

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2008121966/04, 01.11.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
01.11.2006

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
01.11.2005 US 60/732,041

(43) Дата публикации заявки: 10.12.2009 Бюл. № 34

(45) Опубликовано: 10.03.2012 Бюл. № 7

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: US 6369284 B1, 09.04.2002. US 5616275 A,
01.04.1997. EP 1028152 A, 16.08.2000. RU
2210559 C2, 20.08.2003.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 02.06.2008(86) Заявка РСТ:
US 2006/042667 (01.11.2006)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2007/053688 (10.05.2007)

Адрес для переписки:

129090, Москва, ул. Б. Спасская, 25, стр.3,
ООО "Юридическая фирма Городисский и
Партнеры", пат.пов. Е.Е.Назиной

(72) Автор(ы):

МИЛЛЕР Ральф Ньютон (US),
МАЙНОР Барбара Хэвилэнд (US),
НАППА Марио Джозеф (US),
РАО Веллийур Нотт Малликарджуна (US),
СИВЕРТ Аллен Капрон (US)

(73) Патентообладатель(и):

Е.И.ДЮПОН ДЕ НЕМУР ЭНД
КОМПАНИ (US)(54) АЗЕОТРОПНЫЕ СМЕСИ, СОДЕРЖАЩИЕ 1,2,3,3,3-ПЕНТАФТОРПРОПЕН И ФТОРИД
ВОДОРОДА, И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

(57) Реферат:

В настоящем изобретении заявляется азеотропная или близкая к азеотропной смесь, предназначенная для получения Z-1,2,3,3,3-пентафторпропена, содержащая 61,0-78,4 мол.% Z-HFC-1225уе и фторид водорода, причем указанная азеотропная смесь характеризуется тем, что разность между давлением точки росы и давлением появления пузырьков составляет менее 3% или равна 3% в расчете на давление появления пузырьков.

Также описан способ отделения азеотропной или близкой к азеотропной смеси от HFC-236еа, способ отделения Z-HFC-1225уе от смеси Z-HFC-1225уе и фторида водорода, азеотропного или близкого к азеотропному, способ выделения Z-HFC-1225уе из смеси Z-HFC-1225уе, HFC-236еа и фторида водорода при дегидрофторировании, а также способ получения Z-HFC-1225уе. 5 н. и 15 з.п. ф-лы, 11 пр., 11 табл., 2 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C07C 17/25 (2006.01)*C07C 17/383* (2006.01)*C07C 21/18* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2008121966/04, 01.11.2006**(24) Effective date for property rights:
01.11.2006

Priority:

(30) Priority:
01.11.2005 US 60/732,041(43) Application published: **10.12.2009 Bull. 34**(45) Date of publication: **10.03.2012 Bull. 7**(85) Commencement of national phase: **02.06.2008**(86) PCT application:
US 2006/042667 (01.11.2006)(87) PCT publication:
WO 2007/053688 (10.05.2007)

Mail address:

**129090, Moskva, ul. B. Spasskaja, 25, str.3, OOO
"Juridicheskaja firma Gorodisskij i Partnery",
pat.pov. E.E.Nazinoj**

(72) Inventor(s):

**MILLER Ral'f N'juton (US),
MAJNOR Barbara Khehvilehnd (US),
NAPPA Mario Dzhozef (US),
RAO Vellijur Nott Mallikardzhuna (US),
SIVERT Allen Kapron (US)**

(73) Proprietor(s):

E.I.DJuPON DE NEMUR EhND KOMPANI (US)**(54) AZEOTROPIC MIXTURES CONTAINING 1,2,3,3,3-PENTAFLUOROPROPENE AND HYDROGEN FLUORIDE AND USE THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: present invention relates to an azeotropic or close-to-azeotropic mixture for producing Z-1,2,3,3,3-pentafluoropropene containing 61.0-78.4 mol % Z-HFC-1225ye and hydrogen fluoride. Described also is a method of separating an azeotropic or close-to-azeotropic mixture from HFC-236ea, a method of separating Z-HFC-1225ye from a mixture of Z-HFC-1225ye and hydrogen fluoride which is azeotropic or close to azeotropic, a method

of separating -HFC-1225ye from a mixture of Z-HFC-1225ye, HFC-236ea and hydrogen fluoride with dehydrofluorination, as well as a method of producing Z-HFC-1225ye.

EFFECT: obtaining an azeotropic mixture characterised by that the difference between dew-point pressure and pressure at which bubbles appear is less than or equal to 3% of the pressure at which bubbles appear.

20 cl, 11 ex, 11 tbl, 2 dwg

Уровень техники изобретения

1. Область изобретения

Раскрыты азеотропные смеси, содержащие Z-1,2,3,3,3-пентафторпропен и фторид водорода. Эти азеотропные смеси используют в способах получения и очистки

2. Описание уровня техники

Считается, что хлорсодержащие соединения, такие как хлорфторуглеводороды (CFCs), оказывают вредное воздействие на озоновый слой Земли. Было установлено, что многие фторуглеводороды (HFCs), использованные для замены CFCs, вносят вклад в глобальное потепление климата. Поэтому существует необходимость искать новые соединения, которые не наносят вред окружающей среде, но обладают свойствами хладагентов, теплопроводящих сред, диэлектриков, пламегасителей, стерилизующих веществ и рабочих жидкостей энергетических циклов. Для некоторых целей, например в хладотехнике, рассматривают использование фторированных олефинов, содержащих один или несколько атомов водорода в молекуле.

Краткое содержание изобретения

Один вариант изобретения относится к азеотропной или близкой к азеотропной смеси, содержащей Z-1,2,3,3,3-пентафторпропен (Z-HFC-1225ue) и фторид водорода (HF).

Следующий вариант изобретения относится к способу отделения Z-HFC-1225ue от 1,1,1,2,3,3-гексафторпропана (HFC-236ea), который включает: а) получение смеси Z-HFC-1225ue, HFC-236ea и фторида водорода; и б) дистилляцию указанной смеси с образованием дистиллята в колонне, содержащего азеотропную или близкую к азеотропной смесь фторида водорода и Z-HFC-1225ue, практически не содержащую HFC-236ea.

Следующий вариант изобретения относится к способу выделения Z-HFC-1225ue из смеси, содержащей азеотропную или близкую к азеотропной смесь Z-HFC-1225ue и HF, причем способ включает: а) первую дистилляцию указанной смеси, при которой смесь, обогащенную либо (i) фторидом водорода, либо (ii) Z-HFC-1225ue, удаляют в виде первого дистиллята с образованием кубовой жидкости, обогащенной компонентами, отличающимися от указанных компонентов (i) или (ii), и (b) вторую дистилляцию указанного первого дистиллята при другом давлении, отличающемся от давления первой дистилляции, при которой компонент, обогащавший первый кубовый остаток на стадии (a), удаляют во второй дистиллят с образованием второго кубового остатка, обогащенного тем же компонентом, который обогащал первый дистиллят.

Следующий вариант изобретения относится к способу выделения Z-HFC-1225ue из смеси Z-HFC-1225ue, HFC-236ea и фторида водорода, причем указанный способ включает: а) первую дистилляцию смеси с образованием первого дистиллята, содержащего азеотропную или близкую к азеотропной смесь Z-HFC-1225ue и фторида водорода, и первой кубовой жидкости, содержащей HFC-236ea; б) вторую дистилляцию первого дистиллята, при которой отбирают смесь, обогащенную либо (i) фторидом водорода, либо (ii) Z-HFC-1225ue, в виде второго дистиллята с образованием второго кубового остатка, обогащенного одним из указанных компонентов (i) или (ii); и с) третью дистилляцию указанного второго дистиллята при другом давлении, отличающемся от давления второй дистилляции, при которой отбирают компонент, обогащающий второй кубовый остаток стадии б), в третий дистиллят с образованием третьего кубового остатка, обогащенного тем же компонентом, который обогащал

второй дистиллят.

Следующий вариант изобретения относится к способу получения *Z*-HFC-1225уе, включающий: а) подачу HFC-236еа в зону реакции дегидрофторирования с образованием смеси продуктов реакции, содержащей *Z*-HFC-1225уе, непрореагировавший HFC-236еа и фторид водорода; б) первую дистилляцию смеси продуктов реакции с образованием первого дистиллята, содержащего азеотропную или близкую к азеотропной смесь *Z*-HFC-1225уе и фторида водорода, и первого кубового остатка, содержащего HFC-236еа; в) вторую дистилляцию указанного первого дистиллята, при которой отбирают смесь, обогащенную либо (i) фторидом водорода, либо (ii) *Z*-HFC-1225уе, в виде второго дистиллята с образованием второго кубового остатка, обогащенного другим компонентом, отличающимся от указанных компонентов (i) или (ii); и г) третью дистилляцию указанного второго дистиллята при другом давлении, отличающемся от давления при второй дистилляции, при которой отбирают компонент, обогащавший второй кубовый остаток на стадии в), в виде третьего дистиллята с образованием третьего кубового остатка, обогащенного тем же компонентом, который обогащал второй дистиллят.

