



(51) МПК
C07C 17/383 (2006.01)
C07C 17/386 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2010138730/04, 19.02.2009

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 19.02.2009

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
 21.02.2008 US 61/030,371

(43) Дата публикации заявки: 27.03.2012 Бюл. № 9

(45) Опубликовано: 10.02.2013 Бюл. № 4

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: US 2006106263 A1, 18.05.2006. WO 2008012559 A1, 31.01.2008. US 20080045758 A1, 21.02.2008. CA 2626080 A1, 10.05.2007. WO 2007053688 A2, 10.05.2007. WO 2007053177 A1, 10.05.2007. WO 2007053689 A3, 10.05.2007. RU 2261856 C2, 10.10.2005. US 6521803 B1, 18.02.2003. RU 2117651 C1, 20.08.1998.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: 21.09.2010

(86) Заявка РСТ:
 US 2009/034492 (19.02.2009)

(87) Публикация заявки РСТ:
 WO 2009/105521 (27.08.2009)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3,
 ООО "Юридическая фирма Городиский и
 Партнеры", пат.пов. А.В.Мишу, рег.№ 364

(72) Автор(ы):

КНЭПП Джеффри П. (US)

(73) Патентообладатель(и):

**Е.И.ДЮПОН ДЕ НЕМУР ЭНД
 КОМПАНИ (US)**

(54) СПОСОБ ОТДЕЛЕНИЯ 1,3,3,3-ТЕТРАФТОРПРОПЕНА ОТ ФТОРОВОДОРОДА АЗЕОТРОПНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИЕЙ

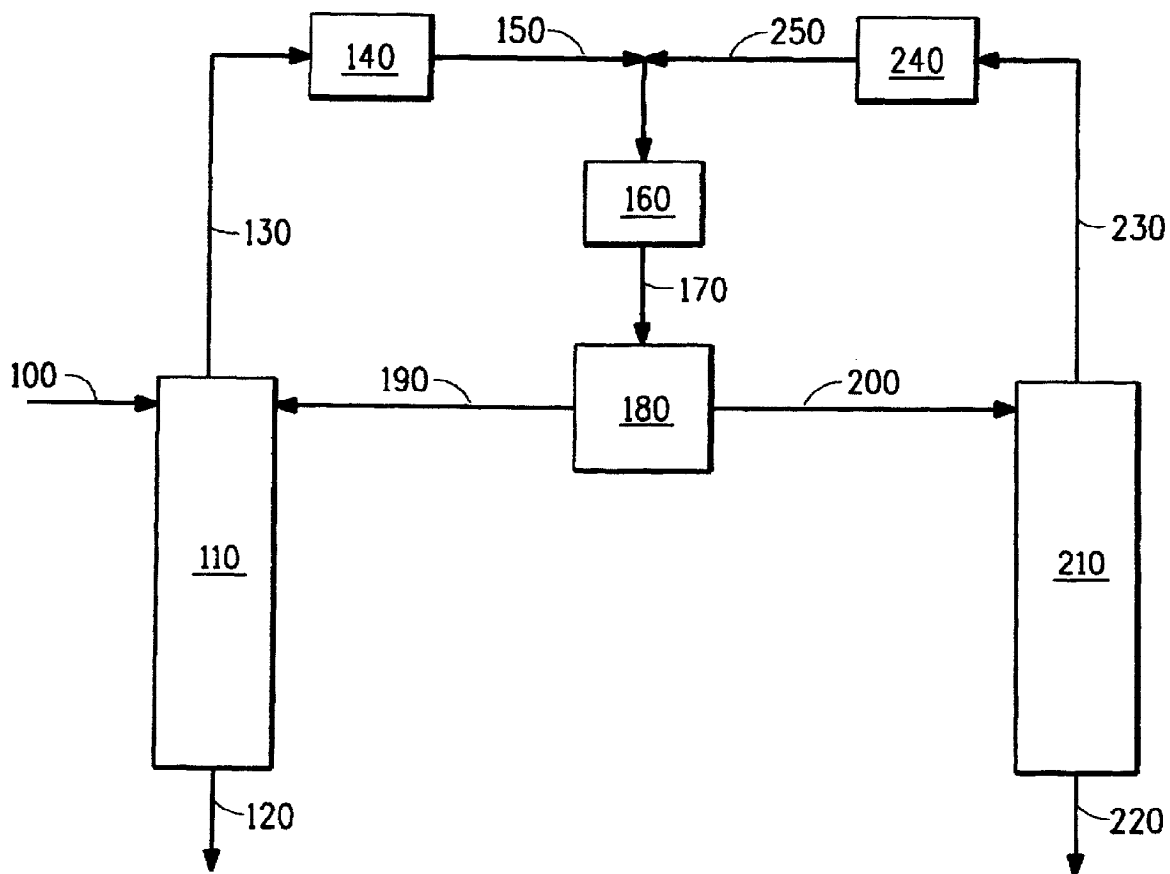
(57) Реферат:

Изобретение относится к ряду вариантов способа отделения смеси, содержащей HF и E-ГФУ-1234ze. Один из вариантов включает: а) подачу композиции, содержащей HF и E-ГФУ-1234ze, в первую дистилляционную колонну; б) удаление азеотропной композиции, содержащей HF и E-ГФУ-1234ze, как первый дистиллят и либо i) HF, либо ii) E-ГФУ-1234ze

как композицию кубовых остатков первой колонны; с) конденсацию первого дистиллята для формирования 2 жидких фаз, являющихся i) фазой, богатой HF и ii) фазой, богатой E-ГФУ-1234ze; и d) рециркуляцию первой жидкой фазы, обогащенной тем же соединением, которое удаляют как кубовые остатки первой колонны, причем указанная первая жидкая фаза является либо i) фазой,

богатой HF, либо ii) фазой, богатой E-ГФУ-1234ze, обратно в первую дистилляционную колонну. Также изобретение относится к способу отделения ГФУ-1234uf от ГФУ-1234ze с образованием азеотропной

смеси, содержащей HF и ГФУ-1234ze. Настоящее изобретение предоставляет новый способ отделения HF от ГФУ-1234ze. 8 н. и 7 з.п. ф-лы, 9 пр., 9 табл., 8 ил.



ФИГ.1

RU 2474569 C2

RU 2474569 C2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C07C 17/383 (2006.01)
C07C 17/386 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2010138730/04, 19.02.2009**

(24) Effective date for property rights:
19.02.2009

Priority:

(30) Convention priority:
21.02.2008 US 61/030,371

(43) Application published: **27.03.2012 Bull. 9**

(45) Date of publication: **10.02.2013 Bull. 4**

(85) Commencement of national phase: **21.09.2010**

(86) PCT application:
US 2009/034492 (19.02.2009)

(87) PCT publication:
WO 2009/105521 (27.08.2009)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. A.V.Mitsu, reg.№ 364**

(72) Inventor(s):

KNEhPP Dzheffri P. (US)

(73) Proprietor(s):

E.I.DJuPON DE NEMUR EhND KOMPANI (US)

(54) **METHOD OF SEPARATING 1,3,3,3,-TETRAFLUOPROPENE FROM HYDROGEN FLUORIDE BY AZEOTROPIC DISTILLATION**

(57) Abstract:

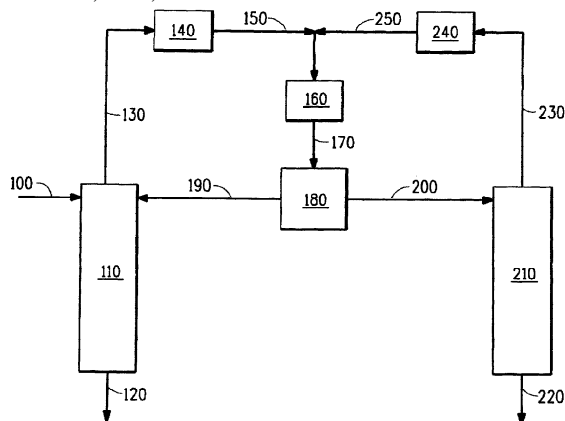
FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: one of the versions involves: a. feeding a composition containing HF and HFO-1234ze into a first distillation column; b. removing the azeotropic composition containing HF and HFO-1234ze as a first distillate and either i) HF or ii) HFO-1234ze as a composition of distillation residues of the first column; c. condensation of the first distillate to form 2 liquid phases which are i) a phase rich in HF and ii) a phase rich in HFO-1234ze; and d. recycling the first liquid phase rich in the same compound, which is removed as distillation residues of the first column, said first liquid phase being either i) a phase rich in HF or ii) a phase rich in HFO-1234ze, back into the first distillation column. The invention also relates to a method of separating HFO-1234yf from HFO-1234ze to form an

azeotropic mixture containing HF and HFO-1234ze.

EFFECT: invention provides a novel method of separating HF from HFO-1234ze.

17 cl, 9 ex, 9 tbl



ФИГ.1

RU 2 4 7 4 5 6 9 C 2

RU 2 4 7 4 5 6 9 C 2

Предпосылки создания изобретения

Область изобретения

Данное изобретение относится в основном к способам отделения HF от фторолефинов.

Описание известного уровня техники

Химическая промышленность фторолефинов может давать смеси требуемых фторолефинов и фтороводорода (HF). Отделение фторолефинов и HF не всегда легко выполняется. Существующие способы дистилляции и декантации очень часто не эффективны для отделения этих соединений. Водная промывка может быть эффективной, но требует применения больших количеств промывочных растворов и дает избыточный отход, а также влажный продукт, который должен затем быть высушен. Таким образом, существует необходимость в новых способах отделения HF от фторолефинов.

Краткое описание изобретения

В одном варианте осуществления, настоящее изобретение обеспечивает способ отделения смеси, содержащей HF и E-ГФУ-1234ze, причем указанный способ включает стадии, на которых а) подают композицию, содержащую HF и E-ГФУ-1234ze, в первую дистилляционную колонну; б) удаляют азеотропную композицию, содержащую HF и E-ГФУ-1234ze как первый дистиллят, и либо i) HF, либо ii) E-ГФУ-1234ze как композицию кубовых остатков первой колонны; в) конденсируют первый дистиллят для формирования 2 жидких фаз, являющихся i) фазой, богатой HF, и ii) фазой, богатой E-ГФУ-1234ze; и d) возвращают первую жидкую фазу, обогащенную тем же соединением, которое извлекают как кубовые остатки первой колонны, причем указанная первая жидкая фаза является либо i) фазой, богатой HF, либо ii) фазой, богатой E-ГФУ-1234ze, обратно в первую дистилляционную колонну.

В другом варианте осуществления, настоящее изобретение обеспечивает способ отделения E-ГФУ-1234ze от смеси, содержащей фтороводород и указанный E-ГФУ-1234ze, где указанный E-ГФУ-1234ze присутствует в концентрации, большей, чем азеотропная концентрация фтороводорода и указанного E-ГФУ-1234ze, причем указанный способ включает стадии, на которых а) подают указанную смесь, содержащую фтороводород и указанный E-ГФУ-1234ze, в первую дистилляционную колонну; б) удаляют азеотропную композицию, содержащую фтороводород и E-ГФУ-1234ze, как первый дистиллят из первой дистилляционной колонны; в) извлекают E-ГФУ-1234ze, в основном свободный от фтороводорода, из кубового остатка первой дистилляционной колонны; d) конденсируют азеотропную композицию для формирования двух жидких фаз, являющихся i) фазой, богатой фтороводородом, и ii) фазой, богатой E-ГФУ-1234ze; и e) возвращают фазу, богатую E-ГФУ-1234ze, в первую дистилляционную колонну.

В другом варианте осуществления, настоящее изобретение обеспечивает способ отделения фтороводорода от смеси, содержащей фтороводород и E-ГФУ-1234ze, где фтороводород присутствует в концентрации, большей, чем азеотропная концентрация фтороводорода и указанного E-ГФУ-1234ze, причем указанный способ включает стадии, на которых а) подают указанную смесь, содержащую фтороводород и E-ГФУ-1234ze, в первую дистилляционную колонну; б) удаляют азеотроп или азеотропоподобную композицию, содержащую E-ГФУ-1234ze и HF, как дистиллят из первой дистилляционной колонны; в) извлекают фтороводород, в основном свободный от E-ГФУ-1234ze, из кубового остатка первой дистилляционной колонны; d) конденсируют азеотропную композицию для формирования двух жидких фаз,

являющихся фазой, богатой Е-ГФУ-1234ze, и фазой, богатой фтороводородом; и е) возвращают фазу, богатую HF, в первую дистилляционную колонну.

В другом варианте осуществления, настоящее изобретение обеспечивает способ очистки Е-ГФУ-1234ze от смеси, содержащей Е-ГФУ-1234ze и HF, где указанный
5 ГФУ-1234ze присутствует в указанной смеси в концентрации, большей, чем азеотропная концентрация для указанного Е-ГФУ-1234ze и HF, причем указанный способ включает стадии, на которых а) добавляют азеотропообразователь к смеси, содержащей Е-ГФУ-1234ze и HF, таким образом, формируя вторую смесь; б)
10 дистиллируют указанную вторую смесь на первой стадии дистилляции для формирования композиции первого дистиллята, содержащей HF, Е-ГФУ-1234ze, и азеотропообразователь, и композицию первых кубовых остатков, содержащей Е-ГФУ-1234ze; в) конденсируют указанную композицию первого дистиллята для формирования двух жидких фаз, являющихся i) фазой, богатой HF, и ii) фазой, богатой
15 азеотропообразователем; и d) необязательно возвращают фазу, богатую азеотропообразователем, обратно на первую стадию дистилляции.

В другом варианте осуществления, настоящее изобретение обеспечивает способ очистки HF от смеси, содержащей Е-ГФУ-1234ze и HF, где HF присутствует в
20 концентрации, большей, чем азеотропная концентрация HF и указанного Е-ГФУ-1234ze, причем указанный способ включает стадии, на которых а) добавляют азеотропообразователь к смеси, содержащей Е-ГФУ-1234ze и HF, таким образом, формируя вторую смесь; б) дистиллируют указанную вторую смесь на первой стадии дистилляции для формирования композиции первого дистиллята, содержащей HF, азеотропообразователь и Е-ГФУ-1234ze, и композицию первых кубовых остатков, содержащую HF; в) конденсируют указанную композицию первого дистиллята для формирования двух жидких фаз, являющихся i) фазой, богатой
25 азеотропообразователем, и ii) фазой, богатой HF; и d) необязательно возвращают фазу, богатую HF, обратно на первую стадию дистилляции.

В другом варианте осуществления, настоящее изобретение обеспечивает способ отделения Е-ГФУ-1234ze от смеси Е-ГФУ-1234ze, HF, и по меньшей мере одного ГФУ-245fa или ГФУ-245eb, причем указанный способ включает стадии, на которых: а) подвергают указанную смесь первой стадии дистилляции, где дополнительный Е-
35 ГФУ-1234ze подают со второй стадии дистилляции для формирования первого дистиллята, содержащего азеотроп Е-ГФУ-1234ze и HF, и композицию первых кубовых остатков, содержащей по меньшей мере один ГФУ-245fa или ГФУ-245eb; б) подают указанный первый дистиллят на вторую стадию дистилляции для формирования второго дистиллята, содержащего азеотроп Е-ГФУ-1234ze и HF, и композиции вторых кубовых остатков, содержащей Е-ГФУ-1234ze, в основном свободной от HF; в) конденсируют указанный второй дистиллят для формирования двух жидких фаз, являющихся i) фазой, богатой HF, и ii) фазой, богатой Е-ГФУ-1234ze; и d) возвращают фазу, богатую ГФУ-1234ze, из (с) обратно на первую стадию
45 дистилляции.

В другом варианте осуществления, настоящее изобретение обеспечивает способ отделения HF от смеси, содержащей Е-ГФУ-1234ze, HF, и по меньшей мере один ГФУ-245fa или ГФУ-245eb, причем указанный способ включает стадии, на которых а)
50 добавляют азеотропообразователь к смеси, содержащей Е-ГФУ-1234ze, HF, и по меньшей мере один ГФУ-245fa или ГФУ-245eb, таким образом формируя вторую смесь; б) дистиллируют указанную вторую смесь на первой стадии дистилляции для формирования композиции первого дистиллята, содержащей HF, и

азеотропообразователь, и композицию первых кубовых остатков, содержащей Е-ГФУ-1234ze и по меньшей мере один ГФУ-245fa или ГФУ-245eb; с) конденсируют указанную композицию первого дистиллята для формирования двух жидких фаз, являющихся (i) фазой, богатой азеотропообразователем, и (ii) фазой, богатой HF; и d) возвращают фазу, богатую азеотропообразователем, обратно на первую стадию дистилляции.

Вышеизложенное общее описание и последующее подробное описание являются только иллюстративными и пояснительными и не ограничивают изобретение, определенное в прилагаемой формуле изобретения.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ФИГУР

Варианты осуществления проиллюстрированы в сопроводительных фигурах для улучшения понимания идей, представленных в данном описании.

ФИГ. 1 является иллюстрацией одного варианта осуществления азеотропной дистилляции для отделения HF и ГФУ-1234ze без добавленного азеотропообразователя.

ФИГ. 2 является иллюстрацией одного варианта осуществления азеотропной дистилляции для отделения HF и ГФУ-1234ze с добавленным азеотропообразователем.

ФИГ. 3 является иллюстрацией одного варианта осуществления способа отделения по меньшей мере одного ГФУ-245fa или ГФУ-245eb от смеси, содержащей ГФУ-1234ze, HF, и указанный по меньшей мере один ГФУ-245fa или ГФУ-245eb, с помощью азеотропной дистилляции, где ГФУ-1234ze действует как азеотропообразователь, а затем способа, в котором ГФУ-1234ze и HF отделяют от смеси, содержащей ГФУ-1234ze и HF, но в данный момент, в основном, свободной от ГФУ-245fa и/или ГФУ-245eb, азеотропной дистилляцией без добавления другого химического соединения, выполняющего функцию азеотропообразователя.

ФИГ. 4 является иллюстрацией одного варианта осуществления способа отделения ГФУ-1234ze и по меньшей мере одного ГФУ-245fa или ГФУ-245eb от смеси, содержащей ГФУ-1234ze, HF, и указанный по меньшей мере один ГФУ-245fa или ГФУ-245eb, с помощью азеотропной дистилляции, где дополнительный азеотропообразователь подают для дистилляции.

ФИГ. 5 является иллюстрацией одного варианта осуществления способа отделения по меньшей мере одного ГФУ-245fa или ГФУ-245eb от смеси, содержащей ГФУ-1234ze, HF, и указанный по меньшей мере один ГФУ-245fa или ГФУ-245eb, с помощью азеотропной дистилляции, где ГФУ-1234ze действует как азеотропообразователь, а затем способа, в котором ГФУ-1234ze и HF отделяются от смеси, содержащей ГФУ-1234ze и HF, но в данный момент, в основном, свободной от ГФУ-245fa и/или ГФУ-245eb, азеотропной дистилляцией с дополнительным азеотропообразователем.

ФИГ. 6 иллюстрирует другой вариант осуществления способа, показанного на Фиг.3, где двухфазную смесь, уходящую из конденсатора первой колонны, декантируют и разделяют на потоки, богатые ГФУ-1234ze и богатые HF, которые подают в ГФУ-1234ze и HF колонны, соответственно.

ФИГ. 7 иллюстрирует другой вариант осуществления способа, показанного на Фиг.5, где двухфазную смесь, уходящую из конденсатора первой колонны, декантируют и разделяют на потоки, богатые ГФУ-1234ze, и богатые HF, которые подают в ГФУ-1234ze и HF колонны, соответственно.

ФИГ. 8 иллюстрирует другой вариант осуществления способа, показанного на Фиг. 6, где три колонны 20, 110 и 220, совместно используют один декантатор.

Специалисты в данной области принимают во внимание, что объекты на фигурах

проиллюстрированы для простоты и ясности и не обязательно начерчены в масштабе. Например, размеры некоторых объектов на фигурах могут быть преувеличены относительно других объектов, чтобы помочь улучшить понимание вариантов осуществления.

5 ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Много аспектов и вариантов осуществления были описаны выше и являются только для примера и не ограничивающими. После чтения этого описания изобретения специалисты данной области принимают во внимание, что другие

10 аспекты и варианты осуществления возможны без отступления от объема изобретения.

Другие признаки и преимущества любого одного или более вариантов осуществления будут очевидны из последующего подробного описания и из формулы изобретения.

1. Определения и разъяснение выражений

15 Перед обращением к деталям вариантов осуществления, описанных ниже, некоторые выражения определены и разъяснены.

Под азеотропной или композицией азеотропа подразумевают смесь, кипящую при постоянной температуре, двух или более веществ, которые кипят при постоянной

20 композиции и таким образом ведут себя как одно вещество. Композиции, кипящие при постоянной температуре, характеризуются как азеотропные, потому что они проявляют либо максимальную, либо минимальную точку кипения при сравнении с точками кипения отдельных компонентов. Азеотропные композиции также характеризуются минимумом или максимумом при измерениях давления пара

25 относительно давления пара чистых компонентов в РТх ячейке как функцию композиции при постоянной температуре. Для гомогенных азеотропов, где парообразная фаза находится в равновесии с одной жидкой фазой, композиции парообразной и жидкой фаз одинаковы. Однако для гетерогенных азеотропов, где

30 парообразная фаза находится в равновесии с двумя жидкими фазами, все три равновесные фазы могут иметь разные, но постоянные композиции.

