



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 95259

(13) C2

(51) МПК

C07C 17/25 (2006.01)

C07C 17/38 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(54) АЗЕОТРОПНА АБО БЛИЗЬКА ДО АЗЕОТРОПНОЇ КОМПОЗИЦІЯ, ЯКА МІСТИТЬ 2,3,3,3-ТЕТРАФТОРПРОПЕН І ФТОРИД ВОДНЮ ТА СПОСОБИ ВІДДІЛЕННЯ, ОДЕРЖАННЯ ТА ОЧИЩЕННЯ 2,3,3,3-ТЕТРАФТОРПРОПЕНУ

1

2

(21) а200806186

(22) 01.11.2006

(24) 25.07.2011

(86) PCT/US2006/042771, 01.11.2006

(31) 60/732,321

(32) 01.11.2005

(33) US

(46) 25.07.2011, Бюл.№ 14, 2011 р.

(72) МІЛЛЕР РАЛЬФ НЕВТОН, US/US, НАППА
МАРІО ДЖОЗЕФ, US/US, РАО ВЕЛЛІУР НОТТ
МАЛЛІКАРЮНА, US/US, СІБЕРТ АЛЛЕН КАП-
РОН, US/US

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

(56) McDoniel J.B. and Holmes B.E. Threshold
energy and unimolecular rate constant for elimination
of HF from chemically activates CF₃CF₂CH₃: Effect
of the CF₃ substituent on the alpha-carbon // J.
PHYS. CHEM. A. - 1997. - Vol. 101. - P. 1334-1337
EP 0328148 A1, 16.08.1989(57) 1. Азеотропна або близька до азеотропної
композиція, яка містить від 64,6 до 92,4 мольних
відсотків 2,3,3,3-тетрафторпропену (HFC-1234yf)
та фторид водню, де зазначена композиція харак-
теризується різницею між тиском у точці роси та
тиском у точці початку кипіння, яка є меншою, ніж
або дорівнює 3 %, базуючись на тиску у точці по-
чатку кипіння.2. Композиція за п. 1, яка містить від 64,6 до 92,4
мольних відсотків HFC-1234yf та від 35,4 до 7,6
мольних відсотків фториду водню.3. Композиція за п. 1, яка містить, по суті, від 64,6
до 92,4 мольних відсотків HFC-1234yf та від 35,4
до 7,6 мольних відсотків фториду водню, де тиск
насиченої пари складає від 23,2 фунт/дюйм² (160
кПа) до 453 фунт/дюйм² (3123 кПа) при темпера-
турі від -20 °C до 80 °C.4. Азеотропна композиція за п. 1, яка містить, по
суті, від 68,9 до 80,7 мольних відсотків HFC-1234yf
та від 31,1 до 19,3 мольних відсотків фториду вод-
ню, де тиск насиченої пари складає від 23,2
фунт/дюйм² (160 кПа) до 453 фунт/дюйм² (3123
кПа) при температурі від -20 °C до 80 °C.5. Спосіб відділення HFC-1234yf в складі азеотро-
пної або близької до азеотропної композиції від1,1,1,2,2-пентафторпропану (HFC-245cb), який
включає:а) утворення суміші HFC-1234yf, HFC-245cb та
фториду водню; таб) піддавання зазначеної суміші стадії дистиляції,
на якій утворюють колонний дистилят, який вклю-
чає азеотропну або близьку до азеотропної компо-
зицію за п. 1, що містить фторид водню та HFC-
1234yf, по суті, вільну від HFC-245cb.6. Спосіб відділення HFC-1234yf від суміші, яка
включає азеотропну або близьку до азеотропної
композицію за п. 1, що містить HFC-1234yf та фто-
рид водню, який включає:а) піддавання зазначеної суміші першій стадії дис-
тиляції, на якій композицію, збагачену або (i) фто-
ридом водню, або (ii) HFC-1234yf, видаляють як
перший дистилят з першим кубовим залишком,
збагаченим іншим зазначеним компонентом (i) або
(ii); таб) піддавання зазначеного першого дистиляту дру-
гій стадії дистиляції, яку проводять при іншому
тиску, на якій компонент, яким збагачений перший
кубовий залишок на (а), видаляють в другому дис-
тиляті з другим кубовим залишком, який збагаче-
ний тим же компонентом, яким збагачений перший
дистилят.7. Спосіб очищення HFC-1234yf від суміші HFC-
1234yf, HFC-245cb та фториду водню, який вклю-
чає:а) піддавання зазначеної суміші першій стадії дис-
тиляції з одержанням першого дистиляту, який
включає азеотропну або близьку до азеотропної
композицію за п. 1, що містить HFC-1234yf та фто-
рид водню, та першого кубового залишку, що міс-
тить HFC-245cb;б) піддавання зазначеного першого дистиляту дру-
гій стадії дистиляції, на якій композицію, збагачену
або (i) фторидом водню, або (ii) HFC-1234yf, вида-
ляють як другий дистилят з другим кубовим зали-
шком, збагаченим іншим зазначеним компонентом
(i) або (ii); тас) піддавання зазначеного другого дистиляту тре-
тій стадії дистиляції, яку проводять при тиску, ін-
шому ніж другу стадію дистиляції, на якій компо-

