



**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2008121885/04, 01.11.2006

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
01.11.2006

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
01.11.2005 US 60/732,397

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

(45) Опубликовано: 20.11.2012 Бюл. № 32

(56) Список документов, цитированных в отчете о
поиске: EP 1067106 A1, 10.01.2011. EP 0974571
A2, 26.01.2000. US 2005/090698 A1, 28.04.2005.
US 5986151 A, 16.11.1999. RU 2210559 C2,
20.08.2003.(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на
национальной фазе: 02.06.2008(86) Заявка РСТ:
US 2006/042668 (01.11.2006)(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2007/053689 (10.05.2007)

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

**МИЛЛЕР Ральф Ньютон (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 КОМПОЗИЦИИ, СОДЕРЖАЩИЕ Е-1,3,3,3-ТЕТРАФТОРПРОПЕН И
ФТОРОВОДОРОД, И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ**

(57) Реферат:

Настоящее изобретение относится к азеотропной или близкой к азеотропной композиции, содержащей от примерно 62,4 молярных процента до примерно 89,4 молярных процента Е-1,3,3,3-тетрафторпропена (Е-HFC-1234ze) и от примерно 37,6 молярных процента до примерно 10,6 молярных процента фтороводорода, которая используется для получения или очистки Е-HFC-1234ze, к способу выделения Е-HFC-1234ze из данной

композиции, к способу очистки Е-HFC-1234ze от смеси Е-HFC-1234ze, HFC-245fa и фтороводорода и к способу получения Е-HFC-1234ze. Способ выделения Е-HFC-1234ze из предлагаемой композиции включает первую стадию перегонки данной композиции, на которой в качестве первого дистиллята отделяют композицию, обогащенную либо (i) фтороводородом, либо (ii) Е-HFC-1234ze, от первой композиции кубового остатка, обогащенной другим из указанных компонентов (i) или (ii); и вторую стадию

перегонки указанного первого дистиллята, проводимую под давлением, отличающимся от давления на первой стадии перегонки, на которой отделяют компонент, обогащенный как первая композиция кубового остатка в (а) в

композицию второго дистиллята от второй композиции кубового остатка, обогащенной тем же компонентом, которым была обогащена первая композиция дистиллята. 4 н. и 11 з.п. ф-лы, 11 табл., 2 ил., 11 пр.

RU 2 4 6 6 9 7 8 C 2

RU 2 4 6 6 9 7 8 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.

C07C 17/25 (2006.01)*C07C 21/18* (2006.01)**(12) ABSTRACT OF INVENTION**(21)(22) Application: **2008121885/04, 01.11.2006**(24) Effective date for property rights:
01.11.2006

Priority:

(30) Convention priority:
01.11.2005 US 60/732,397(43) Application published: **10.12.2009 Bull. 34**(45) Date of publication: **20.11.2012 Bull. 32**(85) Commencement of national phase: **02.06.2008**(86) PCT application:
US 2006/042668 (01.11.2006)(87) PCT publication:
WO 2007/053689 (10.05.2007)

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**MILLER Ral'f N'juton (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 COMPOSITIONS, WHICH CONTAIN E-1,3,3,3-TETRAFLUOROPROPENE AND FLUOROHYDROGEN, AND THEIR APPLICATION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to azeotropic or close to azeotropic composition, which contains from approximately 62.4 molar percent to approximately 89.4 molar percent of E-1,3,3,3-tetrafluoropropene (E-HFC-1234ze) and from approximately 37.6 molar percent to approximately 10.6 molar percent of fluorohydrogen, used for obtaining or purification of E-HFC-1234ze, to method of E-HFC-1234ze separation from said composition, to method of E-HFC-1234ze purification from mixture of E-HFC-1234ze, HFC-245fa and fluorohydrogen and to method of E-HFC-1234ze obtaining. Method of E-HFC-1234ze isolation from claimed composition includes first stage of said composition

distillation, at which as first distillate separated is composition, enriched by either (i) fluorohydrogen or (ii) E-HFC-1234ze, from first composition of vat residue, enriched with the other of said components (i) or (ii); and second stage of said first distillate distillation, carried out under pressure, different from pressure at first stage of distillation, at which separated is component, enriched as first composition of vat residue in (a) in composition of second distillate from second composition of vat residue, enriched with the same component, which first composition of distillate was enriched with.

EFFECT: improvement of composition properties.

15 cl, 11 ex, 11 tbl, 2 dwg

ПЕРЕКРЕСТНАЯ ССЫЛКА НА РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

Данная формула изобретения приоритетна (по отношению) к заявке Соединенных Штатов 60/732397, полное описание которой приведено здесь в качестве ссылки.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ ИЗОБРЕТЕНИЯ**Область техники, к которой относится изобретение**

Предложены азеотропные композиции, содержащие *E*-1,3,3,3-тетрафторпропен и фтороводород. Азеотропные композиции применимы в способах получения и в способах очистки *E*-1,3,3,3-тетрафторпропена.

Описание предшествующего уровня техники

Хлорсодержащие соединения, такие как хлорфторуглероды (CFCs), считают вредными для озонового слоя Земли. Найдено, что многие гидрофторуглероды (HFCs), используемые для замены CFCs, способствуют глобальному потеплению. Поэтому существует необходимость выявления новых соединений, которые не вредны для окружающей среды, но обладают свойствами, необходимыми для функционирования в качестве хладагентов, растворителей, очищающих средств, вспенивающих агентов, аэрозольных пропеллентов, теплоносителей, диэлектриков, огнегасящих агентов, стерилизаторов и рабочих жидкостей энергетического цикла. Для использования в некоторых применениях, таких как, например, искусственное охлаждение, рассматривают фторированные олефины, содержащие один или более (атомов) водорода в молекуле.

КРАТКАЯ СУЩНОСТЬ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Один аспект (изобретения) относится к азеотропной или близкой к азеотропной композиции, состоящей из *E*-1,3,3,3-тетрафторпропена (*E*-HFC-1234ze) и фтороводорода.

Следующий аспект относится к способу отделения *E*-HFC-1234ze от 1,1,1,3,3-пентафторпропана (HFC-245fa), включающему: а) образование смеси *E*-HFC-1234ze, HFC-245fa и фтороводорода; и b) стадию перегонки указанной смеси с образованием композиции колоночного дистиллята, состоящей из азеотропной или близкой к азеотропной композиции фтороводорода и *E*-HFC-1234ze в основном свободной от HFC-245fa.

Следующий аспект относится к способу отделения *E*-HFC-1234ze от смеси, состоящей из азеотропной или близкой к азеотропной композиции *E*-HFC-1234ze и фтороводорода, указанный способ включает: а) первую стадию перегонки указанной смеси, при которой отделяют композицию, обогащенную либо (i) фтороводородом, либо (ii) *E*-HFC-1234ze, в качестве композиции первого дистиллята от первой композиции кубового остатка, обогащенной другим из указанных компонентов (i) или (ii); и b) вторую стадию перегонки указанной композиции первого дистиллята под давлением, отличающимся от давления на первой стадии перегонки, при которой отделяют компонент, которым обогащена первая композиция кубового остатка в (а) во вторую композицию дистиллята от второй композиции кубового остатка, обогащенной тем же компонентом, которым была обогащена первая композиция дистиллята.

Следующий аспект относится к способу очистки *E*-HFC-1234ze из смеси *E*-HFC-1234ze, HFC-245fa и фтороводорода, указанный способ включает: а) первую стадию перегонки указанной смеси с образованием первого дистиллята, состоящего из азеотропной или близкой к азеотропной композиции, содержащей *E*-HFC-1234ze и фтороводород, и первого кубового остатка, состоящего из HFC-43-10mee;

b) вторую стадию перегонки указанного первого дистиллята, из которого в

качестве композиции второго дистиллята отделяют композицию, обогащенную либо (i) фтороводородом, либо (ii) *E*-HFC-1234ze от второй композиции кубового остатка, обогащенной другим компонентом из указанных компонентов (i) или (ii); и

с) третью стадию перегонки указанной композиции второго дистиллята, проводимую под давлением, отличающимся от давления на второй стадии перегонки, на которой отделяют компонент, обогащенный во второй композиции кубового остатка в (b) в третью композицию дистиллята от третьей композиции кубового остатка, обогащенной тем же компонентом, которым была обогащена вторая композиция дистиллята.

