



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 91721

(13) C2

(51) МПК (2009)

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 21/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) АЗЕОТРОПНА КОМПОЗИЦІЯ, СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ Е-1,3,3,3-ТЕТРАФТОРПРОПЕНУ, СПОСІБ ЙОГО ВІДДІЛЕННЯ ТА ОЧИЩЕННЯ

1

2

(21) а200805161

(22) 01.11.2006

(24) 25.08.2010

(86) PCT/US2006/042668, 01.11.2006

(31) 60/732,397

(32) 01.11.2005

(33) US

(46) 25.08.2010, Бюл.№ 16, 2010 р.

(72) МІЛЛЕР РАЛЬФ НЕВТОН, US, НАППА МАРІО
ДЖОЗЕФ, US, РАО ВЕЛЛІУР НОТТ МАЛЛІКАРЮ-
НА, US, СІБЕРТ АЛЛЕН КАПРОН, US

(73) Е. І. ДЮ ПОН ДЕ НЕМУР ЕНД КОМПАНІ, US

(56) EP 1067106, A, 10.01.2001

EP 0974571, A2, 26.01.2000

US 2005090698, A1, 28.04.2000

US 5986151, A, 16.11.1999

(57) 1. Азеотропна або близька до азеотропної
композиція, що містить Е-1,3,3,3-тетрафторпропен
(Е-HFC-1234ze) та фторид водню.

2. Композиція за п. 1, що містить фторид водню у
ефективній кількості.

3. Композиція за п. 1, що містить від приблизно
62,4 мольних відсотків до приблизно 89,4 мольних
відсотків Е-HFC-1234ze та фторид водню.

4. Композиція за п. 1, що містить від приблизно
62,4 мольних відсотків до приблизно 89,4 мольних
відсотків Е-HFC-1234ze та від приблизно 37,6 мо-
льних відсотків до приблизно 10,6 мольних відсот-
ків фториду водню.

5. Композиція за п. 1, що містить від приблизно
62,4 мольних відсотків до приблизно 89,4 мольних
відсотків Е-HFC-1234ze та від приблизно 37,6 мо-
льних відсотків до приблизно 10,6 мольних відсот-
ків фториду водню, де тиск насиченої пари скла-
дає від приблизно 2,8 фунт/дюйм² (19 кПа) до
приблизно 518 фунт/дюйм² (3571 кПа) при темпе-
ратурі від приблизно -20 °С до приблизно 100 °С.

6. Композиція за п. 1, що містить від приблизно
68,4 мольних відсотків до приблизно 72,7 мольних
відсотків Е-HFC-1234ze та від приблизно 31,6 мо-
льних відсотків до приблизно 27,3 мольних відсот-
ків фториду водню, де тиск насиченої пари скла-
дає від приблизно 2,8 фунт/дюйм² (19 кПа) до
приблизно 518 фунт/дюйм² (3571 кПа) при темпе-
ратурі від приблизно -20 °С до приблизно 100 °С.

7. Композиція за п. 1, де зазначену композицію
охарактеризовано різницею між тиском у точці
роси та тиском у точці початку кипіння, яка є мен-
шою ніж або дорівнює 3 %, базуючись на тиску у
точці початку кипіння.

8. Спосіб відділення Е-HFC-1234ze від 1,1,1,3,3-
пентафторпропану (HFC-245fa), який включає:

(а) утворення суміші Е-HFC-1234ze, HFC-245fa та
фториду водню; та

(b) піддавання зазначеної суміші стадії дистиляції
з одержанням колонного дистиляту, який включає
азеотропну або близьку до азеотропної компози-
цію, що містить фторид водню та Е-HFC-1234ze,
за п. 1, по суті, вільну від HFC-245fa.

9. Спосіб за п. 8, де на зазначеній стадії дистиляції
додатково у колоні одержують кубовий залишок,
що містить HFC-245fa.

10. Спосіб за п. 9, де зазначений кубовий залишок
у колоні містить HFC-245fa, по суті, вільний від
фториду водню.

11. Спосіб за п. 8, де зазначена суміш Е-HFC-
1234ze, HFC-245fa та фториду водню містить ек-
вімолярні кількості кожного компонента.

12. Спосіб за п. 8, де зазначена суміш Е-HFC-
1234ze, HFC-245fa та фториду водню містить над-
лишок Е-HFC-1234ze.

13. Спосіб відділення Е-HFC-1234ze від компози-
ції, яка включає азеотропну або близьку до азеот-
ропної композицію, що містить Е-HFC-1234ze та
фторид водню, за п. 1, який включає:

а) піддавання першій стадії дистиляції суміші ком-
позиції, збагаченої або (i) фторидом водню, або (ii)
Е-HFC-1234ze, з видаленням першого дистиляту з
першим кубовим залишком, збагаченим іншим
зазначеним компонентом (i) або (ii); та

б) піддавання зазначеного першого дистиляту дру-
гій стадії дистиляції, яку проводять при тиску, ін-
шому ніж першу стадію дистиляції, на якій компо-
нент, яким збагачений перший кубовий залишок на
(а), видаляють в другому дистиляті з другим кубо-
вим залишком, який збагачений тим же компонен-
том, яким збагачений перший дистилят.

14. Спосіб за п. 13, де зазначений перший кубовий
залишок містить Е-HFC-1234ze, по суті, вільний від
фториду водню.

(13) C2

(11) 91721

(19) UA

15. Спосіб за п. 14, де зазначений другий кубовий залишок містить фторид водню, по суті, вільний від E-HFC-1234ze.

16. Спосіб за п. 14, де зазначену першу стадію дистиляції здійснюють при тиску, більшому ніж тиск на другій стадії дистиляції.

17. Спосіб за п. 13, де зазначена композиція за п. 1 містить E-HFC-1234ze в комбінації з ефективною кількістю фториду водню з одержанням азеотропної або близької до азеотропної композиції з фторидом водню і де зазначена композиція містить від приблизно 62,4 мольних відсотків до приблизно 89,4 мольних відсотків E-HFC-1234ze.

18. Спосіб очищення E-HFC-1234ze від суміші E-HFC-1234ze, HFC-245fa та фториду водню, який включає:

a) піддавання зазначеної суміші першій стадії дистиляції з одержанням першого дистиляту, який включає композицію за п. 1 та перший кубовий залишок, який містить HFC-43-10mee;

b) піддавання зазначеного першого дистиляту другій стадії дистиляції, на якій композицію, збагачену або (i) фторидом водню, або (ii) E-HFC-1234ze, видаляють як другий дистилят з другим кубовим залишком, збагаченим іншим зазначеним компонентом (i) або (ii); та

c) піддавання зазначеного другого дистиляту третій стадії дистиляції, яку ведуть при тиску, іншому ніж другу стадію дистиляції, на якій компонент, яким збагачений другий кубовий залишок на (b), видаляють в третьому дистиляті з третім кубовим залишком, який збагачений тим же компонентом, яким збагачений другий дистилят.

19. Спосіб одержання E-HFC-1234ze, який включає:

a) подачу HFC-245fa до зони реакції для дегідротрування з одержанням продукту реакції, що містить: E-HFC-1234ze, HFC-245fa та фторид водню, що не прореагували;

b) піддавання зазначеного продукту реакції першій стадії дистиляції з одержанням першого дистиляту, що включає азеотропну або близьку до азеотропної композицію, яка містить E-HFC-1234ze та фторид водню, за п. 1, та першого кубового залишку, який містить HFC-245fa;

c) піддавання зазначеного першого дистиляту другій стадії дистиляції, на якій композицію, збагачену або (i) фторидом водню, або (ii) E-HFC-1234ze, видаляють як другий дистилят з другим кубовим залишком, збагаченим іншим зазначеним компонентом (i) або (ii); та

d) піддавання зазначеного другого дистиляту третій стадії дистиляції, яку проводять при тиску, іншому ніж другу стадію дистиляції, на якій компонент, яким збагачений другий кубовий залишок на (c), видаляють в третьому дистиляті з третім кубовим залишком, який збагачений тим же компонентом, яким збагачений другий дистилят.