(13) C2

(11) 95259

(19) UA

нент, яким збагачений другий кубовий залишок на (b), видаляють як третій дистилят з третім кубовим залишком, який збагачений тим же компонентом, яким збагачений другий дистилят.

8. Спосіб одержання HFC-1234uf, який включає:

- a) подачу HFC-245cb до зони реакції для дегідрофторування з одержанням продукту реакції, що містить HFC-1234uf, HFC-245cb 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 за п. 1, яка містить HFC-1234uf та фторид водню, та першого кубового залишку, що містить HFC-245cb;

c) піддавання зазначеного першого дистиляту другій стадії дистиляції, на якій композицію, збагачену або (i) фторидом водню, або (ii) HFC-1234uf, 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 як третій дистилят з третім кубовим залишком, який збагачений тим же компонентом, яким збагачений другий дистилят.

Перехресне посилання на попередню заявку

Дана заявка претендує на пріоритет згідно 35 U.S.C. §119 попередньої заявки США 60/732,321 (поданої 1 листопаду 2005 року), яка повністю включена в дану заявку шляхом посилання.

Передумови створення винаходу

Область винаходу

В даній заявці описані азеотропні композиції, які містять 2,3,3,3-тетрафторпропен та фторид водню. Азеотропні композиції корисні в способах одержання та способах очищення 2,3,3,3-тетрафторпропену.

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.

Короткий опис суті винаходу

Один аспект відноситься до азеотропної або майже азеотропної композиції, що містить 2,3,3,3-тетрафторпропену (HFC-1234uf, $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$) та фторид водню (HF).

Подальший аспект відноситься до способу відділення HFC-1234uf від 1,1,1,2,2-пентафторпропану (HFC-245cb), який включає: a) утворення суміші HFC-1234uf, HFC-245cb та фториду водню; та b) піддавання зазначеної суміші стадії дистиляції, на якій утворюється колонний дистилят, який включає азеотропну або майже азеотропну композицію, що містить фторид водню та HFC-1234uf, по суті, вільну від HFC-245cb.

Подальший аспект відноситься до способу відділення HFC-1234uf від суміші, яка включає азеотропну або майже азеотропну композицію, що

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

Подальший аспект відноситься до способу очищення HFC-1234uf від суміші, що містить HFC-1234uf, HFC-245cb та фторид водню, який включає: a) піддавання зазначеної суміші першій стадії дистиляції з одержанням першого дистиляту, який включає азеотропну або майже азеотропну композицію, що містить HFC-1234uf та фторид водню, та першого кубового залишку, який містить HFC-245cb; b) піддавання зазначеного першого дистиляту другій стадії дистиляції, на якій композицію, збагачену або (i) фторидом водню, або (ii) HFC-1234uf, 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 проводять при тиску, іншому ніж другу стадію дистиляції, на якій компонент, яким збагачений другий кубовий залишок на (b), видаляють як третій дистилят з третім кубовим залишком, який збагачений тим же компонентом, яким збагачений другий дистилят.