Следующий аспект относится к способу получения *E*-HFC-1234ze, включающему: а) подачу HFC-245fa в реакционную зону для дегидрофторирования и образования композиции продукта реакции, состоящего из *E*-HFC-1234ze, непрореагировавшего HFC-245fa и фтороводорода; б) первую стадию перегонки указанной композиции продукта реакции с образованием первой композиции дистиллята, состоящей из азеотропной или близкой к азеотропной композиции, содержащей *E*-HFC-1234ze и фтороводород, и первой композиции кубового остатка, содержащей HFC-245fa; в) вторую стадию перегонки указанного первого дистиллята, из которого отделяют композицию, обогащенную либо (i) фтороводородом, либо (ii) *E*-HFC-1234ze в качестве второй композиции дистиллята от второй композиции кубового остатка, обогащенной другим из указанных компонентов (i) или (ii); и д) третью стадию перегонки указанной композиции второго дистиллята под давлением, отличающимся от давления на второй стадии перегонки, при которой компонент, обогащенный во второй композиции кубового остатка в (c), отделяют в третью композицию дистиллята от третьей композиции кубового остатка, обогащенной тем же компонентом, которым была обогащена композиция второго дистиллята.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖА(ЕЙ)

Фиг. 1 представляет собой схематическую схему технологического процесса, иллюстрирующую практическое осуществление двухколоночной азеотропной перегонки.

Фиг. 2 представляет собой схематическую схему технологического процесса, иллюстрирующую практическое осуществление способа получения *E*-HFC-1234ze.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Один из аспектов относится к композициям, содержащим 1,3,3,3-тетрафторпропен (*E*-HFC-1234ze, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$). HFC-1234ze может существовать в виде одного или двух конфигурационных изомеров, *E* или *Z*-HFC-1234ze, как использовано здесь, относится к смеси изомеров, *E*-HFC-1234ze (CAS рег.№ 29118-24-9) или *Z*-HFC-1234ze (CAS рег.№ 29118-25-0), в которой преобладающий изомер представляет собой *E*-HFC-1234ze. *E*-HFC-1234ze может быть получен способами, хорошо известными на современном уровне техники, такими как описаны в патентах США №№ 5895825, 5986151, 6031141 и 6548719, а также способами, описанными в патентах WO 2004/018093, WO 2004/018095 и JP 1999/140002, которые приведены здесь в качестве ссылок.

Как использовано здесь, преобладающий изомер имеет в виду изомер, который присутствует в композиции в концентрации более 50 молярных процентов, предпочтительно более 60 молярных процентов, более предпочтительно более 70 молярных процентов, даже более предпочтительно более 80 молярных процентов и наиболее предпочтительно более 90 молярных процентов.

Безводный фтороводород (HF) имеет CAS рег.№ 7664-39-3 и коммерчески доступен.

В описанных здесь способах применим также 1,1,1,3,3-пентафторпропан (HFC-245fa, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$, CAS рег.№ 431-63-0). HFC-245fa может быть получен способами, известными на современном уровне техники.

При рассмотрении способа дегидрофторирования HFC-245fa до *E*-HFC-1234ze и HF и выделения из указанного процесса *E*-HFC-1234ze неожиданного было обнаружено, что гидрофторолефин *E*-HFC-1234ze образует азеотропную смесь с HF.

Один из аспектов предоставляет композицию, которая состоит из *E*-HFC-1234ze и фтороводорода (HF) в количестве, эффективном для образования азеотропной композиции. Эффективным количеством считают (такое) количество, которое, будучи объединено с *E*-HFC-1234ze, приводит к образованию азеотропной или близкой к азеотропной смеси. Как считают на современном уровне техники, азеотропная или близкая к азеотропной композиция представляет собой смесь двух или более различных компонентов, которые в жидкой форме под данным давлением кипят фактически при постоянной температуре, причем температура может быть выше или ниже температур кипения отдельных компонентов, и которая дает паровую композицию, в основном идентичную жидкой композиции, подвергаемой кипячению.

Для цели данного обсуждения близкая к азеотропной композиция (обычно называемая также как «азеотропноподобная композиция») означает композицию, которая ведет себя подобно азеотропной смеси (то есть имеет постоянные характеристики кипения или тенденцию не фракционироваться при кипении или испарении). Таким образом, композиция паров, образованная во время кипячения или выпаривания, является такой же или в основном такой же, как исходная жидкая композиция. Однако во время кипячения или выпаривания жидкая композиция, если она вообще изменяется, меняется только в минимальной или незначительной степени. Это является противоположным неазеотропной композиции, в которой во время кипячения или испарения жидкая композиция в значительной степени изменяется.

Кроме того, близкие к азеотропным композиции проявляют давление точки росы и давление точки начала кипения фактически без перепада давления. То есть разность в давлении точки росы и точки начала кипения при данной температуре будет минимальной. Можно утверждать, что композиции с разностью давления точки росы и давления точки начала кипения менее или равной 3 процентам (в расчете на давление точки начала кипения) могут рассматриваться как близкие к азеотропным.

Соответственно, основными особенностями азеотропной или близкой к азеотропной композиции является то, что при данном давлении температура кипения жидкой композиции постоянна и что состав пара выше кипящей композиции в основном такой же, как (состав) кипящей жидкой композиции (то есть не происходит фракционирования компонентов жидкой композиции). На современном уровне техники также обнаружено, что как температура кипения, так и массовые проценты каждого компонента азеотропной композиции могут меняться, если азеотропную или близкую к азеотропной композицию кипятят под различными давлениями. Таким образом, азеотропная или близкая к азеотропной композиция может быть определена в виде специфической зависимости, которая существует между компонентами, или в виде колебаний компонентов в композиции, или в виде точных массовых процентов каждого компонента композиции, отличающейся постоянной температурой кипения при определенном давлении. На современном уровне техники обнаружено также, что различные азеотропные композиции (включая их температуры кипения и парциальные давления) могут быть рассчитаны (смотри, например, W.Schotte Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. (1980) 19, 432-439). Экспериментальная идентификация азеотропных

композиций, включающих в себя одни и те же компоненты, может быть использована для подтверждения точности указанных расчетов и/или для модифицирования расчетов при одинаковых или различных температурах и давлениях.

5 Могут быть образованы композиции, которые состоят из азеотропных комбинаций фтороводорода с *E*-HFC-1234ze. Они включают в себя композиции, содержащие от примерно 27,3 молярных процента до примерно 31,6 молярных процента HF и от примерно 72,7 молярных процента до примерно 68,4 молярных процента *E*-HFC-1234ze (которые образуют азеотропную смесь, кипящую при температуре от примерно -20°C до примерно 100°C и под давлением от примерно 15,5 фунт/кв. дюйм (107 кПа) до примерно 539 фунт/кв. дюйм (3716 кПа)).

15 Кроме того, могут быть также образованы близкие к азеотропным композиции, содержащие HF и *E*-HFC-1234ze. Указанные близкие к азеотропным композиции содержат от примерно 62,4 молярных процента до примерно 89,4 молярных процента *E*-HFC-1234ze и от примерно 37,6 молярных процента до примерно 10,6 молярных процента HF (и кипят) при температурах от примерно -20°C до примерно 100°C под давлением от примерно 2,8 фунт/кв. дюйм (19 кПа) до примерно 518 фунт/кв. дюйм (3571 кПа).

20 Могут быть образованы композиции, которые состоят только из азеотропных комбинаций фтороводорода с *E*-HFC-1234ze. Они включают в себя композиции, содержащие только от примерно 27,3 молярных процента до примерно 31,6 молярных процента HF и от примерно 72,7 молярных процента до примерно 68,4 молярных процента *E*-HFC-1234ze (которые образуют азеотропную смесь, кипящую при температуре от примерно -20°C до примерно 100°C и под давлением от примерно 15,5 фунт/кв. дюйм (107 кПа) до примерно 539 фунт/кв. дюйм (3716 кПа)).