Следующий вариант изобретения относится к выделению HFC-236еа из смеси, содержащей азеотропную или близкую к азеотропной смесь HFC-236еа и HF, причем указанный способ включает: а) первую дистилляцию указанной смеси, при которой отбирают смесь, обогащенную либо (i) фторидом водорода, либо (ii) HFC-236еа, в виде первого дистиллята с образованием первого кубового остатка, обогащенного одним из указанных компонентов (i) или (ii); и б) вторую дистилляцию указанного первого дистиллята при другом давлении, отличающемся от давления при первой дистилляции, при которой отбирают компонент, обогащавший первый кубовый остаток стадии а), в виде второго дистиллята с образованием второго кубового остатка, обогащенного тем же компонентом, который обогащал первый дистиллят.

Краткое описание чертежей

На фиг.1 представлена схема, иллюстрирующая один вариант реализации двухколоночной азеотропной дистилляции.

Фиг.2 представляет схему, иллюстрирующую один вариант реализации способа получения *Z*-HFC-1225уе.

Подробное описание изобретения

Один вариант изобретения относится к смеси, содержащей 1,2,3,3,3-пентафторпропен (HFC-1225уе, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$). Соединение HFC-1225уе может существовать в виде одного из двух конфигурационных изомеров - *E* или *Z*. Используемый здесь *Z*-HFC-1225уе относится к смеси изомеров *E*-HFC-1225уе (рег. № CAS 5595-10-8) и *Z*-HFC-1225уе (рег. № CAS 5528-43-8), в которой преобладает изомер *Z*-HFC-1225уе. Изомер *Z*-HFC-1225уе можно получить способами, известными специалистам в данной области, такими как способы, описанные в патентах США №№ 5396000, 5679875, 6031141 и 6369284, которые включены здесь в качестве ссылок.

Использованный здесь термин «преобладающий изомер» означает тот изомер, содержание которого в смеси составляет выше 50 мол.%, предпочтительно выше 60 мол.%, более предпочтительно выше 70 мол.%, даже более предпочтительно выше 80 мол.% и наиболее предпочтительно выше 90 мол.%.

Безводный фторид водорода (HF) имеет рег. № CAS 7664-39-3 и выпускается промышленностью.

В раскрытом здесь способе также используется 1,1,1,2,3,3-гексафторпропан (HFC-236еа, рег. № CAS 431-63-0). Соединение HFC-236еа можно получить способами,

известными специалистами в данной области.

При изучении способа дегидрофторирования HFC-236ea до Z-HFC-1225ue и HF и выделения Z-HFC-1225ue по такому способу было неожиданно обнаружено, что гидрофторолефин Z-HFC-1225ue образует азеотроп с HF.

Один вариант изобретения предлагает смесь, которая содержит Z-HFC-1225ue и фторид водорода (HF) в количестве, эффективном для образования азеотропного состава. Под эффективным количеством понимают количество, которое в сочетании с Z-HFC-1225ue дает азеотропную или близкую к азеотропной смесь. Как известно в данной области, азеотропная или близкая к азеотропной смесь является смесью двух или нескольких разных компонентов, которая в жидком виде при данном давлении кипит при практически постоянной температуре, которая может быть выше или ниже температур кипения индивидуальных компонентов, и из которой образуется пар состава, идентичного составу кипящей жидкой смеси.

Для удобства обсуждения близкая к азеотропной смесь (также обычно называемая «азеотропоподобная смесь») означает смесь, которая ведет себя как азеотроп (т.е. имеет постоянные параметры кипения или тенденцию не разделяться на фракции при кипении или испарении). Таким образом, состав пара, образующегося при кипении или испарении, является таким же или практически таким же, что и состав исходной жидкости. Следовательно, в ходе кипения или испарения состав жидкости, если и изменяется, то изменяется лишь или минимально, или в незначительной степени. Это отличает его от неазеотропных смесей, у которых в ходе кипения или испарения состав жидкости существенно изменяется.

Кроме того, близкие к азеотропным смеси характеризуются давлением точки росы и давлением появления пузырьков, которые практически не отличаются. То есть разность между давлением точки росы и давлением образования пузырьков при данной температуре будет малой величиной. Можно сказать, что смеси, у которых разность между давлением точки росы и давлением появления пузырьков составляет менее 3% или равна 3% (в расчете на давление появления пузырьков), могут рассматриваться как близкие к азеотропным.

Соответственно, существенной особенностью азеотропной или близкой к азеотропной смеси является то, что температура кипения жидкой смеси при данном давлении фиксирована и состав пара над кипящей смесью не отличается от состава кипящей жидкой смеси (т.е. не происходит фракционирования компонентов жидкой смеси). Специалистам в данной области известно, что как температура кипения, так и массовые проценты каждого компонента азеотропной смеси могут изменяться в том случае, когда азеотропную или близкую к азеотропной жидкую смесь кипятят при разных давлениях. Таким образом, азеотропную или близкую к азеотропной смесь можно определить или в терминах уникального соотношения между компонентами, или в терминах интервалов составов компонентов, или в терминах точных массовых процентов каждого компонента смеси, характеризующейся фиксированной точкой кипения при заданном давлении. Специалистам в данной области также известно, что можно рассчитать различные азеотропные смеси (включая их температуры кипения при конкретных давлениях) (см., например, W. Schotte, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. (1980) 19, 432-439). Для подтверждения точности таких расчетов и/или уточнения расчетов при той же или других температурах и давлениях можно использовать экспериментальное исследование азеотропных смесей, состоящих из тех же компонентов.

Можно приготовить композиции, содержащие азеотропные смеси фторида

водорода с Z-HFC-1225ue. Они включают смеси, содержащие примерно 31,0-35,5 мол.% HF и примерно 69,0-64,5 мол.% (который образует азеотроп, кипящий при температуре от примерно -25°C до примерно 100°C и давлении от примерно 12,8 фунт/кв.дюйм (88,3 кПа) до примерно 551 фунт/кв.дюйм (3799 кПа)).

Кроме того, можно получать близкие к азеотропным смеси, содержащие HF и Z-HFC-1225ue. Такие близкие к азеотропным смеси содержат примерно 61,0-78,4 мол.% Z-HFC-1225ue и примерно 39,0-21,6 мол.% HF при температурах от примерно -25°C до примерно 100°C и давлении от примерно 12 фунт/кв.дюйм (88 кПа) до примерно 550 фунт/кв.дюйм (3792 кПа).

Следует понимать, что азеотропная или близкая к азеотропной смесь может существовать при конкретном соотношении компонентов при данных температурах и давлениях, а азеотропная смесь может также существовать в смесях с другими компонентами.

Можно получить композиции, состоящие только из азеотропных смесей фторида водорода и Z-HFC-1225ue. Они включают смеси, состоящие только из 31,0-35,5 мол.% HF и примерно 69,0-64,5 мол.% Z-HFC-1225ue (который образует азеотроп, кипящий при температуре от примерно -25°C до примерно 100°C и давлении от примерно 12,8 фунт/кв.дюйм (88,3 кПа) до примерно 551 фунт/кв.дюйм (3799 кПа)).

Можно получить также близкие к азеотропным смеси, состоящие примерно из 61,0-78,4 мол.% Z-HFC-1225ue и примерно 39,0-21,6 мол.% HF при температурах от примерно -25°C до примерно 100°C и давлении от примерно 12 фунт/кв.дюйм (88 кПа) до примерно 550 фунт/кв.дюйм (3792 кПа).

Температуры кипения фтористоводородной кислоты и Z-HFC-1225ue при атмосферном давлении равны примерно 19,5°C и -20°C соответственно. Относительная летучесть HF и Z-HFC-1225ue при давлении 72 фунт/кв.дюйм (479 кПа) и 19,5°C составляет примерно 1,0 при содержании 34,4 мол.% HF и 65,6 мол.% Z-HFC-1225ue. Найдено, что относительная летучесть при 288 фунт/кв.дюйм (1987 кПа) и 70°C составляет почти 1,0 при содержании 35,2 мол.% HF и 64,8 мол.% Z-HFC-1225ue. Эти данные показывают, что при проведении традиционной дистилляции не происходит отделения практически чистого компонента из-за низкой относительной летучести указанных соединений.

Для определения относительной летучести HF в присутствии Z-HFC-1225ue использовали так называемый метод РТх. При этой методике для разных известных бинарных составов измеряют общее абсолютное давление в ячейке известного объема при постоянной температуре. Применение метода РТх более подробно описано в книге «Учет фазового равновесия при разработке процесса», Wiley-Interscience Publisher, 1970, Harold R. Null, pp.124-126, полное раскрытие которой включено здесь в качестве ссылки. Были получены и проанализированы образцы пара и жидкости или пара и каждой из двух жидких фаз для установления их относительных составов в условиях существования двух жидких фаз.