Применяемое в данном описании выражение "азеотропоподобная композиция" (также обычно называется "почти азеотропной композицией") означает кипящую при

35 постоянной температуре, или жидкую примесь, кипящую в основном при постоянной температуре, двух или более веществ, которые ведут себя как одно вещество. Одним из способов характеристики азеотропоподобной композиции является то, что композиция пара, полученного при частичном испарении или дистилляции жидкости, не изменяется, в основном, на всем протяжении частичного испарения или

40 дистилляции. Аналогично, композиция жидкой фазы или присутствующих фаз, в основном, не изменяется в течение частичного испарения или дистилляции. Это означает, что примесь кипит/дистиллируется/кипит с обратным холодильником без существенного изменения композиции. Это в противоположность не

45 азеотропоподобным композициям, в которых жидкая композиция меняется в значительной степени в течение кипения или испарения. Другим способом характеристики азеотропоподобной композиции является то, что давление пара в точке начала кипения композиции и давление пара точки росы композиции при определенной температуре, в основном, одинаково. При этом композицию считают

50 азеотропоподобной, если разница между давлением в точке росы и давлением в точке начала кипения менее чем или равна 3 процентам (основываясь на давлении в точке начала кипения).

Под высококипящим азеотропом подразумевают такую азеотропную или

азеотропоподобную композицию, что кипит при более высокой температуре при любом данном давлении, чем любое из соединений, которые включены в нее, будет кипеть по отдельности при таком давлении. С другой стороны, под высококипящим азеотропом подразумевают такую любую азеотропную или азеотропоподобную композицию, которая имеет меньшее давление пара при любой данной температуре, чем любое из соединений, которые включены в нее, будет иметь раздельно при такой температуре.

Под низкокипящим азеотропом подразумевают такую азеотропную или азеотропоподобную композицию, которая кипит при более низкой температуре при любом данном давлении, чем любое из соединений, которые включены в нее, будет кипеть по отдельности при таком давлении. С другой стороны, под низкокипящим азеотропом подразумевают такую азеотропную или азеотропоподобную композицию, которая имеет более высокое давление пара при любой данной температуре, чем любое из соединений, которые включены в азеотроп, будет иметь раздельно при такой температуре.

Является возможным характеризовать азеотропную или азеотропоподобную композицию как примесь, кипящую, в основном, при постоянной температуре, которая может возникнуть во многих видах, в зависимости от условий, выбранных в соответствии с некоторыми критериями:

*Композиция может быть определена как азеотроп двух соединений, потому что выражение "азеотроп" является сразу и определяющим и ограничивающим и требует эффективные количества тех двух или более соединений для этой уникальной композиции вещества, которая может быть композицией, кипящей при постоянной температуре.

*Хорошо известно специалистам данной области, что при разных давлениях композиция данного азеотропа или азеотропоподобная композиция будет меняться по меньшей мере до некоторой степени, как и будет температура точки кипения. Таким образом, азеотропная или азеотропоподобная композиция двух соединений представляет уникальный тип соотношения, но с переменной композицией, которая зависит от температуры и/или давления. Таким образом, композиционные диапазоны вместо установленных композиций часто применяют для определения азеотропов и азеотропоподобных композиций.

*Азеотроп или азеотропоподобная композиция двух соединений может быть характеризована определением композиций, характеризованных точкой кипения при данном давлении, таким образом давая идентифицирующие характеристики без неправильного ограничения объема изобретения в соответствии с определенной числовой композицией, которая ограничена и точна только при доступном аналитическом оборудовании.

Признали в данной области техники, что и точка кипения и весовые (или мольные) процентные содержания каждого компонента азеотропной композиции могут меняться, когда азеотроп или азеотропоподобная жидкая композиция допускается до кипения при разных давлениях. Таким образом, азеотропная или азеотропоподобная композиция может определяться в выражениях уникальной связи, которая существует среди компонентов или в выражениях точных весовых (или мольных) процентных содержаниях каждого компонента композиции, характеризованной определенной точкой кипения при определенном давлении.

Под примененным в данном описании выражением "азеотроп" подразумевают относящийся к азеотропным композициям и/или азеотропоподобным композициям.

Под азеотропообразователем подразумевают любое соединение, которое при добавлении в первую смесь, формирует один или более азеотропов с компонентами смеси для облегчения отделения компонентов смеси. Примененные в данном описании выражения "азеотропообразователь" и "азеотропообразующее средство" применяют взаимозаменяемо и толкуются как имеющие одинаковое значение.

Под азеотропной дистилляцией подразумевают способ, в котором дистилляционную колонну эксплуатируют при условиях, которые приводят к формированию одной или более азеотропной или азеотропоподобной композиции, и, посредством этого, облегчают отделение компонентов смеси. Азеотропные дистилляции могут протекать, где только отделенные компоненты смеси дистиллированы, или где добавлен азеотропообразователь, который формирует азеотроп с одним или более компонентами начальной смеси. Азеотропообразователи, которые действуют таким образом, иначе говоря, которые формируют азеотроп с одним или более раздельными компонентами смеси, таким образом облегчающие разделение тех компонентов дистилляцией, более широко называют азеотропообразующие средства или азеотропные азеотропообразователи.

В обычной или азеотропной дистилляциях верхний или дистилляционный поток, выходящий из колонны, может быть конденсирован, применяя обычные дефлегматоры. По меньшей мере, часть этого конденсированного потока может быть возвращена к верхней части колонны как флегма, и остаток извлекают как продукт или для необязательной переработки. Отношение конденсированного вещества, которое возвращается к верхней части колонны как флегма, к веществу, удаленному как дистиллят, обычно называют флегмовое число. Соединения и азеотропообразователь, выходящие из колонны как поток дистиллята или кубовых остатков дистилляции, могут затем быть проведены через стриппер или вторую дистилляционную колонну для отделения с применением обычной дистилляции, или могут быть разделены другими способами, таким как декантация. При желании, азеотропообразователь можно затем вернуть обратно в первую дистилляционную колонну для повторного применения.

Определенные условия, которые могут применяться для практического применения изобретения, зависят от числа параметров, таких как диаметр дистилляционной колонны, точки подачи, число ступеней отделения в колонне, среди прочих. В одном варианте осуществления рабочее давление системы дистилляции может находиться в пределах от приблизительно 5 до 500 фунт/дюйм² (абс.), в другом варианте осуществления, от приблизительно 20 до 400 фунт/дюйм² (абс.). Как правило, увеличение флегмового числа приводит к увеличенной чистоте потока дистиллята, но обычно флегмовое число находится в пределах от 1/1 до 200/1. Температура конденсатора, который помещают рядом с верхней частью колонны, как правило, достаточна для, в основном, полной конденсации дистиллята, который выходит из верхней части колонны, или является такой температурой, что требуется для достижения желаемого флегмового числа частичной конденсацией.

Проблемы, связанные с обычной дистилляцией, могут быть решены при способе дистилляции с применением азеотропообразователя. Трудностью применения этого способа является то, что не известен способ, за исключением экспериментирования, предсказания, которое, если имеется, соединение будет эффективным азеотропообразователем.

Фтороводород (HF, безводный) коммерчески доступный химикат или может быть получен способами, известными в данной области техники.

Как применяют в данном описании, фторолефином является соединение, содержащее углерод, фтор и необязательно водород, и также по меньшей мере одну двойную связь. Фторолефины включают, но не ограничиваются, 1,3,3,3-тетрафторпропен (ГФУ-1234ze, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$), 2,3,3,3-тетрафторпропен (ГФУ-1234yf, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$), 1,2,3,3,3-пентафторпропен (ГФУ-1225ye, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$) и 3,3,3-трифторпропен (ГФУ-1243zf, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$), среди других. Дополнительно, когда рассматривают фазу, богатую фторолефином, это может подразумевать один фторолефин или смесь двух или более фторолефинов.

1,3,3,3-тетрафторпропен (ГФУ-1234ze, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$) может быть получен известными способами, такими как дегидрофторирование 1,1,1,3,3-пентафторпропана (ГФУ-245fa, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$) или 1,1,1,2,3-пентафторпропана (ГФУ-245eb, $\text{CF}_3\text{CHFCH}_2\text{F}$). ГФУ-245fa может быть получен способами, описанными в данной области техники, такими как, например, в Патенте США №№5945573 или 6376727. ГФУ-245eb может быть получен способами, описанными в данной области техники, такими как, например, в Патенте США № 5396000.

ГФУ-1234ze является ценным фторуглеродом, пригодным как хладагент, газообразующее средство, аэрозольный пропеллент и стерилизующее средство среди других применений. ГФУ-1234ze существует как любой из двух изомеров, Z-ГФУ-1234ze и E-ГФУ-1234ze. В данном описании и далее под ГФУ-1234ze подразумевают любой из двух изомеров и/или смеси двух изомеров.

ГФУ-1234ze может быть получен при дегидрофторировании паровой фазы ГФУ-245fa или ГФУ-245eb способами, описанными в данной области техники, такими как те, что описаны в Патентах США №№ 5396000, 5679875, 6031141 и 6369284. Например, ГФУ-1234ze может быть получен при пропускании ГФУ-245fa, ГФУ-245eb или смеси ГФУ-245fa и ГФУ-245eb над катализатором из оксида хрома при повышенных температурах, например, при выше 300°C . Поток продукта из этой реакции включает ГФУ-1234ze, HF и любой не прореагировавший ГФУ-245fa и/или ГФУ-245eb.

Публикация патента США № 2007-0100173 A1 раскрывает азеотроп и азеотропоподобные (также известные как почти азеотропные) композиции для E-ГФУ-1234ze и HF. Эти азеотроп и азеотропоподобные композиции могут применяться в способах отделения ГФУ-1234ze от смеси, содержащей HF и ГФУ-1234ze. Кроме того, поскольку ГФУ-1234ze может быть получен при дегидрофторировании ГФУ-245fa или ГФУ-245eb, композиции, как описано в данном описании, могут применяться в подобных способах отделения или очистки ГФУ-1234ze от смесей, содержащих ГФУ-1234ze, HF и по меньшей мере один ГФУ-245fa или ГФУ-245eb.

Выражение "азеотропообразователь" применяют в данном описании, чтобы описать любое соединение, которое будет эффективно при отделении фторолефинов от смесей, содержащих HF и фторолефин, при способе азеотропной дистилляции. Как полезные азеотропообразователи включены те соединения, которые формируют азеотропы с одним или более компонентами смеси, включая фторолефины, HF, и, возможно, гидрофторуглероды, для которых точка кипения по меньшей мере одного из таких азеотропов меньше, чем точка кипения азеотропа фторолефин/HF.

Азеотропообразователи могут быть выбраны из группы, содержащей углеводороды, хлоруглероды, хлорфторуглероды, гидрохлорфторуглероды, гидрофторуглероды, перфторуглероды, фторэфиры, ГФПО (гексафторпропилен оксид), SF_6 , хлор, гексафторацетон и их смеси.

Углеводородные азеотропообразователи включают соединения, содержащие от 1

до 5 углеродных атомов и водород. Углеводородные азеотропообразователи могут быть линейными, разветвленными, циклическими, насыщенными или ненасыщенными соединениями. Типичные углеводородные азеотропообразователи включают, но не ограничиваются, метан, этан, этилен, ацетилен, винилацетилен, н-пропан, пропилен, пропин, циклопропан, циклопропен, пропадиен, н-бутан, изобутан, 1-бутен, изобутен, 1,3-бутадиен, 2,2-диметилпропан, цис-2-бутен, транс-2-бутен, 1-бутин, н-пентан, изопентан, неопентан, циклопентан, 1-пентен, 2-пентен и их смеси.

Хлоруглеродные азеотропообразователи включают соединения, содержащие углерод, хлор и необязательно водород, включая, но не ограничиваясь, метилхлорид (CH_2Cl_2) и метилхлорид (CH_3Cl).

Хлорофторуглеродные (ХФУ) азеотропообразователи включают соединения с углеродом, хлором и фтором. Типичные ХФУ включают, но не ограничиваются, дихлордифторметан (ХФУ-12), 2-хлор-1,1,2-трифторэтилен, хлорпентафторэтан (ХФУ-115), 1,2-дихлор-1,1,2,2-тетрафторэтан (ХФУ-114), 1,1-дихлор-1,2,2,2-тетрафторэтан (ХФУ-114а), 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтан (ХФУ-113), 1,1,1-трихлор-2,2,2-трифторэтан (ХФУ-113а), 1,1,2-трихлор-1,2,3,3,3-пентафторпропан (ХФУ-215bb), 2,2-дихлор-1,1,1,3,3,3-гексафторпропан (ХФУ-216аа), 1,2-дихлор-1,1,2,3,3,3-гексафторпропан (ХФУ-216ба), 2-хлор-1,1,1,2,3,3,3-гептафторпропан (ХФУ-217ба), 2-хлор-1,1,3,3,3-пентафторпропен (ХФУ-1215хс) и их смеси.

Гидрохлорофторуглеродные (ГХФУ) азеотропообразователи включают соединения с углеродом, хлором, фтором и водородом. Типичные ГХФУ включают, но не ограничиваются, дихлордифторметан (ГХФУ-21), 1,1-дихлор-3,3,3-трифторэтан (ГХФУ-123), 1,1-дихлор-1-фторэтан (ГХФУ-141b), 2-хлор-1,1,1,2-тетрафторэтан (ГХФУ-124), 1-хлор-1,1,2,2-тетрафторэтан (ГХФУ-124а), 2-хлор-1,1,1-трифторэтан (ГХФУ-133а), 1-хлор-1,1-дифторэтан (ГХФУ-142b), 2-хлор-1,1-дифторэтилен (ГХФУ-1122) и их смеси.

Гидрофторуглеродные (ГФУ) азеотропообразователи включают соединения, которые содержат углерод, водород и фтор. Типичные ГФУ включают, но не ограничиваются, 1,1,2-трифторэтилен (ГФУ-1123), 1,1-дифторэтилен (ГФУ-1132а), 1,2,3,3,3-пентафторпропен (ГФУ-1225уе, либо Z- либо E-изомеры или их смесь), 1,1,3,3,3-пентафторпропен (ГФУ-1225zc), 2,3,3,3-тетрафторпропен (ГФУ-1234yf), 3,3,3-трифторпропен (ГФУ-1243zf), 1,3,3,3-тетрафторпропен (ГФУ-1234ze, либо Z- либо E-изомеры их смесь) и их смеси.

Перфторуглеродные (ПФУ) азеотропообразователи включают соединения только с углеродом и фтором. Типичные ПФУ включают, но не ограничиваются, гексафторэтан (ПФУ-116), октафторпропан (ПФУ-218), 1,1,1,4,4,4-гексафтор-2-бутин (ПФБИ-2), гексафторпропилен (ГФП, ПФУ-1216), гексафторциклопропан (ПФУ-С216), октафторциклобутан (ПФУ-С318), декафторбутан (ПФУ-31-10, любой изомер(ы)), 2,3-дихлор-1,1,1,4,4,4-гексафтор-2-бутен (ПФУ-1316mxx), октафтор-2-бутен (ПФУ-1318mu, цис и транс), гексафторбутадиен (ПФУ-2316) и их смеси.

Фторэфирные азеотропообразователи включают соединения с углеродом, фтором, необязательно водородом и по меньшей мере одним кислородом эфирной группы. Типичные фторэфиры включают, но не ограничиваются, трифторметилдифторметилэфир (CF_3OCNF_2 , ГФЭ-125Е), 1,1-дифтордиметилэфир, тетрафтордиметилэфир (ГФЭ-134Е), дифторметилметилэфир (CHF_2OCN_3 , ГФЭ-152аЕ), пентафторэтилметилэфир и их смеси.

Прочие другие соединения, которые могут применяться в качестве

азеотропообразователей, включают ГФПО, хлор (Cl₂), гексафторацетон, ПМВЭ (перфторметилвиниловый эфир), ПЭВЭ (перфторэтилвиниловый эфир) и их смеси.

Азеотропообразователи, описанные выше, коммерчески доступны или могут быть получены способами, известными в данной области техники.

Под применяемым в данном описании "в основном свободный от" подразумевают такую композицию, которая содержит менее чем приблизительно 100 м.д. (число частей на миллион) (основываясь на моль), менее чем приблизительно 10 м.д. или менее чем приблизительно 1 м.д. определенного компонента. Если композиция в основном свободна от более чем одного компонента, тогда общая концентрация таких компонентов менее чем приблизительно 100 м.д., менее чем приблизительно 10 м.д. или менее чем приблизительно 1 м.д.

Технологическое оборудование для всех способов, раскрытых в данном описании, и связанные линии подачи, линии отведения и связанные элементы могут быть изготовлены из веществ, устойчивых к фтороводороду. Типичные материалы строения хорошо известны в данной области техники, включают нержавеющие стали, в частности аустенитного типа, и хорошо известные высоконикелиевые сплавы, такие как Monel[®] никель-медные сплавы, Hastelloy[®] сплавы на основе никеля и Inconel[®] никель-хромовые сплавы.

Использованные в данном описании выражения "содержит," "содержащий", "включает," "содержащий," "имеет," "имеющий" или любая другая их вариация предназначены охватывать не исключительное включение. Например, процесс, метод, изделие или прибор, которые включают в себя перечень элементов, не обязательно ограничиваются только теми элементами, но и могут включать другие элементы, явно не перечисленные или присущие такому процессу, методу, изделию или прибору. Дополнительно, если явно не утверждено обратное, "ИЛИ" относится к содержащему ИЛИ и к НЕ ИСКЛЮЧАЮЩЕМУ ИЛИ. Например, условие А или В является удовлетворительным при любом одном из следующих случаев: А истинно (или выполняется) и В ошибочно (или не выполняется), А ошибочно (или не выполняется) и В истинно (или выполняется), и А и В истинно (или выполняются).

Также применение форм единственного числа употребляют для описания элементов и компонентов, описанных в данном описании. Это делают только для удобства и дают общий смысл объема изобретения. Это описание следует читать, включает одно или по меньшей мере одно и единственное число также включает множественное число, если не очевидно, что это подразумевает противоположное.

Номера группы, соответствующие столбцам в Периодической Таблице элементов, используют конвенцию "New Notation", как видно из CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81-е издание (2000-2001).

Если не определено иное, все технические и научные выражения, применяемые в данном описании, имеют то же значение, что и в широком понимании специалистом данной области техники, к которой это изобретение относится. Хотя способы и вещества подобные или эквивалентные тем, которые описаны в данном описании, могут применяться в практике или тестировании вариантов осуществления данного изобретения, пригодные способы и вещества описаны ниже. Все публикации, патентные заявки, патенты и другие ссылки, упомянутые в данном описании, включены посредством ссылки в их полноте, если не ссылаются на частичный отрывок. В случае конфликта, данное описание изобретения, включая определения, будет контрольным. Кроме того, материалы, способы и примеры являются только иллюстративными и не предназначаются для ограничения.

2. Способ отделения - Азеотропная дистилляция без азеотропообразователя

Авторы обнаружили, что некоторые фторолефины формируют азеотропные композиции с HF. Обычно азеотропная композиция фторолефин/HF будет кипеть при более низкой температуре, чем любое из соответствующих чистых соединений.

5 Несколько примеров таких азеотропов, фторолефин/HF раскрыто в публикациях патентов США под номерами 2007-0100173 A1, 2007-0100174 A1, 2007-0099811 A1, 2007-0100175 A1, 2007-0100176 A1 и 2006-0116538 A1.

Предположили, что в некоторых случаях азеотропные композиции, содержащие фторолефины и HF, могут формировать две жидкие фазы, когда сконденсируются и/или охлаждаются. Две фазы включают фазу, богатую фторолефином, и фазу, богатую HF. Это поведение фазы предоставляет уникальные схемы отделения, использующие жидкостно-жидкостное отделение (такое как декантация) двух фаз, которые не возможны со многими насыщенными гидрофторуглеродами, которые обычно не делают отделение фазы таким образом.

В одном варианте осуществления, настоящее изобретение обеспечивает способ отделения смеси, содержащей HF и ГФУ-1234ze, причем указанный способ включает стадии, на которых а) подают композицию, содержащую HF и ГФУ-1234ze, в первую дистилляционную колонну; б) удаляют азеотропную композицию, содержащую HF и ГФУ-1234ze как первый дистиллят, и либо i) HF, либо ii) ГФУ-1234ze как композицию кубовых остатков первой колонны; с) конденсируют первый дистиллят для формирования двух жидких фаз, являющихся i) фазой, богатой HF, и ii) фазой, богатой ГФУ-1234ze; и d) возвращают первую жидкую фазу, обогащенную тем же соединением, которое извлекли из кубового остатка первой колонны, причем указанная первая жидкая фаза является либо i) фазой, богатой HF, либо ii) фазой, богатой ГФУ-1234ze, обратно в первую дистилляционную колонну.

Кроме того, в другом варианте осуществления, способ, описанный в абзаце выше, может дополнительно включать стадию, на которой подают вторую жидкую фазу без возвращения на стадию (d), причем указанная вторая жидкая фаза, является либо i) фазой, богатой HF, либо ii) фазой, богатой ГФУ-1234ze, на второй зоне дистилляции, и извлекают соединение, не извлеченное на стадии (b) в виде композиции кубовых остатков первой колонны в виде кубовых остатков второй колонны.

В другом варианте осуществления, способ обеспечивает отделение ГФУ-1234ze от смеси, содержащей фтороводород и указанный ГФУ-1234ze, где указанный ГФУ-1234ze присутствует в концентрации, большей чем азеотропная концентрация фтороводорода и указанного ГФУ-1234ze, причем указанный способ включает стадии, на которых: а) подают указанную смесь, содержащую фтороводород и указанный ГФУ-1234ze, в первую дистилляционную колонну; б) удаляют азеотропную композицию, содержащую фтороводород и ГФУ-1234ze как первый дистиллят, из первой дистилляционной колонны; с) извлекают ГФУ-1234ze, в основном, свободный от фтороводорода как композицию первых кубовых остатков из первой дистилляционной колонны; и d) конденсируют первый дистиллят для формирования двух жидких фаз, являющихся i) фазой, богатой фтороводородом, и ii) фазой, богатой ГФУ-1234ze; и e) возвращают фазу, богатую ГФУ-1234ze, в первую дистилляционную колонну.

