 81 版 (2000-2001) 所示。

[0167] 除非另外限定,本文中所用的全部技术和科学术语具有与本发明所属领域中的技术人员所通常理解的相同含义。虽然类似或等价于本文中所述的那些的方法和材料可以用于实施或测试本发明的实施方案,但在下文中描述了适合的方法和材料。除非引证了特定的段落,本文中提及的全部出版物、专利申请、专利和其它参考文献在这里全文引用作为参考。在相矛盾的情况下,以本说明书(包括定义在内)为准。另外,材料、方法和实施例仅仅是说明性,而非意图是限制性的。

[0168] 2. 组合物

[0169] 氟化氢 (HF, 无水) 是市售可得的化学品或可以通过本领域已知的方法来制备。

[0170] 术语“氟烯烃”意图是指包括碳和氟以及任选的氢的化合物,它还包括至少一个双键。

[0171] 在一个实施方案中,氟烯烃包括具有 2-12 个碳原子的化合物,在另一实施方案中,氟烯烃包括具有 3-10 个碳原子的化合物,在又一个实施方案中,氟烯烃包括具有 3-7 个碳原子的化合物。

[0172] 代表性的氟烯烃包括但不限于全部如列在表 1、表 2 和表 3 中的化合物。

[0173] 本发明提供了具有式 E- 或 Z- $R^1CH=CHR^2$ (式 I) 的氟烯烃,其中 R^1 和 R^2 独立地是 C_1-C_6 全氟烷基基团。 R^1 和 R^2 基团的实例包括但不限于

[0174] CF_3 , C_2F_5 , $CF_2CF_2CF_3$, $CF(CF_3)_2$, $CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF(CF_3)CF_2CF_3$, $CF_2CF(CF_3)_2$, $C(CF_3)_3$, $CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF_2CF_2CF(CF_3)_2$, $C(CF_3)_2C_2F_5$, $CF_2CF_2CF_2CF_2CF_2CF_3$, $CF(CF_3)CF_2CF_2C_2F_5$, 和 $C(CF_3)_2CF_2C_2F_5$ 。

[0175] 在一个实施方案中,式 I 的氟烯烃在该分子中具有至少约 4 个碳原子。在另一实施方案中,式 I 的氟烯烃在该分子中具有至少约 5 个碳原子。示范性的、非限制性式 I 化合物列于表 1 中。

[0176] 表 1

[0177]

代码	结构	化学名
F11E	$\text{CF}_3\text{CH} = \text{CHCF}_3$	1,1,1,4,4,4-六氟丁-2-烯
F12E	$\text{CF}_3\text{CH} = \text{CHC}_2\text{F}_5$	1,1,1,4,4,5,5,5-八氟戊-2-烯
F13E	$\text{CF}_3\text{CH} = \text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,4,4,5,5,6,6,6-十氟己-2-烯
F13iE	$\text{CF}_3\text{CH} = \text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,4,5,5,5-七氟-4-(三氟甲基)戊-2-烯
F22E	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH} = \text{CHC}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-十氟己-3-烯
F14E	$\text{CF}_3\text{CH} = \text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$	1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,7-十二氟庚-2-烯
F14iE	$\text{CF}_3\text{CH} = \text{CHCF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,4,4,5,6,6,6-九氟-5-(三氟甲基)己-2-烯
F14sE	$\text{CF}_3\text{CH} = \text{CHCF}(\text{CF}_3)-\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,4,5,5,6,6,6-九氟-4-(三氟甲基)己-2-烯
F14tE	$\text{CF}_3\text{CH} = \text{CHC}(\text{CF}_3)_3$	1,1,1,5,5,5-六氟-4,4-双(三氟甲基)戊-2-烯
F23E	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH} = \text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,7-十二氟庚-3-烯
F23iE	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH} = \text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,2,2,5,6,6,6-九氟-5-(三氟甲基)己-3-烯
F15E	$\text{CF}_3\text{CH} = \text{CH}(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$	1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十四氟辛-2-烯
F15iE	$\text{CF}_3\text{CH} = \text{CH}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,4,4,5,5,6,7,7,7-十一氟-6-(三氟甲基)庚-2-烯

F15tE	$\text{CF}_3\text{CH} = \text{CH}-\text{C}(\text{CF}_3)_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,5,5,6,6,6-八氟-4,4-双(三氟甲基)己-2-烯
F24E	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH} = \text{CH}(\text{CF}_2)_3\text{CF}_3$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十四氟辛-3-烯
F24iE	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH} = \text{CHCF}_2\text{CF}-(\text{CF}_2)_2$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,7-十一氟-6-(三氟甲基)庚-3-烯
F24sE	$\text{C}_2\text{F}_5\text{CH} = \text{CHCF}(\text{CF}_3)-\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,7-十一氟-5-(三氟甲基)庚-3-烯

[0178]

F24tE	$C_2F_5CH = CHC(CF_3)_3$	1,1,1,2,2,6,6,6- 八氟-5,5-双(三氟甲基)己-3-烯
F33E	$C_2F_5CF_2CH = CH-CF_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,8-十四氟辛-4-烯
F3i3iE	$(CF_3)_2CFCH = CH-CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,5,6,6,6- 八氟-2,5-双(三氟甲基)己-3-烯
F33iE	$C_2F_5CF_2CH = CH-CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,5,5,6,6,7,7,7- 十一氟-2-(三氟甲基)庚-3-烯
F16E	$CF_3CH = CH(CF_2)_5CF_3$	1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,,9,9,9-十六氟壬-2-烯
F16sE	$CF_3CH = CHCF(CF_3)(CF_2)_2C_2F_5$	-1,1,1,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8- 十三氟-4-(三氟甲基)庚-2-烯
F16tE	$CF_3CH = CHC(CF_3)_2CF_2C_2F_5$	1,1,1,6,6,6-八氟-4,4-双(三氟甲基)庚-2-烯
F25E	$C_2F_5CH = CH(CF_2)_4CF_3$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-十六氟壬-3-烯
F25iE	$C_2F_5CH = CH-CF_2CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,8,8,8- 十三氟-7-(三氟甲基)辛-3-烯
F25tE	$C_2F_5CH = CH-C(CF_3)_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,6,6,7,7,7- 十氟-5,5-双(三氟甲基)庚-3-烯
F34E	$C_2F_5CF_2CH = CH-(CF_2)_3CF_3$	1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,9,9,9-十六氟壬-4-烯
F34iE	$C_2F_5CF_2CH = CH-CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,8,8,8- 十三氟-7-(三氟甲基)辛-4-烯
F34sE	$C_2F_5CF_2CH = CH-CF(CF_3)C_2F_5$	1,1,1,2,2,3,3,6,7,7,8,8,8- 十三氟-6-(三氟甲基)辛-4-烯

F34tE	$C_2F_5CF_2CH = CH-C(CF_3)_3$	1,1,1,5,5,6,6,7,7,7- 八氟-2,2-双(三氟甲基)庚-3-烯
F3i4E	$(CF_3)_2CFCH = CH-(CF_2)_3CF_3$	1,1,1,2,5,5,6,6,7,7,8,8,8- 十三氟-2-(三氟甲基)辛-3-烯
F3i4iE	$(CF_3)_2CFCH = CH-CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,5,5,6,7,7,7- 十氟-2,6-双(三氟甲基)庚-3-烯
F3i4sE	$(CF_3)_2CFCH = CH-CF(CF_3)C_2F_5$	1,1,1,2,5,6,6,7,7,7- 十氟-2,6-双(三氟甲基)庚-3-烯
F3i4tE	$(CF_3)_2CFCH = CH-C(CF_3)_3$	1,1,1,2,6,6,6- 七氟-2,5,5-三(三氟甲基)己-3-烯
F26E	$C_2F_5CH = CH(CF_2)_5CF_3$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10-

[0179]

			十八氟癸-3-烯
F26sE	$C_2F_5CH = CHCF(CF_3)(CF_2)_2C_2F_6$		1,1,1,2,2,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9- 十五氟-5-(三氟甲基)壬-3-烯
F26tE	$C_2F_5CH = CHC(CF_3)_2CF_2C_2F_5$		1,1,1,2,2,6,6,7,7,8,8,8- 十二氟-5,5-双(三氟甲基)辛-3-烯
F35E	$C_2F_5CF_2CH = CH-(CF_2)_4CF_3$		1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10,10- 十八氟癸-4-烯
F35iE	$C_2F_5CF_2CH = CH-CF_2CF_2CF(CF_3)_2$		1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,9,9,9- 十五氟-8-(三氟甲基)壬-4-烯
F35tE	$C_2F_5CF_2CH = CH-C(CF_3)_2C_2F_5$		1,1,1,2,2,3,3,7,7,8,8,8- 十二氟-6,6-双(三氟甲基)辛-4-烯
F3i5E	$(CF_3)_2CFCH = CH-(CF_2)_4CF_3$		1,1,1,2,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9- 十五氟-2-(三氟甲基)壬-3-烯
F3i5iE	$(CF_3)_2CFCH = CH-CF_2CF_2CF(CF_3)_2$		1,1,1,2,5,5,6,6,7,7,8,8,8- 十二氟-2,7-双(三氟甲基)辛-3-烯

F3i5tE	$(CF_3)_2CFCH = CH-C(CF_3)_2C_2F_5$	1,1,1,2,6,6,7,7,7- 九氟-2,5,5-三(三氟甲基)庚-3-烯
F44E	$CF_3(CF_2)_3CH = CH-(CF_2)_3CF_3$	1,1,1,2,2,3,3,4,4,7,7,8,8,9,9,10,10,10- 十八氟癸-5-烯
F44iE	$CF_3(CF_2)_3CH = CH-CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,3,3,6,6,7,7,8,8,9,9,9- 十五氟-2-(三氟甲基)壬-4-烯
F44sE	$CF_3(CF_2)_3CH = CH-CF(CF_3)C_2F_5$	1,1,1,2,2,3,8,6,7,7,8,8,9,9,9- 十五氟-3-(三氟甲基)壬-4-烯
F44tE	$CF_3(CF_2)_3CH = CH-C(CF_3)_3$	1,1,1,5,5,6,6,7,7,8,8,8- 十二氟-2,2-双(三氟甲基)辛-3-烯
F4i4iE	$(CF_3)_2CFCF_2CH = CH-$ $CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,3,3,6,6,7,7,8,8,8- 十二氟-2,7-双(三氟甲基)辛-4-烯
F4i4sE	$(CF_3)_2CFCF_2CH = CH-$ $CF(CF_3)C_2F_5$	1,1,1,2,3,3,6,7,7,8,8,8- 十二氟-2,6-双(三氟甲基)辛-4-烯