Для учета неидеальности жидкой фазы результаты этих измерений могут быть проэкстраполированы на равновесные составы пара и жидкости в ячейке с помощью модельного уравнения для коэффициентов активности, такого как уравнения Non-Random Two-Liquid (NRTL). Использование уравнения для коэффициентов активности, такого как уравнение NRTL, описано более подробно в книге «Свойства газов и жидкостей», 4 изд., McGraw Hill, Reid, Prausnitz and Poling, pp.241-387, и «Фазовые равновесия в химической технологии», Butterworth Publishers, 1985, Stanely M. Walas, pp.165-244; полное раскрытие каждого из приведенных источников включено здесь в

качестве ссылки.

Не обращаясь к какой-либо теории или интерпретации, можно предположить, что уравнение NRTL может достаточно точно предсказать, будут ли смеси HF и Z-HFC-1225ye вести себя как идеальные, а также предсказать относительные летучести компонентов в таких смесях. Так, в то время как HF обладает высокой относительной летучестью по сравнению с Z-HFC-1225ye при низкой концентрации Z-HFC-1225ye, относительная летучесть становится равной почти 1,0 при содержании 65,6 мол.% Z-HFC-1225ye при 19,5°C. Это делает невозможным отделение Z-HFC-1225ye от HF обычной дистилляцией такой смеси. В том случае, когда относительная летучесть приближается к 1,0, можно считать, что система имеет близкий к азеотропу или азеотропный состав.

Было установлено, что азеотропы Z-HFC-1225ye и HF образуются при разных температурах и давлениях. Азеотропные смеси могут образоваться в интервале от 88 кПа (при температуре -25°C) до 3799 кПа (при температуре 100°C), причем указанные смеси состоят в основном из Z-HFC-1225ye и HF в интервале от примерно 31,0 мол.% HF (и 64,5 мол.% Z-HFC-1225ye) до примерно 35,5 мол.% HF (и 69,0 мол.% Z-HFC-1225ye). Было обнаружено, что при 19,5°C и 72,1 фунт/кв. дюйм (497 кПа) азеотропная смесь HF с Z-HFC-1225ye состоит из примерно 34,4 мол.% HF и примерно 65,6 мол.% Z-HFC-1225ye. Было также обнаружено, что при 70°C и 288 фунт/кв. дюйм (1987 кПа) азеотропная смесь HF с Z-HFC-1225ye состоит из примерно 35,2 мол.% HF и примерно 64,8 мол.% Z-HFC-1225ye. На основании этих результатов можно рассчитать составы азеотропов при других температурах и давлениях. Было рассчитано, что азеотропная смесь состава примерно 31,0 мол.% и примерно 69,0 мол.% Z-HFC-1225ye может образоваться при -25°C и 12,8 фунт/кв.дюйм (88,3 кПа), и азеотроп состава примерно 35,5 мол.% HF и примерно 64,5 мол.% Z-HFC-1225ye может образоваться при 100°C и 551 фунт/кв.дюйм (3797 кПа). Соответственно, в одном варианте предлагается состав азеотропа из примерно 31,0-35,5 мол.% HF и примерно 69,0-64,5 мол.% Z-HFC-1225ye, причем указанная смесь имеет температуру кипения примерно от -25°C при 12,8 фунт/кв.дюйм (88,3 кПа) до примерно 100°C при 551 фунт/кв.дюйм (3797 кПа).

Было также установлено, что азеотропные или близкие к азеотропным смеси могут образоваться при давлении от примерно 12 фунт/кв.дюйм (88 кПа) до примерно 550 фунт/кв.дюйм (3792 кПа) при температурах в интервале от -25°C до примерно 100°C, причем указанные смеси состоят из примерно 61,0-78,4 мол.% Z-HFC-1225ye и примерно 39,0-21,6 мол.% HF.

Азеотропные и близкие к азеотропным смеси HF/Z-HFC-1225ye используют в способах получения и очистки Z-HFC-1225ye. Действительно, азеотропные и близкие к азеотропным смеси HF/Z-HFC-1225ye можно использовать в любом способе получения смеси, содержащей Z-HFC-1225ye и HF.

Азеотропную дистилляцию можно проводить для отделения Z-HFC-1225ye от HFC-236ea, который является исходным веществом для получения Z-HFC-1225ye парофазным дегидрофторированием. Затем можно проводить двухколоночную азеотропную дистилляцию для отделения полученного одновременно HF от целевого продукта Z-HFC-1225ye. Другую двухколоночную азеотропную дистилляцию можно провести для отделения HF от HFC-236ea. HF можно удалить из смеси полученных галогенированных углеводородов, используя, например, стандартный способ промывки водным раствором. Однако образование значительного количества промывных стоков может создать проблему уничтожения водных стоков. Таким

образом, необходимы способы утилизации HF из таких смесей продуктов.

В то время как исходные смеси, обрабатываемые по раскрытым здесь способам, можно получать из разных источников, включая добавление Z-HFC-1225ue в смеси, содержащие HF, выгодное преимущество способов настоящего изобретения

5 заключается в обработке отходящих смесей после получения Z-HFC-1225ue. Z-HFC-1225ue можно получать парофазным дегидрофторированием HFC-236ea по способам, известным в данной области, таким как способы, описанные в патентах США №№ 5396000, 5679875, 6031141 и 6369284, которые включены здесь в полном

10 объеме в качестве ссылок. Другой вариант данного изобретения предлагает способ отделения Z-HFC-1225ue от HFC-236ea, включающий: а) получение смеси Z-HFC-1225ue, HFC-236ea и фторида водорода; и б) дистилляцию указанной смеси с образованием в колонне дистиллята, содержащего азеотропную или близкую к азеотропной смесь HF и Z-HFC-1225ue,

15 практически не содержащую HFC-236ea. Использованный здесь термин «практически не содержащую HFC-236ea» означает, что смесь содержит менее примерно 100 м.д. мольн., предпочтительно менее примерно 10 м.д. и наиболее предпочтительно менее примерно 1 м.д. HFC-236ea.

20 Преимуществом такой азеотропной дистилляции является низкая температура кипения азеотропной смеси, состоящей из Z-HFC-1225ue и HF. Эта азеотропная смесь кипит ниже температуры кипения чистых компонентов и ниже температуры кипения HFC-236ea.

25 Как указано выше, смесь Z-HFC-1225ue, HFC-236ea и HF можно получить любыми практическими способами. Обычно настоящий способ особенно применим для отделения Z-HFC-1225ue от реакционной смеси, получаемой дегидрофторированием HFC-236ea. В результате реакции дегидрофторирования также образуется HF. Полученную реакционную смесь можно затем обработать любым

30 способом для удаления HFC-236ea. В верхнем погоне дистилляционной колонны отбирают Z-HFC-1225ue в виде азеотропной или близкой к азеотропной смеси Z-HFC-1225ue с HF. HFC-236ea отбирают со дна колонны в виде кубового остатка, который может содержать некоторое количество HF. Количество HF в HFC-236ea, отобранного со дна дистилляционной колонны, может находиться в пределах от примерно 35 мол.%

35 до менее 1 м.д. мольн. в зависимости от способа проведения реакции дегидрофторирования. В случае, если реакцию дегидрофторирования проводят до 50%-й конверсии HFC-236ea, и реакционную смесь, отводимую из зоны реакции, подают прямо на стадию дистилляции, то HFC-236ea, отбираемый со дна дистилляционной

40 колонны, будет содержать примерно 34 мол.% HF.

В одном варианте проведение азеотропной дистилляции включает использование в дистилляционной колонне избытка Z-HFC-1225ue. Если в колонну подают нужное количество Z-HFC-1225ue, то весь HF можно отбирать в верхнем погоне в виде азеотропной смеси, содержащей Z-HFC-1225ue и HF. Таким образом, HFC-236ea,

45 отбираемый со дна колонны, практически не будет содержать HF. Использованный здесь термин «практически не содержит HF» означает, что смесь содержит менее примерно 100 м.д. мольн., предпочтительно менее примерно 10 м.д. и наиболее предпочтительно менее примерно 1 м.д. HF.