20. Спосіб за п. 19, який додатково включає повернення принаймні деякої частини зазначеного першого кубового залишку до зазначеної зони реакції.

21. Спосіб за п. 19, який додатково включає повернення принаймні деякої частини зазначеного другого кубового залишку або третього кубового залишку до зазначеної зони реакції.

22. Спосіб за п. 19, який додатково включає відновлення принаймні деякої частини зазначеного другого кубового залишку або зазначеного третього кубового залишку як E-HFC-1234ze, по суті, вільного від HFC-245fa та фториду водню.

23. Спосіб за п. 19, який додатково включає повернення принаймні деякої частини зазначеного другого кубового залишку або зазначеного третього кубового залишку на зазначену першу стадію дистиляції.

Дана заявка претендує на пріоритет попередньої заявки США 60/732,397, яка повністю включена в дану заявку шляхом посилання.

1. Область винаходу

В даній заявці описані азеотропні композиції, які містять E-1,3,3,3-тетрафторпропен та фторид водню. Азеотропні композиції корисні в способах одержання та способах очищення E-1,3,3,3-тетрафторпропену.

2. Опис попереднього рівня техніки

Вважають, що сполуки, які містять хлор, такі як хлорфторвуглеці (CFC), є шкідливими для озонового шару Землі. Було знайдено, що багато фторвуглеводнів (HFC), що використовуються для заміни CFC, сприяють глобальному потеплінню. Таким чином, існує необхідність в ідентифікації нових сполук, які не наносять шкоди навколишньому середовищу, але також мають властивості, необхідні для того, щоб функціонувати як холодоагенти, розчинники, засоби, що чистять, піноутворюючі засоби, аерозольні пропеленти, теплоносії,

діелектрики, склади для гасіння вогню, стерилізатори та робочі рідини енергетичного циклу. Для використання в деяких із застосувань, як наприклад для охолодження, розглядаються фторовані олефіни, які містять один або більше атомів водню в молекулі.

Один аспект відноситься до азеотропної або майже азеотропної композиції, що містить E-1,3,3,3-тетрафторпропен (E-HFC-1234ze) та фторид водню.

Подальший аспект відноситься до способу відділення E-HFC-1234ze від 1,1,1,3,3-пентафторпропану (HFC-245fa), який включає:

a) утворення суміші E-HFC-1234ze, HFC-245fa та фториду водню; та b) піддавання зазначеної суміші стадії дистиляції з одержанням колонного дистиляту, який включає азеотропну або майже азеотропну композицію, що містить фторид водню та E-HFC-1234ze, по суті, вільну від HFC-245fa.

Подальший аспект відноситься до способу відділення E-HFC-1234ze від суміші, яка включає

азеотропну або майже азеотропну композицію, що містить E-HFC-1234ze та фторид водню, який включає: а) піддавання зазначеної суміші першій стадії дистиляції, на якій композицію, збагачену або (i) фторидом водню, або (ii) E-HFC-1234ze, видаляють як перший дистилят з першим кубовим залишком, збагаченим іншим зазначеним компонентом (i) або (ii), та б) піддавання зазначеного першого дистиляту другій стадії дистиляції, яку проводять при тиску, іншому ніж першу стадію дистиляції, на якій компонент, яким збагачений перший кубовий залишок на (а), видаляють в другому дистиляті з другим кубовим залишком, який збагачений тим же компонентом, яким збагачений перший дистилят.

Подальший аспект відноситься до способу очищення E-HFC-1234ze від суміші, що містить E-HFC-1234ze, HFC-245fa та фторид водню, який включає:

а) піддавання зазначеної суміші першій стадії дистиляції з одержанням першого дистиляту, який включає азеотропну або майже азеотропну композицію, що містить E-HFC-1234ze та фторид водню, та першого кубового залишку, який містить HFC-43-10mee;

б) піддавання зазначеного першого дистиляту другій стадії дистиляції, на якій композицію, збагачену або (i) фторидом водню, або (ii) E-HFC-1234ze, видаляють як другий дистилят з другим кубовим залишком, збагаченим іншим зазначеним компонентом (i) або (ii); та

с) піддавання зазначеного другого дистиляту третій стадії дистиляції, яку проводять при тиску, іншому ніж другу стадію дистиляції, на якій компонент, яким збагачений другий кубовий залишок на (б), видаляють в третьому дистиляті з третім кубовим залишком, який збагачений тим же компонентом, яким збагачений другий дистилят.

Подальший аспект відноситься до способу одержання E-HFC-1234ze, який включає: а) подачу HFC-245fa до зони реакції для дегідрофторування з одержанням продукту реакції, що містить E-HFC-1234ze, HFC-245fa та фторид водню, що не прореагували; б) піддавання зазначеного продукту реакції першій стадії дистиляції з одержанням першого дистиляту, що включає азеотропну або майже азеотропну композицію, яка містить E-HFC-1234ze та фторид водню, та першого кубового залишку, який містить HFC-245fa; с) піддавання зазначеного першого дистиляту другій стадії дистиляції, на якій композицію, збагачену або (i) фторидом водню, або (ii) E-HFC-1234ze, видаляють як другий дистилят з другим кубовим залишком, збагаченим іншим зазначеним компонентом (i) або (ii); та d) піддавання зазначеного другого дистиляту третій стадії дистиляції, яку проводять при тиску, іншому ніж другу стадію дистиляції, на якій компонент, яким збагачений другий кубовий залишок на (с), видаляють в третьому дистиляті з третім кубовим залишком, який збагачений тим же компонентом, яким збагачений другий дистилят.

На Фіг.1 наведена принципова структурна схема, що ілюструє одне втілення здійснення процесу двоколонної азеотропної дистиляції.

На Фіг.2 наведена принципова структурна схема, що ілюструє одне втілення здійснення способу одержання E-HFC-1234ze.

Один аспект відноситься до композицій, які містять 1,3,3,3-тетрафторпропен (E-HFC-1234ze, $\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHF}$). HFC-1234ze може існувати у формі одного з двох конфігураційних ізомерів, E або Z. E-HFC-1234ze, який використовується в даній заявці, відноситься до суміші ізомерів, E-HFC-1234ze (рег. номер CAS 29118-24-9) або Z-HFC-1234ze (рег. номер CAS 29118-25-0), в якій домінуючим ізомером є E-HFC-1234ze. E-HFC-1234ze може бути одержаний за допомогою способів, відомих з рівня техніки, таких як способи, описані в патентах США 5,895,825, 5,986,151, 6,031,141 та 6,548,719, а також за допомогою способів, розкритими в WO 2004/018093, WO 2004/018095 та JP 1999/140002, які всі включені в дану заявку шляхом посилання.

Як використовується в даній заявці, мається на увазі, що термін "домінуючий ізомер" означає той ізомер, який присутній в композиції в концентрації, більшій, ніж 50 мольних відсотків, переважно більшій, ніж 60 мольних відсотків, більш переважно більшій, ніж 70 мольних відсотків, навіть більш переважно більшій, ніж 80 мольних відсотків, та найбільш переважно більшій, ніж 90 мольних відсотків.

Безводний фторид водню (HF) має рег. номер CAS 7664-39-3 та є комерційно доступним.

Також в способах, розкритих в даній заявці, використовують 1,1,1,3,3-пентафторпропан (HFC-245fa, $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{CHF}_2$, рег. номер CAS 431-63-0). HFC-245fa може бути одержаний за допомогою способів, відомих з рівня техніки.

При розгляді процесу дегідрофторування HFC-245fa до E-HFC-1234ze і HF та виділення E-HFC-1234ze з такого процесу, несподівано було відкрито, що гідрофторолефін E-HFC-1234ze утворює азеотроп з HF.