В другом варианте осуществления, способ может дополнительно включать стадии, на которых: а) подают фазу, богатую фтороводородом, во вторую дистилляционную колонну, и б) извлекают фтороводород, в основном свободный от ГФУ-1234ze, из кубового остатка второй дистилляционной колонны.

В другом варианте осуществления, второй дистиллят, содержащий HF и ГФУ-1234ze, может быть переработан на две жидкие фазы.

В одном варианте осуществления, где композиция, содержащая HF и ГФУ-1234ze, имеет концентрацию ГФУ-1234ze, которая больше чем азеотропная концентрация ГФУ-1234ze и HF, первая дистилляционная колонна удаляет избыток ГФУ-1234ze из кубового остатка колонны, и азеотропная композиция выходит из верхней части колонны как дистиллят. В другом варианте осуществления, азеотропная композиция, содержащая HF и ГФУ-1234ze, может быть конденсирована и охлаждена, таким образом формируя две жидкие фазы, фазу, богатую HF, и фазу, богатую ГФУ-1234ze.

В одном варианте осуществления, фазу, богатую ГФУ-1234ze, возвращают обратно в первую дистилляционную колонну, и фазу, богатую HF, подают во вторую дистилляционную колонну. Так как фаза, богатая HF, может иметь HF в избытке для азеотропной композиции HF/ГФУ-1234ze, избыток HF будет удален из кубового остатка второй дистилляционной колонны.

Обратимся к ФИГ. 1, где проиллюстрирован один вариант осуществления этого способа. Композицию, содержащую HF и ГФУ-1234ze, подают в первую колонну 110 с помощью потока 100. Эту первую колонну эксплуатируют при соответствующих условиях, чтобы приблизить низкокипящий азеотроп HF/ГФУ-1234ze. Поскольку HF подают к этой первой колонне в его избытке, необходимо сформировать азеотроп с HF, ГФУ-1234ze извлекают как кубовые остатки колонны с помощью потока 120, в то время как композицию, близкую к азеотропу HF/ГФУ-1234ze, извлекают как дистиллят с помощью потока 130. Поток 130 конденсируют в 140, смешивают с почти азеотропной композицией, повторно циркулированную из второй колонны 210 с помощью потока 250 и объединенный поток немного охлаждают в охладителе 160 и посылают к декантатору 180, где объединенный поток 170 разделяют на отдельный поток 190, богатый ГФУ-1234ze, и поток 200, богатый HF. Поток 190 повторно циркулируют в первую колонну как флегму. Поток 200 подают в верхнюю часть второй дистилляционной колонны 210, действующей при соответствующих условиях, чтобы приблизить азеотроп HF/ГФУ-1234ze. Поскольку HF подают к этой второй колонне в его избытке, необходимо сформировать низкокипящий азеотроп HF/ГФУ-1234ze, HF извлекают как кубовые остатки колонны с помощью потока 220, в то время как композицию, близкую к азеотропу HF/ГФУ-1234ze, извлекают как дистиллят с помощью потока 230. Поток 230 конденсируют в 240, смешивают с почти азеотропной композицией из первой колонны с помощью потока 150 и подают в охладитель 160 и затем в декантатор 180.

В другом варианте осуществления, способ обеспечивают для отделения фтороводорода от смеси, содержащей фтороводород и ГФУ-1234ze, где фтороводород присутствует в концентрации, большей, чем азеотропная концентрация фтороводорода и указанного ГФУ-1234ze, причем указанный способ включает стадии на которых: а) подают указанную смесь, содержащую фтороводород и ГФУ-1234ze, в первую дистилляционную колонну; б) удаляют азеотропную композицию, содержащую ГФУ-1234ze и HF, как первый дистиллят от первой дистилляционной колонны; в) извлекают фтороводород, в основном свободный от ГФУ-1234ze, из кубового остатка первой дистилляционной колонны; г) конденсируют первый дистиллят для формирования двух жидких фаз, являющихся фазой, богатой ГФУ-1234ze, и фазой, богатой фтороводородом; и е) возвращают фазу, богатую HF, в первую дистилляционную колонну.

В другом варианте осуществления, способ может дополнительно включать стадии,

на которых: а) подают фазу, богатую ГФУ-1234ze, во вторую дистилляционную колонну; и б) извлекают ГФУ-1234ze, в основном свободный от фтороводорода, из кубового остатка второй дистилляционной колонны.

В другом варианте осуществления, способ может дополнительно включать стадию, на которой возвращают фазу, богатую фтороводородом, в первую дистилляционную колонну.

В другом варианте осуществления, композиция, содержащая HF и ГФУ-1234ze, имеет большую концентрацию HF, чем азеотропная композиция HF и ГФУ-1234ze.

Избыток HF может быть удален из кубового остатка первой дистилляционной колонны, и азеотропная композиция выходит как дистиллят. В другом варианте осуществления, азеотропная композиция, содержащая HF и ГФУ-1234ze, может быть конденсирована и охлаждена, таким образом формируя две жидкие фазы: фазу, богатую HF, и фазу, богатую ГФУ-1234ze. Для этого варианта осуществления фазу, богатую HF, повторно циркулируют обратно в первую дистилляционную колонну, и фазу, богатую ГФУ-1234ze, подают во вторую дистилляционную колонну. Поскольку фаза, богатая ГФУ-1234ze, может иметь ГФУ-1234ze в избытке азеотропной композиции для HF/ГФУ-1234ze, избыток ГФУ-1234ze может быть удален из кубового остатка второй дистилляционной колонны как ГФУ-1234ze, в основном свободный от HF.

Обращаясь снова к ФИГ. 1, проиллюстрирован другой вариант осуществления этого способа. Композицию, содержащую HF и ГФУ-1234ze, подают в первую колонну 110 с помощью потока 100. Эту первую колонну эксплуатируют при соответствующих условиях, чтобы приблизить низкокипящий азеотроп HF/ГФУ-1234ze. Поскольку HF подают к этой первой колонне в его избытке, необходимо сформировать азеотроп с ГФУ-1234ze, HF извлекают как поток продукта из кубового остатка колонны с помощью потока 120, в то время как композицию, близкую к азеотропу HF/ГФУ-1234ze, извлекают как дистиллят с помощью потока 130. Поток 130 конденсируют в конденсаторе 140, смешивают с почти азеотропной композицией, возвращают из второй колонны с помощью потока 250, и объединенный поток немного охлаждают в охладителе 160 и посылают к декантатору 180, где объединенный поток 170 разделяют на отдельный поток 190, богатый HF, и поток 200, богатый ГФУ-1234ze. Поток 190 повторно циркулируют в первую колонну как флегму. Поток 200 подают в верхнюю часть второй дистилляционной колонны 210, эксплуатируют при условиях, чтобы приблизить азеотроп HF/ГФУ-1234ze. Поскольку ГФУ-1234ze подают в эту вторую колонну в его избытке, необходимо сформировать низкокипящий азеотроп HF/ГФУ-1234ze, ГФУ-1234ze извлекают из кубового остатка колонны с помощью потока 220, в то время как композицию, близкую к азеотропу HF/ГФУ-1234ze, извлекают как дистиллят с помощью потока 230. Поток 230 конденсируют в конденсаторе 240, смешивают с почти азеотропной композицией из первой колонны с помощью потока 150 и подают в охладитель 160 и затем в декантатор 180.

В одном варианте осуществления, рабочие условия для первой и второй дистилляционных колонн будут зависеть от очищенного ГФУ-1234ze и от относительных количеств HF и ГФУ-1234ze в разделяемой композиции.

В одном варианте осуществления, первая и вторая дистилляционная колонна могут эксплуатироваться при от приблизительно 14,7 фунт/дюйм² (абс.) (101 кПа) до приблизительно 300 фунт/дюйм² (абс.) (2068 кПа), с температурой верхней части от приблизительно -50°C до приблизительно 200°C и с температурой нижней части от

приблизительно -30°C до приблизительно 220°C . В другом варианте осуществления, давление будет находиться в диапазоне от приблизительно 50 фунт/дюйм² (абс.) (345 кПа) до приблизительно 250 фунт/дюйм² (1724 кПа), с температурой верхней части от приблизительно -25°C до приблизительно 100°C и температурой нижней части от

3. Способ отделения - Азеотропная дистилляция с азеотропообразователем

Азеотропная дистилляция для отделения ГФУ-1234ze от смесей HF и ГФУ-1234ze может в другом варианте осуществления проводиться с применением азеотропообразующего соединения. Для способа, содержащего азеотропообразователь, азеотропная композиция не требует разделение фазы при конденсации и охлаждении, как описано выше.

В одном варианте осуществления, азеотропообразователь служит для обеспечения улучшенного жидкостно-жидкостного отделения фазы для системы, где такое отделение иным способом не будет эффективно.

В одном варианте осуществления, ГФУ-1234ze присутствует в HF/ГФУ-1234ze смеси в концентрации, большей, чем азеотропная концентрация для указанного ГФУ-1234ze и HF. Таким образом, в одном варианте осуществления обеспечивают способ очистки ГФУ-1234ze от смеси, содержащей ГФУ-1234ze и HF, где указанный ГФУ-1234ze присутствует в указанной смеси в концентрации, большей, чем азеотропная концентрация для указанного ГФУ-1234ze и HF, причем указанный способ включает стадии, на которых:

a) добавляют азеотропообразователь к смеси, содержащей ГФУ-1234ze и HF, таким образом формируя вторую смесь;

b) дистиллируют указанную вторую смесь на первой стадии дистилляции для формирования композиции первого дистиллята, содержащей HF, ГФУ-1234ze и азеотропообразователь, и композицию первых кубовых остатков, содержащую ГФУ-1234ze, в основном свободную от HF и азеотропообразователя;

c) конденсируют указанную композицию первого дистиллята для формирования двух жидких фаз, являющихся i) фазой, богатой HF, и ii) фазой, богатой азеотропообразователем; и

d) необязательно возвращают фазу, богатую азеотропообразователем обратно на первую стадию дистилляции.

В другом варианте осуществления, способ дополнительно включает стадию, на которой подают фазу, богатую HF, на вторую стадию дистилляции и формируют композицию второго дистиллята, содержащую азеотропообразователь, ГФУ-1234ze и HF, и композицию кубовых остатков, содержащую HF, в основном свободную от ГФУ-1234ze и азеотропообразователя.

В другом варианте осуществления, способ может дополнительно включать стадию, на которой возвращают указанную композицию второго дистиллята обратно к двум жидким фазам.

Способ отделения ГФУ-1234ze от первой композиции, содержащей HF и ГФУ-1234ze, включает стадию, на которой указанная первая композиция контактирует с азеотропообразователем для формирования второй композиции. Контактное взаимодействие может проходить в первой дистилляционной колонне, или вторая композиция может быть сформирована смешиванием компонентов перед подачей в дистилляционную колонну на стадии предварительного смешивания.

Весовое соотношение HF и ГФУ-1234ze в первой композиции будет зависеть от средств получения композиции. В одном варианте осуществления, HF может быть от

приблизительно 3 весовых процентов до приблизительно 85 весовых процентов композиции; ГФУ-1234ze может быть от приблизительно 97 весовых процентов до приблизительно 15 весовых процентов.

5 В другом варианте осуществления, HF может быть от приблизительно 5 весовых процентов до приблизительно 50 весовых процентов и ГФУ-1234ze может быть от приблизительно 95 весовых процентов до приблизительно 50 весовых процентов.

10 В еще одном варианте осуществления, композиция, содержащая HF и ГФУ-1234ze, может быть произведена в реакторе дегидрофторирования, приводя к 50/50 мольному отношению HF к ГФУ-1234ze.

15 В одном варианте осуществления композиции, содержащие HF и ГФУ-1234ze, могут быть получены любым удобным способом для объединения желаемых количеств индивидуальных компонентов. Предпочтительным способом является взвешивание желаемых количеств компонентов и последующее объединение компонентов в соответствующей емкости. Взбалтывание может быть применено, если нужно.

Кроме того, композиции, содержащие HF и ГФУ-1234ze, могут быть получены при подаче вытекающего потока из реактора, включая реактор дегидрофторирования, который содержит HF и ГФУ-1234ze, в первую дистилляционную колонну.

20 Азеотропообразователь можно добавить в отдельной точке подачи, так что вторая композиция формируется непосредственно в дистилляционной колонне. Кроме того, азеотропообразователь может быть смешан с первой композицией, содержащей HF и ГФУ-1234ze, таким образом формируя вторую композицию перед дистилляционной колонной на стадии предварительного смешивания.

25 В одном варианте осуществления способа отделения, композицию, содержащую ГФУ-1234ze и HF, подают непосредственно в первую дистилляционную колонну. В другом варианте осуществления, ГФУ-1234ze и HF можно предварительно смешать с азеотропообразователем перед дистилляционной колонной. Стадия предварительного смешивания может происходить в охладителе (160 на ФИГ. 2). Далее охлажденную смесь подают в декантатор (180 на ФИГ. 2) перед подачей в дистилляционную колонну.

35 В одном варианте осуществления, первая дистилляционная композиция включает низкокипящий азеотроп HF и азеотропообразователь, необязательно содержащий незначительные количества ГФУ-1234ze. Кроме того, в другом варианте осуществления, ГФУ-1234ze, в основном, свободный от HF, и необязательно незначительные количества азеотропообразователя могут быть извлечены из кубового остатка первой дистилляционной колонны.

40 Рабочие переменные для первой дистилляционной колонны будут сильно зависеть от азеотропообразователя, который применяют в способе отделения. Обычно первая дистилляционная колонна может эксплуатироваться при давлениях от приблизительно 14,7 фунт/дюйм² (абс.) (101 кПа) до приблизительно 500 фунт/дюйм² (абс.) (3448 кПа) с температурой верхней части от приблизительно -50°C до 45 приблизительно 100°C и температурой нижней части от приблизительно -30°C до приблизительно 200°C. В другом варианте осуществления, первая дистилляционная колонна будет эксплуатироваться при давлениях от приблизительно 100 фунт/дюйм² (абс.) (690 кПа) до приблизительно 400 фунт/дюйм² (абс.) (2758 кПа) с температурой 50 верхней части от приблизительно -50°C до приблизительно 50°C, и температурой 50 нижней части от приблизительно 10°C до приблизительно 150°C.

Предположили, что в некоторых случаях азеотропы HF и соединений, применяемых в качестве азеотропообразователей, будут разделяться на жидкие фракции, богатые HF

и богатые азеотропообразователем, при конденсации и охлаждении. В одном варианте осуществления, композиция первого дистиллята может подаваться в жидкую зону отделения (например, декантатор). Композиция первого дистиллята, содержащая азеотроп HF и азеотропообразователя, может быть фазово разделена, формируя две жидкие фазы, одна, являющаяся богатой HF, и другая, являющаяся богатой азеотропообразователем. Фазу с меньшей плотностью можно извлечь из верхней части жидкой зоны отделения, и фазу с более высокой плотностью можно извлечь из кубового остатка жидкой зоны отделения. Фазу, богатую азеотропообразователем (либо с большей, либо с меньшей плотностью), можно подавать обратно в первую дистилляционную колонну. В одном варианте осуществления, фазу, богатую HF, можно подавать во вторую дистилляционную колонну или в другом варианте осуществления, фазу, богатую HF, можно разделить, чтобы отправить некоторую часть обратно в первую дистилляционную колонну (для обеспечения большего количества флегмы и позволяя первой дистилляционной колонне эксплуатироваться должным образом) и остаток можно подать во вторую дистилляционную колонну. Вторая дистилляционная колонна позволяет извлечь HF, в основном свободный от ГФУ-1234ze, и азеотропообразователь как композицию кубовых остатков. Композиции, находящиеся в верхней части, содержащие ГФУ-1234ze, HF и азеотропообразователь, могут быть возвращены в зону жидкого отделения, использованы другим способом, или размещены. Рабочие переменные для второй дистилляционной колонны будут сильно зависеть от азеотропообразователя, применяемого в процессе отделения.

Обычно вторая дистилляционная колонна может эксплуатироваться при давлениях от приблизительно 14,7 фунт/дюйм² (абс.) (101 кПа) до приблизительно 500 фунт/дюйм² (абс.) (3448 кПа) с температурой верхней части от приблизительно -50°C до приблизительно 100°C и температурой нижней части от приблизительно -30°C до приблизительно 200°C. В другом варианте осуществления, первая дистилляционная колонна будет эксплуатироваться при давлениях от приблизительно 100 фунт/дюйм² (абс.) (690 кПа) до приблизительно 400 фунт/дюйм² (абс.) (2758 кПа) с температурой верхней части от приблизительно -25°C до приблизительно 50°C и температурой нижней части от приблизительно 0°C до приблизительно 150°C.

Обращаясь к ФИГ. 2, композицию, содержащую HF и ГФУ-1234ze, подают в первую дистилляционную колонну 110 с помощью потока 100. Композицию, богатую азеотропообразователем, также подают в верхнюю часть колонны 110 с помощью потока 190. Если объединенное количество ГФУ-1234ze в потоках 100 и 190 находится в избытке, чем необходимо для формирования низкокипящего азеотропа HF/ГФУ-1234ze, ГФУ-1234ze извлекают, в основном, свободным и от HF, и от азеотропообразователя, из кубового остатка колонны 110 с помощью потока 120. Трехкомпонентная композиция, содержащая HF, ГФУ-1234ze и азеотропообразователь, но обогащенная ГФУ-1234ze относительно потока 190, покидает верхнюю часть первой колонны как первый поток дистиллята 130. Поток 130 конденсируют с помощью конденсатора 140, формируя поток 150, и смешивают с конденсированным вторым потоком дистиллята 250 из второй дистилляционной колонны. В одном варианте осуществления, дополнительный азеотропообразователь можно добавить с помощью потока 260, если необходимо. Объединенные потоки 150, 250 и 260 подают в охладитель 160 и затем в декантатор 180, где немного охлажденный поток жидкости 170 разделяется на жидкие фазы композиций, богатые азеотропообразователем и богатые HF, которые покидают

5 декантатор с помощью потоков 190 и 200, соответственно. Данный ГФУ-1234ze распределяется между двумя жидкими фазами, в большинстве заканчиваясь в фазе, богатой азеотропообразователем. Поток композиции, богатой HF, 200 подают в верхнюю часть второй дистилляционной колонны 210. Поскольку количество HF в
10 потоке 200 находится в избытке, чем необходимо для формирования низкокипящего азеотропа HF/ГФУ-1234ze, HF извлекают как продукт потока, в основном свободным и от ГФУ-1234ze, и от азеотропообразователя, из кубового остатка колонны 210 с помощью потока 220. Трехкомпонентная композиция, содержащая HF, ГФУ-1234ze и азеотропообразователь, но обогащенная азеотропообразователем относительно
15 потока 200, покидает верхнюю часть второй колонны как второй поток дистиллята 230. Поток 230 конденсируют в конденсаторе 240, формируя поток 250, и объединяют с потоками 150 и 260, описанными ранее.

15 Кроме того, в другом варианте осуществления вместо подачи смеси HF/ГФУ-1234ze прямо в дистилляционную колонну 110, смесь можно подать в охладитель 160 и затем в декантатор 180, где смесь фаз разделяют. Затем поток 190 несет смесь HF, ГФУ-1234ze и азеотропообразователя в первую дистилляционную колонну 110.

20 В другом варианте осуществления, концентрация HF в смеси HF/ГФУ-1234ze больше, чем концентрация в азеотропе ГФУ-1234ze и HF. Таким образом, в другом варианте осуществления обеспечивают способ очистки HF от смеси, содержащей ГФУ-1234ze и HF, где HF присутствует в концентрации большей, чем азеотропная концентрация HF и указанного ГФУ-1234ze, причем указанный способ, содержащий
25 стадии на которых:

25 а) добавляют азеотропообразователь к смеси, содержащей ГФУ-1234ze и HF, таким образом формируя вторую смесь;

30 б) дистиллируют указанную вторую смесь на первой стадии дистилляции для формирования композиции первого дистиллята, содержащей HF, азеотропообразователь и ГФУ-1234ze, и композицию первых кубовых остатков, содержащую HF, в основном свободную от ГФУ-1234ze и азеотропообразователя;

35 в) конденсируют указанную композицию первого дистиллята для формирования двух жидких фаз, являющихся i) фазой, богатой азеотропообразователем, и ii) фазой, богатой HF; и

40 д) необязательно возвращают фазу, богатую HF, обратно на первую стадию дистилляции. В другом варианте осуществления, способ может дополнительно включать подачу фазы, богатой HF, на вторую стадию дистилляции и формирование композиции второго дистиллята, содержащей азеотропообразователь, HF и ГФУ-1234ze, и композицию кубовых остатков, содержащую ГФУ-1234ze, в основном
45 свободную от азеотропообразователя. В другом варианте осуществления, способ может дополнительно включать возвращение указанной композиции второго дистиллята обратно в две жидкие фазы.