50 На стадии дистилляции дистиллят верхнего погона, содержащий HF и Z-HFC-1225ue, можно сконденсировать, например, с помощью стандартных холодильников. По меньшей мере часть этого сконденсированного потока можно вернуть наверх колонны в качестве флегмы. Соотношение между количеством сконденсированного

вещества, которое возвращают наверх дистиляционной колонны в качестве флегмы, и вещества, отбираемого в виде дистиллята, обычно называют флегмовым числом. Особые условия проведения стадии дистиляции зависят от многих параметров, среди прочего таких, как диаметр дистиляционной колонны, точки подачи и число стадий

5 разделения в колонне. Рабочее давление в дистиляционной колонне может быть в интервале примерно 10-200 фунт/кв.дюйм (1380 кПа), обычно примерно 20-50 фунт/кв.дюйм. Обычно дистиляционная колонна работает при давлении примерно 25 фунт/кв.дюйм (172 кПа), температуре куба примерно 22°C и температуре верхней

10 части колонны - примерно 8°C. Обычно увеличение флегмового числа приводит к повышенной чистоте потока дистиллята, но, как правило, флегмовое число находится в пределах от 1/1 до 200/1. Температура холодильника, который расположен рядом с верхом колонны, обычно достаточна для практически полной конденсации дистиллята, выходящего из верхней части колонны, или это такая температура,

15 которая необходима для достижения нужного флегмового числа путем неполной конденсации.

Отбираемый из колонны дистиллят, содержащий азеотропную или близкую к азеотропной смесь HF с Z-HFC-1225ue и практически не содержащий HFC-236ea, следует обработать для удаления HF и получения чистого Z-HFC-1225ue. Это можно

20 осуществить, например, нейтрализацией или повторной дистиляцией, как описано здесь.

Следующий вариант предлагает способ отделения Z-HFC-1225ue от азеотропной или близкой к азеотропной смеси Z-HFC-1225ue и HF, причем указанный способ

25 включает: а) первую дистиляцию указанной смеси, при которой отбирают фракцию, обогащенную либо (i) фторидом водорода, либо (ii) Z-HFC-1225ue в виде первого дистиллята с образованием первого кубового остатка, обогащенного другими, чем (i) или (ii), компонентами; б) повторную дистиляцию указанного первого дистиллята

30 при другом давлении, отличном от давления при первой дистиляции, при которой компонент, обогащавший первый кубовый остаток стадии а), отбирают во второй дистиллят с образованием второго кубового остатка, обогащенного тем же компонентом, который обогащал первый дистиллят.

Вышеописанный способ имеет то преимущество, что для повышения

35 эффективности разделения Z-HFC-1225ue и HF можно изменять состав азеотропной смеси изменением давления. Стадию первой дистиляции можно проводить при более высоком давлении по сравнению со стадией второй дистиляции. При более высоких давлениях азеотроп HF/Z-HFC-1225ue содержит меньше Z-HFC-1225ue. Таким образом,

40 эта стадия дистиляции при высоком давлении дает избыток Z-HFC-1225ue, который благодаря кипению при более высокой температуре, чем азеотроп, будет выходить из колонны в виде кубовой жидкости, содержащей чистый Z-HFC-1225ue. Дистиллят первой колонны затем подают на стадию второй дистиляции при более низком давлении. При более низком давлении состав азеотропа HF/Z-HFC-1225ue сдвигается в

45 сторону более низких концентраций HF. Поэтому на стадии второй дистиляции существует избыток HF. Избыточный HF с температурой кипения выше, чем у азеотропов, выходит из второй дистиляционной колонны в виде кубовой жидкости. Настоящий способ можно осуществлять таким образом, чтобы получать Z-HFC-1225ue, практически не содержащий HF. Кроме того, настоящий способ можно

50 реализовать таким образом, чтобы получать HF, практически не содержащий Z-HFC-1225ue.

Альтернативно стадию первой дистиляции можно проводить при более низком

давлении по сравнению с давлением на стадии второй дистилляции. При более низких давлениях азеотроп HF/Z-HFC-1225ue содержит меньше HF. Таким образом, эта стадия дистилляции при низком давлении дает избыток HF, который благодаря кипению при более высокой температуре, чем азеотроп, будет выходить из колонны в виде кубовой жидкости, содержащей чистый HF. Дистиллят первой колонны затем подают на стадию второй дистилляции при более высоком давлении. При более высоком давлении состав азеотропа HF/Z-HFC-1225ue сдвигается в сторону более низких концентраций Z-HFC-1225ue. Поэтому на стадии второй дистилляции появляется избыток Z-HFC-1225ue. Избыточный Z-HFC-1225ue с температурой кипения выше, чем у азеотропа, выходит из второй дистилляционной колонны в виде кубового остатка. Настоящий способ можно осуществить таким образом, чтобы получать Z-HFC-1225ue, практически не содержащий HF. Кроме того, настоящий способ можно реализовать таким образом, чтобы получать HF, практически не содержащий Z-HFC-1225ue.

Использованный здесь термин «практически не содержащий Z-HFC-1225ue» означает, что смесь содержит менее примерно 100 м.д. мольн., предпочтительно менее примерно 10 м.д. и наиболее предпочтительно менее примерно 1 м.д. Z-HFC-1225ue.

Эндотермическую реакцию дегидрофторирования HFC-236ea для получения Z-HFC-1225ue можно проводить, например, в трубчатом реакторе с катализатором и нагревом стенки реактора. Альтернативно можно использовать теплоноситель для обеспечения адиабатического режима. Как чистый HFC-236ea, так и чистый Z-HFC-1225ue, полученный описанным способом дистилляции, можно вернуть в реактор в качестве теплоносителя. Предпочтительным теплоносителем является HFC-236ea, т.к. введение Z-HFC-1225ue в реактор дегидрофторирования приведет к уменьшению конверсии HFC-236ea за один проход.

На стадиях первой и второй дистилляции верхний погон дистилляционной колонны, содержащий HF и Z-HFC-1225ue, можно сконденсировать, например, с помощью стандартных орошаемых холодильников. По меньшей мере часть этого сконденсированного потока можно вернуть наверх колонны в качестве флегмы. Соотношение количеств сконденсированного вещества, которое возвращают наверх дистилляционной колонны в виде флегмы, и вещества, отбираемого в виде дистиллята, обычно называют флегмовым числом. Особые условия реализации стадии дистилляции зависят от многих параметров, среди прочего таких, как диаметр дистилляционной колонны, точки подачи и число стадий разделения в колонне. Рабочее давление в дистилляционной колонне высокого давления (независимо от того, является ли колонна высокого давления первой или второй колонной) может находиться в интервале от примерно 50 фунт/кв. дюйм (345 кПа) до примерно 225 фунт/кв.дюйм (1550 кПа), обычно от примерно 50 фунт/кв.дюйм (345 кПа) до примерно 100 фунт/кв.дюйм (690 кПа). Обычно дистилляционная колонна высокого давления работает при давлении примерно 75 фунт/кв.дюйм (520 кПа), температуре куба примерно 86°C и температуре верхней части колонны примерно 77°C. Обычно увеличение флегмового числа приводит к повышенной чистоте потока дистиллята, но, как правило, флегмовое число устанавливают в пределах от 0,1/1 до 100/1.

Температура холодильника, который расположен рядом с верхом колонны, обычно достаточна для практически полной конденсации дистиллята, выходящего из верхней части колонны, или же выбирают такую температуру, которая необходима для достижения нужного флегмового числа путем неполной конденсации.

Рабочее давление в дистилляционной колонне низкого давления (независимо от того, является ли дистилляционная колонна низкого давления первой или второй

дистилляционной колонной) может быть в интервале от примерно 5 фунт/кв.дюйм (34 кПа) до примерно 50 фунт/кв.дюйм (345 кПа), обычно от примерно 5 фунт/кв.дюйм (34 кПа) до примерно 20 фунт/кв.дюйм (138 кПа). Обычно дистилляционная колонна низкого давления работает при давлении примерно 17 фунт/кв.дюйм (117 кПа), температуре куба примерно 86°C и температуре верхней части колонны примерно 77°C. Обычно увеличение флегмового числа приводит к повышенной чистоте потока дистиллята, но, как правило, флегмовое число находится в пределах от 0,1/1 до 100/1. Температура холодильника, который расположен рядом с верхом колонны, обычно достаточна для практически полной конденсации дистиллята, выходящего из верхней части колонны, или выбирают такую температуру, которая необходима для достижения нужного флегмового числа путем неполной конденсации.

На фиг.1 проиллюстрирован один вариант осуществления предлагаемого двухколоночного способа дистилляции для разделения Z-HFC-1225уе и HF. На фиг.1 исходную смесь, полученную в результате предшествующей азеотропной дистилляции, содержащую HF и Z-HFC-1225уе, в которой мольное соотношение HF:Z-HFC-1225уе составляет примерно 0,48:1 (или меньше), пропускают по линии (540) в колонну многостадийной дистилляции (510), работающую при температуре примерно 77°C и давлении примерно 335 фунт/кв.дюйм (2310 кПа). Кубовую жидкость дистилляционной колонны (510), содержащую практически чистый Z-HFC-1225уе, при температуре примерно 86°C и давлении примерно 337 фунт/кв.дюйм (2320 кПа) отбирают со дна колонны (510) по линии (566). Дистиллят из колонны (510), содержащий азеотроп HF/Z-HFC-1225уе (мольное соотношение HF:Z-HFC-1225уе примерно 0,54:1) при температуре примерно 77°C и давлении примерно 335 фунт/кв.дюйм (2310 кПа), отбирают с верха колонны (510) и направляют по линии (570) в колонну многостадийной дистилляции (520). Дистиллят из колонны (520), содержащий азеотроп HF/Z-HFC-1225уе (мольное соотношение примерно 0,47:1) при температуре примерно -19°C и давлении примерно 17 фунт/кв.дюйм (117 кПа) отбирают из колонны (520) по линии (585) и возвращают обратно в колонну (510). Кубовые остатки из колонны (520), содержащие практически чистый HF, при температуре примерно 26°C и давлении примерно 19 фунт/кв.дюйм (131 кПа) отбирают по линии (586).