Один аспект забезпечує композицію, яка містить E-HFC-1234ze та кількість фториду водню (HF), ефективну для одержання азеотропної композиції. Під ефективною кількістю мається на увазі кількість, яка, при об'єднанні з E-HFC-1234ze, приводить до утворення азеотропної або майже азеотропної суміші. Як визнано в рівні техніки, азеотропна або майже азеотропна композиція являє собою суміш двох або більше різних компонентів, які, коли вони знаходяться в рідкій формі під наданим тиском, будуть кипіти в основному при постійній температурі, ця температура може бути вищою або нижчою за температури кипіння індивідуальних компонентів, та які забезпечують те, що склад пари буде, по суті, ідентичним складу рідини, яку піддають кипінню.

В даній заявці термін "майже азеотропна композиція" (яку також звичайно називають "азеотропно-подібною композицією") означає композицію, яка поводить себе подібно азеотропу (тобто, має постійні характеристики кипіння або тенденцію не розділятися на фракції при кип'ятінні або випаровуванні). Таким чином, склад пари, утвореної при кип'ятінні або випаровуванні, є таким же, як або в основному таким же, як склад вихідної рідкої композиції. Тому, при кип'ятінні або випаровуванні,

склад рідини, якщо вона змінюється взагалі, змінюється тільки в мінімальному або незначному ступені. Це можна протиставити не-азеотропним композиціям, в яких при кип'ятінні або випаровуванні склад рідини змінюється до істотного ступеня.

Додатково, майже азеотропні композиції проявляють тиск в точці роси та тиск в точці початку кипіння з фактично відсутнім перепадом тиску. Це означає те, що різниця між тиском в точці роси та тиском в точці початку кипіння при наданій температурі складає мале значення. Можна стверджувати, що композиції, для яких різниця між тиском в точці роси та тиском в точці початку кипіння є меншою, ніж або дорівнює 3 відсоткам (базуючись на тиску в точці початку кипіння), можуть розглядатися як майже азеотропні.

Відповідно, істотними особливостями азеотропної або майже азеотропної композиції є те, що при наданому тиску точка початку кипіння рідкої композиції є незмінною, та що склад пари зазначеної вище киплячої композиції є по суті таким же, як склад киплячої рідкої композиції (тобто, не відбувається розділення компонентів рідкої композиції на фракції). Також фахівець в даній галузі техніки визнає, що як точка початку кипіння, так і масові відсотки кожного компонента азеотропної композиції можуть змінюватися, коли азеотропну або майже азеотропну рідку композицію піддають кипінню при різних тисках. Таким чином, азеотропна або майже азеотропна композиція може бути визначена в умовах специфічного співвідношення, яке існує між компонентами, або при діапазоні компонентів композиції, або при точних масових відсотках кожного компоненту композиції, які характеризуються незмінною точкою кипіння при вказаному тиску. Також фахівець в даній галузі техніки визнає, що можуть бути розраховані різні азеотропні композиції (включаючи їх точки початку кипіння при конкретному тиску) (див., наприклад, W. Schotte Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. (1980) 19, 432-439). Експериментальна ідентифікація азеотропних композицій, які включають однакові компоненти, може бути використана для підтвердження точності таких розрахунків та/або модифікації розрахунків при тих же або інших температурах та тиску.

Можуть бути одержані композиції, які містять азеотропні комбінації фториду водню з E-HFC-1234ze. Вони включають композиції, що містять від приблизно 27,3 мольних відсотків до приблизно 31,6 мольних відсотків HF та від приблизно 72,7 мольних відсотків до приблизно 68,4 мольних відсотків E-HFC-1234ze (що утворюють азеотроп, який кипить при температурі від приблизно -20°C до приблизно 100°C та при тиску від приблизно 15,5 фунт/дюйм² (107кПа) до приблизно 539 фунт/дюйм² (3716кПа)).

Додатково, також можуть бути одержані майже азеотропні композиції, які містять KF та E-HFC-1234ze. Такі майже азеотропні композиції містять від приблизно 62,4 мольних відсотків до приблизно 89,4 мольних відсотків E-HFC-1234ze та від приблизно 37,6 мольних відсотків до приблизно 10,6 мольних відсотків HF при температурах в діа-

пазоні від приблизно -20°C до приблизно 100°C та при тиску від приблизно 2,8 фунт/дюйм² (19кПа) до приблизно 518 фунт/дюйм² (3571кПа).

Можуть бути одержані композиції, які, по суті, складаються з азеотропних комбінацій фториду водню з E-HFC-1234ze. Вони включають композиції, які, по суті, містять від приблизно 27,3 мольних відсотків до приблизно 31,6 мольних відсотків HF та від приблизно 72,7 мольних відсотків до приблизно 68,4 мольних відсотків E-HFC-1234ze (що утворюють азеотроп, який кипить при температурі від приблизно -20°C до приблизно 100°C та при тиску від приблизно 15,5 фунт/дюйм² (107кПа) до приблизно 539 фунт/дюйм² (3716кПа)).

Також можуть бути одержані майже азеотропні композиції, які, по суті, містять від приблизно 62,4 мольних відсотків до приблизно 89,4 мольних відсотків E-HFC-1234ze та від приблизно 37,6 мольних відсотків до приблизно 10,6 мольних відсотків HF при температурах в діапазоні від приблизно -20°C до приблизно 100°C та при тиску від приблизно 2,8 фунт/дюйм² (19кПа) до приблизно 518 фунт/дюйм² (3571кПа).

При атмосферному тиску, точки кипіння фтористоводневої кислоти та E-HFC-1234ze складають приблизно 19,5°C та -19°C, відповідно. Було знайдено, що відносна леткість при 70 фунт/дюйм² (483кПа) та 20,0°C HF та E-HFC-1234ze складає приблизно 1,0, коли кількість приблизно дорівнює 30,7 мольним відсоткам HF та 69,3 мольним відсоткам E-HFC-1234ze. Було знайдено, що відносна леткість при 273 фунт/дюйм² (1882кПа) та 70°C складає приблизно 1,0, коли кількість приблизно дорівнює 31,4 мольним відсоткам HF та 68,6 мольним відсоткам E-HFC-1234ze. Ці дані вказують на те, що використання стандартних методик дистиляції не буде призводити до відділення істотно чистої сполуки через низьке значення відносної леткості сполук.

Для визначення відносної леткості HF з E-HFC-1234ze використовували так названий Метод РТх. В цій методиці, вимірюють повний абсолютний тиск в комірці відомого об'єму при постійній температурі для різних відомих бінарних композицій. Використання Методу РТх більш детально описано в "Phase Equilibrium in Process Design", Wiley-Interscience Publisher, 1970, автор Harold R. Null, на сторінках 124-126, повне розкриття якого включене в дану заявку шляхом посилання. Зразки пари та рідини або пари та кожної з двох рідких фаз в тих умовах, коли існують дві рідкі фази, були отримані та проаналізовані для перевірки їх відповідних складів.

Ці вимірювання можуть бути зменшені при рівновазі пари та рідких композицій в комірці за допомогою моделі стабілізації коефіцієнта активності, такої як Non-Random Two-Liquid (NRTL) рівняння, для представлення не-ідеальності рідкої фази. Використання рівняння коефіцієнта активності, такого як рівняння NRTL, описане більш детально в "The Properties of Gases and Liquids", 4th Edition, видавець McGraw Hill, автор Reid, Prausnitz and Poling, на сторінках 241-387; та в "Phase Equilibria in Chemical Engineering", опублікованому Butterworth Publishers, 1985, автор

Stanley M. Walas, стор.165-244; повне розкриття яких включене в дану заявку шляхом посилання.

