



(51) МПК
C07C 17/383 (2006.01)
C07C 17/386 (2006.01)
C01B 7/19 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)

**ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: **2009110481/04**, **24.08.2007**

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
24.08.2007

Приоритет(ы):

(30) Конвенционный приоритет:
24.08.2006 US 60/839,737

(43) Дата публикации заявки: **27.09.2010** Бюл. № 27

(45) Опубликовано: **20.11.2012** Бюл. № 32

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: **US 2006116538 A1**, **01.06.2001**. **WO 9920585 A1**, **29.04.1999**. **WO 9926907 A1**, **03.06.1999**. **US 6303838 B1**, **16.10.2001**. **RU 2118635 C1**, **10.09.1998**. **SU 1838287 A3**, **30.08.1993**. **RU 2265007 C1**, **27.11.2005**.

(85) Дата начала рассмотрения заявки РСТ на национальной фазе: **24.03.2009**

(86) Заявка РСТ:
US 2007/018837 (24.08.2007)

(87) Публикация заявки РСТ:
WO 2008/024508 (28.02.2008)

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

**КНЭПП Джеффри П. (US),
 МАЛЕР Барри Ашер (US),
 ТОТОН Дональд Дж. (US)**

(73) Патентообладатель(и):

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

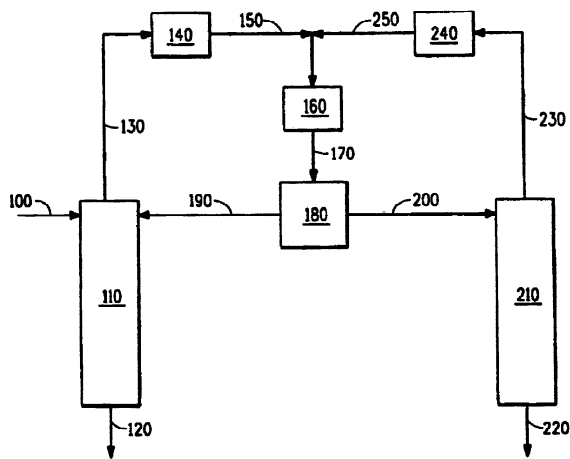
**(54) СПОСОБ ОТДЕЛЕНИЯ ФТОРОЛЕФИНОВ ОТ ФТОРОВОДОРОДА ПУТЕМ
 АЗЕОТРОПНОЙ ДИСТИЛЛЯЦИИ**

(57) Реферат:

Настоящее раскрытие относится к способу отделения фторолефина от смеси, содержащей фтороводород и фторолефин, предусматривающему азеотропную дистилляцию в присутствии или в отсутствие азеотропообразователя. В частности, раскрываются способы отделения любого из HFC-1225ye, HFC-1234ze, HFC-1234yf или HFC-1243zf от HF. Один способ предусматривает разделение смеси,

содержащей HF и фторолефин, где указанный способ включает а) подачу композиции, содержащей HF и фторолефин, в первую дистилляционную колонну; б) отведение азеотропной композиции, содержащей HF и фторолефин, в качестве первого дистиллята и либо i) HF, либо ii) фторолефина в качестве композиции кубового остатка первой колонны; с) конденсацию первого дистиллята с образованием двух жидких фаз: i) HF-обогащенной фазы и ii) фторолефин-

обогащенной фазы; и d) рециркуляцию первой жидкой фазы, обогащенной тем же самым соединением, которое удаляется в качестве кубового остатка первой колонны, где указанной первой жидкой фазой является либо i) HF-обогащенная фаза, либо ii) фторолефин-обогащенная фаза, обратно в первую дистилляционную колонну. Настоящего изобретения представляет собой более эффективный способ отделения HF от олефинов. 11 н. и 22 з.п. ф-лы, 8 ил, 13 пр., 14 табл.



ФИГ. 1

RU 2 4 6 6 9 7 9 C 2

RU 2 4 6 6 9 7 9 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C07C 17/383 (2006.01)
C07C 17/386 (2006.01)
C01B 7/19 (2006.01)
C07C 21/18 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2009110481/04, 24.08.2007**

(24) Effective date for property rights:
24.08.2007

Priority:

(30) Convention priority:
24.08.2006 US 60/839,737

(43) Application published: **27.09.2010 Bull. 27**

(45) Date of publication: **20.11.2012 Bull. 32**

(85) Commencement of national phase: **24.03.2009**

(86) PCT application:
US 2007/018837 (24.08.2007)

(87) PCT publication:
WO 2008/024508 (28.02.2008)

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

**KNEhPP Dzheffri P. (US),
MALER Barri Asher (US),
TOTON Donal'd Dzh. (US)**

(73) Proprietor(s):

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

(54) **METHOD OF SEPARATING FLUOROLEFINS FROM FLUOROHYDROGEN BY AZEOTROPIC DISTILLATION**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: described are methods of separating any of HFC-1225ye, HFC-1234ze, HFC-1234yf or HFC-1243zf from HF. One of methods includes separation of mixture, which contains HF and fluorolefin, where said method includes a) supply of composition, containing HF and fluorolefin, to first distillation column; b) discharge of azeotropic composition, containing HF and fluorolefin as first distillate and either i) HF, or i) fluorolefin as composition of vat residue of first column; c)

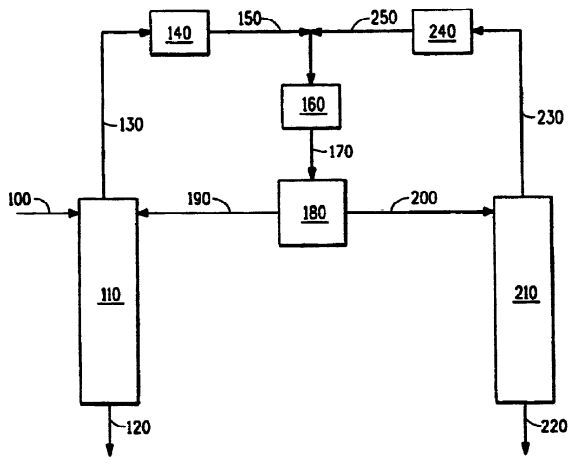
condensation of first distillate with formation of two liquid phases: i) HF-saturated phase and ii) fluorolefin-enriched phase; and d) recirculation of first liquid phase, enriched with the same compound, which is removed as vat residue of first column, where said first liquid phase is either i) HF-enriched phase, or ii) fluorolefin-enriched phase, back into first distillation column.

EFFECT: invention presents more efficient method of HF separation from olefins.

33 cl, 13 ex, 14 tbl, 8 dwg

RU 2 466 979 C2

RU 2 466 979 C2



ФИГ. 1

RU 2466979 C2

RU 2466979 C2

ПЕРЕКРЕСТНАЯ ССЫЛКА НА РОДСТВЕННЫЕ ЗАЯВКИ

В настоящей заявке испрашивается приоритет по предварительной заявке № 60/839737, зарегистрированной 24 августа 2006 года.

УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Область техники, к которой относится изобретение

Данное изобретение в целом относится к способу отделения HF от фторолефинов.

Описание предшествующего уровня техники

При химическом производстве фторолефинов могут получаться смеси желаемых фторолефинов и фтороводорода (HF). Разделение фторолефинов и HF не всегда является легко достигаемым. Существующие методы дистилляции и декантации очень часто являются неэффективными для разделения данных соединений. Промывка водой может быть эффективна, но требует использования большого количества промывных растворов и приводит к получению чрезмерного количества отходов, а также влажного продукта, который затем необходимо сушить. Поэтому необходимы новые способы отделения HF от фторолефинов.

КРАТКОЕ ИЗЛОЖЕНИЕ СУЩНОСТИ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Настоящее раскрытие относится к способу разделения смеси, содержащей HF и фторолефин, где указанный способ включает а) подачу композиции, содержащей HF и фторолефин, в первую дистилляционную колонну; б) отведение азеотропной композиции, содержащей HF и фторолефин, в качестве первого дистиллята и либо i) HF, либо ii) фторолефина в качестве композиции кубового остатка первой колонны; с) конденсацию первого дистиллята с образованием двух жидких фаз: i) HF-обогащенной фазы и ii) фторолефин-обогащенной фазы; и d) рециркуляцию первой жидкой фазы, обогащенной тем же самым соединением, которое удаляется в качестве кубового остатка первой колонны, где указанной первой жидкой фазой является либо i) HF-обогащенная фаза, либо ii) фторолефин-обогащенная фаза, обратно в первую дистилляционную колонну.

Также раскрытым является способ отделения фторолефина от смеси, содержащей фтороводород и указанный фторолефин, где указанный фторолефин присутствует в концентрации, большей, чем концентрация в азеотропной смеси фтороводорода и указанного фторолефина, где указанный способ включает а) подачу указанной смеси, содержащей фтороводород и указанный фторолефин, в первую дистилляционную колонну; б) отведение азеотропной композиции, содержащей фтороводород и фторолефин, в качестве первого дистиллята из первой дистилляционной колонны; с) извлечение фторолефина, по существу свободного от фтороводорода, в качестве композиции первого кубового остатка из первой дистилляционной колонны; d) конденсацию первого дистиллята с образованием двух жидких фаз: i) фтороводород-обогащенной фазы и ii) фторолефин-обогащенной фазы; и e) рециркуляцию фторолефин-обогащенной фазы в первую дистилляционную колонну.

Также раскрытым является способ отделения фтороводорода от смеси, содержащей фтороводород и фторолефин, где фтороводород присутствует в концентрации, большей, чем концентрация в азеотропной смеси указанного фтороводорода и фторолефина, где указанный способ включает а) подачу указанной смеси, содержащей фтороводород и фторолефин, в первую дистилляционную колонну; б) отведение азеотропной или азеотропоподобной композиции, содержащей фторолефин и HF, в качестве первого дистиллята из первой дистилляционной колонны; с) извлечение фтороводорода, по существу свободного от фторолефина, в качестве композиции первого кубового остатка из первой дистилляционной колонны; d) конденсацию

первого дистиллята с образованием двух жидких фаз: фторолефин-обогащенной фазы и фтороводород-обогащенной фазы; и е) рециркуляцию HF-обогащенной фазы в первую дистилляционную колонну.

5 Также предлагается способ очистки фторолефина от смеси, содержащей фторолефин и HF, где указанный фторолефин присутствует в указанной смеси в концентрации, большей, чем концентрация в азеотропной смеси указанного фторолефина и HF, где указанный способ включает а) добавление азеотропообразователя к смеси, содержащей фторолефин и HF, таким образом формируя вторую смесь; б) дистилляцию указанной второй смеси на первом этапе дистилляции с образованием композиции первого дистиллята, содержащей HF, фторолефин и азеотропообразователь, и композиции первого кубового остатка, содержащей фторолефин; в) конденсацию указанной композиции первого дистиллята с образованием двух жидких фаз: и) HF-обогащенной фазы и ii) обогащенной азеотропообразователем фазы, и d) необязательно рециркуляцию фторолефин-обогащенной фазы обратно на первый этап дистилляции.

Также предлагается способ очистки HF от смеси, содержащей фторолефин и HF, где указанный HF присутствует в концентрации, большей, чем концентрация в азеотропной смеси HF и указанного фторолефина, где указанный способ включает а) добавление азеотропообразователя к смеси, содержащей фторолефин и HF, таким образом формируя вторую смесь; б) дистилляцию указанной второй смеси на первом этапе дистилляции с образованием композиции первого дистиллята, содержащей HF, азеотропообразователь и фторолефин, и композиции первого кубового остатка, содержащей HF; в) конденсацию указанной композиции первого дистиллята с образованием двух жидких фаз: и) обогащенной азеотропообразователем фазы и ii) HF-обогащенной фазы; и d) необязательно рециркуляцию HF-обогащенной фазы обратно на первый этап дистилляции.

30 Предшествующее общее описание и последующее детальное описание являются только иллюстративными и поясняющими и не ограничивают изобретение, как определено в прилагаемой формуле.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

35 Примеры осуществления изобретения иллюстрируются в сопровождении фигур для лучшего понимания представленных в настоящем описании идей.

Фиг.1 является иллюстрацией одного примера осуществления азеотропной дистилляции для разделения HF и фторолефина без добавления азеотропообразователя.

40 Фиг.2 является иллюстрацией одного примера осуществления азеотропной дистилляции для разделения HF и фторолефина с добавлением азеотропообразователя.

Фиг.3 является иллюстрацией одного примера осуществления процесса отделения по меньшей мере одного из HFC-236ea и HFC-236cb от смеси, содержащей HFC-1225ue, HF и по меньшей мере один из указанных HFC-236ea и HFC-236cb, посредством азеотропной дистилляции, где HFC-1225ue действует в качестве азеотропообразователя, за которым следует процесс, в котором HFC-1225ue и HF отделяются от смеси, содержащей HFC-1225ue и HF, но по существу свободной от HFC-236ea и/или HFC-236cb, с помощью азеотропной дистилляции без добавления другого химического соединения, действующего как азеотропообразователь.

50 Фиг.4 является иллюстрацией одного примера осуществления процесса отделения HFC-1225ue и по меньшей мере одного из HFC-236ea и HFC-236cb от смеси, содержащей HFC-1225ue, HF и по меньшей мере один из указанных HFC-236ea и HFC-236cb, посредством азеотропной дистилляции, где при дистилляции подается

дополнительный азеотропообразователь.

Фиг.5 является иллюстрацией одного примера осуществления процесса отделения по меньшей мере одного из HFC-236ea и HFC-236cb от смеси, содержащей HFC-1225ue, HF и по меньшей мере один из указанных HFC-236ea и HFC-236cb, посредством азеотропной дистилляции, где HFC-1225ue действует в качестве азеотропообразователя, за которым следует процесс, в котором HFC-1225ue и HF отделяются от смеси, содержащей HFC-1225ue и HF, но по существу свободной от HFC-236ea и/или HFC-236cb, с помощью азеотропной дистилляции с добавлением азеотропообразователя.

Фиг.6 является иллюстрацией другого примера осуществления процесса, представленного на фиг.3, где двухфазная смесь, покидающая конденсатор первой колонки, подвергается декантации и разделению на HFC-1225ue-обогащенный и HF-обогащенный потоки, которые добавляются в колонки HFC-1225ue и HF, соответственно.

Фиг.7 является иллюстрацией другого примера осуществления процесса, представленного на фиг.5, где двухфазная смесь, покидающая конденсатор первой колонки, подвергается декантации и разделению на HFC-1225ue-обогащенный и HF-обогащенный потоки, которые добавляются в колонки HFC-1225ue и HF, соответственно.

Фиг.8 является иллюстрацией другого примера осуществления процесса, представленного на фиг.6, где три колонны 20, 110 и 220 имеют один общий декантатор.

Специалисты в данной области техники понимают, что объекты на фигурах представлены в качестве иллюстрации для простоты и ясности и не было необходимости изображать их в масштабе. Например, размеры некоторых объектов в фигурах могут быть преувеличены относительно других объектов, чтобы помочь лучше понять примеры осуществления изобретения.

ПОДРОБНОЕ ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Многие аспекты и примеры осуществления изобретения были описаны выше и являются только иллюстративными и не ограничивающими. После чтения данного описания специалистам в данной области техники станет понятно, что возможны другие аспекты и примеры осуществления изобретения без отступления за рамки изобретения.

Другие черты и преимущества любого одного или нескольких примеров осуществления изобретения будут очевидны из следующего детального описания и из формулы изобретения.

1. Определения и объяснение используемых терминов

Перед обращением к деталям примеров осуществления изобретения, описанных ниже, дано определение и объяснение.

Под азеотропной композицией, или композицией азеотропа, подразумевается смесь двух или более веществ с постоянной температурой кипения, которая испаряется с постоянным составом и, таким образом, ведет себя как одно вещество. Композиции с постоянной температурой кипения характеризуются как азеотропные, поскольку они демонстрируют либо максимум, либо минимум температуры кипения, по сравнению с температурами кипения индивидуальных компонентов. Азеотропные композиции также характеризуются минимумом или максимумом в значениях давления пара по сравнению с давлением пара чистых компонентов в PТх-диаграмме (PТх-cell) как функции состава при постоянной температуре. Для гомогенных азеотропов, где

паровая фаза находится в равновесии с единой жидкой фазой, составы паровой и жидкой фаз являются одинаковыми. Однако в случае гетерогенных азеотропов, где паровая фаза находится в равновесии с двумя жидкими фазами, все три равновесные фазы могут иметь различный, но постоянный составы.

Используемый в настоящем описании термин «азеотропоподобная композиция» (также обычно называемая как «близкая к азеотропу композиция») означает кипящую при постоянной температуре или по существу постоянной температуре жидкую смесь двух или более веществ, которая ведет себя как одно вещество. Одним из способов отличить азеотропоподобную композицию является то, что состав пара, получаемого при частичном испарении или дистилляции жидкости, по существу не изменяется на всем протяжении частичного испарения или дистилляции. Аналогично, состав настоящей жидкой фазы или фаз по существу не изменяется в течение частичного испарения или дистилляции. То есть смесь испаряется/дистиллируется/кипит без существенного изменения состава. Это является отличием от не являющихся азеотропоподобными композиций, в которых состав жидкости изменяется в значительной степени в течение кипения или испарения. Другим способом отличить азеотропоподобную композицию является то, что давление пара в точке кипения композиции и давление пара в точке конденсации композиции при определенной температуре является по существу одинаковым. В настоящем описании композиция рассматривается как азеотропоподобная, если разница в давлении в точке конденсации и давлении в точке кипения составляет менее или равно 3% (исходя из давления в точке кипения).

Термин «азеотроп с высокой температурой кипения» означает, что азеотропная или азеотропоподобная композиция кипит при более высокой температуре при любом данном давлении, чем любое из составляющих ее соединений в отдельности кипело бы при данном давлении. С другой стороны, под азеотропом с высокой температурой кипения подразумевается любая азеотропная или азеотропоподобная композиция, которая имеет более низкое давление пара при любой данной температуре, чем любое из составляющих ее соединений в отдельности имело бы при данной температуре.

Термин «азеотроп с низкой температурой кипения» означает, что азеотропная или азеотропоподобная композиция кипит при более низкой температуре при любом данном давлении, чем любое из составляющих ее соединений в отдельности кипело бы при данном давлении. С другой стороны, под азеотропом с низкой температурой кипения подразумевается любая азеотропная или азеотропоподобная композиция, которая имеет более высокое давление пара при любой данной температуре, чем давление пара любого из составляющих азеотроп соединений в отдельности имело бы при данной температуре.

Можно охарактеризовать азеотропную или азеотропоподобную композицию как по существу кипящую при постоянной температуре смесь, которая имеет различный характер, в зависимости от выбранных условий, по нескольким критериям.

- Композиция может быть определена как азеотроп двух соединений, поскольку термин «азеотроп» является одновременно как определяющим, так и ограничивающим, и требуются эффективные количества тех двух или более соединений для данной уникальной смеси веществ, которая может быть кипящей при постоянной температуре композицией.

- Специалисту в данной области техники будет понятно, что при различных давлениях состав данной азеотропной или азеотропоподобной композиции будет варьироваться по меньшей мере до некоторой степени, как и температура кипения.

Таким образом, азеотропная или азеотропоподобная композиция двух соединений представляет уникальный тип соотношений, но с различным составом, который зависит от температуры и/или давления. Поэтому изменение состава, а не постоянные составы часто используется для определения азеотропных или азеотропоподобных композиций.

- Азеотропная или азеотропоподобная композиция двух соединений может быть охарактеризована путем определения составов, свойственных точке кипения при данном давлении, с получением, таким образом, идентифицирующих характеристик без ограничения ненадлежащим образом объема изобретения посредством конкретного количественного состава, что ограничивается и является единственно точным как доступное аналитическое средство.

Известно из уровня техники, что как точка кипения, так и массовые (или мольные) проценты каждого компонента азеотропной композиции могут изменяться, когда азеотропной или азеотропоподобной композиции позволяют кипеть при различных значениях давления. Таким образом, азеотропная или азеотропоподобная композиция может быть определена по уникальному соотношению, которое существует между компонентами или по точным массовым (или мольным) процентам каждого компонента композиции, характеризующейся определенной точкой кипения при конкретном давлении.

Используемый в настоящем описании термин «азеотроп» относится к азеотропным композициям и/или азеотропоподобным композициям.

Под азеотропообразователем подразумевается любое соединение, которое, когда добавляется к первой смеси, образует один или более азеотропов с компонентами смеси для облегчения разделения компонентов смеси. Используемые в настоящем описании термины «азеотропообразователь» и «азеотропообразующий агент» используются взаимозаменяемо и должны пониматься как имеющие идентичное значение.

Технологическое оборудование для всех процессов, раскрытых в настоящем описании, и присоединенные трубопроводы, канализационные линии и вспомогательные устройства могут быть сконструированы из материалов, устойчивых к фтороводороду. Обычные строительные материалы, хорошо известные из уровня техники, включают нержавеющие стали, в частности, аустенитного типа, и хорошо известные сплавы с высоким содержанием никеля, такие как медно-никелевые сплавы Monel®, сплавы на основе никеля Hastelloy® и хромоникелевые сплавы Inconel®.

Под азеотропной дистилляцией подразумевается процесс, в котором дистилляционная колонна работает в условиях, которые обуславливают формирование одной или нескольких азеотропных или азеотропоподобных композиций и, таким образом, облегчают разделение компонентов смеси. Азеотропная дистилляция может протекать там, где дистиллируются только компоненты смеси, которые разделяются, или где добавляется азеотропообразователь, что приводит к образованию азеотропа с одним или несколькими компонентами первоначальной смеси. Азеотропообразователи, которые действуют таким образом, то есть которые образуют азеотроп с одним или несколькими компонентами смеси, которую разделяют, облегчая, таким образом, разделение этих компонентов путем дистилляции, обычно называют азеотропообразующие агенты или азеотропообразователи.

В обычной или азеотропной дистилляции верхний или дистиллятный поток,

5 выходящий с колонны, может конденсироваться с применением традиционных обратных конденсаторов (дефлегматоров). По меньшей мере часть данного конденсированного потока может быть возвращена в верхнюю часть колонны в качестве флегмы, а оставшаяся часть выделена в качестве продукта или для
10 необязательной обработки. Отношение конденсированного вещества, которое возвращается в верхнюю часть колонны в качестве флегмы, к продукту, который удаляется в качестве дистиллята, обычно называется флегмовым числом. Соединения и азеотропообразователь, покидающие колонну как дистиллят или поток кубового
15 остатка дистилляции, могут затем быть пропущены через отпарную колонну или вторую дистилляционную колонну с применением обычной дистилляции или могут быть разделены другими методами, такими как декантация. Если необходимо, азеотропообразователь может быть возвращен обратно в первую дистилляционную колонну для повторного применения.

15 Конкретные условия, которые могут применяться для осуществления изобретения, зависят от ряда параметров, таких как диаметр дистилляционной колонны, точки подачи питания, число ступеней разделения (теоретических тарелок) в колонне, среди прочих. В одном примере осуществления изобретения рабочее давление
20 дистилляционной системы может варьировать от приблизительно 5 до 500 фунт/кв.дюйм (34,47-3447,4 кПа), в другом примере осуществления изобретения приблизительно 20-400 фунт/кв.дюйм (137,9-2757,9 кПа). Обычно увеличение флегмового числа приводит в результате к увеличению чистоты потока дистиллята, но
25 традиционно флегмовое число колеблется между 1/1 и 200/1. Температура конденсатора, который расположен по соседству с верхней частью колонны, обычно является достаточной для по существу полного конденсирования дистиллята, который выходит с верхней части колонны, или является температурой, требуемой для
30 достижения желаемого флегмового числа при частичной конденсации.

30 Проблемы, связанные с обычной дистилляцией, могут быть решены путем процесса дистилляции с применением азеотропообразователей. Трудность применения данного способа состоит в том, что не существует известного пути, короткого эксперимента, предсказания, какое из того или иного соединения было бы эффективным
35 азеотропообразователем.

35 Как используется в настоящем описании, «по существу свободный» означает, что композиция содержит менее приблизительно 100 млн.д. (исходя из молей), менее
40 приблизительно 10 млн.д. или менее приблизительно 1 млн.д. указанного компонента. Если композиция является по существу свободной более чем от одного компонента, то общая концентрация этих компонентов составляет менее приблизительно 100 млн.д.,
45 менее приблизительно 10 млн.д. или менее приблизительно 1 млн.д.

Используемые в настоящем описании термины «содержит», «содержащий», «включает», «включающий», «имеет», «имеющий» или любые другие их вариации
45 имеют целью охватывать неисключительное указание. Например, процесс, метод, изделие или оборудование, которые содержат ряд элементов, необязательно ограничиваются только этими элементами, но могут включать другие элементы,
50 которые не являются специально перечисленными или присущими такому процессу, методу, изделию или оборудованию. Дополнительно, если специально не указано обратное, «или» относится к охватываемому или, а не к исключаемому или. Например, условие А или В удовлетворяет любому одному из следующих: А является правильным (или действительным) и В является ложным (или недействительным), А является ложным (или недействительным) и В является правильным (или

действительным), и оба А и В являются правильными (или действительными).

Также, применение "а" или "an" используется для описания элементов и компонентов, описанных в настоящем описании. Они предназначены только для удобства и дают общее ощущение объема изобретения. Данное описание следует
5 понимать в том смысле, что включает один или по меньшей мере один, и единственное число также включает множественное число, если не очевидно, что подразумевается другое.

Номера групп, соответствующие колонкам в Периодической Таблице элементов,
10 применяются в соответствии с конвенцией "New Notation", что представлено в CRC Handbook of Chemistry and Physics, 81st Edition (2000-2001).

Фтороводород (HF, безводный) является коммерчески доступным химическим соединением и может быть получен методами, известными из уровня техники.

Термин «фторолефин» имеет целью подразумевать соединение, содержащее углерод
15 и фтор и необязательно водород, которое дополнительно содержит по меньшей мере одну двойную связь.

В одном примере осуществления изобретения фторолефины включают соединения с 2-12 атомами углерода, в другом примере осуществления изобретения фторолефины
20 включают соединения с 3-10 атомами углерода и в еще одном примере осуществления изобретения фторолефины включают соединения с 3-7 атомами углерода.

Иллюстративные фторолефины включают, но не ограничиваясь этим, все соединения, перечисленные в таблице 1, таблице 2 и таблице 3.

Настоящее изобретение обеспечивает фторолефины с формулой E- или Z-R¹CH=CHR² (формула I), где R¹ и R² независимо представляют собой C₁-C₆перфторалкильные группы. Примеры R¹ и R² групп включают, но не ограничиваясь
25 этим, CF₃, C₂F₅, CF₂CF₂CF₃, CF(CF₃)₂, CF₂CF₂CF₂CF₃, CF(CF₃)CF₂CF₃, CF₂CF(CF₃)₂, C(CF₃)₃, CF₂CF₂CF₂CF₂CF₃, CF₂CF₂CF(CF₃)₂, C(CF₃)₂C₂F₅, CF₂CF₂CF₂CF₂CF₃,
30 CF(CF₃)CF₂CF₂C₂F₅ и C(CF₃)₂CF₂C₂F₅. В одном примере осуществления изобретения фторолефины формулы I имеют по меньшей мере 4 атома углерода в молекуле. В другом примере осуществления изобретения фторолефины формулы I имеют по
35 меньшей мере 5 атомов углерода в молекуле. Иллюстративные неограничивающие соединения формулы I представлены в таблице 1.