В патенте США № 6388147, включенном здесь в качестве ссылки, раскрыты азеотропные и близкие к азеотропным смеси, состоящие только из HFC-236еа и HF в количествах примерно 31-60 мол.% HFC-236еа и примерно 69-40 мол.% HF. Существование такого азеотропа позволяет аналогично отделить HFC-236еа от HF способом двухколоночной азеотропной дистилляции.

Следующий вариант изобретения предлагает способ отделения HFC-236еа от азеотропной или близкой к азеотропной смеси HFC-236еа с HF, причем указанный способ включает: а) первую дистилляцию указанной смеси, при которой отбирают смесь, обогащенную либо (i) фторидом водорода, либо (ii) HFC-236еа, в виде первого дистиллята с образованием первого кубового остатка, обогащенного одним из указанных компонентов (i) или (ii); и б) вторую дистилляцию указанного первого дистиллята при другом давлении, отличающемся от давления при первой дистилляции, при которой отбирают компонент, обогащавший первую кубовую смесь стадии а), в виде второго дистиллята с образованием второй кубовой смеси, обогащенной тем же компонентом, который обогащал первый дистиллят.

Как и в описанной выше двухколоночной азеотропной дистилляции, на обеих

стадиях - первой и второй - дистиллят, выходящий в виде верхнего погона дистилляционной колонны, содержащий HF и HFC-236ea, может быть сконденсирован с использованием, например, стандартных холодильников. По меньшей мере часть этого сконденсированного потока можно вернуть наверх колонны в качестве флегмы.

Соотношение количеств сконденсированного вещества, которое возвращают наверх дистилляционной колонны в качестве флегмы, и вещества, отбираемого в виде дистиллята, обычно называют флегмовым числом. Особые условия реализации стадии дистилляции зависят от многих параметров, среди прочего таких, как диаметр

дистилляционной колонны, точки подачи и число стадий разделения в колонне. Рабочее давление в дистилляционной колонне низкого давления (независимо от того, является ли дистилляционная колонна низкого давления первой или второй колонной) может находиться в пределах от примерно 5 фунт/кв.дюйм (34 кПа) до примерно 50 фунт/кв.дюйм (345 кПа), обычно от примерно 10 фунт/кв.дюйм (70 кПа) до примерно 30 фунт/кв.дюйм (209 кПа). Обычно дистилляционная колонна низкого давления работает при давлении примерно 25 фунт/кв.дюйм (172 кПа), температуре куба примерно 12°C и температуре верхней части колонны примерно 22°C. Обычно увеличение флегмового числа приводит к повышенной чистоте потока дистиллята, но, как правило, флегмовое число находится в пределах от 0,1/1 до 50/1. Температура холодильника, который расположен рядом с верхом колонны, обычно достаточна для практически полной конденсации дистиллята, выходящего из верхней части колонны, или выбирают такую температуру, которая необходима для достижения нужного флегмового числа путем неполной конденсации.

Рабочее давление в дистилляционной колонне высокого давления (независимо от того, является ли дистилляционная колонна высокого давления первой или второй колонной) может быть в пределах от примерно 100 фунт/кв.дюйм (690 кПа) до примерно 300 фунт/кв.дюйм (2070 кПа), обычно от примерно 200 фунт/кв.дюйм (1380 кПа) до примерно 300 фунт/кв.дюйм (2070 кПа). Обычно дистилляционная колонна высокого давления работает при давлении примерно 265 фунт/кв.дюйм (1830 кПа), температуре куба примерно 125°C и температуре верха колонны примерно 92°C. Обычно увеличение флегмового числа приводит к повышенной чистоте потока дистиллята, но, как правило, флегмовое число изменяют от 0,1/1 до 50/1. Температура холодильника, который расположен рядом с верхом колонны, обычно достаточна для практически полной конденсации дистиллята, выходящего из верхней части колонны, или же выбирают такую температуру, которая необходима для достижения нужного флегмового числа путем неполной конденсации.

На фиг.1 также проиллюстрирован один из вариантов реализации способа двухколоночной дистилляции для разделения HFC-236ea и HF. На фиг.1 исходную смесь, полученную в результате предыдущей азеотропной дистилляции и содержащую HFC-236ea и HF, в которой мольное соотношение HF:HFC-236ea составляет примерно 0,52:1 (или меньше), пропускают по линии (540) в колонну многостадийной дистилляции (510), работающую при температуре примерно 12°C и давлении примерно 25 фунт/кв.дюйм (172 кПа). Кубовую жидкость дистилляционной колонны (510), содержащую практически чистый HFC-236ea, при температуре примерно 22°C и давлении примерно 27 фунт/кв.дюйм (186 кПа) отбирают со дна колонны (510) через линию (566). Дистиллят из колонны (510), содержащий азеотроп HF/HFC-236ea (мольное соотношение HF:HFC-236ea примерно 1,33:1), при температуре примерно 12°C и давлении примерно 25 фунт/кв.дюйм (172 кПа), отбирают с верха колонны (510) и направляют по линии (570) в колонну

многостадийной дистилляции (520). Дистиллят из колонны (520), содержащий азеотроп HF/HFC-236ea (мольное соотношение примерно 1:1) при температуре примерно 92°C и давлении примерно 265 фунт/кв.дюйм (1830 кПа), отбирают из колонны (520) по линии (585) и возвращают обратно в колонну (510). Кубовые
 5 остатки колонны (520), содержащие практически чистый HF, при температуре примерно 125°C и давлении примерно 267 фунт/кв.дюйм (1840 кПа) отбирают через линию (586).

Следующий вариант предлагает способ выделения Z-HFC-1225ue из смеси Z-HFC-1225ue, HFC-236ea и HF, причем указанный способ включает: а) первую дистилляцию
 10 указанной смеси с образованием первого дистиллята, содержащего азеотропную или близкую к азеотропной смесь Z-HFC-1225ue и HF, и первой кубовой жидкости, содержащей HFC-236ea; б) вторую дистилляцию указанного первого дистиллята, при которой отбирают смесь, обогащенную либо (i) фторидом водорода, либо (ii) Z-HFC-
 15 1225ue, в виде второго дистиллята с образованием второго кубового остатка, обогащенного одним из указанных компонентов (i) или (ii); и с) третью дистилляцию указанного второго дистиллята при другом давлении, отличающемся от давления при второй дистилляции, при которой отбирают компонент, обогащавший вторую
 20 кубовую смесь на стадии б), в виде третьего дистиллята с образованием третьей кубовой жидкости, обогащенной тем же компонентом, который обогащал второй дистиллят.

Следующий вариант предлагает способ получения Z-HFC-1225ue, включающий: а) подачу HFC-236ea в зону реакции дегидрофторирования с образованием смеси
 25 продуктов реакции, содержащей Z-HFC-1225ue, непрореагировавший HFC-236ea и фторид водорода; б) первую дистилляцию смеси продуктов реакции с образованием первого дистиллята, содержащего азеотропную или близкую к азеотропной смесь Z-HFC-1225ue и HF, и первой кубовой жидкости, содержащей HFC-236ea; с) вторую
 30 дистилляцию указанного первого дистиллята, при которой отбирают смесь, обогащенную либо (i) фторидом водорода, либо (ii) Z-HFC-1225ue, в виде второго дистиллята с образованием второй кубовой жидкости, обогащенной другим компонентом, отличным от указанных компонентов (i) или (ii); и d) третью
 35 дистилляцию указанного второго дистиллята при другом давлении, отличающемся от давления при второй дистилляции, при которой отбирают компонент, обогащавший вторую кубовую жидкость на стадии с), в виде третьего дистиллята с образованием третьей кубовой жидкости, обогащенной тем же компонентом, который обогащал
 40 второй дистиллят. Необязательно способ может также включать возврат по меньшей мере части указанной первой кубовой жидкости (HFC-236ea) в указанную зону реакции. Способ может необязательно также включать возврат по меньшей мере части указанной второй кубовой жидкости или третьей кубовой жидкости в
 45 указанную зону реакции. Способ может необязательно также включать возврат по меньшей мере части указанной второй кубовой жидкости или третьей кубовой жидкости на указанную стадию первой дистилляции. Способ может необязательно также включать выделение по меньшей мере части указанной второй кубовой жидкости или третьей кубовой жидкости в виде Z-HFC-1225ue, практически не
 50 содержащего HFC-236ea и HF.