Без прив'язування до будь-якої теорії або пояснення, вважають, що за допомогою рівняння NRTL в значній мірі можна передбачити, чи будуть суміші HF та E-HFC-1234ze поводитися ідеальним чином, та в значній мірі можна передбачити відносну леткість компонентів в таких сумішах. Таким чином, хоча HF має добру відносну леткість, порівняно з E-HFC-1234ze при низьких концентраціях E-HFC-1234ze, відносна леткість стає приблизно 1,0, коли кількість приблизно дорівнює 69,3 мольним відсоткам E-HFC-1234ze, при 20°C. Це робило б неможливим відділення E-HFC-1234ze від HF за допомогою стандартної дистиляції з такої суміші. Коли відносна леткість наближається до 1,0, система утворює майже азеотропну або азеотропну композицію.

Було знайдено, що азеотропи HFC-1234ze та HF утворюються при різних температурах та тисках. Азеотропні композиції можуть бути утворені при від 107кПа (при температурі -20°C) до 3716кПа (при температурі 100°C), зазначені композиції, по суті, містять E-HFC-1234ze та HF в діапазоні від приблизно 27,3 мольних відсотків HF (та 72,7 мольних відсотків E-HFC-1234ze) до приблизно 31,6 мольних відсотків HF (та 68,4 мольних відсотків E-HFC-1234ze). Було знайдено, що азеотроп HF та E-HFC-1234ze при 20°C та 70 фунт/дюйм² (483кПа), по суті, містить приблизно 30,7 мольних відсотків HF та приблизно 69,3 мольних відсотків E-HFC-1234ze. Також було знайдено, що азеотроп HF та E-HFC-1234ze при 70°C та 273 фунт/дюйм² (1882кПа), по суті, містить приблизно 31,4 мольних відсотків HF та приблизно 68,6 мольних відсотків E-HFC-1234ze. На основі отриманих вище даних може бути розрахований склад азеотропних композицій при інших температурах та тиску. Було розраховано, що азеотропна композиція, що містить приблизно 27,3 мольних відсотків HF та приблизно 72,7 мольних відсотків E-HFC-1234ze, може бути одержана при -20°C та 15,5 фунт/дюйм² (107кПа); азеотропна композиція, що містить приблизно 31,6 мольних відсотків HF та приблизно 68,4 мольних відсотків E-HFC-1234ze, може бути одержана при 60°C та 215 фунт/дюйм² (1482кПа); та азеотропна композиція, що містить приблизно 29,4 мольних відсотків HF та приблизно 70,6 мольних відсотків E-HFC-1234ze може бути одержана при 100°C та 539 фунт/дюйм² (3716кПа). Відповідно, один аспект забезпечує азеотропну композицію, яка, по суті, містить від приблизно 27,3 мольних відсотків до приблизно 31,6 мольних відсотків HF та від приблизно 72,7 мольних відсотків до приблизно 68,4 мольних відсотків E-HFC-1234ze, зазначена композиція має точку кипіння від приблизно -20°C до приблизно 100°C при від 15,5 фунт/дюйм² (107кПа) до приблизно 539 фунт/дюйм² (3716кПа).

Також було знайдено, що азеотропні або майже азеотропні композиції можуть бути одержані при від приблизно 2,9 фунт/дюйм² (20кПа) до приблизно 518 фунт/дюйм² (3571кПа) при температурах в діапазоні від приблизно -20°C до приблизно 100°C, зазначені композиції, по суті, містять від

приблизно 62,4 мольних відсотків до приблизно 89,4 мольних відсотків E-HFC-1234ze та від приблизно 37,6 мольних відсотків до приблизно 10,6 мольних відсотків HF.

Азеотропні та майже азеотропні композиції, що містять HF/E-HFC-1234ze, використовують в способах одержання E-HFC-1234ze та в способах очищення E-HFC-1234ze. Фактично, азеотропні та майже азеотропні композиції, що містять HF/E-HFC-1234ze, можуть бути використані в будь-якому процесі, в результаті якого одержують композицію, що містить E-HFC-1234ze та HF.

Може бути проведена азеотропна дистиляція, щоб відділити E-HFC-1234ze від HFC-245fa, який є вихідною речовиною для одержання E-HFC-1234ze, за допомогою дегідрофторування у паровій фазі. Потім може бути проведена двоколонна азеотропна дистиляція, щоб відділити спільно одержаний HF від бажаного продукту E-HFC-1234ze. Та може бути проведена інша двоколонна азеотропна дистиляція, щоб відділити HF від HFC-245fa. HF може бути видалений з галогенованих вуглеводневих компонентів суміші продукту, використовуючи, наприклад, стандартні способи очистки водних розчинів. Проте, одержання істотних кількостей очисних стоків може створювати проблеми відведення стічних вод. Таким чином, залишається потреба процесів утилізації HF з таких сумішей продукту.

Оскільки вихідна суміш, оброблена відповідно до способів, описаних в даній заявці, може бути одержана з різних джерел, включаючи додавання E-HFC-1234ze до композицій, що містять HF, переважне використання даних способів полягає в обробці стічних сумішей, отриманих в результаті одержання E-HFC-1234ze.

E-HFC-1234ze може бути одержаний за допомогою дегідрофторування в паровій фазі HFC-245fa, як описано у WO 2004/018093 та WO 2004/018095, які включені в дану заявку шляхом посилання.

Інший аспект забезпечує спосіб відділення E-HFC-1234ze від HFC-245fa, який включає: а) одержання суміші E-HFC-1234ze, HFC-245fa та фториду водню; та б) піддавання зазначеної суміші стадії дистиляції з одержанням колонного дистиляту, який включає азеотропну або майже азеотропну композицію, що містить HF та E-HFC-1234ze, по суті, вільну від HFC-245fa.

Як описано в даній заявці, "по суті вільний від HFC-245fa" означає, що композиція містить менше, ніж приблизно 100м.ч. (на основі молів), переважно менше, ніж приблизно 10м.ч. та найбільш переважно менше, ніж приблизно 1м.ч., HFC-245fa.

Ця азеотропна дистиляція має перевагу в тому, що з E-HFC-1234ze та HF утворюється азеотропна композиція з низькою температурою кипіння. Азеотропна композиція кипить при температурі, нижчій, ніж температура кипіння будь-якого чистого компоненту та також нижчій, ніж температура кипіння HFC-245fa.

Як заявлено вище, суміш E-HFC-1234ze, HFC-245fa та HF може бути утворена за допомогою будь-яких практичних способів. Загалом, даний

спосіб особливо корисний для відділення E-HFC-1234ze від реакційної суміші, одержаної за допомогою дегідрофторування

HFC-245fa. HF є спів-продуктом, який одержують в цій реакції дегідрофторування. Одержана реакційна суміш потім може бути оброблена, використовуючи початковий спосіб, щоб видалити HFC-245fa. E-HFC-1234ze відбирають зверху у вигляді дистилату з дистиляційної колони як азеотропну або майже азеотропну композицію E-HFC-1234ze з HF. HFC-245fa відбирають з низу колони у вигляді кубового залишку та він також може містити деяку кількість HF. Кількість HF в HFC-245fa в низу дистиляційної колони може змінюватися від приблизно 38 мольних відсотків до менше ніж 1 частини на мільйон (м.ч., на основі молів) залежно від того, як проводять реакцію дегідрофторування. Фактично, якщо реакцію дегідрофторування проводять таким чином, що забезпечується перетворення 50 відсотків HFC-245fa, та реакційна суміш, що виходить із зони реакції, безпосередньо подається на стадію дистиляції, HFC-245fa, що відходить з низу дистиляційної колони, буде містити приблизно 37 мольних відсотків HF.

В одному втіленні, здійснення даної азеотропної дистиляції залучає забезпечення надлишку E-HFC-1234ze до дистиляційної колони. Якщо належна кількість E-HFC-1234ze подається в колону, потім весь HF може бути відібраний зверху як азеотропна композиція, що містить E-HFC-1234ze та HF. Таким чином, HFC-245fa, видалений з низу колони, буде, по суті, вільним від HF.