45 Обращаясь снова к ФИГ. 2, композицию, содержащую HF и ГФУ-1234ze, подают в первую дистилляционную колонну 110 с помощью потока 100. Композицию, богатую HF, также подают в верхнюю часть колонны 110 с помощью потока 190. Если объединенное количество HF в потоках 100 и 190 находится в избытке, чем
50 необходимо для формирования низкокипящих азеотропов HF/ГФУ-1234ze и HF/азеотропообразователь, HF извлекают, в основном, свободным и от ГФУ-1234ze, и от азеотропообразователя, из кубового остатка колонны 110 с помощью потока 120. Композицию, обогащенную ГФУ-1234ze и азеотропообразователем, извлекают как первый дистиллят с помощью потока 130. Поток 130 конденсируют с помощью

конденсатора 140, формируя поток 150, и смешивают с конденсированным вторым потоком дистиллята 250 из второй дистилляционной колонны. В одном варианте осуществления, дополнительный азеотропообразователь можно добавить с помощью потока 260, если необходимо. Объединенные потоки 150, 250, и 260 подают в охладитель 160 и затем в декантатор 180, где немного охлажденный поток жидкости 170 разделяют на жидкие фазы композиций, богатые HF и богатые азеотропообразователем, которые покидают декантатор с помощью потоков 190 и 200 соответственно. Данный ГФУ-1234ze распределяется между двумя жидкими фазами, в большинстве заканчиваясь в фазе, богатой азеотропообразователем. Поток композиции, богатой азеотропообразователем, 200 подают в верхнюю часть второй дистилляционной колонны 210. Поскольку количество ГФУ-1234ze в потоке 200 находится в избытке, чем необходимо для формирования низкикопящего азеотропа азеотропообразователь/ГФУ-1234ze, ГФУ-1234ze, извлекают как продукт потока, в основном свободного и от HF, и от азеотропообразователя, из кубового остатка колонны 210 с помощью потока 220. Трехкомпонентная композиция, содержащая азеотропообразователь, ГФУ-1234ze и HF, но обогащенная азеотропообразователем относительно потока 200, покидает верхнюю часть второй колонны как второй поток дистиллята 230. Поток 230 конденсируют в конденсаторе 240, формируя поток 250, и объединяют с потоками 150 и 260, описанными ранее.

Кроме того, в другом варианте осуществления, вместо подачи смеси HF/ГФУ-1234ze прямо в дистилляционную колонну 110, смесь можно подать в охладитель 160 и затем в декантатор 180, где смесь фаз разделяется. Затем поток 190 несет смесь HF, ГФУ-1234ze и азеотропообразователя как фазу, богатую HF, в первую дистилляционную колонну 110.

4. Отделение ГФУ-245fa и/или ГФУ-245eb от ГФУ-1234ze и HF ГФУ-1234ze можно получить дегидрофторированием определенных изомеров ГФУ-245 (пентафторпропан). Под ГФУ-245 подразумевают любой изомер пентафторпропана и любые комбинации любых изомеров пентафторпропана, которые могут давать ГФУ-1234ze при дегидрофторировании. Изомеры гексафторпропана включают ГФУ-245fa (1,1,1,2,3,3-гексафторпропан) и ГФУ-245eb (1,1,1,2,2,3-гексафторпропан).

ГФУ-1234ze можно получить дегидрофторированием парообразной фазы ГФУ-245fa или ГФУ-245eb с помощью способов, известных в данной области техники, таких как те, что описаны в Патентах США №№ 5895825, 5986151, 6031141 и 6548719, и также с помощью способов, раскрытых в международных заявках WO 2004/018093, WO 2004/018095 и JP 1999/140002. Например, ГФУ-1234ze можно получить пропусканием ГФУ-245fa, ГФУ-245eb или смесей ГФУ-245fa и ГФУ-245eb над катализатором из оксида хрома при повышенных температурах, например при выше 300°C. Продукт потока из этой реакции содержит ГФУ-1234ze, HF и любой ГФУ-245fa и/или ГФУ-245eb.

В одном варианте осуществления, способ обеспечивает отделение ГФУ-1234ze от смеси ГФУ-1234ze, HF, и по меньшей мере одного ГФУ-245fa или ГФУ-245eb, причем указанный способ включает стадии, на которых:

а) подвергают указанную смесь на первой стадии дистилляции, где дополнительный ГФУ-1234ze подают из второй стадии дистилляции для формирования первого дистиллята, содержащего азеотроп ГФУ-1234ze и HF и композицию первых кубовых остатков, содержащей по меньшей мере один ГФУ-245fa или ГФУ-245eb;

б) подают указанный первый дистиллят на вторую стадию дистилляции для формирования второго дистиллята, содержащего азеотроп ГФУ-1234ze и HF, и

композицию вторых кубовых остатков, содержащую ГФУ-1234ze, в основном свободную от HF;

с) конденсируют указанный второй дистиллят для формирования двух жидких фаз, являющихся i) фазой, богатой HF, и ii) фазой, богатой ГФУ-1234ze; и

5 d) возвращают фазу, богатую ГФУ-1234ze из (с) обратно на вторую стадию дистилляции. В другом варианте осуществления, способ может дополнительно включать стадию, на которой подают фазу, богатую HF, на третью стадию дистилляции для формирования третьего дистиллята, содержащего азеотроп 10 ГФУ-1234ze и HF и кубовые остатки третьей композиции, содержащей HF, в основном свободной от ГФУ-1234ze.

В данном варианте осуществления, азеотропная дистилляция предусматривает доставку избытка ГФУ-1234ze в дистилляционную колонну, в дополнение к тому, что 15 произведено в реакции дегидрофторирования ГФУ-245fa и/или ГФУ-245eb. В данном варианте осуществления, ГФУ-1234ze служит в качестве азеотропообразователя в процессе дистилляции. Если соответствующее общее количество ГФУ-1234ze подают в колонну, тогда весь HF может быть взят сверху как азеотропная композиция, содержащая ГФУ-1234ze и HF. Достаточное количество ГФУ-1234ze можно 20 обеспечить, например, подачей дополнительного ГФУ-1234ze в дистилляционную колонну, относительно того, что выходит в потоке продуктов реакции дегидрофторирования. Таким образом, ГФУ-245fa и/или ГФУ-245eb, удаленные из кубовых остатков, могут быть в основном свободными от HF.

Например, смесь продукта реактора, содержащая HF, ГФУ-1234ze и ГФУ-245fa, 25 может быть подана в первую дистилляционную колонну, которая эксплуатируется при условиях, чтобы сформировать азеотроп HF/ГФУ-1234ze с азеотропом HF/ГФУ-1234ze, извлеченным из дистилляционной колонны как верхний дистиллят. HF в данном дистилляте можно затем отделить и удалить из ГФУ-1234ze другими 30 способами, например, с помощью применения дистилляции при переменном давлении или способами, раскрытыми в данном описании. Некоторая часть ГФУ-1234ze, полученная таким образом, может быть направлена на возвращение обратно в первую дистилляционную колонну в количествах, достаточных для того, чтобы весь HF, поданный в первую дистилляционную колонну, извлекался из той колонны 35 как азеотроп HF/ГФУ-1234ze, таким образом образуя поток кубовых остатков ГФУ-245fa, в основном свободных от HF.

Поскольку композицию, подлежащую разделению, формируют дегидрогалогенированием либо ГФУ-245fa либо ГФУ-245eb, желательно возвращать 40 любой не прореагировавший ГФУ-245fa или ГФУ-245eb обратно в реактор, чтобы они могли быть превращены в ГФУ-1234ze. Однако важно, чтобы HF и ГФУ-1234ze были удалены от указанных непрореагировавших ГФУ-245fa или ГФУ-245eb перед возвращением, чтобы не ингибировать реакцию равновесия. Также важно, чтобы HF был удален из ГФУ-1234ze, что позволит применять его в качестве хладагента или в 45 других применениях.

Обращаясь к ФИГ. 3, поток, содержащий HF, ГФУ-1234ze, и по меньшей мере один ГФУ-245fa или ГФУ-245eb, подают в первую дистилляционную колонну с помощью 50 потока 10, с колонной, эксплуатируемой при условиях, чтобы подводить низкокипящий азеотроп HF, ГФУ-1234ze, который извлекают с помощью потоков 50, 70, и 90. Достаточное количество дополнительного ГФУ-1234ze возвращают из кубовых остатков второй колонны в эту первую колонну с помощью потока 20, весь HF удалить из ГФУ-245eb и/или ГФУ-245fa. ГФУ-245eb и/или ГФУ-245fa

получают, в основном, свободными от ГФУ-1234ze и HF в качестве кубовых остатков продуктов из этой колонны с помощью потока 40.

Почти азеотропную композицию HF/ГФУ-1234ze в потоке 50 конденсируют в конденсаторе 60 и получаемый поток 70 разделяют на потоки флегмы 80 и дистиллята 90. Поток дистиллята 90 можно подать во вторую дистилляционную колонну 110 с помощью потока 100, как показано и указано, смешать с потоками дистиллята 150 и 250 из второй и третьей колонн соответственно и подать в охладитель 160 и декантатор 180, или поток 90 можно разделить между этими двумя пунктами назначения. Из-за желая удалить весь HF сверху в колонне 30 избыток ГФУ-1234ze возвратили в колонну 30, создавая композицию потоков 50, 70, 80, 90 и 100, находящихся в части азеотропа, богатой ГФУ-1234ze. Таким образом, если поток дистиллята 90 направляют с помощью потока 100 во вторую дистилляционную колонну, то он должен быть направлен в колонну, которая дает очищенный ГФУ-1234ze как продукт кубовых остатков.

В одном варианте осуществления, поток дистиллята 90 с помощью потока 260 смешивают с потоками дистиллята 150 и 250 из второй и третьей колонн соответственно и направляют в охладитель 160, формируя немного охлажденный поток 170, который подают в декантатор 180. В декантаторе поток 170 разделяется на жидкие фракции, богатые ГФУ-1234ze и богатые HF, которые удаляют как потоки 190 и 200. Поток, богатый ГФУ-1234ze, из декантатора подают с помощью потока 190 во вторую дистилляционную колонну 110, содержащую 19 теоретических ступеней, и эксплуатируется при условиях, чтобы подводить азеотроп ГФУ-1234ze/HF, который дистиллируют сверху как поток дистиллята 130, конденсируют в конденсаторе 140 и смешивают с дистиллятами из первой и третьей колонн с помощью потока 150. Колонна 110 выпускает поток кубовых остатков ГФУ-1234ze, в основном свободных от HF, с помощью потока 120. Часть потока кубовых остатков ГФУ-1234ze 120 возвращают в первую колонну с помощью потока 20, как ранее описано, и остальное, ставшее очищенным продуктом ГФУ-1234ze, удаляют с помощью потока 125. Поток, богатый HF, из декантатора подают с помощью потока 200 в третью дистилляционную колонну 210, эксплуатировавшуюся при условиях, чтобы подводить азеотроп ГФУ-1234ze/HF, который дистиллируют сверху как поток дистиллята 230, который конденсируют в конденсаторе 240 и смешивают с дистиллятами с первой и второй колонн с помощью потока 250. Колонна 210 выпускает поток кубовых остатков HF, в основном свободных от ГФУ-1234ze, с помощью потока 220.

В другом аспекте этого изобретения, азеотропообразователь можно добавить для возможности отделения HF от ГФУ-1234ze, или HF от ГФУ-1234ze и ГФУ-245fa и/или ГФУ-245eb.

Например, смесь HF, ГФУ-1234ze, ГФУ-245fa и/или ГФУ-245eb может быть сформирована любыми практическими средствами, таким как подача по меньшей мере одного ГФУ-245eb или ГФУ-245fa через катализатор из оксида хрома при повышенной температуре. Смесь HF, ГФУ-1234ze, ГФУ-245fa и/или ГФУ-245eb можно подать в дистилляционную колонну. Подходящий азеотропообразователь затем также подают в дистилляционную колонну, либо как отдельный поток, либо будучи смешанным со смесью HF/ГФУ-1234ze/ГФУ-245eb и/или ГФУ-245fa перед подачей ее в дистилляционную колонну. Дистилляционную колонну тогда эксплуатируют при условиях, достаточных для формирования низкокипящей азеотропной композиции между азеотропообразователем и HF, с HF и азеотропообразователем, удаленными как дистиллят колонны, и ГФУ-1234ze, ГФУ-245fa и/или ГФУ-245eb

восстановленными из кубовых остатков колонны, в основном свободных от HF.

ГФУ-1234ze можно затем отделить от ГФУ-245fa и/или ГФУ-245eb с помощью любых обычных способов, содержащих обычную перегонку с ГФУ-1234ze, восстановленным как продукт, и с ГФУ-245fa и/или ГФУ-245eb, необязательно возвращенным обратно на реакционную стадию для получения ГФУ-1234ze.

Таким образом, в другом варианте осуществления обеспечивают способ отделения HF от смеси, содержащей ГФУ-1234ze, HF и по меньшей мере один ГФУ-245fa или ГФУ-245eb. Способ включает стадии, на которых:

а) добавляют азеотропообразователь к смеси, содержащей ГФУ-1234ze, HF, и по меньшей мере один ГФУ-245fa или ГФУ-245eb, таким образом формируя вторую смесь;

б) дистиллируют указанную вторую смесь на первой стадии дистилляции для формирования композиции первого дистиллята, содержащей HF и азеотропообразователь, и композицию первых кубовых остатков, содержащую ГФУ-1234ze и по меньшей мере один ГФУ-245fa или ГФУ-245eb;

в) конденсируют указанную композицию первого дистиллята для формирования двух жидких фаз, являющихся (i) фазой, богатой азеотропообразователем, и (ii) фазой, богатой HF; и

г) возвращают фазу, богатую азеотропообразователем, обратно на первую стадию дистилляции.

В другом варианте осуществления, способ может дополнительно включать стадию, на которой подают фазу, богатую HF, на вторую стадию дистилляции и формируют композицию второго дистиллята, содержащую азеотроп азеотропообразователя и HF, и композицию вторых кубовых остатков, содержащую HF, в основном свободную от азеотропообразователя. В другом варианте осуществления, способ может дополнительно включать стадию, на которой возвращают указанную композицию второго дистиллята обратно к двум жидким фазам.

Обращаясь к ФИГ. 4, поток, содержащий HF, ГФУ-1234ze и по меньшей мере один ГФУ-245fa или ГФУ-245eb, подают в первую дистилляционную колонну 110 с помощью потока 100. Поток, богатый азеотропообразователем, также подают в эту колонну с помощью потока 190. Колонна 110 эксплуатируется при условиях, чтобы HF

дистиллировали сверху с азеотропообразователем благодаря влиянию низкокипящего азеотропа HF/азеотропообразователь. Достаточно

азеотропообразователя подают в эту первую колонну с помощью потока 190, такого как ГФУ-1234ze, и ГФУ-245fa или ГФУ-245eb может быть получен, в основном

свободным от азеотропообразователя и HF, как кубовые остатки из колонны 110 с помощью потока 120. ГФУ-1234ze и ГФУ-245fa или ГФУ-245eb в потоке 120 могут затем необязательно быть разделены друг от друга обычной дистилляцией, и

ГФУ-245fa или ГФУ-245eb необязательно возвращают обратно в реактор

дегидрофторирования для формирования ГФУ-1234ze. Дистиллят из колонны 110,

удаленный с помощью потока 130, содержит в основном весь азеотропообразователь и HF в подаче колонны 100 и 190 и необязательно любой ГФУ-245fa или ГФУ-245eb

и/или ГФУ-1234ze. Данный первый поток дистиллята 130 конденсируют с помощью конденсатора 140 для формирования потока 150, который затем смешивают с

конденсированным потоком дистиллята 250 из второй дистилляционной колонны, и, при необходимости, добавляют дополнительно свежий азеотропообразователь с

помощью потока 260. Данный объединенный поток немного охладили

охладителем 160 и направили с помощью потока 170 в декантатор 180, где он

разделяется на отдельные жидкие фракции, богатые азеотропообразователем и богатые HF, которые удаляют с помощью потоков 190 и 200 соответственно.

Большинство ГФУ-245fa или ГФУ-245eb и ГФУ-1234ze присутствуют в декантаторе частично во фракции фазы, богатой азеотропообразователем. Фракцию, богатую азеотропообразователем, подают в первую дистилляционную колонну 110 с помощью потока 190. Фракцию, богатую HF, из декантатора подают с помощью потока 200 во вторую дистилляционную колонну 210, содержащую 8 теоретических ступеней, и эксплуатируют при условиях так, чтобы поток кубовых остатков HF, в основном свободных от ГФУ-245fa или ГФУ-245eb, ГФУ-1234ze, и получают и удаляют азеотропообразователь с помощью потока 220. Дистиллят из колонны 210, удаленный с помощью потока 230 и содержащий в основном все ГФУ-245fa или ГФУ-245eb, ГФУ-1234ze и азеотропообразователь, присутствующий в подаче колонны (поток 200), плюс HF, не восстановленный в потоке продукта 220, конденсируют с помощью конденсатора 240, и удаляют с помощью потока 250. Конденсированный поток дистиллята 250 объединяют и с конденсированным потоком дистиллята 150 из первой колонны, и, если необходимо, со свежим азеотропообразователем, добавленным с помощью потока 260, затем охлаждают и подают в декантатор для дополнительного разделения.

В другом варианте осуществления, гидрофторуглерод (ГФУ), который формирует гомогенный азеотроп с HF, может быть отделен от смеси, содержащей HF, ГФУ и ГФУ-1234ze, при азеотропной перегонке с применением ГФУ-1234ze в качестве азеотропообразователя, с последующим отделением ГФУ-1234ze и HF с помощью азеотропной дистилляции с применением добавочного соединения, такого как азеотропообразователь. HF и ГФУ-1234ze не требуется быть частично смешиваемыми при пониженных температурах для такого способа отделения, чтобы работать до тех пор, пока азеотроп HF-ГФУ-1234ze имеет точку кипения ниже, чем HF-ГФУ азеотроп. Для иллюстрации целей ГФУ-1234ze является ГФУ-1234ze и ГФУ является ГФУ-245fa и/или ГФУ-245eb.

Обращаясь к ФИГ. 5, поток, содержащий HF, ГФУ-1234ze и по меньшей мере один ГФУ-245fa или ГФУ-245eb, подают в первую дистилляционную колонну 30 с помощью потока 10, с колонной, эксплуатируемой при условиях, чтобы подводить низкокипящий азеотроп HF/ГФУ-1234ze, который удаляют как дистиллят, с помощью потоков 50, 70 и 100. Данная первая колонна может управляться и эксплуатироваться таким образом, что почти азеотропный дистиллят является в основном свободным от ГФУ-245fa и/или ГФУ-245eb. Возвращением достаточного количества дополнительного ГФУ-1234ze из кубовых остатков второй колонны в первую колонну с помощью потока 20, в основном весь HF можно дистиллировать сверху как азеотроп HF/ГФУ-1234ze, так что ГФУ-245eb и/или ГФУ-245fa получают, в основном, свободными от ГФУ-1234ze и HF, как продукт кубовых остатков из колонны 30 с помощью потока 40. ГФУ-245fa и/или ГФУ-245eb можно затем необязательно вернуть обратно в реактор для получения ГФУ-1234ze, или можно дополнительно очистить и тогда вернуть. Это демонстрирует применение ГФУ-1234ze в качестве азеотропообразователя для извлечения HF от ГФУ.

Как описано на ФИГ. 3, дистиллят от первой колонны можно подавать во вторую дистилляционную колонну, смешивать с потоками дистиллята из второй и третьей колонн, охлаждать и затем направлять в декантатор или разделять между этими двумя пунктами назначения. В данном варианте осуществления, дистиллят из первой колонны 30 подают с помощью потока 100 во вторую колонну 110. Поток, богатый

азеотропообразователем, также подают в эту вторую колонну с помощью потока 190. Дистилляционную колонну 110 эксплуатируют при условиях так, что дистиллят, удаленный с помощью потока 130, содержит в основном весь азеотропообразователь и HF в подаче колонн 100 и 190 и дает продукт кубовых остатков ГФУ-1234ze, в основном свободных от HF и азеотропообразователя, который извлекают с помощью потока 120. Часть потока кубовых остатков ГФУ-1234ze 120 возвращают в первую колонну с помощью потока 20, как описано ранее, и остаток становится очищенным продуктом ГФУ-1234ze, удаленным с помощью потока 125. Поток дистиллята 130 конденсируют с помощью конденсатора 140 для формирования потока 150, который затем смешивают с конденсированным потоком дистиллята 250 из второй дистилляционной колонны, и, при необходимости, свежий азеотропообразователь добавляют с помощью потока 260. Данный объединенный поток охлаждают охладителем 160 и направляют с помощью потока 170 в декантатор 180, где он разделяется на отдельные жидкие фракции, богатые азеотропообразователем, и богатые HF, которые извлекаются с помощью потоков 190 и 200 соответственно. Большинство ГФУ-1234ze находится в секторах декантатора во фракции фазы, богатой азеотропообразователем. Фракцию, богатую азеотропообразователем, декантатора подают в колонну 110 с помощью потока 190. Фракцию, богатую HF, декантатора подают с помощью потока 200 в третью дистилляционную колонну 210, которая эксплуатируется при условиях, которые дают продукт кубовых остатков, содержащий HF, в основном свободный от ГФУ-1225zc и азеотропообразователя, который удаляют с помощью потока 220. Дистиллят из колонны 210, который удалили с помощью потока 230 и содержит, в основном, весь ГФУ-1234ze, и азеотропообразователь присутствует в подаче колонны (поток 200) и несколько HF не восстановленного в потоке продукта 220, конденсируют с помощью конденсатора 240, формируя поток 250. Конденсированный поток дистиллята 250 объединяют и с конденсированным потоком дистиллята 150 от второй колонны и, при необходимости, со свежим азеотропообразователем, добавленным с помощью потока 260, затем охлаждают и подают в декантатор с помощью потока 170 для дополнительного разделения.