Подальший аспект відноситься до способу одержання HFC-1234uf, який включає: a) подачу HFC-245cb до зони реакції для дегідрофторування з одержанням продукту реакції, що містить HFC-1234uf, HFC-245cb та фторид водню, що не прореагували; b) піддавання зазначеного продукту реакції першій стадії дистиляції з одержанням першого дистиляту, що включає азеотропну або майже азеотропну композицію, яка містить HFC-1234uf та HF, та першого кубового залишку, що містить HFC-245cb; c) піддавання зазначеного першого дистиляту другій стадії дистиляції, на якій композицію, збагачену або (i) фторидом водню,

або (ii) HFC-1234yf, 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 як третій дистилят з третім кубовим залишком, який збагачений тим же компонентом, яким збагачений другий дистилят.

Подальший аспект відноситься до способу одержання $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf), який включає подачу $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb) до зони реакції дегідрофторування з одержанням реакційної суміші, що містить $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf) та фторид водню.

Подальший аспект відноситься до способу одержання $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf), який включає подачу $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb) до зони реакції дегідрофторування з одержанням реакційної суміші, що містить $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf) та фторид водню.

Подальший аспект відноситься до способу одержання $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf), який включає подачу $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb) до зони реакції дегідрофторування в присутності каталізатора з одержанням реакційної суміші, що містить $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf).

Подальший аспект відноситься до способу одержання $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf), який включає подачу $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb) до зони реакції дегідрофторування при підвищеній температурі за відсутності каталізатора з одержанням реакційної суміші, що містить $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf) та фторид водню.

Короткий опис креслень

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

На Фігурі 2 наведена принципова структурна схема, що ілюструє одне втілення здійснення способу одержання HFC-1234yf.

Детальний опис винаходу

Один аспект відноситься до композицій, які містять 2,3,3,3-тетрафторпропен (HFC-1234yf , $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$, рег. номер CAS 754-12-1). HFC-1234yf може бути одержаний за допомогою способів, відомих з рівня техніки або які описані в даній заявці.

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

Також в способах, розкритих в даній заявці, використовують 1,1,1,2,2-пентафторпропан (HFC-245cb, $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$, рег. номер CAS 1814-88-6). HFC-245cb є комерційно доступним або може бути одержаний за допомогою способів, відомих з рівня техніки.

Подальший аспект забезпечує спосіб одержання $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf), який включає подачу $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb) до зони реакції дегідрофторування з одержанням реакційної суміші, що містить $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf) та фторид водню.

Подальший аспект забезпечує спосіб одержання $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf), який включає

подачу $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb) до зони реакції дегідрофторування в присутності каталізатора з одержанням реакційної суміші, що містить $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf).

В даному втіленні, дегідрофторування $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb) в паровій фазі в зоні реакції прийнятно може бути здійснене, використовуючи типові каталізатори для дегідрофторування. Загалом, дане дегідрофторування може бути здійснене, використовуючи будь-який каталізатор для дегідрофторування, відомий з рівня техніки. Ці каталізатори включають, але не обмежуються, фторид алюмінію, фторований глинозем, метали на фториді алюмінію, метали на фторованому глиноземі; оксиди, фториди та оксифториди магнію, цинку та сумішей магнію та цинку та/або алюмінію; оксид лантану та фторований оксид лантану; оксиди хрому, фторовані оксиди хрому та кубічний трифторид хрому; вуглець, вуглець, промитий кислотою, активований вуглець, тримірні матричні пористі речовини, що містять вуглець; та сполуки на основі металів на підложці з вуглецю. Сполуки на основі металів на підложці з вуглецю являють собою оксиди, фториди та оксифториди, принаймні, одного металу, вибраного з групи, що включає натрій, калій, рубідій, цезій, ітрій, лантан, церій, празеодимій, неодим, самарій, хром, залізо, кобальт, родій, нікель, мідь, цинк та їх суміші.