F4i4tE	$(CF_3)_2CFCH_2CH = CH-C(CF_3)_3$	1,1,1,5,5,6,7,7,7- 九氟-2,2,6-三(三氟甲基)庚-3-烯
F4s4sE	$C_2F_5CF(CF_3)CH = CH-$ $CF(CF_3)C_2F_5$	1,1,1,2,2,3,6,7,7,8,8,8- 十二氟-3,6-双(三氟甲基)辛-4-烯

[0180]

F4s4tE	$C_2F_5CF(CF_3)CH = CH-C(CF_3)_3$	1, 1, 1, 5, 6, 6, 7, 7, 7- 九氟-2, 2, 5-三(三氟甲基)庚-3-烯
F4t4tE	$(CF_3)_3CCH = CH-C(CF_3)_3$	1, 1, 1, 6, 6, 6- 六氟-2, 2, 5, 5-四(三氟甲基)己-3-烯

[0181] 式 I 的化合物可以通过使式 R¹I 的全氟烷基碘化物与式 R²CH = CH₂ 的全氟烷基三氢烯烃接触而形成式 R¹CH₂CHIR² 的三氢碘代全氟烷烃来制备。然后, 可以将该三氢碘代全氟烷烃脱碘化氢形成 R¹CH = CHR²。可选地, 烯烃 R¹CH = CHR² 可以通过式 R²I 的全氟烷基碘化物与式 R¹CH = CH₂ 的全氟烷基三氢烯烃反应形成的式 R¹CHICH₂R² 的三氢碘代全氟烷烃脱碘化氢制备。

[0182] 所述全氟烷基碘化物与全氟烷基三氢烯烃的接触可通过在反应温度下, 在适当的反应容器中混合反应物而以批量方式进行, 所述反应容器能在反应物和产物的自生压力下操作。适当的反应容器包括由不锈钢, 特别是奥氏体类型和熟知的高镍合金比如 Monel® 镍铜合金、Hastelloy® 镍基合金和 Inconel® 镍铬合金制造的那些。

[0183] 可选地, 该反应可以以半间歇方式进行, 其中通过适当的加入装置比如泵在反应温度将全氟烷基三氢烯烃反应物加入到全氟烷基碘化物反应物中。

[0184] 全氟烷基碘化物与全氟烷基三氢烯烃的比例应当在约 1 : 1 至约 4 : 1 之间, 优选在约 1.5 : 1 至约 2.5 : 1 之间。比例小于 1.5 : 1 易于形成大量 2 : 1 加成物, 如 Jeanneaux 等在 Journal of Fluorine Chemistry, 第 4 卷, 第 261-270 页 (1974) 中报道的。

[0185] 所述全氟烷基碘化物与所述全氟烷基三氢烯烃接触的优选的温度优选地在约 150°C 至 300°C 的范围内, 优选从约 170°C 至约 250°C, 最优选从约 180°C 至约 230°C。

[0186] 全氟烷基碘化物与全氟烷基三氢烯烃反应的适当接触时间为从约 0.5 小时至 18 小时, 优选从约 4 至约 12 小时。

[0187] 可以将通过全氟烷基碘化物与全氟烷基三氢烯烃反应制备的三氢碘代全氟烷烃直接用于脱碘化氢步骤, 或可优选地将其通过蒸馏回收和纯化, 然后用于脱碘化氢步骤。

[0188] 所述脱碘化氢步骤为通过三氢碘代全氟烷烃与碱性物质接触进行。适当的碱性物质包括碱金属氢氧化物 (例如氢氧化钠或氢氧化钾)、碱金属氧化物 (例如氧化钠)、碱土金属氢氧化物 (例如氢氧化钙)、碱土金属氧化物 (例如氧化钙)、碱金属醇化物 (例如甲醇钠或乙醇钠)、氨水、氨基钠或碱性物质比如碱石灰的混合物。优选的碱性物质是氢氧化钠和氢氧化钾。

[0189] 所述三氢碘代全氟烷烃与碱性物质的接触可在液相中, 优选在能溶解这两种反应物中至少一部分的溶剂存在下进行。适于脱碘化氢步骤的溶剂包括一种或多种极性有机溶剂, 比如醇 (例如甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇和叔丁醇)、腈 (例如乙腈、丙腈、丁腈、苯腈或己二腈)、二甲亚砜、N, N- 二甲基甲酰胺、N, N- 二甲基乙酰胺或环丁砜。溶剂的选择可取决于产物的沸点和纯化期间从产品中分离痕量溶剂的难易性。典型地, 乙醇或异丙醇为该反应的良溶剂。

[0190] 典型地, 所述脱碘化氢反应可以通过将反应物之一 (碱性物质或三氢碘代全氟烷

烃)加入到在适当的反应容器中的另一反应物中来进行。所述反应容器可以由玻璃、陶瓷或金属制造,优选地用涡轮或搅拌装置搅拌。

[0191] 适于脱碘化氢反应的温度为从约 10°C 至约 100°C,优选地从约 20°C 至约 70°C。所述脱碘化氢反应可以在环境压力或低压或升高的压力下进行。值得注意的是其中式 I 的化合物在其形成时从反应容器中蒸馏出的脱碘化氢反应。

[0192] 可选地,所述脱碘化氢反应可以通过在相转移催化剂存在下,用三氢碘代全氟烷烃在一种或多种下述较低极性的有机溶剂中的溶液接触所述碱性物质的水溶液来进行,所述溶剂比如烷烃(例如己烷、庚烷或辛烷)、芳香烃(例如甲苯)、卤代烃(例如二氯甲烷、氯仿、四氯化碳或全氯乙烯)或醚(例如乙醚、甲基叔丁基醚、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二噁烷、二甲氧基乙烷、二甘醇二甲醚或四甘醇二甲醚)。适当的相转移催化剂包括季铵卤化物(例如溴化四丁铵、硫酸氢四丁铵、氯化三乙基苄铵、氯化十二烷基三甲铵和氯化三辛酰基甲基铵)、卤化季磷鎓(例如溴化三苯基甲基磷鎓和氯化四苯基磷鎓)和本领域已知的环醚化合物如冠醚(例如 18-冠-6 和 15-冠-5)。

[0193] 可选地,所述脱碘化氢反应可以在不存在溶剂下通过向固体或液体碱性物质中加入三氢碘代全氟烷烃来进行。

[0194] 用于脱碘化氢反应的合适反应时间为从约 15 分钟至约六小时或更长,取决于反应物的溶解性。典型地,所述脱碘化氢反应是快速的,完成需要约 30 分钟至约三小时。式 I 的化合物可以通过在加入水后的相分离、通过蒸馏或通过其组合从脱碘化氢反应混合物中回收。

[0195] 在本发明的另一实施方案中,氟烯烃包括环状不饱和的氟烃(环-[CX = CY(CZW)_n]) (式 II),其中 X, Y, Z 和 W 独立地选自 H 和 F, n 是 2-5 的整数)。在一个实施方案中,式 II 的氟烯烃在该分子中具有至少约 3 个碳原子。在另一实施方案中,式 II 的氟烯烃在该分子中具有至少约 4 个碳原子。在又一实施方案中,式 II 的氟烯烃在该分子中具有至少约 5 个碳原子。式 II 的代表性的环状氟烯烃列在表 2 中。

[0196] 表 2

[0197]

环状非饱和氟烃	结构	化学名
FC-C1316cc	环 -CF ₂ CF ₂ CF = CF-	1,2,3,3,4,4-六氟环丁烯
HFC-C1334cc	环 -CF ₂ CF ₂ CH = CH-	3,3,4,4-四氟环丁烯
HFC-C1436	环 -CF ₂ CF ₂ CF ₂ CH = CH-	3,3,4,4,5,5-六氟环戊烯
FC-C1418y	环 -CF ₂ CF = CF CF ₂ CF ₂ -	1,2,3,3,4,4,5,5-八氟环戊烯
FC-C151-10y	环 -CF ₂ CF = CF CF ₂ CF ₂ CF ₂ -	1,2,3,3,4,4,5,5,6,6-十氟环己烯

[0198] 本发明的组合物可以包括单一的式 I 或式 II 的化合物,例如表 1 或表 2 中的化合

物中的一种,或者可以包括式 I 或式 II 的化合物的组合。

[0199] 在另一实施方案中,氟烯烃可以包括表 3 中所列的那些化合物。

[0200] 表 3

[0201]

名称	结构	化学名
HFC-1114(TFE)	$\text{CF}_2 = \text{CF}_2$	四氟乙烯
HFC-1216(HFP)	$\text{CF}_3\text{CF} = \text{CF}_2$	六氟丙烯
HFC-1225ye	$\text{CF}_3\text{CF} = \text{CHF}$	1,2,3,3,3-五氟-1-丙烯
HFC-1225zc	$\text{CF}_3\text{CH} = \text{CF}_2$	1,1,3,3,3-五氟-1-丙烯
HFC-1225yc	$\text{CHF}_2\text{CF} = \text{CF}_2$	1,1,2,3,3-五氟-1-丙烯
HFC-1234ye	$\text{CHF}_2\text{CF} = \text{CHF}$	1,2,3,3-四氟-1-丙烯
HFC-1234yf	$\text{CF}_3\text{CF} = \text{CH}_2$	2,3,3,3-四氟-1-丙烯
HFC-1234ze	$\text{CF}_3\text{CH} = \text{CHF}$	1,3,3,3-四氟-1-丙烯
HFC-1234yc	$\text{CH}_2\text{FCF} = \text{CF}_2$	1,1,2,3-四氟-1-丙烯
HFC-1234zc	$\text{CHF}_2\text{CH} = \text{CF}_2$	1,1,3,3-四氟-1-丙烯
HFC-1243yf	$\text{CHF}_2\text{CF} = \text{CH}_2$	2,3,3-三氟-1-丙烯
HFC-1243zf	$\text{CF}_3\text{CH} = \text{CH}_2$	3,3,3-三氟-1-丙烯
HFC-1243yc	$\text{CH}_3\text{CF} = \text{CF}_2$	1,1,2-三氟-1-丙烯
HFC-1243zc	$\text{CH}_2\text{FCH} = \text{CF}_2$	1,1,3-三氟-1-丙烯
HFC-1243ye	$\text{CH}_2\text{FCF} = \text{CHF}$	1,2,3-三氟-1-丙烯
HFC-1243ze	$\text{CHF}_2\text{CH} = \text{CHF}$	1,3,3-三氟-1-丙烯
FC-1318my	$\text{CF}_3\text{CF} = \text{CFCF}_3$	1,1,1,2,3,4,4,4-八氟-2-丁烯
FC-1318cy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF} = \text{CF}_2$	1,1,2,3,3,4,4,4-八氟-1-丁烯
HFC-1327my	$\text{CF}_3\text{CF} = \text{CHCF}_3$	1,1,1,2,4,4,4-七氟-2-丁烯