В одном варианте осуществления, азеотропообразователи для отделения HF от ГФУ-1234ze и необязательно ГФУ-245fa и/или ГФУ-245eb включают ХФУ-115 (хлорпентафторэтан), ХФУ-114 (1,2-дихлор-1,1,2,2-тетрафторэтан), ХФУ-114a (1,1-дихлор-1,2,2,2-тетрафторэтан), ГХФУ-21 (дихлорфторметан), ГХФУ-124 (1-хлор-1,2,2,2-тетрафторэтан), ГХФУ-124a (1-хлор-1,1,2,2-тетрафторэтан), ГХФУ-133a (1-хлор-2,2,2-трифторэтан), ГХФУ-142b (1-хлор-1,1-дифторэтан), ГХФУ-1122 (1-хлор-2,2-дифторэтилен), ГФУ-1123 (трифторэтилен), 1,1-дифторэтилен (ГФУ-1132a), 1,1,3,3,3-пентафторпропен (ГФУ-1225zc), 1,2,3,3,3-пентафторпропен (ГФУ-1225ze), 3,3,3-трифторпропен (ГФУ-1243zf), 2,3,3,3-тетрафторпропен (ГФУ-1234yf), ПФУ-218 (октафторпропан), ПФУ-С216 (гексафторциклопропан), цис- и транс-ПФУ-1318 (октафтор-2-бутен), ПФУ-1216 (гексафторпропен, ГФП), ПФУ-С318 (октафторциклобутан), ПФУ-31-10ту (декафторбутан), ПФУ-2316 (гексафторбутадиен), ПЭВЭ (перфторэтилвиниловый эфир), ПМВЭ (перфторметилвиниловый эфир), SF₆ (гексафторид серы), Cl₂ (Хлор), циклопропан, C₂H₆ (Этан), пропан, н-бутан, изобутан, 2,2-диметилпропан, 1-бутен, изобутен, 1,3-бутадиен, цис- и транс-2-бутен, 1-бутин, винилацетилен, гексафторацетон, 1,1-дифтордиметиловый эфир, пентафторэтилметиловый эфир, тетрафтордиметиловый эфир и их смеси.

В другом варианте осуществления, азеотропообразователи, которые являются эффективными для отделения HF от ГФУ-1234ze и необязательно ГФУ-245fa и/или ГФУ-245eb, включают н-пропан и этан.

В другом варианте осуществления, способ обеспечили для отделения ГФУ-1234ze от смеси ГФУ-1234ze, HF и по меньшей мере одного ГФУ-245fa или ГФУ-245eb, причем указанный способ включает стадии, на которых:

а) подвергают указанную смесь первой стадии дистилляции, где дополнительный ГФУ-1234ze подают со второй стадии дистилляции для формирования первого дистиллята, содержащего азеотроп ГФУ-1234ze и HF, и композицию первых кубовых остатков, содержащую по меньшей мере один ГФУ-245fa или ГФУ-245eb;

б) подают указанный первый дистиллят на вторую стадию дистилляции для формирования второго дистиллята, содержащего азеотроп ГФУ-1234ze и HF, и композицию вторых кубовых остатков, содержащую ГФУ-1234ze, в основном свободный от HF;

в) конденсируют указанный второй дистиллят для формирования двух жидких фаз, являющихся i) фазой, богатой HF, и ii) фазой, богатой ГФУ-1234ze; и

г) возвращают фазу, богатую ГФУ-1234ze, из (в) обратно на первую стадию дистилляции. В другом варианте осуществления, способ может дополнительно включать стадию, на которой подают фазу, богатую HF, на третью стадию дистилляции для формирования третьего дистиллята, содержащего азеотроп ГФУ-1234ze и HF, и кубовые остатки третьей композиции, содержащей HF, в основном свободной от ГФУ-1234ze.

В другом варианте осуществления обеспечивают способ отделения HF от смеси, содержащей ГФУ-1234ze, HF, и по меньшей мере один ГФУ-245fa или ГФУ-245eb. Способ включает стадии, на которых:

а) добавляют азеотропообразователь к смеси, содержащей ГФУ-1234ze, HF и по меньшей мере один ГФУ-245fa или ГФУ-245eb, таким образом, формируя вторую смесь;

б) дистиллируют указанную вторую смесь на первой стадии дистилляции для формирования композиции первого дистиллята, содержащей HF, и азеотропообразователь, и композицию первых кубовых остатков, содержащую ГФУ-1234ze и по меньшей мере один ГФУ-245fa или ГФУ-245eb;

в) конденсируют указанную композицию первого дистиллята для формирования двух жидких фаз, являющихся (i) фазой, богатой азеотропообразователем, и (ii) фазой, богатой HF; и

г) возвращают фазу, богатую азеотропообразователем, обратно на первую стадию дистилляции.

В другом варианте осуществления, способ может дополнительно включать стадии, на которых подают фазу, богатую HF, на вторую стадию дистилляции и формируют композицию второго дистиллята, содержащую азеотроп азеотропообразователя и HF, и композицию вторых кубовых остатков, содержащую HF, в основном свободную от азеотропообразователя. В другом варианте осуществления, способ может дополнительно включать стадию, на которой возвращают указанную композицию второго дистиллята обратно в две жидкие фазы.

В любом из вариантов осуществления, которые описаны и проиллюстрированы на ФИГ. 3, 5, 6 и 7, азеотропообразователь может быть добавлен на первой стадии дистилляции, чтобы помочь в удалении фтороводорода от по меньшей мере одного ГФУ-245eb или ГФУ-245cb. Данный вариант предназначен попадать в объем формулы

изобретения.

5. Отделение продуктов из совместного получения ГФУ-1234ze и ГФУ-1234yf

Обнаружили, что азеотроп ГФУ-1234yf/НФ может также применяться для
улучшения при совместном получении ГФУ-1234yf и ГФУ-1234ze. ГФУ-1234yf можно
5 получить при дегидрофторировании ГФУ-245eb (CF₃CHFCH₂F, 1,1,1,2,3-
пентафторпропан) и/или ГФУ-245cb (CF₃CF₂CH₃, 1,1,1,2,2-пентафторпропан). Если
ГФУ-245eb и/или ГФУ-245cb и ГФУ-245fa и/или ГФУ-245eb совместно подают в
реактор, содержащий подходящий катализатор дегидрофторирования и
10 эксплуатирующийся при подходящей температуре, то можно получить смесь,
содержащую ГФУ-1234yf, ГФУ-1234ze, НФ, не прореагировавший ГФУ-245eb и/или
ГФУ-245cb и не прореагировавший ГФУ-245fa. Реакция дегидрофторирования
детально описана в РСТ публикации номер WO2008/002500 (номер
заявки РСТ/US07/14645). Отделение ГФУ-1234ze от ГФУ-1234yf будет сложным
15 способом обычной дистилляции.

В одном варианте осуществления, способ обеспечивается для отделения ГФУ-1234yf
от ГФУ-1234ze, причем указанный способ включает стадии, на которых а) подают
смесь ГФУ-245eb, и/или ГФУ-245cb, и/или ГФУ-245fa, ГФУ-1234ze, ГФУ-1234yf и НФ в
20 первую дистилляционную колонну; б) удаляют азеотропную композицию,
содержащую ГФУ-1234yf и НФ, как композицию первого дистиллята; и с) извлекают
композицию, содержащую ГФУ-245eb, и/или ГФУ-245cb, и/или ГФУ-245fa и
ГФУ-1234ze как композицию первых кубовых остатков.

В другом варианте осуществления, композиция первых кубовых остатков может
25 включать ГФУ-245eb, и/или ГФУ-245cb, и/или ГФУ-245fa и ГФУ-1234ze, в основном
свободный от НФ. Для этого варианта осуществления должно находиться достаточно
ГФУ-1234yf, чтобы весь НФ в смеси находился в азеотропном состоянии. В одном
варианте осуществления очищенный ГФУ-1234yf может быть подан в
30 дистилляционную колонну вместе со смесью. В другом варианте осуществления,
композиция первого дистиллята может быть конденсирована для формирования двух
жидких фаз и подана в декантатор, как в описано выше. Затем фазу, богатую
ГФУ-1234yf, из декантатора можно подать обратно в первую дистилляционную
колонну.

В другом варианте осуществления, композицию первых кубовых остатков,
35 содержащую ГФУ-245eb, и/или ГФУ-245cb, и/или ГФУ-245fa и ГФУ-1234ze, можно
разделить любыми известными способами, например обычной фракционной
дистилляцией.

В одном варианте осуществления, композиция первого дистиллята может быть
40 обработана для отделения ГФУ-1234yf и НФ способами, как те, что описаны в данном
описании, и таким образом дает ГФУ-1234yf, в основном свободный от НФ.

В одном варианте осуществления, только ГФУ-245eb подают в реактор
дегидрофторирования. В этом варианте осуществления, ГФУ-1234yf, содержащийся в
45 подаче из реактора дегидрофторирования, применяют как азеотропообразователь для
удаления НФ из смеси подачи, которая содержит ГФУ-245eb, ГФУ-1234ze, ГФУ-1234yf
и НФ, поскольку азеотроп НФ/ГФУ-1234yf имеет наименьшую точку кипения всех
азеотропов НФ смеси подачи.

Обращаясь к ФИГ. 6, поток подачи 10, покидающий реактор
50 дегидрофторирования, содержащий не прореагировавший ГФУ-245eb, НФ, ГФУ-1234yf
и Е-ГФУ-1234ze, подают в первую дистилляционную колонну 20. Колонну 20
эксплуатируют так, что, в основном, весь ГФУ-245eb в подаче, большая часть Е-

ГФУ-1234ze и относительно малое количество ГФУ-1234yf в подаче удаляют, в основном, свободными от HF из кубового остатка колонны с помощью потока 30. Поток 30 может необязательно подвергаться дополнительной очистке или возвращаться в реактор дегидрофторирования. В основном весь HF, большая часть ГФУ-1234yf и, необязательно, переменные количества ГФУ-245eb и/или Е-ГФУ-1234ze удаляют из верхней части колонн с помощью потока 40, конденсируют в конденсаторе 50, охлаждают в охладителе 60 и подают в первый декантатор 70, где фракции первой фазы, богатой HF, и первой фазы, богатой фторолефином, формируются. Первую фракцию фазы, богатой фторолефином, удаляют с помощью потока 90 и разделяют на две части. Первую часть возвращают в первую колонну 20 как флегму с помощью потока 95, и оставшуюся часть направляют во вторую дистиляционную колонну 110 с помощью потока 100. Скорость потока 95 устанавливают так, чтобы поток 95 содержал достаточно дополнительного ГФУ-1234yf для возможности, в основном, всего HF, присутствующего в потоке 10, быть дистиллированным из верхней части колонны 20 благодаря наличию низкокипящего азеотропа HF/ГФУ-1234yf.

Поток 100 (часть первой фазы, богатой фторолефином из декантатора 70) подают во вторую дистиляционную колонну 110, где ее разделяют на продукт кубовых остатков фторолефина, который является в основном свободным от HF, удаляют с помощью потока 120, и композицию дистиллята, подводящуюся к азеотропу HF/ГФУ-1234yf, удаляют с помощью потока 130.

Фракцию первой фазы, богатой HF, (из первого декантатора 70) подают в третью дистиляционную колонну 210 с помощью потока 80 совместно с фракцией второй фазы, богатой HF, из второго декантатора 180 с помощью потока 200. Обе подачи (потоки 80 и 200) в третью дистиляционную колонну 210 имеют композиции, содержащие избыток HF относительно азеотропа HF/ГФУ-1234yf, так, что продукт кубового остатка HF, в основном свободный от ГФУ-1234yf, может быть получен в колонне 210 и удален с помощью потока 220. Дистиллят из третьей колонны имеет композицию, подводящуюся к азеотропу HF/ГФУ-1234yf, и удаляется с помощью потока 230. Дистилляты (потоки 130 и 230) из колонн 110 и 210 конденсируются в конденсаторах 140 и 240, формируя потоки 150 и 250, соответственно смешиваются вместе и направляются сначала во второй охладитель 160 и затем во второй декантатор 180, где формируют вторую богатую фторолефином и вторую богатую HF фракции жидкой фазы. Вторую фракцию, богатую фторолефином, удаляют из декантатора 180 с помощью потока 190 и подают во вторую колонну 110 для дополнительного разделения. Вторую фракцию, богатую HF, извлекают из декантатора 180 с помощью потока 200 и подают в третью колонну 210 для дополнительного разделения.

В другом варианте осуществления, колонна 20 может эксплуатироваться при условиях, позволяющих в основном весь Е-ГФУ-1234ze в потоке подачи 10 дистиллировать с HF и ГФУ-1234yf, таким образом позволяя потоку ГФУ-245eb, в основном свободному от HF, ГФУ-1234yf и Е-ГФУ-1234ze, быть удаленным из кубового остатка колонны с помощью потока 30.

В другом варианте осуществления, колонна 20 может эксплуатироваться при условиях, позволяющих в основном всему Е-ГФУ-1234ze в потоке подачи 10 быть извлеченным из колонны 20 в кубовом остатке. В результате этого варианта осуществления будет получен ГФУ-1234yf, в основном свободный от Е-ГФУ-1234ze.

ПРИМЕРЫ

Концепции, описанные в данном описании, будут дополнительно описаны в последующих примерах, которые не ограничивают объем изобретения, описанного в формуле изобретения.

ПРИМЕР 1

5 Дегидрофторирование ГФУ-245fa в ГФУ-1234ze (E и Z изомеры) над углеродсодержащим катализатором

Реактор сплава никеля Hastelloy (1,0" НД (наружный диаметр) × 0,854" ВД (внутренний диаметр) × 9,5" Д (длина)) загружали 14,32 г (25 мл) сферической (8 меш) 10 трехмерной матрицей пористого углеродсодержащего вещества, полученной, в основном, как описано в Патенте США № 4978649, включенном в данное описание ссылкой. Упакованную часть реактора нагревали с помощью 5"×1" керамического ленточного нагревателя, скрепленного за пределами реактора. Термопарой, помещенной между стенкой реактора и нагревателем, измерили температуру 15 реактора. После загрузки реактора углеродсодержащим материалом азот (10 мл/мин) пропускали через реактор и температуру увеличивали до 200° С в течение периода один час и выдерживали при этой температуре дополнительно в течение 4 часов. Температуру реактора затем увеличивали до желаемой рабочей температуры и поток 20 ГФУ-245fa и азота пускали через реактор.

Часть общего вытекающего потока реактора отбирали в онлайн режиме для анализа органического продукта, используя газовый хроматограф, оснащенный масс-селективным детектором (GC-MS). Основную массу вытекающего потока реактора, содержащую органические продукты и также неорганическую кислоту, такую как HF, 25 обрабатывали водным каустиком для нейтрализации.

Результаты, полученные в ГХ площадь пика %, приведены в Таблице 1.

ТАБЛИЦА 1						
Темп. Реактора (°C)	ГФУ-245fa, (мл/мин)	Подача N ₂ (мл/мин)	Мольное процентное содержание			
			E-ГФУ-1234ze	Z-ГФУ-1234ze	ГФУ-245fa	Неизвестное
200	10	20	0,1	НО	99,6	0,3
250	10	20	0,8	НО	99,0	0,2
300	10	20	8,9	НО	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

НО = не обнаружен

ПРИМЕР 2

40 Дегидрофторирование ГФУ-245fa в ГФУ-1234ze (E и Z изомеры) над катализатором из фторированого оксида алюминия

15×3/8 трубку из Hastelloy наполнили 7,96 граммами (13 см³) массой гамма-оксид алюминия до 12-20 меш. Катализатор активировали с помощью нагревания до 200°С в течение 15 минут под продувкой азотом (50 см³/мин, 8,3×10⁻⁷ м³/с). Температуру 45 повышали до 325°С в течение 10 минут до 400°С в течение 20 минут и затем снижали до 300°С в течение 60 минут. Азот понижали до 35 см³/мин (5,8×10⁻⁷ м³/с), и безводный пар HF подавали при 12 см³/мин (2,0×10⁻⁷ м³/с) в течение 35 минут. Температуру затем увеличивали до 325°С в течение 60 минут до 350°С в течение 60 минут, до 375°С в течение 90 минут, до 400°С в течение 30 минут и до 425°С в течение 40 минут. Азот 50 затем уменьшали до 25 см³/мин (4,2×10⁻⁷ м³/с) и HF увеличивали до 20 см³/мин (3,3×10⁻⁷ м³/с) в течение 20 минут. Азот затем уменьшали до 15 см³/мин (2,5×10⁻⁷ м³/с) и HF увеличивали до 28 см³/мин (4,7×10⁻⁷ м³/с) в течение 20 минут. Азот затем

уменьшали до $5 \text{ см}^3/\text{мин}$ ($8,3 \times 10^{-8} \text{ м}^3/\text{с}$) и HF увеличивали до $36 \text{ см}^3/\text{мин}$ ($6,0 \times 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$) в течение 20 минут. Азот затем азот выключали и HF увеличивали до $40 \text{ см}^3/\text{мин}$ ($6,7 \times 10^{-7} \text{ м}^3/\text{с}$) в течение 121 минуты.

5 Температуру реактора устанавливали до 375°C , и ГФУ-245fa подавали при расходе $5,46 \text{ мл/час}$ ($20,80 \text{ см}^3/\text{мин}$, $3,5 \times 10^{-7} \text{ м}^3$) и расходе азота $5,2 \text{ см}^3/\text{мин}$ ($8,7 \times 10^{-8} \text{ м}^3$). Вытекающий поток анализировали с помощью ГХ.

Результаты показаны в Таблице 2.

10

ТАБЛИЦА 2	
Компонент	% ГХ площадь пика
Е-ГФУ-1234ze	71,4
ГФУ-245fa	15,2
Z-ГФУ-1234ze	12,1
неизвестно	1,3

15

ПРИМЕР 3

Азеотропная дистилляция для отделения Е-ГФУ-1234ze от HF без азеотропообразователя

20

Пример 3 показывает, что HF может быть отделен от Е-ГФУ-1234ze при азеотропной перегонке без азеотропообразователя. Обращаясь к ФИГ. 1, композицию, содержащую HF и Е-ГФУ-1234ze, подают в первую колонну 110 с помощью потока 100. Данная первая колонна содержит 8 теоретических ступеней и эксплуатируется при соответствующих условиях для подвода низкокипящего азеотропа HF/Е-ГФУ-1234ze. Поскольку HF подают к этой первой колонне в избытке, чем необходимо для формирования азеотропа с Е-ГФУ-1234ze, HF извлекают как поток продукта из кубового остатка колонны с помощью потока 120, в то время как композицию, близкую к азеотропу HF/Е-ГФУ-1234ze, извлекают как дистиллят с помощью потока 130. Поток 130 конденсируют в конденсаторе 140, смешивают с почти азеотропной композицией, возвращенной из второй колонны с помощью потока 250, и объединенный поток немного охлаждают в охладителе 160 и посылают к декантатору 180, где объединенный поток 170 разделяют на отдельный поток 190, богатый HF, и поток 200, богатый Е-ГФУ-1234ze. Поток 190 возвращают в первую колонну как флегму. Поток 200 подают в верхнюю часть второй дистилляционной колонны 210, содержащую 19 теоретических ступеней и эксплуатирующуюся при условиях, чтобы подвести азеотроп HF/Е-ГФУ-1234ze. Поскольку Е-ГФУ-1234ze подают в эту вторую колонну в избытке, чем необходимо для формирования низкокипящего азеотропа HF/Е-ГФУ-1234ze, Е-ГФУ-1234ze извлекают как поток продукта из кубового остатка колонны с помощью потока 220, в то время как композицию, близкую к азеотропу HF/Е-ГФУ-1234ze, извлекают как дистиллят с помощью потока 230. Поток 230 конденсируют в конденсаторе 240, смешивают с почти азеотропной композицией из первой колонны с помощью потока 150 и подают в охладитель 160, а затем в декантатор 180.

45

Данные в Таблице 3 были рассчитаны с применением измеренных и рассчитанных термодинамических свойств.

50

ТАБЛИЦА 3

Компонент или переменная	Подача первой дист. кол.	Дистиллят перв. колонны	Кубовый остаток перв. дист. кол. (продукт HF)	Фаза, богатая HF (из декантатора)	Фаза, богатая E-ГФУ-1234ze (из декантатора)	Втор. дистиллят	Кубовый остаток втор. дист. кол. (E-ГФУ-1234ze продукт)
Поток №	100	130	120	190	200	230	220
HF, вес. %	14,9	8,0	100	15,5	1,7	5,5	1 м.д.
E-ГФУ-1234ze, вес. %	85,1	92,0	10 м.д.	84,5	98,3	94,5	100
Темп., °C	30,0	48,9	102	-40,0	-40,0	49,2	54,0
Давление, фунт/дюйм ² (абс.)	165	160	160	159	159	160	160

ПРИМЕР 4

Азеотропная дистилляция для отделения E-ГФУ-1234ze от HF с применением пропана в качестве азеотропообразователя

Пример 4 демонстрирует, что HF может быть отделен от E-ГФУ-1234ze азеотропной дистилляцией с применением пропана в качестве азеотропообразователя.

Обращаясь к ФИГ. 2, композицию, содержащую HF и E-ГФУ-1234ze, подают в первую колонну 110, содержащую 9 теоретических ступеней, с помощью потока 100. Композицию, богатую HF, и бедную пропаном также подают в верхнюю часть колонны 110 с помощью потока 190. Поскольку объединенные количества HF в потоках 100 и 190 являются в избытке, чем необходимо для формирования низкокипящих азеотропов HF/пропан и HF/E-ГФУ-1234ze, HF извлекают как поток продукта, в основном свободный и от E-ГФУ-1234ze, и от пропана из кубового остатка колонны 110 с помощью потока 120. Трехкомпонентную композицию, обогащенную E-ГФУ-1234ze и пропаном относительно объединенных подач 100 и 190, извлекают как дистиллят с помощью потока 130. Поток 130 конденсируют с помощью конденсатора 140, формируя поток 150, и смешивают и с конденсированным потоком дистиллята 250 из второй дистилляционной колонны и, при необходимости, с дополнительным пропаном, добавленным с помощью потока 260. Объединенные потоки 150, 250 и 260 направляют в охладитель 160, а затем в декантатор 180, где немного охлажденный поток жидкости 170 разделяется на фракции жидкой фазы, богатые HF, и богатые пропаном, которые удаляют с помощью потоков 190 и 200 соответственно. E-ГФУ-1234ze, присутствующий в декантаторе, первоначально распределяется в жидкой фазе фракции, богатой пропаном. Поток 190 возвращают в первую колонну. Жидкую фазу фракции, бедную HF, в декантаторе подают в верхнюю часть второй дистилляционной колонны 210 с помощью потока 200. Колонна 210 содержит 25 теоретических ступеней. Поскольку количество E-ГФУ-1234ze в потоке 200 является в избытке, чем необходимо для формирования низкокипящих азеотропов пропан/E-ГФУ-1234ze, E-ГФУ-1234ze/HF и пропан/E-ГФУ-1234ze/HF, то есть композиция потока 200 заключается в области дистилляции, ограниченной этими тремя азеотропными композициями и чистым E-ГФУ-1234ze, E-ГФУ-1234ze извлекают как поток продукта, в основном свободного и от HF, и от пропана из кубового остатка колонны 210 с помощью потока 220. Трехкомпонентная композиция, обогащенная пропаном и HF относительно потока 200, и в той же области дистилляции покидает верхнюю часть второй колонны как дистиллят с

помощью потока 230. Поток 230 конденсируют с помощью конденсатора 240, формируя поток 250, и объединяют с потоками 150 и 260, как описано ранее.