Таблица 1		
Код	Структура	Химическое название
F11E	CF ₃ CH=CHCF ₃	1,1,1,4,4,4-гексафторбут-2-ен
F12E	CF ₃ CH=CHC ₂ F ₅	1,1,1,4,4,5,5,5-октафторпент-2-ен
F13E	CF ₃ CH=CHCF ₂ C ₂ F ₅	1,1,1,4,4,5,5,6,6,6-декафторгекс-2-ен
F13iE	CF ₃ CH=CHCF(CF ₃) ₂	1,1,1,4,5,5,5-гептафтор-4-(трифторметил)пент-2-ен
F22E	C ₂ F ₅ CH=CHC ₂ F ₅	1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-декафторгекс-3-ен
F14E	CF ₃ CH=CH(CF ₂) ₂ CF ₃	1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,7-додекафторгепт-2-ен
F14iE	CF ₃ CH=CHCF ₂ CF(CF ₃) ₂	1,1,1,4,4,5,5,6,6,6-нонафтор-5-(трифторметил)гекс-2-ен
F14sE	CF ₃ CH=CHCF(CF ₃)-C ₂ F ₅	1,1,1,4,5,5,6,6,6-нонфтор-4-(трифторметил)гекс-2-ен
F14tE	CF ₃ CH=CHC(CF ₃) ₃	1,1,1,5,5,5-гексафтор-4,4-бис(трифторметил)пент-2-ен
F23E	C ₂ F ₅ CH=CHCF ₂ C ₂ F ₅	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,7-додекафторгепт-3-ен
F23iE	C ₂ F ₅ CH=CHCF(CF ₃) ₂	1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-нонафтор-5-(трифторметил)гекс-3-ен
F15E	CF ₃ CH=CH(CF ₂) ₄ CF ₃	1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-тетрадекафторокт-2-ен
F15iE	CF ₃ CH=CH-CF ₂ CF ₂ CF(CF ₃) ₂	1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,7-ундекафтор-6-(трифторметил)гепт-2-ен
F15tE	CF ₃ CH=CH-C(CF ₃) ₂ C ₂ F ₅	1,1,1,5,5,6,6,6-октафтор-4,4-бис(трифторметил)гекс-2-ен
F24E	C ₂ F ₅ CH=CH(CF ₂) ₃ CF ₃	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,8-тетрадекафторокт-3-ен

	F24iE	$C_2F_5CH=CHCF_2CF-(CF_3)_2$	1,1,1,2,2,5,5,6,7,7,7-ундекафтор-6-(трифторметил)гепт-3-ен
	F24sE	$C_2F_5CH=CHCF(CF_3)-C_2F_5$	1,1,1,2,2,5,6,6,7,7,7-ундекафтор-5-(трифторметил)гепт-3-ен
	F24tE	$C_2F_5CH=CHC(CF_3)_3$	1,1,1,2,2,6,6,6-октафтор-5,5-бис(трифторметил)гекс-3-ен
	F33E	$C_2F_5CF_2CH=CH-CF_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,8-тетрадекафторокт-4-ен
5	F3i3iE	$(CF_3)_2CFCH=CH-CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,5,6,6,6-октафтор-2,5-бис(трифторметил)гекс-3-ен
	F33iE	$C_2F_5CF_2CH=CH-CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,5,5,6,6,7,7,7-ундекафтор-2-(трифторметил)гепт-3-ен
	F16E	$CF_3CH=CH(CF_2)_5CF_3$	1,1,1,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-гексадекафторнон-2-ен
	F16sE	$CF_3CH=CHCF(CF_3)(CF_2)_2C_2F_5$	1,1,1,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-тридекафтор-4-(трифторметил)гепт-2-ен
10	F16tE	$CF_3CH=CHC(CF_3)_2CF_2C_2F_5$	1,1,1,6,6,6-октафтор-4,4-бис(трифторметил)гепт-2-ен
	F25E	$C_2F_5CH=CH(CF_2)_4CF_3$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-гексадекафторнон-3-ен
	F25iE	$C_2F_5CH=CH-CF_2CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,8,8,8-тридекафтор-7-(трифторметил)окт-3-ен
	F25tE	$C_2F_5CH=CH-C(CF_3)_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,6,6,7,7,7-декафтор-5,5-бис(трифторметил)гепт-3-ен
	F34E	$C_2F_5CF_2CH=CH-(CF_2)_3CF_3$	1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,9,9,9-гексадекафторнон-4-ен
	F34iE	$C_2F_5CF_2CH=CH-CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,8,8,8-тридекафтор-7-(трифторметил)окт-4-ен
15	F34sE	$C_2F_5CF_2CH=CH-CF(CF_3)C_2F_5$	1,1,1,2,2,3,3,6,7,7,8,8,8-тридекафтор-6-(трифторметил)окт-4-ен
	F34tE	$C_2F_5CF_2CH=CH-C(CF_3)_3$	1,1,1,5,5,6,6,7,7,7-декафтор-2,2-бис(трифторметил)гепт-3-ен
	F3i4E	$(CF_3)_2CFCH=CH-(CF_2)_3CF_3$	1,1,1,2,5,5,6,6,7,7,8,8,8-тридекафтор-2-(трифторметил)окт-3-ен
	F3i4iE	$(CF_3)_2CFCH=CH-CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,5,5,6,7,7,7-декафтор-2,6-бис(трифторметил)гепт-3-ен
	F3i4sE	$(CF_3)_2CFCH=CH-CF(CF_3)C_2F_5$	1,1,1,2,5,6,6,7,7,7-декафтор-2,5-бис(трифторметил)гепт-3-ен
20	F3i4tE	$(CF_3)_2CFCH=CH-C(CF_3)_3$	1,1,1,2,6,6,6-гептафтор-2,5,5-трис(трифторметил)гекс-3-ен
	F26E	$C_2F_5CH=CH(CF_2)_5CF_3$	1,1,1,2,2,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-октадекафтордец-3-ен
	F26sE	$C_2F_5CH=CHCF(CF_3)(CF_2)_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-пентадекафтор-5-(трифторметил)нон-3-ен
	F26tE	$C_2F_5CH=CHC(CF_3)_2CF_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,6,6,7,7,8,8,8-додекафтор-5,5-бис(трифторметил)окт-3-ен
25	F35E	$C_2F_5CF_2CH=CH-(CF_2)_4CF_3$	1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,8,9,9,10,10-октадекафтордец-4-ен
	F35iE	$C_2F_5CF_2CH=CH-CF_2CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,2,3,3,6,6,7,7,8,9,9,9-пентадекафтор-8-(трифторметил)нон-4-ен
	F35tE	$C_2F_5CF_2CH=CH-C(CF_3)_2C_2F_5$	1,1,1,2,2,3,3,7,7,8,8,8-додекафтор-6,6-бис(трифторметил)окт-4-ен
	F3i5E	$(CF_3)_2CFCH=CH-(CF_2)_4CF_3$	1,1,1,2,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-пентадекафтор-2-(трифторметил)нон-3-ен
	F3i5iE	$(CF_3)_2CFCH=CH-CF_2CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,5,5,6,6,7,8,8,8-додекафтор-2,7-бис(трифторметил)окт-3-ен
30	F3i5tE	$(CF_3)_2CFCH=CH-C(CF_3)_2C_2F_5$	1,1,1,2,6,6,7,7,7-нонафтор-2,5,5-трис(трифторметил)гепт-3-ен
	F44E	$CF_3(CF_2)_3CH=CH-(CF_2)_3CF_3$	1,1,1,2,2,3,3,4,4,7,7,8,8,9,9,10,10-октадекафтордец-5-ен
	F44iE	$CF_3(CF_2)_3CH=CH-CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,3,3,6,6,7,7,8,8,9,9,9-пентадекафтор-2-(трифторметил)нон-4-ен
	F44sE	$CF_3(CF_2)_3CH=CH-CF(CF_3)C_2F_5$	1,1,1,2,2,3,6,6,7,7,8,8,9,9,9-пентадекафтор-3-(трифторметил)нон-4-ен
	F44tE	$CF_3(CF_2)_3CH=CH-C(CF_3)_3$	1,1,1,5,5,6,6,7,7,8,8,8-додекафтор-2,2-бис(трифторметил)окт-3-ен
35	F4i4iE	$(CF_3)_2CFCF_2CH=CH-CF_2CF(CF_3)_2$	1,1,1,2,3,3,6,6,7,8,8,8-додекафтор-2,7-бис(трифторметил)окт-4-ен
	F4i4sE	$(CF_3)_2CFCF_2CH=CH-CF(CF_3)C_2F_5$	1,1,1,2,3,3,6,7,7,8,8,8-додекафтор-2,6-бис(трифторметил)окт-4-ен
	F4i4tE	$(CF_3)_2CFCF_2CH=CH-C(CF_3)_3$	1,1,1,5,5,6,7,7,7-нонафтор-2,2,6-трис(трифторметил)гепт-3-ен
	F4s4sE	$C_2F_5CF(CF_3)CH=CH-CF(CF_3)C_2F_5$	1,1,1,2,2,3,6,7,7,8,8,8-додекафтор-3,6-бис(трифторметил)окт-4-ен
	F4s4tE	$C_2F_5CF(CF_3)CH=CH-C(CF_3)_3$	1,1,1,5,6,6,7,7,7-нонафтор-2,2,5-трис(трифторметил)гепт-3-ен
40	F4t4tE	$(CF_3)_3CCH=CH-C(CF_3)_3$	1,1,1,6,6,6-гексафтор-2,2,5,5-тетракис(трифторметил)гекс-3-ен

Соединения формулы I могут быть получены путем контактирования перфторалкильодида формулы R^1I с перфторалкилтригидроолефином формулы $R^2CH=CH_2$ с образованием тригидройодперфторалкана формулы $R^1CH_2CHIR^2$. Данный тригидройодперфторалкан может затем быть подвергнут дегидройодированию с образованием $R^1CH=CHR^2$. Альтернативно, олефин $R^1CH=CHR^2$ может быть получен дегидройодированием тригидройодперфторалкана формулы $R^1CHICH_2R^2$, полученного, в свою очередь, путем взаимодействия перфторалкильодида формулы R^2I с перфторалкилтригидроолефином формулы $R^1CH=CH_2$.

Указанное контактирование перфторалкильодида с

перфторалкилтригидроолефином может быть произведено в периодическом режиме путем сочетания реагентов в подходящем реакционном сосуде, способном функционировать при возникающем давлении реагентов и продуктов при температуре реакции. Подходящие реакционные сосуды включают произведенные из нержавеющей стали, в частности аустенитного типа, и хорошо известных сплавов с высоким содержанием никеля, таких как медно-никелевые сплавы Monel®, сплавы на основе никеля Hastelloy® и хромоникелевые сплавы Inconel®.

Альтернативно, реакция может быть произведена в полупериодическом режиме, в которой реагент перфторалкилтригидроолефин добавляют к реагенту перфторалкилйодиду посредством подходящего для добавления устройства, такого как насос, при температуре реакции.

Отношение перфторалкилйодида к перфторалкилтригидроолефину должно быть между приблизительно 1:1 и приблизительно 4:1, предпочтительно от приблизительно 1,5:1 до 2,5:1. Отношения менее 1,5:1 имеют тенденцию приводить в результате к большому количеству 2:1 аддукта, как сообщается Jeanneaux et al. в *Journal of Fluorine Chemistry*, Vol. 4, pages 261-270 (1974).

Предпочтительные температуры для контактирования указанного перфторалкилйодида с указанным перфторалкилтригидроолефином находятся предпочтительно в интервале приблизительно 150°C - 300°C, предпочтительно, от приблизительно 170°C до приблизительно 250°C и, наиболее предпочтительно, от приблизительно 180°C до приблизительно 230°C.

Приемлемое время контактирования при взаимодействии перфторалкилйодида с перфторалкилтригидроолефином составляет от приблизительно 0,5 часа до 18 часов, предпочтительно, от приблизительно 4 до приблизительно 12 часов.

Тригидройодперфторалкан, полученный взаимодействием перфторалкилйодида с перфторалкилтригидроолефином, может применяться непосредственно на стадии дегидройодирования или может предпочтительно быть выделен и очищен путем дистилляции перед стадией дегидройодирования. Стадия дегидройодирования протекает при контактировании тригидройодперфторалкана с основанием.

Приемлемые основания включают гидроксиды щелочных металлов (например, гидроксид натрия или гидроксид калия), оксид щелочного металла (например оксид натрия), гидроксиды щелочноземельных металлов (например гидроксид кальция), оксиды щелочноземельных металлов (например оксид кальция), алкоголяты щелочных металлов (например метилат натрия или этилат натрия), водный раствор аммиака, амид натрия или смеси основных веществ, такие как натронная известь.

Предпочтительными основаниями являются гидроксид натрия и гидроксид калия.

Указанное контактирование тригидройодперфторалкана с основанием может протекать в жидкой фазе предпочтительно в присутствии растворителя, способного к растворению по меньшей мере части обоих реагентов. Растворители, приемлемые для стадии дегидройодирования, включают один или несколько полярных органических растворителей, таких как спирты (например, метанол, этанол, н-пропанол, изопропанол, н-бутанол, изобутанол и третичный бутанол), нитрилы (например, ацетонитрил, пропионитрил, бутиронитрил, бензонитрил или адипонитрил), диметилсульфоксид, N,N-диметилформаид, N,N-диметилацетамид или сульфолан.

Выбор растворителя может зависеть от точки кипения продукта и легкости отделения следов растворителя от продукта в течение очистки. Обычно хорошими растворителями для этой реакции являются этанол или изопропанол.

Обычно реакция дегидройодирования может протекать при добавлении одного из

реагентов (либо основания, либо тригидроидперфторалкана) к другому реагенту в подходящем реакционном сосуде. Указанный реакционный сосуд может быть изготовлен из стекла, керамики или металла и реакция предпочтительно перемешивается с помощью мешалки или перемешивающего механизма.

5 Приемлемые для реакции дегидроидирования температуры составляют от приблизительно 10°C до приблизительно 100°C, предпочтительно, от приблизительно 20°C до приблизительно 70°C. Реакция дегидроидирования может протекать при атмосферном давлении или пониженном или повышенном давлении.

10 Известны реакции дегидроидирования, в которых соединение формулы I отгоняется из реакционного сосуда по мере его образования.

Альтернативно, реакция дегидроидирования может быть проведена путем контактирования водного раствора указанного основания с раствором тригидроидперфторалкана в одном или нескольких органических растворителях с 15 низкой полярностью, таких как алкан (например, гексан, гептан или октан), ароматический углеводород (например, толуол), галогенированный углеводород (например, метиленхлорид, хлороформ, четыреххлористый углерод или перхлорэтилен) или простой эфир (например, диэтиловый эфир, метил-трет-бутиловый 20 эфир, тетрагидрофуран, 2-метилтетрагидрофуран, диоксан, диметоксиэтан, диглим или тетраглим), в присутствии катализатора межфазного переноса. Приемлемые катализаторы межфазного переноса включают галоидные соли четвертичного аммония (например, бромид тетрабутиламмония, гидросульфат тетрабутиламмония, хлорид триэтилбензиламмония, хлорид додецилтриметиламмония и хлорид 25 трикаприлилметиламмония), галоидные соли четвертичного фосфония (например, бромид трифенилметилфосфония и хлорид тетрафенилфосфония) или циклические полиэфирные соединения, известные из уровня техники как краун-эфиры (например, 18-краун-6 и 15-краун-5).

30 Альтернативно, реакция дегидроидирования может быть проведена в отсутствие растворителя при добавлении тригидроидперфторалкана к твердому или жидкому основанию.

Приемлемое время реакции дегидроидирования составляет от приблизительно 15 минут до приблизительно 6 часов или более, в зависимости от растворимости 35 реагентов. Обычно реакция дегидроидирования протекает быстро и требует приблизительно 30 минут - приблизительно три часа для завершения.

Соединение формулы I может быть выделено из смеси реакции дегидроидирования путем разделения фаз после добавления воды, путем дистилляции или при их 40 комбинации.

В другом примере осуществления настоящего изобретения фторолефины включают циклические ненасыщенные фторуглероды (цикло-[CX=CY(CZW)_n-]) (формула II), где X, Y, Z и W выбирают независимо из H и F и n является целым числом от 2 до 5). В 45 одном примере осуществления фторолефины формулы II имеют по меньшей мере приблизительно 3 атома углерода в молекуле. В другом примере осуществления фторолефины формулы II имеют по меньшей мере приблизительно 4 атома углерода в молекуле. В еще другом примере осуществления фторолефины формулы II имеют по меньшей мере приблизительно 5 атомов углерода в молекуле. Иллюстративные 50 циклические фторолефины формулы II перечислены в таблице 2.

Циклические ненасыщенные фторуглероды	Структура	Химическое название
FC-C1316cc	цикло- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}-$	1,2,3,3,4,4-гексафторциклобутен
HFC-C1334cc	цикло- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}-$	3,3,4,4-тетрафторциклобутен
HFC-C1436	цикло- $\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}-$	3,3,4,4,5,5-гексафторциклопентен
FC-C1418y	цикло- $\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2-$	1,2,3,3,4,4,5,5-октафторциклопентен
FC-C151-10y	цикло- $\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2-$	1,2,3,3,4,4,5,5,6,6-декафторциклогексен

Композиции по настоящему изобретению могут содержать одно соединение формулы I или формулы II, например одно из соединений в таблице 1 или таблице 2, или могут содержать комбинацию соединений формулы I или формулы II.

В другом примере осуществления фторолефины могут содержать соединения, которые перечислены в таблице 3.

Таблица 3		
Название	Структура	Химическое название
HFC-1114(TFE)	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	тетрафторэтилен
HFC-1216(HFP)	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CF}_2$	гексафторпропен
HFC-1225ye	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHF}$	1,2,3,3,3-пентафтор-1-пропен
HFC-1225zc	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CF}_2$	1,1,3,3,3-пентафтор-1-пропен
HFC-1225yc	$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$	1,1,2,3,3-пентафтор-1-пропен
HFC-1234ye	$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CHF}$	1,2,3,3-тетрафтор-1-пропен
HFC-1234yf	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$	2,3,3,3-тетрафтор-1-пропен
HFC-1234ze	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$	1,3,3,3-тетрафтор-1-пропен
HFC-1234yc	$\text{CH}_2\text{FCF}=\text{CF}_2$	1,1,2,3-тетрафтор-1-пропен
HFC-1234zc	$\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CF}_2$	1,1,3,3-тетрафтор-1-пропен
HFC-1243yf	$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$	2,3,3-трифтор-1-пропен
HFC-1243zf	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$	3,3,3-трифтор-1-пропен
HFC-1243yc	$\text{CH}_3\text{CF}=\text{CF}_2$	1,1,2-трифтор-1-пропен
HFC-1243zc	$\text{CH}_2\text{FCH}=\text{CF}_2$	1,1,3-трифтор-1-пропен
HFC-1243ye	$\text{CH}_2\text{FCF}=\text{CHF}$	1,2,3-трифтор-1-пропен
HFC-1243ze	$\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHF}$	1,3,3-трифтор-1-пропен
FC-1318my	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_3$	1,1,1,2,3,4,4,4-октафтор-2-бутен
FC-1318cy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$	1,1,2,3,3,4,4,4-октафтор-1-бутен
HFC-1327my	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$	1,1,1,2,4,4,4-гептафтор-2-бутен
HFC-1327ye	$\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,2,3,3,4,4,4-гептафтор-1-бутен
HFC-1327py	$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_3$	1,1,1,2,3,4,4-гептафтор-2-бутен
HFC-1327et	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHF}$	1,3,3,3-тетрафтор-2-(трифторметил)-1-пропен
HFC-1327cz	$\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$	1,1,3,3,4,4,4-гептафтор-1-бутен
HFC-1327cye	$\text{CF}_2=\text{CFCHFCF}_3$	1,1,2,3,4,4,4-гептафтор-1-бутен
HFC-1327cyc	$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$	1,1,2,3,3,4,4-гептафтор-1-бутен
HFC-1336yf	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CH}_2$	2,3,3,4,4,4-гексафтор-1-бутен
HFC-1336ze	$\text{CHF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$	1,3,3,4,4,4-гексафтор-1-бутен
HFC-1336eye	$\text{CHF}=\text{CFCHFCF}_3$	1,2,3,4,4,4-гексафтор-1-бутен
HFC-1336eyc	$\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$	1,2,3,3,4,4-гексафтор-1-бутен
HFC-1336pyu	$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CFCHFCF}_2$	1,1,2,3,4,4-гексафтор-2-бутен
HFC-1336qy	$\text{CH}_2\text{FCF}=\text{CFCF}_3$	1,1,1,2,3,4-гексафтор-2-бутен
HFC-1336pz	$\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_3$	1,1,1,2,4,4-гексафтор-2-бутен
HFC-1336mzy	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCHFCF}_2$	1,1,1,3,4,4-гексафтор-2-бутен
HFC-1336qc	$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CH}_2\text{F}$	1,1,2,3,3,4-гексафтор-1-бутен
HFC-1336pe	$\text{CF}_2=\text{CFCHFCHF}_2$	1,1,2,3,4,4-гексафтор-1-бутен

	HFC-1336ft	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)_2$	3,3,3-трифтор-2-(трифторметил)-1-пропен
	HFC-1345qz	$\text{CH}_2\text{FCH}=\text{CFCF}_3$	1,1,1,2,4-пентафтор-2-бутен
5	HFC-1345mzy	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCH}_2\text{F}$	1,1,1,3,4-пентафтор-2-бутен
	HFC-1345fz	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3,3,4,4,4-пентафтор-1-бутен
	HFC-1345mzz	$\text{CHF}_2\text{CH}=\text{CHCF}_3$	1,1,1,4,4-пентафтор-2-бутен
	HFC-1345sy	$\text{CH}_3\text{CF}=\text{CFCF}_3$	1,1,1,2,3-пентафтор-2-бутен
	HFC-1345fyc	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$	2,3,3,4,4-пентафтор-1-бутен
10	HFC-1345pyz	$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CHCHF}_2$	1,1,2,4,4-пентафтор-2-бутен
	HFC-1345cyc	$\text{CH}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$	1,1,2,3,3-пентафтор-1-бутен
	HFC-1345pyy	$\text{CH}_2\text{FCF}=\text{CFCHF}_2$	1,1,2,3,4-пентафтор-2-бутен
	HFC-1345eyc	$\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CF}=\text{CF}_2$	1,2,3,3,4-пентафтор-1-бутен
	HFC-1345ctm	$\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$	1,1,3,3,3-пентафтор-2-метил-1-пропен
15	HFC-1345ftp	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)(\text{CF}_3)$	2-(дифторметил)-3,3,3-трифтор-1-пропен
	HFC-1345fye	$\text{CH}_2=\text{CFCHFCF}_3$	2,3,4,4,4-пентафтор-1-бутен
	HFC-1345eyf	$\text{CHF}=\text{CFCH}_2\text{CF}_3$	1,2,4,4,4-пентафтор-1-бутен
	HFC-1345eze	$\text{CHF}=\text{CHCHFCF}_3$	1,3,4,4,4-пентафтор-1-бутен
	HFC-1345ezc	$\text{CHF}=\text{CHCF}_2\text{CHF}_2$	1,3,3,4,4-пентафтор-1-бутен
20	HFC-1345eye	$\text{CHF}=\text{CFCHFCF}_2$	1,2,3,4,4-пентафтор-1-бутен
	HFC-1354fzc	$\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CHF}_2$	3,3,4,4-тетрафтор-1-бутен
	HFC-1354ctp	$\text{CF}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)(\text{CH}_3)$	1,1,3,3-тетрафтор-2-метил-1-пропен
	HFC-1354etm	$\text{CHF}=\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$	1,3,3,3-тетрафтор-2-метил-1-пропен
	HFC-1354tfr	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)_2$	2-(дифторметил)-3,3-дифтор-1-пропен
25	HFC-1354my	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}_3$	1,1,1,2-тетрафтор-2-бутен
	HFC-1354mzy	$\text{CH}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$	1,1,1,3-тетрафтор-2-бутен
	FC-141-10myy	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-декафтор-2-пентен
	FC-141-10cy	$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,1,2,3,3,4,4,5,5,5-декафтор-1-пентен
30	HFC-1429mzt	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCF}_3$	1,1,1,4,4,4-гексафтор-2-(трифторметил)-2-бутен
	HFC-1429myz	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,2,4,4,5,5,5-нонафтор-2-пентен
	HFC-1429mzy	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,3,4,4,5,5,5-нонафтор-2-пентен
	HFC-1429eyc	$\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафтор-1-пентен
	HFC-1429czc	$\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,1,3,3,4,4,5,5,5-нонафтор-1-пентен
35	HFC-1429cycc	$\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$	1,1,2,3,3,4,4,5,5-нонафтор-1-пентен
	HFC-1429pyy	$\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,1,2,3,4,4,5,5,5-нонафтор-2-пентен
	HFC-1429myyc	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$	1,1,1,2,3,4,4,5,5-нонафтор-2-пентен
	HFC-1429myye	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCHFCF}_3$	1,1,1,2,3,4,5,5,5-нонафтор-2-пентен
40	HFC-1429eyym	$\text{CHF}=\text{CFCF}(\text{CF}_3)_2$	1,2,3,4,4,4-гексафтор-3-(трифторметил)-1-бутен

	HFC-1429cyzm	$\text{CF}_2=\text{CFCH}(\text{CF}_3)_2$	1,1,2,4,4,4-гексафтор-3-(трифторметил)-1-бутен
	HFC-1429mzt	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,4,4,4-гексафтор-2-(трифторметил)-2-бутен
	HFC-1429czym	$\text{CF}_2=\text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$	1,1,3,4,4,4-гексафтор-3-(трифторметил)-1-бутен
45	HFC-1438fy	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$	2,3,3,4,4,5,5,5-октафтор-1-пентен
	HFC-1438eycc	$\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$	1,2,3,3,4,4,5,5-октафтор-1-пентен
	HFC-1438ftmc	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$	3,3,4,4,4-пентафтор-2-(трифторметил)-1-бутен
	HFC-1438czzm	$\text{CF}_2=\text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$	1,1,4,4,4-пентафтор-3-(трифторметил)-1-бутен
	HFC-1438ezym	$\text{CHF}=\text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$	1,3,4,4,4-пентафтор-3-(трифторметил)-1-бутен
50	HFC-1438ctmf	$\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_3$	1,1,4,4,4-пентафтор-2-(трифторметил)-1-бутен
	HFC-1447fzy	$(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}=\text{CH}_2$	3,4,4,4-тетрафтор-3-(трифторметил)-1-бутен
	HFC-1447fz	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3,3,4,4,5,5-гептафтор-1-пентен
	HFC-1447fycc	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$	2,3,3,4,4,5,5-гептафтор-1-пентен

	HFC-1447czcf	$\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$	1,1,3,3,5,5,5-гептафтор-1-пентен
	HFC-1447mytm	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$	1,1,1,2,4,4,4-гептафтор-3-метил-2-бутен
	HFC-1447fyz	$\text{CH}_2=\text{CFCH}(\text{CF}_3)_2$	2,4,4,4-тетрафтор-3-(трифторметил)-1-бутен
	HFC-1447ezz	$\text{CHF}=\text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$	1,4,4,4-тетрафтор-3-(трифторметил)-1-бутен
5	HFC-1447qzt	$\text{CH}_2\text{FCH}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$	1,4,4,4-тетрафтор-2-(трифторметил)-2-бутен
	HFC-1447syt	$\text{CH}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$	2,4,4,4-тетрафтор-2-(трифторметил)-2-бутен
	HFC-1456szt	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$	3-(трифторметил)-4,4,4-трифтор-2-бутен
	HFC-1456szy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_3$	3,4,4,5,5,5-гексафтор-2-пентен
10	HFC-1456mstz	$\text{CF}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCF}_3$	1,1,1,4,4,4-гексафтор-2-метил-2-бутен
	HFC-1456fzce	$\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CHF}_2$	3,3,4,5,5,5-гексафтор-1-пентен
	HFC-1456ftmf	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_3$	4,4,4-трифтор-2-(трифторметил)-1-бутен
	FC-151-12c	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}=\text{CF}_2$	1,1,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-додекафтор-1-гексен (или перфтор-1-гексен)
15	FC-151-12mcy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,6-додекафтор-3-гексен (или перфтор-3-гексен)
	FC-151-12mmtt	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,4,4,4-гексафтор-2,3-бис(трифторметил)-2-бутен
	FC-151-12mmzz	$(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CFCF}_3$	1,1,1,2,3,4,5,5,5-нонафтор-4-(трифторметил)-2-пентен
	HFC-152-11mmtz	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHC}_2\text{F}_5$	1,1,1,4,4,5,5,5-октафтор-2-(трифторметил)-2-пентен
	HFC-152-11mmyyz	$(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CHCF}_3$	1,1,1,3,4,5,5,5-октафтор-4-(трифторметил)-2-пентен
20	PFBE (или HFC-1549fz)	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3,3,4,4,5,5,6,6,6-нонафтор-1-гексен (или перфторбутилэтилен)
	HFC-1549fztmm	$\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CF}_3)_3$	4,4,4-трифтор-3,3-бис(трифторметил)-1-бутен
	HFC-1549mmtts	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)$	1,1,1,4,4,4-гексафтор-3-метил-2-(трифторметил)-2-бутен
25	HFC-1549fycz	$\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$	2,3,3,5,5,5-гексафтор-4-(трифторметил)-1-пентен
	HFC-1549myts	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$	1,1,1,2,4,4,5,5,5-нонафтор-3-метил-2-пентен
	HFC-1549mzzz	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$	1,1,1,5,5,5-гексафтор-4-(трифторметил)-2-пентен
	HFC-1558szy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_3$	3,4,4,5,5,6,6,6-октафтор-2-гексен
	HFC-1558fzccc	$\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$	3,3,4,4,5,5,6,6-октафтор-2-гексен
30	HFC-1558mmtzc	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCF}_2\text{CH}_3$	1,1,1,4,4-пентафтор-2-(трифторметил)-2-пентен
	HFC-1558ftmf	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$	4,4,5,5,5-пентафтор-2-(трифторметил)-1-пентен
	HFC-1567fts	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$	3,3,4,4,5,5,5-гептафтор-2-метил-1-пентен
	HFC-1567szz	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$	4,4,5,5,6,6,6-гептафтор-2-гексен
	HFC-1567fzfc	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	4,4,5,5,6,6,6-гептафтор-1-гексен
35	HFC-1567sfyy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFC}_2\text{H}_5$	1,1,1,2,2,3,4-гептафтор-3-гексен
	HFC-1567fzfy	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$	4,5,5,5-тетрафтор-4-(трифторметил)-1-пентен
	HFC-1567myzzm	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$	1,1,1,2,5,5,5-гептафтор-4-метил-2-пентен
	HFC-1567mmytyf	$(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFC}_2\text{H}_5$	1,1,1,3-тетрафтор-2-(трифторметил)-2-пентен
40	FC-161-14myy	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-тетрадекафтор-2-гептен
	FC-161-14mcy	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7-тетрадекафтор-2-гептен
	HFC-162-13mzy	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-тридекафтор-2-гептен
	HFC-162-13myz	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,4,4,5,5,6,6,7,7,7-тридекафтор-2-гептен
	HFC-162-13mcyz	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,2,4,5,5,6,6,7,7,7-тридекафтор-3-гептен
45	HFC-162-13mcyz	$\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$	1,1,1,2,2,3,5,5,6,6,7,7,7-тридекафтор-3-гептен

Соединения, перечисленные в таблице 2 и таблице 3, являются коммерчески доступными или могут быть получены способами, известными из уровня техники или описанными в настоящем описании.