HFC-1327ye	$\text{CHF} = \text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,2,3,3,4,4,4-七氟-1-丁烯
HFC-1327py	$\text{CHF}_2\text{CF} = \text{CFCF}_3$	1,1,1,2,3,4,4-七氟-2-丁烯
HFC-1327et	$(\text{CF}_3)_2\text{C} = \text{CHF}$	1,3,3,3-四氟-2-(三氟甲基)-1-丙烯
HFC-1327cz	$\text{CF}_2 = \text{CHCF}_2\text{CF}_3$	1,1,3,3,4,4,4-七氟-1-丁烯
HFC-1327cye	$\text{CF}_2 = \text{CFCHF}_2$	1,1,2,3,4,4,4-七氟-1-丁烯
HFC-1327cyc	$\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2\text{CHF}_2$	1,1,2,3,3,4,4-七氟-1-丁烯
HFC-1336yf	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF} = \text{CH}_2$	2,3,3,4,4,4-六氟-1-丁烯
HFC-1336ze	$\text{CHF} = \text{CHCF}_2\text{CF}_3$	1,3,3,4,4,4-六氟-1-丁烯
HFC-1336eye	$\text{CHF} = \text{CFCHF}_2$	1,2,3,4,4,4-六氟-1-丁烯
HFC-1336eyc	$\text{CHF} = \text{CFCF}_2\text{CHF}_2$	1,2,3,3,4,4-六氟-1-丁烯
HFC-1336pyy	$\text{CHF}_2\text{CF} = \text{CFCHF}_2$	1,1,2,3,4,4-六氟-2-丁烯
HFC-1336qy	$\text{CH}_2\text{FCF} = \text{CFCF}_3$	1,1,1,2,3,4-六氟-2-丁烯
HFC-1336pz	$\text{CHF}_2\text{CH} = \text{CFCF}_3$	1,1,1,2,4,4-六氟-2-丁烯
HFC-1336mzy	$\text{CF}_3\text{CH} = \text{CFCHF}_2$	1,1,1,3,4,4-六氟-2-丁烯
HFC-1336qc	$\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2\text{CH}_2\text{F}$	1,1,2,3,3,4-六氟-1-丁烯
HFC-1336pe	$\text{CF}_2 = \text{CFCHF}_2$	1,1,2,3,4,4-六氟-1-丁烯
HFC-1336ft	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)_2$	3,3,3-三氟-2-(三氟甲基)-1-丙烯
HFC-1345qz	$\text{CH}_2\text{FCH} = \text{CFCF}_3$	1,1,1,2,4-五氟-2-丁烯
HFC-1345mzy	$\text{CF}_3\text{CH} = \text{CFCH}_2\text{F}$	1,1,1,3,4-五氟-2-丁烯
HFC-1345fz	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH} = \text{CH}_2$	3,3,4,4,4-五氟-1-丁烯
HFC-1345mzz	$\text{CHF}_2\text{CH} = \text{CHCF}_3$	1,1,1,4,4-五氟-2-丁烯
HFC-1345sy	$\text{CH}_3\text{CF} = \text{CFCF}_3$	1,1,1,2,3-五氟-2-丁烯

HFC-1345fyc	$\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2\text{CHF}_2$	2,3,3,4,4-五氟-1-丁烯
HFC-1345pyz	$\text{CHF}_2\text{CF} = \text{CHCHF}_2$	1,1,2,4,4-五氟-2-丁烯
HFC-1345cyc	$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF} = \text{CF}_2$	1,1,2,3,3-五氟-1-丁烯
HFC-1345pyy	$\text{CH}_2\text{FCF} = \text{CFCHF}_2$	1,1,2,3,4-五氟-2-丁烯
HFC-1345eyc	$\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CF} = \text{CF}_2$	1,2,3,3,4-五氟-1-丁烯
HFC-1345ctm	$\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$	1,1,3,3,3-五氟-2-甲基-1-丙烯
HFC-1345ftp	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CHF}_2)(\text{CF}_3)$	2-(二氟甲基)-3,3,3-三氟-1-丙烯
HFC1345fye	$\text{CH}_2 = \text{CFCHFCF}_3$	2,3,4,4,4-五氟-1-丁烯
HFC-1345eyf	$\text{CHF} = \text{CFCH}_2\text{CF}_3$	1,2,4,4,4-五氟-1-丁烯
HFC-1345eze	$\text{CHF} = \text{CHCHFCF}_3$	1,3,4,4,4-五氟-1-丁烯
HFC-1345ezc	$\text{CHF} = \text{CHCF}_2\text{CHF}_2$	1,3,3,4,4-五氟-1-丁烯
HFC-1345eye	$\text{CHF} = \text{CFCHFCHF}_2$	1,2,3,4,4-五氟-1-丁烯
HFC-1345fzc	$\text{CH}_2 = \text{CHCF}_2\text{CHF}_2$	3,3,4,4-四氟-1-丁烯
HFC-1345ctp	$\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CHF}_2)(\text{CH}_3)$	1,1,3,3-四氟-2-甲基-1-丙烯
HFC-1345etm	$\text{CHF} = \text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$	1,3,3,3-四氟-2-甲基-1-丙烯
HFC-1345tfp	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CHF}_2)_2$	2-(二氟甲基)-3,3-二氟-1-丙烯
HFC-1345my	$\text{CF}_3\text{CF} = \text{CHCH}_3$	1,1,1,2-四氟-2-丁烯
HFC-1345mzy	$\text{CH}_3\text{CF} = \text{CHCF}_3$	1,1,1,3-四氟-2-丁烯
FC-141-10myy	$\text{CF}_3\text{CF} = \text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-十氟-2-戊烯
FC-141-10cy	$\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,1,2,3,3,4,4,5,5,5-十氟-1-戊烯
HFC-1429mzt	$(\text{CF}_3)_2\text{C} = \text{CHCF}_3$	1,1,1,4,4,4-六氟-2-(三氟甲基)-2-丁烯
HFC-1429myz	$\text{CF}_3\text{CF} = \text{CHCF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,2,4,4,5,5,5-九氟-2-戊烯
HFC-1429mzy	$\text{CF}_3\text{CH} = \text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,3,4,4,5,5,5-九氟-2-戊烯

HFC-1429eyc	$\text{CHF} = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,2,3,3,4,4,5,5,5- 九氟 -1- 戊烯
HFC-1429czc	$\text{CF}_2 = \text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,1,3,3,4,4,5,5,5- 九氟 -1- 戊烯
HFC-1429cycc	$\text{CF}_2 = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$	1,1,2,3,3,4,4,5,5- 九氟 -1- 戊烯
HFC-1429pyy	$\text{CHF}_2\text{CF} = \text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,1,2,3,4,4,5,5,5- 九氟 -2- 戊烯
HFC-1429myyc	$\text{CF}_3\text{CF} = \text{CFCF}_2\text{CHF}_2$	1,1,1,2,3,4,4,5,5- 九氟 -2- 戊烯
HFC-1429myye	$\text{CF}_3\text{CF} = \text{CFCHFCF}_3$	1,1,1,2,3,4,5,5,5- 九氟 -2- 戊烯
HFC-1429eyym	$\text{CHF} = \text{CFCF}(\text{CF}_3)_2$	1,2,3,4,4,4- 六氟 -3-(三氟甲基)- 1- 丁烯
HFC-1429cyzm	$\text{CF}_2 = \text{CFCH}(\text{CF}_3)_2$	1,1,2,4,4,4- 六氟 -3-(三氟甲基)- 1- 丁烯
H FC-1429mzt	$\text{CF}_3\text{CH} = \text{C}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,4,4,4- 六氟 -2-(三氟甲基)- 2- 丁烯

[0202]

HFC-1429czym	$\text{CF}_2 = \text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,3,4,4,4-六氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯
HFC-1438fy	$\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2\text{CF}_3$	2,3,3,4,4,5,5,5-八氟-1-戊烯
HFC-1438eycc	$\text{CHF} = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$	1,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-戊烯
HFC-1438ftmc	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$	3,3,4,4,4-五氟-2-(三氟甲基)-1-丁烯
HFC-1438czzm	$\text{CF}_2 = \text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$	1,1,4,4,4-五氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯
HFC-1438ezym	$\text{CHF} = \text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$	1,3,4,4,4-五氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯
HFC-1438ctmf	$\text{CF}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_3$	1,1,4,4,4-五氟-2-(三氟甲基)-1-丁烯
HFC-1447fzy	$(\text{CF}_3)_2\text{CFCH} = \text{CH}_2$	3,4,4,4-四氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯
HFC-1447fz	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH} = \text{CH}_2$	3,3,4,4,5,5,5-七氟-1-戊烯
HFC-1447fycc	$\text{CH}_2 = \text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$	2,3,3,4,4,5,5-七氟-1-戊烯
HFC-1447czcf	$\text{CF}_2 = \text{CHCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$	1,1,3,3,5,5,5-七氟-1-戊烯
HFC-1447mytm	$\text{CF}_3\text{CF} = \text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$	1,1,1,2,4,4,4-七氟-3-甲基-2-丁烯