Каталізатори для дегідрофторування включають, але не обмежуються, фторид алюмінію, фторований глинозем, метали на фториді алюмінію та метали на фторованому глиноземі, які розкриті в патенті США 5,396,000, який включений в дану заявку шляхом посилання. Фторований глинозем та фторид алюмінію можуть бути одержані, як описано в патенті США 4,902,838, який включений в дану заявку шляхом посилання. Прийнятні метали включають хром, магній (наприклад, фторид магнію), метали групи VIIb (наприклад, марганець), метали групи IIIB (наприклад, лантан) та цинк. При використанні такі метали звичайно присутні у формі галогенідів (наприклад, фторидів), у формі оксидів та/або у формі оксигалогенідів. Метали на фториді алюмінію та метали на фторованому глиноземі можуть бути одержані за допомогою методик, які описані в патенті США 4,766,260, який включений в дану заявку шляхом посилання. В одному втіленні, коли використовують метали на підложках, загальний вміст металу в каталізаторі складає від приблизно 0,1 до 20 відсотків на масу, звичайно від приблизно 0,1 до 10 відсотків на масу. В одному втіленні, каталізатори включають каталізатори, що складаються, по суті, з фториду алюмінію та/або фторованого глинозему.

Додатково, каталізатори для дегідрофторування включають, але не обмежуються, оксиди, фториди та оксифториди магнію, цинку та сумішей магнію та цинку та/або алюмінію. Прийнятний каталізатор може бути одержаний, наприклад, за допомогою висушування оксиду магнію до тих пір, поки, по суті, не буде видалена вся вода, наприклад, протягом приблизно 18 годин при приблизно 100 °C. Суху речовину потім поміщають в реактор, який будуть використовувати. Температуру потім поступово збільшують до приблизно 400 °C, одно-

часно пропускаючи потік азоту через реактор, щоб видалити будь-які сліди вологості, що залишилися, з оксиду магнію та реактору. Температуру потім знижують до приблизно 200 °C та через реактор пропускають фторуючий агент, такий як HF або інші фтор-вмісні сполуки, що випаровуються, такі як SF₄, CCl₃F, CCl₂F₂, CHF₃ або CCl₂FCClF₂, необов'язково розбавлені інертним газом, таким як азот. Кількість інертного газу або азоту може бути поступово зменшена до тих пір, поки через реактор не буде проходити тільки HF або інші фтор-вмісні сполуки, що випаровуються. У цей час, температура може бути підвищена до приблизно 450 °C та суміш утримують при цій температурі, щоб досягти вмісту фтору в оксиді магнію відповідно до, принаймні, 40 відсотків на масу, наприклад, протягом 15-300 хвилин, залежно від швидкості потоку фторуючого агента та об'єму каталізатора. Фториди знаходяться у формі фториду магнію або оксифториду магнію; залишком каталізатору є оксид магнію. Фахівцю в даній галузі техніки зрозуміло, що умови фторування, такі як час та температура, можуть бути скоректовані, щоб забезпечити вміст фтору у речовині, що містить фтор, більше, ніж 40 відсотків на масу.

Іншою прийнятною методикою одержання каталізатора є додавання гідроксиду амонію до розчину нітрату магнію та, у разі присутності, нітрату цинку та/або нітрату алюмінію. Гідроксид амонію додають до розчину нітрату до досягнення pH приблизно 9,0 - 9,5. В кінці додавання, розчин фільтрують, отриману тверду речовину промивають водою, сушать та повільно нагрівають до 500 °C, при яких вона прожарюється. Прожарений продукт потім обробляють прийнятною фтор-вмісною сполукою, як описано вище.

Ще іншою методикою одержання каталізаторів на основі фторидів металів (тобто, магнію, що необов'язково також містить цинк та/або алюміній), які містять один або більше фторидів металів, є обробка водного розчину галогеніду(ів) або нітрату(ів) металу(ів) в деіонізованій воді 48 відсотковим водним HF з перемішуванням. Перемішування продовжують протягом ночі, та суспензію випарюють насухо на паровій бані. Висушену речовину потім прожарюють на повітрі при 400 °C протягом приблизно чотирьох годин, охолоджують до кімнатної температури, подрібнюють та просівають, щоб одержати речовину для використання при оцінюванні каталізатора.