1,1,1,4,4-Пентафтор-2-бутен может быть получен из 1,1,1,2,4,4-гексафторбутана ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CHF}_2\text{CF}_3$) путем дегидрофторирования над твердым КОН в паровой фазе при комнатной температуре. Синтез 1,1,1,2,4,4-гексафторбутана описан в US 6066768, включенном сюда посредством ссылки.

1,1,1,4,4,4-Гексафтор-2-бутен может быть получен из 1,1,1,4,4,4-гексафтор-2-йодбутана ($\text{CF}_3\text{CHICH}_2\text{CF}_3$) при взаимодействии с КОН, используя катализатор межфазного переноса при приблизительно 60°C . Синтез 1,1,1,4,4,4-гексафтор-2-йодбутана может быть проведен путем взаимодействия перфторметилйодида (CF_3I) и 3,3,3-трифторпропена ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$) при приблизительно 200°C под автогенным давлением в течение приблизительно 8 часов.

3,4,4,5,5,5-Гексафтор-2-пентен может быть получен путем дегидрофторирования 1,1,1,2,2,3,3-гептафторпентана ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$) с применением твердого КОН или над углеродным катализатором при $200\text{--}300^\circ\text{C}$. 1,1,1,2,2,3,3-Гептафторпентан может быть получен путем гидрирования 3,3,4,4,5,5,5-гептафтор-1-пентена ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$).

1,1,1,2,3,4-Гексафтор-2-бутен может быть получен путем дегидрофторирования 1,1,1,2,3,3,4-гептафторбутана ($\text{CH}_2\text{FCF}_2\text{CHFCF}_3$) с применением твердого КОН.

1,1,1,2,4,4-Гексафтор-2-бутен может быть получен путем дегидрофторирования 1,1,1,2,2,4,4-гептафторбутана ($\text{CHF}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) с применением твердого КОН.

1,1,1,3,4,4-Гексафтор-2-бутен может быть получен путем дегидрофторирования 1,1,1,3,3,4,4-гептафторбутана ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$) с применением твердого КОН.

1,1,1,2,4-Пентафтор-2-бутен может быть получен путем дегидрофторирования 1,1,1,2,2,3-гексафторбутана ($\text{CH}_2\text{FCH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) с применением твердого КОН.

1,1,1,3,4-Пентафтор-2-бутен может быть получен путем дегидрофторирования 1,1,1,3,3,4-гексафторбутана ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{F}$) с применением твердого КОН.

1,1,1,3-Тетрафтор-2-бутен может быть получен путем взаимодействия 1,1,1,3,3-пентафторбутана ($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CH}_3$) с водным КОН при 120°C .

1,1,1,4,4,5,5,5-Октафтор-2-пентен может быть получен из ($\text{CF}_3\text{CHICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) путем взаимодействия с КОН с применением катализатора межфазного переноса при приблизительно 60°C . Синтез 4-йод-1,1,1,2,2,5,5,5-октафторпентана может проводиться путем взаимодействия перфторэтилйодида ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$) и 3,3,3-трифторпропена при приблизительно 200°C под автогенным давлением в течение приблизительно 8 часов.

1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-Декафтор-3-гексен может быть получен из 1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-декафтор-3-йодгексана ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CHICH}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$) путем взаимодействия с КОН с применением катализатора межфазного переноса при приблизительно 60°C . Синтез 1,1,1,2,2,5,5,6,6,6-декафтор-3-йодгексана может проводиться путем взаимодействия перфторэтилйодида ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{I}$) и 3,3,4,4,4-пентафтор-1-бутена ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$) при приблизительно 200°C под автогенным давлением в течение приблизительно 8 часов.

1,1,1,4,5,5,5-Гептафтор-4-(трифторметил)-2-пентен может быть получен путем дегидрофторирования 1,1,1,2,5,5,5-гептафтор-4-йод-2-(трифторметил)пентана ($\text{CF}_3\text{CHICH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$) с КОН в изопропанол. $\text{CF}_3\text{CHICH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$ получается по реакции $(\text{CF}_3)_2\text{CFI}$ с $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CH}_2$ при высокой температуре, такой как приблизительно 200°C .

1,1,1,4,4,5,5,6,6,6-Декафтор-2-гексен может быть получен путем

взаимодействия 1,1,1,4,4,4-гексафтор-2-бутена ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$) с тетрафторэтиленом ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$) и пентафторидом сурьмы (SbF_5).

2,3,3,4,4-Пентафтор-1-бутен может быть получен путем дегидрофторирования 1,1,2,2,3,3-гексафторбутана над фторированным оксидом алюминия при повышенной температуре.

2,3,3,4,4,5,5-Октафтор-1-пентен может быть получен путем дегидрофторирования 2,2,3,3,4,4,5,5-нонафторпентана над твердым КОН.

1,2,3,3,4,4,5,5-Октафтор-1-пентен может быть получен путем дегидрофторирования 2,2,3,3,4,4,5,5-нонафторпентана над фторированным оксидом алюминия при повышенной температуре.

Большинство соединений формулы I, формулы II, таблицы 1, таблицы 2 и таблицы 3 существует в виде различных конфигурационных изомеров или стереоизомеров. Когда конкретный изомер не указан, настоящее изобретение имеет целью включать все индивидуальные конфигурационные изомеры, индивидуальные стереоизомеры или любую их комбинацию. Например, подразумевается, что F11E представляет E-изомер, Z-изомер или любую комбинацию или смесь обоих изомеров в любом соотношении. В качестве другого примера, подразумевается, что HFC-1225ue представляет E-изомер, Z-изомер или любую комбинацию или смесь обоих изомеров в любом соотношении.

Используемый в настоящем описании термин «азетропообразователь» описывает любое соединение, которое может быть эффективно при отделении фторолефинов от смеси, содержащей HF и фторолефин, в процессе азеотропной дистилляции. В число применимых азеотропообразователей входят те соединения, которые образуют азеотропы с одним или несколькими компонентами смеси, включая фторолефины, HF и возможные фторуглероды, для которых точка кипения по меньшей мере одного из таких азеотропов находится ниже точки кипения азеотропа фторолефин/HF.

Азеотропообразователи могут быть выбраны из группы, состоящей из углеводородов, хлоруглеродов, хлорфторуглеродов, хлорфторуглеродов, фторуглеродов, перфторуглеродов, фторэфиров, HFPO, SF_6 , хлора, гексафторацетона и их смесей.

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

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

Хлорфторуглеродные (CFC) азеотропообразователи охватывают соединения, содержащие соединения с углеродом, хлором и фтором. Иллюстративные CFC включают, но без ограничения этим, дихлордифторметан (CFC-12), 2-хлор-1,1,2-трифторэтилен, хлорпентафторэтан (CFC-115), 1,2-дихлор-1,1,2,2-тетрафторэтан (CFC-114), 1,1-дихлор-1,2,2,2-тетрафторэтан (CFC-114a), 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтан (CFC-113), 1,1,1-трихлор-2,2,2-трифторэтан (CFC-113a), 1,1,2-трихлор-1,2,3,3,3-пентафторпропан (CFC-215bb), 2,2-дихлор-1,1,1,3,3,3-гексафторпропан (CFC-216aa), 1,2-дихлор-1,1,2,3,3,3-гексафторпропан (CFC-216ba), 2-

хлор-1,1,1,2,3,3,3-гептафторпропан (CFC-217ba), 2-хлор-1,1,3,3,3-пентафторпропен (CFC-1215xc) и их смеси.

Хлорфторуглеродные (HCFC) азеотропообразователи охватывают соединения с углеродом, хлором, фтором и водородом. Иллюстративные HCFC включают, но без ограничения этим, дихлорфторметан (HCFC-21), 1,1-дихлор-3,3,3-трифторэтан (HCFC-123), 1,1-дихлор-1-фторэтан (HCFC-141b), 2-хлор-1,1,1,2-тетрафторэтан (HCFC-124), 1-хлор-1,1,2,2-тетрафторэтан (HCFC-124a), 2-хлор-1,1,1-трифторэтан (HCFC-133a), 1-хлор-1,1-дифторэтан (HCFC-142b), 2-хлор-1,1-дифторэтилен (HCFC-1122) и их смеси.

Фторуглеродные (HFC) азеотропообразователи охватывают соединения, которые содержат углерод, водород и фтор. Иллюстративные HFC включают, но без ограничения этим, 1,1,2-трифторэтилен (HFC-1123), 1,1-дифторэтилен (HFC-1132a), 1,2,3,3,3-пентафторпропен (HFC-1225ue, один из Z- или E-изомеров или их смесь), 2,3,3,3-тетрафторпропен (HFC-1234yf), 3,3,3-трифторпропен (HFC-1243zf), 1,3,3,3-тетрафторпропен (HFC-1234ze, один из Z- или E-изомеров или их смесь), 1,1,1,3,4,4,5,5,5-нонафтор-2-пентен (HFC-1429mzy), 1,1,1,2,2,4,5,5,6,6,7,7,7-тридекафтор-3-гептен (HFC-162-13mcyz), 1,1,1,2,2,3,5,5,6,6,7,7,7-тридекафтор-3-гептен (HFC-162-13mcyz) и их смеси.

Перфторуглеродные (PFC) азеотропообразователи охватывают соединения только с углеродом и фтором. Иллюстративные PFC включают, но без ограничения этим, гексафторэтан (PFC-116), октафторпропан (PFC-218), 1,1,1,4,4,4-гексафтор-2-бутин (PFBU-2), гексафторпропилен (HFP, PFC-1216), гексафторциклопропан (PFC-C216), октафторциклобутан (PFC-C318), декафторбутан (PFC-31-10, любой изомер(ы)), 2,3-дихлор-1,1,1,4,4,4-гексафтор-2-бутен (PFC-1316mxx), октафтор-2-бутен (PFC-1318mu, цис и транс), гексафторбутадиеп (PFC-2316) и их смеси.

Фторэфирные азеотропообразователи охватывают соединения с углеродом, фтором, необязательно, водородом и по меньшей мере одним кислородом эфирной группы. Иллюстративные фторэфиры включают, но без ограничения этим, трифторметилдифторметилловый простой эфир (CF₃OCHF₂, HFOC-125E), 1,1-дифтордиметилловый простой эфир, тетрафтордиметилловый простой эфир (HFOC-134E), дифторметилметилловый простой эфир (CHF₂OCH₃, HFOC-152aE), пентафторэтилметилловый простой эфир и их смеси.

Различные другие соединения, которые могут быть полезны в качестве азеотропообразователей, включая HFPO, хлор (Cl₂), гексафторацетон, PMVE (перфторметилвинилловый простой эфир), PEVE (перфторэтилвинилловый простой эфир) и их смеси.

Азеотропообразователи, такие как описаны выше, являются коммерчески доступными или могут быть получены методами, известными из уровня техники.

Если не определено иное, все используемые в настоящем описании технические и научные термины имеют то же самое значение, которое обычно понимается средним специалистом в данной области техники, к которому относится данное изобретение.

Хотя могут применяться в практике или тестировании примеров осуществления настоящего изобретения методы и материалы, аналогичные или эквивалентные описанным в настоящем описании, приемлемые методы и материалы описаны ниже.

Все публикации, заявки на патент, патенты и другие упомянутые в настоящем описании ссылки включены посредством ссылки полностью, если не цитируется конкретный отрывок. В случае конфликта настоящее описание, включая определения, будет иметь преимущественную силу. Кроме того, материалы, методы и примеры являются только иллюстративными и не предполагают ограничения.

2. Способ отделения с помощью азеотропной дистилляции без азеотропообразователя

Было обнаружено, что некоторые фторолефины образуют азеотропные композиции с HF. Как правило, азеотропная композиция фторолефин/HF будет кипеть при более низкой температуре, чем одно из двух соответствующих чистых соединений. Несколько примеров таких азеотропов фторолефин/HF описано в заявках на патент США № 2007-0100173 A1, 2007-0100174 A1, 2007-0099811 A1, 2007-0100175 A1, 2007-0100176 A1 и 2006-0116538 A1.

Неожиданно было определено, что в некоторых случаях азеотропные композиции, содержащие фторолефины и HF, могут образовывать две жидкие фазы, когда конденсируются и/или охлаждаются. Две фазы содержат фторолефин-обогащенную фазу и HF-обогащенную фазу. Данное фазовое поведение делает возможным уникальный метод разделения, использующий разделение жидкость-жидкость (такое как декантация) двух фаз, что не является возможным в случае многих насыщенных фторуглеводородов, которые обычно не приводят к фазовому разделению аналогичным образом.

В одном примере осуществления настоящее раскрытие обеспечивает способ разделения смеси, содержащей HF и фторолефин, где указанный способ включает а) подачу композиции, содержащей HF и фторолефин, в первую дистилляционную колонну; б) отведение азеотропной композиции, содержащей HF и фторолефин, в качестве первого дистиллята и либо i) HF, либо ii) фторолефина в качестве композиции кубового остатка первой колонны; с) конденсацию первого дистиллята с образованием двух жидких фаз: i) HF-обогащенной фазы и ii) фторолефин-обогащенной фазы; и d) рециркуляцию первой жидкой фазы, обогащенной тем же самым соединением, которое удаляется в качестве кубового остатка первой колонны, где указанной первой жидкой фазой является либо i) HF-обогащенная фаза, либо ii) фторолефин-обогащенная фаза, обратно в первую дистилляционную колонну.

Кроме того, в другом примере осуществления изобретения способ, описанный выше, может дополнительно включать подачу второй жидкой фазы, не подвергающейся рециркуляции на стадии (d), где указанной второй жидкой фазой является либо i) HF-обогащенная фаза, либо ii) фторолефин-обогащенная фаза, во вторую зону дистилляции и выделение соединения, не выделенного на стадии (b) в качестве композиции кубового остатка первой колонны, в качестве композиции кубового остатка второй колонны.

В другом примере осуществления предлагается способ отделения фторолефина от смеси, содержащей фтороводород и указанный фторолефин, где указанный фторолефин присутствует в концентрации, большей, чем концентрация фтороводорода и указанного фторолефина в азеотропе, где указанный способ включает а) подачу указанной смеси, содержащей фтороводород и указанный фторолефин, в первую дистилляционную колонну; б) отведение азеотропной композиции, содержащей фтороводород и фторолефин, в качестве первого дистиллята из первой дистилляционной колонны; с) извлечение фторолефина, по существу свободного от фтороводорода, в качестве композиции первого кубового остатка из первой дистилляционной колонны; и d) конденсацию первого дистиллята с образованием двух жидких фаз: i) фтороводород-обогащенной фазы и ii) фторолефин-обогащенной фазы; и e) рециркуляцию фторолефин-обогащенной фазы в первую дистилляционную колонну.

В другом примере осуществления способ может дополнительно включать

а) подачу фтороводород-обогащенной фазы во вторую дистилляционную колонну и б) извлечение фтороводорода, по существу свободного от фторолефина, из нижней части второй дистилляционной колонны.

В другом примере осуществления второй дистиллят, содержащий HF и фторолефин, может подвергаться рециркуляции к двум жидким фазам.

В одном примере осуществления композиция, содержащая HF и фторолефин, имеет концентрацию фторолефина, которая больше, чем концентрация фторолефина и HF в азеотропе, первая дистилляционная колонна отводит избыток фторолефина из нижней части колонны, а азеотропная композиция выходит из верхней части колонны в качестве дистиллята. В другом примере осуществления азеотропная композиция, содержащая HF и фторолефин, может быть конденсирована и охлаждена с образованием, таким образом, двух жидких фаз: HF-обогащенной фазы и фторолефин-обогащенной фазы.

В одном примере осуществления фторолефин-обогащенная фаза рециркулирует обратно в первую дистилляционную колонну и HF-обогащенная фаза подается во вторую дистилляционную колонну. Поскольку HF-обогащенная фаза может иметь HF сверх азеотропной композиции для HF/фторолефина, избыток HF будет отводиться из нижней части второй дистилляционной колонны.

Один пример осуществления данного способа иллюстрируется, обращаясь теперь к фиг.1. Композиция, содержащая HF и фторолефин, подается в первую колонну 110 посредством потока 100. Данная первая колонна работает в подходящих для приближения к азеотропу HF/фторолефин с низкой температурой кипения условиях. Поскольку фторолефин подается в данную первую колонну в избытке относительно необходимого для образования азеотропа с HF, фторолефин извлекается в качестве кубового остатка колонны посредством потока 120, в то время как композиция, близкая к азеотропу HF/фторолефин, извлекается в качестве дистиллята посредством потока 130. Поток 130 конденсируется в 140, смешивается с почти азеотропной композицией, рециркулируемой из второй колонны 210 посредством потока 250, и объединенный поток подвергается частичному охлаждению в теплообменнике 160 и направляется к декантатору 180, где объединенный поток 170 разделяется на фторолефин-обогащенный (190) и HF-обогащенный (200) потоки. Поток 190 рециркулирует в первую колонну в качестве флегмы. Поток 200 подается на верхнюю ступень разделения второй дистилляционной колонны 210, работающей в таких условиях, чтобы приближаться к азеотропу HF/фторолефин. Поскольку HF подается в данную вторую колонну в избытке относительно необходимого для образования низкикопящего азеотропа HF/фторолефин, HF извлекается в качестве кубового остатка колонны посредством потока 220, в то время как композиция, близкая к азеотропу HF/фторолефин, извлекается в качестве дистиллята посредством потока 230. Поток 230 конденсируется в 240, смешивается с близкой к азеотропной композицией из первой колонны посредством потока 150 и подается в теплообменник 160 и затем декантатор 180.

В другом примере осуществления предлагается способ отделения фтороводорода от смеси, содержащей фтороводород и фторолефин, где фтороводород присутствует в концентрации, большей, чем концентрация фтороводорода и указанного фторолефина в азеотропе, где указанный способ включает а) подачу указанной смеси, содержащей фтороводород и фторолефин, в первую дистилляционную колонну; б) отведение азеотропной композиции, содержащей фторолефин и HF, в качестве первого дистиллята из первой дистилляционной колонны; с) извлечение фтороводорода, по

существованию свободного от фторолефина, из нижней части первой дистилляционной колонны;

д) конденсацию первого дистиллята с образованием двух жидких фаз: фторолефин-обогащенной фазы и фтороводород-обогащенной фазы; и е) рециркуляцию HF-обогащенной фазы в первую дистилляционную колонну.

В другом примере осуществления способ может дополнительно включать а) подачу фторолефин-обогащенной фазы во вторую дистилляционную колонну и б) извлечение фторолефина, по существу свободного от фтороводорода, из нижней части второй дистилляционной колонны.

В другом примере осуществления способ может дополнительно включать рециркуляцию фтороводород-обогащенной фазы в первую дистилляционную колонну.

В другом примере осуществления композиция, содержащая HF и фторолефин, имеет большую концентрацию HF, чем для азеотропной композиции HF и фторолефина.

Избыток HF может быть отведен из нижней части первой дистилляционной колонны, а азеотропная композиция выходит в качестве дистиллята. В другом примере осуществления азеотропная композиция, содержащая HF и фторолефин, может быть конденсирована и охлаждена с образованием, таким образом, двух жидких фаз: HF-обогащенной фазы и фторолефин-обогащенной фазы. В случае данного примера осуществления HF-обогащенная фаза рециркулируется обратно в первую дистилляционную колонну, а фторолефин-обогащенная фаза подается во вторую дистилляционную колонну. Поскольку фторолефин-обогащенная фаза может содержать фторолефин сверх азеотропной композиции для HF/фторолефина, избыток фторолефина может быть отведен из нижней части второй дистилляционной колонны в качестве фторолефина, по существу свободного от HF.

Другой пример осуществления данного способа иллюстрируется, снова обращаясь к фиг. 1. Композиция, содержащая HF и фторолефин, подается в первую колонну 110 посредством потока 100. Данная первая колонна работает в подходящих для приближения к азеотропу HF/фторолефин с низкой температурой кипения условиях. Поскольку HF подается в данную первую колонну в избытке относительно необходимого для образования азеотропа с фторолефином, HF извлекается в качестве кубового остатка колонны посредством потока 120, в то время как композиция, близкая к азеотропу HF/фторолефин, извлекается в качестве дистиллята посредством потока 130. Поток 130 конденсируется в 140, смешивается с почти азеотропной композицией, рециркулируемой из второй колонны посредством потока 250, и объединенный поток подвергается частичному охлаждению в теплообменнике 160 и направляется к декантатору 180, где объединенный поток 170 разделяется на HF-обогащенный (190) и фторолефин-обогащенный (200) потоки. Поток 190 рециркулируется в первую колонну в качестве флегмы. Поток 200 подается на верхнюю ступень разделения второй дистилляционной колонны 210, работающей в таких условиях, чтобы приближаться к азеотропу HF/фторолефин. Поскольку фторолефин подается в данную вторую колонну в избытке относительно необходимого для образования азеотропа HF/фторолефин с низкой температурой кипения, фторолефин извлекается в качестве кубового остатка колонны посредством потока 220, в то время как композиция, близкая к азеотропу HF/фторолефин, извлекается в качестве дистиллята посредством потока 230. Поток 230 конденсируется в 240, смешивается с близкой к азеотропной точке композицией из первой колонны посредством потока 150 и подается в теплообменник 160 и затем декантатор 180.

В одном примере осуществления рабочие условия для первой и второй

дистилляционных колонн будут зависеть от фторолефина, подвергаемого очистке, и относительных количеств HF и фторолефина в композиции, которую разделяют.

В одном примере осуществления первая и вторая дистилляционные колонны могут работать при от приблизительно 14,7 фунт/кв.дюйм (101 кПа) до приблизительно 300 фунт/кв.дюйм (2068 кПа), с температурой в верхней части от приблизительно -50°C до приблизительно 200°C и температурой в нижней части от приблизительно -30°C до приблизительно 220°C. В другом примере осуществления давление будет варьировать от приблизительно 50 фунт/кв.дюйм (345 кПа) до приблизительно 250 фунт/кв.дюйм (1724 кПа), с температурой в верхней части от приблизительно -25°C до приблизительно 100°C и температурой в нижней части от приблизительно 0°C до приблизительно 150°C.

3. Способ отделения с помощью азеотропной дистилляции с азеотропообразователем

Азеотропная дистилляция для отделения фторолефина из смеси HF и фторолефина может в другом примере осуществления быть проведена с применением азеотропообразующего соединения. Для способа с участием азеотропообразователя не нужно, чтобы происходило фазовое разделение азеотропной композиции при конденсации и охлаждении, как описано выше.

В одном примере осуществления азеотропообразователь служит для того, чтобы обеспечить повышение фазового разделения жидкость-жидкость для систем, где это разделение иначе могло быть неэффективным.

В одном примере осуществления фторолефин присутствует в смеси HF/фторолефин в концентрации, большей, чем концентрация азеотропа фторолефина и HF. Таким образом, в одном примере осуществления предлагается способ очистки фторолефина из смеси, содержащей фторолефин и HF, где указанный фторолефин присутствует в указанной смеси в концентрации, большей, чем концентрация азеотропа для указанного фторолефина и HF, где указанный способ включает

а) добавление азеотропообразователя к смеси, содержащей фторолефин и HF, таким образом, формируя вторую смесь;

б) дистилляцию указанной второй смеси на первом этапе дистилляции с образованием композиции первого дистиллята, содержащей HF, фторолефин и азеотропообразователь, и композиции первого кубового остатка, содержащей фторолефин, по существу свободный от HF и азеотропообразователя;

в) конденсацию указанной композиции первого дистиллята с образованием двух жидких фаз: i) HF-обогащенной фазы и ii) обогащенной азеотропообразователем фазы; и

д) необязательно рециркуляцию обогащенной азеотропообразователем фазы обратно на первый этап дистилляции. В другом примере осуществления способ дополнительно включает подачу HF-обогащенной фазы на второй этап дистилляции и образование композиции второго дистиллята, содержащей азеотропообразователь, фторолефин и HF, и композиции кубового остатка, содержащей HF, по существу свободной от фторолефина и азеотропообразователя. В другом примере осуществления способ может дополнительно включать рециркуляцию указанной композиции второго дистиллята обратно к двум жидким фазам.

Способ отделения фторолефина от первой композиции, содержащей HF и фторолефин, включает контактирование указанной первой композиции с азеотропообразователем с образованием второй композиции. Контактное взаимодействие может протекать в первой дистилляционной колонне, или вторая композиция может

образовываться путем смешивания компонентов до подачи в дистилляционную колонну на стадии предварительного смешивания.

5 Массовое соотношение HF и фторолефина в первой композиции будет зависеть от способов приготовления композиции. В одном примере осуществления HF может составлять от приблизительно 3% масс. до приблизительно 85% масс. композиции; фторолефин может составлять от приблизительно 97% масс. до приблизительно 15% масс.

10 В другом примере осуществления HF может составлять от приблизительно 5% масс. до приблизительно 50% масс., и фторолефин может составлять от приблизительно 95% масс. до приблизительно 50% масс.

В еще одном примере осуществления композиция, содержащая HF и фторолефин, может быть получена в реакторе для дегидрофторирования в мольном соотношении 50/50 HF к фторолефину.

15 В одном примере осуществления композиции, содержащие HF и фторолефин, могут быть получены любым обычным способом, чтобы смешать желаемые количества индивидуальных компонентов. Предпочтительным способом является взвешивание желаемых количеств компонентов и после этого смешивание компонентов в подходящем сосуде. Может быть использовано перемешивание, если это необходимо.

20 Альтернативно, композиции, содержащие HF и фторолефин, могут быть получены путем подачи выходящего продукта из реактора, включая реактор для дегидрофторирования, который содержит HF и фторолефин, к первой дистилляционной колонне. Азеотропообразователь может быть добавлен через отдельное место подачи, так что в дистилляционной колонне непосредственно образуется вторая композиция. Альтернативно, азеотропообразователь может смешиваться с первой композицией, содержащей HF и фторолефин, с образованием, таким образом, второй композиции до дистилляционной колонны на стадии предварительного смешивания.

25 В одном примере осуществления способа отделения композиция, содержащая фторолефин и HF, подается непосредственно в первую дистилляционную колонну. В другом примере осуществления фторолефин и HF могут предварительно смешиваться с азеотропообразователем до дистилляционной колонны. Стадия предварительного смешивания может протекать в теплообменнике (160 на фиг.2). Затем охлажденная смесь подается в декантатор (180 на фиг.2) до подачи в первую дистилляционную колонну.

30 В одном примере осуществления композиция первого дистиллята содержит азеотроп HF и азеотропообразователь с низкой температурой кипения, необязательно содержащий незначительные количества фторолефина. Кроме того, в другом примере осуществления из нижней части первой дистилляционной колонны может быть извлечен фторолефин, по существу свободный от HF и необязательно с незначительным количеством азеотропообразователя.