Данные в Таблице 4 были рассчитаны с применением измеренных и рассчитанных термодинамических свойств.

5

10

15

ТАБЛИЦА 4							
Компонент или переменная	Подача первой дист. кол.	Первый дистиллят	Кубовый остаток перв. дист. кол. (продукт HF)	Фаза, богатая HF (из декантатора)	Фаза, богатая пропаном (из декантатора)	Второй дистиллят	Кубовый остаток втор. дист. кол. (Е-ГФУ-1234ze продукт)
Поток №	100	130	120	190	200	230	220
HF, вес. %	14,9	8,0	100	15,6	0,79	1,3	<1 м.д.
ГФУ-1234ze, вес. %	85,1	90,4	1 м.д.	81,2	76,2	59,3	100
Пропан, вес. %	0	1,6	<1 м.д.	3,2	23,0	39,3	1 м.д.
Темп., °C	25,0	35,4	88,6	-20,0	-20,0	18,4	41,2
Давление, фунт/дюйм ² (абс.)	115	115	115	115	115	115	115

ПРИМЕР 5

20

Данный Пример показывает один способ, в котором HF может быть отделен от Е-ГФУ-1234ze и ГФУ-245fa. Композиция смеси подачи в этом примере является такой, которую можно получать из реактора дегидрофторирования, эксплуатируемого с частичной конверсией, то есть она содержит эквимольные количества HF и Е-ГФУ-1234ze.

25

Обращаясь к ФИГ. 4, поток, содержащий HF, Е-ГФУ-1234ze и ГФУ-245fa, подают в первую дистилляционную колонну 110 с помощью потока 100. Поток, богатый азеотропообразователем, также подают в эту колонну с помощью потока 190. В данном примере пропан применяют в качестве азеотропообразователя.

30

Колонна 110 содержит 34 теоретические ступени и эксплуатируется при условиях, позволяющих HF дистиллироваться сверху с азеотропообразователем благодаря влиянию низкокипящего азеотропа HF/пропан. Достаточного количества пропана подают в данную первую колонну с помощью потока 190 так, что Е-ГФУ-1234ze и ГФУ-245fa могут быть получены, в основном, свободными от пропана и HF как кубовые остатки из колонны 110 с помощью потока 120. Е-ГФУ-1234ze и ГФУ-245fa в потоке 120 могут затем необязательно быть отделены друг от друга обычной дистилляцией, и ГФУ-245fa необязательно возвращают обратно в реактор дегидрофторирования для формирования ГФУ-1234ze. Дистиллят из колонны 110, извлекаемый с помощью потока 130, содержит, в основном, весь пропан и HF в

подачах колонны 100 и 190 и, необязательно, несколько ГФУ-245fa и/или Е-ГФУ-1234ze. Данный первый поток дистиллята 130 конденсируют с помощью конденсатора 140 для формирования потока 150, который затем смешивают с конденсированным потоком дистиллята 250 из второй дистилляционной колонны и, при необходимости, дополнительный свежий пропан добавляют с помощью

потока 260. Этот объединенный поток немного охлаждают с помощью охладителя 160 и направляют с помощью потока 170 в декантатор 180, где он разделяется на отдельные жидкие фракции, богатые азеотропообразователем и богатые HF, которые извлекают с помощью потоков 190 и 200, соответственно.

Большинство ГФУ-245fa и Е-ГФУ-1234ze присутствуют в части декантатора во фракции фазы, богатой пропаном. Фракцию, богатую пропаном, подают в первую дистилляционную колонну 110 с помощью потока 190. Фракцию, богатую HF, из

45

50

декантатора подают с помощью потока 200 во вторую дистилляционную колонну 210, содержащую 8 теоретических ступеней и эксплуатируемую при условиях таких, что поток кубовых остатков HF, в основном, свободный от ГФУ-245fa, Е-ГФУ-1234ze, и пропан производят и извлекают с помощью потока 220. Дистиллят из колонны 210, удаленный с помощью потока 230 и содержащий, в основном, все ГФУ-245fa, Е-ГФУ-1234ze и пропан, присутствует в колонне подача (поток 200) плюс HF, не восстановленный в потоке продукта 220, конденсируют с помощью конденсатора 240 и извлекают с помощью потока 250. Конденсированный поток дистиллята 250 объединяют и с конденсированным потоком дистиллята 150 из первой колонны и, при необходимости, со свежим азеотропообразователем, добавляемым с помощью потока 260, затем охлаждают и подают в декантатор для дополнительного отделения.

Данные в Таблице 5 были получены расчетами с применением измеренных и рассчитанных термодинамических свойств.

ТАБЛИЦА 5							
Компонент или переменная	Подача	Кубовый остаток перв. кол.	Первый дистиллят	Фаза, богатая пропаном	Фаза, богатая HF	Кубовый остаток втор. кол.	Втор. дист.
Поток №	100	120	130	190	200	220	230
HF, вес. %	6,4	<1 м.д.	3,2	0,2	43,7	100	34,1
ГФУ-245fa, вес. %	57,1	61,0	11,5	11,9	11,1	2 м.д.	13,0
Е-ГФУ-1234ze, вес. %	36,5	39,0	29,1	30,0	43,6	<1 м.д.	51,0
Пропан вес. %	0	1 м.д.	56,2	57,9	1,6	<1 м.д.	1,9
Темп., °C	30,0	59,5	17,2	-35,0	-35,0	88,9	66,5
Давление, фунт/дюйм ² (абс.)	165	116	115	115	115	116	115

ПРИМЕР 6

Данный Пример показывает как HF, Е-ГФУ-1234ze и ГФУ-245eb могут быть разделены с применением Е-ГФУ-1234ze в качестве азеотропообразователя. Одним возможным источником такой смеси является способ дегидрофторирования ГФУ-245eb, эксплуатируемый с частичной конверсией.

Обращаясь к ФИГ. 3, поток, содержащий HF, Е-ГФУ-1234ze и ГФУ-245eb, подают в 33-ю ступень первой дистилляционной колонны 30, содержащую 40 теоретических ступеней, с помощью потока 10, с колонной, эксплуатируемой при условиях, чтобы подводить низкокипящий азеотроп HF/Е-ГФУ-1234ze в верхнюю часть колонны, который извлекают как пар из верхней части колонны с помощью потока 50.

Достаточно дополнительного Е-ГФУ-1234ze возвращают из кубовых остатков второй колонны в 12-ю ступень первой колонны 30 с помощью потока 20, делая возможным, в основном, всему HF быть удаленным из ГФУ-245eb. ГФУ-245eb, полученный как продукт кубовых остатков из первой колонны 30 с помощью потока 40, является в основном свободным от Е-ГФУ-1234ze и HF и, как таковой, может возвратиться в реакционном процессе дегидрофторирования.

Почти азеотропную композицию HF/Е-ГФУ-1234ze в потоке пара 50 конденсируют и разделяют на потоки флегмы 80 и дистиллята 90. На ФИГ. 3 поток дистиллята 90 может быть подан во вторую дистилляционную колонну 110 с помощью потока 100 или может быть смешан с потоками дистиллята 150 и 250 и направлен в охладитель 160, или быть разделенным между этими двумя пунктами назначения.

Для данного примера ни один из потоков дистиллята 90 не подают прямо в колонну 110 с помощью потока 100. Взамен, поток 90 с помощью потока 260 смешивают с потоками дистиллята 150 и 250 из второй и третьей колонн, соответственно, и направляют в охладитель 160, формируя немного охлажденный

поток 170, который подают в декантатор 180. В декантаторе поток 170 разделяется на жидкие фракции, богатые Е-ГФУ-1234ze, и богатые HF, которые удаляют как потоки 190 и 200 соответственно. Поток, богатый Е-ГФУ-1234ze, из декантатора подают с помощью потока 190 во вторую дистилляционную колонну 110, содержащую 19 теоретических ступеней и эксплуатируемую при условиях, чтобы приближать азеотроп Е-ГФУ-1234ze/HF, который дистиллируют сверху как поток дистиллята 130, конденсируют в конденсаторе 140 и смешивают с дистиллятами из первой и третьей колонн с помощью потока 150. Колонна 110 дает поток кубовых остатков Е-ГФУ-1234ze, в основном свободного от HF, с помощью потока 120. Часть потока кубовых остатков Е-ГФУ-1234ze 120 возвращают в первую колонну с помощью потока 20, как ранее описано, и остаток становится очищенным продуктом Е-ГФУ-1234ze, удаленным с помощью потока 125. Поток, богатый HF, из декантатора подают с помощью потока 200 в третью дистилляционную колонну 210, содержащую 9 теоретических ступеней и эксплуатируемую при условиях, чтобы подводить азеотроп Е-ГФУ-1234ze/HF, который дистиллируют сверху как дистиллят как поток 230, который конденсируют в конденсаторе 240 и смешивают с дистиллятами из первой и второй колонн с помощью потока 250. Колонна 210 дает поток кубового остатка HF, в основном свободный от Е-ГФУ-1234ze и ГФУ-245eb, через поток 220.

Данные в Таблице 6 были получены расчетами с применением измеренных и рассчитанных термодинамических свойств.

ТАБЛИЦА 6

Компонент или переменная	Подача	Первые кубовые остатки	Первый дист.	Вторые кубовые остатки	Второй дист.	Фаза, богатая Е-ГФУ-1234ze	Фаза, богатая HF	Третьи кубовые остатки	Третий дист.
Поток №	10	40	90	120	130	190	200	220	230
HF, вес. %	4,0	<1 м.д.	4,7	1 м.д.	5,9	1,7	15,5	100	7,8
ГФУ-245eb, вес. %	71,3	100	1 м.д.	1 м.д.	<1 м.д.	<1 м.д.	<1 м.д.	<1 м.д.	<1 м.д.
Е-ГФУ-1234ze, вес. %	24,7	3 м.д.	95,3	100	94,1	98,3	84,5	1 м.д.	92,2
Темп., °C	27,7	61,1	12,6	37,9	33,7	-40,0	-40,0	84,9	33,5
Давление, фунт/дюйм ² (абс.)	61	55	55	105	105	105	105	105	105

ПРИМЕР 7

Данный пример показывает как ГФУ-245fa, который формирует азеотроп с HF и Е-ГФУ-1234ze, который является частично смешиваемым с и формирует азеотроп с HF, может быть и отделен от смеси, содержащей HF, ГФУ-245fa и Е-ГФУ-1234ze, с помощью азеотропной дистилляции с применением н-пропана и с добавлением азеотропообразователя.

Обращаясь к ФИГ. 7, смесь, содержащую HF, Е-ГФУ-1234ze и ГФУ-245fa, подают в 25-ю ступень от верхней части первой дистилляционной колонны 20, содержащей 40 теоретических ступеней, с помощью потока 10. ГФУ-245fa, присутствующий в потоке 10, отделяют от HF и Е-ГФУ-1234ze азеотропной дистилляцией в данной первой дистилляционной колонне 20, применяя Е-ГФУ-1234ze в смеси подачи как азеотропообразователь. Однако эквимольная смесь HF/Е-ГФУ-1234ze из процесса дегидрофторирования не содержит достаточно Е-ГФУ-1234ze для того, чтобы позволить дистиллироваться сверху всему HF. Следовательно, дополнительный Е-ГФУ-1234ze в количестве, достаточном, чтобы позволить всему HF дистиллироваться из ГФУ-245fa, добавляют с помощью второго потока 95, обогащенного Е-

ГФУ-1234ze, который добавляют как флегму в верхнюю часть первой колонны 20. Колонна 20 эксплуатируется при условиях, чтобы приблизить низкокипящий азеотроп HF/Е-ГФУ-1234ze, который удаляют как дистиллят с помощью потока 40. Смесь, в основном свободную от HF, содержащую ГФУ-245fa, удаляют из кубового остатка колонны с помощью потока 30 и можно, при желании, вернуть на стадию реакции дегидрофторирования.

Поток пара 40 конденсируют и охлаждают в первом конденсаторе 50 и первом охладителе 60 и затем направляют в первый декантатор 70, где фракции жидкой фазы, богатой HF и богатой Е-ГФУ-1234ze, формируют и удаляют с помощью потоков 80 и 90, соответственно. Часть фракции жидкой фазы, богатой Е-ГФУ-1234ze, декантатора, удаленную с помощью потока 90, возвращают в первую колонну как флегму и как источник дополнительного Е-ГФУ-1234ze, как ранее описано, с помощью потока 95 и оставшуюся часть подают в верхнюю часть второй дистилляционной колонны 110 (содержащую 19 теоретических ступеней) с помощью потока 100, где ее разделяют на продукт кубового остатка Е-ГФУ-1234ze, удаляют с помощью потока 120, который, в основном, свободный от HF, и композицию дистиллята удаляют с помощью потока 130. Первую фракцию фазы декантатора, богатую HF, подают в третью дистилляционную колонну 210 с помощью потока 80. Обе подачи (потоки 80 и 200) в третью колонну имеют композиции, содержащие избыток HF относительно азеотропов, так что продукт кубовых остатков HF, в основном свободных от Е-ГФУ-1234ze и пропана, может быть получен в колонне 210 и удален с помощью потока 220. Дистиллят из третьей колонны обогащают Е-ГФУ-1234ze и пропаном относительно объединенных подач 80 и 200 и удаляют с помощью потока 230. Как в предыдущих примерах, дистилляты (потоки 130 и 230) из колонн 110 и 210 конденсируют в конденсаторах 140 и 240, формируя потоки 150 и 250, соответственно, смешивают вместе, наряду с, при необходимости, дополнительным пропаном, добавленным с помощью потока 260, и направляют сперва во второй охладитель 160 и затем во второй декантатор 180, где формируют отдельные фракции жидкой фазы, богатой пропаном и богатой HF. Фракцию, богатую пропаном, удаляют из декантатора 180 с помощью потока 190 и подают во вторую колонну 110 для дополнительного разделения. Фракцию, богатую HF, удаляют из декантатора 180 с помощью потока 200 и подают в третью колонну 210 для дополнительного разделения.

Данные в Таблице 7 были получены расчетами с применением измеренных и рассчитанных термодинамических свойств.

ТАБЛИЦА 7

Компонент или переменная	Подача	Первые кубовые остатки	Первая фаза, богатая HF	Фаза, богатая Е-ГФУ-1234ze	Вторые кубовые остатки	Втор. дист.	Фаза, богатая пропаном	Вторая фаза, богатая HF	Третьи кубовые остатки	Третий дист.
Поток №	10	30	80	90	120	130	190	200	220	230
HF, вес. %	5,0	<1 м.д.	15,5							
ГФУ-245fa, вес. %	66,7	100	<1 м.д.	<1 м.д.	<1 м.д.	<1 м.д.	<1 м.д.	<1 м.д.	<1 м.д.	<1 м.д.
Е-ГФУ-1234ze, вес. %	28,3	<1 м.д.	84,5	98,3	100	41,3	48,4	57,0	1 м.д.	91,4
Пропан, вес. %	0	0	0	0	10 м.д.	58,4	51,4	1,6	<1 м.д.	0,32
Темп., °C	37,0	53,6	-40,0	-40,0	16,2	-8,4	-40,0	-40,0	60,7	12,7
Давление, фунт/дюйм ² (абс.)	55	55	55	55	55	55	55	55	55	55

В других вариантах осуществления изобретения (а) конденсаторы 140 и 240 могут

быть объединены в один элемент, (b) охладители 60 и 160 могут быть объединены в один элемент и декантаторы 70 и 180 могут быть объединены в элемент, как показано на ФИГ. 8, или (c) три конденсатора 50, 140 и 240 могут быть объединены в один элемент, охладители 60 и 160 могут быть объединены в один элемент, и декантаторы 70 и 180 могут быть объединены в один элемент.

ПРИМЕР 8

Дегидрофторирование ГФУ 245eb в ГФУ-1234ze и ГФУ-1234yf

Приготовление катализатора

Трубку из Hastelloy® (1" НД × 0,854 ВД × 10"Д) заполнили 25 см³ (16,68 г) гамма - оксидом алюминия, измельченным до 12-20 меш. Заполненную часть реактора нагревали с помощью 5,0"×1" керамического ленточного нагревателя, скрепленного за пределами реактора. Термопарой, помещенной между стенкой реактора и нагревателем, измерили температуру реактора. Катализатор сушили при нагревании при 200°C всю ночь под потоком азота 50 см³/мин (8,33×10⁻⁷ м³/с). Ток азота затем уменьшали до 5 см³/мин (8,33×10⁻⁸ м³/с) и поток 20 см³/мин (3,33×10⁻⁷ м³/с) ХФУ-12 (дихлордифторметан) пускали и поддерживали в течение 60 минут. Температуру увеличивали до 325°C и выдерживали при этой температуре дополнительно в течение 60 минут. Ток ХФУ-12 останавливали и температуру реактора увеличивали до 400°C при токе 50 см³/мин (8,33×10⁻⁷ м³/с) азота и выдерживали при этой температуре дополнительно в течение 60 минут. Затем реактор приводили к желаемой рабочей температуре.

Общая Методика для Анализа Продуктов

Последующая общая методика является иллюстративной для способа, используемого для анализа продуктов реакций фторирования. Часть общего вытекающего потока реактора испытывали в онлайн режиме для анализа органического продукта, применяя газовый хроматограф, оснащенный массселективным детектором (GC/MS). Газовый хроматограф применяли при 20 футах (6,1 м) длины × 1/8 дюйма (0,32 см) диаметра трубки, содержащей Krytox®, перфторированный полиэфир на инертной углеродной подложке. Поток гелия был 30 мл/мин (5,0×10⁻⁷ м³/с). Условия газовой хроматографии были 60°C для начального периода удерживания три минуты, с последующим программированием температуры до 200°C со скоростью 6°C/мин.

Реакция дегидрофторирования

В реактор, содержащий катализатор из фторированного оксида алюминия, полученный, как описано выше, подают пар ГФУ-245eb и азот при различных температурах реактора. Соотношение азота к ГФУ-245eb было 0,67:1 и время контакта было 36 секунд для первых четырех анализов. Для пятого анализа соотношение азота к ГФУ-245eb было 1:1 и время контакта было 90 секунд. Продукт, уходящий из реактора, анализировали при помощи GC/MS, и результаты в мольных процентах сведены в Таблицу 8.

ТАБЛИЦА 8				
Темп. реактора, °C	Концентрация продукции реактора, мольные %			
	ГФУ-1234yf	Е-ГФУ-1234ze	Z-ГФУ-1234ze	ГФУ-245eb
200	НО	НО	НО	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

ПРИМЕР 9

Пример 9 демонстрирует способ отделения для совместно полученных фторолефинов ГФУ-1234yf и Е-ГФУ-1234ze при дегидрофторировании в фазе пара ГФУ-245eb. Подача в процесс предполагает 75% превращения ГФУ-245eb с 90% селективности к ГФУ-1234yf и 10% селективности к Е-ГФУ-1234ze. Для цели данного примера небольшим количеством изомера Z-ГФУ-1234ze, присутствующего в подаче в способ дистилляции, пренебрегают.

ГФУ-1234yf, содержащийся в подаче от реактора дегидрофторирования, применяют как азеотропообразователь для извлечения HF из смеси подачи, которая содержит ГФУ-245eb, Е-ГФУ-1234ze, ГФУ-1234yf. Это возможно, поскольку азеотроп HF/ГФУ-1234yf имеет точку кипения ниже, чем любые другие азеотропы HF в смеси подачи.

Обращаясь к ФИГ. 6, поток подачи 10, уходящий из реактора дегидрофторирования, содержащий не прореагировавший ГФУ-245eb, HF, ГФУ-1234yf, и Е-ГФУ-1234ze, подают в 30-ю ступень из верхней части первой дистилляционной колонны 20, которая содержит 40 теоретических ступеней. Колонну 20 эксплуатируют так, что в основном весь ГФУ-245eb в подаче, большинство Е-ГФУ-1234ze и относительно малое количество ГФУ-1234yf в подаче удалили, в основном свободными от HF, из кубового остатка колонны с помощью потока 30. Поток 30 может необязательно подвергаться дополнительной очистке или быть возвращенным в реактор дегидрофторирования. В основном весь HF, большинство ГФУ-1234yf и, необязательно, различные количества ГФУ-245eb и/или Е-ГФУ-1234ze удаляют из верхней части колонны с помощью потока 40, конденсируют в конденсаторе 50, охлаждают в охладителе 60 и подают в первый декантатор 70, где формируются первая богатая HF и первая богатая фторолефином фракции фазы. Первую фракцию фазы, богатой фторолефином, удаляют с помощью потока 90 и разделяют на две части. Первую часть возвращают в первую колонну как флегму с помощью потока 95, а оставшуюся часть направляют во вторую дистилляционную колонну 110 с помощью потока 100. Скорость потока 95 регулируют так, чтобы поток 95 содержал достаточно дополнительного ГФУ-1234yf для возможности, в основном, всего HF, присутствующего в потоке 10, быть дистиллированным из верхней части колонны 20 благодаря наличию низкокипящего азеотропа HF/ГФУ-1234yf.