Использованный здесь термин «практически не содержащий HFC-236ea и HF» означает, что смесь содержит менее примерно 100 м.д. мольн., предпочтительно менее примерно 10 м.д. и наиболее предпочтительно менее примерно 1 м.д. каждого из
 55 компонентов - HFC-236ea и HF.

Зона реакции дегидрофторирования может представлять собой проточный реактор, предпочтительно содержащий неподвижный слой катализатора дегидрофторирования. Аппаратура для всех раскрытых здесь способов и связывающие линии подачи, линии отвода и соответствующие узлы можно
 5 изготавливать из материалов, устойчивых к фториду водорода. Типичные материалы конструкций, хорошо известные специалистам в данной области, включают нержавеющие стали, в частности аустенитного типа, и хорошо известные сплавы с высоким содержанием никеля, такие как никель-медные сплавы Monel®, сплавы на
 10 основе никеля - Hastelloy® и никель-хромовые сплавы Inconel®.

На фиг.2 проиллюстрирован один из вариантов реализации настоящего способа получения Z-HFC-1225ue. HFC-236ea подают по линии (360) в реактор (320). Отходящую из реактора смесь, содержащую HF, HFC-236ea и Z-HFC-1225ue, отводят из
 15 реактора по линии (450) и подают в колонну многостадийной дистилляции (410). Кубовую жидкость дистилляционной колонны (410), содержащую практически чистый HFC-236ea, отводят со дна колонны (410) по линии (466), и ее можно вернуть обратно в реактор. Дистиллят из колонны (410), содержащий азеотроп HF/Z-HFC-1225ue, отводят с верха колонны (410) и направляют по линии (540) во вторую
 20 колонну многостадийной дистилляции (510). Кубовую жидкость из колонны (510), которая содержит практически чистый Z-HFC-1225ue, отбирают из колонны (510) по линии (566), и ее можно вернуть обратно в реактор (320) в качестве теплоносителя. Дистиллят из колонны (510), содержащий азеотроп HF/Z-HFC-1225ue, подают по
 25 линии (570) в третью колонну многостадийной дистилляции (520). Дистиллят из колонны (520), содержащий HF/Z-HFC-1225ue, отводят по линии (585), и его можно вернуть во вторую дистилляционную колонну (510). Кубовую жидкость из колонны (520), которая представляет собой практически чистый HF, отбирают из колонны (520) по линии (586). Полученный этим способом практически чистый HF
 30 можно использовать в любом подходящем варианте, таком как подача в реактор фторирования для получения химического соединения фтора, или его можно нейтрализовать перед сбросом.

Хотя это не показано на фигурах, понятно, что для оптимизации в описанных здесь способах можно использовать некоторые элементы аппаратуры. Например, можно
 35 использовать, где нужно, насосы, нагреватели или холодильники. Например, желательно, чтобы сырье подавалось в дистилляционную колонну при той же температуре, которая была в этой точке колонны. Поэтому для регулирования температуры могут быть необходимы нагрев или охлаждение технологического
 40 потока.

Не продолжая детального разбора, можно предположить, что специалист в данной области сможет с помощью приведенного описания максимально полно использовать раскрытые составы и способы. Поэтому приведенные ниже примеры вариантов
 45 следует воспринимать только как иллюстрации, никоим образом не ограничивающие остальное содержание данного изобретения.

ПРИМЕРЫ

ПРИМЕР 1

Дегидрофторирование HFC-236ea до HFC-1225ue (изомеры E и Z) в присутствии
углеродного катализатора

В реактор из никелевого сплава Hastelloy (1,0" OD X 0,854" ID X 9,5" L) загрузили 14,32 г (25 мл) сферического (8 меш) пористого углеродного вещества с
 50 трехмерной матрицей, приготовленного практически так, как это описано в патенте

США № 4978649, включенном сюда в качестве ссылки. Закрытую часть реактора нагревали керамическим полосовым нагревателем 5" X 1", закрепленным снаружи реактора. Температуру в реакторе измеряли термопарой, расположенной между стенкой реактора и нагревателем. После загрузки реактора углеродным веществом через реактор пропускали азот (10 мл/мин), поднимали температуру до 200°C в течение часа и поддерживали эту температуру еще в течение 4 час. Затем температуру в реакторе поднимали до нужной рабочей температуры и начинали пропускать через реактор поток HFC-236ea и азота.

Часть общего отходящего потока отбирали из реактора на анализ органических продуктов с помощью газового хроматографа, соединенного с масс-селективным детектором (ГХ-МС). Отходящий поток из реактора, содержащий органические продукты и неорганическую кислоту, такую как HF, обрабатывали для нейтрализации водной щелочью.

Полученные результаты по данным ГХ в мол.% суммированы в таблице 1.

Таблица 1						
Температура реактора (°C)	Подача 236ea (мл/мин)	Подача N ₂ (мл/мин)	Мол. %			
			Z-1225ye	E-1225ye	236ea	Неизвест.
200	10	20	0,03	ND	99,97	ND
250	10	20	0,2	0,03	99,8	ND
300	10	20	1,4	0,22	98,4	0,01
350	10	20	5,4	0,96	93,1	0,5
400	10	20	38,1	9,0	51,7	1,1
400	10	10	37,9	8,7	51,6	1,8
400	10	5	42,6	9,5	46,7	1,2
400	10	40	13,2	2,5	71,6	12,7
ND = не определяли						

ПРИМЕР 2

Изучение фазового состава смесей HF и Z-HFC-1225ye

Изучен фазовый состав смеси, состоящей практически из Z-HFC-1225ye и HF, причем состав смеси варьировали и давление паров определяли как при 19,5°C, так и при 70°C. На основе этих данных по фазовому составу рассчитывали азеотропные составы при других температурах и давлениях.

В таблице 2 указаны экспериментальные и расчетные составы азеотропов HF и Z-HFC-1225ye при заданных температурах и давлениях.

Таблица 2			
Температура, °C	Давление, фунт/кв.дюйм (кПа)	Мол.% HF	Мол.% Z-HFC-1225ye
-25	12,8 (88,3)	31,0	69,0
-20	16,7 (115)	31,7	68,3
-10	24,7 (170)	32,6	67,4
0	36,5 (252)	33,4	66,6
19,5	72,1 (497)	34,4	65,6
25	85,8 (592)	34,5	65,5
50	175 (1208)	35,0	65,0
75	323 (2226)	35,2	64,8
77	335 (2308)	35,2	64,8
80	361 (2490)	35,3	64,7
85	403 (2777)	35,3	64,7
90	448 (3090)	35,4	64,6
95	497 (3429)	35,4	64,6
100	551 (3799)	35,5	64,5

ПРИМЕР 3Давление паров в точке росы и точке появления пузырьков

Давление паров в точке росы и в точке появления пузырьков для раскрытых здесь составов рассчитаны из определенных экспериментально и расчетных термодинамических свойств. Близкая к азеотропу область определяется минимальной и максимальной концентрацией Z-HFC-1225уе (мол.%), для которых разность давлений точки росы и точки появления пузырьков составляет менее 3% или равна 3% (в расчете на давление появления пузырьков). Результаты суммированы в таблице 3.

Таблица 3			
Температура, °C	Азеотропный состав, мол.% Z-HFC-1225уе	Бликие к азеотропу составы, мол.% Z-HFC-1225уе	
-25	69,0	62,6	78,4
70	64,8	61,2	73,8
100	64,5	61,0	74,0

ПРИМЕР 4Азеотропная дистилляция для отделения Z-HFC-1225уе от HFC-236еа

Для очистки Z-HFC-1225уе смесь HF, Z-HFC-1225уе и HFC-236еа подают в дистилляционную колонну. Данные таблицы 4 получены расчетом с использованием определенных экспериментально и рассчитанных термодинамических свойств.

Таблица 4			
Компонент или переменная	Подача в колонну	Верхний погон колонны (дистиллят)	Кубовые остатки в колонне
HFC-236еа, мол.%	33,4	1 м.д.	66,0
Z-HFC-1225уе, мол.%	33,3	67,4	180 м.д.
HF, мол. %	33,3	32,6	34,0
Температура, °C	-	-10,0	13,8
Давление, фунт/кв.дюйм (кПа)	-	24,7 (170)	26,7 (184)

ПРИМЕР 5Азеотропная дистилляция для отделения Z-HFC-1225уе от HFC-236еа

Для очистки Z-HFC-1225уе смесь HF, Z-HFC-1225уе и HFC-236еа подают в дистилляционную колонну. Данные таблицы 5 получены расчетом с использованием определенных экспериментально и рассчитанных термодинамических свойств.