45 Рабочие параметры первой дистилляционной колонны будут сильно зависеть от азеотропообразователя, используемого в процессе отделения. Обычно первая дистилляционная колонна может работать под давлением от приблизительно 14,7 фунт/кв.дюйм (101 кПа) до приблизительно 500 фунт/кв.дюйм (3448 кПа) с температурой в верхней части от приблизительно -50°C до приблизительно 100°C и температурой в нижней части от приблизительно -30°C до приблизительно 200°C. В другом примере осуществления первая дистилляционная колонна будет работать под давлением от приблизительно 100 фунт/кв.дюйм (690 кПа) до приблизительно 400

фунт/кв.дюйм (2758 кПа) с температурой в верхней части колонны от приблизительно -50°C до приблизительно 50°C и температурой в нижней части колонны от приблизительно 10°C до приблизительно 150°C .

5 К удивлению, было вычислено, что в незначительных случаях азеотропы HF и используемых в качестве азеотропообразователей соединений разделяются на HF-обогащенную и обогащенную азеотропообразователем жидкие фракции при конденсации и охлаждении. В одном примере осуществления композиция первого дистиллята может подаваться в зону разделения жидкости (например декантатор).
10 Композиция первого дистиллята, содержащая азеотроп HF и азеотропообразователь, может подвергаться фазовому разделению с образованием двух жидких фаз: одну HF-обогащенную и другую обогащенную азеотропообразователем. Фаза с более низкой плотностью может извлекаться из верхней части зоны разделения жидкости, и фаза с более высокой плотностью может извлекаться из нижней части зоны разделения
15 жидкости. Обогащенная азеотропообразователем фаза (либо более высокой, либо более низкой плотности) может подаваться обратно в первую дистилляционную колонну. В одном примере осуществления HF-обогащенная фаза может подаваться в первую дистилляционную колонну или в другом примере осуществления HF-обогащенная фаза может разделяться, чтобы направлять некоторую часть обратно в
20 первую дистилляционную колонну (для того, чтобы получить больше флегмы и позволить первой дистилляционной колонне работать должным образом), а оставшаяся часть может подаваться во вторую дистилляционную колонну. Вторая дистилляционная колонна дает возможность извлекать HF, по существу свободный от фторолефина и азеотропообразователя, в качестве композиции кубового остатка. Композиция из верхней части, содержащая фторолефин, HF и азеотропообразователь, может подвергаться рециркуляции в зону разделения жидкости, быть использована иным путем или отведена. Рабочие параметры второй дистилляционной колонны
30 будут сильно зависеть от азеотропообразователя, используемого в процессе отделения. Обычно вторая дистилляционная колонна может работать под давлением от приблизительно 14,7 фунт/кв.дюйм (101 кПа) до приблизительно 500 фунт/кв.дюйм (3448 кПа) с температурой в верхней части от приблизительно -50°C до приблизительно 100°C и температурой в нижней части от приблизительно -30°C до
35 приблизительно 200°C . В другом примере осуществления первая дистилляционная колонна будет работать под давлением от приблизительно 100 фунт/кв.дюйм (690 кПа) до приблизительно 400 фунт/кв.дюйм (2758 кПа) с температурой в верхней части колонны от приблизительно -25°C до приблизительно 50°C и температурой в нижней части колонны от приблизительно 0°C до приблизительно 150°C .

40 Обращаясь теперь к фиг.2, композиция, содержащая HF и фторолефин, подается в первую дистилляционную колонну 110 посредством потока 100. Обогащенная азеотропообразователем композиция также подается на верхнюю ступень разделения колонны 110 посредством потока 190. Если объединенное количество фторолефина в потоках 100 и 190 находится в избытке относительно необходимого для образования азеотропа HF/фторолефин с низкой температурой кипения, фторолефин извлекается по существу свободным как от HF, так и от азеотропообразователя, в качестве кубового остатка колонны 110 посредством потока 120. Тройная композиция,
45 содержащая HF, фторолефин и азеотропообразователь, но обогащенная фторолефином относительно потока 190, отводится из верхней части первой колонны в качестве потока 130 первого дистиллята. Поток 130 конденсируется в конденсаторе 140, формируя поток 150, и смешивается с конденсированным потоком

второго дистиллята 250 из второй дистилляционной колонны. В одном примере осуществления может добавляться дополнительный азеотропообразователь посредством потока 260, если это необходимо. Объединенные потоки 150, 250 и 260 подаются в теплообменник 160 и затем в декантатор 180, где частично охлажденный 5 поток 170 жидкости разделяется на обогащенную азеотропообразователем и HF-обогащенную композиции жидкой фазы, которые покидают декантатор посредством потоков 190 и 200, соответственно. Фторолефин показывает распределение между двумя жидкими фазами с преобладанием в конце в обогащенной 10 азеотропообразователем фазе. Поток HF-обогащенной композиции 200 подается на верхнюю ступень разделения второй дистилляционной колонны 210. Поскольку количество HF в потоке 200 находится в избытке относительно необходимого для образования низкокипящего азеотропа HF/фторолефин, HF извлекается в качестве потока продукта, по существу свободного как от фторолефина, так и от 15 азеотропообразователя, из нижней части колонны 210 посредством потока 220. Тройная композиция, содержащая HF, фторолефин и азеотропообразователь, но обогащенная азеотропообразователем относительно потока 200, отводится из верхней части второй колонны в качестве потока 230 второго дистиллята. Поток 230 20 конденсируется в конденсаторе 240, формируя поток 250, и смешивается с потоками 150 и 260, описанными ранее.

Альтернативно, в другом примере осуществления вместо подачи смеси HF/фторолефин непосредственно в дистилляционную колонну 110 смесь может подаваться в теплообменник 160 и затем 180, где смесь разделяется на фазы. Затем 25 поток 190 переносит смесь HF, фторолефина и азеотропообразователя в первую дистилляционную колонну 110.

В другом примере осуществления концентрация HF в смеси HF/фторолефин, большая, чем концентрация в азеотропе фторолефина и HF. Таким образом, в другом 30 примере осуществления предлагается способ очистки HF из смеси, содержащей фторолефин и HF, где HF присутствует в концентрации, большей, чем концентрация азеотропа для HF и указанного фторолефина, где процесс включает

- а) добавление азеотропообразователя к смеси, содержащей фторолефин и HF, таким образом формируя вторую смесь;
- 35 б) дистилляцию указанной второй смеси на первом этапе дистилляции с образованием композиции первого дистиллята, содержащей HF, азеотропообразователь и фторолефин, и композиции первого кубового остатка, содержащей HF, по существу свободной от фторолефина и азеотропообразователя;
- 40 в) конденсацию указанной композиции первого дистиллята с образованием двух жидких фаз: i) обогащенной азеотропообразователем фазы и ii) HF-обогащенной фазы; и
- д) необязательно рециркуляцию HF-обогащенной фазы обратно на первый этап дистилляции. В другом примере осуществления способ может дополнительно 45 включать подачу HF-обогащенной фазы на второй этап дистилляции и образование композиции второго дистиллята, содержащей азеотропообразователь, HF и фторолефин, и композиции кубового остатка, содержащей фторолефин, по существу свободной от азеотропообразователя. В другом примере осуществления способ может 50 дополнительно включать рециркуляцию указанной композиции второго дистиллята обратно к двум жидким фазам.

Обращаясь снова к фиг.2, композиция, содержащая HF и фторолефин, подается в первую дистилляционную колонну 110 посредством потока 100. HF-обогащенная

композиция также подается на верхнюю ступень разделения колонны 110 посредством потока 190. Если объединенное количество HF в потоках 100 и 190 находится в избытке относительно необходимого для образования азеотропа HF/фторолефин с низкой температурой кипения, HF извлекается по существу свободным как от фторолефина, так и от азеотропообразователя, из нижней части колонны 110 посредством потока 120. Композиция, близкая к азеотропу HF/фторолефин, с незначительным количеством азеотропообразователя извлекается в качестве первого дистиллята посредством потока 130. Поток 130 конденсируется в конденсаторе 140, формируя поток 150, и смешивается с конденсированным потоком второго дистиллята 250 из второй дистилляционной колонны. В одном примере осуществления может добавляться дополнительный азеотропообразователь посредством потока 260, если это необходимо. Объединенные потоки 150, 250 и 260 подаются в теплообменник 160 и затем в декантатор 180, где частично охлажденный поток 170 жидкости разделяется на HF-обогащенную и обогащенную азеотропообразователем композиции жидкой фазы, которые покидают декантатор посредством потоков 190 и 200, соответственно. Фторолефин показывает распределение между двумя жидкими фазами с преобладанием в конце в обогащенной азеотропообразователем фазе. Поток обогащенной азеотропообразователем композиции 200 подается на верхнюю ступень разделения второй дистилляционной колонны 210. Поскольку количество фторолефина в потоке 200 находится в избытке относительно необходимого для образования азеотропа азеотропообразователь/фторолефин с низкой температурой кипения, фторолефин извлекается в качестве потока продукта, по существу свободного как от HF, так и от азеотропообразователя, из нижней части колонны 210 посредством потока 220. Тройная композиция, содержащая азеотропообразователь, фторолефин и HF, но обогащенная азеотропообразователем относительно потока 200, отводится из верхней части второй колонны в качестве потока 230 второго дистиллята. Поток 230 конденсируется в конденсаторе 240, формируя поток 250, и смешивается с потоками 150 и 260, описанными ранее.

Альтернативно, в другом примере осуществления вместо подачи смеси HF/фторолефин непосредственно в дистилляционную колонну 110 смесь может подаваться в теплообменник 160 и затем в декантатор 180, где смесь разделяется на фазы. Затем поток 190 переносит смесь HF, фторолефина и азеотропообразователя, как HF-обогащенную фазу, в первую дистилляционную колонну 110.

4. Отделение HFC-236 от HFC-1225ue и HF

HFC-1225ue является ценным фторуглеродом, применимым, помимо других применений, в качестве хладагента, пенообразующего агента, газа-вытеснителя в аэрозольной упаковке и стерилизатора. HFC-1225ue существует в виде одного из двух изомеров, HFC-Z-1225ue и HFC-E-1225ue. В настоящем описании далее HFC-1225ue означает один из двух изомеров и/или смеси двух изомеров.

HFC-1225ue может быть получен путем дегидрофторирования определенных изомеров HFC-236 (гексафторпропана). Под HFC-236 подразумевается любой изомер гексафторпропана и любые комбинации любых изомеров гексафторпропана, которые могут давать HFC-1225ue при дегидрофторировании. Изомеры гексафторпропана охватывают HFC-236ea (1,1,1,2,3,3-гексафторпропан) и HFC-236cb (1,1,1,2,2,3-гексафторпропан).

HFC-1225ue может быть получен путем дегидрофторирования в паровой фазе HFC-236ea или HFC-236cb известными из уровня техники способами, такими как описанные в патенте США № US-5396000, US-5679875, US-6031141 и US-6369284. Например, HFC-

1225ue может быть получен путем пропуска HFC-236ea, HFC-236cb или смесей HFC-236ea и HFC-236cb над катализатором оксидом хрома при высоких температурах, например, при выше 300°C. Поток продукта из данной реакции содержит HFC-1225ue, HF и какой-либо непрореагировавший HFC-236ea и/или HFC-236cb.

В одном примере осуществления способ предназначен для отделения HFC-1225ue от смеси HFC-1225ue, HF и по меньшей мере одного из HFC-236ea или HFC-236cb, где указанный способ включает:

а) подвергание указанной смеси первому этапу дистилляции, где подается дополнительный HFC-1225ue из второго этапа дистилляции, с образованием первого дистиллята, содержащего азеотроп HFC-1225ue и HF, композиции первого кубового остатка, содержащей по меньшей мере один из HFC-236ea или HFC-236cb;

б) подачу указанного первого дистиллята на второй этап дистилляции с образованием второго дистиллята, содержащего азеотроп HFC-1225ue и HF, и композиции второго кубового остатка, содержащей HFC-1225ue, по существу свободной от HF;

с) конденсацию указанного второго дистиллята с образованием двух жидких фаз: i) HF-обогащенной фазы и ii) HFC-1225ue-обогащенной фазы; и

д) рециркуляцию HFC-1225ue-обогащенной фазы из (с) обратно на второй этап дистилляции. В другом примере осуществления способ может дополнительно включать подачу HF-обогащенной фазы на третий этап дистилляции, с образованием третьего дистиллята, содержащего азеотроп HFC-1225ue и HF, и композиции третьего кубового остатка, содержащей HF, по существу свободной от HFC-1225ue.

В данном примере осуществления азеотропная дистилляция предусматривает обеспечение избытка HFC-1225ue в дистилляционной колонне, дополнительно к получаемому из реакции дегидрофторирования количеству HFC-236ea и/или HFC-236cb.

В данном примере осуществления HFC-1225ue служит в качестве азеотропообразователя в процессе дистилляции. Если соответствующее количество HFC-1225ue подавать в колонну, то весь HF может быть отобран с верха колонны в качестве азеотропной композиции, содержащей HFC-1225ue и HF. Может быть получено достаточное количество HFC-1225ue, например, путем подачи дополнительного HFC-1225ue в дистилляционную колонну, сверх имеющегося в потоке продукта реакции дегидрофторирования. Таким образом, HFC-236ea и/или HFC-236cb отводятся из нижней части колонны по существу свободными от HF.

Например, смесь продукта реакции, содержащая HF, HFC-1225ue и HFC-236ea, может подаваться в первую дистилляционную колонну, работающую в условиях образования азеотропа HF/HFC-1225ue с отведением азеотропа HF/HFC-1225ue из дистилляционной колонны в качестве головного дистиллята. HF в данном дистилляте может затем быть отделен и удален из HFC-1225ue посредством других способов, например, с применением дистилляции, основанной на колебаниях давления, или методов, таких как описанные в настоящем описании. Некоторая часть полученного таким образом HFC-1225ue может подвергаться рециркуляции обратно в первую дистилляционную колонну в количестве, достаточном, чтобы весь HF, поданный в первую дистилляционную колонну, был отведен из данной колонны в виде азеотропа HF/HFC-1225ue, получая, таким образом, кубовый поток HFC-236ea, по существу свободный от HF.

Поскольку композиция, которую разделяют, образуется при дегидрогалогенировании либо HFC-236ea, либо HFC-236cb, желательно вновь возвращать любой непрореагировавший HFC-236ea или HFC-236cb обратно в реактор,

так чтобы они могли быть превращены в HFC-1225ue. Однако необходимо, чтобы HF и HFC-1225ue были удалены из указанного непрореагировавшего HFC-236ea или HFC-236cb до рециркуляции, так чтобы, таким образом, не ингибировать равновесную реакцию. Также необходимо, чтобы из HFC-1225ue удалялся HF, что позволяет его

5

применять в качестве хладагента или применять в других областях. Обращаясь теперь к фиг.3, поток, содержащий HF, HFC-1225ue и по меньшей мере один из HFC-236ea и HFC-236cb, подается в первую дистилляционную колонну посредством потока 10, причем колонна работает в таких условиях, чтобы

10

приближаться к азеотропу HF/HFC-1225ue с низкой температурой кипения, который отводится в качестве дистиллята посредством потоков 50, 70 и 90. Достаточное количество HFC-1225ue рециркулирует из кубового остатка второй колонны в данную первую колонну посредством потока 20, чтобы весь HF был удален из HFC-236cb и/или HFC-236ea. Получают HFC-236cb и/или HFC-236ea, по существу свободный

15

от HFC-1225ue и HF, в виде кубового продукта данной колонны посредством потока 40.

Близкая к азеотропу композиция HF/HFC-1225ue в потоке 50 конденсируется и разделяется на потоки флегмы 80 и дистиллята 90. Поток дистиллята 90 может подаваться во вторую дистилляционную колонну 110 посредством потока 100, что иллюстрируется и указано, смешиваться с потоками дистиллята 150 и 250 из второй и третьей колонны, соответственно, и направляться в теплообменник 160 и декантатор 180 или разделяться между этими двумя назначениями. Поскольку желательнее удалить весь HF, отбираемый с верха колонны 30, избыток HFC-1225ue следует возвращать в колонну 30, получая композиции потоков 50, 70, 80, 90 и 100, соответствующие HFC-1225ue-обогащенной части азеотропа. По этой причине, если

20

25

поток дистиллята 90 направляется посредством потока 100 во вторую дистилляционную колонну, его следует направлять в колонну, которая дает очищенный HFC-1225ue в качестве кубового продукта.

30

В одном примере осуществления поток дистиллята 90 посредством потока 260 смешивается с потоками дистиллята 150 и 250 из второй и третьей колонн, соответственно, и направляется в теплообменник 160, образуя частично охлажденный поток 170, который подается в декантатор 180. В декантаторе поток 170 разделяется на HFC-1225ue-обогащенную и HF-обогащенную жидкие фракции, которые отводятся в виде потоков 190 и 200. HFC-1225ue-обогащенный поток из декантатора подается посредством потока 190 во вторую дистилляционную колонну 110, содержащую 19 теоретических тарелок и работающую в таких условиях, чтобы приближаться к азеотропу HFC-1225ue/HF, который отгоняется с верха колонны в виде потока дистиллята 130, конденсируется в конденсаторе 140 и смешивается с дистиллятами из первой и третьей колонн посредством потока 150. Колонна 110 дает кубовый поток HFC-1225ue, по существу свободный от HF, посредством потока 120. Часть кубового потока HFC-1225ue 120 подвергается рециркуляции в первую колонну

35

40

45

50

посредством потока 20, как описано ранее, а остаток становится очищенным продуктом HFC-1225ue, отводимым посредством потока 125. HF-обогащенный поток из декантатора подается посредством потока 200 в третью дистилляционную колонну 210, работающую в таких условиях, чтобы приближаться к азеотропу HFC-1225ue/HF, который отгоняется с верха колонны в качестве дистиллята как поток 230, который конденсируется в конденсаторе 250 и смешивается с дистиллятами из первой и второй колонн посредством потока 250. Колонна 210 дает кубовый поток HF, по существу свободный от HFC-1225ue, посредством потока 220.

В другом аспекте настоящего изобретения может добавляться азеотропообразователь, чтобы сделать возможным отделение HF от HFC-1225ue или HF от HFC-1225ue и HFC-236ea и/или HFC-236cb.

Например, смесь HF, HFC-1225ue, HFC-236ea и/или HFC-236cb может быть получена любым удобным способом, таким как подача по меньшей мере одного из HFC-236cb или HFC-236ea над катализатором оксидом хрома при высокой температуре.

Смесь HF, HFC-1225ue, HFC-236ea и/или HFC-236cb может подаваться в дистилляционную колонну. Затем также в дистилляционную колонну подается азеотропообразователь, либо в качестве отдельного потока, либо путем смешивания со смесью HF/HFC-1225ue/HFC-236cb и/или HFC-236ea до подачи ее в дистилляционную колонну. Затем дистилляционная колонна работает в условиях, достаточных чтобы формировать азеотропную композицию с низкой температурой кипения между азеотропообразователем и HF, с отведением HF и азеотропообразователя в качестве дистиллята колонны и извлечением HFC-1225ue, HFC-236ea и/или HFC-236cb из кубового остатка колонны, по существу свободного от HF. HFC-1225ue затем может быть отделен от HFC-236ea и/или HFC-236cb любым обычным способом, включая обычную дистилляцию, с извлечением HFC-1225ue в качестве продукта и необязательно рециркуляции обратно на стадию реакции HFC-236ea и/или HFC-236cb для получения HFC-1225ue.

Таким образом, в другом примере осуществления предлагается способ отделения HF от смеси, содержащей HFC-1225ue, HF и по меньшей мере один из HFC-236ea или HFC-236cb. Способ включает:

а) добавление азеотропообразователя к смеси, содержащей HFC-1225ue, HF и по меньшей мере один из HFC-236ea или HFC-236cb, с образованием, таким образом, второй смеси;

б) дистилляцию указанной второй смеси на первом этапе дистилляции с образованием композиции первого дистиллята, содержащей HF и азеотропообразователь, и композиции первого кубового остатка, содержащей HFC-1225ue и по меньшей мере один из HFC-236ea или HFC-236cb;

в) конденсацию указанной композиции первого дистиллята с образованием двух жидких фаз: (i) обогащенной азеотропообразователем фазы и (ii) HF-обогащенной фазы; и

г) рециркуляцию обогащенной азеотропообразователем фазы обратно на первый этап дистилляции. В другом примере осуществления способ может дополнительно включать подачу HF-обогащенной фазы на второй этап дистилляции с образованием композиции второго дистиллята, содержащей азеотроп азеотропообразователя и HF, и композиции второго кубового остатка, содержащей HF, по существу свободной от азеотропообразователя. В другом примере осуществления способ может дополнительно включать рециркуляцию указанной композиции второго дистиллята обратно к двум жидким фазам.

Ссылаясь на фиг.4 настоящего описания, поток, содержащий HF, HFC-1225ue и по меньшей мере один из HFC-236ea или HFC-236cb, подается в первую дистилляционную колонну 110 посредством потока 100. Обогащенный азеотропообразователем поток также подается в данную колонну посредством потока 190. Колонна 110 работает в таких условиях, чтобы способствовать отведению HF в виде головного дистиллята вместе с азеотропообразователем благодаря влиянию азеотропа HF/азеотропообразователь с низкой температурой кипения. Добавляется достаточное количество азеотропообразователя в данную первую колонну посредством

потока 190, так что могут быть получены HFC-1225ue и HFC-236ea или HFC-236cb, по
существо свободные от азеотропообразователя и HF, в качестве кубового остатка из
колонны 110 посредством потока 120. HFC-1225ue и HFC-236ea или HFC-236cb в
5 потоке 120 могут затем необязательно быть отделены друг от друга путем обычной
дистилляции, и HFC-236ea или HFC-236cb необязательно рециклируются обратно в
реактор дегидрофторирования для образования HFC-1225ue. Дистиллят из
колонны 110 отводится посредством потока 130, содержащего по существу весь
азеотропообразователь и HF в колонне, которые подаются 100 и 190, и, необязательно,
10 некоторое количество HFC-236ea или HFC-236cb и/или HFC-1225ue. Данный первый
дистиллят 130 конденсируется с помощью конденсатора 140 для образования
потока 150, который затем смешивается с конденсированным потоком дистиллята 250
из второй дистилляционной колонны и, по необходимости, добавляется
15 дополнительный свежий азеотропообразователь посредством потока 260. Данный
объединенный поток частично охлаждается в теплообменнике 160 и направляется
посредством потока 170 в декантатор 180, где он разделяется на отдельные
обогащенную азеотропообразователем и HF-обогащенную жидкие фракции, которые
отводятся посредством потоков 190 и 200, соответственно. Большая часть HFC-236ea
20 или HFC-236cb и HFC-1225ue, присутствующая в декантаторе, распределяется во
фракцию обогащенной азеотропообразователем фазы. Обогащенная
азеотропообразователем фракция подается в первую дистилляционную колонну 110
посредством потока 190. HF-обогащенная фракция из декантатора подается
посредством потока 200 во вторую дистилляционную колонну 210, содержащую 8
25 теоретических тарелок и работающую в таких условиях, что получается кубовый
поток HF, по существу свободный от HFC-236ea или HFC-236cb, HFC-1225ue и
азеотропообразователя, и отводится посредством потока 220. Дистиллят из
колонны 210, отводимый посредством потока 230 и содержащий по существу все
30 количество HFC-236ea или HFC-236cb, HFC-1225ue и азеотропообразователя,
подающееся в колонну (поток 200), плюс не извлеченный с потоком продукта 220 HF,
конденсируется с помощью конденсатора 240 и отводится посредством потока 250.
Конденсированный поток дистиллята 250 объединяется как с конденсированным
потоком дистиллята 150 из первой колонны, так и, по необходимости, свежим
35 азеотропообразователем, добавляемым посредством потока 260, затем охлаждается и
подается в декантатор для дальнейшего разделения.

В другом примере осуществления фторуглерод (HFC), который образует
гомогенный азеотроп с HF, может отделяться от смеси, содержащей HF, HFC и
40 фторолефин, посредством азеотропной дистилляции с применением фторолефина в
качестве азеотропообразователя, с последующим разделением фторолефина и HF
посредством азеотропной дистилляции, применяя дополнительное соединение в
качестве азеотропообразователя. Не требуется, чтобы HF и фторолефин являлись
частично смешивающимися при пониженных температурах для такого способа
45 разделения, чтобы работать до тех пор, пока азеотроп HF-фторолефин имеет более
низкую температуру кипения, чем азеотроп HF-HFC. С иллюстрационной целью,
фторолефин представляет собой HFC-1225ue и HFC представляет собой HFC-236ea
и/или HFC-236cb.

50 Ссылаясь на фиг.5 настоящего описания, поток, содержащий HF, HFC-1225ue и по
меньшей мере один из HFC-236ea и HFC-236cb, подается в первую дистилляционную
колонну 30 посредством потока 10, причем колонна работает в таких условиях, чтобы
приближаться к азеотропу HF/HFC-1225ue с низкой температурой кипения, который

удаляется в качестве дистиллята посредством потоков 50, 70 и 100. Данная первая дистилляционная колонна может разрабатываться и эксплуатироваться таким образом, чтобы близкий к азеотропу дистиллят являлся по существу свободным от HFC-236ea и/или HFC-236cb. При рециркуляции достаточного количества дополнительного HFC-1225ue из кубового остатка второй колонны в первую колонну посредством потока 20 по существу весь HF может отгоняться как головной дистиллят в виде азеотропа HF/HFC-1225ue, так что получают HFC-236cb и/или HFC-236ea, по существу свободные от HFC-1225ue и HF, в качестве кубового продукта из колонны 30 посредством потока 40. HFC-236ea и/или HFC-236cb могут необязательно затем подвергаться рециркуляции обратно в реактор для получения HFC-1225ue или могут дополнительно очищаться и затем подвергаться рециркуляции. Это демонстрирует применение фторолефина в качестве азеотропообразователя для отведения HF от HFC.

Как представлено на фиг.3, дистиллят из первой колонны может подаваться во вторую дистилляционную колонну, смешиваться с потоками дистиллята из второй и третьей колонны, охлаждаться и затем направляться в декантатор, или разделяется между данными двумя назначениями. В данном примере осуществления дистиллят из первой колонны 30 подается посредством потока 100 во вторую колонну 110. Обогащенный азеотропообразователем поток также подается в данную вторую колонну посредством потока 190. Дистилляционная колонна 110 работает в таких условиях, чтобы дистиллят, отводимый посредством потока 130, содержал по существу весь азеотропообразователь и HF в колонне, которые подаются потоками 100 и 190, и получать кубовый продукт HFC-1225ue, по существу свободный от HF и азеотропообразователя, который отводится посредством потока 120. Часть кубового потока HFC-1225ue 120 подвергается рециркуляции в первую колонну посредством потока 20, как описано ранее, а остаток становится очищенным продуктом HFC-1225ue, отводимым посредством потока 125. Поток дистиллята 130 конденсируется в конденсаторе 140 с образованием потока 150, который затем смешивается с конденсированным потоком дистиллята 250 из второй дистилляционной колонны и, по необходимости, свежим азеотропообразователем, добавляемым посредством потока 260. Данный объединенный поток охлаждается в теплообменнике 160 и направляется посредством потока 170 в декантатор 180, где разделяется на отдельную обогащенную азеотропообразователем и HF-обогащенную жидкие фракции, которые отводятся посредством потоков 190 и 200, соответственно. Большая часть HFC-1225ue, присутствующая в декантаторе, распределяется во фракцию обогащенной азеотропообразователем фазы. Обогащенная азеотропообразователем фракция декантатора подается в колонну 110 посредством потока 190. HF-обогащенная фракция декантатора подается посредством потока 200 в третью дистилляционную колонну 210, работающую в условиях, которые приводят к получению кубового продукта, состоящего из HF, по существу свободного от HFC-1225ue и азеотропообразователя, который отводится посредством потока 220. Дистиллят из колонны 210, который отводится посредством потока 230 и содержит по существу все количество HFC-1225ue и азеотропообразователя, подающееся в колонну (поток 200), и любое количество HF, не извлеченное в потоке продукта 220, конденсируется в конденсаторе 240, образуя поток 250. Конденсированный поток дистиллята 250 объединяется как с конденсированным потоком дистиллята 150 из второй колонны, так и, по необходимости, со свежим азеотропообразователем, добавляемым посредством потока 260, затем охлаждается и подается в декантатор посредством потока 170 для дальнейшего разделения.