Поток 100 подают в верхнюю часть тарелки второй дистилляционной колонны 110 (содержащей 19 теоретических тарелок) вместе со второй фракцией фазы, богатой фторолефином, из второго декантатора 180 с помощью потока 190. Объединенные потоки 100 и 190 разделяют на продукт кубовых остатков фторолефина, который является, в основном, свободным от HF, удаляют с помощью потока 120, и композицию дистиллята, близкую к азеотропу HF/ГФУ-1234yf, удаляют с помощью потока 130. Это происходит, поскольку объединенные подачи в колонну 110 содержат избыток ГФУ-1234yf относительно азеотропной композиции HF/ГФУ-1234yf.

Первую фракцию фазы, богатую HF, из первого декантатора 70 подают в верхнюю часть третьей дистилляционной колонны 210 (содержащей 9 теоретических тарелок) с помощью потока 80 вместе со второй фракцией фазы, богатой HF, формируют второй декантатор 180 с помощью потока 200. Обе подачи (потоки 80 и 200) в третью колонну имеют композиции, содержащие избыток HF относительно азеотропа HF/ГФУ-1234yf, так что продукт кубовых остатков HF, в основном, свободный от

ГФУ-1234yf, может быть получен в колонне 210 и удален с помощью потока 220.

Дистиллят из третьей колонны имеет композицию, близкую к азеотропу

HF/ГФУ-1234yf, и удаляется с помощью потока 230. Дистилляты (потоки 130 и 230) из колонн 110 и 210 конденсируются в конденсаторах 140 и 240, формируя потоки 150 и 250, соответственно, смешивают вместе, направляют сначала во второй охладитель 160 и затем во второй декантатор 180, где формируются вторая богатая фторолефином и вторая богатая HF фракции жидкой фазы. Вторую богатую фторолефином фракцию удаляют из декантатора 180 с помощью потока 190 и подают во вторую колонну 110 для дополнительного разделения. Вторую богатую HF фракцию удаляют из декантатора 180 с помощью потока 200 и подают в третью колонну 210 для дополнительного разделения.

Данные в Таблице 9 были получены расчетами с применением измеренных и рассчитанных термодинамических свойств.

ТАБЛИЦА 9										
Компонент или переменная	Подача	Первые кубовые остатки	Первая фаза, богатая HF	Первая фаза, богатая Фторолефином	Вторые кубовые остатки	Второй дист.	Вторая фаза, богатая Фторолефином	Вторая фаза, богатая HF	Третьи кубовые остатки	Третий дист.
Поток №	10	30	80	90	120	130	190	200	220	230
HF, вес. %	11,2	<1 м.д.	45,8	2,5	1 м.д.	5,7	2,5	45,8	100	7,6
ГФУ-245eb, вес. %	25,0	78,1	0	0	0	0	0	0	0	0
ГФУ-1234yf, вес. %	57,4	2,0	54,2	97,5	100	94,3	97,5	54,2	1 м.д.	92,4
Е-ГФУ-1234ze, вес. %	6,4	19,9	140 м.д.	120 м.д.	150 м.д.	70 м.д.	1040 м.д.	130 м.д.	<1 м.д.	230 м.д.
Темп., °C	30,0	48,6	-40,0	-40,0	5,6	2,8	-40,0	-40,0	60,7	3,3
Давление, фунт/дюйм ²	67	65	65	65	55	55	55	55	55	55

Нужно отметить, что не все действия, описанные выше в общем описании или примерах, необходимы, та часть определенных действий может не быть необходимой, и то одно или больше дополнительных действий могут выполняться вместе с теми, что описаны. Более того, порядок в котором действия изложены, не является обязательным порядком, в котором их надо выполнять.

В вышеизложенном описании изобретения, концепции описаны со ссылкой на определенные варианты осуществления. Однако любой из специалистов в данной области техники понимает, что различные модификации и изменения могут быть сделаны без отклонения от объема данного изобретения, как указано в формуле изобретения ниже. Следовательно, описание изобретения и фигуры следует рассматривать скорее в иллюстративном, чем ограничивающем значении, и все такие модификации предназначены быть включены в область изобретения.

Выгоды, другие преимущества и решения проблем, описанных выше, касаются определенных вариантов осуществления. Однако выгоды, преимущества, решения проблем и любое свойство(а), которые могут вызвать проявление или установление более выраженными какой-либо выгоды, преимущества или решения, не следует толковать как критические, требуемые, или неотъемлемым свойством какой-нибудь или всей формулы изобретения.

Следует учитывать, что определенные признаки, для ясности описанные в данном описании в контексте отдельных вариантов осуществления, могут также обеспечиваться в комбинации в одном варианте осуществления. С другой стороны, различные признаки, которые, для краткости, описаны в контексте одного варианта

осуществления, могут также обеспечивать отдельные или любые дополнительные комбинации. Кроме того, ссылки на значения, установленные в диапазонах, включают все и каждое значение в диапазоне.

5

Формула изобретения

1. Способ отделения смеси, содержащей HF и E-ГФУ-1234ze, включающий:

а. подачу композиции, содержащей HF и E-ГФУ-1234ze, в первую дистилляционную колонну;

10 б. удаление азеотропной композиции, содержащей HF и E-ГФУ-1234ze, как первый дистиллят и либо i) HF либо ii) E-ГФУ-1234ze как композицию кубовых остатков первой колонны;

с. конденсацию первого дистиллята для формирования 2 жидких фаз, являющихся i) фазой, богатой HF и ii) фазой, богатой E-ГФУ-1234ze; и

15 d. рециклизацию первой жидкой фазы, обогащенной тем же соединением, которое удаляют как кубовые остатки первой колонны, причем указанная первая жидкая фаза является либо i) фазой, богатой HF, либо ii) фазой, богатой E-ГФУ-1234ze, обратно в первую дистилляционную колонну.

20 2. Способ по п.1, дополнительно содержащий подачу второй жидкой фазы, не возвращая на стадию (d), где указанная вторая жидкая фаза является либо i) фазой, богатой HF, либо ii) фазой, богатой E-ГФУ-1234ze, во вторую дистилляционную колонну, и выделение соединения, не извлеченного на стадии (b), в виде композиции кубовых остатков первой колонны, в виде кубовых остатков второй колонны.

25 3. Способ отделения E-ГФУ-1234ze от смеси, содержащей фтороводород и указанный E-ГФУ-1234ze, где указанный E-ГФУ-1234ze присутствует в концентрации, большей, чем азеотропная концентрация фтороводорода и указанного E-ГФУ-1234ze, включающий:

30 а. подачу указанной смеси, содержащей фтороводород и указанный E-ГФУ-1234ze, в первую дистилляционную колонну;

б. удаление азеотропной композиции, содержащей фтороводород и E-ГФУ-1234ze, в качестве первого дистиллята из первой дистилляционной колонны;

35 с. выделение E-ГФУ-1234ze, в основном свободного от фтороводорода, из кубового остатка первой дистилляционной колонны;

d. конденсацию азеотропной композиции для формирования двух жидких фаз, являющихся i) фазой, богатой фтороводородом, и ii) фазой, богатой E-ГФУ-1234ze; и

е. рециклизацию фазы, богатой E-ГФУ-1234ze, в первую дистилляционную колонну.

40 4. Способ по п.3, дополнительно содержащий:

а. подачу фазы, богатой фтороводородом, во вторую дистилляционную колонну, и

б. извлечение фтороводорода, в основном свободного от E-ГФУ-1234ze, из кубового остатка второй дистилляционной колонны.

45 5. Способ отделения фтороводорода от смеси, содержащей фтороводород и E-ГФУ-1234ze, где фтороводород присутствует в концентрации, большей, чем азеотропная концентрация фтороводорода и указанного E-ГФУ-1234ze, содержащий:

а. подачу указанной смеси, содержащей фтороводород и E-ГФУ-1234ze, в первую дистилляционную колонну;

50 б. удаление азеотропа или азеотропоподобной композиции, содержащей E-ГФУ-1234ze и HF, в качестве дистиллята из первой дистилляционной колонны;

с. извлечение фтороводорода, в основном свободного от E-ГФУ-1234ze, из кубового остатка первой дистилляционной колонны;

d. конденсацию азеотропной композиции для формирования двух жидких фаз, являющихся фазой, богатой E-ГФУ-1234ze, и фазой, богатой фтороводородом; и

e. рециклизацию фазы, богатой HF, в первую дистилляционную колонну.

6. Способ по п.5, дополнительно содержащий:

a. подачу фазы, богатой E-ГФУ-1234ze, во вторую дистилляционную колонну; и

b. извлечение E-ГФУ-1234ze, в основном свободного от фтороводорода, из кубового остатка второй дистилляционной колонны.

7. Способ очистки E-ГФУ-1234ze от смеси, содержащей E-ГФУ-1234ze и HF, где указанный E-ГФУ-1234ze присутствует в указанной смеси в концентрации, большей, чем азеотропная концентрация указанного E-ГФУ-1234ze и HF, содержащий:

a. добавление азеотропообразователя к смеси, содержащей E-ГФУ-1234ze и HF, таким образом, формируя вторую смесь;

b. дистилляцию указанной второй смеси на первой стадии дистилляции для формирования композиции первого дистиллята, содержащей HF, E-ГФУ-1234ze и азеотропообразователь, и композицию первых кубовых остатков, содержащую E-ГФУ-1234ze;

c. конденсацию указанной композиции первого дистиллята для формирования двух жидких фаз, являющихся i) фазой, богатой HF и ii) фазой, богатой азеотропообразователем; и

d. необязательно рециклизацию фазы, богатой азеотропообразователем, обратно на первую стадию дистилляции.

8. Способ очистки HF от смеси, содержащей E-ГФУ-1234ze и HF, где HF присутствует в концентрации большей, чем азеотропная концентрация HF и указанного E-ГФУ-1234ze, содержащий:

a. добавление азеотропообразователя к смеси, содержащей E-ГФУ-1234ze и HF, таким образом, формируя вторую смесь;

b. дистилляцию указанной второй смеси на первую стадию дистилляции для формирования композиции первого дистиллята, содержащей HF, азеотропообразователь и E-ГФУ-1234ze, и композицию первых кубовых остатков, содержащую HF;

c. конденсацию указанной композиции первого дистиллята для формирования двух жидких фаз, являющихся i) фазой, богатой азеотропообразователем и ii) фазой, богатой HF; и

d. необязательно рециклизацию фазы, богатой HF, обратно на первую стадию дистилляции.

9. Способ по п.8, дополнительно содержащий подачу фазы, богатой азеотропообразователем стадии (c), на вторую стадию дистилляции и формирование второй композиции дистиллята, содержащей азеотроп азеотропообразователя и HF, и композиции вторых кубовых остатков, содержащей HF, в основном свободную от азеотропообразователя.

10. Способ отделения E-ГФУ-1234ze от смеси E-ГФУ-1234ze, HF, и по меньшей мере одного ГФУ-245fa или ГФУ-245eb, содержащий:

a) подачу указанной смеси на первую стадию дистилляции, где дополнительный E-ГФУ-1234ze подают из второй стадии дистилляции для формирования первого дистиллята, содержащего азеотроп E-ГФУ-1234ze и HF, и композиции первых кубовых остатков, содержащей по меньшей мере один ГФУ-245fa или ГФУ-245eb;

b) подачу указанного первого дистиллята на вторую стадию дистилляции, для формирования второго дистиллята, содержащего азеотроп E-ГФУ-1234ze и HF, и

композицию вторых кубовых остатков, содержащей Е-ГФУ-1234ze, в основном свободную от HF;

с) конденсацию указанного второго дистиллята для формирования двух жидких фаз, являющихся i) фазой, богатой HF, и ii) фазой, богатой Е-ГФУ-1234ze; и

d) рециклизацию фазы, богатой Е-ГФУ-1234ze из (с), обратно на первую стадию дистилляции.

11. Способ отделения HF от смеси, содержащей Е-ГФУ-1234ze, HF, и по меньшей мере один ГФУ-245fa или ГФУ-245eb, содержащий:

a. добавление азеотропообразователя к смеси, содержащей Е-ГФУ-1234ze, HF, и по меньшей мере один ГФУ-245fa или ГФУ-245eb, таким образом, формируя вторую смесь;

b. дистилляцию указанной второй смеси на первой стадии дистилляции для формирования композиции первого дистиллята, содержащей HF и азеотропообразователь, и композиции первых кубовых остатков, содержащей Е-ГФУ-1234ze и по меньшей мере ГФУ-245fa или ГФУ-245eb;

c. конденсацию указанной композиции первого дистиллята для формирования двух жидких фаз, являющихся (i) фазой, богатой азеотропообразователем, и (ii) фазой, богатой HF; и

d. рециклизацию фазы, богатой азеотропообразователем, обратно на первую стадию дистилляции.

12. Способ по п.11, дополнительно содержащий рециклизацию указанной композиции второго дистиллята обратно к двум жидким фазам.

13. Способ по пп.7, 8 или 11, где указанный азеотропообразователь выбран из группы, содержащей:

a. углеводородные азеотропообразователи, содержащие по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, содержащей: метан, этан, этилен, ацетилен, винилацетилен, н-пропан, пропилен, пропин, циклопропан, циклопропен, пропадиен, н-бутан, изобутан, 1-бутен, изобутен, 1,3-бутадиен, 2,2-диметилпропан, цис-2-бутен, транс-2-бутен, 1-бутин, н-пентан, изопентан, неопентан, циклопентан, 1-пентен, 2-пентен и их смеси;

b. хлоруглеродные азеотропообразователи выбирают из группы, содержащей метиленхлорид, метилхлорид и их смеси;

c. хлорфторуглеродные (ХФУ) азеотропообразователи, содержащие по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, содержащей: дихлордифторметан (ХФУ-12), 2-хлор-1,1,2-трифторэтилен, хлорпентафторэтан (ХФУ-115), 1,2-дихлор-1,1,2,2-тетрафторэтан (ХФУ-114), 1,1-дихлор-1,2,2,2-тетрафторэтан (ХФУ-114a), 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтан (ХФУ-113), 1,1,1-трихлор-2,2,2-трифторэтан (ХФУ-113a), 1,1,2-трихлор-1,2,3,3,3-пентафторпропан (ХФУ-215bb), 2,2-дихлор-1,1,1,3,3,3-гексафторпропан (ХФУ-216aa), 1,2-дихлор-1,1,2,3,3,3-гексафторпропан (ХФУ-216ba), 2-хлор-1,1,1,2,3,3,3-гептафторпропан (ХФУ-217ba), 2-хлор-1,1,3,3,3-пентафторпропен (ХФУ-1215xc) и их смеси;

d. гидрохлорфторуглеродные (ГХФУ) азеотропообразователи, содержащие по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, содержащей: дихлорфторметан (ГХФУ-21), 1,1-дихлор-3,3,3-трифторэтан (ГХФУ-123), 1,1-дихлор-1-фторэтан (ГХФУ-141b), 2-хлор-1,1,1,2-тетрафторэтан (ГХФУ-124), 1-хлор-1,1,2,2-тетрафторэтан (ГХФУ-124a), 2-хлор-1,1,1-трифторэтан (ГХФУ-133a), 1-хлор-1,1-дифторэтан (ГХФУ-142b), 2-хлор-1,1-дифторэтилен (ГХФУ-1122) и их смеси;

e. гидрофторуглеродные (ГФУ) азеотропообразователи, содержащие по меньшей мере

мере одно соединение, выбранное из группы, содержащей: 1,1,2-трифторэтилен (ГФУ-1123), 1,1-дифторэтилен (ГФУ-1132а), 1,1,3,3,3-пентафторпропен (ГФУ-1225zc), 1,2,3,3,3-пентафторпропен (ГФУ-1225ye), 3,3,3-трифторпропен (ГФУ-1243zf), 2,3,3,3-тетрафторпропен (ГФУ-1234yf) и их смеси;

5 f. перфторуглеродные (ПФУ) азеотропообразователи, содержащие по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, содержащей: гексафторэтан (ПФУ-116), октафторпропан (ПФУ-218), 1,1,1,4,4,4-гексафтор-2-бутин (ПФБИ-2), гексафторпропилен (ГФП, ПФУ-1216), гексафторциклопропан (ПФУ-С216),
10 октафторциклобутан (ПФУ-С318), декафторбутан (ПФУ-31-10, все изомеры), 2,3-дихлор-1,1,1,4,4,4-гексафтор-2-бутен (ПФУ-1316mxx), октафтор-2-бутен (ПФУ-1318mu, цис и транс), гексафторбутадиен (ПФУ-2316) и их смеси;

g. фторэфирные азеотропообразователи, содержащие по меньшей мере одно
соединение, выбранное из группы, содержащей: трифторметилдифторметилловый
15 эфир (CF₃OCHF₂, ГФЭ-125Е), 1,1-дифтордиметилловый эфир, тетрафтордиметилловый эфир (ГФЭ-134Е), дифторметилметилловый эфир (CHF₂OCH₃, ГФЭ-152аЕ), пентафторэтилметилловый эфир и их смеси; и

h. разные другие соединения, выбранные из группы, содержащей ГФПО, SF₆, хлор,
20 гексафторацетон, ПМВЭ (перфторметилвиниловый эфир), ПЭВЭ (перфторэтилвиниловый эфир) и их смеси.

14. Способ по п.13, где азеотропообразователь выбирают из группы, содержащей
ХФУ-115 (хлорпентафторэтан), ХФУ-114 (1,2-дихлор-1,1,2,2-тетрафторэтан), ХФУ-
114а (1,1-дихлор-1,2,2,2-тетрафторэтан), ГХФУ-21 (дихлорфторметан), ГХФУ-124 (1-
25 хлор-1,2,2,2-тетрафторэтан), ГХФУ-124а (1-хлор-1,1,2,2-тетрафторэтан), ГХФУ-133а (1-хлор-2,2,2-трифторэтан), ГХФУ-142b (1-хлор-1,1-дифторэтан), ГХФУ-1122 (1-хлор-2,2-дифторэтилен), 1,1,3,3,3-пентафторпропен (ГФУ-1225zc), 1,2,3,3,3-пентафторпропен (ГФУ-1225ye), 3,3,3-трифторпропен (ГФУ-1243zf), 2,3,3,3-тетрафторпропен (ГФУ-1234yf), ГФУ-1123 (трифторэтилен), ПФУ-218 (октафторпропан), ПФУ-С216 (гексафторциклопропан), цис- и транс-ПФУ-1318 (октафтор-2-бутен), ПФУ-1216 (гексафторпропен, ГФП), ПФУ-С318 (октафторциклобутан), ПФУ-31-10mu (декафторбутан), ПФУ-2316 (гексафторбутадиен), ПЭВЭ (перфторэтилвиниловый эфир), ПМВЭ (перфторметилвиниловый эфир), SF₆ (серы гексафторид), Cl₂ (хлор),
30 циклопропан, C₂H₆ (этан), пропан, н-бутан, изобутан, 2,2-диметилпропан, 1-бутен, изобутен, 1,3-бутадиен, цис- и транс-2-бутен, 1-бутин, винилацетилен, гексафторацетон, 1,1-дифтордиметилловый эфир, пентафторэтилметилловый эфир, тетрафтордиметилловый эфир и любые их смеси.