Додатково, каталізатори для дегідрофторування включають, але не обмежуються, оксид лантану та фторований оксид лантану.

Прийнятні композиції фторованого оксиду лантану можуть бути одержані будь-яким способом, аналогічним відомим з рівня техніки для одержання фторованого глинозему. Наприклад, композиція каталізатора може бути одержана за допомогою фторування оксиду лантану.

Прийнятні композиції каталізатора також можуть бути одержані за допомогою осадження лантану у формі гідроксиду, який після цього сушать та прожарюють з одержанням оксиду, методика, добре відома з рівня техніки. Одержаний оксид

потім може бути попередньо оброблений, як описано в даній заявці.

Композиція каталізатора може бути фторована до бажаного вмісту фтору за допомогою попередньої обробки фтор-вмісною сполукою при підвищених температурах, наприклад, при від приблизно 200 °C до приблизно 450 °C. Попередня обробка фтор-вмісною сполукою, що випаровується, такою як HF, SF₄, CCl₃F, CCl₂F₃, CHF₃, CHClF₂ або CCl₂FCClF₂, може бути проведена в будь-якій придатній формі, включаючи реактор, який буде використовуватися для здійснення реакції дегідрофторування. „За допомогою фтор-вмісної сполуки, що випаровується” означає фтор-вмісну сполуку, яка, коли її пропускають через каталізатор при вказаних умовах, буде фторувати каталізатор до бажаного ступеня.

Прийнятний каталізатор може бути одержаний, наприклад за допомогою висушування La₂O₃ по суті, поки вся волога не буде видалена, наприклад, протягом приблизно 18 годин при приблизно 400 °C. Сухий каталізатор потім поміщають в реактор, який будуть використовувати. Температуру потім поступово збільшують до приблизно 400 °C, одночасно пропускаючи потік N₂ через реактор, щоб видалити будь-які сліди вологи, що залишилися, з каталізатора та реактора. Температуру потім знижують до приблизно 200 °C та через реактор пропускають фтор-вмісну сполуку, що випаровується. Якщо необхідно, як розріджувачі можуть бути використані азот або інші інертні гази. Кількість N₂ або інших інертних розріджувачів поступово може бути зменшена до тих пір, поки через реактор не буде проходити тільки фтор-вмісна сполука, що випаровується. У цей час, температура може бути підвищена до приблизно 450 °C та суміш утримують при цій температурі, щоб досягти вмісту фтору в La₂O₃ відповідно до, принаймні, 80 відсотків LaF₃ на масу, наприклад, протягом 15-300 хвилин, залежно від швидкості потоку фтор-вмісної сполуки та об'єму каталізатора.

Іншою прийнятною методикою одержання каталізатора є додавання гідроксиду амонію до розчину La(NO₃)₃·6H₂O. Гідроксид амонію додають до розчину нітрату до досягнення pH приблизно 9,0-9,5. В кінці додавання, розчин фільтрують, отриману тверду речовину промивають водою та повільно нагрівають до приблизно 400 °C, при яких вона прожарюється. Прожарений продукт потім обробляють прийнятною фтор-вмісною сполукою, що випаровується, як описано вище.

Додатково, каталізатори для дегідрофторування включають, але не обмежуються, оксиди хрому, фторовані оксиди хрому та кубічний трифторид хрому. Кубічний трифторид хрому може бути одержаний з CrF₃·XH₂O, де X означає 3-9, переважно 4, за допомогою нагрівання на повітрі або в інертній атмосфері (наприклад, азот або аргон) при температурі від приблизно 350 °C до приблизно 400 °C протягом 3-12 годин, переважно протягом 3-6 годин.

Кубічний трифторид хрому використовують сам по собі, або разом з іншими сполуками хрому, як каталізатор для дегідрофторування. Прикладами є композиції каталізатора, що містять хром, в

яких, принаймні, 10 масових відсотків хрому знаходиться у формі кубічного трифториду хрому, особливо композиції каталізатора, в яких, принаймні, 25 відсотків хрому знаходиться у формі кубічного трифториду хрому, та особливо композиції каталізатора, в яких, принаймні, 60 відсотків хрому знаходиться у формі кубічного трифториду хрому. Хром, включаючи кубічний трифторид хрому, може знаходитися на підложці та/або може бути фізично змішаний з речовинами, такими як вуглець, фторид алюмінію, фторований глинозем, фторид лантану, фторид магнію, фторид кальцію, фторид цинку та подібними. Переважними є комбінації, включаючи кубічний трифторид хрому в комбінації з фторидом магнію та/або фторидом цинку.