25 Могут быть также образованы близкие к азеотропным композиции, которые содержат только от примерно 62,4 молярных процента до примерно 89,4 молярных процента *E*-HFC-1234ze и от примерно 37,6 молярных процента до примерно 10,6 молярных процента HF (и кипят) при температурах от примерно -20°C до примерно 100°C под давлением от примерно 2,8 фунт/кв. дюйм (19 кПа) до примерно 518 фунт/кв. дюйм (3571 кПа).

30 При атмосферном давлении температуры кипения фтористоводородной кислоты и *E*-HFC-1234ze равны примерно 19,5°C и -19°C, соответственно. Было найдено, что относительная летучесть при 70 фунт/кв. дюйм (483 кПа) и 20,0°C HF и *E*-HFC-1234ze достигала близко к 1,0 при 30,7 молярных процента HF и 69,3 молярных процента *E*-HFC-1234ze. Было найдено, что относительная летучесть при 273 фунт/кв. дюйм (1882 кПа) и 70°C достигала примерно 1,0 при 31,4 молярных процента HF и 68,6 молярных процента *E*-HFC-1234ze. Приведенные данные указывают, что использование обычных способов перегонки не приводит к отделению практически чистого соединения вследствие низкого значения относительной летучести соединений.

35 Для определения относительной летучести HF с *E*-HFC-1234ze использовали так называемый способ PTx. В указанном способе измеряют общее абсолютное давление в ячейке известного объема при постоянной температуре для различных известных бинарных систем. Использование способа PTx детально описано в "Phase Equilibrium in Process Design", Wiley-Interscience Publisher, 1970, написанном Harold R. Null на страницах со 124 по 126, приведенное описание которого введено здесь в качестве ссылки. Были получены и проанализированы образцы пара и жидкости или пара и каждой из двух жидких фаз в таких условиях, в которых существовали две жидкие фазы, чтобы проверить их относительные составы.

Указанные измерения могут быть сведены к равновесному пару и жидким композициям в ячейке путем модели уравнения коэффициента активности, такого как нерандомизированное уравнение для двух жидкостей (NRTL) для представления неидеальности жидкой фазы. Использование уравнения коэффициента активности, такого как уравнение NRTL, подробно описано в “The Properties of Gases and Liquids”, 4-е издание, опубликовано McGraw Hill, написано Reid, Prausnitz и Poling на страницах с 241 по 387, и в “Phase Equilibria in Chemical Engineering”, опубликованном Butterworth Publishers, 1985, написано Stanley M. Walas, страницы со 165 по 244; содержание каждой из вышеуказанных ссылок приведено здесь в качестве ссылки.

Вне связи с любой теорией или объяснением полагают, что уравнение NRTL может удовлетворительно предсказать, ведут ли себя смеси HF и *E*-HFC-1234ze идеальным образом и может удовлетворительно предсказать относительные летучести компонентов в указанных смесях. Так, если HF имеет хорошую относительную летучесть сравнительно с *E*-HFC-1234ze при низких концентрациях *E*-HFC-1234ze, относительная летучесть становится близкой к 1,0 при достижении 69,3 молярных процента *E*-HFC-1234ze при 20°. Это делает невозможным отделение *E*-HFC-1234ze от HF из указанной смеси обычной перегонкой. В тех случаях, когда относительная летучесть приближается к 1,0, систему определяют как образующую близкую к азеотропной или азеотропную композицию.

Найдено, что азеотропные смеси HFC-1234ze и HF образуются при различных температурах и давлениях. Азеотропные композиции могут быть образованы при от 107 кПа (при температуре -20°C) до 3716 кПа (при температуре 100°C) указанных композиций, состоящих только из *E*-HFC-1234ze и HF, в интервале от примерно 27,3 молярных процента HF (и 72,7 молярных процента *E*-HFC-1234ze) до примерно 31,6 молярных процента HF (и 68,4 молярных процента *E*-HFC-1234ze). Было найдено, что азеотропная смесь HF и *E*-HFC-1234ze при 20° и 70 фунт/кв. дюйм (483 кПа) состоит только из примерно 30,7 молярных процента HF и примерно 69,3 молярных процента *E*-HFC-1234ze. Было также найдено, что азеотропная смесь HF и *E*-HFC-1234ze при 70° и 273 фунт/кв. дюйм (1882 кПа) состоит только из примерно 31,4 молярных процента HF и примерно 68,6 молярных процента *E*-HFC-1234ze. Исходя из вышеуказанных наблюдений могут быть рассчитаны азеотропные композиции при других температурах и давлениях. Было рассчитано, что азеотропная композиция из примерно 27,3 молярных процента HF и примерно 72,7 молярных процента *E*-HFC-1234ze может быть образована при -20° и 15,5 фунт/кв. дюйм (107 кПа); азеотропная композиция из примерно 31,6 молярных процента HF и примерно 68,4 молярных процента *E*-HFC-1234ze может быть образована при 60°C и 215 фунт/кв. дюйм (1482 кПа); и азеотропная композиция из примерно 29,4 молярных процента HF и примерно 70,6 молярных процента *E*-HFC-1234ze может быть образована при 100°C и 539 фунт/кв. дюйм (3716 кПа). Соответственно один аспект обеспечивает азеотропную композицию, состоящую только из от примерно 27,3 молярных процента до примерно 31,6 молярных процента HF и от примерно 72,7 молярных процента до примерно 68,4 молярных процента *E*-HFC-1234ze, указанную композицию, имеющую температуру кипения от примерно -20° до примерно 100° при от 15,5 фунт/кв. дюйм (107 кПа) до примерно 539 фунт/кв. дюйм (3716 кПа).

Было также найдено, что азеотропные или близкие к азеотропным композиции могут быть образованы при от примерно 2,9 фунт/кв. дюйм (20 кПа) до примерно 518 фунт/кв. дюйм (3571 кПа) при температурах в интервале от примерно -20°C до примерно 100°C, указанные композиции состоят только из от примерно 62,4 молярных

процентов до примерно 89,4 молярных процента *E*-HFC-1234ze и от примерно 37,6 молярных процента до примерно 10,6 молярных процента HF.

Азеотропные и близкие к азеотропным композиции HF/*E*-HFC-1234ze применимы в способах получения *E*-HFC-1234ze и в способах очистки *E*-HFC-1234ze. Фактически азеотропные и близкие к азеотропным композиции HF/*E*-HFC-1234ze могут быть использованы в любом способе, который производит композицию, содержащую *E*-HFC-1234ze и HF.

Азеотропная перегонка может быть проведена для отделения *E*-HFC-1234ze от HFC-245fa, который представляет собой исходное вещество для получения *E*-HFC-1234ze паровым дегидрофторированием. Двухколоночная азеотропная перегонка может быть проведена для отделения побочно образованного HF от желаемого продукта *E*-HFC-1234ze. И другая двухколоночная азеотропная перегонка может быть проведена для отделения HF от HFC-245fa. HF может быть удален от галогенированных углеводородных компонентов смеси продуктов с использованием, например, стандартной технологии промывки водным раствором. Однако образование значительных количеств отходов из скруббера может создать проблемы с удалением сточной воды. Таким образом, сохраняется необходимость в способах утилизации HF из указанных смесей продуктов.

Хотя исходная смесь, обработанная в соответствии с описанными здесь способами, может быть получена из различных источников, включая прибавление *E*-HFC-1234ze к композициям, содержащим HF, преимущественное использование данных способов присуще обработке вытекающих смесей от получения *E*-HFC-1234ze.

E-HFC-1234ze может быть получен паровым дегидрофторированием HFC-245fa, как (описано) в патентах WO 2004/018093 и WO 2004/018095, оба приведены здесь в качестве ссылки.

Другой аспект относится к способу отделения *E*-HFC-1234ze от HFC-245fa, включающему: а) образование смеси *E*-HFC-1234ze, HFC-245fa и фтороводорода; и б) стадию перегонки указанной смеси с образованием композиции колоночного дистиллята, состоящего из азеотропной или близкой к азеотропной композиции HF и *E*-HFC-1234ze, в основном свободной от HFC-245fa.