В одном примере осуществления азеотропообразователи для отделения HF от HFC-1225ue и необязательно HFC-236ea и/или HFC-236cb включают CFC-115 (хлорпентафторэтан), CFC-114 (1,2-дихлор-1,1,2,2-тетрафторэтан), CFC-114a (1,1-дихлор-1,2,2,2-тетрафторэтан), HCFC-21 (дихлорфторметан), HCFC-124 (1-хлор-1,2,2,2-тетрафторэтан), HCFC-124a (1-хлор-1,1,2,2-тетрафторэтан), HCFC-133a (1-хлор-2,2,2-трифторэтан), HCFC-142b (1-хлор-1,1-дифторэтан), HCFC-1122 (1-хлор-2,2-дифторэтилен), HFC-1234ze (1,3,3,3-тетрафтор-1-пропен), HFC-1123 (трифторэтилен), HFC-1234yf (2,3,3,3-тетрафтор-1-пропен), PFC-218 (октафторэтан), PFC-C216 (трифторциклопропан), цис- и транс-PFC-1318 (октафтор-2-бутен), PFC-1216 (гексафторпропен, HFP), PFC-C318 (октафторциклобутан), PFC-31-10mu (декафторбутан), PFC-2316 (гексафторбутадиен), PEVE (перфторэтилвиниловый эфир), PMVE (перфторметилвиниловый эфир), SF₆ (гексафторид серы), Cl₂ (хлор), циклопропан, C₂H₆ (этан), пропан, н-бутан, изобутан, 2,2-диметилпропан, 1-бутен, изобутен, 1,3-бутадиен, цис- и транс-2-бутен, 1-бутин, винилацетилен, гексафторацетон, 1,1-дифтордиметиловый эфир, пентафторэтилметиловый эфир, тетрафтордиметиловый эфир и их смеси. В другом примере осуществления азеотропообразователи, которые являются эффективными для отделения HF от HFC-1225ue, включают н-пропан и этан.

5. Другие фторолефины и способы отделения с применением азеотропов с HF

Раскрыты другие азеотропы фторолефин/HF, которые могут применяться в способах отделения, как описано в настоящем описании в случае HFC-1225ue и HFC-236.

В заявке на патент США № 2007-0100173 A1 раскрывается азеотропная и азеотропоподобная (также известная как близкая к азеотропу) композиции для HFC-1234ze (1,3,3,3-тетрафторпропен) и HF. Данные азеотропная и азеотропоподобная композиции могут использоваться в способе отделения фторолефина от смеси, содержащей HF и фторолефин. Кроме того, так как HFC-1234ze может быть получен путем дегидрофторирования HFC-245fa (1,1,1,3,3-пентафторпропан) или HFC-245eb (1,1,1,2,3-пентафторпропан), композиции, такие как описано в настоящем описании, могут применяться в подобных методах для отделения или очистки HFC-1234ze от смесей, содержащих HFC-1234ze, HF и по меньшей мере один из HFC-245fa или HFC-245eb.

В другом примере осуществления способ предназначен для отделения HFC-1234ze от смеси HFC-1234ze, HF и по меньшей мере одного из HFC-245fa или HFC-245eb, где указанный способ включает:

а) осуществление первого этапа дистилляции указанной смеси, на котором подают дополнительный HFC-1234ze со второго этапа дистилляции, с образованием первого дистиллята, содержащего азеотроп HFC-1234ze и HF, композиции первого кубового остатка, содержащей по меньшей мере один из HFC-245fa или HFC-245eb;

б) подачу указанного первого дистиллята на второй этап дистилляции с образованием второго дистиллята, содержащего азеотроп HFC-1234ze и HF, и композиции второго кубового остатка, содержащей HFC-1234ze, по существу свободной от HF;

с) конденсацию указанного второго дистиллята с образованием двух жидких фаз: i) HF-обогащенной фазы и ii) HFC-1234ze-обогащенной фазы; и

д) рециркуляцию HFC-1234ze-обогащенной фазы из (с) обратно на второй этап дистилляции. В другом примере осуществления способ может дополнительно включать подачу HF-обогащенной фазы на третий этап дистилляции с образованием

третьего дистиллята, содержащего азеотроп HFC-1234ze и HF, и композиции третьего кубового остатка, содержащей HF, по существу свободной от HFC-1234ze.

В другом примере осуществления предлагается способ отделения HF от смеси, содержащей HFC-1234ze, HF и по меньшей мере один из HFC-245fa или HFC-245eb.

Способ включает:

а) добавление азеотропообразователя в смесь, содержащую HFC-1234ze, HF и по меньшей мере один из HFC-245fa или HFC-245eb, с образованием, таким образом, второй смеси;

б) дистилляцию указанной второй смеси на первом этапе дистилляции с образованием композиции первого дистиллята, содержащей HF и азеотропообразователь, и композиции первого кубового остатка, содержащей HFC-1234ze и по меньшей мере один из HFC-245fa или HFC-245eb;

в) конденсацию указанной композиции первого дистиллята с образованием двух жидких фаз: (i) обогащенной азеотропообразователем фазы и (ii) HF-обогащенной фазы; и

д) рециркуляцию обогащенной азеотропообразователем фазы обратно на первый этап дистилляции. В другом примере осуществления способ может дополнительно включать подачу HF-обогащенной фазы на второй этап дистилляции и образование композиции второго дистиллята, содержащей азеотроп азеотропообразователя и HF, и композиции второго кубового остатка, содержащей HF, по существу свободной от азеотропообразователя. В другом примере осуществления способ может дополнительно включать рециркуляцию указанной композиции второго дистиллята обратно к двум жидким фазам.

В заявке на патент США № 2007-0100173 A1 раскрывается азеотропная и азеотропоподобная (также известная как близкая к азеотропу) композиции для HFC-1234yf (2,3,3,3-тетрафторпропен) и HF. Данные азеотропная и азеотропоподобная композиции могут применяться для отделения фторолефина от смеси, содержащей HF и фторолефин. Кроме того, так как HFC-1234yf может быть получен путем дегидрофторирования HFC-245cb (1,1,1,2,2-пентафторпропан) или HFC-245eb (1,1,1,2,3-пентафторпропан), композиции, как описано в настоящем описании, могут применяться в подобных методах для отделения или очистки HFC-1234yf от смесей, содержащих HFC-1234yf HF и по меньшей мере один из HFC-245cb или HFC-245eb.

В другом примере осуществления предлагается способ для отделения HFC-1234yf от смеси HFC-1234yf, HF и по меньшей мере одного из HFC-245cb или HFC-245eb, где указанный способ включает

а) осуществление первого этапа дистилляции указанной смеси, на котором подают дополнительный HFC-1234yf со второго этапа дистилляции, с образованием первого дистиллята, содержащего азеотроп HFC-1234yf и HF, композиции первого кубового остатка, содержащей по меньшей мере один из HFC-245cb или HFC-245eb;

б) подачу указанного первого дистиллята на второй этап дистилляции с образованием второго дистиллята, содержащего азеотроп HFC-1234yf и HF, и композиции второго кубового остатка, содержащей HFC-1234yf, по существу свободной от HF;

в) конденсацию указанного второго дистиллята с образованием двух жидких фаз:

i) HF-обогащенной фазы и ii) HFC-1234yf-обогащенной фазы; и

д) рециркуляцию HFC-1234yf-обогащенной фазы из (с) обратно на первый этап дистилляции. В другом примере осуществления способ может дополнительно включать подачу HF-обогащенной фазы на третий этап дистилляции, с образованием

третьего дистиллята, содержащего азеотроп HFC-1234yf и HF, и композиции третьего кубового остатка, содержащей HF, по существу свободной от HFC-1234yf.

В другом примере осуществления способ предназначен для отделения HF от смеси, содержащей HFC-1234yf, HF и по меньшей мере один из HFC-245cb или HFC-245eb.

Способ включает:

а) добавление азеотропообразователя в смесь, содержащую HFC-1234yf, HF и по меньшей мере один из HFC-245cb или HFC-245eb, с образованием, таким образом, второй смеси;

б) дистилляцию указанной второй смеси на первом этапе дистилляции с образованием композиции первого дистиллята, содержащей HF и азеотропообразователь, и композиции первого кубового остатка, содержащей HFC-1234yf и по меньшей мере один из HFC-245cb или HFC-245eb;

в) конденсацию указанной композиции первого дистиллята с образованием двух жидких фаз: (i) обогащенной азеотропообразователем фазы и (ii) HF-обогащенной фазы; и

д) рециркуляцию обогащенной азеотропообразователем фазы обратно на первый этап дистилляции. В другом примере осуществления способ может дополнительно включать подачу HF-обогащенной фазы на второй этап дистилляции и образование композиции второго дистиллята, содержащей азеотроп азеотропообразователя и HF, и композиции второго кубового остатка, содержащей HF, по существу свободной от азеотропообразователя. В другом примере осуществления способ может дополнительно включать рециркуляцию указанной композиции второго дистиллята обратно к двум жидким фазам.

В заявке на патент США № US2007-0099811 A1 раскрывается азеотропная и азеотропоподобная (также известная как близкая к азеотропу) композиции для HFC-1429 (нонафторпентен) и HF. Данные азеотропная и азеотропоподобная композиции могут применяться в способе отделения фторолефина от смеси, содержащей HF и фторолефин. Кроме того, так как HFC-1429 может быть получен путем дегидрофторирования HFC-43-10mee (1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-декафторпентан), композиции, как описано в настоящем описании, могут применяться в подобных методах для отделения или очистки HFC-1429 от смесей, содержащих HFC-1429, HF и HFC-43-10mee.

В одном примере осуществления предлагается способ для отделения HFC-1429 от смеси HFC-1429, HF и HFC-43-10mee, где указанный способ включает:

а) осуществление первого этапа дистилляции указанной смеси, на котором подают дополнительный HFC-1429 со второго этапа дистилляции, с образованием первого дистиллята, содержащего азеотроп HFC-1429 и HF, композиции первого кубового остатка, содержащей HFC-43-10mee;

б) подачу указанного первого дистиллята на второй этап дистилляции с образованием второго дистиллята, содержащего азеотроп HFC-1429 и HF, и композиции второго кубового остатка, содержащей HFC-1429, по существу свободной от HF;

в) конденсацию указанного второго дистиллята с образованием двух жидких фаз: i) HF-обогащенной фазы и ii) HFC-1429-обогащенной фазы; и

д) рециркуляцию HFC-1429-обогащенной фазы из (в) обратно на первый этап дистилляции. В другом примере осуществления способ может дополнительно включать подачу HF-обогащенной фазы на третий этап дистилляции с образованием третьего дистиллята, содержащего азеотроп HFC-1429 и HF, и композиции третьего кубового остатка, содержащей HF, по существу свободной от HFC-1429.

В одном примере осуществления предлагается способ отделения HF от смеси, содержащей HFC-1429, HF и HFC-43-10mee. Способ включает

а) добавление азеотропообразователя в смесь, содержащую HFC-1429, HF и HFC-43-10mee, с образованием, таким образом, второй смеси;

б) дистилляцию указанной второй смеси на первом этапе дистилляции с образованием композиции первого дистиллята, содержащей HF и азеотропообразователь, и композиции первого кубового остатка, содержащей HFC-1429 и HFC-43-10mee;

в) конденсацию указанной композиции первого дистиллята с образованием двух жидких фаз: (i) обогащенной азеотропообразователем фазы и (ii) HF-обогащенной фазы; и

г) рециркуляцию обогащенной азеотропообразователем фазы обратно на первый этап дистилляции.

В другом примере осуществления способ может дополнительно включать подачу HF-обогащенной фазы на второй этап дистилляции и образование композиции второго дистиллята, содержащей азеотроп азеотропообразователя и HF, и композиции второго кубового остатка, содержащей HF, по существу свободной от азеотропообразователя. В другом примере осуществления способ может дополнительно включать рециркуляцию указанной композиции второго дистиллята обратно к двум жидким фазам.

В заявке на патент США № 2006-0116538 A1 раскрывается азеотропная и азеотропоподобная (также известная как близкая к азеотропу) композиции для HFC-1225zc (1,1,3,3,3-пентафторпропен) и HF. Данные азеотропная и азеотропоподобная композиции могут применяться в способе отделения фторолефина от смеси, содержащей HF и фторолефин. Кроме того, так как HFC-1225zc может быть получен путем дегидрофторирования HFC-236fa (1,1,1,3,3,3-гексафторпропан) или HFC-236ea (1,1,1,2,3,3-гексафторпропан), композиции, как описано в настоящем описании, могут применяться в подобных методах для отделения или очистки HFC-1225zc от смесей, содержащих HFC-1225zc, HF и по меньшей мере один из HFC-236fa или HFC-236ea.

В одном примере осуществления предлагается способ для отделения HFC-1225zc от смеси HFC-1225zc, HF и по меньшей мере одного из HFC-236fa или HFC-236ea, где указанный способ включает:

а) осуществление первого этапа дистилляции указанной смеси, на котором подают дополнительный HFC-1225zc из второго этапа дистилляции с образованием первого дистиллята, содержащего азеотроп HFC-1225zc и HF, композиции первого кубового остатка, содержащей по меньшей мере один из HFC-236fa или HFC-236ea;

б) подачу указанного первого дистиллята на второй этап дистилляции с образованием второго дистиллята, содержащего азеотроп HFC-1225zc и HF, и композиции второго кубового остатка, содержащей HFC-1225zc, по существу свободной от HF;

в) конденсацию указанного второго дистиллята с образованием двух жидких фаз: i) HF-обогащенной фазы и ii) HFC-1225zc-обогащенной фазы; и

г) рециркуляцию HFC-1225zc-обогащенной фазы из (в) обратно на первый этап дистилляции. В другом примере осуществления способ может дополнительно включать подачу HF-обогащенной фазы на третий этап дистилляции с образованием третьего дистиллята, содержащего азеотроп HFC-1225zc и HF, и композиции третьего кубового остатка, содержащей HF, по существу свободной от HFC-1225zc.

В одном примере осуществления предлагается способ отделения HF от смеси,

содержащей HFC-1225zc, HF и по меньшей мере один из HFC-236fa или HFC-236ea.

Способ включает:

а) добавление азеотропообразователя в смесь, содержащую HFC-1225zc, HF и по меньшей мере один из HFC-236fa или HFC-236ea, с образованием, таким образом, второй смеси;

б) дистилляцию указанной второй смеси на первом этапе дистилляции с образованием композиции первого дистиллята, содержащей HF и азеотропообразователь, и композиции первого кубового остатка, содержащей HFC-1225zc и по меньшей мере один из HFC-236fa или HFC-236ea;

в) конденсацию указанной композиции первого дистиллята с образованием двух жидких фаз: (i) обогащенной азеотропообразователем фазы и (ii) HF-обогащенной фазы; и

г) рециркуляцию обогащенной азеотропообразователем фазы обратно на первый этап дистилляции. В другом примере осуществления способ может дополнительно включать подачу HF-обогащенной фазы на второй этап дистилляции и образование композиции второго дистиллята, содержащей азеотроп азеотропообразователя и HF, и композиции второго кубового остатка, содержащей HF, по существу свободной от азеотропообразователя. В другом примере осуществления способ может дополнительно включать рециркуляцию указанной композиции второго дистиллята обратно к двум жидким фазам.

ПРИМЕРЫ

Приведенные в настоящем описании концепции далее поясняются в следующих примерах, которые не ограничивают объем изобретения, описанного в формуле изобретения.

Пример 1

Дегидрофторирование HFC-236ea до HFC-1225ue (E- и Z-изомеры) над углеродным катализатором

В реактор из сплава никеля Хастеллой (Hastelloy) (1,0" OD (наружный диаметр) × 0,854" ID (внутренний диаметр) × 9,5" длина) загружали 14,32 г (25 мл) сферическую (8 меш) трехмерную матрицу пористого углеродного материала, полученного по существу как описано в патенте США № 4978649. Заполненную часть реактора нагревали с помощью керамического ленточного нагревателя 5"×1", закрепленного с внешней стороны реактора. Температуру реактора измеряли термопарой, расположенной между стенкой реактора и нагревателем. После загрузки реактора углеродным материалом через реактор пропускали азот (10 мл/мин) и температуру повышали до 200°C в течение одного часа и выдерживали при данной температуре в течение дополнительных 4 часов. Затем температуру реакции повышали до требуемой рабочей температуры и начинали пропускать поток HFC-236ea и азота через реактор.

Часть всего выходящего из реактора потока отбирали в реальном времени в качестве образца для анализа органического продукта с применением газового хроматографа, оснащенного масс-селективным детектором (ГХ-МС). Основную часть выходящего из реактора потока, содержащего органические продукты, а также неорганическую кислоту, такую как HF, обрабатывали водным раствором едкой щелочи для нейтрализации.

Результаты, полученные в ГХ в мольных процентах, суммированы в таблице 3.

Таблица 4

Температура реактора (°С)	Подача 236ea (мл/мин)	Подача N ₂ (мл/мин)	Мольные проценты			
			Z-1225ue	E-1225ue	236ea	Неизвестные
200	10	20	0,03	НО	99,97	НО
250	10	20	0,2	0,03	99,8	НО
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

НО - не определяли.

Пример 2

Азеотропная дистилляция для отделения HFC-1225ue от HF без применения азеотропообразователя

Пример 2 демонстрирует, что HF может быть отделен от HFC-1225ue с помощью азеотропной дистилляции без помощи азеотропообразователя. Ссылаясь на фиг. 1 настоящего описания, композицию, содержащую HF и HFC-1225ue, подавали в первую колонну 110 посредством потока 100. Данная первая колонна содержала 8 теоретических тарелок и работала в подходящих условиях, чтобы приближаться к азеотропу HF/HFC-1225ue с низкой температурой кипения. Поскольку HF подавался в данную первую колонну в избытке от того, что необходимо для образования азеотропа с HFC-1225ue, HF извлекали в виде продукта, выходящего из нижней части колонны посредством потока 120, в то время как композицию, близкую к азеотропу HF/HFC-1225ue, извлекали в качестве дистиллята посредством потока 130. Поток 130 конденсировали в конденсаторе 140, смешивали с близкой к азеотропу композицией, возвращенной из второй колонны посредством потока 250, и объединенный поток частично охлаждали в теплообменнике 160 и направляли в декантатор 180, где объединенный поток 170 разделялся на отдельный HF-обогащенный (190) и HFC-1225ue-обогащенный (200) потоки. Поток 190 подвергали рециркуляции в первую колонну в качестве флегмы. Поток 200 подавали на верхнюю ступень разделения второй дистилляционной колонны 210, содержащую 19 теоретических тарелок и работающую в таких условиях, чтобы приближаться к азеотропу HF/HFC-1225ue. Поскольку HFC-1225ue подавался во вторую колонну в избытке от того, что необходимо для образования азеотропа HF/HFC-1225ue с низкой температурой кипения, HFC-1225ue извлекали в виде продукта, выходящего из нижней части колонны посредством потока 220, в то время как композицию, близкую к азеотропу HF/HFC-1225ue, извлекали в виде дистиллята посредством потока 230. Поток 230 конденсировали в конденсаторе 240, смешивали с близкой к азеотропу композицией из первой колонны посредством потока 150 и подавали в теплообменник 160 и затем декантатор 180.

Данные в таблице 5 были рассчитаны с применением измеренных и рассчитанных термодинамических свойств.

Компонент или переменная	Питание первой дистилляционной колонны	Дистиллят из первой колонны	Кубовый остаток первой дистилляционной колонны (продукт HF)	HF-обогащенная фаза (из декантатора)	HFC-1225ue-обогащенная фаза (из декантатора)	Второй дистиллят	Кубовый остаток второй дистилляционной колонны (продукт HFC-1225ue)

Номер потока	100	130	120	190	200	230	220
HF, % масс.	13,2	8,1	100	40,8	1,3	7,5	1 млн.д.
HFC-1225ue, % масс.	86,8	91,9	10 млн.д.	59,2	98,7	92,5	100
Температура, °С	30,0	46,8	102,2	-40,0	-40,0	46,6	53,2
Давление, фунт/кв.дюйм (кПа)	165	160	160	159	159	160	160

Пример 3

Азеотропная дистилляция для отделения HFC-1225ue от HF с применением пропана в качестве азеотропообразователя

Пример 3 демонстрирует, что HF может быть отделен от HFC-1225ue путем азеотропной дистилляции с применением пропана в качестве азеотропообразователя. Данная тройная смесь образует три бинарных азеотропа с минимальной температурой кипения и тройной азеотроп с минимальной температурой кипения.

Обращаясь теперь к фиг.2, композицию, содержащую HF и HFC-1225ue, подавали в первую колонну 110, содержащую 8 теоретических тарелок, посредством потока 100. HF-обогащенную и пропан-обедненную композицию также подавали на верхнюю ступень разделения колонны 110 посредством потока 190. Поскольку объединенное количество HF в потоках 100 и 190 находится в избытке от того, что необходимо для образования азеотропа HF/HFC-1225ue с низкой температурой кипения, HF извлекали в виде потока продукта, по существу свободного как от HFC-1225ue, так и от пропана, из нижней части колонны 110 посредством потока 120. Близкую к азеотропу HF/HFC-1225ue композицию извлекали в виде дистиллята посредством потока 130. Поток 130 конденсировали с помощью конденсатора 140 с образованием потока 150 и смешивали как с потоком конденсированного дистиллята 250 из второй дистилляционной колонны, так и, по необходимости, с дополнительным пропаном, добавляемым посредством потока 260. Объединенные потоки 150, 250 и 260 направляли в теплообменник 160 и затем в декантатор 180, где частично охлажденный жидкий поток 170 разделяют на HF-обогащенную и пропан-обогащенную фракции жидкой фазы, которые отводились посредством потоков 190 и 200, соответственно. HFC-1225ue, присутствующий в декантаторе, главным образом распределяется в фазу пропан-обогащенной фракции. Поток 190 подвергали рециркуляции в первую колонну. HF-обедненную фракцию жидкой фазы в декантаторе подавали на верхнюю ступень разделения второй дистилляционной колонны 210 посредством потока 200. Поскольку количество HFC-1225ue в потоке 200 находится в избытке от того, что необходимо для образования азеотропов пропан/HFC-1225ue, HFC-1225ue/HF и пропан/HFC-1225ue/HF с низкой температурой кипения, то есть композиция потока 200 лежит в области дистилляции, ограниченной данными тремя азеотропами и чистым HFC-1225ue, HFC-1225ue извлекали в качестве потока продукта, по существу свободного как от HF, так и от пропана, из нижней части колонны 210 посредством потока 220. Тройная композиция обогащалась пропаном относительно потока 200 и покидала верхнюю часть второй колонны в том же самом интервале дистилляции как дистиллят посредством потока 230. Поток 230 конденсировали в конденсаторе 240, формируя поток 250, и объединяли с потоками 150 и 260, как описано ранее.

Данные в таблице 6 были рассчитаны с применением измеренных и рассчитанных термодинамических свойств.

Таблица 6

Компонент или переменная	Питание первой дистилляционной колонны	Первый дистиллят	Кубовый остаток первой дистилляционной колонны (продукт HF)	HF-обогащенная фаза (из декантатора)	Пропан-обогащенная фаза (из декантатора)	Второй дистиллят	Кубовый остаток второй дистилляционной колонны (продукт HFC-1225ye)
Номер потока	100	130	120	190	200	230	220
HF, % масс.	13,2	8,1	100	39,2	0,6	0,9	<1 млн.д.
HFC-1225ye, % масс.	86,8	91,7	1 млн.д.	59,5	84,7	77,4	100
Пропан, % масс.	0	0,2	<1 млн.д.	1,3	14,7	21,7	10 млн.д.
Температура, °C	25,0	16,4	66,6	-20,0	-20,0	11,6	20,8
Давление, фунт/кв.дюйм (кПа)	115	65	65	65	65	65	65

Пример 4

Азеотропная дистилляция для отделения HFC-1225ye и HF от HFC-236ea

Смесь HF, HFC-1225ye и HFC-236ea подавали в дистилляционную колонну с целью очистки HFC-236ea. HFC-236ea и HF формировали азеотроп с низкой температурой кипения, который не разделялся на две жидкие фазы и который препятствовал удалению всего HF из смесей, содержащих HFC-236ea, путем обычной фракционной перегонки. Температура кипения азеотропа HF/HFC-236ea была выше, чем азеотропа HF/HFC-1225ye. Дистилляционная колонна в данном примере работала в таких условиях, чтобы формировать композицию, приближающуюся к композиции азеотропа HF/HFC-1225ye с низкой температурой кипения, в верхней части колонны. Однако в данном примере присутствует недостаточное количество HFC-1225ye, чтобы удалить весь HF в дистилляте с близкой к азеотропу HF/HFC-1225ye композицией. Вследствие этого, остается некоторое количество HF в HFC-236ea, выходящего из нижней части колонны.

Данные в таблице 7 были получены путем вычислений, применяя измеренные и рассчитанные термодинамические свойства.

Таблица 7

Компонент или переменная	Питание колонны	Верх колонны (дистиллят)	Кубовый остаток колонны
HFC-236ea, % мол.	33,4	1 млн.д.	66,0
HFC-1225ye, % мол.	33,3	67,4	180 млн.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 5

Азеотропная дистилляция для отделения HFC-1225ye от HF и HFC-236ea

Смесь HF, HFC-1225ye и HFC-236ea подавали в дистилляционную колонну с целью очистки HFC-236ea. Дистилляционная колонна в данном примере работала в таких условиях, чтобы формировать композицию, приближающуюся к композиции азеотропа HF/HFC-1225ye с низкой температурой кипения, в верхней части колонны. В отличие от примера 4, присутствует достаточное количество HFC-1225ye в питающей

смеси, так что выходит весь HF в дистилляте с композицией, близкой к азеотропу HF/HFC-1225ue, оставляя HFC-236ea, полученный в качестве кубового остатка колонны, по существу свободным от HF.

Данные в таблице 8 были получены путем вычислений, применяя измеренные и рассчитанные термодинамические свойства.

Таблица 8			
Компонент или переменная	Питание колонны	Верх колонны (дистиллят)	Кубовый остаток колонны
HFC-236ea, % мол.	24,4	1 млн.д.	99,99
HFC-1225ue, % мол.	51,2	67,7	68 млн.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 6

Данный пример демонстрирует как HF, HFC-1225ue, HFC-236ea и/или HFC-236cb могут быть разделены, используя HFC-1225ue в качестве азеотропообразователя. Одним возможным источником для такой смеси является процесс дегидрофторирования HFC-236ea и/или HFC-236cb, осуществляемый с частичной конверсией. Подобно HFC-236ea, HFC-236cb образует азеотроп с HF, который не разделяется на две жидкие фазы и который имеет более высокую температуру кипения, чем азеотроп HF/HFC-1225ue.

Обращаясь теперь к фиг.3, поток, содержащий HF, HFC-1225ue и по меньшей мере один из HFC-236ea и HFC-236cb, подается на 33 ступень разделения от верха первой дистилляционной колонны, содержащей 40 теоретических тарелок, посредством потока 10, где колонна работает в таких условиях, чтобы достичь азеотроп HF/HFC-1225ue с низкой температурой кипения, который отводится в качестве дистиллята посредством потоков 50, 70 и 90. Достаточное количество HFC-1225ue подвергается рециркуляции из кубового остатка второй колонны на 12 ступень разделения от верха данной первой колонны посредством потока 20, чтобы дать возможность удалить весь HF из HFC-236cb и/или HFC-236ea. Получают HFC-236cb и/или HFC-236ea, по существу свободные от HFC-1225ue и HF, в качестве кубового продукта данной колонны посредством потока 40.

Близкая к азеотропу HF/HFC-1225ue композиция в потоке 50 конденсируется и разделяется на потоки флегмы (80) и дистиллята (90). Колонна 30 работает с флегмовым числом 9,0. Поток дистиллята 90 может подаваться во вторую дистилляционную колонну 110 посредством потока 100, что иллюстрируется и указано, смешиваться с потоками дистиллята 150 и 250 из второй и третьей колонны, соответственно, и направляться в теплообменник 160 и декантатор 180, или разделяться между этими двумя назначениями. Поскольку желательно удалить весь HF, отбираемый с верха колонны 30, избыток HFC-1225ue следует возвращать в колонну 30, получая композиции потоков 50, 70, 80, 90 и 100, соответствующие HFC-1225ue-обогащенной части азеотропа. По этой причине, если поток дистиллята 90 направляется посредством потока 100 во вторую дистилляционную колонну, его следует направлять в колонну, которая дает очищенный HFC-1225ue в качестве кубового продукта.