Додатково, каталізатори для дегідрофторування включають, але не обмежуються, активовані вуглець або тримірні матричні пористі речовини, що містять вуглець, які розкриті в патенті США 6,369,284, який включений в дану заявку шляхом посилання; або вуглець, або метали, такі як, наприклад, натрій, калій, рубідій, цезій, ітрій, лантан, церій, празеодимій, неодим, самарій, хром, залізо, кобальт, родій, нікель, мідь, цинк та їх суміші, на підложці з вуглецю, які розкриті в патенті США 5,268,122, який включений в дану заявку шляхом посилання. В способах за даним винаходом використовують вуглець з будь-якого з наступних джерел: ліс, торф, деревне вугілля, кокосова шкарлупа, кістки, лігніт, залишки на основі нафти та цукор. Комерційно доступні вуглеці, які можуть бути використані в даному винаході, включають вуглеці, що наявні в продажу під наступними торговими марками: Bameby & Sutcliffe™, Darco™, Nucharm, Columbia JXN™, Columbia LCK™, Calgon PCB, Calgon BPL™, Westvaco™, Norit™, and Barnaby Cheny NB™.

Вуглець включає вуглець, промитий кислотою (наприклад, вуглець, який був оброблений соляною кислотою або соляною кислотою, а потім фтористоводневою кислотою). Обробки кислотою звичайно достатньо, щоб забезпечити вуглець, який містить менше, ніж 1000 м.ч. золи. Прийнятна обробка вуглецю кислотою описана в патенті США 5,136,113, який включений в дану заявку шляхом посилання. Вуглець за даним винаходом також включає тримірні матричні пористі речовини, що містять вуглець. Приклади таких речовин описані в патенті США 4,978,649, який включений в дану заявку шляхом посилання. Прикладами є тримірні матричні пористі речовини, що містять вуглець, які одержують за допомогою введення газоподібних або пароподібних сполук, що містять вуглець, (наприклад, вуглеводнів) в масу гранул речовини, що містить вуглець (наприклад, сажа); розкладання сполук, що містять вуглець, щоб осадити вуглець на поверхню гранул; та обробки одержаної речовини газом-активатором, що включає пару, з одержанням пористої речовини, що містить вуглець. Таким чином, одержують вуглець-вуглецевий композиційний матеріал.

Фізична форма каталізатора не є критичною та може, наприклад, включати окатиші, порошки або гранули. Додатково, для каталізаторів на підложці з вуглецю, вуглець може знаходитися у формі по-

рошку, гранул або окатишів, або подібних. Хоча це і неістотно, каталізатори, які не були фторовані, можуть бути оброблені HF перед використанням.

Вважають, що така обробка перетворює деякі поверхневі оксиди на оксифториди. Ця попередня обробка може бути досягнута за допомогою поміщення каталізатора у прийнятний контейнер (який може бути реактором, який використовують для проведення реакції, описаної в даній заявці) та після цього пропускання HF через сухий каталізатор таким чином, щоб частково наситити каталізатор HF. Таку обробку прийнятно здійснюють за допомогою пропускання HF над каталізатором протягом періоду часу (наприклад, приблизно 15 - 300 хвилин) при температурі, наприклад, від приблизно 200 °C до приблизно 450 °C.

Каталітичне дегідрофторування прийнятно може бути проведене при температурі в діапазоні, в одному втіленні, від приблизно 200 °C до приблизно 500 °C, та, в іншому втіленні, від приблизно 300 °C до приблизно 450 °C. Час контактування звичайно складає, в одному втіленні, від приблизно 1 до приблизно 450 секунд та, в іншому втіленні, від приблизно 10 до приблизно 120 секунд.