Как описано здесь, «в основном свободная от HFC-245fa» означает, что композиция содержит менее примерно 100 ч/млн (на молярной основе), предпочтительно менее примерно 10 ч/млн и наиболее предпочтительно менее примерно 1 ч/млн HFC-245fa.

Указанная азеотропная перегонка имеет преимущество низкикипящей азеотропной композиции, образованной *E*-HFC-1234ze и HF. Азеотропная композиция кипит при более низкой температуре, чем температура кипения любого чистого компонента и также ниже температуры кипения HFC-245fa.

Как установлено ранее, смесь *E*-HFC-1234ze, HFC-245fa и HF может быть образована любым практическим способом. Обычно данный способ, в частности, применим для отделения *E*-HFC-1234ze от реакционной смеси, полученной при дегидрофторировании HFC-245fa. HF представляет собой побочный продукт, образованный в указанной реакции дегидрофторирования. Полученная реакционная смесь затем может быть немедленно обработана для удаления HFC-245fa. *E*-HFC-1234ze отбирают в виде головного погона из перегонной колонны как азеотропную или близкую к азеотропной композицию *E*-HFC-1234ze с HF. HFC-245fa отбирают из нижней части колонны в виде композиции кубового остатка, который может содержать некоторое количество HF. Количество HF в HFC-245fa из нижней части перегонной колонны может варьироваться от примерно 38 молярных процентов до

менее чем 1 часть на миллион (ч/млн, на молярной основе) в зависимости от способа проведения реакции дегидрофторирования. Фактически, если реакцию дегидрофторирования проводят таким образом, чтобы обеспечить 50-процентную конверсию HFC-245fa, и чтобы реакционная смесь, покидающая зону реакции, подавалась непосредственно на стадию перегонки, HFC-245fa, покидающий нижнюю часть перегонной колонны, будет содержать примерно 37 молярных процентов HF.

В одном из вариантов осуществления режим данной азеотропной перегонки включает в себя обеспечение избытка *E*-HFC-1234ze в перегонной колонне. Если в колонну подают соответствующее количество *E*-HFC-1234ze, то весь HF может быть отобран из верхней части колонны в виде азеотропной композиции, содержащей *E*-HFC-1234ze и HF. Таким образом, HFC-245fa, извлеченный из кубового остатка, будет в основном свободен от HF.

Как описано здесь, под «в основном свободен от HF» означает, что композиция содержит менее примерно 100 ч/млн (на молярной основе), предпочтительно менее примерно 10 ч/млн и наиболее предпочтительно менее 1 ч/млн HF.

На стадии перегонки дистиллят, выходящий из верхней части колонны, который содержит HF и *E*-HFC-1234ze, может быть сконденсирован с использованием, например, стандартного парциального конденсатора горячего орошения. По меньшей мере часть указанного сконденсированного потока может быть возвращена в верхнюю часть колонны в качестве флегмы. Отношение сконденсированного вещества, которое возвращают в верхнюю часть колонны в качестве флегмы, к веществу, отобранному в качестве дистиллята, обычно называют коэффициентом обратного потока. Специфические условия, которые могут быть использованы при осуществлении стадии перегонки зависят от ряда параметров, таких как диаметр перегонной колонны, точки питания и число разделяющих тарелок в колонне, и других. Рабочее давление в перегонной колонне может колебаться от примерно 10 фунт/кв. дюйм до примерно 200 фунт/кв. дюйм (1380 кПа), обычно от примерно 20 фунт/кв. дюйм до примерно 50 фунт/кв. дюйм. Перегонная колонна обычно работает при давлении примерно 25 фунт/кв. дюйм (172 кПа) с температурой в нижней части примерно 30°C и температурой в верхней части примерно -7°. Обычно повышение коэффициента обратного потока приводит к повышенной чистоте потока дистиллята, но обычно коэффициент обратного потока колеблется от 0,5/1 до 100/1. Температура конденсатора, который размещен вблизи верхней части колонны, обычно достаточна для в основном полной конденсации дистиллята, который выходит из верхней части колонны, или является температурой, требующейся для достижения желаемого коэффициента обратного потока при частичной конденсации.

Композиция дистиллята колонны, состоящая из азеотропной или близкой к азеотропной композиции HF и *E*-HFC-1234ze, в основном свободная от HFC-245fa, должна быть обработана для удаления HF и обеспечения чистого *E*-HFC-1234ze в качестве продукта. Это может быть выполнено, например, нейтрализацией или вторым процессом перегонки, как здесь описано.

Следующий аспект дает способ отделения *E*-HFC-1234ze от смеси, содержащей азеотропную или близкую к азеотропной композицию *E*-HFC-1234ze и HF, указанный способ включает: а) первую стадию перегонки указанной смеси, на которой композицию, обогащенную либо (i) фтороводородом, либо (ii) *E*-HFC-1234ze, отделяют в качестве первой композиции дистиллята от первой композиции кубового остатка, обогащенной одним из указанных компонентов (i) или (ii); и б) вторую стадию перегонки указанной первой композиции дистиллята под давлением,

отличающемся от давления на первой стадии перегонки, на которой компонент, обогащенный в качестве первой композиции кубового остатка в (а), отделяют во вторую композицию дистиллята от второй композиции кубового остатка, обогащенной тем же компонентом, которым была обогащена первая композиция дистиллята.

Описанный выше способ дает преимущество изменения в азеотропной композиции при различных давлениях для усиления эффекта разделения *E*-HFC-1234ze и HF. Первая стадия перегонки может быть проведена при высоком давлении относительно второй стадии перегонки. При более высоком давлении азеотропная смесь HF/*E*-HFC-1234ze содержит меньше *E*-HFC-1234ze. Таким образом, указанная стадия перегонки под высоким давлением создает избыток *E*-HFC-1234ze, который, благодаря кипению при более высокой температуре, чем азеотропная смесь, будет выходить из колонны в качестве кубового остатка в виде чистого *E*-HFC-1234ze. Первый колоночный дистиллят затем подают на вторую стадию перегонки, работающую при более низком давлении. При более низком давлении азеотропная смесь HF/*E*-HFC-1234ze сдвигается к более низкой концентрации HF. Поэтому на указанной второй стадии перегонки существует избыток HF. Избыток HF, имеющий температуру кипения выше, чем азеотропная смесь, выходит из второй перегонной колонны в качестве композиции кубового остатка.

Эндотермическая реакция дегидрофторирования HFC-245fa с образованием *E*-HFC-1234ze может быть проведена, например, в трубчатом реакторе с катализатором в трубке и теплоносителем со стороны межтрубного пространства реактора. В качестве альтернативы для обеспечения адиабатического режима может быть использован теплоноситель. Как чистый HFC-245fa, так и чистый *E*-HFC-1234ze, полученные в описанных здесь процессах перегонки, могут быть рециклизованы обратно в реактор для обеспечения переноса тепла. Предпочтительно теплоноситель представляет собой HFC-245fa, поскольку введение в реактор дегидрофторирования *E*-HFC-1234ze приведет к уменьшению конверсии HFC-245fa за один проход.

На обеих, первой и второй, стадиях перегонки дистиллят, выходящий из верхней части перегонной колонны и содержащий HF и *E*-HFC-1234ze, может быть сконденсирован с использованием, например, стандартных парциальных конденсаторов горячего орошения. По меньшей мере часть указанного сконденсированного потока может быть возвращена в головную часть колонны в качестве флегмы. Отношение сконденсированного вещества, которое возвращают в головную часть колонны в качестве флегмы, к веществу, удаленному в качестве дистиллята, обычно называют коэффициентом обратного потока. Специфические условия, которые могут быть использованы для проведения стадии перегонки, зависят от ряда параметров, таких как диаметр перегонной колонны, точек питания и число делительных тарелок в колонне, и других. Рабочее давление в первой перегонной колонне может колебаться 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). Первая перегонная колонна обычно работает при давлении примерно 70 фунт/кв. дюйм (483 кПа) при температуре в нижней части примерно 76°C и температуре в головной части примерно 69°. Обычно увеличение коэффициента обратного потока приводит к повышению чистоты потока, но обычно коэффициент обратного потока колеблется от 0,1/1 до 100/1. Температура конденсатора, помещенного вблизи верхней части колонны, обычно достаточна для практически полной конденсации дистиллята, который выходит из верхней части

колонны, или равна температуре, требующейся для достижения желаемого коэффициента обратного потока, в случае частичной конденсации.