HFC-1447fyz	$\text{CH}_2 = \text{CFCH}(\text{CF}_3)_2$	2,4,4,4-四氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯
HFC-1447ezz	$\text{CHF} = \text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$	1,4,4,4-四氟-3-(三氟甲基)-1-丁烯
HFC-1447qzt	$\text{CH}_2\text{FCH} = \text{C}(\text{CF}_3)_2$	1,4,4,4-四氟-2-(三氟甲基)-2-丁烯
HFC-1447sytt	$\text{CH}_3\text{CF} = \text{C}(\text{CF}_3)_2$	2,4,4,4-四氟-2-(三氟甲基)-2-丁烯
HFC-1456sztt	$(\text{CF}_3)_2\text{C} = \text{CHCH}_3$	3-(三氟甲基)-4,4,4-三氟-2-丁烯
HFC-1456szy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF} = \text{CHCH}_3$	3,4,4,5,5,5-六氟-2-戊烯
HFC-1456mstz	$\text{CF}_3\text{C}(\text{CH}_3) = \text{CHCF}_3$	1,1,1,4,4,4-六氟-2-甲基-2-丁烯
HFC-1456fzce	$\text{CH}_2 = \text{CHCF}_2\text{CHFCF}_3$	3,3,4,5,5,5-六氟-1-戊烯
HFC-1456ftmf	$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_3$	4,4,4-三氟-2-(三氟甲基)-1-丁烯
FC-151-12c	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF} = \text{CF}_2$	1,1,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-十二氟-1-己烯 (或者全氟-1-己烯)
FC-151-12mcy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF} = \text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,6-十二氟-3-己烯 (或者全氟-3-己烯)
FC-151-12mmtt	$(\text{CF}_3)_2\text{C} = \text{C}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,4,4,4-六氟-2,3-双(三氟甲基)-2-丁烯

FC-15I-12mmzz	$(CF_3)_2CFCF = CFCF_3$	1,1,1,2,3,4,5,5,5-九氟-4-
---------------	-------------------------	-------------------------

[0203]

			(三氟甲基)-2-戊烯
HFC-152-11mmtz	$(CF_3)_2C = CHCF_5$		1,1,1,4,4,5,5,5-八氟-2-(三氟甲基)-2-戊烯
HFC-152-11mmyyz	$(CF_3)_2CFCF = CHCF_3$		1,1,1,3,4,5,5,5-八氟-4-(三氟甲基)-2-戊烯
PFBE (或 HFC-1549fz)	$CF_3CF_2CF_2CF_2CH = CH_2$		3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟-1-己烯(或全氟丁基乙烯)
HFC-1549fztmm	$CH_2 = CHC(CF_3)_3$		4,4,4-三氟-3,3-双(三氟甲基)-1-丁烯
HFC-1549mmts	$(CF_3)_2C = C(CH_3)(CF_3)$		1,1,1,4,4,4-六氟-3-甲基-2-(三氟甲基)-2-丁烯
HFC-1549fycz	$CH_2 = CFCH_2CH(CF_3)_2$		2,3,3,5,5,5-六氟-4-(三氟甲基)-1-戊烯
HFC-1549myts	$CF_3CF = C(CH_3)CF_2CF_3$		1,1,1,2,4,4,5,5,5-九氟-3-甲基-2-戊烯
HFC-1549mzzz	$CF_3CH = CHCH(CF_3)_2$		1,1,1,5,5,5-六氟-4-(三氟甲基)-2-戊烯
HFC-1558szy	$CF_3CF_2CF_2CF = CHCH_3$		3,4,4,5,5,6,6,6-八氟-2-己烯
HFC-1558fzccc	$CH_2 = CHCF_2CF_2CF_2CHF_2$		3,3,4,4,5,5,6,6-八氟-2-己烯

HFC-1558mmtzc	$(CF_3)_2C = CHCF_2CH_3$	1,1,1,4,4-五氟-2-(三氟甲基)-2-戊烯
HFC-1558ftmf	$CH_2 = C(CF_3)CH_2C_2F_5$	4,4,5,5,5-五氟-2-(三氟甲基)-1-戊烯
HFC-1567fts	$CF_3CF_2CF_2C(CH_3) = CH_2$	3,3,4,4,5,5,5-七氟-2-甲基-1-戊烯
HFC-1567szz	$CF_3CF_2CF_2CH = CHCH_3$	4,4,5,5,6,6,6-七氟-2-己烯
HFC-1567fzfc	$CH_2 = CHCH_2CF_2C_2F_5$	4,4,5,5,6,6,6-七氟-1-己烯
HFC-1567sfyy	$CF_3CF_2CF = CFC_2H_5$	1,1,1,2,2,3,4-七氟-3-己烯
HFC-1567fzfy	$CH_2 = CHCH_2CF(CF_3)_2$	4,5,5,5-四氟-4-(三氟甲基)-1-戊烯
HFC-1567myzzm	$CF_3CF = CHCH(CF_3)(CH_3)$	1,1,1,2,5,5,5-七氟-4-甲基-2-戊烯
HFC-1567mmtyf	$(CF_3)_2C = CFC_2H_5$	1,1,1,3-四氟-2-(三氟甲基)-2-戊烯
FC-161-14myy	$CF_3CF = CFCF_2C_2F_5$	1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-十四氟-2-庚烯
FC-161-14mcy	$CF_3CF_2CF = CFCF_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7-十四氟-2-庚烯

HFC-162-13mzy	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-十三氟-2-
---------------	---	----------------------------------

[0204]

			庚烯
HFC162-13myz	$\text{CF}_3\text{CF} = \text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$		1, 1, 1, 2, 4, 4, 5, 5, 6, 6, 6, 7, 7, 7- 十三氟 -2- 庚烯
HFC-162-13mcyz	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH} = \text{CFCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$		1, 1, 1, 2, 2, 4, 5, 5, 6, 6, 6, 7, 7, 7- 十三氟 -3- 庚烯
HFC-162-13mcyz	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF} = \text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$		1, 1, 1, 2, 2, 3, 5, 5, 6, 6, 6, 7, 7, 7- 十三氟 -3- 庚烯

[0205] 表 2 和表 3 中所列的化合物是市售可得的或者可以通过本领域已知的方法或如本文中所述的方法来制备。

[0206] 通过在固体 KOH 上在蒸气相中在室温下脱氟化氢,1,1,1,4,4-五氟-2-丁烯可以由 1,1,1,2,4,4-六氟丁烷 ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CHF}_2\text{CF}_3$) 制备。1,1,1,2,4,4-六氟丁烷的合成描述于 US6,066,768 中,其在本文中引入作为参考。

[0207] 通过使用相转移催化剂在大约 60°C 与 KOH 反应,1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯可以由 1,1,1,4,4,4-六氟-2-碘丁烷 ($\text{CF}_3\text{CHICH}_2\text{CF}_3$) 制备。通过全氟甲基碘 (CF_3I) 和 3,3,3-三氟丙烯 ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$) 在大约 200°C 在自生压力下反应约 8 小时,可以进行 1,1,1,4,4,4-六氟-2-碘丁烷的合成。

[0208] 使用固体 KOH 或在碳催化剂上在 $200\text{--}300^\circ\text{C}$,通过 1,1,1,2,2,3,3-七氟戊烷 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) 的脱氟化氢,可以制备 3,4,4,5,5,5-六氟-2-戊烯。通过 3,3,4,4,5,5,5-七氟-1-戊烯 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) 的加氢,可以制备 1,1,1,2,2,3,3-七氟戊烷。

[0209] 使用固体 KOH,通过 1,1,1,2,3,3,4-七氟丁烷 ($\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CHF}_2\text{CF}_3$) 的脱氟化氢可以制备 1,1,1,2,3,4-六氟-3-丁烯。

[0210] 使用固体 KOH,通过 1,1,1,2,2,4,4-七氟丁烷 ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) 的脱氟化氢可以制备 1,1,1,2,4,4-六氟-2-丁烯。

[0211] 使用固体 KOH,通过 1,1,1,3,3,4,4-七氟丁烷 ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$) 的脱氟化氢可以制备 1,1,1,3,4,4-六氟-2-丁烯。

[0212] 使用固体 KOH,通过 1,1,1,2,2,3-六氟丁烷 ($\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) 的脱氟化氢可以制备 1,1,1,2,4-五氟-2-丁烯。

[0213] 使用固体 KOH,通过 1,1,1,3,3,4-六氟丁烷 ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$) 的脱氟化氢可以制备 1,1,1,3,4-五氟-2-丁烯。

[0214] 在 120°C 通过 1,1,1,3,3-五氟丁烷 ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$) 与含水 KOH 的反应可以制备 1,1,1,3-四氟-2-丁烯。

[0215] 使用相转移催化剂在大约 60°C 通过与 KOH 反应可以由 ($\text{CF}_3\text{CHICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) 制备 1,1,1,4,4,5,5,5-八氟-2-戊烯。通过在大约 200°C 在自生压力下全氟乙基碘 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$) 和 3,3,3-三氟丙烯反应约 8 小时,可以进行 4-碘-1,1,1,2,2,5,5,5-八氟戊烷的合成。

[0216] 使用相转移催化剂在大约 60°C ,通过与 KOH 反应,可以由 1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-十氟-3-碘代己烷 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) 制备 1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-十氟-3-己烯。在大约 200°C 在自生压力下,通过全氟乙基碘 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$) 和 3,3,4,4,4-五氟-1-丁烯 ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) 反应约 8 小时,可以进行 1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-十氟-3-碘代己烷的合成。

[0217] 在异丙醇中借助于 KOH 通过 1,1,1,2,5,5,5-七氟-4-碘-2-(三氟甲基)-戊烷 ($\text{CF}_3\text{CHICH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$) 的脱氟化氢,可以制备 1,1,1,4,5,5,5-七氟-4-(三氟甲基)-2-戊烯。在高温下,如约 200°C ,由 (CF_3)₂CFI 与 $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ 的反应制备 $\text{CF}_3\text{CHICH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ 。

[0218] 通过 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯 ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$) 与四氟乙烯 ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$) 和五氟化锑 (SbF_5) 的反应可以制备 1,1,1,4,4,5,5,6,6,6-十氟-2-己烯。