Таблица 5			
Компонент или переменная	Подача в колонну	Верхний погон колонны (дистиллят)	Кубовые остатки в колонне
HFC-236еа, мол.%	24,4	1 м.д.	99,99
Z-HFC-1225уе, мол.%	51,2	67,7	68 м.д.
HF, мол.%	24,4	32,3	следы
Температура, °C	-	-8,3	21,8
Давление, фунт/кв.дюйм(кПа)	-	24,7 (170)	26,7 (184)

ПРИМЕР 6Азеотропная дистилляция для отделения Z-HFC-1225уе от HFC-236еа

Для очистки Z-HFC-1225уе смесь HF, Z-HFC-1225уе и HFC-236еа подают в дистилляционную колонну. Данные таблицы 6 получены расчетом с использованием определенных экспериментально и рассчитанных термодинамических свойств.

Таблица 6

Компонент или переменная	Подача в колонну	Верхний погон колонны (дистиллят)	Кубовые остатки в колонне
HFC-236ea, мол. %	27,3	1 м.д.	99,99
Z-HFC-1225ue, мол. %	63,6	87,5	114 м.д.
HF, мол. %	9,1	12,5	следы
Температура, °C	-	-7,7	21,8
Давление, фунт/кв.дюйм(кПа)	-	24,7 (170)	26,7 (184)

ПРИМЕР 7

Азеотропная дистилляция для отделения Z-HFC-1225ue от HFC-236ea

Для очистки Z-HFC-1225ue смесь HF, Z-HFC-1225ue и HFC-236ea подают в дистилляционную колонну. Данные таблицы 7 получены расчетом с использованием определенных экспериментально и рассчитанных термодинамических свойств.

Таблица 7			
Компонент или переменная	Подача в колонну	Верхний погон колонны (дистиллят)	Кубовые остатки в колонне
HFC-236ea, мол. %	17,6	1 м.д.	99,99
Z-HFC-1225ue, мол. %	76,5	92,9	91 м.д.
HF, мол. %	5,9	7,1	следы
Температура, °C	-	-7,4	21,8
Давление, фунт/кв.дюйм(кПа)	-	24,7 (170)	26,7 (184)

ПРИМЕР 8

Двухколоночная азеотропная дистилляция для отделения Z-HFC-1225ue от HF

Для очистки Z-HFC-1225ue смесь HF и Z-HFC-1225ue подают в дистилляционную колонну. Данные таблицы 8 получены расчетом с использованием определенных экспериментально и рассчитанных термодинамических свойств. Номера в шапке колонн относятся к фиг.1.

Таблица 8					
Соединение или переменная	Подаваемая смесь 540	Дистиллят колонны 570 (510)	Полученный HFC-1225ue 566	Дистиллят колонны 585 (520)	Полученный HF 586
HF, мол. %	32,1	35,0	следы	32,0	100
Z-HFC-1225ue, мол. %	67,9	65,0	100	68,0	-
Температура, °C	~	76,6	86,0	-19,2	26,2
Давление, фунт/кв.дюйм (кПа)	-	334,7 (2307)	336,7 (2321)	16,7 (115)	18,7 (129)

ПРИМЕР 9

Двухколоночная азеотропная дистилляция для отделения Z-HFC-1225ue от HF

Для очистки Z-HFC-1225ue смесь HF и Z-HFC-1225ue подают в дистилляционную колонну. Данные таблицы 9 получены расчетом с использованием определенных экспериментально и рассчитанных термодинамических свойств. Номера в шапке колонн относятся к фиг.1.

Таблица 9					
Соединение или переменная	Подаваемая смесь 540	Дистиллят колонны 570 (510)	Полученный HFC-1225ue 566	Дистиллят колонны 585 (520)	Полученный HF 586
HF, мол. %	26,7	35,0	следы	32,0	100
Z-HFC-1225ue, мол. %	73,3	65,0	100	68,0	~
Температура, °C	-	76,6	86,0	-19,2	26,2

Давление, фунт/кв.дюйм(кПа)	~	334,7 (2307)	336,7 (2321)	16,7 (115)	18,7 (129)
--------------------------------	---	--------------	--------------	------------	------------

ПРИМЕР 10**Двухколоночная азеотропная дистилляция для отделения Z-HFC-1225уе от HF**

Для очистки Z-HFC-1225уе смесь HF и Z-HFC-1225уе подают в дистилляционную колонну. Данные таблицы 10 получены расчетом с использованием определенных экспериментально и рассчитанных термодинамических свойств. Номера в шапке колонн относятся к фиг.1.

Таблица 10					
Соединение или переменная	Подаваемая смесь 540	Дистиллят колонны 570 (510)	Полученный HFC-1225уе 566	Дистиллят колонны 585 (520)	Полученный HF 586
HF, мол. %	22,2	35,0	следы	32,0	100
Z-HFC-1225уе, мол. %	77,8	65,0	100	68,0	-
Температура, °C	-	76,6	86,0	-19,2	26,2
Давление, фунт/кв.дюйм (кПа)	-	334,7 (2307)	336,7 (2321)	16,7 (115)	18,7 (129)

ПРИМЕР 11**Двухколоночная азеотропная дистилляция для отделения HFC-236еа от HF**

Для очистки HFC-236еа смесь HF и HFC-236еа подают в дистилляционную колонну. Данные таблицы 11 получены расчетом с использованием определенных экспериментально и рассчитанных термодинамических свойств. Номера в шапке колонн относятся к фиг.1.

Таблица 11					
Соединение или переменная	Подаваемая смесь 540	Дистиллят колонны 570 (510)	Полученный HFC-1225уе 566	Дистиллят колонны 585 (520)	Полученный HF 586
HF, мол. %	34,0	57,0	-	50,0	100
HFC-236еа, мол. %	66,0	43,0	100	50,0	-
Температура, °C	-	11,5	21,8	92,4	125
Давление, фунт/кв.дюйм (кПа)	-	24,7 (170)	26,7 (184)	264,7 (1825)	266,7 (1839)

Формула изобретения

1. Азеотропная или близкая к азеотропной смесь, предназначенная для получения Z-1,2,3,3,3-пентафторпропена, содержащая 61,0-78,4 мол. % Z-HFC-1225уе и фторид водорода, причем указанная азеотропная смесь характеризуется тем, что разность между давлением точки росы и давлением появления пузырьков составляет менее 3% или равна 3% в расчете на давление появления пузырьков.

2. Азеотропная или близкая к азеотропной смесь по п.1, содержащая 61,0-78,4 мол. % Z-HFC-1225уе и 39,0-21,6 мол. % фторида водорода.

3. Азеотропная или близкая к азеотропной смесь по п.1, содержащая 61,0-78,4 мол. % Z-HFC-1225уе и 39,0-21,6 мол. % фторида водорода, в которой давление пара составляет примерно от 12 фунт/кв.дюйм (88 кПа) до примерно 550 фунт/кв.дюйм (3792 кПа) при температуре от -25°C до 100°C.

4. Азеотропная смесь по п.1, причем указанная смесь состоит из 64,5-69,0 мол. % Z-HFC-1225уе и 35,5-31,0 мол. % фторида водорода, и в ней давление пара составляет

от 12,8 фунт/кв.дюйм (88,3 кПа) до 551 фунт/кв.дюйм (3797 кПа) при температуре от -25°C до 100°C.

5. Способ отделения азеотропной или близкой к азеотропной смеси по п.1 от HFC-236ea, включающий:

(a) получение смеси Z-HFC-1225ue, HFC-236ea и фторида водорода при дегидрофторировании и

(b) дистилляцию указанной смеси с образованием колоночного дистиллята, содержащего азеотропную или близкую к азеотропной смесь, фторида водорода и Z-HFC-1225ue по п.1, практически не содержащую HFC-236ea, причем композиция колоночного дистиллята характеризуется тем, что разность между давлением точки росы и давлением появления пузырьков составляет менее 3% или равна 3% в расчете на давление появления пузырьков.

6. Способ по п.5, в котором на указанной стадии дистилляции образуется также кубовая жидкость, содержащая HFC-236ea.

7. Способ по п.6, в котором указанная кубовая жидкость представляет собой HFC-236ea, практически не содержащий фторид водорода.

8. Способ по п.5, в котором указанная смесь Z-HFC-1225ue, HFC-236ea и фторида водорода содержит эквимольные количества каждого компонента.

9. Способ по п.5, в котором указанная смесь Z-HFC-1225ue, HFC-236ea и фторида водорода содержит избыток Z-HFC-1225ue.