Рабочее давление во второй перегонной колонне может колебаться от примерно 5 фунт/кв. дюйм (34 кПа) до примерно 50 фунт/кв. дюйм (345 кПа), обычно от
 5 примерно 5 фунт/кв. дюйм (34 кПа) до примерно 20 фунт/кв. дюйм (136 кПа). Вторая перегонная колонна обычно работает при давлении примерно 17 фунт/кв. дюйм (117 кПа) с температурой в нижней части примерно 26°C и температурой в головной части примерно -18°C. Обычно увеличение коэффициента обратного потока приводит к
 10 повышению чистоты потока дистиллята, но обычно коэффициент обратного потока колеблется от 0,1/1 до 50/1. Температура конденсатора, помещенного вблизи верхней части колонны, обычно достаточна для практически полной конденсации дистиллята, который выходит из верхней части колонны, или равна температуре, требующейся для
 15 достижения желаемого коэффициента обратного потока, в случае частичной конденсации.

Фиг. 1 иллюстрирует один из вариантов осуществления на практике данного двухколоночного способа разделения *E*-HFC-1234ze и HF. Что касается фиг. 1, исходную смесь, полученную от предшествующей азеотропной перегонки и
 20 содержащую HF и *E*-HFC-1234ze, в которой молярное отношение HF:*E*-HFC-1234ze составляет примерно 0,48:1 (или менее), пропускают через линию (540) в многоходовую тарельчатую перегонную колонну (510), работающую при температуре примерно 69°C и давлении примерно 265 фунт/кв. дюйм (1827 кПа). Кубовые остатки перегонной колонны (510), содержащие в основном чистый *E*-HFC-
 25 1234ze, при температуре примерно 76°C и давлении примерно 267 фунт/кв. дюйм (1841 кПа) отбирают из нижней части колонны (510) через линию (566). Дистиллят из колонны (510), содержащий азеотропную смесь HF/*E*-HFC-1234ze (молярное отношение HF:*E*-HFC-1234ze составляет примерно 0,45:1) отбирают из верхней части
 30 колонны (510) при температуре примерно 69°C и давлении примерно 265 фунт/кв. дюйм (1827 кПа) и через линию (570) подают на многоходовую тарельчатую перегонную колонну (520). Дистиллят из колонны (520), содержащий азеотропную смесь HF/*E*-HFC-1234ze (молярное отношение равно примерно 0,39:1) при температуре примерно -18°C и давлении примерно 17 фунт/кв. дюйм (117 кПа) отбирают из
 35 колонны (520) через линию (585) и рециклизуют обратно в колонну (510). Кубовые остатки колонны (520), содержащие в основном чистый HF, удаляют через линию (586) при температуре примерно 26°C и давлении примерно 19 фунт/кв. дюйм (131 кПа).

В патенте США № 6755942, приведенном здесь в качестве ссылки, предложены
 40 азеотропные и близкие к азеотропным композиции, в основном состоящие из HFC-245fa и HF с интервалами от 16 молярных процентов до примерно 56 молярных процентов HFC-245fa и от примерно 84 молярных процентов до примерно 44 молярных процентов HF. Существование указанных азеотропных смесей позволяет отделять HFC-245fa от HF, а также дает возможность подобным образом отделять *E*-
 45 HFC-1234ze от HF, путем двухколоночной азеотропной перегонки. Такая двухколоночная азеотропная перегонка также описана в патенте США № 6755942.

Следующий аспект предоставляет способ очистки *E*-HFC-1234ze от смеси *E*-HFC-1234ze, HFC-245fa и HF, указанный способ включает: а) первую стадию перегонки
 50 указанной смеси с образованием первого дистиллята, состоящего из азеотропной или близкой к азеотропной композиции, содержащей *E*-HFC-1234ze и HF, и первого кубового остатка, состоящего из HFC-43-10mee; б) вторую стадию перегонки указанного первого дистиллята, из которого в качестве второй композиции

дистиллята отделяют композицию, обогащенную либо (i) фтороводородом, либо (ii) *E*-HFC-1234ze, от второй композиции кубового остатка, обогащенной другим компонентом из (i) или (ii); и (c) третью стадию перегонки указанной второй композиции дистиллята под давлением, отличающимся от давления на второй стадии перегонки, на которой компонент, обогащенный в композиции второго кубового остатка в (b), отделяют в третью композицию дистиллята от третьей композицией кубового остатка, обогащенной тем же компонентом, которым была обогащена вторая композиция дистиллята.

Следующий аспект обеспечивает способ получения *E*-HFC-1234ze, включающий: а) подачу HFC-245fa в зону реакции для дегидрофторирования с образованием композиции продукта реакции, состоящего из *E*-HFC-1234ze, непрореагировавшего HFC-245fa и фтороводорода; б) первую стадию перегонки указанной композиции продукта реакции с образованием первой композиции дистиллята, состоящей из азеотропной или близкой к азеотропной композиции, содержащей *E*-HFC-1234ze и HF, и первой композиции кубового остатка, состоящей из HFC-245fa; в) вторую стадию перегонки указанной первой композиции дистиллята, из которой отделяют композицию, обогащенную либо (i) фтороводородом, либо (ii) *E*-HFC-1234ze в качестве второй композиции дистиллята от второй композицией кубового остатка, обогащенной другим из указанных компонентов (i) или (ii); и d) третью стадию перегонки указанной второй композиции дистиллята, проводимую под давлением, отличающимся от давления на второй стадии перегонки, на которой удаляют компонент, обогащенный во второй композиции кубового остатка в (c), в третью композицию дистиллята от третьей композицией кубового остатка, обогащенной тем же компонентом, которым была обогащена вторая композиция дистиллята. Способ может дополнительно, но необязательно, включать в себя рециклизацию по меньшей мере части указанной первой композиции кубового остатка в указанную зону реакции. Способ может дополнительно, но необязательно, включать в себя рециклизацию по меньшей мере части указанной композиции второго кубового остатка или указанной композиции третьего кубового остатка в указанную зону реакции. Способ может дополнительно, но необязательно, включать в себя рециклизацию по меньшей мере части указанной композиции второго кубового остатка или указанной композиции третьего кубового остатка на указанную первую стадию перегонки. Способ может дополнительно, но необязательно, включать в себя выделение по меньшей мере части указанной композиции второго кубового остатка или указанной композиции третьего кубового остатка в качестве *E*-HFC-1234ze, в основном свободного от HFC-245fa и HF.

Как описано здесь, под «в основном свободный от HFC-245fa и HF» означает, что композиция содержит менее примерно 100 ч/млн (на молярной основе), предпочтительно менее примерно 10 ч/млн и наиболее предпочтительно менее примерно 1 ч/млн каждого из HFC-245fa и HF.

Реакционная зона для дегидрофторирования может состоять из реактора проточного типа, предпочтительно содержащего неподвижный слой катализатора дегидрофторирования. Оборудование способа для всех предложенных процессов и связанных линий загрузки, линий разгрузки и соединительных установок могут быть сконструированы из материалов, устойчивых к фтороводороду. Типичные материалы конструкций, хорошо известные на современном уровне техники, включают в себя коррозионно-стойкие стали, в частности типа аустенита, и хорошо известные высоконикелевые сплавы, такие как никель-медные сплавы Monel[®], сплавы на основе

никеля Hastelloy® и никель-хромовые сплавы Inconel®.