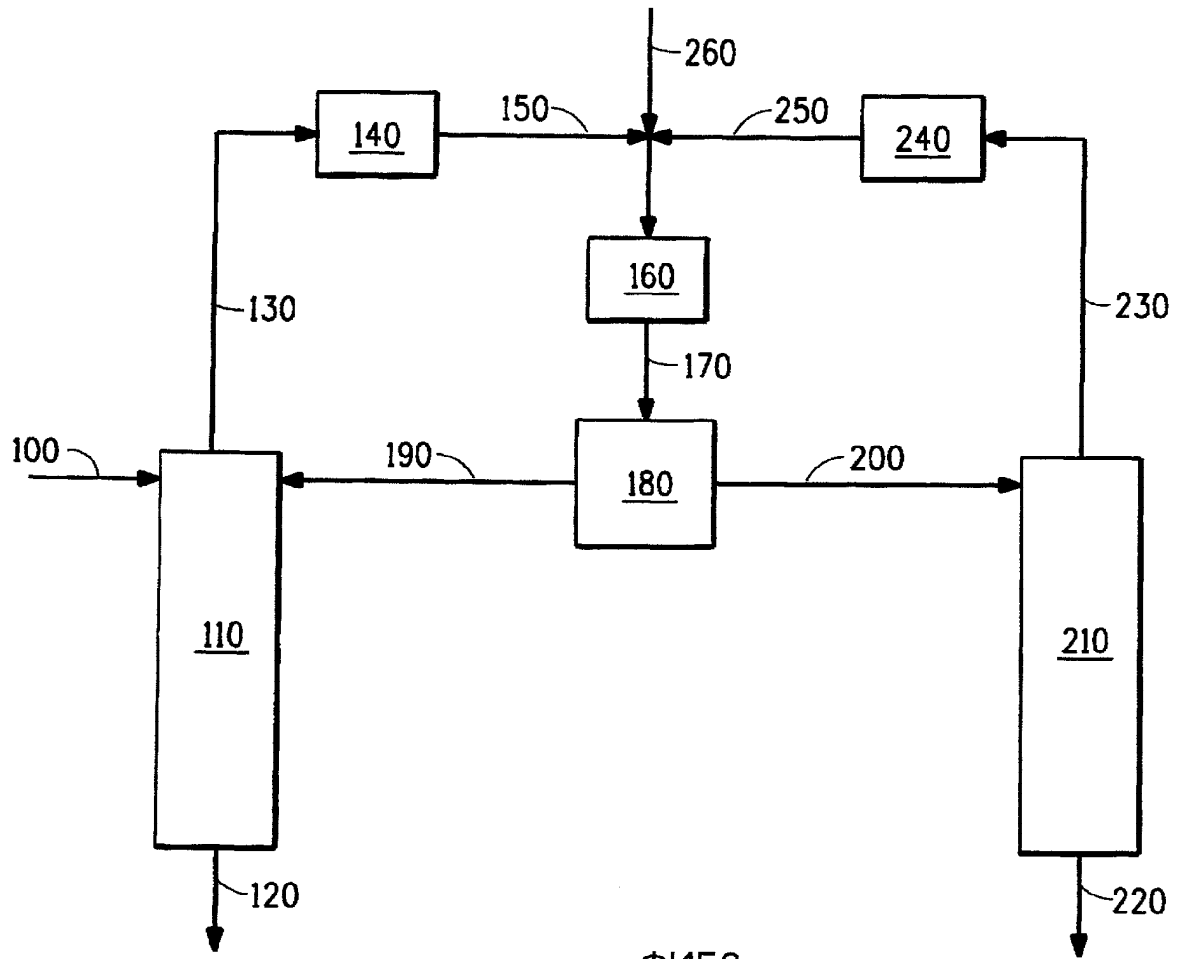
40 15. Способ отделения ГФУ-1234yf от ГФУ-1234ze, содержащий:

a) подачу смеси ГФУ-245eb и/или ГФУ-245cb, и/или ГФУ-245fa, ГФУ-1234ze, ГФУ-1234yf и HF в первую дистилляционную колонну;

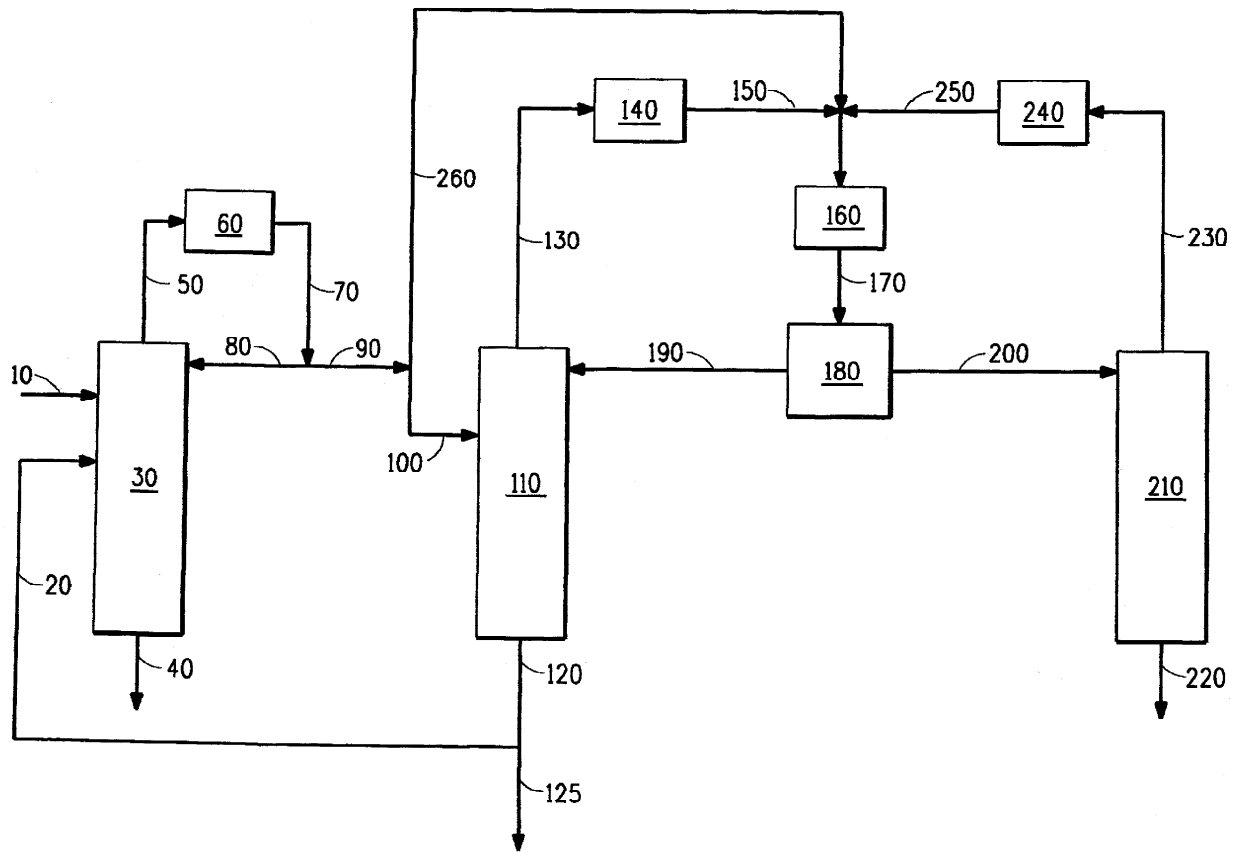
b) удаление азеотропной композиции, содержащей ГФУ-1234yf и HF, как композицию первого дистиллята; и

45 c) удаление композиции, содержащей ГФУ-245eb и/или ГФУ-245cb, и/или ГФУ-245fa, и ГФУ-1234ze, как композицию первых кубовых остатков.

Подпитка
азеотропообразователем

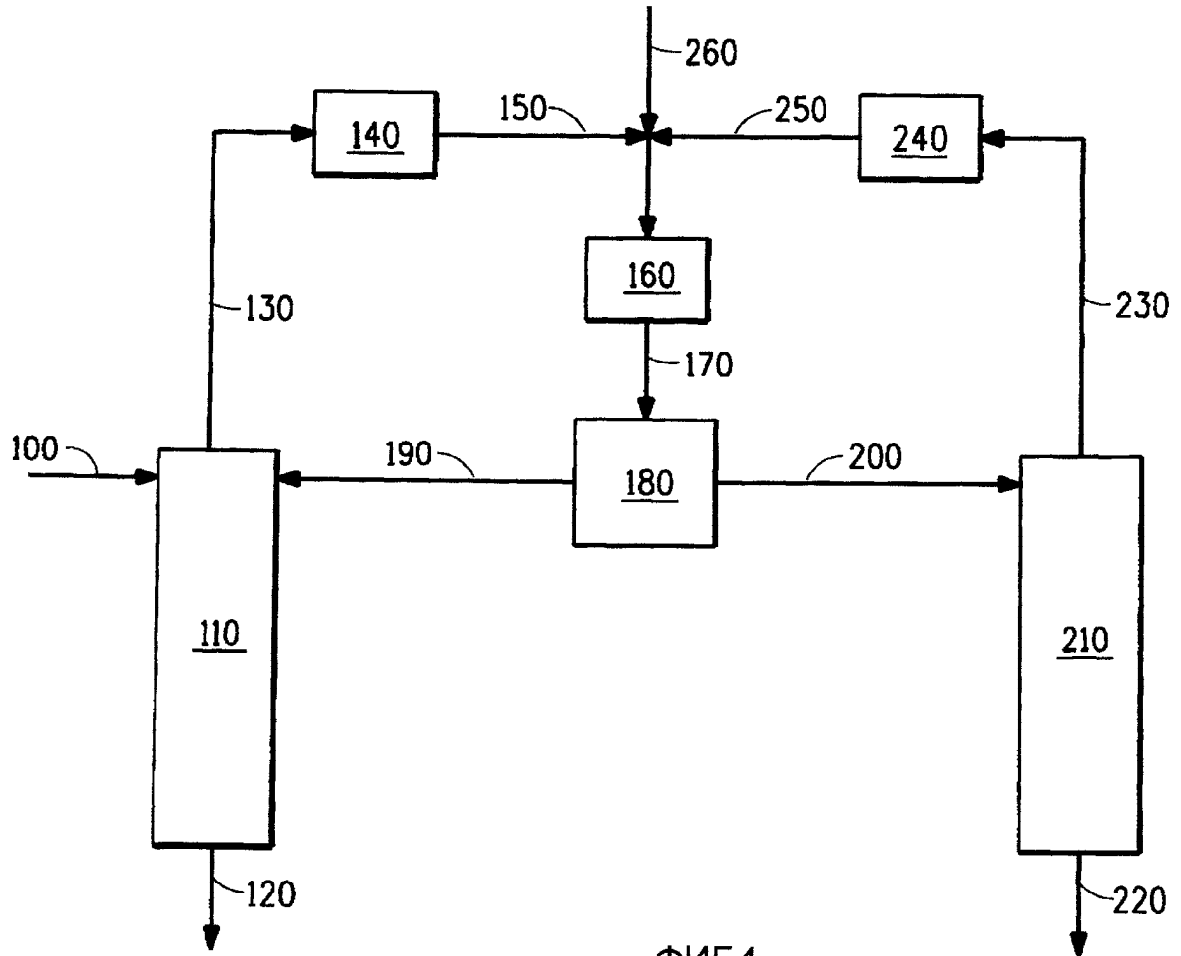


ФИГ.2

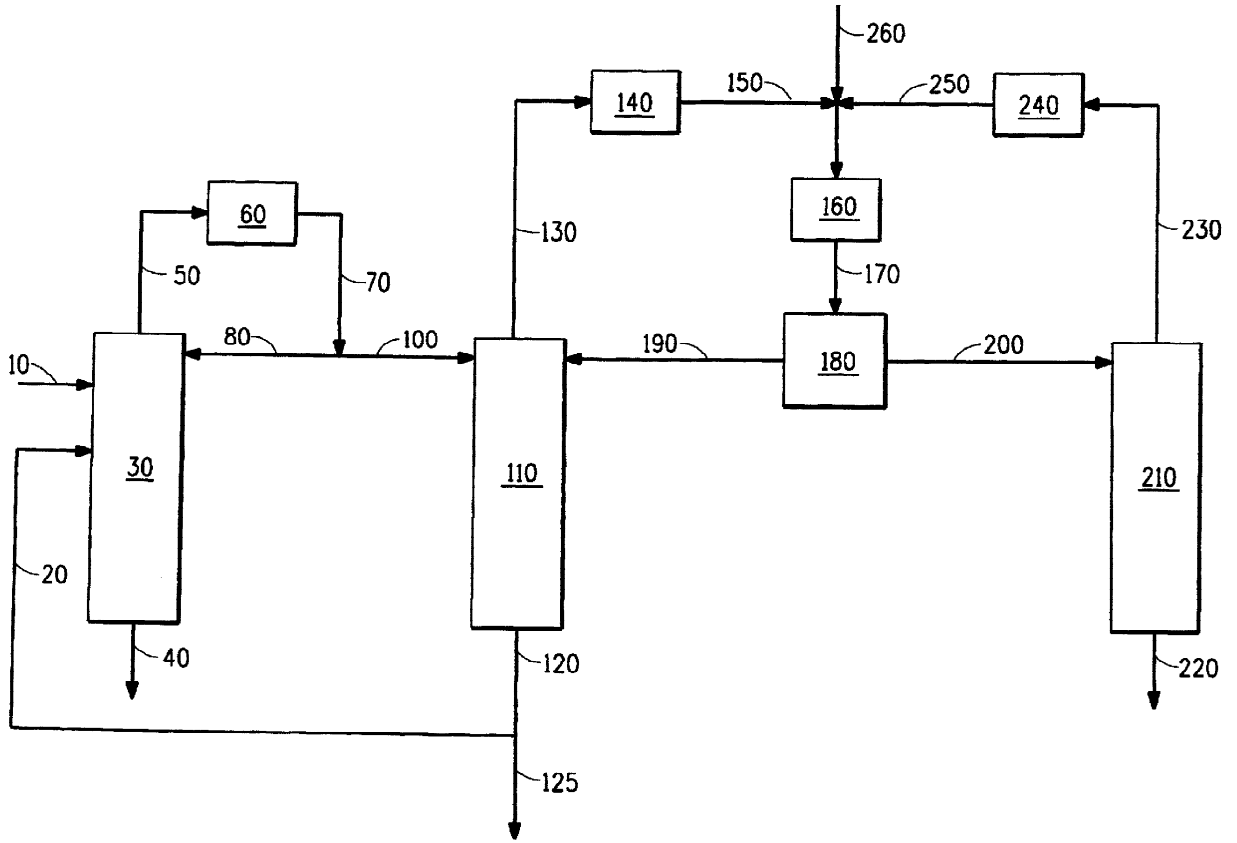


ФИГ.3

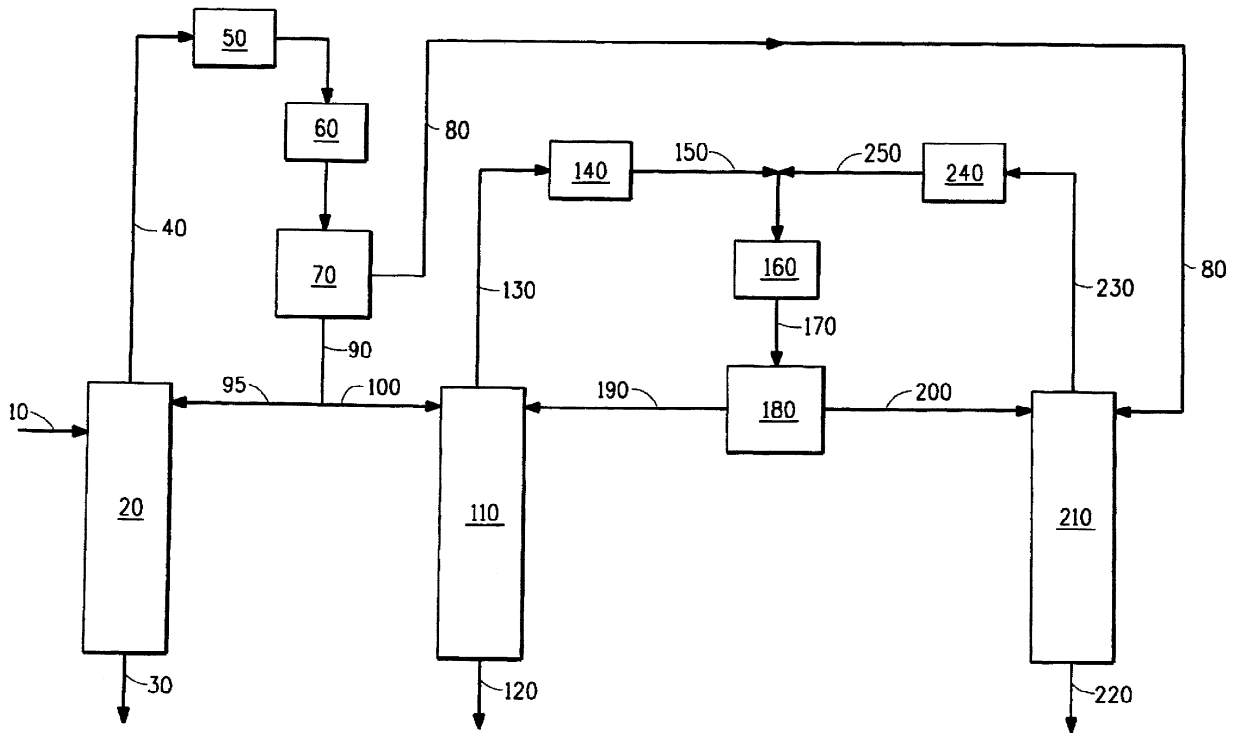
Подпитка
азеотропообразователем



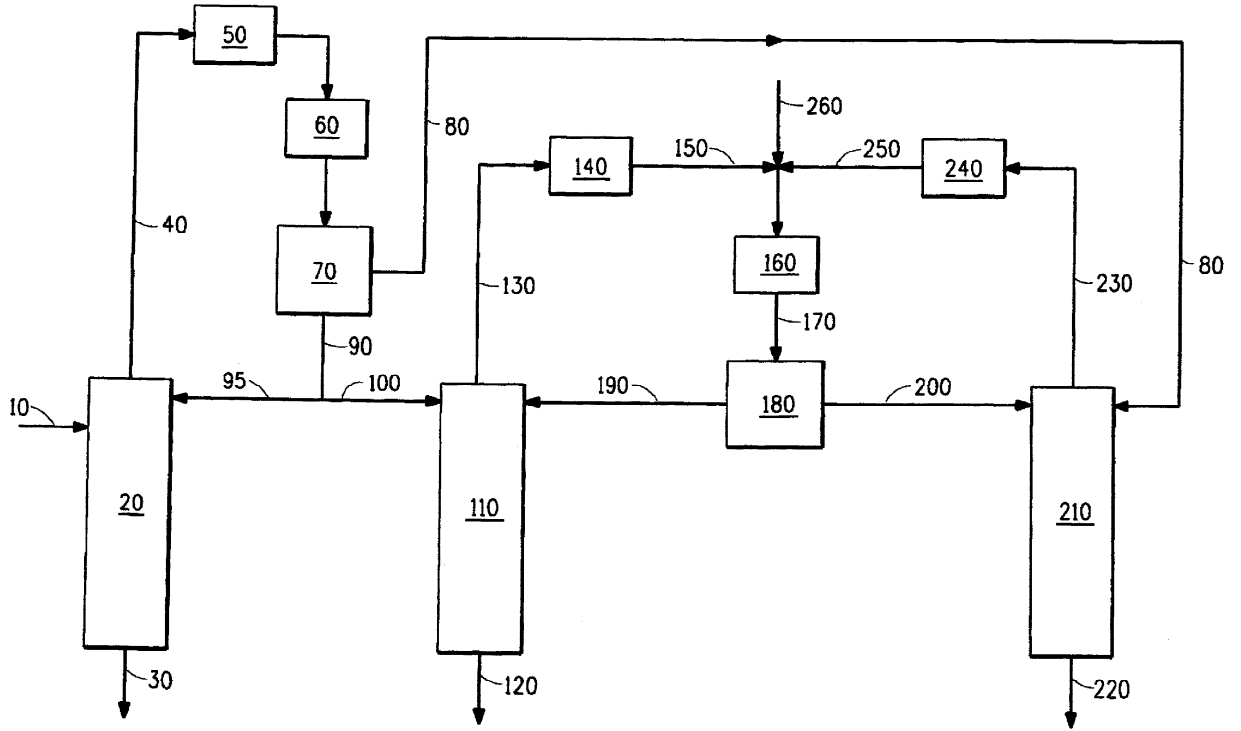
ФИГ.4



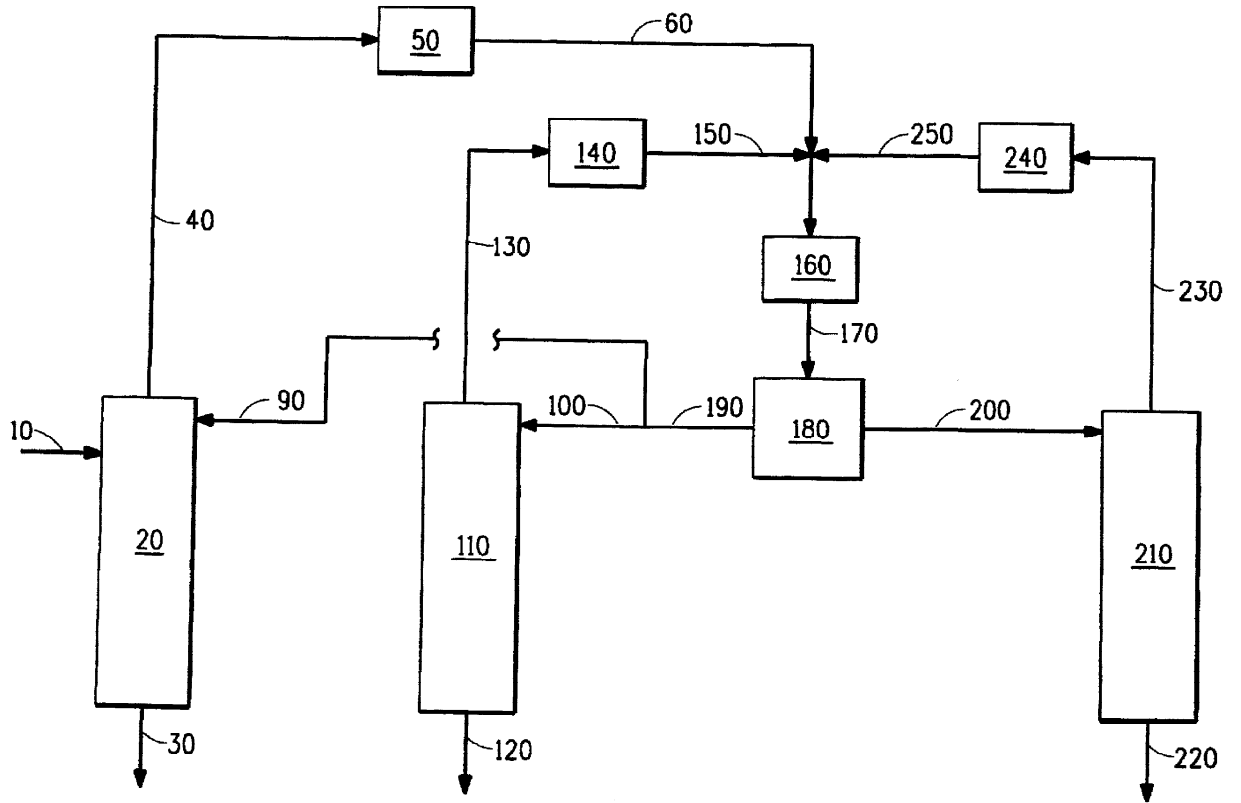
ФИГ.5



ФИГ.6



ФИГ.7



ФИГ.8