В случае данного примера, поток дистиллята 90 посредством потока 260 смешивается с потоками дистиллята 150 и 250 из второй и третьей колонн, соответственно, и направляется в теплообменник 160, образуя частично охлажденный поток 170, который подается в декантатор 180. В декантаторе поток 170 разделяется

на HFC-1225ue-обогащенную и HF-обогащенную жидкие фракции, которые отводятся в виде потоков 190 и 200. HFC-1225ue-обогащенный поток из декантатора подается посредством потока 190 во вторую дистилляционную колонну 110, содержащую 19 теоретических тарелок и работающую в таких условиях, чтобы приближаться к азеотропу HFC-1225ue/HF, который отгоняется с верха колонны в виде потока дистиллята 130, конденсируется в конденсаторе 140 и смешивается с дистиллятами из первой и третьей колонн посредством потока 150. Колонна 110 дает кубовый поток HFC-1225ue, по существу свободный от HF, посредством потока 120. Часть кубового потока HFC-1225ue 120 подвергается рециркуляции в первую колонну посредством потока 20, как описано ранее, а остаток становится очищенным продуктом HFC-1225ue, отводимым посредством потока 125. HF-обогащенный поток из декантатора подается посредством потока 200 в третью дистилляционную колонну 210, содержащую 9 теоретических тарелок и работающую в таких условиях, чтобы приближаться к азеотропу HFC-1225ue/HF, который отгоняется с верха колонны в качестве дистиллята как поток 230, который конденсируется в конденсаторе 250 и смешивается с дистиллятами из первой и второй колонн посредством потока 250. Колонна 210 дает кубовый поток HF, по существу свободный от HFC-1225ue, посредством потока 220.

Данные в таблице 9 были получены путем вычислений, применяя измеренные и рассчитанные термодинамические свойства.

Таблица 9

Компонент или переменная	Питание (10)	Первый кубовый остаток (40)	Первый дистиллят (50)	Второй кубовый остаток (120)	Второй дистиллят (130)	1225-обогащенная фаза (190)	HF-обогащенная фаза (200)	Третий кубовый остаток (220)	Третий дистиллят (230)
HF, % масс.	4,03	4 млн.д.	5,73	1 млн.д.	7,36	1,32	40,76	100	8,52
HFC-236cb, % масс.	71,33	99,71	1 млн.д.	1 млн.д.	<1 млн.д.	1 млн.д.	<1 млн.д.	<1 млн.д.	<1 млн.д.
HFC-1225ue, % масс.	24,64	0,29	94,27	100	92,64	98,68	59,24	1 млн.д.	91,48
Температура, °C	27,7	35,8	11,8	37,1	31,6	-40,0	-40,0	84,9	32,2
Давление, фунт/кв.дюйм	60,6	54,8	54,8	104,8	104,7	104,7	104,7	104,8	104,7

Пример 7

Данный пример демонстрирует один способ, в котором HF может быть отделен от фторолефина и его предшественников дегидрофторирования, например, HFC-1225ue и HFC-236ea, и/или HFC-236cb, или HFC-1225zc и HFC-236fa, путем азеотропной дистилляции, используя добавление азеотропообразователя. Подобно HFC-236cb и HFC-236ea, HFC-236fa образует азеотроп с HF, который не разделяется на две жидкие фазы и который имеет более высокую температуру кипения, чем азеотроп HF/HFC-1225zc. Состав подаваемой смеси в данном примере является таким, который может получаться в реакторе дегидрофторирования, работающем с частичной конверсией, то есть содержит эквимольные количества HF и фторолефина.

Обращаясь теперь к фиг.4, поток, содержащий HF, HFC-1225zc и HFC-236fa, подается в первую дистилляционную колонну 110 посредством потока 100. Обогащенный азеотропообразователем поток также подается в данную колонну

посредством потока 190. В данном примере в качестве азеотропообразователя применяется CFC-115. CFC-115 образует азеотроп с HF с низкой температурой кипения, который разделяется на две жидкие фазы при конденсации и чья температура кипения ниже, чем других азеотропов в смеси.

5 Колонна 110 содержит 34 теоретические тарелки и работает в таких условиях, чтобы способствовать отведению HF в виде головного дистиллята вместе с азеотропообразователем благодаря влиянию азеотропа HF/CFC-115 с низкой температурой кипения. Подается достаточное количество CFC-115 в данную первую
10 колонну посредством потока 190, так что могут быть получены HFC-1225zc и HFC-236fa, по существу свободные от CFC-115 и HF, в качестве кубового остатка из колонны 110 посредством потока 120. HFC-1225zc и HFC-236fa в потоке 120 могут затем, необязательно, быть отделены друг от друга путем обычной дистилляции, и HFC-236fa, необязательно, подвергается рециркуляции обратно в реактор
15 дегидрофторирования для образования HFC-1225zc. Дистиллят из колонны 110 отводится посредством потока 130, содержащего по существу весь CFC-115 и HF в колонне, подаваемые 100 и 190, и, необязательно, некоторое количество HFC-236fa и/или HFC-1225zc. Данный первый дистиллят 130 конденсируется с помощью
20 конденсатора 140 для образования потока 150, который затем смешивается с конденсированным потоком дистиллята 250 из второй дистилляционной колонны и, по необходимости, добавляется дополнительный свежий CFC-115 посредством
25 потока 260. Данный объединенный поток частично охлаждается в теплообменнике 160 и направляется посредством потока 170 в декантатор 180, где он разделяется на отдельные обогащенную азеотропообразователем и HF-обогащенную
жидкие фракции, которые отводятся посредством потоков 190 и 200, соответственно. Большая часть HFC-236fa и HFC-1225zc, присутствующих в декантаторе, распределяется во фракцию CFC-115-обогащенной фазы. Обогащенная
30 азеотропообразователем фракция подается в первую дистилляционную колонну 110 посредством потока 190. HF-обогащенная фракция из декантатора подается посредством потока 200 во вторую дистилляционную колонну 210, содержащую 8 теоретических тарелок и работающую в таких условиях, что получается кубовый
35 поток HF, по существу свободный от HFC-236fa, HFC-236zc и CFC-115, и отводится посредством потока 220. Дистиллят из колонны 210, отводимый посредством потока 230 и содержащий по существу все количество HFC-236fa, HFC-1225zc и CFC-115, подающееся в колонну (поток 200), плюс не извлеченный с потоком продукта 220 HF, конденсируется с помощью конденсатора 240 и отводится посредством
40 потока 250. Конденсированный поток дистиллята 250 объединяется как с конденсированным потоком дистиллята 150 из первой колонны, так и, по необходимости, свежим азеотропообразователем, добавляемым посредством потока 260, затем охлаждается и подается в декантатор для дальнейшего разделения.

45 Данные в таблице 10 были получены путем вычисления, применяя измеренные и рассчитанные термодинамические свойства.

Таблица 10							
Компонент или переменная	Питание (100)	Кубовый остаток первой колонны (120)	Первый дистиллят (130)	Обогащенная азеотропообразователем фаза (190)	HF-обогащенная фаза (200)	Кубовый остаток второй колонны (220)	Второй дистиллят (230)
HFC-236fa, % масс.	57,14	60,56	11,81	12,19	6,51	<1 млн.д.	8,05
HFC-1225zc, % масс.	37,22	39,44	20,30	20,95	8,63	<1 млн.д.	10,67

HF, % масс.	5,64	<1 млн.д.	4,05	0,94	66,30	100,0	58,33
CFC-115, % масс.	0	1 млн.д.	63,84	65,91	18,52	<1 млн.д.	22,95
Температура, °С	30,0	29,2	7,1	-25,0	-25,0	66,7	58,2
Давление, фунт/кв.дюйм	114,7	64,8	64,7	64,7	64,7	64,7	64,7

5

Пример 8

Данный пример демонстрирует как HFC, который образует гомогенный азеотроп с HF, может быть отделен от смеси, содержащей HF, HFC и фторолефин, путем азеотропной перегонки с применением фторолефина в качестве азеотропообразователя, с последующим разделением фторолефина и HF путем азеотропной дистилляции, применяя дополнительное соединение в качестве азеотропообразователя. Не требуется, чтобы HF и фторолефин являлись частично смешивающимися при пониженных температурах для такого способа разделения, чтобы работать до тех пор, пока азеотроп HF-фторолефин имеет более низкую температуру кипения, чем азеотроп HF-HFC. С иллюстрационной целью, фторолефин представляет собой HFC-1225ue и HFC представляет собой HFC-236ea и/или HFC-236cb.

Обращаясь теперь к фиг.5, поток, содержащий HF, HFC-1225ue и по меньшей мере один из HFC-236ea и HFC-236cb, подается в первую дистилляционную колонну 30 посредством потока 10, причем колонна работает в таких условиях, чтобы приближаться к азеотропу HF/HFC-1225ue с низкой температурой кипения, который удаляется в качестве дистиллята посредством потоков 50, 70 и 100. Данная первая дистилляционная колонна может разрабатываться и эксплуатироваться таким образом, чтобы близкий к азеотропу дистиллят являлся по существу свободным от HFC-236ea и/или HFC-236cb. При рециркуляции достаточного количества дополнительного HFC-1225ue из кубового остатка второй колонны в первую колонну посредством потока 20 по существу весь HF может отгоняться как головной дистиллят в виде азеотропа HF/HFC-1225ue, так что получают HFC-236cb и/или HFC-236ea, по существу свободные от HFC-1225ue и HF, в качестве кубового продукта из колонны 30 посредством потока 40. HFC-236ea и/или HFC-236cb могут необязательно затем подвергаться рециркуляции обратно в реактор для получения HFC-1225ue, или могут дополнительно очищаться и затем подвергаться рециркуляции. Это демонстрирует применение фторолефина в качестве азеотропообразователя для отведения HF от HFC.

Как описано в примере 6, дистиллят из первой колонны может подаваться во вторую дистилляционную колонну, смешиваться с потоками дистиллята из второй и третьей колонны, охлаждаться и затем направляться в декантатор, или разделяется между данными двумя назначениями. В данном примере дистиллят из первой колонны 30 подается посредством потока 100 во вторую колонну 110. Обогащенный азеотропообразователем поток также подается в данную вторую колонну посредством потока 190. Дистилляционная колонна 110 работает в таких условиях, чтобы дистиллят, отводимый посредством потока 130, содержал по существу весь азеотропообразователь и HF в колонне, которые подаются потоками 100 и 190, и получается кубовый продукт HFC-1225ue, по существу свободный от HF и азеотропообразователя, который отводится посредством потока 120. Часть кубового потока HFC-1225ue 120 подвергается рециркуляции в первую колонну посредством потока 20, как описано ранее, а остаток становится очищенным продуктом HFC-1225ue, отводимым посредством потока 125. Поток дистиллята 130 конденсируется в конденсаторе 140 с образованием потока 150, который затем смешивается с конденсированным потоком дистиллята 250 из второй дистилляционной колонны и,

50

по необходимости, свежим азеотропообразователем, добавляемым посредством потока 260. Данный объединенный поток охлаждается в теплообменнике 160 и направляется посредством потока 170 в декантатор 180, где разделяется на отдельную обогащенную азеотропообразователем и HF-обогащенную жидкие фракции, которые отводятся посредством потоков 190 и 200, соответственно. Большая часть HFC-1225ue, присутствующая в декантаторе, распределяется во фракцию обогащенной азеотропообразователем фазы. Обогащенная азеотропообразователем фракция декантатора подается в колонну 110 посредством потока 190. HF-обогащенная фракция декантатора подается, посредством потока 200, в третью дистилляционную колонну 210, работающую в условиях, которые приводят к получению кубового продукта, состоящего из HF, по существу свободного от HFC-1225zc и азеотропообразователя, который отводится посредством потока 220. Дистиллят из колонны 210, который отводится посредством потока 230 и содержит по существу все количество HFC-1225zc и азеотропообразователя, подающееся в колонну (поток 200), и любое количество HF, не извлеченное в потоке продукта 220, конденсируется в конденсаторе 240, образуя поток 250. Конденсированный поток дистиллята 250 объединяется как с конденсированным потоком дистиллята 150 из второй колонны, так и, по необходимости, со свежим азеотропообразователем, добавляемым посредством потока 260, затем охлаждается и подается в декантатор посредством потока 170 для дальнейшего разделения.

Пример 9

Данный пример демонстрирует как HFC, который образует гомогенный азеотроп с HF, и фторолефин, который образует азеотроп с HF и является частично смешиваемым HF, могут оба отделяться от смеси, содержащей HF, HFC и фторолефин, путем азеотропной дистилляции, применяя фторолефин в качестве азеотропообразователя до тех пор, пока азеотроп HF-фторолефин имеет температуру кипения ниже, чем температура кипения азеотропа HF-HFC. Для иллюстрации, в данном примере фторолефин представляет собой HFC-1225ue, HFC представляет собой HFC-236ea и/или HFC-236cb, и подаваемая смесь имеет состав, который может получаться в реакторе дегидрофторирования, работающем с частичной конверсией, то есть содержит эквимольные количества HF и фторолефина.

Как в примерах 6 и 8, присутствующие HFC-236ea и/или HFC-236cb отделяют от HF и HFC-1225ue путем азеотропной дистилляции в первой дистилляционной колонне (20), применяя HFC-1225ue в питающей смеси в качестве азеотропообразователя. Как и ранее, необходим дополнительный HFC-1225ue, чтобы отогнать весь HF от HFC-236ea и/или HFC-236cb. Обращаясь теперь к фиг.6, отличие данного примера состоит в том, что добавляются первый теплообменник (60) и первый декантатор (70) после конденсатора первой дистилляционной колонны (50), так что дистиллят разделяется в декантаторе на HF-обогащенную и HFC-1225ue-обогащенную фракции жидкой фазы, которые отводятся посредством потоков 80 и 90, соответственно. Часть HFC-1225ue-обогащенного потока (90) возвращают в первую колонну в качестве флегмы посредством потока 95, а остальную часть подают во вторую дистилляционную колонну (110) посредством потока 100, где происходит разделение на кубовый продукт HFC-1225ue, отводимый посредством потока 120, который является по существу свободным от HF, и композицию дистиллята, близкую к азеотропу HF/HFC-1225ue, отводимую посредством потока 130, как описано в примере 8. Поскольку поток флегмы (95) обогащен HFC-1225ue относительно азеотропной композиции HFC-1225ue/HF, поток флегмы (95) дает дополнительное количество HFC-1225ue,

необходимое для получения кубового продукта HFC-236ea и/или HFC-236cb из первой колонны, отводимого посредством потока 30, по существу свободного от HF, уменьшая, таким образом, количество очищенного HFC-1225ue, которое должно рециркулироваться из второй колонны в первую колонну. Как показано на фиг.6, при достаточном большом потоке флегмы необходимость в рециркуляции какого-либо очищенного HFC-1225ue из нижней части второй колонны в первую колонну может быть полностью исключена. Фракция HF-обогащенной фазы первого декантатора подается в третью дистилляционную колонну (210) посредством потока 80. Обе подачи (потоки 80 и 200) в третью колонну имеют композиции, содержащие избыток HF по сравнению с азеотропом HF/HFC-1225ue, так что в колонне 210 может быть получен и отведен посредством потока 220 кубовый продукт HF, по существу свободный от HFC-1225ue. Дистиллят из третьей колонны имеет состав, близкий к азеотропу HF/HFC-1225ue, и отводится посредством потока 230. Как в ранее описанных примерах, дистилляты (потоки 130 и 230) колонн 110 и 210 конденсируются в конденсаторах 140 и 240, образуя потоки 150 и 250, соответственно, смешиваются друг с другом и направляются сначала во второй теплообменник (160), а затем во второй декантатор (180), где образуются отдельные HFC-1225ue-обогащенная и HF-обогащенная фракции жидкой фазы. HFC-1225ue-обогащенная фракция отводится из декантатора 180 посредством потока 190 и подается во вторую колонну 110 для дополнительного разделения. HF-обогащенная фракция отводится из декантатора 180 посредством потока 200 и подается в третью колонну 210 для дополнительного разделения.

Данные в таблице 11 были получены путем вычислений, применяя измеренные и рассчитанные термодинамические свойства.

Таблица 11

Компонент или переменная	Питание (10)	Первый кубовый остаток (30)	Первый дистиллят (40)	Первая HF-обогащенная фаза (80)	Первая 1225ue-обогащенная фаза (90)	Второй кубовый остаток (120)	Второй дистиллят (130)	Третий кубовый остаток (220)	Третий дистиллят (230)
HF, % масс.	6,41	<1 млн.д.	1,84	40,76	1,32	1 млн.д.	4,93	100,0	8,70
HFC-236cb, % масс.	51,33	99,95	1 млн.д.	<1 млн.д.	1 млн.д.	1 млн.д.	<1 млн.д.	<1 млн.д.	<1 млн.д.
HFC-1225ue, % масс.	42,26	0,05	98,16	59,24	98,68	100,0	95,07	1 млн.д.	91,30
Температура, °C	37,0	36,2	13,4	-40,0	-40,0	15,5	12,1	60,7	12,1
Давление, фунт/кв.дюйм	55,2	55,4	54,7	54,8	54,5	54,8	54,7	54,8	54,7

Пример 10

Данный пример демонстрирует, как HFC, который образует азеотроп с HF, и фторолефин, который частично смешивается и образует азеотроп с HF, оба могут быть отделены от смеси, содержащей HF, HFC и фторолефин, путем азеотропной дистилляции. Если азеотроп HF-фторолефин обладает более низкой температурой кипения, чем азеотроп HF-HFC, фторолефин может применяться в качестве азеотропообразователя для удаления HFC из смеси. Фторолефин и HF могут быть разделены либо путем применения фторолефина в качестве азеотропообразователя, как представлено на фиг.6 и продемонстрировано в примере 8, либо путем применения дополнительного соединения в качестве азеотропообразователя. Последний случай охватывается данным примером. Обращаясь теперь к фиг.7, первая

дистилляционная колонна (20), конденсатор (50), теплообменник (60) и декантатор (70) в данном примере осуществления работают одинаково с аналогичным образом нумерованным оборудованием в примере 10, что только что описано. HF-обогащенную и фторолефин-обогащенную жидкие фракции дистиллята из декантатора первой колонны (70) подают посредством потоков 80 и 100 в дистилляционные колонны 210 и 110, которые извлекают очищенный HF и фторолефин, соответственно. Остальная часть процесса представлена на фиг.7, то есть дистилляционные колонны 110 и 210, конденсаторы 140 и 240, теплообменник 160, декантатор 180 и все связанные с ними потоки имеют то же самое назначение и работают аналогично одинаково нумерованному оборудованию, представленному на фиг.5 и описанному в примере 8.

В других примерах осуществления изобретения (а) конденсаторы 140 и 240 могут быть объединены в один блок, (b) теплообменники 60 и 160 могут быть объединены в один блок и декантаторы 70 и 180 могут быть объединены в блок, как показано на фиг.8, и (c) три конденсатора 50, 140 и 240 могут быть объединены в один блок, теплообменники 60 и 160 могут быть объединены в один блок и декантаторы 70 и 180 могут быть объединены в блок.

Пример 11

Азеотропная дистилляция для отделения HFC-1429mzy от HF без применения азеотропообразователя

Пример 11 демонстрирует, что HF может быть отделен от HFC-1429mzy (1,1,1,3,4,4,5,5,5-нонафтор-2-пентен) путем азеотропной дистилляции без применения дополнительного азеотропообразователя. HFC-1429mzy и HF образуют азеотроп с минимумом температуры кипения, что препятствует их полному разделению путем обычной фракционной дистилляции. Обращаясь теперь к фиг.1, композицию, содержащую HF и HFC-1429mzy, подают в первую колонну 110 посредством потока 100. Данная первая колонна имеет 7 теоретических тарелок и работает в подходящих условиях, чтобы приблизиться к азеотропу HF/HFC-1429mzy с низкой температурой кипения. Поскольку HFC-1429mzy подается в данную первую колонну в избытке относительно того, что необходимо для образования азеотропа с HF, HFC-1429mzy извлекают в качестве потока продукта из нижней части колонны посредством потока 120, в то время как композицию, близкую к азеотропу HF/HFC-1429mzy, извлекают в качестве дистиллята посредством потока 130. Поток 130 конденсируют в 140, смешивают с композицией, близкой к азеотропу, рециклизованной из второй колонны посредством потока 250, и объединенный поток частично охлаждают в теплообменнике 160 и направляют в декантатор 180, где объединенный поток 170 разделяется на HFC-1429mzy-обогащенный (190) и HF-обогащенный (200) потоки. Поток 190 подвергают рециркуляции на верхнюю ступень разделения первой колонны. Поток 200 подают на верхнюю ступень разделения второй дистилляционной колонны 210, содержащей 12 теоретических тарелок и работающей в таких условиях, чтобы приблизиться к азеотропу HF/HFC-1429mzy. Поскольку HF подается в данную вторую колонну в избытке относительно того, что необходимо для образования азеотропа HF/HFC-1429mzy с низкой температурой кипения, HF извлекают в качестве потока продукта из нижней части колонны посредством потока 220, в то время как композицию, близкую к азеотропу HF/HFC-1429mzy, извлекают в качестве дистиллята посредством потока 230. Поток 230 конденсируют в 240, смешивают с близкой к азеотропу композицией из первой колонны посредством потока 150 и подают в теплообменник 160 и затем в декантатор 180.

Данные в таблице 12 были рассчитаны с применением измеренных и рассчитанных термодинамических свойств.

Таблица 12							
Компонент или переменная	Питание первой дистилляционной колонны	Дистиллят первой колонны	Кубовый остаток первой Дистилляционной колонны (продукт HFC-1429mzy)	HFC-1429mzy обогащенная фаза (из декантатора)	HF-обогащенная фаза (из декантатора)	Второй дистиллят	Кубовый остаток второй дистилляционной колонны (продукт HF)
Номер потока	100	130	120	190	200	230	220
HF, % масс.	3,6	20,8	1 млн.д.	4,4	65,7	23,2	100
HFC-1429mzy, % масс.	96,4	79,2	100	95,6	34,3	76,8	1 млн.д.
Температура, °C	30,0	49,1	75,7	40,0	40,0	48,8	66,7
Давление, фунт/кв. дюйм (кПа)	95	65	65	65	65	65	65

Пример 12

Азеотропная дистилляция для отделения PFC-1216 от HF без применения азеотропообразователя

Пример 12 демонстрирует, что HF может быть отделен PFC-1216 (гексафторпропилен или HFP) путем азеотропной дистилляции без применения дополнительного азеотропообразователя. HF и HFP образуют азеотроп с минимумом температуры кипения, который препятствует их полному разделению путем обычной фракционной дистилляции. Обращаясь теперь к фиг.1, композицию, содержащую HF и HFP, подают в первую колонну 110 посредством потока 100. Данная первая колонна имеет 8 теоретических тарелок и работает в подходящих условиях, чтобы приблизиться к азеотропу HF/HFP с низкой температурой кипения. Поскольку HF подается в данную первую колонну в избытке относительно того, что необходимо для образования азеотропа с HFP, HF извлекают в качестве потока продукта из нижней части колонны посредством потока 120, в то время как композицию, близкую к азеотропу HF/HFP, извлекают в качестве дистиллята посредством потока 130. Поток 130 конденсируют в 140, смешивают с композицией, близкой к азеотропу, рециркулируемой из второй колонны посредством потока 250, и объединенный поток частично охлаждают в теплообменнике 160 и направляют в декантатор 180, где объединенный поток 170 разделяется на HF-обогащенный 190 и HFP-обогащенный 200 потоки. Поток 190 подвергают рециркуляции на верхнюю ступень разделения первой колонны. Поток 200 подают на верхнюю ступень разделения второй дистилляционной колонны 210, содержащей 26 теоретических тарелок и работающей в таких условиях, чтобы приблизиться к азеотропу HF/HFP. Поскольку HFP подается в данную вторую колонну в избытке относительно того, что необходимо для образования азеотропа HF/HFP с низкой температурой кипения, HFP извлекают в качестве потока продукта из нижней части колонны посредством потока 220, в то время как композицию, близкую к азеотропу HF/HFP, извлекают в качестве дистиллята посредством потока 230. Поток 230 конденсируют в 240, смешивают с близкой к азеотропу композицией из первой колонны посредством потока 150 и подают в теплообменник 160 и затем в декантатор 180.

Данные в таблице 13 были рассчитаны с применением измеренных и рассчитанных термодинамических свойств.

Таблица 13

Компонент или переменная	Питание первой дистилляционной колонны	Дистиллят первой колонны	Кубовый остаток первой дистилляционной колонны (продукт HF)	HF-обогащенная фаза (из декантатора)	HFP-обогащенная фаза (из декантатора)	Второй дистиллят	Кубовый остаток второй дистилляционной колонны (продукт HFP)
Номер потока	100	130	120	190	200	230	220
HF, % масс.	8,2	7,1	100	52,7	1,3	7,0	1 млн.д.
HFP, % масс.	91,8	92,9	10 млн.д.	47,3	98,7	93,0	100
Температура, °C	30,0	27,4	88,6	-25	-25,0	27,2	32,7
Давление, фунт/кв.дюйм (кПа)	165	115	115	115	115	115	115

Пример 13

Азеотропная дистилляция для разделения HFC-1225zc и HF с применением CFC-115 в качестве азеотропообразователя

Пример 13 демонстрирует, что HF и фторолефин, которые образуют азеотроп, могут быть разделены на по существу чистые компоненты путем азеотропной дистилляции, не требующей того, чтобы HF и фторолефин являлись частично смешиваемыми. Для иллюстративных целей, в данном примере в качестве фторолефина применяется HFC-1225zc, а в качестве азеотропообразователя азеотропной дистилляции применяется CFC-115. Тройная смесь CFC-115, HFC-1225zc и HF содержит два бинарных азеотропа с минимумом температуры кипения между HF и HFC-1225zc и между HF и CFC-115, причем азеотроп HF/CFC-115 имеет более низкую температуру кипения. Кроме того, HF и CFC-115 являются только частично смешиваемыми.

Обращаясь теперь к фиг.2, композицию, содержащую HF и HFC-1225zc, подают в первую колонну 110, содержащую 8 теоретических тарелок, посредством потока 100. HF-обогащенную и CFC-115-обедненную смесь также подают на верхнюю ступень разделения колонны 110 посредством потока 190. Поскольку объединенное количество HF в потоках 100 и 190 находится в избытке от того, что необходимо для образования азеотропа HF/HFC-1225zc с низкой температурой кипения, колонна 110 работает в таких условиях, чтобы извлекать «избыток» HF в виде кубового продукта, по существу свободного как от HFC-1225zc, так и от CFC-115, который отводят посредством потока 120, и получать дистиллят с композицией, близкой к азеотропу HF/HFC-1225zc, который отводят посредством потока 130. Поток 130 конденсируют с помощью конденсатора 140 с образованием потока 150 и смешивают как с потоком конденсированного дистиллята 250 из второй дистилляционной колонны, так и, по необходимости, со свежим CFC-115, добавляемым посредством потока 260. Объединенные потоки 150, 250 и 260 сначала направляют в теплообменник 160 и затем в декантатор 180, где частично охлажденный жидкий поток 170 разделяется на HF-обогащенную и CFC-115-обогащенную фракции жидкой фазы, которые отводят посредством потоков 190 и 200, соответственно. HFC-1225zc, присутствующий в декантаторе, главным образом распределяется в CFC-115-обогащенную фракцию жидкой фазы. HF-обогащенный поток 190 подвергают рециркуляции в первую колонну, как описано ранее. HF-обедненную фракцию жидкой фазы в декантаторе подают на верхнюю ступень разделения второй дистилляционной колонны 210, содержащей 34 теоретических тарелки, посредством потока 200. Поскольку концентрация HF в потоке 200 является малодостаточной для композиции потока 200, чтобы располагаться на соответствующей стороне азеотропов HF/HFC-

1225zc и HF/CFC-115, и граница дистилляции располагается между двумя азеотропами, HFC-1225zc может извлекаться по существу свободным как от HF, так и от CFC-115, в качестве кубового продукта из колонны 210 посредством потока 220. Тройную композицию, обогащенную CFC-115 и обедненную HFC-1225zc относительно

потока 200, отводят из верхней части колонны 210 в качестве дистиллята посредством потока 230. В крайнем случае, композиция дистиллята 230 может приближаться к композиции азеотропа HF/CFC-115. Поток 230 конденсируют в конденсаторе 240, формируя поток 250, и затем объединяют с потоками 150 и 260, как описано ранее.

Данные в таблице 14 были рассчитаны с применением измеренных и рассчитанных термодинамических свойств.