Фиг. 2 иллюстрирует один из вариантов осуществления на практике данного способа для получения *E*-HFC-1234ze. HFC-245fa подают в реактор (320) через линию (360). Покидающая реактор смесь, состоящая из HF, HFC-245fa и *E*-HFC-1234ze, выходит из реактора через линию (450) и ее подают в многотарельчатую перегонную колонну (410). Кубовые остатки перегонной колонны (410), состоящие из в основном чистого HFC-245fa, удаляют из нижней части колонны (410) через линию (466) и они могут быть рециклизованы обратно в реактор. Дистиллят из колонны (410), состоящий из азеотропной смеси HF/*E*-HFC-1234ze, отбирают из верхней части колонны (410) и передают через линию (540) на вторую многотарельчатую перегонную колонну (510). Кубовые остатки из колонны (510), которые представляют собой в основном чистый *E*-HFC-1234ze, отбирают из колонны (510) через линию (566) и они могут быть рециклизованы обратно в реактор (320) в качестве теплоносителя. Дистиллят из колонны (510), содержащий азеотропную смесь HF/*E*-HFC-1234ze, через линию (570) подают на третью многотарельчатую перегонную колонну (520). Дистиллят из колонны (520), состоящий из HF/*E*-HFC-1234ze, отбирают через линию (585) и он может быть рециклизован во вторую перегонную колонну (510). Композиция кубового остатка из колонны (520) в основном представляет собой чистый HF и ее удаляют из колонны (520) через линию (586). Продукт, в основном чистый HF из указанного процесса может быть использован любым соответствующим способом, таким как подача в реактор фторирования для получения фторированных химических соединений или может быть нейтрализован для отведения.

Хотя это не показано на фигурах, понятно, что для оптимизации могут быть использованы описанные здесь в способах некоторые детали оборудования. Например, там, где это целесообразно, могут быть использованы нагреватели или холодильники. Как пример, желательно производить подачу в перегонную колонну при той же температуре, что и (существует) в колонне в точке подачи. Поэтому для согласования температур может потребоваться нагревание или охлаждение технологического потока.

Без дополнительного уточнения понятно, что специалист в данной области техники может, используя приведенное здесь описание, в наиболее полной степени применять предложенные композиции и способы. Поэтому последующие отдельные варианты осуществления должны быть истолкованы только как иллюстративные и никоим образом не ограничивающими остальные (части) изобретения.

ПРИМЕРЫ

ПРИМЕР 1

Исследования фаз смесей HF и *E*-HFC-1234ze

Исследования фаз осуществляли для композиции, состоящей в основном из *E*-HFC-1234ze и HF, причем (состав) композиции варьировали и давление паров измеряли как при 20°C, так и при 70°C. Основываясь на данных изучения фаз, рассчитывали азеотропные композиции при других температурах и давлениях.

Таблица 1 дает соответствие экспериментальных и рассчитанных азеотропных композиций HF и *E*-HFC-1234ze при определенных температурах и давлениях.

ТАБЛИЦА 1			
Температура, °C	Давление, фунт/кв. дюйм (кПа)	Мол.% HF	Мол.% <i>E</i> -HFC-1234ze
-20	15,5 (107)	27,3	72,7
0	35,6 (242)	29,7	70,3
20	70,4 (485)	30,7	69,3

40	127 (878)	31,5	68,5
60	215 (1482)	31,6	68,4
65	242 (1669)	31,5	68,5
70	273 (1881)	31,4	68,6
75	307 (2117)	31,2	68,8
80	345 (2376)	31,0	69,0
85	386 (2661)	30,7	69,3
90	431 (2972)	30,4	69,6
95	482 (3323)	30,0	70,0
100	539 (3715)	29,5	70,5

ПРИМЕР 2

Давления паров в точке росы и в точке кипения

Давления паров в точке росы и в точке кипения предложенных композиций рассчитывали на основании измеренных и вычисленных термодинамических свойств. Близкий к азеотропному интервал показывают по минимальной и максимальной концентрации *E*-HFC-1234ze (молярные проценты, мол.%), для которого различие в давлениях в точке росы и в точке кипения меньше или равно 3% (в расчете на давление в точке кипения). Результаты суммированы в таблице 2.

ТАБЛИЦА 2			
Температура, °C	Азеотропная композиция, мол.% <i>E</i> -HFC-1234ze	Композиция, близкая к азеотропной, мол.% <i>E</i> -HFC-1234ze	
		Минимум	Максимум
-20	72,7	64,2	83,0
60	68,4	62,4	86,0
100	70,6	62,4	89,4

ПРИМЕР 3

Дегидрофторирование HFC-245fa до HFC-1234ze (изомеры *E* и *Z*) над карбонизирующимся катализатором

В реактор из никелевого сплава Hastelloy (1,0"OD X 0,854" ID X 9,5 L) загружали 14,32 г (25 мл) сферического (8 меш) трехмерного связующего пористого карбонизирующегося материала, полученного в основном как описано в патенте США № 4978649, приведенном здесь в качестве ссылки. Часть реактора, содержащую насадку, нагревали 5" X 1" керамическим ленточным нагревателем, закрепленным снаружи реактора. Термопарой, расположенной между стенкой реактора и нагревателем, измеряли температуру реактора. После загрузки реактора карбонизирующимся материалом через реактор пропускали азот (10 мл/мин) и повышали температуру до 200°C в течение одного часа и поддерживали при указанной температуре еще в течение 4 часов. Затем температуру реактора повышали до желаемой рабочей температуры и начинали пропускать через реактор поток HFC-245fa.

Часть общего потока, вытекающего из реактора, отбирали для анализа органического продукта, используя газовый хроматограф, снабженный масс-селективным детектором (GC-MS). Основную массу потока, вытекающего из реактора и содержащего органические продукты, а также неорганическую кислоту, такую как HF, обрабатывали для нейтрализации водной каустической содой.

Полученные результаты в % площади (пика) GC суммированы в таблице 3.

ТАБЛИЦА 3

Реактор темп. (°C)	Подача HFC-245fa (мл/мин)	Подача N ₂ (мл/мин)	Молярные проценты			
			<i>E</i> -HFC-1234ze	<i>Z</i> -HFC-1234ze	HFC-245fa	Неизвестные
200	10	20	0,1	ND	99,6	0,3
250	10	20	0,8	ND	99,0	0,2
300	10	20	8,9	ND	90,9	0,2
350	10	10	31,6	5,7	62,3	0,4
350	10	5	42,4	8,7	48,3	0,6

ND = не обнаружено

ПРИМЕР 4

Дегидрофторирование HFC-245fa до HFC-1234ze (изомеры *E* и *Z*) над катализатором фторированным оксидом алюминия

Трубку Hastelloy 15 дюйм × 3/8 дюйм заполняли 7,96 грамма (13 см³) гамма-оксида алюминия, размельченного до 12-20 меш. Катализатор активировали нагреванием при 200°C в течение 15 минут при продувке азотом (50 sccm, 8,3×10⁻⁷ м³/с).

Температуру повышали до 325°C за 10 минут, до 400°C за 20 минут и затем снижали до 300°C за 60 минут. (Поток) азота уменьшали до 35 sccm (5,8×10⁻⁷ м³/с) и подавали

пары HF при 12 sccm (2,0×10⁻⁷ м³/с) в течение 35 минут. Температуру поддерживали при 325°C в течение 60 минут, при 350°C в течение 60 минут, при 375°C в течение 90 минут, при 400°C в течение 30 минут и при 425°C в течение 40 минут. (Поток) азота затем уменьшали до 25 sccm (4,2×10⁻⁷ м³/с) и увеличивали (поток) HF до 20 sccm

(3,3×10⁻⁷ м³/с) в течение 20 минут. Затем уменьшали (поток) азота до 15 sccm (2,5×10⁻⁷ м³/с), а (поток) HF увеличивали до 28 sccm (4,7×10⁻⁷ м³/с) в течение 20 минут. После этого уменьшали поток азота до 5 sccm (8,3×10⁻⁸ м³/с), а (поток) HF увеличивали до 36 sccm (6,0×10⁻⁷ м³/с) за 20 минут. Затем (поток) азота отключали, а (поток) HF

увеличивали до 40 sccm (6,7×10⁻⁷ м³/с) за 121 минуту.