10. Способ отделения Z-HFC-1225ue от смеси Z-HFC-1225ue и фторида водорода азеотропного или близкого к азеотропному состава по п.1, причем указанный состав характеризуется тем, что разность между давлением точки росы и давлением появления пузырьков составляет менее 3% или равна 3% в расчете на давление появления пузырьков, который включает:

а) первую дистилляцию, на которой осуществляют воздействие на композицию дистиллята по п.1, на которой (i) в качестве дистиллята выделяют азеотропную смесь HF/Z-HFC-1225ue, а в качестве кубовых остатков чистый Z-HFC-1225ue, либо, (ii) в качестве дистиллята выделяют азеотропную смесь HF/Z-HFC-1225ue; а в качестве кубовых остатков чистый HF; и

б) вторую дистилляцию, на которой осуществляют воздействие на первую композицию дистиллята со стадии (а) при другом давлении, отличном от давления первой дистилляции, при которой для (i) в качестве дистиллята выделяют Z-HFC-1225ue, по существу не содержащий HF, а из нижней части колонны выделяют HF по существу не содержащий Z-HFC-1225ue, либо для (ii) в качестве дистиллята выделяют HF, по существу не содержащий Z-HFC-1225ue, а из нижней части колонны выделяют Z-HFC-1225ue, по существу не содержащий HF.

11. Способ по п.10, в котором первая кубовая жидкость представляет собой Z-HFC-1225ue, практически не содержащий фторид водорода.

12. Способ по п.10, в котором указанная вторая кубовая жидкость представляет собой фторид водорода, практически не содержащий Z-HFC-1225ue.

13. Способ по п.10, в котором первую дистилляцию проводят при более высоком давлении, чем давление при второй дистилляции.

14. Способ по п.10, в котором указанная смесь состоит практически из Z-HFC-1225ue в сочетании с эффективным количеством фторида водорода с образованием азеотропной или близкой к азеотропной смеси с фторидом водорода, причем указанная азеотропная или близкая к азеотропной смесь содержит примерно 64,5-69,0 мол.% Z-HFC-1225ue.

15. Способ выделения Z-HFC-1225уе из смеси Z-HFC-1225уе, HFC-236еа и фторида водорода при дегидрофторировании, причем указанный способ включает:

а) первую дистилляцию указанной смеси с образованием композиции первого дистиллята, содержащего азеотропную или близкую к азеотропной смесь 2-HFC-1225уе и фторида водорода по п.1, причем указанная азеотропная смесь характеризуется тем, что разность между давлением точки росы и давлением появления пузырьков составляет менее 3% или равна 3% в расчете на давление появления пузырьков и первой кубовой жидкости, содержащей HFC-236еа;

б) вторую дистилляцию, на которой осуществляют воздействие на композицию дистиллята со стадии а), на которой (i) в качестве дистиллята выделяют азеотропную смесь HF/Z-HFC-1225уе, а в качестве кубовых остатков чистый Z-HFC-1225уе, либо (ii) в качестве дистиллята выделяют азеотропную смесь HF/Z-HFC-1225уе, а в качестве кубовых остатков чистый HF; и

с) третью дистилляцию, на которой осуществляют воздействие на композицию дистиллята со стадии (b) при другом давлении, отличном от давления второй дистилляции, при которой для (i) в качестве дистиллята выделяют Z-HFC-1225уе, по существу не содержащий HF, а из нижней части колонны выделяют HF, по существу не содержащий Z-HFC-1225уе, либо для (ii) в качестве дистиллята выделяют HF, по существу не содержащий Z-HFC-1225уе, а из нижней части колонны выделяют Z-HFC-1225уе, по существу не содержащий HF.

16. Способ получения Z-HFC-1225уе, включающий:

а) подачу HFC-236еа в зону реакций дегидрофторирования с образованием смеси продуктов реакции, содержащей Z-HFC-1225уе, непрореагировавший HFC-236еа и фторид водорода;

б) первую дистилляцию указанной смеси с образованием композиции первого дистиллята, содержащего азеотропную или близкую к азеотропной смесь Z-HFC-1225уе и фторида водорода по п.1, причем указанная азеотропная смесь характеризуется тем, что разность между давлением точки росы и давлением появления пузырьков составляет менее 3% или равна 3% в расчете на давление появления пузырьков и первой кубовой жидкости, содержащей HFC-236еа;

с) вторую дистилляцию, на которой осуществляют воздействие на композицию дистиллята со стадии а), на которой (i) в качестве дистиллята выделяют азеотропную смесь HF/Z-HFC-1225уе, а в качестве кубовых остатков чистый Z-HFC-1225уе, либо (ii) в качестве дистиллята выделяют азеотропную смесь HF/Z-HFC-1225уе, а в качестве кубовых остатков чистый HF; и

д) третью дистилляцию, на которой осуществляют воздействие на композицию дистиллята со стадии (b) при другом давлении, отличном от давления второй дистилляции, при которой для (i) в качестве дистиллята выделяют Z-HFC-1225уе, по существу не содержащий HF, а из нижней части колонны выделяют HF, по существу не содержащий Z-HFC-1225уе, либо для (ii) в качестве дистиллята выделяют HF, по существу не содержащий Z-HFC-1225уе, а из нижней части колонны выделяют Z-HFC-1225уе, по существу не содержащий HF.

17. Способ по п.16, включающий также возврат по меньшей мере части указанной первой кубовой жидкости в зону дегидрофторирования.

18. Способ по п.16, включающий также возврат, по меньшей мере, части указанной второй кубовой жидкости или третьей кубовой жидкости в зону дегидрофторирования.

19. Способ по п.16, включающий также выделение, по меньшей мере, части указанной второй кубовой жидкости или третьей кубовой жидкости в виде Z-HFC-

1225ue, практически не содержащей HFC-236ea и фторида водорода.

20. Способ по п.16, включающий также возврат, по меньшей мере, части указанной второй кубовой жидкости или третьей кубовой жидкости на указанную стадию первой дистилляции.

5

10

15

20

25

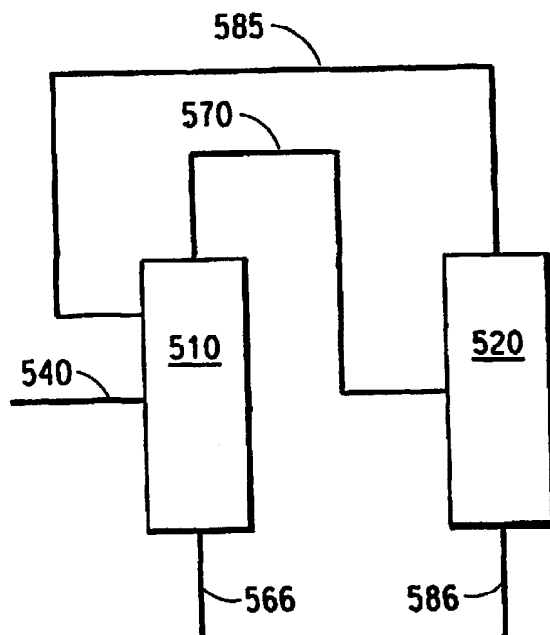
30

35

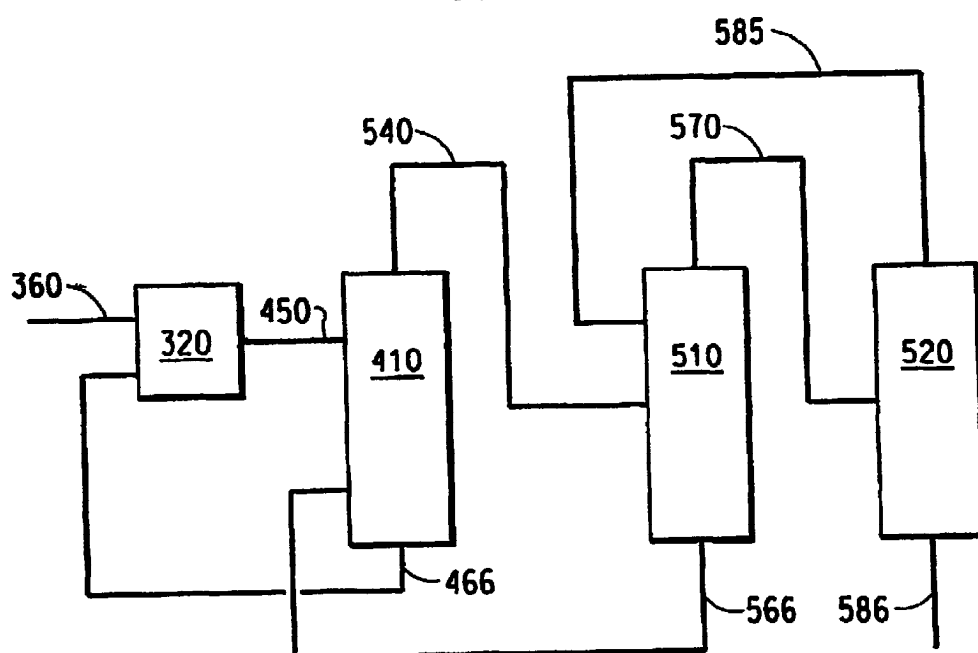
40

45

50



ФИГ.1



ФИГ.2