Як описано в даній заявці, "по суті вільний від HF" означає, що композиція містить менше, ніж приблизно 100м.ч. (на основі молів), переважно менше, ніж приблизно 10м.ч. та більш переважно менше, ніж приблизно 1м.ч., HF.

На стадії дистиляції, дистилат, що виходить зверху дистиляційної колони, який містить HF та E-HFC-1234ze, може бути конденсований, використовуючи, наприклад, стандартні зворотні холодильники. Принаймні частина цього конденсованого потоку може бути повернута до верху колони у вигляді зворотного потоку. На співвідношення конденсованої речовини, яку повертають до верху дистиляційної колони у вигляді зворотного потоку, до видаленої речовини у вигляді дистилату, звичайно посилаються, як на коефіцієнт зворотного потоку. Конкретні умови, які можуть використовуватися для здійснення стадії дистиляції, залежать від цілого ряду параметрів, таких як, між іншим, діаметр дистиляційної колони, точки подачі та кількість стадій розділення в колоні. Робочий тиск дистиляційної колони може знаходитися в діапазоні від приблизно 10 фунт/дюйм² до приблизно 200 фунт/дюйм² (1380кПа), звичайно від приблизно 20 фунт/дюйм² до приблизно 50 фунт/дюйм². Дистиляційна колона звичайно працює при тиску приблизно 25 фунт/дюйм² (172кПа) з температурою низу приблизно 30°C та температурою верху приблизно -7°C. Звичайно, збільшення коефіцієнту зворотного потоку приводить до збільшеної чистоти перегнаного потоку, але загалом коефіцієнт зворотного потоку знаходиться в діапазоні від 0,5/1 до 100/1. Температура холодильника, який

суміжний з верхом колони, звичайно є достатньою для істотно повної конденсації дистилату, який виходить з верху колони, або є температурою, яка необхідна для досягнення бажаного коефіцієнту зворотного потоку за допомогою часткової конденсації.

Колонний дистилат, що включає азеотропну або майже азеотропну композицію, що містить HF та E-HFC-1234ze, по суті вільну від HFC-245fa, необхідно обробляти для видалення HF та забезпечення чистого E-HFC-1234ze як продукту. Це може бути досягнуте, наприклад, за допомогою нейтралізації або за допомогою другого процесу дистиляції, як описано в даній заявці.

Подальший аспект забезпечує спосіб відділення E-HFC-1234ze від суміші, що містить азеотропну або майже азеотропну композицію E-HFC-1234ze та HF, який включає: а) піддавання зазначеної суміші першій стадії дистиляції, на якій композицію, збагачену або (i) фторидом водню, або (ii) E-HFC-1234ze, видаляють як перший дистилат з першим кубовим залишком, збагаченим іншим зазначеним компонентом (i) або (ii); та б) піддавання зазначеного першого дистилату другій стадії дистиляції, яку проводять при тиску, іншому ніж першу стадію дистиляції, на якій компонент, яким збагачений перший кубовий залишок на (а), видаляють в другому дистилаті з другим кубовим залишком, який збагачений тим же компонентом, яким збагачений перший дистилат.

В способі, який описано вище, перевагою є зміна складу азеотропу при різному тиску для проведення відділення E-HFC-1234ze та HF. Перша стадія дистиляції може бути проведена при високому тиску порівняно з другою стадією дистиляції. При вищому тиску, азеотроп HF/E-HFC-1234ze містить менше E-HFC-1234ze. Таким чином, ця стадія дистиляції при високому тиску забезпечує надлишок E-HFC-1234ze, який кипить при вищій температурі, ніж температура, при якій азеотроп виходить з колони як кубовий залишок у вигляді чистого E-HFC-1234ze. Перший колонний дистилат потім подають на другу стадію дистиляції, яку проводять при більш низькому тиску. При більш низькому тиску, склад азеотропу HF/E-HFC-1234ze зсувається в бік більш низьких концентрацій HF. Таким чином, на цій другій стадії дистиляції існує надлишок HF. Надлишок HF, який має точку кипіння вище, ніж азеотроп, виходить з другої дистиляційної колони як кубовий залишок.

Ендотермічна реакція дегідрофторування HFC-245fa для одержання E-HFC-1234ze може бути проведена, наприклад, в трубчастому реакторі з каталізатором в трубах та з теплоносієм на міжтрубних стінках реактора. Альтернативно, теплоносієм може бути використаний, щоб дозволити адіабатичний процес. Або чистий HFC-245fa, або чистий E-HFC-1234ze, обидва одержані за допомогою процесів дистиляції, описаних в даній заявці, можуть бути повернуті назад до реактора, щоб діяти як теплоносії. HFC-245fa буде переважним теплоносієм, оскільки введення E-HFC-1234ze в реактор для дегідрофторування буде приводити до зниження виходу HFC-245fa за один цикл.

Як на першій, так і на другій стадіях дистиляції, дистилят, що виходить з верху дистиляційної колони, який містить HF та E-HFC-1234ze, може бути конденсований, використовуючи, наприклад, стандартні зворотні холодильники. Принаймні, частина цього конденсованого потоку може бути повернута до верху колони у вигляді зворотного потоку. На співвідношення конденсованої речовини, яку повертають до верху дистиляційної колони у вигляді зворотного потоку, до видаленої речовини у вигляді дистиляту, звичайно посиляється, як на коефіцієнт зворотного потоку. Конкретні умови, які можуть використовуватися для здійснення стадії дистиляції, залежать від цілого ряду параметрів, таких як, між іншим, діаметр дистиляційної колони, точки подачі та кількість стадій розділення в колоні. Робочий тиск першої дистиляційної колони може знаходитися в діапазоні від приблизно 50 тиску фунт/дюйм² (345кПа) до приблизно 225 фунт/дюйм² (1550кПа), звичайно від приблизно 50 фунт/дюйм² (345кПа) до приблизно 100 фунт/дюйм² (690кПа). Перша дистиляційна колона звичайно працює при тиску приблизно 70 фунт/дюйм² (483кПа) з температурою низу приблизно 76°C та температурою верху приблизно 69°C. Звичайно, збільшення коефіцієнту зворотного потоку приводить до збільшеної чистоти перегнаного потоку, але загалом коефіцієнт зворотного потоку знаходиться в діапазоні від 0,1/1 до 100/1. Температура холодильника, який суміжний з верхом колони, звичайно є достатньою для істотно повної конденсації дистиляту, який виходить з верху колони, або є температурою, яка необхідна для досягнення бажаного коефіцієнту зворотного потоку за допомогою часткової конденсації.

Робочий тиск другої дистиляційної колони може знаходитися в діапазоні від приблизно 5 фунт/дюйм (34кПа) до приблизно 50 фунт/дюйм² (345кПа), звичайно від приблизно 5 фунт/дюйм² (34кПа) до приблизно 20 фунт/дюйм² (138кПа). Друга дистиляційна колона звичайно працює при тиску приблизно 17 фунт/дюйм² (117кПа) з температурою низу приблизно 26°C та температурою верху приблизно -18°C. Звичайно, збільшення коефіцієнту зворотного потоку приводить до збільшеної чистоти перегнаного потоку, але загалом коефіцієнт зворотного потоку знаходиться в діапазоні від 0,1/1 до 50/1. Температура холодильника, який суміжний з верхом колони, звичайно є достатньою для істотно повної конденсації дистиляту, який виходить з верху колони, або є температурою, яка необхідна для досягнення бажаного коефіцієнту зворотного потоку за допомогою часткової конденсації.