Температуру реактора доводили до 375°C и подавали HFC-245fa со скоростью потока 5,46 мл/час (20,80 sccm, 3,5×10⁻⁷ м³) и поток азота со скоростью 5,2 sccm (8,7×10⁻⁸ м³). Вытекающий поток анализировали ГХ; результаты представлены в таблице 4.

ТАБЛИЦА 4	
Компонент	Площадь (пика) ГХ в %
<i>E</i> -HFC-1234ze	71,4
HFC-245fa	15,2
<i>Z</i> -HFC-1234ze	12,1
Неизвестные	1,3

ПРИМЕР 5

Азеотропная перегонка для отделения *E*-HFC-1234ze от HFC-245fa

Смесь HF, *E*-HFC-1234ze и HFC-245fa подавали в перегонную колонну с целью очистки *E*-HFC-1234ze. Данные в таблице 5 были получены расчетами с использованием измеренных и вычисленных термодинамических свойств.

ТАБЛИЦА 5			
Компонент или переменное	Питание колонны	Головной погон колонны (дистиллят)	Кубовый остаток колонны
HFC-245fa, мол.%	33,3	0	62,7
<i>E</i> -HFC-1234ze, мол.%	33,3	71,2	59 ч/млн
HF, мол.%	33,4	28,8	37,3

Темп, °C	-	-9,1	20,5
Давление, фунт/кв. дюйм (кПа)	-	24,7 (170)	26,7 (184)

ПРИМЕР 6Азеотропная перегонка для отделения *E*-HFC-1234ze от HFC-245fa

Смесь HF, *E*-HFC-1234ze и HFC-245fa подавали в перегонную колонну с целью очистки *E*-HFC-1234ze. Данные в таблице 6 были получены расчетами с использованием измеренных и вычисленных термодинамических свойств.

ТАБЛИЦА 6			
Компонент или переменное	Питание колонны	Головной погон колонны (дистиллят)	Кубовый остаток колонны
HFC-245fa, мол. %	22,0	0,85 ч/млн	100
<i>E</i> -HFC-1234ze, мол. %	56,0	71,8	3 ч/млн
HF, мол. %	22,0	28,2	-
Темп, °C	-	-7,7	31,1
Давление, фунт/кв. дюйм (кПа)	-	24,7 (170)	26,7 (184)

ПРИМЕР 7Азеотропная перегонка для отделения *E*-HFC-1234ze от HFC-245fa

Смесь HF, *E*-HFC-1234ze и HFC-245fa подавали в перегонную колонну с целью очистки *E*-HFC-1234ze. Данные в таблице 7 были получены расчетами с использованием измеренных и вычисленных термодинамических свойств.

ТАБЛИЦА 7			
Компонент или переменное	Питание колонны	Головной погон колонны (дистиллят)	Кубовый остаток колонны
HFC-245fa, мол. %	27,3	1 ч/млн	100
<i>E</i> -HFC-1234ze, мол. %	63,6	87,5	4,5 ч/млн
HF, мол. %	9,1	12,5	-
Темп, °C	-	-7,1	31,1
Давление, фунт/кв. дюйм (кПа)	-	24,7 (170)	26,7 (184)

ПРИМЕР 8Азеотропная перегонка для отделения *E*-HFC-1234ze от HFC-245fa

Смесь HF, *E*-HFC-1234ze и HFC-245fa подавали в перегонную колонну с целью очистки *E*-HFC-1234ze. Данные в таблице 8 были получены расчетами с использованием измеренных и вычисленных термодинамических свойств.

ТАБЛИЦА 8			
Компонент или переменное	Питание колонны	Головной погон колонны (дистиллят)	Кубовый остаток колонны
HFC-245fa, мол. %	17,6	0,7 ч/млн	100
<i>E</i> -HFC-1234ze, мол. %	76,5	92,9	3 ч/млн
HF, мол. %	5,9	7,1	-
Темп, °C	-	-6,8	31,1
Давление, фунт/кв. дюйм (кПа)	-	24,7 (170)	26,7 (184)

ПРИМЕР 9Двухколоночная азеотропная перегонка для отделения *E*-HFC-1234ze от HF

Смесь HF и *E*-HFC-1234ze подавали в перегонную установку, содержащую 2 колонны в серии, первая при высоком давлении (НР) и вторая при низком давлении (LP). Данные в таблице 9 были получены расчетами с использованием измеренных и вычисленных термодинамических свойств.

ТАБЛИЦА 9

Соединение или переменное	540 Питающая смесь	570 Дистиллят колонны (510)	566 Продукт E-HFC-1234ze	585 Дистиллят колонны (520)	586 Продукт HF
E-HFC-1234ze, мол. %	71,9	69,0	100	72,0	-
HF, мол. %	28,1	31,0	-	28,0	100
Темп., °C	-	68,6	90,5	-18,3	36,9
Давление, фунт/кв. дюйм (кПа)	-	265 (1827)	267(1841)	16,7 (115)	18,7 (129)

ПРИМЕР 10

Двухколоночная азеотропная перегонка для отделения E-HFC-1234ze от HF

Смесь HF и E-HFC-1234ze подавали в перегонную установку, содержащую 2 колонны в серии, первая при высоком давлении (НР) и вторая при низком давлении (LP). Данные в таблице 10 были получены расчетами с использованием

ТАБЛИЦА 10

Соединение или переменное	540 Питающая смесь	570 Дистиллят колонны (510)	566 Продукт E-HFC-1234ze	585 Дистиллят колонны (520)	586 Продукт HF
E-HFC-1234ze, мол. %	76,0	69,0	100	72,0	-
HF, мол. %	24,0	31,0	-	28,0	100
Темп., °C	-	68,6	76,1	-18,3	26,2
Давление, фунт/кв. дюйм (кПа)	-	265 (1827)	267 (1841)	16,7 (115)	18,7 (129)

ПРИМЕР 11

Двухколоночная азеотропная перегонка для отделения E-HFC-1234ze от HF

Смесь HF и E-HFC-1234ze подавали в перегонную установку, содержащую 2 колонны в серии, первая при высоком давлении (НР) и вторая при низком давлении (LP). Данные в таблице 11 были получены расчетами с использованием

ТАБЛИЦА 11

Соединение или переменное	540 Питающая смесь	570 Дистиллят колонны (510)	566 Продукт E-HFC-1234ze	585 Дистиллят колонны (520)	586 Продукт HF
E-HFC-1234ze, мол. %	79,9	69,0	100	72,0	-
HF, мол. %	20,1	31,0	-	28,0	100
Темп., °C	-	68,6	76,1	-18,3	26,2
Давление, фунт/кв. дюйм (кПа)	-	265 (1827)	267 (1841)	16,7 (115)	18,7 (129)

Формула изобретения

1. Азеотропная или близкая к азеотропной композиция для получения или очистки E-1,3,3,3-тетрафторпропена (E-HFC-1234ze), содержащая от примерно 62,4 мол. % до примерно 89,4 мол. % E-HFC-1234ze и от примерно 37,6 мол. % до примерно 10,6 мол. % фтороводорода.

2. Азеотропная или близкая к азеотропной композиция по п.1, содержащая от примерно 62,4 мол. % до примерно 89,4 мол. % E-HFC-1234ze и от примерно 37,6 мол. % до примерно 10,6 мол. % фтороводорода, в которой давление пара равно от примерно 2,8 фунт/кв. дюйм (19 кПа) до примерно 518 фунт/кв. дюйм (3571 кПа) при температуре от примерно -20°C до примерно 100°C.

3. Азеотропная композиция по п.1, содержащая от примерно 68,4 мол. % до

примерно 72,7 мол.% E-HFC-1234ze и от примерно 31,6 мол.% до примерно 27,3 мол.% фтороводорода, в которой давление пара равно от примерно 2,8 фунт/кв. дюйм (19 кПа) до примерно 518 фунт/кв. дюйм (3571 кПа) при температуре от примерно -20°C до примерно 100°C.