Тиск реакції може бути нижче атмосферного, атмосферним або вище атмосферного. Загалом, переважним є майже атмосферний тиск. Проте, дегідрофторування вигідно можна проводити при зниженому тиску (тобто, тиску менше, ніж одна атмосфера).

Каталітичне дегідрофторування необов'язково може бути проведене в присутності інертного газу, такого як азот, гелій або аргон. Додавання інертного газу може бути використане, щоб збільшити ступінь дегідрофторування. Прикладами є способи, в яких мольне співвідношення інертного газу до $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb), підданого дегідрофторуванню, складає від приблизно 5:1 до приблизно 1:1. Переважним інертним газом є азот.

Подальший аспект забезпечує спосіб одержання $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf), який включає подачу $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb) до зони реакції дегідрофторування при підвищеній температурі за відсутності каталізатора з одержанням реакційної суміші, що містить $\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$ (HFC-1234yf) та фторид водню.

В даному втіленні дегідрофторування, дегідрофторування $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$ (HFC-245cb) може бути здійснене в зоні реакції при підвищеній температурі за відсутності каталізатора, як розкрито в попередній патентній заявці США 60/623,210, поданої 29 жовтня 2004 року, яка включена в дану заявку шляхом посилання. Відповідні температури можуть знаходитися між приблизно 350 °C та приблизно 900 °C, та, в іншому втіленні, між приблизно 450 °C та приблизно 900 °C. Час утримання газів в зоні реакції звичайно складає, в одному втіленні, від приблизно 0,5 до приблизно 60 секунд, та, в іншому втіленні, від приблизно 2 секунд до приблизно 20 секунд.

Тиск реакції для реакції дегідрофторування при підвищеній температурі за відсутності каталізатора може бути нижче атмосферного, атмосферним або вище атмосферного. Загалом, переважним є майже атмосферний тиск. Проте,

дегідрогторування вигідно можна проводити при зниженому тиску (тобто, тиску менше, ніж одна атмосфера).

Дегідрогторування при підвищеній температурі за відсутності каталізатора необов'язково може бути проведене в присутності інертного газу, такого як азот, гелій або аргон. Додавання інертного газу може бути використане, щоб збільшити ступінь дегідрогторування. Прикладами є способи, в яких мольне співвідношення інертного газу до $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_3$, підданого дегідрогторуванню, складає від приблизно 5:1 до приблизно 1:1. Переважним інертним газом є азот.

Зона реакції для або каталізованого, або некаталізованого дегідрогторування може бути реакційною посудиною, виробленою з нікелю, заліза, титану або їх сплавів, як описано в патенті США 6,540,933, який включений в дану заявку шляхом посилання. Також може бути використана реакційна посудина з цих матеріалів (наприклад, металічний трубчастий реактор), необов'язково упакована металом у відповідну форму. Коли зроблене посилання на сплави, на увазі мається сплав нікелю, що містить від приблизно 1 до приблизно 99,9 масових відсотків нікелю, сплав залізу, що містить від приблизно 0,2 до приблизно 99,8 масових відсотків заліза, та сплав титану, що містить від приблизно 72 до приблизно 99,8 масових відсотків титану. Прикладом є використання порожньої (незапакованої) реакційної посудини, зробленої з нікелю або сплавів нікелю, таких як сплави, що містять від приблизно 40 масових відсотків до приблизно 80 масових відсотків нікелю, наприклад, сплав нікелю Inconel™ 600, сплав нікелю Hastelloy™ C617 або сплав нікелю Hastelloy™ C276.

При використанні для „для упакування“, метал або сплави металів можуть знаходитися у формі часток або можуть бути виготовлені у такій формі, як перфоровані пластинки, кільця, проволочка, сито, стружки, труба, дріб, сітка, або шерсть.

В розгляді процесу дегідрогторування HFC-245cb до HFC-1234yf і HF та виділення HFC-1234yf з такого процесу, несподівано було відкрито, що гідрогторолефін HFC-1234yf утворює азеотроп з HF.