На Фіг.1 проілюстроване одне втілення здійснення даного двоколонного процесу дистиляції для відділення E-HFC-1234ze та HF. Посилаючись на Фіг.1, вихідну суміш, отриману в результаті попередньої азеотропної дистиляції, яка містить HF та E-HFC-1234ze, де молярне співвідношення HF:E-HFC-1234ze складає приблизно 0,48:1 (або нижче), пропускають через лінію (540) до багатостадійної дистиляційної колони (510), працюючи при температурі приблизно 69°C та тиску приблизно 265 фунт/дюйм² (1827кПа) Кубовий залишок в

дистиляційній колоні (510), який містить, по суті, чистий E-HFC-1234ze при температурі приблизно 76°C та тиску приблизно 267 фунт/дюйм² (1841кПа), видаляють з низу колони (510) через лінію (566). Дистилят з колони (510), що містить азеотроп HF/E-HFC-1234ze (молярне співвідношення HF:E-HFC-1234ze складає приблизно 0,45:1) при температурі приблизно 69°C та тиску приблизно 265 фунт/дюйм² (1827кПа), видаляють з верху колони (510) та направляють через лінію (570) до багатостадійної дистиляційної колони (520). Дистилят з колони (520), що містить азеотроп HF/E-HFC-1234ze (молярне співвідношення складає приблизно 0,39:1) при температурі приблизно -18°C та тиску приблизно 17 фунт/дюйм² (117кПа), видаляють з колони (520) через лінію (585) та повертають назад до колони (510). Кубовий залишок в колоні (520), що містить, по суті, чистий HF при температурі приблизно 26°C та тиску приблизно 19 фунт/дюйм² (131кПа), видаляють через лінію (586).

У патенті США 6,755,942, який включений в дану заявку шляхом посилання, розкриті азеотропні та майже азеотропні композиції, що містять, по суті, HFC-245fa та HF в діапазоні від приблизно 16 мольних відсотків до приблизно 56 мольних відсотків HFC-245fa та від приблизно 84 мольних відсотків до приблизно 44 мольних відсотків HF. Наявність цього азеотропу дозволяє відділення HFC-245fa від HF, яке здійснюють за допомогою способу, подібного до відділення E-HFC-1234ze від HF, яке проводять за допомогою двоколонної азеотропної дистиляції. Такі двоколонні азеотропні дистиляції також описані в патенті США 6,755,942.

Подальший аспект забезпечує спосіб очищення E-HFC-1234ze від суміші E-HFC-1234ze, HFC-245fa та HF, який включає: а) піддавання зазначеної суміші першій стадії дистиляції з одержанням першого дистиляту, який включає азеотропу або майже азеотропну композицію, що містить E-HFC-1234ze та HF, та першого кубового залишку, що містить HFC-43-10mee; б) піддавання зазначеного першого дистиляту другій стадії дистиляції, на якій композицію, збагачену або (i) фторидом водню, або (ii) E-HFC-1234ze, видаляють як другий дистилят з другим кубовим залишком, збагаченим іншим зазначеним компонентом (i) або (ii); та с) піддавання зазначеного другого дистиляту третій стадії дистиляції, яку проводять при тиску, іншому ніж другу стадію дистиляції, на якій компонент, яким збагачений другий кубовий залишок на (б), видаляють в третьому дистиляті з третім кубовим залишком, який збагачений тим же компонентом, яким збагачений другий дистилят.

Подальший аспект забезпечує спосіб одержання E-HFC-1234ze, який включає: а) подачу HFC-245fa до зони реакції для дегідрофторування з одержанням продукту реакції, що містить E-HFC-1234ze. HFC-245fa та фторид водню, що не прореагували; б) піддавання зазначеного продукту реакції першій стадії дистиляції з одержанням першого дистиляту, що включає азеотропу або майже азеотропну композицію, що містить E-HFC-1234ze та HF, та першого кубового залишку, який містить HFC-245fa; с) піддавання зазначеного

першого дистилляту другій стадії дистиляції, на якій композицію, збагачену або (i) фторидом водню, або (ii) E-HFC-1234ze, видаляють як другий дистиллят з другим кубовим залишком, збагаченим іншим зазначеним компонентом (i) або (ii); та d) піддавання зазначеного другого дистилляту третій стадії дистиляції, яку проводять при тиску, іншому ніж другу стадію дистиляції, на якій компонент, яким збагачений другий кубовий залишок на (c), видаляють в третьому дистилляті з третім кубовим залишком, який збагачений тим же компонентом, яким збагачений другий дистиллят. Необов'язково, спосіб, крім того, може включати повернення, принаймні, деякої частини зазначеного першого кубового залишку до зазначеної зони реакції. Необов'язково, спосіб, крім того, може включати повернення, принаймні, деякої частини зазначеного другого кубового залишку або зазначеного третього кубового залишку до зазначеної зони реакції. Необов'язково, спосіб, крім того, може включати повернення, принаймні, деякої частини зазначеного другого кубового залишку або зазначеного третього кубового залишку на зазначену першу стадію дистиляції. Необов'язково, спосіб, крім того, може включати відновлення, принаймні, деякої частини зазначеного другого кубового залишку або зазначеного третього кубового залишку як E-HFC-1234ze, по суті, вільного від HFC-245fa та HF.

Як описано в даній заявці, "по суті вільний від HFC-245fa та HF" означає, що композиція містить менше, ніж приблизно 100м.ч. (на основі молів), переважно менше, ніж приблизно 10м.ч. та найбільш переважно менше, ніж приблизно 1м.ч., кожного з HFC-245fa та HF.

Зона реакції для дегідрофторування може містити проточний реактор, який переважно містить нерухомий шар каталізатора для дегідрофторування. Устаткування процесу для всіх способів, розкритих в даній заявці, та зв'язані лінії подачі сировини, стокові лінії та допоміжні пристрої можуть бути виготовлені з матеріалів, стійких до фториду водню. Типові матеріали для устаткування, відомі з рівня техніки, включають неіржавіючу сталь, зокрема аустенітного типу, та добре відомі високолеговані сплави нікелю, такі як сплав нікелю та міді Monel®, сплави на основі нікелю Hastelloy® та сплави нікелю та хрому Inconel®.

На Фіг.2 проілюстроване одне втілення здійснення даного способу одержання E-HFC-1234ze. HFC-245fa подають через лінію (360) до реактора (320). Стокова суміш з реактора, що містить HF, HFC-245fa та E-HFC-1234ze, виходить з реактора через лінію (450) та подається до багатостадійної дистиляційної колони (410). Кубовий залишок в дистиляційній колоні (410), який містить, по суті, чистий HFC-245fa, видаляють з низу колони (410) через лінію (466) та він може бути повернутий на-

зад до реактора. Дистиллят з колони (410), який містить азеотроп HF/E-HFC-1234ze, видаляють з верху колони (410) та направляють через лінію (540) до другої багатостадійної дистиляційної колони (510). Кубовий залишок з колони (510), який являє собою, по суті, чистий E-HFC-1234ze, видаляють з колони (510) через лінію (566) та він може бути повернутий назад до реактора (320) як теплоносії. Дистиллят з колони (510), який містить азеотроп HF/E-HFC-1234ze, направляють через лінію (570) до третьої багатостадійної дистиляційної колони (520). Дистиллят з колони (520), який містить HF/E-HFC-1234ze, видаляють через лінію (585) та він може бути повернутий назад до другої дистиляційної колони (510). Кубовий залишок з колони (520) являє собою, по суті, чистий HF та його видаляють з колони (520) через лінію (586). По суті, чистий продукт HF, одержаний в результаті цього способу, може бути використаний будь-яким прийнятним чином, як наприклад направлений до реактора фторування для одержання фторхімічної сполуки, або може бути нейтралізований для відведення.

Розуміють, що для оптимізації в способах, описаних в даній заявці, можуть бути використані певні частини устаткування, хоча вони не проілюстровані на фігурах. Наприклад, коли прийнятно, можуть бути використані насоси, нагрівачі або холодильники. Як приклад, бажано мати подачу до дистиляційної колони при тій же температурі, що і точка в колонні, через яку відбувається подача. Таким чином, для вирівнювання температури може бути необхідним нагрівання або охолодження потоку процесу.