[0219] 在氟化的氧化铝上在升温下通过 1,1,2,2,3,3-六氟丁烷的脱氟化氢可以制备 2,3,3,4,4-五氟-1-丁烯。

[0220] 在固体 KOH 上通过 2,2,3,3,4,4,5,5,5-九氟戊烷的脱氟化氢可以制备 2,3,3,4,4,5,5,5-八氟-1-戊烯。

[0221] 在氟化的氧化铝上在升温下通过 2,2,3,3,4,4,5,5,5-九氟戊烷的脱氟化氢可以

制备 1,2,3,3,4,4,5,5-八氟-1-戊烯。

[0222] 式 I、式 II、表 1、表 2 和表 3 的化合物中的许多以不同构型的异构体或立体异构体的形式存在。当没有指定特定的异构体时,本发明意图包括全部单一构型的异构体、单一立体异构体或其任何组合。例如,F11E 意图表示 E-异构体,Z-异构体,或两异构体以任何比例的任何组合或混合物。作为另一实例,HFC-1225ye 意图表示 E-异构体,Z-异构体,或两异构体以任何比例的任何组合或混合物。

[0223] 在某些实施方案中,在包括 HF、至少一种氟烯烃和至少一种萃取剂的组合物中,至少一种氟烯烃包括氟代丙烯。在一个实施方案中,氟烯烃是 Z-HFC-1225ye,E-HFC-1225ye,或两异构体以任何比例的任何组合或混合物。在另一实施方案中,氟烯烃是 HFC-1234yf。在另一实施方案中,氟烯烃是 Z-HFC-1234ze,E-HFC-1234ze,或两异构体以任何比例的任何组合或混合物。

[0224] 在一个实施方案中,萃取剂可以是任何在萃取方法中从包括 HF 和氟烯烃的混合物中会有效分离氟烯烃的化合物。在另一实施方案中,萃取剂可以选自烃,氯烃(chlorocarbons),氯氟烃(chlorofluorocarbons),氢氟烃(hydrofluorocarbons),氢氯氟烃(hydrochlorofluorocarbons),全氟化碳,和全氟化醚。

[0225] 在一个实施方案中,烃萃取剂包括含 2-12 个碳原子和氢的化合物。烃萃取剂可以是直链的、支链的、环状的、饱和或不饱和化合物。代表性的烃萃取剂包括但不限于乙烷、乙烯、正丙烷、丙烯、正丁烷、异丁烷、环丁烷、1-丁烯、2-丁烯(顺式和反式)、正戊烷、异戊烷(2-甲基丁烷)、新戊烷(2,2-二甲基丙烷)、环戊烷、1-戊烯、2-戊烯(顺式和反式)、环戊烯、正己烷、环己烷、2-甲基戊烷、3-甲基戊烷、1-己烯、2-己烯(顺式和反式)、3-己烯(顺式和反式)、新己烷(2,2-二甲基丁烷)、新己烯(3,3-二甲基-1-丁烯)、2,2-二甲基丁烷、2,3-二甲基丁烷、2,3-二甲基-2-丁烯、2,3-二甲基-1-丁烯、3,3-二甲基-1-丁烯、正庚烷、1-庚烯、2-庚烯(顺式和反式)、3-庚烯(顺式和反式)、环庚烯、辛烷(全部异构体)、壬烷(全部异构体)、癸烷(全部异构体)、十一烷(全部异构体)、十二烷(全部异构体)、苯、甲苯和其混合物。

[0226] 在另一实施方案中,氯烃(chlorocarbons)萃取剂包括具有碳、氯和任选地氢的化合物。代表性的氯烃(chlorocarbons)包括但不限于四氯乙烯、三氯乙烯、1,1-二氯乙烯、1,2-二氯乙烯、四氯化碳(四氯甲烷)、氯仿(三氯甲烷)、亚甲基氯(二氯甲烷)、1,1,2,2-四氯乙烷、1,1,1,2-四氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,1,1-三氯乙烷、1,1,1,3,3,3-六氯丙烷和其混合物。

[0227] 在另一实施方案中,氯氟烃(chlorofluorocarbons)(CFC)萃取剂包括具有碳、氯和氟的化合物。代表性的 CFCs 包括但不限于二氯二氟甲烷(CFC-12)、一氟三氯甲烷(CFC-11)、一氟五氯乙烷(CFC-111)、1,2-二氟-1,1,2,2-四氯乙烷(CFC-112)、1,1-二氟-1,2,2,2-四氯乙烷(CFC-112a)、1,1,2-三氟-1,2,2-三氟乙烷(CFC-113)、1,1,1-三氟-2,2,2-三氟乙烷(CFC-113a)、1,2-二氟-1,1,2,2-四氟乙烷(CFC-114)、1,1-二氟-1,2,2,2-四氟乙烷(CFC-114a)、一氟五氟乙烷(CFC-115)、1,1,1,2,3-五氟-2,3,3-三氟丙烷(CFC-215bb)、2,2-二氟-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷(CFC-216aa)、2,3-二氟-1,1,1,2,3,3-六氟丙烷(CFC-216ba)和 2-氟-1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷(CFC-217ba)和其混合物。

[0228] 在另一实施方案中,氢氯氟烃(hydrochlorofluorocarbon)(HCFC)萃取剂包括具

有碳、氯、氟和氢的化合物。代表性的 HCFCs 包括但不限于二氯氟甲烷 (HCFC-21)、1,1,2-三氯-2,2-二氟乙烷 (HCFC-122)、2,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷 (HCFC-123)、1,2-二氯-1,1,1-三氟乙烷 (HCFC-123a)、2-氯-1,1,1,2-四氟乙烷 (HCFC-124)、1-氯-1,1,2,2-四氟乙烷 (HCFC-124a)、1-氯-1,2,2-三氟乙烷 (HCFC-133)、2-氯-1,1,1-三氟乙烷 (HCFC-133a)、1,1-二氯-2-氟乙烷 (HCFC-141a)、1,1-二氯-1-氟乙烷 (HCFC-141b)、1-氯-1,2-二氟乙烷 (HCFC-142a)、1-氯-1,1-二氟乙烷 (HCFC-142b) 和其混合物。

[0229] 氢氟烃 (hydrofluorocarbon) (HFC) 萃取剂包括含碳、氢和氟的化合物并且可以是饱和或不饱和的 (因此包括氟烯烃)。代表性的 HFCs 包括但不限于 1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7-十四氟庚烷 (HFC-63-14mcee)、3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟-1-己烯、1,1,1,2,2,4,5,5,6,6,7,7,7-十三氟-3-庚烯 (HFC-162-13mczy)、氟苯、1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7-十四氟庚烷 (HFC-63-14mcee)、3,3,4,4,5,5,6,6,6-九氟-1-己烯、HFC-162-13mczy、1,2,3,3,3-五氟-1-丙烯 (HFC-1225ye)、1,1,3,3,3-五氟-1-丙烯 (HFC-1225zc)、1,3,3,3-四氟-1-丙烯 (HFC-1234ze)、2,3,3,3-四氟-1-丙烯 (HFC-1234yf)、3,3,3-三氟-1-丙烯 (HFC-1243zf)、1,1,1,2,4,4,5,5,5-九氟-2-戊烯 (HFC-1429myz)、1,1,1,3,4,4,5,5,5-九氟-2-戊烯 (HFC-1429mzy)、1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯 (F11E)、1,1,1,4,4,5,5,5-八氟-2-戊烯 (F12E)、1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,8-十四氟-3-辛烯 (F24E)、1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,8-十四氟-4-辛烯 (F33E)、和其混合物。全氟化碳 (PFC) 萃取剂包括仅仅具有碳和氟的化合物。代表性的 PFCs 包括但不限于八氟丙烷 (PFC-218)、八氟环丁烷 (PFC-C318)、 C_4F_{10} 的所有异构体 (PFC-31-10)、六氟丙烯 (HFP、PFC-1216)、 C_5F_{12} 的所有异构体 (PFC-41-12)、 C_6F_{14} 的所有异构体 (PFC-51-14) 和其混合物。

[0230] 全氟化醚萃取剂包括但不限于 PMVE (全氟甲基乙烯基醚) 和 PEVE (全氟乙基乙烯基醚)。

[0231] 如上所述的萃取剂是市售可得的或者可以通过本领域已知的方法来制备。

[0232] 存在于萃取器中的组合物中的 HF、氟烯烃和萃取剂的重量比将取决于生产该组合物的方式 (装置) 和萃取的效率。在一个实施方案中, HF 可以是组合物的约 5wt% - 约 15wt%; 氟烯烃可以是约 30wt% - 约 80wt% 和萃取剂可以是约 5- 约 70wt%。

[0233] 在另一实施方案中, HF 可以是约 5wt% - 约 15wt%; 氟烯烃可以是约 40wt% - 约 75wt%; 和萃取剂可以是约 10wt% - 约 60wt%。

[0234] 在一个实施方案中, 包括 HF、氟烯烃和萃取剂的组合物可以通过任何常规方法来制备以便结合期望数量的单独组分。一种方法是称重期望的组分量, 然后在合适的容器中将各组分合并。如果期望的话, 可以使用搅拌。

[0235] 或者, 含 HF 和氟烯烃的组合物可以通过将来自脱氟化氢反应器的包含 HF 和氟烯烃的流出物进料到萃取器来制备。萃取剂可以在单独的进料点来添加使得含 HF、氟烯烃和萃取剂的组合物直接在萃取器中形成。混合可以通过任何常规方式 (装置) 来实现, 或者混合可以通过在低于高密度相的点将低密度相 (HF/ 氟烯烃相或萃取剂相) 进料到萃取器使得低密度相将上升通过高密度相 (从而产生混合的组合物) 来完成。

[0236] 如上所述的组合物的特征可在于在如下所要描述的分离方法中萃取器的内容物。在萃取器中的不同点, 组合物可以是不同的。

[0237] 3. 分离方法

[0238] 在一个实施方案中,从 HF 和氟烯烃的组合物中分离氟烯烃的方法可以通过将含 HF 和氟烯烃的组合物进料到萃取器来完成。含 HF 和氟烯烃的组合物可以通过任何常规方法来制备。在一个实施方案中,含来自脱氟化氢反应器的反应器流出物的组合物将包含 HF 和氟烯烃的 50/50mol% 组合物(例如,对于脱氟化氢的 HF/HFC-1225ye 产物来说,13.2wt% HF 和 86.8wt% 氟烯烃)。