Таблица 14							
Компонент или переменная	Питание (100)	Кубовый остаток первой колонны (120)	Первый дистиллят (130)	HF-обогащенная фаза (190)	Обогащенная азеотропо-образователем фаза (200)	Кубовый остаток второй колонны (220)	Второй дистиллят (230)
HFC-1225zc, % масс.	86,84	10 млн.д.	90,51	26,37	60,86	100,0.	45,72
HF, % масс.	13,16	100,0	7,96	61,75	1,09	<1 млн.д.	1,52
CFC-115, % масс.	0,0	<1 млн.д.	1,53	11,89	38,05	1 млн.д.	52,76
Температура, °C	30,0	66,6	14,9	-25,0	-25,0	18,2	7,1
Давление, фунт/кв.дюйм	114,7	64,7	64,7	64,7	64,7	64,8	64,7

Заметим, что требуются не все действия, описанные выше в общем описании или в примерах, что часть конкретных действий может не потребоваться и что дополнительно ко всем описанным может осуществляться одно или несколько дополнительных действий. Еще дополнительно, порядок, в котором перечислены действия, не всегда является порядком, в котором они осуществляются.

В предшествующем описании была описана сущность изобретения со ссылками на конкретные примеры осуществления. Однако специалист в данной области техники понимает, что могут быть осуществлены различные модификации и изменения без отступления от объема изобретения по формуле изобретения ниже. Соответственно, описание и чертежи должны рассматриваться как иллюстративные, а не ограничивающие, и предполагается, что все такие модификации включены в объем изобретения.

Эффекты, другие преимущества и решения проблем описаны выше в отношении конкретных примеров осуществления изобретения. Однако эффекты, преимущества, решения проблем и какой-либо признак(и), которые могут приводить к какому-либо эффекту, преимуществу или решению, которые приходят в голову или становятся более ясными, не должны толковаться как критический, требуемый или существенный признак какого-либо или всех пунктов формулы изобретения.

Очевидно, что конкретные признаки, для ясности, описанные в настоящем описании в контексте отдельных примеров осуществления, могут также обеспечиваться в сочетании в одном примере осуществления. С другой стороны, различные признаки, которые для краткости описаны в контексте одного примера осуществления, могут также обеспечиваться отдельно или в любой комбинации. Кроме того, ссылка на величины, указанные в интервалах, включает каждую и любую величину внутри данного интервала.

Формула изобретения

1. Способ разделения смеси, содержащей HF и фторолефин, где указанный способ включает

а) подачу композиции, содержащей HF и фторолефин, в первую дистилляционную колонну;

б) отведение азеотропной композиции, содержащей HF и фторолефин, в качестве первого дистиллята и либо i) HF, либо ii) фторолефина в качестве композиции кубового остатка первой колонны;

в) конденсацию первого дистиллята с образованием двух жидких фаз: i) HF-обогащенной фазы и ii) фторолефин-обогащенной фазы; и

г) рециркуляцию первой жидкой фазы, обогащенной тем же самым соединением, которое удаляется в качестве кубового остатка первой колонны, где указанной первой жидкой фазой является либо i) HF-обогащенная фаза, либо ii) фторолефин-обогащенная фаза, обратно в первую дистилляционную колонну.

2. Способ по п.1, дополнительно включающий подачу второй жидкой фазы, не подвергающейся рециркуляции на стадии (d), где указанной второй жидкой фазой является либо i) HF-обогащенная фаза, либо ii) фторолефин-обогащенная фаза, во вторую дистилляционную колонну и выделение соединения, не выделенного на стадии (b) в качестве композиции кубового остатка первой колонны, в качестве композиции кубового остатка второй колонны.

3. Способ отделения фторолефина от смеси, содержащей фтороводород и указанный фторолефин, где указанный фторолефин присутствует в концентрации, большей, чем концентрация фтороводорода и указанного фторолефина в азеотропе, где указанный способ включает

а) подачу указанной смеси, содержащей фтороводород и указанный фторолефин, в первую дистилляционную колонну;

б) отведение азеотропной композиции, содержащей фтороводород и фторолефин, в качестве первого дистиллята из первой дистилляционной колонны;

в) извлечение фторолефина, по существу, свободного от фтороводорода, из нижней части первой дистилляционной колонны;

г) конденсацию азеотропной композиции с образованием двух жидких фаз: i) фтороводород-обогащенной фазы и ii) фторолефин-обогащенной фазы; и

е) рециркуляцию фторолефин-обогащенной фазы в первую дистилляционную колонну.

4. Способ по п.3, дополнительно включающий

а) подачу фтороводород-обогащенной фазы во вторую дистилляционную колонну,

б) извлечение фтороводорода, по существу, свободного от фторолефина, из нижней части второй дистилляционной колонны.

5. Способ по п.4, дополнительно включающий рециркуляцию композиции второго дистиллята к двум жидким фазам.

6. Способ отделения фтороводорода от смеси, содержащей фтороводород и фторолефин, где фтороводород присутствует в концентрации, большей, чем концентрация фтороводорода и указанного фторолефина в азеотропе, где указанный способ включает

а) подачу указанной смеси, содержащей фтороводород и фторолефин, в первую дистилляционную колонну;

б) отведение азеотропной или азеотропоподобной композиции, содержащей фторолефин и HF, в качестве дистиллята из первой дистилляционной колонны;

с) извлечение фтороводорода, по существу, свободного от фторолефина, из нижней части первой дистилляционной колонны;

д) конденсацию азеотропной композиции с образованием двух жидких фаз: фторолефин-обогащенной фазы и фтороводород-обогащенной фазы; и

е) рециркуляцию HF-обогащенной фазы в первую дистилляционную колонну.

7. Способ п.6, дополнительно включающий

а) подачу фторолефин-обогащенной фазы во вторую дистилляционную колонну и

б) извлечение фторолефина, по существу, свободного от фтороводорода, из нижней части второй дистилляционной колонны.

8. Способ по п.7, дополнительно включающий рециркуляцию второго дистиллята к двум жидким фазам.

9. Способ очистки фторолефина от смеси, содержащей фторолефин и HF, где указанный фторолефин присутствует в указанной смеси в концентрации, большей, чем концентрация указанного фторолефина и HF в азеотропе, где указанный способ включает

а) добавление азеотропообразователя к смеси, содержащей фторолефин и HF, с образованием, таким образом, второй смеси;

б) дистилляцию указанной второй смеси на первом этапе дистилляции с образованием композиции первого дистиллята, содержащей HF, фторолефин и азеотропообразователь, и композиции первого кубового остатка, содержащей фторолефин;

с) конденсацию указанной композиции первого дистиллята с образованием двух жидких фаз: i) HF-обогащенной фазы и ii) обогащенной азеотропообразователем фазы, и

д) необязательно рециркуляцию обогащенной азеотропообразователем фазы обратно на первый этап дистилляции.

10. Способ по п.9, дополнительно включающий подачу обогащенной азеотропообразователем фазы на вторую стадию дистилляции с образованием композиции второго дистиллята, содержащей азеотропообразователь, фторолефин и HF, и композиции кубового остатка, содержащей фтороводород, по существу, свободной от азеотропообразователя.

11. Способ по п.10, дополнительно включающий рециркуляцию указанной композиции второго дистиллята обратно к двум жидким фазам.

12. Способ очистки HF от смеси, содержащей фторолефин и HF, где указанный HF присутствует в концентрации, большей, чем концентрация HF и указанного фторолефина в азеотропе, где указанный способ включает

а) добавление азеотропообразователя к смеси, содержащей фторолефин и HF, с образованием, таким образом, второй смеси;

б) дистилляцию указанной второй смеси на первом этапе дистилляции с образованием композиции первого дистиллята, содержащей HF, азеотропообразователь и фторолефин, и композиции первого кубового остатка, содержащей HF;

с) конденсацию указанной композиции первого дистиллята с образованием двух жидких фаз: i) обогащенной азеотропообразователем фазы, и ii) HF-обогащенной фазы; и

д) необязательно рециркуляцию HF-обогащенной фазы обратно на первый этап дистилляции.

13. Способ по п.12, дополнительно включающий подачу обогащенной азеотропообразователем фазы стадии (с) на второй этап дистилляции и образование композиции второго дистиллята, содержащей азеотроп азеотропообразователя и HF, и композиции второго кубового остатка, содержащей, по существу, свободной от азеотропообразователя HF.

14. Способ по п.13, дополнительно включающий рециркуляцию указанной композиции второго дистиллята обратно к двум жидким фазам.

15. Способ по пп.1, 3, 6, 9 или 12, где указанный фторолефин выбирают из группы, состоящей из

(i) фторолефинов формулы E- или Z- $R^1CH=CHR^2$, где R^1 и R^2 независимо представляют собой C_1 - C_6 перфторалкильные группы;

(ii) циклических фторолефинов формулы цикло-[$CX=CY(CZW)_n$], где X, Y, Z и W независимо представляют собой H или F, и n представляет собой целое число от 2 до 5; и

(iii) фторолефинов, выбранных из группы, состоящей из тетрафторэтилена ($CF_2=CF_2$); гексафторпропена ($CF_3CF=CF_2$); 1,2,3,3,3-пентафтор-1-пропена ($CHF=CFCF_3$), 1,1,3,3,3-пентафтор-1-пропена ($CF_2=CHCF_3$), 1,1,2,3,3-пентафтор-1-пропена ($CF_2=CFCHF_2$), 1,2,3,3-тетрафтор-1-пропена ($CHF=CFCHF_2$), 2,3,3,3-тетрафтор-1-пропена ($CH_2=CFCF_3$), 1,3,3,3-тетрафтор-1-пропена ($CHF=CHCF_3$), 1,1,2,3-тетрафтор-1-пропена ($CF_2=CFCH_2F$), 1,1,3,3-тетрафтор-1-пропена ($CF_2=CHCHF_2$), 1,2,3,3-тетрафтор-1-пропена ($CHF=CFCHF_2$), 3,3,3-трифтор-1-пропена ($CH_2=CHCF_3$), 2,3,3-трифтор-1-пропена ($CHF_2CF=CH_2$); 1,1,2-трифтор-1-пропена ($CH_3CF=CF_2$); 1,2,3-трифтор-1-пропена ($CH_2FCF=CF_2$); 1,1,3-трифтор-1-пропена ($CH_2FCH=CH_2$); 1,3,3-трифтор-1-пропена ($CHF_2CH=CHF$); 1,1,1,2,3,4,4,4-октафтор-2-бутена ($CF_3CF=CFCF_3$); 1,1,2,3,3,4,4,4-октафтор-1-бутена ($CF_3CF_2CF=CF_2$); 1,1,1,2,4,4,4-гептафтор-2-бутена ($CF_3CF=CHCF_3$); 1,2,3,3,4,4,4-гептафтор-1-бутена ($CHF=CFCF_2CF_3$); 1,1,1,2,3,4,4-гептафтор-2-бутена ($CHF_2CF=CFCF_3$); 1,3,3,3-тетрафтор-2-(трифторметил)-1-пропена ($(CF_2)_2C=CHF$); 1,1,3,3,4,4,4-гептафтор-1-бутена ($CF_2=CHCF_2CF_3$); 1,1,2,3,4,4,4-гептафтор-1-бутена ($CF_2=CFCHFCF_3$); 1,1,2,3,3,4,4-гептафтор-1-бутена ($CF_2=CFCF_2CHF_2$); 2,3,3,4,4,4-гексафтор-1-бутена ($CF_3CF_2CF=CH_2$); 1,3,3,4,4,4-гексафтор-1-бутена ($CHF=CHCF_2CF_3$); 1,2,3,4,4,4-гексафтор-1-бутена ($CHF=CFCHFCF_3$); 1,2,3,3,4,4-гексафтор-1-бутена ($CHF=CFCF_2CHF_2$); 1,1,2,3,4,4-гексафтор-2-бутена ($CHF_2CF=CFCHF_2$); 1,1,1,2,3,4-гексафтор-2-бутена ($CH_2FCF=CFCF_3$); 1,1,1,2,4,4-гексафтор-2-бутена ($CHF_2CH=CFCF_3$); 1,1,1,3,4,4-гексафтор-2-бутена ($CF_3CH=CFCHF_2$); 1,1,2,3,3,4-гексафтор-1-бутена ($CF_2=CFCF_2CH_2F$); 1,1,2,3,4,4-гексафтор-1-бутена ($CF_2=CFCHFCHF_2$); 3,3,3-трифтор-2-(трифторметил)-1-пропена ($CH_2=C(CF_3)_2$); 1,1,1,2,4-пентафтор-2-бутена ($CH_2FCH=CFCF_3$); 1,1,1,3,4-пентафтор-2-бутена ($CF_3CH=CFCH_2F$); 3,3,4,4,4-пентафтор-1-бутена ($CF_3CF_2CH=CH_2$); 1,1,1,4,4-пентафтор-2-бутена ($CHF_2CH=CHCF_3$); 1,1,1,2,3-пентафтор-2-бутена ($CH_3CF=CFCF_3$); 2,3,3,4,4-пентафтор-1-бутена ($CH_2=CFCF_2CHF_2$); 1,1,2,4,4-пентафтор-2-бутена ($CHF_2CF=CHCHF_2$); 1,1,2,3,3-пентафтор-1-бутена ($CH_3CF_2CF=CF_2$); 1,1,2,3,4-пентафтор-2-бутена ($CH_2FCF=CFCHF_2$); 1,1,3,3,3-пентафтор-2-метил-1-пропена ($CF_2=C(CF_3)(CH_3)$); 2-(дифторметил)-3,3,3-трифтор-1-пропена ($CH_2=C(CHF_2)(CF_3)$); 2,3,4,4,4-пентафтор-1-бутена ($CH_2=CFCHFCF_3$); 1,2,4,4,4-пентафтор-1-бутена ($CHF=CFCH_2CF_3$); 1,3,4,4,4-пентафтор-1-бутена ($CHF=CHCHF_2CF_3$); 1,3,3,4,4-пентафтор-1-бутена ($CHF=CHCF_2CHF_2$); 1,2,3,4,4-пентафтор-1-бутена ($CHF=CFCHFCHF_2$); 3,3,4,4-тетрафтор-1-бутена ($CH_2=CHCF_2CHF_2$); 1,1-дифтор-2-(дифторметил)-1-пропена ($CF_2=C(CHF_2)(CH_3)$); 1,3,3,3-

тетрафтор-2-метил-1-пропена ($\text{CHF}=\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$); 3,3-дифтор-2-(дифторметил)-1-пропена ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CHF}_2)\text{F}_2$); 1,1,1,2-тетрафтор-2-бутена ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}_3$); 1,1,1,3-тетрафтор-2-бутена ($\text{CH}_3\text{CF}=\text{CHCF}_3$); 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-декафтор-2-пентен ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$); 1,1,2,3,3,4,4,5,5,5-декафтор-1-пентена ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$); 1,1,1,4,4,4-гексафтор-2-(трифторметил)-2-бутена ($(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCF}_3$); 1,1,1,2,4,4,5,5,5-нонафтор-2-пентена ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_3$); 1,1,1,3,4,4,5,5,5-нонафтор-2-пентена ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$); 1,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафтор-1-пентена ($\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$); 1,1,3,3,4,4,5,5,5-нонафтор-1-пентена ($\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$); 1,1,2,3,3,4,4,5,5,5-нонафтор-1-пентена ($\text{CF}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$); 1,1,2,3,4,4,5,5,5-нонафтор-2-пентена ($\text{CHF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$); 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-нонафтор-2-пентена ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CHF}_2$); 1,1,1,2,3,4,5,5,5-нонафтор-2-пентена ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCHFCF}_3$); 1,2,3,4,4,4-гексафтор-3-(трифторметил)-1-бутена ($\text{CHF}=\text{CFCF}(\text{CF}_3)_2$); 1,1,2,4,4,4-гексафтор-3-(трифторметил)-1-бутена ($\text{CF}_2=\text{CFCH}(\text{CF}_3)_2$); 1,1,1,4,4,4-гексафтор-2-(трифторметил)-2-бутена ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 1,1,3,4,4,4-гексафтор-3-(трифторметил)-1-бутена ($\text{CF}_2=\text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$); 2,3,3,4,4,5,5,5-октафтор-1-пентена ($\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$); 1,2,3,3,4,4,5,5,5-октафтор-1-пентена ($\text{CHF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$); 3,3,4,4,4-пентафтор-2-(трифторметил)-1-бутена ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$); 1,1,4,4,4-пентафтор-3-(трифторметил)-1-бутена ($\text{CF}_2=\text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$); 1,3,4,4,4-пентафтор-3-(трифторметил)-1-бутена ($\text{CHF}=\text{CHCF}(\text{CF}_3)_2$); 1,1,4,4,4-пентафтор-2-(трифторметил)-1-бутена ($\text{CF}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_3$); 3,4,4,4-тетрафтор-3-(трифторметил)-1-бутена ($(\text{CF}_3)_2\text{CFCH}=\text{CH}_2$); 3,3,4,4,5,5,5-гептафтор-1-пентена ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 2,3,3,4,4,5,5-гептафтор-1-пентена ($\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$); 1,1,3,3,5,5,5-гептафтор-1-бутена ($\text{CF}_2=\text{CHCF}_2\text{CH}_2\text{CF}_3$); 1,1,1,2,4,4,4-гептафтор-3-метил-2-бутена ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$); 2,4,4,4-тетрафтор-3-(трифторметил)-1-бутена ($\text{CH}_2=\text{CFCH}(\text{CF}_3)_2$); 1,4,4,4-тетрафтор-3-(трифторметил)-1-бутена ($\text{CHF}=\text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$); 1,1,1,4-тетрафтор-2-(трифторметил)-2-бутена ($\text{CH}_2\text{FCH}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 1,1,1,3-тетрафтор-2-(трифторметил)-2-бутена ($\text{CH}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 1,1,1-трифтор-2-(трифторметил)-2-бутена ($(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_3$); 3,4,4,5,5,5-гексафтор-2-пентена ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_3$); 1,1,1,4,4,4-гексафтор-2-метил-2-бутена ($\text{CF}_3\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CHCF}_3$); 3,3,4,5,5,5-гексафтор-1-пентена ($\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CHF}_2\text{CF}_3$); 4,4,4-трифтор-2-(трифторметил)-1-бутена ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{CF}_3$); 1,1,2,3,3,4,4,5,5,6,6,6-додекафтор-1-гексен ($\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CF}=\text{CF}_2$); 1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,6-додекафтор-3-гексен ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_3$); 1,1,1,4,4,4-гексафтор-2,3-бис(трифторметил)-2-бутена ($(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CF}_3)_2$); 1,1,1,2,3,4,5,5,5-нонафтор-4-(трифторметил)-2-пентена ($(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CFCF}_3$); 1,1,1,4,4,5,5,5-октафтор-2-(трифторметил)-2-пентена ($(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHC}_2\text{F}_5$); 1,1,1,3,4,5,5,5-октафтор-4-(трифторметил)-2-пентена ($(\text{CF}_3)_2\text{CFCF}=\text{CHCF}_3$); 3,3,4,4,5,5,6,6,6-нонафтор-1-гексен ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CH}_2$); 4,4,4-трифтор-3,3-бис(трифторметил)-1-бутена ($\text{CH}_2=\text{CHC}(\text{CF}_3)_3$); 1,1,1,4,4,4-гексафтор-3-метил-2-(трифторметил)-2-бутена ($(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CF}_3)$); 2,3,3,5,5,5-гексафтор-4-(трифторметил)-1-пентена ($\text{CH}_2=\text{CFCF}_2\text{CH}(\text{CF}_3)_2$); 1,1,1,2,4,4,5,5,5-нонафтор-3-метил-2-пентена ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CF}_2\text{CF}_3$); 1,1,1,5,5,5-гексафтор-4-(трифторметил)-2-пентена ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCH}(\text{CF}_3)_2$); 3,4,4,5,5,6,6,6-октафтор-2-гексена ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCH}_3$); 3,3,4,4,5,5,6,6-октафтор-1-гексена ($\text{CH}_2=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CHF}_2$); 1,1,1,4,4-пентафтор-2-(трифторметил)-2-пентена ($(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CHCF}_2\text{CH}_3$); 4,4,5,5,5-пентафтор-2-(трифторметил)-1-пентена ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{C}_2\text{F}_5$); 3,3,4,4,5,5,5-гептафтор-2-метил-1-пентена ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$); 4,4,5,5,6,6,6-гептафтор-2-гексена ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CH}=\text{CHCH}_3$); 4,4,5,5,6,6,6-гептафтор-1-гексена ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$); 1,1,1,2,2,3,4-гептафтор-3-гексена ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFC}_2\text{H}_5$); 4,5,5,5-тетрафтор-4-(трифторметил)-1-пентена ($\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CF}(\text{CF}_3)_2$); 1,1,1,2,5,5,5-

гептафтор-4-метил-2-пентена ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCH}(\text{CF}_3)(\text{CH}_3)$); 1,1,1,3-тетрафтор-2-(трифторметил)-2-пентена ($(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{CFC}_2\text{H}_5$); 1,1,1,2,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-тетрадекафтор-2-гептена ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$); 1,1,1,2,2,3,4,5,5,6,6,7,7,7-тетрадекафтор-3-гептена ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CFCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$); 1,1,1,3,4,4,5,5,6,6,7,7,7-тридекафтор-2-гептена ($\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$); 1,1,1,2,4,4,5,5,6,6,7,7,7-тридекафтор-2-гептена ($\text{CF}_3\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{CF}_2\text{C}_2\text{F}_5$); 1,1,1,2,2,4,5,5,6,6,7,7,7-тридекафтор-3-гептена ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}=\text{CFCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$) и 1,1,1,2,2,3,5,5,6,6,7,7,7-тридекафтор-3-гептена ($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}=\text{CHCF}_2\text{C}_2\text{F}_5$).

16. Способ по п.15, где указанный фторолефин содержит по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из HFC-1225ue, HFC-1234ze, HFC-1234yf и HFC-1243zf.

17. Способ отделения HFC-1225ue от смеси, содержащей HFC-1225ue, HF и по меньшей мере один из HFC-236ea или HFC-236cb, где указанный способ включает

а) осуществление первого этапа дистилляции указанной смеси, на котором подают дополнительный HFC-1225ue со второго этапа дистилляции, с образованием первого дистиллята, содержащего азеотроп HFC-1225ue и HF, композиции первого кубового остатка, содержащей по меньшей мере один из HFC-236ea или HFC-236cb;

б) подачу указанного первого дистиллята на второй этап дистилляции с образованием второго дистиллята, содержащего азеотроп HFC-1225ue и HF, и композиции второго кубового остатка, содержащей, по существу, свободный от HF HFC-1225ue;

в) конденсацию указанного второго дистиллята с образованием двух жидких фаз: i) HF-обогащенной фазы и ii) HFC-1225ue-обогащенной фазы; и

г) рециркуляцию HFC-1225ue-обогащенной фазы из (в) обратно на второй этап дистилляции.

18. Способ по п.17, дополнительно включающий подачу HF-обогащенной фазы на третий этап дистилляции с образованием третьего дистиллята, содержащего азеотроп HFC-1225ue и HF, и композиции третьего кубового остатка, содержащей, по существу, свободный от HFC-1225ue HF.

19. Способ отделения HF от смеси, содержащей HFC-1225ue, HF и по меньшей мере один из HFC-236ea или HFC-236cb, где указанный способ включает

а) добавление азеотропообразователя к смеси, содержащей HFC-1225ue, HF и по меньшей мере один из HFC-236ea или HFC-236cb, с образованием, таким образом, второй смеси;

б) дистилляцию указанной второй смеси на первом этапе дистилляции с образованием композиции первого дистиллята, содержащей HF и азеотропообразователь, и композиции первого кубового остатка, содержащей HFC-1225ue и по меньшей мере один из HFC-236ea или HFC-236cb;

в) конденсацию указанной композиции первого дистиллята с образованием двух жидких фаз: (i) обогащенной азеотропообразователем фазы и (ii) HF-обогащенной фазы; и

г) рециркуляцию обогащенной азеотропообразователем фазы обратно на первый этап дистилляции.

20. Способ по п.19, дополнительно включающий подачу HF-обогащенной фазы на второй этап дистилляции и образование композиции второго дистиллята, содержащей азеотроп азеотропообразователя и HF, и композиции второго кубового остатка, содержащей, по существу, свободный от азеотропообразователя HF.

21. Способ по п.20, дополнительно включающий рециркуляцию указанной композиции второго дистиллята обратно к двум жидким фазам.

22. Способ по п.9 или 12, где указанный азеотропообразователь выбирают из группы, состоящей из

а) углеводородных азеотропообразователей, включая по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из метана, этана, этилена, ацетилен, 5
винилацетилен, н-пропана, пропилен, пропина, циклопропана, циклопропена, пропандиена, н-бутана, изобутана, 1-бутена, изобутена, 1,3-бутадиена, 2,2-диметилпропана, цис-2-бутена, транс-2-бутена, 1-бутина, н-пентана, изопентана, неопентана, циклопентана, 1-пентена, 2-пентена и их смесей;

10 б) хлоруглеродных азеотропообразователей, выбранных из группы, состоящей из метилхлорида, метилхлорида и их смесей;

15 в) хлорфторуглеродных (CFC) азеотропообразователей, включая по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из дихлордифторметана (CFC-12), 2-хлор-1,1,2-трифторэтилена, хлорпентафторэтана (CFC-115), 1,2-дихлор-1,1,2,2-тетрафторэтана (CFC-114), 1,1-дихлор-1,2,2,2-тетрафторэтана (CFC-114a), 1,1,2-трихлор-1,2,2-трифторэтилена (CFC-113), 1,1,1-трихлор-2,2,2-трифторэтана (CFC-113a), 1,1,2-трихлор-1,2,3,3,3-пентафторпропана (CFC-215bb), 2,2-дихлор-1,1,1,3,3,3-гексафторпропана (CFC-216aa), 1,2-дихлор-1,1,2,3,3,3-гексафторпропана (CFC-216ba), 2-хлор-1,1,1,2,3,3,3-гептафторпропана (CFC-217ba), 2-хлор-1,1,3,3,3-пентафторпропена (CFC-1215xc) и их смесей;

20 д) хлорфторуглеводородных (HCFC) азеотропообразователей, включая по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из дихлорфторметана (HCFC-21), 1,1-дихлор-3,3,3-трифторэтилена (HCFC-123), 1,1-дихлор-1-фторэтана (HCFC-141b), 2-хлор-1,1,1,2-тетрафторэтана (HCFC-124), 1-хлор-1,1,2,2-тетрафторэтана (HCFC-124a), 2-хлор-1,1,1-трифторэтана (HCFC-133a), 1-хлор-1,1-дифторэтана (HCFC-142b), 2-хлор-1,1-дифторэтилена (HCFC-1122) и их смесей;

25 е) фторуглеводородных (HFC) азеотропообразователей, включая по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из 1,1,2-трифторэтилена (HFC-1123), 1,1-дифторэтилена (HFC-1132a), 1,1,3,3,3-пентафторпропена (HFC-1225zc), 2,3,3,3-тетрафторпропена (HFC-1234yf), 3,3,3-трифторпропена (HFC-1243zf), 1,3,3,3-тетрафторпропена (HFC-1234ze), 1,1,1,3,4,4,5,5,5-нонафтор-2-пентена (HFC-1429mzy), 1,1,1,2,2,4,5,5,6,6,7,7,7-тридекафтор-3-гептена (HFC-162-13mcy), 1,1,1,2,2,3,5,5,6,6,7,7,7-тридекафтор-3-гептена (HFC-162-13msyz) и их смесей;

30 ф) перфторуглеродных (PFC) азеотропообразователей, включая по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из гексафторэтана (PFC-116), октафторпропана (PFC-218), 1,1,1,4,4,4-гексафтор-2-бутина (PFBU-2), 40 гексафторпропилен (HFP, PFC-1216), гексафторциклопропана (PFC-C216), октафторциклобутана (PFC-C318), декафторбутана (PFC-31-10, все изомеры), 2,3-дихлор-1,1,1,4,4,4-гексафтор-2-бутена (PFC-1316mxx), октафтор-2-бутена (PFC-1318my, цис и транс), гексафторбутадиена (PFC-2316) и их смесей;

45 г) фторэфирных азеотропообразователей, включающих по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, состоящей из трифторметилдифторметилового эфира (CF₃OCHF₂, HFOC-125E), 1,1-дифтордиметилового эфира, тетрафтордиметилового эфира (HFOC-134E), дифторметилметилового эфира (CHF₂OCH₃, HFOC-152aE), пентафторэтилметилового эфира и их смесей; и

50 h) различных других соединений, выбранных из группы, состоящей из HFPO, SF₆, хлора, гексафторацетона, PMVE (перфторметилвиниловый эфир), PEVE (перфторэтилвиниловый эфир) и их смесей.