4. Азеотропная или близкая к азеотропной композиция по п.1, которая характеризуется разницей между давлением в точке росы и давлением в точке начала кипения, меньшей или равной 3% в расчете на давление в точке начала кипения.

5. Способ выделения E-HFC-1234ze из смеси, представляющей собой азеотропную или близкую к азеотропной композицию E-HFC-1234ze и фтороводорода по п.1, включающий:

а) первую стадию перегонки указанной смеси, на которой в качестве первого дистиллята отделяют композицию, обогащенную либо (i) фтороводородом, либо (ii) E-HFC-1234ze, от первой композиции кубового остатка, обогащенной другим из указанных компонентов (i) или (ii); и

б) вторую стадию перегонки указанного первого дистиллята, проводимую под давлением, отличающимся от давления на первой стадии перегонки, на которой отделяют компонент, обогащенный как первая композиция кубового остатка в (а) в композицию второго дистиллята от второй композиции кубового остатка, обогащенной тем же компонентом, которым была обогащена первая композиция дистиллята.

6. Способ по п.5, в котором указанная первая композиция кубового остатка содержит E-HFC-1234ze, по существу, свободный от фтороводорода.

7. Способ по п.5, в котором вторая композиция кубового остатка содержит фтороводород, по существу, свободный от E-HFC-1234ze.

8. Способ по п.5, в котором указанную первую стадию перегонки проводят под давлением, превышающем давление второй стадии перегонки.

9. Способ по п.5, в котором указанная смесь состоит, по существу, из E-HFC-1234ze в комбинации с фтороводородом в количестве, эффективном для образования азеотропной или близкой к азеотропной смеси с фтороводородом; указанная азеотропная или близкая к азеотропной композиция содержит от примерно 62,4 мол.% до примерно 89,4 мол.% E-HFC-1234ze.

10. Способ очистки E-HFC-1234ze от смеси E-HFC-1234ze, HFC-245fa и фтороводорода, включающий:

а) первую стадию перегонки указанной смеси с образованием первой композиции дистиллята, состоящей из азеотропной или близкой к азеотропной композиции, содержащей E-HFC-1234ze и фтороводород, по п.1 и первого кубового остатка, состоящего из HFC-245fa;

б) вторую стадию перегонки указанного первого дистиллята, из которого отделяют композицию, обогащенную либо (i) фтороводородом, либо (ii) E-HFC-1234ze в качестве второй композиции дистиллята, от второй композиции кубового остатка, обогащенной другим из указанных компонентов (i) или (ii); и

в) третью стадию перегонки указанной второй композиции дистиллята, проводимую при давлении, отличающемся от давления на второй стадии перегонки, на которой отделяют компонент, обогащенный во второй композиции кубового остатка в (б) в третью композицию дистиллята от третьей композиции кубового остатка, обогащенной тем же компонентом, которым была обогащена вторая композиция дистиллята.

11. Способ получения E-HFC-1234ze, включающий:

а) подачу HFC-245fa в зону реакции для дегидрофторирования для образования композиции продукта реакции, состоящей из E-HFC-1234ze, непрореагировавшего HFC-245fa и фтороводорода;

5 б) первую стадию перегонки указанной композиции продукта реакции с образованием первой композиции дистиллята, состоящей из азеотропной или близкой к азеотропной композиции, содержащей E-HFC-1234ze и фтороводород, по п.1 и первой композиции кубового остатка, содержащей HFC-245fa;

10 с) вторую стадию перегонки указанной первой композиции дистиллята, из которой отделяют композицию, обогащенную либо (i) фтороводородом, либо (ii) E-HFC-1234ze в качестве второй композиции дистиллята, от второй композиции кубового остатка, обогащенной другим из указанных компонентов (i) или (ii); и

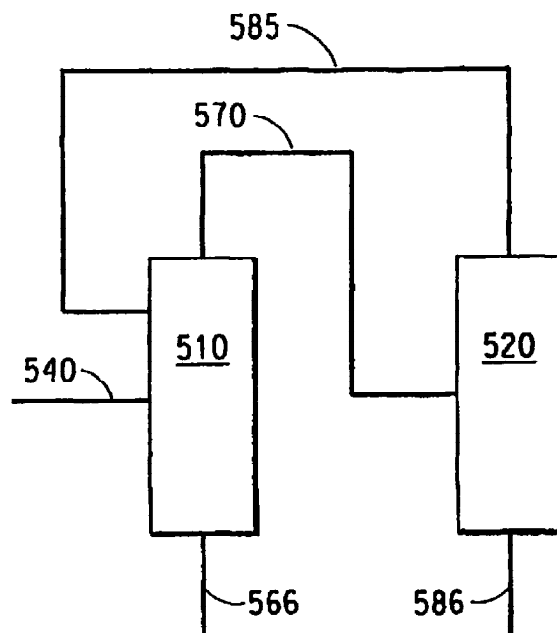
15 д) третью стадию перегонки указанной второй композиции дистиллята, проводимую под давлением, отличающимся от давления на второй стадии, на которой отделяют компонент, обогащенный во второй композиции кубового остатка в (с), в третью композицию дистиллята от третьей композиции кубового остатка, обогащенной тем же компонентом, которым была обогащена вторая композиция дистиллята.

20 12. Способ по п.11, дополнительно включающий рециклизацию по меньшей мере части указанной первой композиции кубового остатка в указанную зону реакции.

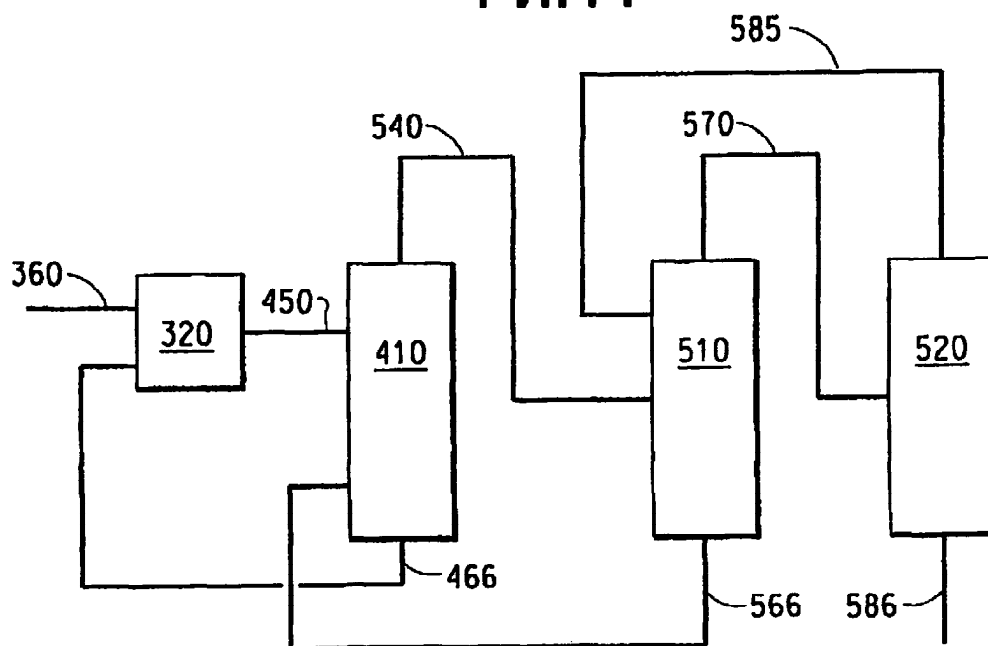
13. Способ по п.11, дополнительно включающий рециклизацию по меньшей мере части указанной второй композиции кубового остатка или третьей композиции кубового остатка в указанную зону реакции.

25 14. Способ по п.11, дополнительно включающий выделение по меньшей мере части указанной второй композиции кубового остатка или указанной третьей композиции кубового остатка в качестве E-HFC-1234ze, по существу, свободного от HFC-245fa и фтороводорода.

30 15. Способ по п.11, дополнительно включающий рециклизацию по меньшей мере части указанной второй композиции кубового остатка или указанной третьей композиции кубового остатка на указанную первую стадию перегонки.



Фиг.1



Фиг.2