[0239] 在某些实施方案中,在从含 HF 和氟烯烃的组合物中纯化氟烯烃的过程中,氟烯烃包括氟代丙烯。在一个实施方案中,氟烯烃是 Z-HFC-1225ye, E-HFC-1225ye, 或两异构体以任何比例的任何组合或混合物。在另一实施方案中,氟烯烃是 HFC-1234yf。在另一实施方案中,氟烯烃是 Z-HFC-1234ze, E-HFC-1234ze, 或两异构体以任何比例的任何组合或混合物。

[0240] 在一个实施方案中,从 HF 和氟烯烃的混合物中分离氟烯烃的方法包括将含 HF 和氟烯烃的组合物和含萃取剂的组合物进料到萃取器。在一个实施方案中,萃取器可以是任何常规的液-液萃取设备,例如,静态混合器,搅拌容器,混合器/沉降器,旋转盘式萃取器,具有离心作用的萃取器或具有穿孔板或填料的塔。

[0241] 在一个实施方案中,萃取器可以逆流操作,这是指萃取剂和含 HF 和氟烯烃的组合物以相反的方向流动。在另一实施方案中,萃取器可以顺流操作,这是指萃取剂和含 HF 和氟烯烃的组合物以相同方向流动。

[0242] 在一个实施方案中,萃取可以以连续的方式进行。在另一实施方案中,萃取可以以间歇的方式进行。

[0243] 在一些实施方案中,可以进行萃取的温度取决于所使用的萃取剂和氟烯烃产物。一般说来,萃取剂的沸点越低,操作温度越低和/或将包括 HF、氟烯烃和萃取剂的组合物保持在液态可能所需要的操作压力越高。在一个实施方案中,萃取器可以一般地在约 -50°C - 约 150°C 下操作。在另一实施方案中,萃取器可以在约 -25°C - 约 100°C 下操作。在又一个实施方案中,萃取器可以在约 -15°C - 约 40°C 下操作。

[0244] 在一个实施方案中,萃取器可以一般地在约 14.7psia(101.3kPa) - 约 300psia(2069kPa) 下操作。在另一实施方案中,萃取器可以在约 30psia(206.9kPa) - 约 200psia(1379kPa) 下操作。在一个其它实施方案中,萃取器可以在约 50psia(345kPa) - 约 150psia(1034kPa) 下操作。在又一实施方案中,萃取器中的压力可以通过添加惰性气体来调节。任何气态物质,其在萃取条件下基本上不反应,如氮气、氯化氢、氩气或其混合物,可以用作惰性气体。

[0245] 在一个实施方案中, HF/ 氟烯烃组合物可以具有比萃取剂高的密度,因此萃取剂可以被进料到萃取器中低于 HF/ 氟烯烃组合物的进料点的点(如图 1 中所举例说明的)。在另一实施方案中, HF/ 氟烯烃组合物可以具有比萃取剂低的密度,因此萃取剂可以被进料到萃取器中高于 HF/ 氟烯烃组合物的进料点的点(如图 2 中所举例说明的)。

[0246] 在某些实施方案(例如,如图 1 和图 2 中所举例说明的),富萃取剂相可以从萃取器中作为含萃取剂和氟烯烃的萃取物取出。萃取物可以被进料到萃取剂回收塔来回收基本上没有萃取剂的氟烯烃产物。在一个实施方案中,氟烯烃从萃取剂回收塔的塔顶取出。氟烯烃产物可以仍然包含一些较少量的 HF 和萃取剂,其可以通过本领域已知的任何常规方法来除去,如水性(例如苛性碱)洗气或者无水(例如氧化铝、活性炭或沸石床)方法。

[0247] 在一个实施方案中,萃取剂从萃取剂回收塔的塔底取出并且可以循环回到萃取

器。

[0248] 在一个实施方案中,离开萃取剂回收塔的塔顶的、含氟烯烃的组合物可以使用常规的回流冷凝器来冷凝。至少一部分该冷凝的物流可以作为回流物返回到塔顶。作为回流物返回到萃取剂回收塔塔顶的冷凝物质与从萃取剂回收塔塔顶取出的材料的比值一般被称为回流比。

[0249] 可用于操作萃取剂回收塔的具体条件取决于许多参数,尤其是如所使用的萃取剂的物理性能、蒸馏塔的直径、进料点、和塔中分离段的数目。

[0250] 为提供所期望的分离在萃取剂回收塔中所需要的压力和温度将取决于所回收的氟烯烃以及所使用的萃取剂而变化。在一个实施方案中,萃取剂回收塔可以在以下条件下操作,压力范围为约 14.7psia(101.3kPa)–约 300psia(2068.5kPa),塔顶温度为约 -50℃ –约 100℃,塔底温度为约 50℃ –约 250℃。在另一实施方案中,萃取剂回收塔可以在以下条件下操作,约 50psia(345kPa)–约 150psia(1034kPa),塔顶温度为约 30℃ –约 75℃,塔底温度为约 75℃ –约 175℃。

[0251] 富 HF 相可以作为萃取残液从萃取器中取出,其包括 HF 以及较少量的萃取剂和氟烯烃。该回收的 HF 可以按原样以使用 HF 的任何通常的方式(例如,其它化学制造方法)来使用。或者,萃取残液可以被进料到萃取残液汽提塔来回收基本上没有氟烯烃和萃取剂的 HF 产物。在一个实施方案中,HF 产物从萃取残液汽提塔的塔底取出。这种 HF 产物可以以任何 HF 是有用的方式来使用。例如,HF 可用于烃或氯烃(chlorocarbons)的氟化以生产氢氯氟烃(hydrochlorofluorocarbon)或氢氟烃(hydrofluorocarbon)。

[0252] 在一个实施方案中,具有较少量的 HF 和氟烯烃的第二富萃取剂相可以从萃取残液汽提塔的塔顶取出。使用容许萃取剂和 HF 的相分离的滗析器,第二富萃取剂相可以进一步被纯化。在滗析器中,第二富萃取剂相分离成滗析器富萃取剂相和滗析器富 HF 相,其中低密度相是塔顶相,高密度相是塔底相。滗析器富萃取剂相可以循环回到萃取器,而滗析器富 HF 相可以作为回流物返回到萃取残液汽提塔。存在于第二富萃取剂相中的残余氟烯烃将与萃取剂一起返回到萃取器。

[0253] 在一个实施方案中,萃取残液汽提塔可以在以下条件下操作,压力范围约 14.7psia(101.3kPa)–约 100psia(689.5kPa),塔顶温度为约 -50℃ –约 90℃ 和塔底温度为约 20℃ –约 100℃。在另一实施方案中,萃取剂回收塔可以在以下条件下操作,约 50psia(345kPa)–约 75psia(517kPa),塔顶温度为约 50℃ –约 70℃ 和塔底温度为约 50℃ –约 70℃。

[0254] 在一个实施方案中,如可以从以上描述中看出的,萃取剂可以从萃取剂回收塔和萃取残液汽提塔两者被循环回到萃取器。虽然如此,由于通常的工艺损失,仍然需要提供萃取剂的补给流以便保持萃取剂向萃取器的最佳进料。在一个实施方案中,在萃取器的进料管线前,来自萃取剂回收塔、萃取残液汽提塔的循环物 and 任何所需要的补给萃取剂可以被进料到共用混合器中。

[0255] 参考图 1,该方法可以如下所述。含 HF 和氟烯烃的组合物(100)被进料到萃取器(110)。萃取剂(270)也被进料到萃取器。通常,低密度组合物被进料到萃取器中的较低点以便促进混合。萃取残液(130)从萃取器的底部取出至萃取残液汽提塔(140)。来自萃取残液汽提塔(150)的塔顶物流被冷凝、冷却并且进料到滗析器(160),其中形成了两液相

(two liquid phases)。来自滗析器的富 HF 相 (170) 作为回流物被送回到萃取残液汽提塔 (140)。来自滗析器的富萃取剂相 (180) 经由混合器 (260) 循环回到萃取器 (110)。来自萃取残液汽提塔的塔底流出物 (190) 以基本上没有氟烯烃和萃取剂的 HF 的形式被回收。

[0256] 来自萃取器 (110) 的萃取物 (120) 被进料到萃取剂回收塔 (200)。萃取剂回收塔塔底 (240), 包含基本上全部塔进料中的萃取物, 经由混合器 (260) 被循环回到萃取器。来自萃取剂回收塔的塔顶物流 (210), 借助于一部分作为回流物 (220) 返回萃取剂回收塔的冷凝物, 被部分或完全冷凝。剩余的物流 (210) 作为基本上没有萃取剂的氟烯烃产物 (230) 被回收。

[0257] 参考图 2, 该方法可以如下所述。含 HF 和氟烯烃的组合物 (100) 被进料到萃取器 (110)。萃取剂 (270) 也被进料到萃取器。萃取残液 (130) 从萃取器的顶部取出至萃取残液汽提塔 (140)。来自萃取残液汽提塔的塔顶物流 (150) 被冷凝、冷却并且进料到滗析器 (160), 其中形成了两液相。来自滗析器的富萃取剂相 (180) 经由混合器 (260) 循环回到萃取器。来自滗析器的富 HF 相 (170) 作为回流物循环回到萃取残液汽提塔。萃取残液汽提塔的塔底流出物 (190) 作为基本上没有氟烯烃和萃取剂的 HF 被除去。

[0258] 来自萃取器的底部的萃取物 (120) 被进料到萃取剂回收塔 (200)。萃取剂回收塔的塔底物 (240) 经由混合器 (260) 被循环回到萃取器。来自萃取剂回收塔的塔顶物流 (210), 借助于一部分作为回流物 (220) 返回萃取剂回收塔的冷凝物, 被部分或完全冷凝。剩余的物流 (210) 作为基本上没有萃取剂的氟烯烃产物 (230) 被回收。用于全部本文中所公开方法的工艺设备以及相关的进料管线、流出物管线和相关的单元可以由耐氟化氢的材料建构。典型的本领域众所周知的建构材料包括不锈钢、特别地奥氏体型不锈钢, 以及众所周知的高镍合金如 Monel[®] 镍铜合金、Hastelloy[®] 镍基合金和 Inconel[®] 镍铬合金。