23. Способ по п.19, где азеотропообразователь выбирают из группы, состоящей

из CFC-115 (хлорпентафторэтан), CFC-114 (1,2-дихлор-1,1,2,2-тетрафторэтан), CFC-114a (1,1-дихлор-1,2,2,2-тетрафторэтан), HCFC-21 (дихлорфторметан), HCFC-124 (1-хлор-1,2,2,2-тетрафторэтан), HCFC-124a (1-хлор-1,1,2,2-тетрафторэтан), HCFC-133a (1-хлор-2,2,2-трифторэтан), HCFC-142b (1-хлор-1,1-дифторэтан), HCFC-1122 (1-хлор-2,2-дифторэтилен), HFC-1234ze (1,3,3,3-тетрафтор-1-пропен), HFC-1123 (трифторэтилен), HFC-1234yf (2,3,3,3-тетрафтор-1-пропен), PFC-218 (октафторэтан), PFC-C216 (трифторциклопропан), цис- и транс-PFC-1318 (октафтор-2-бутен), PFC-1216 (гексафторпропен, HFP), PFC-C318 (октафторциклобутан), PFC-31-10mu (декафторбутан), PFC-2316 (гексафторбутадиен), PEVE (перфторэтилвиниловый эфир), PMVE (перфторметилвиниловый эфир), SF₆ (гексафторид серы), Cl₂ (хлор), циклопропана, C₂H₆ (этан), пропана, н-бутана, изобутана, 2,2-диметилпропана, 1-бутена, изобутена, 1,3-бутадиена, цис- и транс-2-бутена, 1-бутима, винилацетилена, гексафторацетона, 1,1-дифтордиметилового эфира, пентафторэтилметилового эфира, тетрафтордиметилового эфира и каких-либо их смесей.

24. Способ отделения HFC-1234ze от смеси HFC-1234ze, HF и по меньшей мере одного из HFC-245fa или HFC-245eb, где указанный способ включает

а) осуществление первого этапа дистилляции указанной смеси, на котором подают дополнительный HFC-1234ze со второго этапа дистилляции, с образованием первого дистиллята, содержащего азеотроп HFC-1234ze и HF, и композиции первого кубового остатка, содержащей по меньшей мере один из HFC-245fa или HFC-245eb;

б) подачу указанного первого дистиллята на второй этап дистилляции с образованием второго дистиллята, содержащего азеотроп HFC-1234ze и HF, и композиции второго кубового остатка, содержащей HFC-1234ze, по существу, свободной от HF;

в) конденсацию указанного второго дистиллята с образованием двух жидких фаз:

i) HF-обогащенной фазы и ii) HFC-1234ze-обогащенной фазы; и

д) рециркуляцию HFC-1234ze-обогащенной фазы из (в) обратно на второй этап дистилляции.

25. Способ по п.24, дополнительно включающий подачу HF-обогащенной фазы на третий этап дистилляции с образованием третьего дистиллята, содержащего азеотроп HFC-1234ze и HF, и композиции третьего кубового остатка, содержащей HF, по существу, свободной от HFC-1234ze.

26. Способ отделения HF от смеси, содержащей HFC-1234ze, HF и по меньшей мере один из HFC-245fa или HFC-245eb, где указанный способ включает

а) добавление азеотропообразователя к смеси, содержащей HFC-1234ze, HF и по меньшей мере один из HFC-245fa или HFC-245eb, с образованием, таким образом, второй смеси;

б) дистилляцию указанной второй смеси на первом этапе дистилляции с образованием композиции первого дистиллята, содержащей HF и азеотропообразователь, и композиции первого кубового остатка, содержащей HFC-1234ze и по меньшей мере один из HFC-245fa или HFC-245eb;

в) конденсацию указанной композиции первого дистиллята с образованием двух жидких фаз: (i) обогащенной азеотропообразователем фазы и (ii) HF-обогащенной фазы; и

д) рециркуляцию обогащенной азеотропообразователем фазы обратно на первый этап дистилляции.

27. Способ по п.26, дополнительно включающий подачу HF-обогащенной фазы на второй этап дистилляции и образование композиции второго дистиллята, содержащей

азеотроп азеотропообразователя и HF, и композиции второго кубового остатка, содержащей HF, по существу, свободной от азеотропообразователя.

28. Способ по п.26, дополнительно включающий рециркуляцию указанной композиции второго дистиллята обратно к двум жидким фазам.

29. Способ отделения HFC-1234yf от смеси HFC-1234yf, HF и по меньшей мере одного из HFC-245cb или HFC-245eb, где указанный способ включает

а) осуществление первого этапа дистилляции указанной смеси, на котором подают дополнительный HFC-1234yf из второго этапа дистилляции с образованием первого дистиллята, содержащего азеотроп HFC-1234yf и HF, и композиции первого кубового остатка, содержащей по меньшей мере один из HFC-245cb или HFC-245eb;

б) подачу указанного первого дистиллята на второй этап дистилляции с образованием второго дистиллята, содержащего азеотроп HFC-1234yf и HF, и композиции второго кубового остатка, содержащей HFC-1234yf, по существу, свободной от HF;

в) конденсацию указанного второго дистиллята с образованием двух жидких фаз: i) HF-обогащенной фазы и ii) HFC-1234yf-обогащенной фазы; и

д) рециркуляцию HFC-1234yf-обогащенной фазы из (с) обратно на первый этап дистилляции.

30. Способ по п.29, дополнительно включающий подачу HF-обогащенной фазы на третий этап дистилляции с образованием третьего дистиллята, содержащего азеотроп HFC-1234yf и HF, и композиции третьего кубового остатка, содержащей HF, по существу, свободной от HFC-1234yf.

31. Способ отделения HF от смеси, содержащей HFC-1234yf, HF и по меньшей мере один из HFC-245cb или HFC-245eb, где указанный способ включает

а) добавление азеотропообразователя к смеси, содержащей HFC-1234yf, HF и по меньшей мере один из HFC-245cb или HFC-245eb, с образованием, таким образом, второй смеси;

б) дистилляцию указанной второй смеси на первом этапе дистилляции с образованием композиции первого дистиллята, содержащей HF и азеотропообразователь, и композиции первого кубового остатка, содержащей HFC-1234yf и по меньшей мере один из HFC-245cb или HFC-245eb;

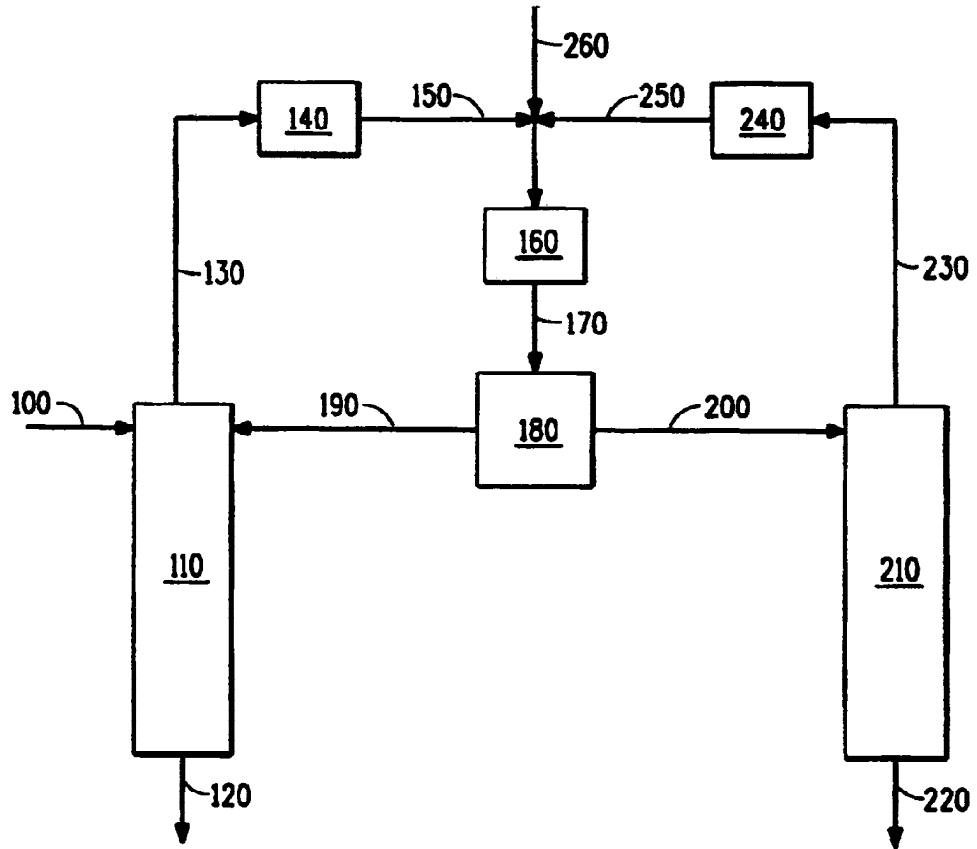
в) конденсацию указанной композиции первого дистиллята с образованием двух жидких фаз: (i) обогащенной азеотропообразователем фазы и (ii) HF-обогащенной фазы; и

д) рециркуляцию обогащенной азеотропообразователем фазы обратно на первый этап дистилляции.

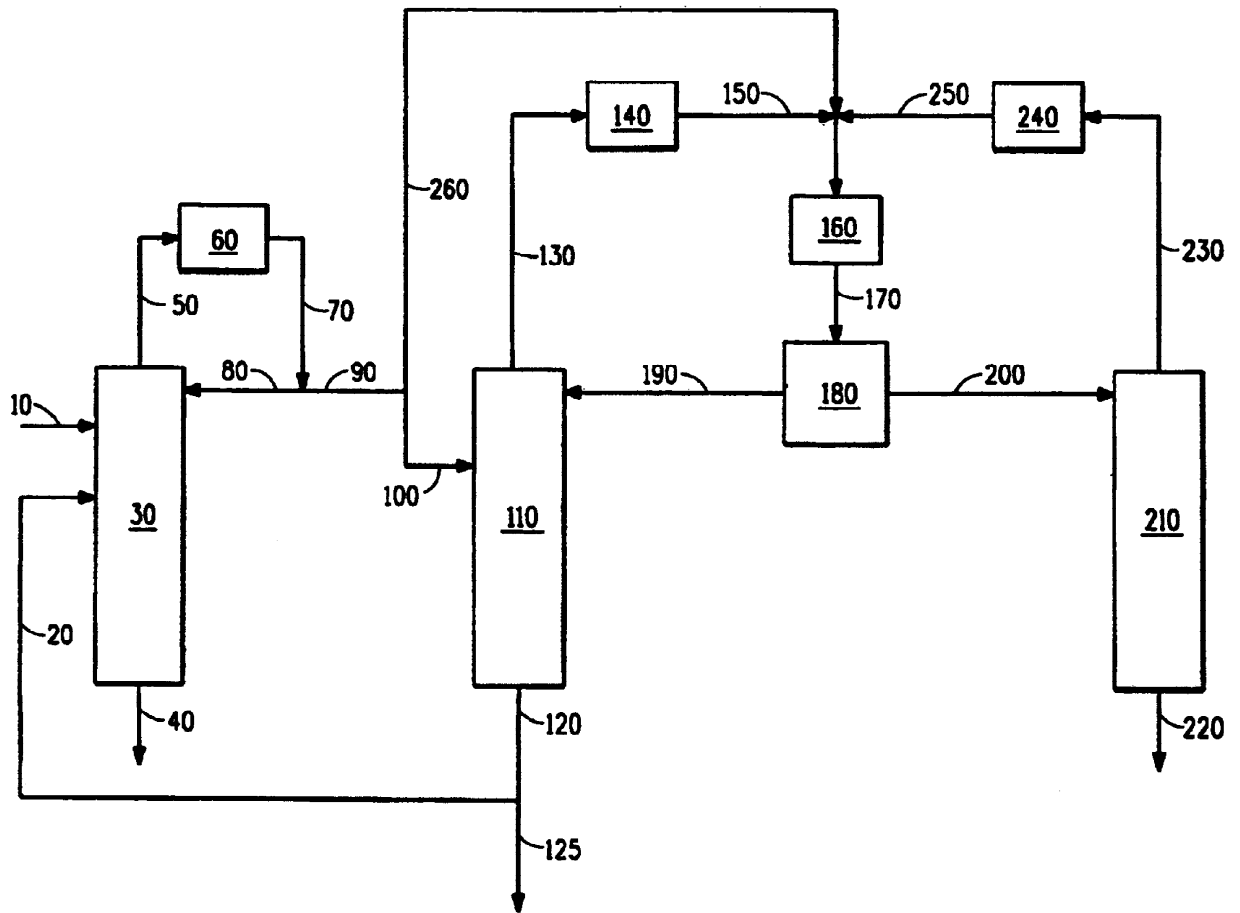
32. Способ по п.31, дополнительно включающий подачу HF-обогащенной фазы на второй этап дистилляции и образование композиции второго дистиллята, содержащей азеотроп азеотропообразователя и HF, и композиции второго кубового остатка, содержащей HF, по существу, свободной от азеотропообразователя.

33. Способ по п.32, дополнительно включающий рециркуляцию указанной композиции второго дистиллята обратно к двум жидким фазам.

Состав
азеотропообразователя

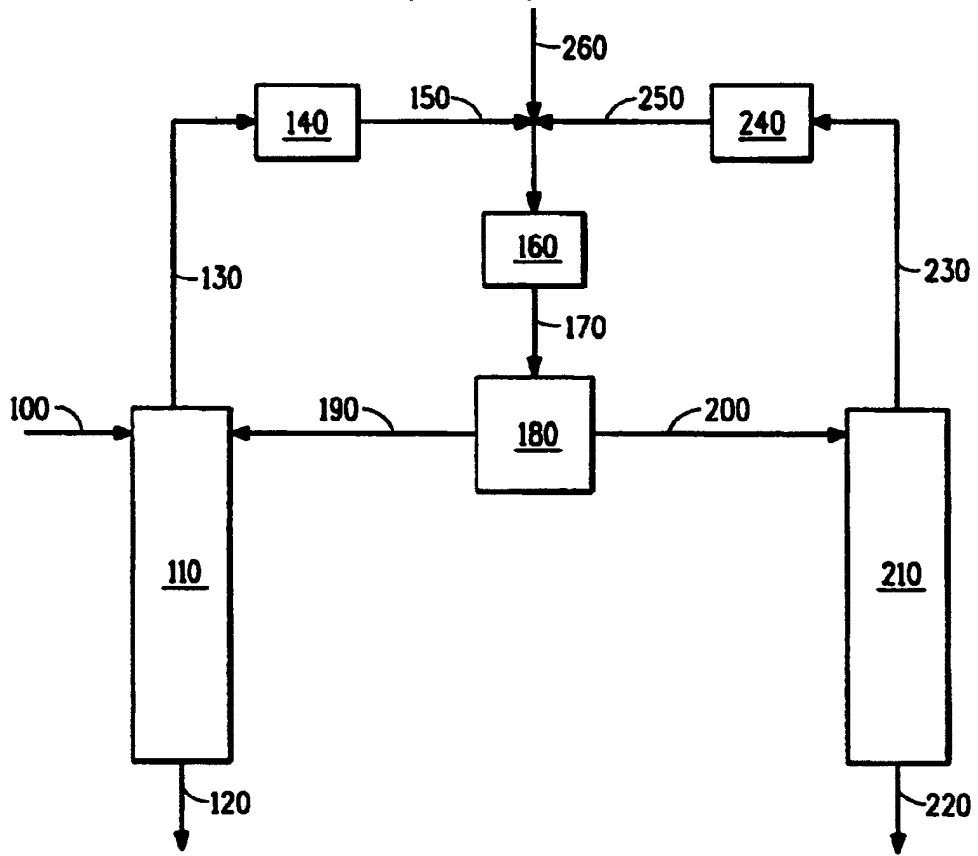


ФИГ. 2

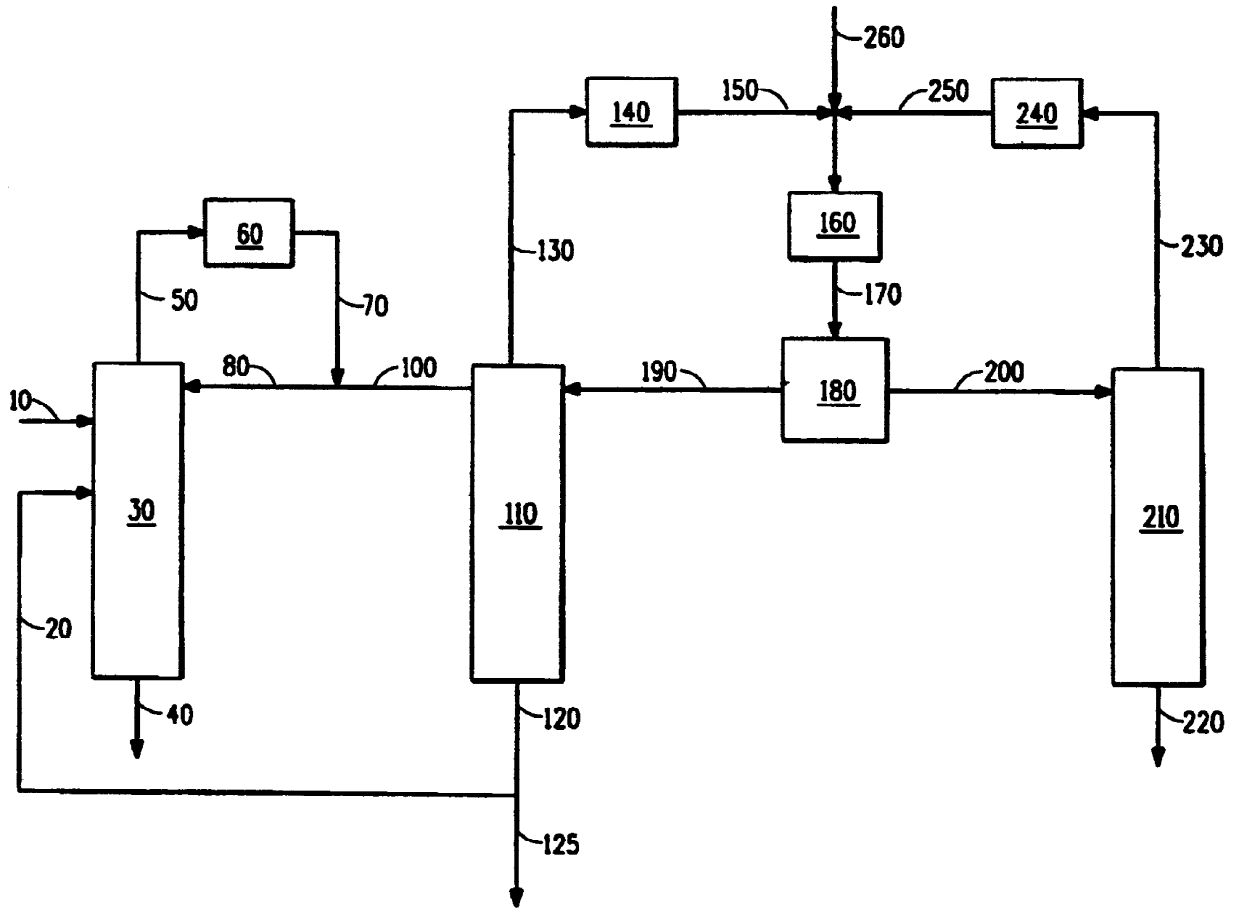


ФИГ. 3

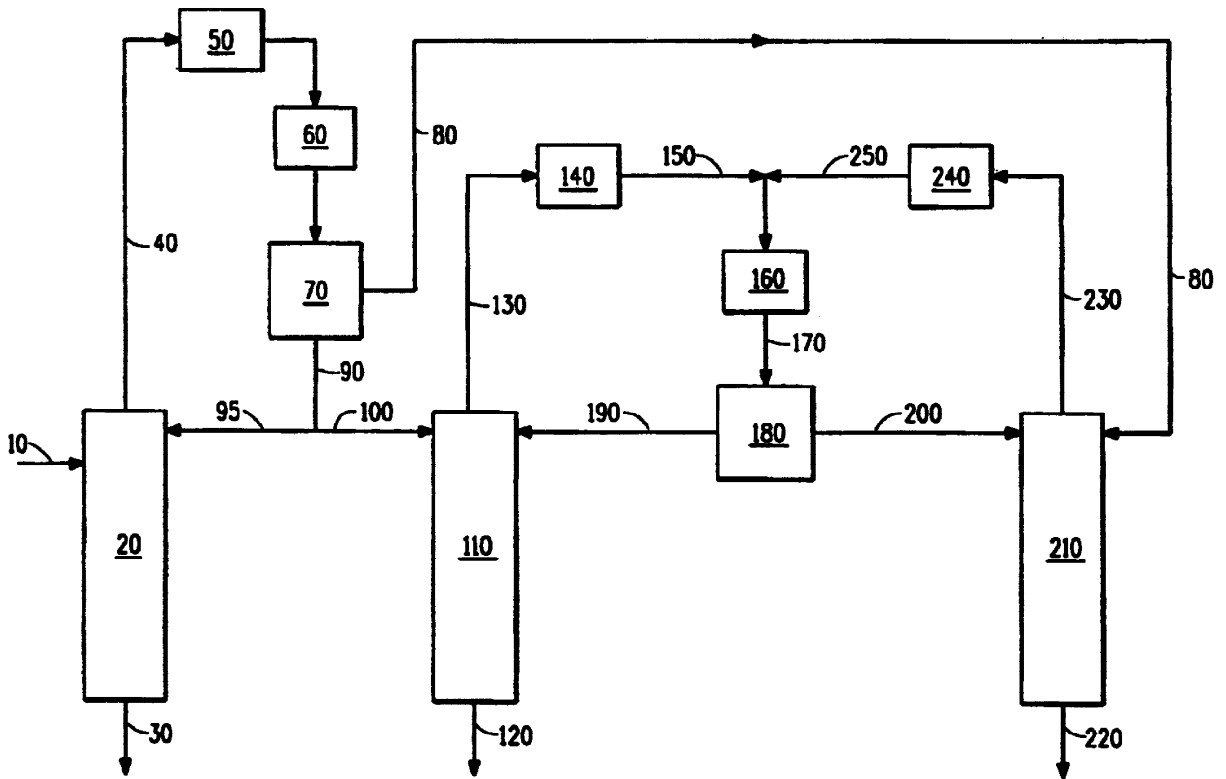
Состав
азеотропообразователя



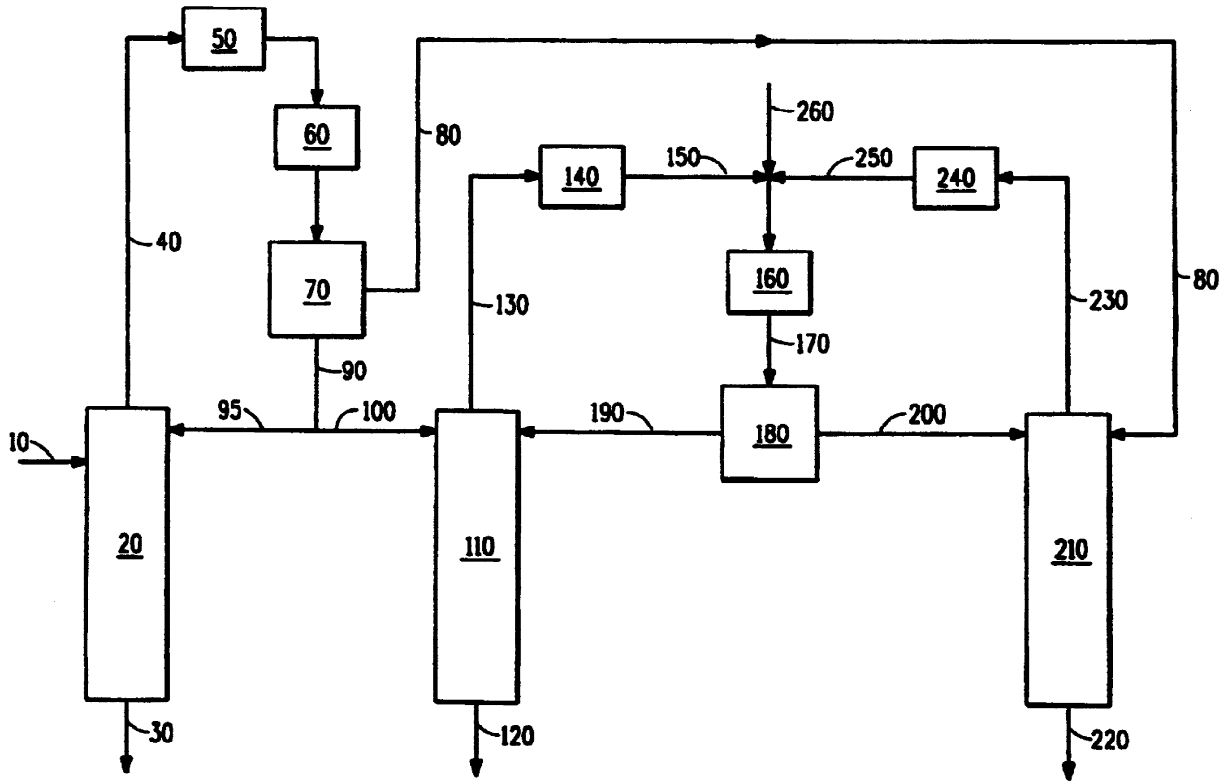
ФИГ. 4



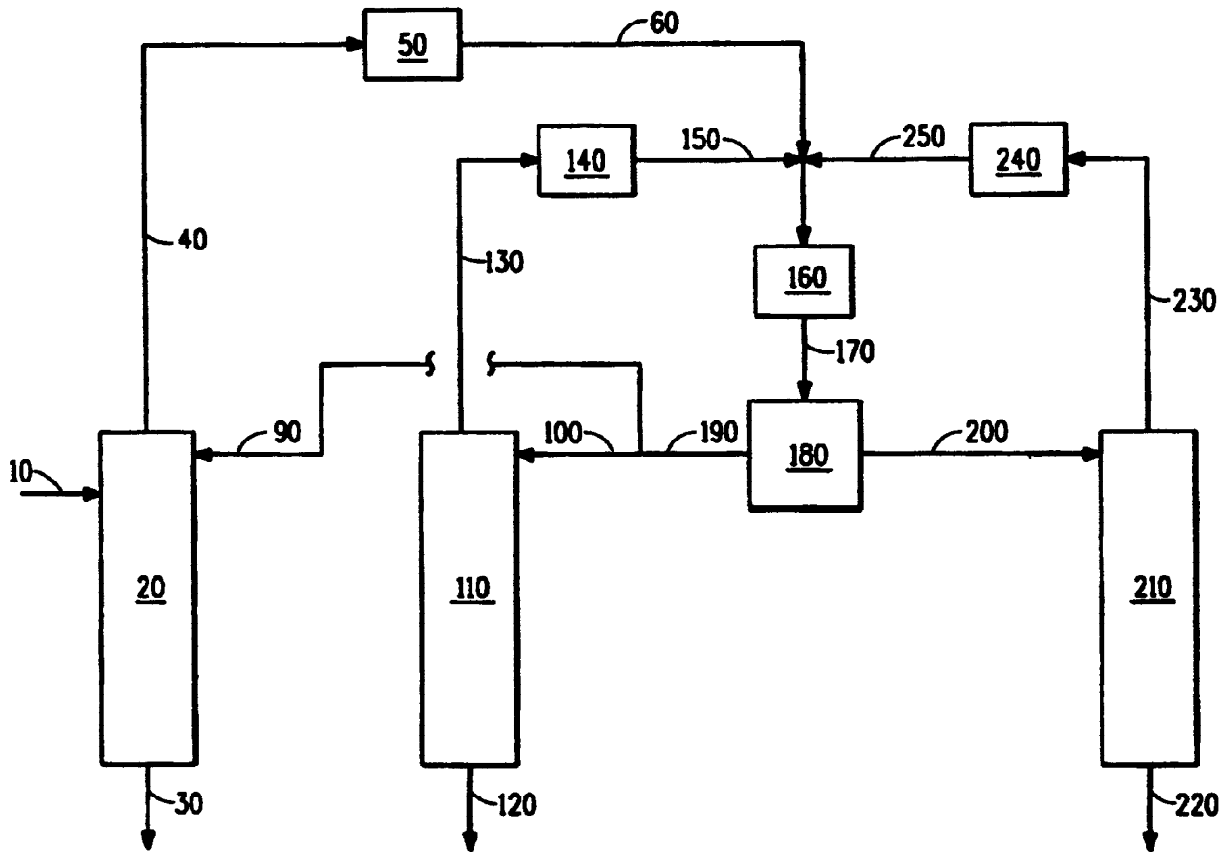
ФИГ. 5



ФИГ. 6



ФИГ. 7



ФИГ. 8