Без подальшого уточнення, вважають, що фахівець в даній галузі техніки, використовуючи даний опис, може застосовувати розкриті композиції та процеси до їх найширших меж. Таким чином, наступні ілюстративні втілення необхідно тлумачити лише як приклади, та вони не обмежують даний винахід будь-яким чином.

Приклади

Приклад 1

Фазові дослідження сумішей HF та E-HFC-1234ze

Проводили фазове дослідження композиції, що складається, по суті, з E-HFC-1234ze та HF, в якій змінювався склад, та тиск насиченої пари вимірювали як при 20°C, так і при 70°C. На основі даних, отриманих в результаті фазових досліджень, був розрахований склад азеотропу при інших температурах та тиску.

В Таблиці 1 наведена компіляція експериментального та розрахованого складу азеотропу для HF та E-HFC-1234ze при вказаних температурах та тиску.

Таблиця 1

Температура, °C	Тиск, фунт/дюйм ² (кПа)	Мол. % HF	Мол. % E-HFC-1234ze
-20	15,5(107)	27,3	72,7
0	35,6(242)	29,7	70,3
20	70,4(485)	30,7	69,3
40	127(878)	31,5	68,5
60	215(1482)	31,6	68,4
65	242(1669)	31,5	68,5
70	273(1881)	31,4	68,6
75	307(2117)	31,2	68,8
80	345(2376)	31,0	69,0
85	386(2661)	30,7	69,3
90	431(2972)	30,4	69,6
95	482(3323)	30,0	70,0
100	539(3715)	29,5	70,5

Приклад 2

Тиски насиченої пари у точці роси та у точці початку кипіння

Тиски насиченої пари у точці роси та у точці початку кипіння для композицій, розкритих в даній заявці, були розраховані, виходячи з виміряних та розрахованих термодинамічних властивостей.

Склад майже азеотропу вказаний за допомогою діапазону, що включає мінімальну та максимальну концентрацію E-HFC-1234ze (мольний відсоток, мол. %), при яких різниця між тисками у точці роси та у точці початку кипіння є меншою, ніж або дорівнює 3 % (базуючись на тиску у точці початку кипіння). Результати наведені в Таблиці 2.

Таблиця 2

Температура, °C	Азеотропна композиція, мол. %E-HFC-1234ze	Майже азеотропні композиції, мол. %E-HFC-1234ze	
		Мінімум	Максимум
-20	72,7	64,2	83,0
60	68,4	62,4	86,0
100	70,6	62,4	89,4

Приклад 3

Дегідрофторування HFC-245fa до HFC-1234ze (ізомери E та Z) над каталізатором, що містить вуглець

В реактор на основі сплаву нікелю Hastelloy (1,0" OD X 0,854" ID X 9,5"л) поміщали 14,32г (25мл) сферичної (8 меш) тримірної матричної пористої речовини, що містить вуглець, одержаної, по суті, як описано в патенті США 4,978,649, який включений в дану заявку шляхом посилання. Наповнену частину реактора нагрівали за допомогою 5" X 1" керамічного стрічкового нагрівача, закріпленого ззовні реактора. За допомогою термopар, поміщеної між стіною реактора та нагрівачем, вимірювали температуру реактора. Після наповнення реактора речовиною, що містить вуглець, через реактор пропускали азот (10мл/хв.) та температу-

ру підвищували до 200°C протягом однієї години та утримували при цій температурі протягом додаткових 4 годин. Температуру реактора потім підвищували до бажаної робочої температури та через реактор починали пропускати потік HFC-245fa та азоту.

Для проведення аналізу органічного продукту, використовуючи газову хроматографію, обладнану мас-селективним детектором (ГХ-МС), в оперативному режимі відбирали зразок частини загального продукту, що виходить з реактору. Основну масу продукту, що виходить з реактора, який містить органічні продукти, а також неорганічну кислоту, таку як HF, обробляли водною каустичною содою для нейтралізації.

Дані, отримані в результаті аналізу ГХ площ, пік.%, наведені в Таблиці 3.

Таблиця 3

Темп (°C) реактора	Подача HFC-245fa (мл/хв.)	Подача N2 (мл/хв.)	Мол. відсоток			
			E-HFC-1234ze	Z-HFC-1234ze	HFC-245fa	Невідомі
200	10	20	0,1	ND	99,6	0,3
250	10	20	0,8	ND	99,0	0,2
300	10	20	8,9	ND	90,9	0,2
350	10	10	31,6	5,7	62,3	0,4
350	10	5	42,4	8,7	48,3	0,6

ND= не знайдений

Приклад 4

Дегідрофторування HFC-245fa до HFC-1234ze (ізомери E та Z) над каталізатором на основі фторованого глинозему

В 15×3/8 трубчастий реактор на основі сплаву Hastelloy поміщали 7,96г (13см) гамма-глинозему, розмеленого до 12-20 меш. Каталізатор був активований шляхом нагрівання при 200°C протягом 15 хвилин під очищенням азотом ($50\text{см}^3/\text{хв.}$, $8,3 \times 10^{-7}\text{м}^3/\text{с}$). Температуру підвищували до 325°C протягом 10 хвилин, до 400°C протягом 20 хвилин, а потім знижували до 300°C протягом 60 хвилин. Подачу азоту знижували до $35\text{см}^3/\text{хв.}$ ($5,8 \times 10^{-7}\text{м}^3/\text{с}$) та безводний пароподібний HF подавали при $12\text{см}^3/\text{хв.}$ ($2,0 \times 10^{-7}\text{м}^3/\text{с}$) протягом 35 хвилин. Температуру потім підвищували до 325°C протягом 60 хвилин, до 350°C протягом 60 хвилин, до 375°C протягом 90 хвилин, до 400°C протягом 30 хвилин та до 425°C протягом 40 хвилин. Подачу азоту потім знижували до $25\text{см}^3/\text{хв.}$ ($4,2 \times 10^{-7}\text{м}^3/\text{с}$) та подачу HF збільшували до $20\text{см}^3/\text{хв.}$ ($3,3 \times 10^{-7}\text{м}^3/\text{с}$) протягом 20 хвилин. Подачу азоту потім знижували до $15\text{см}^3/\text{хв.}$ ($2,5 \times 10^{-7}\text{м}^3/\text{с}$) та подачу HF збільшували до $28\text{см}^3/\text{хв.}$ ($4,7 \times 10^{-7}\text{м}^3/\text{с}$) протягом 20 хвилин. Подачу азоту потім знижували до $5\text{см}^3/\text{хв.}$ ($8,3 \times 10^{-8}\text{м}^3/\text{с}$) та подачу HF збільшували до

$36\text{см}^3/\text{хв.}$ ($6,0 \times 10^{-7}\text{м}^3/\text{с}$) протягом 20 хвилин. Подачу азоту потім припиняли та подачу HF збільшували до $40\text{см}^3/\text{хв.}$ ($6,7 \times 10^{-7}\text{м}^3/\text{с}$) протягом 121 хвилин.

Температуру реактора встановлювали на 375°C, та HFC-245fa подавали зі швидкістю потоку $5,46\text{мл/год.}$ ($20,80\text{см}^3/\text{хв.}$, $3,5 \times 10^{-7}\text{м}^3/\text{с}$) та азот подавали зі швидкістю потоку $5,2\text{см}^3/\text{хв.}$ ($8,7 \times 10^{-8}\text{м}^3/\text{с}$). Потік аналізували за допомогою ГХ та результати наведені в Таблиці 4.