[0259] 虽然没有在附图中举例说明, 要理解的是工艺设备的某些部件可用于本文中所述的方法以便进行优化。例如, 在合适的情况下, 可以使用泵, 换热器 (如加热器或冷却器), 或其它常规设备。例如, 令人期望的是使蒸馏塔的进料处于与塔中其进料点相同的温度。因此, 工艺物流的加热或冷却可能是匹配该温度所需要的。

[0260] 实施例

[0261] 本文中所述的原理将进一步在以下实施例中进行描述, 所述实施例不限制权利要求中所述的本发明的范围。

[0262] 实施例 1

[0263] HFC-1225zc (1, 1, 1, 3, 3- 五氟丙烯) 和 HF 形成共沸物, 如美国专利申请 (公开号 2006/0116538A1) 所公开的。因此, HF 与 HFC-1225zc 的分离不可能通过常规蒸馏来实现。实施例 1 证明了使用正己烷作为萃取剂, HFC-1225zc 可以与 HF 通过液-液萃取来分离。含 50/50mol% 的 HF 和 HFC-1225zc 的组合物以 10001bs/ 小时 (454kg/ 小时) 被进料到萃取器的顶部。正己烷 (萃取剂) 以 5001bs/ 小时 (227kg/ 小时) 被进料到萃取器的底部。使用所测量的热力学性质, 计算表 4 中的数据。

[0264] 表 4

[0265]

组分或变量	HF/HFC-1 225zc 进料 (100)	萃取物 (120)	萃取残 液(130)	HFC-1225zc 产物(230)	HF 产物 (190)
HF, wt%	13.2	0.44	98.0	0.69	100
HFC-1225zc, wt%	86.8	63.3	0.03	99.3	1 ppm
正己烷, wt%	0	36.3	1.97	1 ppm	6 ppm
温度 °C	30.0	30.0	30.0	16.4	67.2
压力 psia (kPa)	164.7 (1136)	94.7 (653)	94.7 (653)	64.7 (446)	65.7 (453.0)

[0266] 上述数据是对在 30°C 的温度下操作的具有 6 个理论级的萃取器进行计算的。萃取剂回收塔具有 20 个理论级（萃取物是在从塔底计第 8 级上进料的），其操作条件为塔顶压力为 50psig，回流流速为 1300lb/小时。萃取残液汽提塔具有 5 个理论级（萃取残液是在从塔底计第 2 级上进料的），其操作条件为塔顶压力为 50psig，回流流速为 75lb/小时。汽析器在 0°C 的温度下操作。

[0267] 实施例 2

[0268] Z-HFC-1225ye (Z-1,1,1,2,3- 五氟丙烯) 和 HF 形成共沸物，如美国专利申请（公开号 2007/0100174A1）所公开的。因此，HF 与 Z-HFC-1225ye 的分离不可能通过常规蒸馏来实现。实施例 2 证明了使用 1,1,2- 三氯-1,2,2- 三氟乙烷 (CFC-113) 作为萃取剂，Z-HFC-1225ye 可以与 HF 通过液-液萃取来分离。含 50/50mol% 的 HF 和 Z-HFC-1225ye 的组合物以 1000lbs/小时 (454kg/小时) 的速率被进料到萃取器的底部。CFC-113 (萃取剂) 以 800lbs/小时 (363kg/小时) 的速率被进料到萃取器的底部。使用所测量的热力学性质，计算表 5 中的数据。

[0269] 表 5

[0270]

组分或变量	HF/Z-HFC-1 225ye 进料 (100)	萃取物 (120)	萃取残 液(130)	Z-HFC-122 5ye 产物 (230)	HF 产物 (190)
HF, wt%	13.2	0.7	92.1	1.3	100
Z-HFC-1225ye, wt%	86.8	52.0	200 ppm	98.7	<1 ppm
CFC-113, wt%	0	47.3	7.9	10 ppm	5 ppm
温度, °C	30.0	25.0	25.0	25.2	67.2
压力, psia (kPa)	164.7 (1135.6)	84.7 (584.0)	84.7 (584.0)	84.7 (584.0)	65.7 (453)

[0271] 上述数据是对在 25°C 的温度下操作的具有 6 个理论级的萃取器进行计算的。萃取剂回收塔具有 20 个理论级，萃取物是在从塔底计第 5 级上进料的，该塔在塔顶压力为 70psig 并且回流速率为 900lbs/小时的条件下操作的。萃取残液汽提塔具有 5 个理论级，

萃取残液被进料到从塔顶计第 2 级,该塔在塔顶压力为 50psig 的条件下操作。滗析器在 30°C 的温度下操作。

[0272] 实施例 3

[0273] HFP(六氟丙烯或 PFC-1216) 和 HF 形成共沸物,如美国专利 6407297 所公开的。因此,HF 与 HFP 的分离不可能通过常规蒸馏来实现。实施例 3 证明了使用四氯乙烯(全氯乙烯或 PCE) 作为萃取剂,HFP 可以与 HF 通过液-液萃取来分离。含 50/50mol% 的 HF 和 HFP 的组合物以 1000lb/小时(454kg/小时)的速率被进料到萃取器的底部。PCE(萃取剂)以 800lb/小时(363kg/小时)的速率被进料到萃取器的顶部。使用所测量的热力学性质,计算表 6 中的数据。

[0274] 表 6

[0275]

组分或变量	HF/HFP 进料 (100)	萃取物 (120)	萃取残液 (130)	HFP 产物 (230)	HF 产物 (190)
HF, wt%	11.8	0.35	97.3	0.66	100
HFP, wt%	88.2	52.3	1.6	99.34	<1 ppm
PCE, wt%	0	47.3	1.1	<1 ppm	10 ppm
温度, °C	30.0	30.0	30.0	-11.0	95.4
压力, psia (kPa)	164.7 (1135.6)	144.7 (998)	144.7 (998)	34.7 (239)	135.7 (936)

[0276] 上述数据是对在 30°C 的温度和 130psig 的压力下操作的具有 6 个理论级的萃取器进行计算的。萃取剂回收塔具有 10 个理论级,萃取物是在塔中部进料的,该塔在塔顶压力为 20psig 并且回流速率为 300lb/小时的条件下操作的。萃取残液汽提塔具有 10 个理论级,萃取残液被进料到从塔顶计第 2 级,该塔在塔顶压力为 120psig 的条件下操作。滗析器在 30°C 的温度下操作。

[0277] 实施例 4

[0278] 众所周知四氟乙烯(PFC-1114 或 TFE) 和 HF 形成共沸物。因此,HF 与 TFE 的分离不可能通过常规蒸馏来实现。实施例 4 证明了使用八氟丙烷(PFC-218) 作为萃取剂,TFE 可以与 HF 通过液-液萃取来分离。含 50/50mol% 的 HF 和 TFE 的组合物以 1000lb/小时(454kg/小时)的速率被进料到萃取器的底部。PFC-218(萃取剂)以 200lb/小时(90.7kg/小时)的速率被进料到萃取器的顶部。使用所测量的热力学性质,计算表 7 中的数据。

[0279] 表 7

[0280]

组分或变量	HF/TFE 进料 (100)	萃取物 (120)	萃取残液(130)	TFE 产物 (230)	HF 产物 (190)
HF, wt%	16.7	0.93	82.3	1.1	100
TFE, wt%	83.3	82.1	3.3	98.9	<1 ppm
PFC-218, wt%	0	17.0	14.4	10 ppm	<1 ppm
温度, °C	-30.0	-40.0	-40.0	-32.9	67.2
压力, psia (kPa)	164.7 (1135.6)	104.7 (722)	104.7 (722)	94.7 (653)	65.7 (453)

[0281] 上述数据是对在-40°C的温度和90psig的压力下操作的具有4个理论级的萃取器进行计算的。萃取剂回收塔具有20个理论级,萃取物将至从塔底计第6级,该塔在塔顶压力为80psig并且回流速率为1000lbs/小时的条件下操作的。萃取残液汽提塔具有5个理论级,萃取残液被进料到塔顶一级,该塔在塔顶压力为50psig的条件下操作。滗析器在-40°C的温度下操作。

[0282] 实施例5

[0283] HFC-1234yf(2,3,3,3-四氟-1-丙烯)和HF形成共沸物,如美国专利申请(公开号2007/0100175 A1)所公开的。因此,HF与HFC-1234yf的分离不可能通过常规蒸馏来实现。实施例5证明了使用Z-HFC-1225ye(Z-1,2,3,3,3-五氟-1-丙烯)作为萃取剂,HFC-1234yf可以与HF通过液-液萃取来分离。含50/50mol%的HF和HFC-1234yf的混合物以1000lbs/小时(454kg/小时)的速率被进料到萃取器的底部。Z-HFC-1225ye(萃取剂)以1000lbs/小时(454kg/小时)的速率被进料到萃取器的顶部。使用所测量的热力学性质,计算表8中的数据。

[0284] 表8

[0285]

组分或变量	HF/HFC-123 4yf 进料 (100)	萃取物 (120)	萃取残液(130)	HFC-1234yf 产物(230)	HF 产物 (190)
HF, wt%	14.9	0.39	8.88	0.49	100
HFC-1234yf, wt%	85.1	82.5	46.7	99.5	2 ppm
Z-HFC- 1225ye, wt%	0	17.1	44.4	130 ppm	10 ppm
温度, °C	-30	-40	-40	-13.5	67.2
压力, psia (kPa)	164.7 (1136)	84.7 (584.0)	84.7 (584.0)	29.7 (205)	65.7 (453)

[0286] 上述数据是对在-40°C的温度和70psig的压力下操作的具有8个理论级的萃取器

进行计算的。萃取剂回收塔具有 50 个理论级，萃取物被进料至从塔底计第 7 级，该塔在塔顶压力为 15psig 并且回流速率为 5000lb/ 小时的条件下操作的。萃取残液汽提塔具有 7 个理论级，萃取残液被进料到塔顶一级，该塔在塔顶压力为 50psig 的条件下操作。滗析器在 -40°C 的温度下操作。

[0287] 实施例 6

[0288] 实施例 6 证明了使用 PMVE (全氟甲基乙烯基醚) 作为萃取剂, TFE 可以与 HF 通过液-液萃取来分离。含 50/50mol% 的 HF 和 TFE 的组合物以 1000lb/ 小时 (454kg/ 小时) 的速率被进料到萃取器的底部。PMVE (萃取剂) 以 500lb/ 小时 (227kg/ 小时) 的速率被进料到萃取器的顶部。使用所测量的热力学性质, 计算表 9 中的数据。

[0289] 表 9

[0290]

组分或变量	HF/TFE 进料 (100)	萃取物 (120)	萃取残液 (130)	TFE 产物 (230)	HF 产物 (190)
HF, wt%	16.7	0.54	71.5	0.82	100
TFE, wt%	83.3	65.0	2.3	99.2	<1 ppm
PMVE, wt%	0	34.4	26.2	10 ppm	<1 ppm
温度, °C	-20.0	-30.0	-30.0	-32.8	67.2
压力, psia (kPa)	114.7 (791)	109.7 (756)	109.7 (756)	94.7 (653)	65.7 (453)

[0291] 上述数据是对在 -30°C 的温度和 95psig 的压力下操作的具有 6 个理论级的萃取器进行计算的。萃取剂回收塔具有 20 个理论级，萃取物将进料至从塔底计第 6 级，该塔在塔顶压力为 80psig 并且回流速率为 1000lb/ 小时的条件下操作的。萃取残液汽提塔具有 5 个理论级，萃取残液被进料到塔顶一级，该塔在塔顶压力为 50psig 的条件下操作。滗析器在 -30°C 的温度下操作。

[0292] 要注意的是在一般性描述或实施例中以上所述的活动并非全部是需要的, 可能不需要一部分特定活动, 并且除了所述的那些以外, 可以进行一个或多个其它的活动。更进一步, 所列的活动的顺序不必然地是进行它们的顺序。

[0293] 在以上说明书中, 参考特定的实施方案已经描述了原理。然而, 本领域技术人员理解在不偏离如以下权利要求中所阐述的本发明范围的情况下, 可以进行各种改变和变化。因此, 说明书和附图被视为例证性的而非限制性的, 并且全部这种改变被意图包括在本发明的范围内。相对于具体的实施方案, 上文已经描述了益处、其它优点和解决问题的方案。然而, 益处、优点、解决问题的方案和可能使得任何益处、优点或方案存在或变得更突出的任何一项或多项特征将不被认为是任何或全部权利要求的关键的、所需的或必要的特征。

[0294] 应当理解的是, 某些特征, 为清楚起见在本文中在单独实施方案的范围内进行了描述, 还可以在单独实施方案中以组合的方式提供。反之, 各种特征, 为了简便起见在单一实施方案的范围内进行描述, 还可以单独地或者以任何子组合的方式来提供。进一步, 范围内所述的值的提及包括该范围内的每一个值。

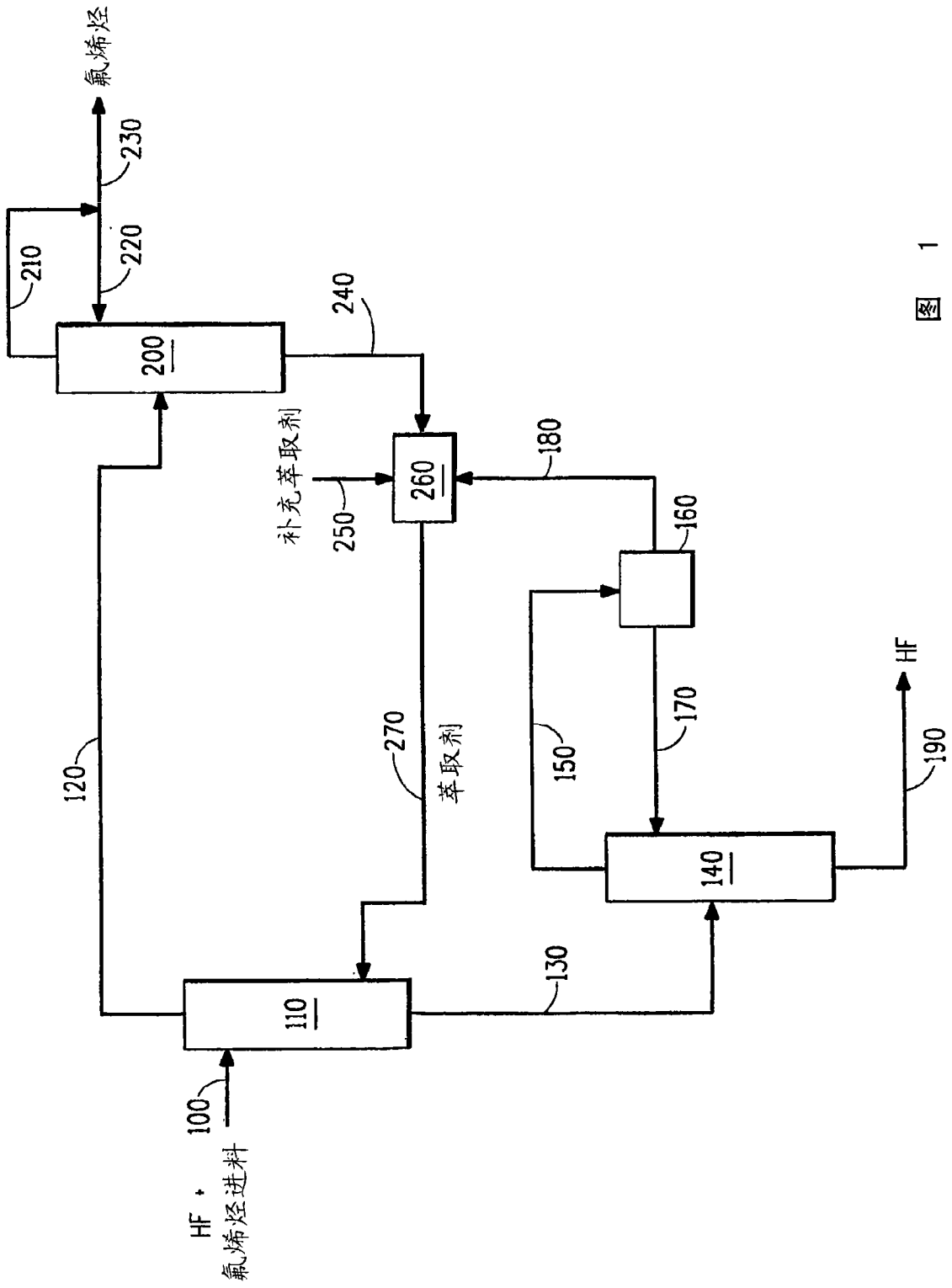


图 1

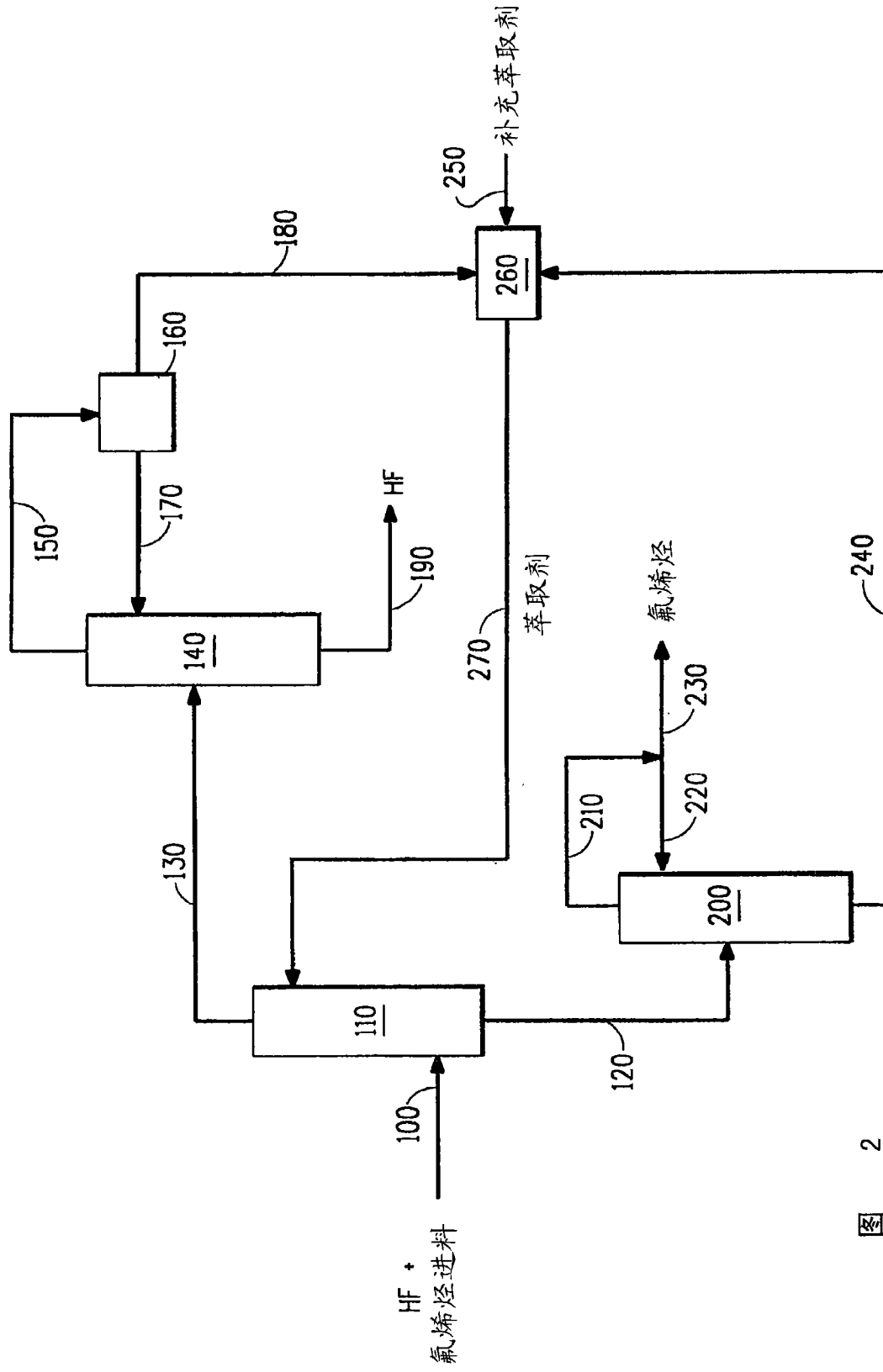


图 2