Таблиця 4

Компонент	Площ. пік. %
E-HFC-1234ze	71,4
HFC-245fa	15,2
Z-HFC-1234ze	12,1
невідомий	1,3

Приклад 5

Азеотропна дистиляція для відділення E-HFC-1234ze від HFC-245fa

Суміш HF, E-HFC-1234ze та HFC-245fa поступає до дистиляційної колони для очищення E-HFC-1234ze. Дані в Таблиці 5 були отримані за допомогою розрахунку, використовуючи виміряні та розраховані термодинамічні властивості.

Таблиця 5

Компонент або перемінна	Подача в колону	Верх колони (дистилат)	Кубовий залишок
HFC-245fa, мол. %	33,3	0	62,7
E-HFC-1234ze, мол. %	33,3	71,2	59м.ч.
HF, мол. %	33,4	28,8	37,3
Темп., °C	-	-9,1	20,5
Тиск, фунт/дюйм ² (кПа)	-	24,7(170)	26,7(184)

Приклад 6

Азеотропна дистиляція для відділення E-HFC-1234ze від HFC-245fa

Суміш HF, E-HFC-1234ze та HFC-245fa поступає до дистиляційної колони для очищення HFC-

1234ze. Дані в Таблиці 6 були отримані за допомогою розрахунку, використовуючи виміряні та розраховані термодинамічні властивості.

Таблиця 6

Компонент або перемінна	Подача в колону	Верх колони (дистилат)	Кубовий залишок
HFC-245fa, мол. %	22,0	0,85м.ч.	100
E-HFC-1234ze, мол. %	56,0	71,8	3м.ч.
HF, мол. %	22,0	28,2	-
Темп., °C	-	-7,7	31,1
Тиск, фунт/дюйм ² (кПа)	-	24,7(170)	26,7(184)

Приклад 7

Азеотропна дистиляція для відділення E-HFC-1234ze від HFC-245fa

Суміш HF, E-HFC-1234ze та HFC-245fa поступає до дистиляційної колони для очищення E-

HFC-1234ze. Дані в Таблиці 7 були отримані за допомогою розрахунку, використовуючи виміряні та розраховані термодинамічні властивості.

Таблиця 7

Компонент або перемінна	Подача в колону	Верх колони (дистиллят)	Кубовий залишок
HFC-245fa, мол. %	27,3	1м.ч.	100
E-FIFC-1234ze, мол. %	63,6	87,5	4,5м.ч.
HF, мол. %	9,1	12,5	-
Темп., °C	-	-7,1	31,1
Тиск, фунт/дюйм ² (кПа)	-	24,7(170)	26,7(184)

Приклад 8

Азеотропна дистиляція для відділення E-HFC-1234ze від HFC-245fa

Суміш HF, E-HFC-1234ze та HFC-245fa поступає до дистиляційної колони для очищення HFC-

1234ze. Дані в Таблиці 8 були отримані за допомогою розрахунку, використовуючи виміряні та розраховані термодинамічні властивості.

Таблиця 8

Компонент або перемінна	Подача в колону	Верх колони (дистиллят)	Кубовий залишок
HFC-245fa, мол. %	17,6	0,7м.ч.	100
E-HFC-1234ze, мол. %	76,5	92,9	3м.ч.
HF, мол. %	5,9	7,1	-
Темп., °C	-	-6,8	31,1
Тиск, фунт/дюйм ² (кПа)	-	24,7(170)	26,7(184)

Приклад 9

Двоколонна азеотропна дистиляції для відділення E-HFC-1234ze від HF

Суміш HF та E-HFC-1234ze поступає до пристрою для дистиляції, що містить послідовно 2

колони, першу при високому тиску (HP) та другу при низькому тиску (LP). Дані в Таблиці 9 були отримані за допомогою розрахунку, використовуючи виміряні та розраховані термодинамічні властивості.

Таблиця 9

Компонент або перемінна	540 Суміш, яку подають	570 Колонний (510) дистиллят	566 E-HFC-1234ze продукт	585 Колонний (520) дистиллят	586 HF продукт
E-HFC-1234ze, мол. %	71,9	69,0	100	72,0	-
HF, мол. %	28,1	31,0	-	28,0	100
Темп., °C	-	68,6	90,5	-18,3	36,9
Тиск, фунт/дюйм ² (кПа)	-	265(1827)	267(1841)	16,7(115)	18,7(129)

Приклад 10

Двоколонна азеотропна дистиляції для відділення E-HFC-1234ze від HF

Суміш HF та E-HFC-1234ze поступає до пристрою для дистиляції, що містить послідовно 2

колони, першу при високому тиску (HP) та другу при низькому тиску (LP). Дані в Таблиці 10 були отримані за допомогою розрахунку, використовуючи виміряні та розраховані термодинамічні властивості.

Таблиця 10

Компонент або перемінна	540 Суміш, яку подають	570 Колонний (510) дистиллят	566 E-HFC-1234ze продукт	585 Колонний (520) дистиллят	586 HF продукті
E-HFC-1234ze, мол. %	76,0	69,0	100	72,0	-
HF, мол. %	24,0	31,0	-	28,0	100
Темп., °C	-	68,6	76,1	-18,3	26,2
Тиск, фунт/дюйм ² (кПа)	-	265(1827)	267(1841)	16,7(115)	18,7(129)

Приклад 11

Двоколонна азеотропна дистиляції для відділення E-HFC-1234ze від HF

Суміш HF та E-HFC-1234ze поступає до пристрою для дистиляції, що містить послідовно 2

колони, першу при високому тиску (HP) та другу при низькому тиску (LP). Дані в Таблиці 11 були отримані за допомогою розрахунку, використовуючи виміряні та розраховані термодинамічні властивості.

Таблиця 11

Компонент або перемінна	540 Суміш, яку подають	570 Колонний (510) дистилят	566 E-HFC-1234ze продукт	585 Колонний (520) дистилят	586 HF продукт
E-HFC-1234ze, мол. %	79,9	69,0	100	72,0	-
HF, мол. %	20,1	31,0	-	28,0	100
Темп., °C	-	68,6	76,1	-18,3	26,2
Тиск, фунт/дюйм ² (кПа)	-	265(1827)	267(1841)	16,7(115)	18,7(129)

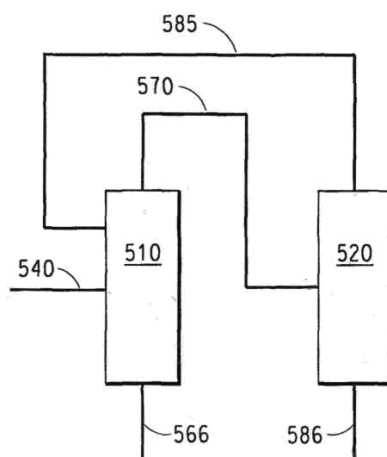


Fig.1

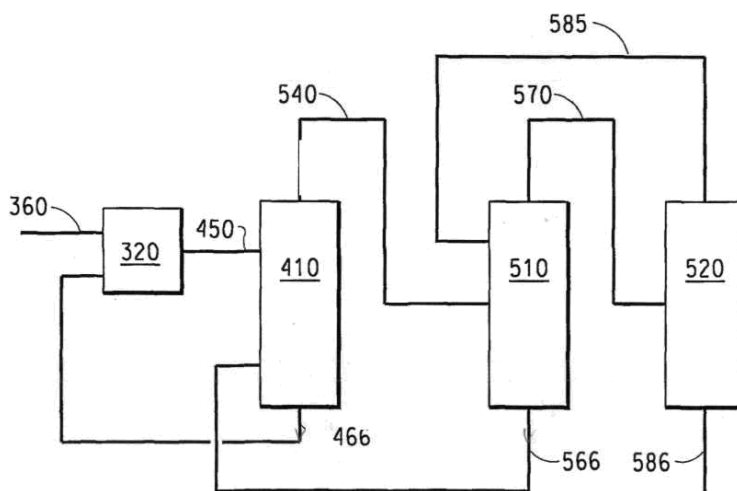


Fig.2