Один аспект забезпечує композицію, яка містить HFC-1234yf та кількість фториду водню (HF), ефективну для утворення азеотропної композиції. Під ефективною кількістю мається на увазі кількість, яка, при об'єднанні з HFC-1234yf, 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 HFC-1234yf. Вони включають композиції, що містять від приблизно 19,3 мольних відсотків до приблизно 31,1 мольних відсотків HF та від приблизно 80,7 мольних відсотків до приблизно 68,9 мольних відсотків HFC-1234yf (що утворюють азеотроп, який кипить при температурі від приблизно -20 °C до приблизно 80 °C та при тиску від приблизно 23,2 фунт/дюйм² (160 кПа) до приблизно 453 фунт/дюйм² (3123 кПа)).

Додатково, також можуть бути одержані майже азеотропні композиції, які містять HF та HFC-1234yf. Такі майже азеотропні композиції містять від приблизно 64,6 мольних відсотків до приблизно 92,4 мольних відсотків HFC-1234yf та від приблизно 35,4 мольних відсотків до приблизно 7,6 мольних відсотків HF при температурах в діапазоні від приблизно -20 °C до приблизно 80 °C та при тиску від приблизно 23,2 фунт/дюйм² (160 кПа) до приблизно 453 фунт/дюйм² (3123 кПа).

Слід розуміти, що хоча азеотропна або майже азеотропна композиція може існувати при конкретному співвідношенні компонентів при наданих температурах та тиску, азеотропна композиція також може існувати в складах, які містять інші компоненти.

Можуть бути одержані композиції, які, по суті, складаються з азеотропних комбінацій фториду водню з HFC-1234yf. Вони включають композиції, які, по суті, містять від приблизно 19,3 мольних відсотків до приблизно 31,1 мольних відсотків HF та від приблизно 80,7 мольних відсотків до приблизно 68,9 мольних відсотків HFC-1234yf (що утворюють азеотроп, який кипить при температурі від приблизно -20 °C та приблизно 80 °C та при тиску від приблизно 23,2 фунт/дюйм² (160 кПа) до приблизно 453 фунт/дюйм² (3123 кПа)).

Також можуть бути одержані майже азеотропні композиції, які, по суті, містять від приблизно 64,6 мольних відсотків до приблизно 92,4 мольних відсотків HFC-1234yf та від приблизно 35,4 мольних відсотків до приблизно 7,6 мольних відсотків HF при температурах в діапазоні від приблизно -20 °C до приблизно 80 °C та при тиску від приблизно 23,2 фунт/дюйм² (160 кПа) до приблизно 453 фунт/дюйм² (3123 кПа).

При атмосферному тиску, точки кипіння фтористоводневої кислоти та HFC-1234yf складають приблизно 19,5 °C та -28,3 °C, відповідно. Було знайдено, що відносна леткість при 67,6 фунт/дюйм² (466 кПа) та 9,3 °C HF та HFC-1234yf складає приблизно 1,0, коли кількість приблизно дорівнює 24,4 мольним відсоткам HF та 75,6 мольним відсоткам HFC-1234yf. Було знайдено, що відносна леткість при 187 фунт/дюйм² (1289 кПа) та 44,4 °C складає приблизно 1,0, коли кількість приблизно дорівнює 28,0 мольним відсоткам HF та 72,0 мольним відсоткам HFC-1234yf. 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 HFC-1234yf використовували так названий Метод PTx. В цій методиці, вимірюють повний абсолютний тиск в комірці відомого об'єму при постійній температурі для різних відомих бінарних композицій. Використання Методу PTx 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 HFC-1234yf 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 HFC-1234yf при низьких концентраціях HFC-1234yf, відносна леткість стає приблизно 1,0, коли кількість приблизно дорівнює 75,6 мольним відсоткам HFC-1234yf при 9,3 °C. Це робило б неможливим відділення HFC-1234yf 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-1234yf та HF утворюються при різних температурах та тисках. Азеотропні композиції можуть бути утворені при від 23,2 фунт/дюйм² (160 кПа) при температурі -20 °C та 453 фунт/дюйм² (3121 кПа) при температурі 80 °C, зазначені композиції, по суті, містять HFC-1234yf та HF в діапазоні від приблизно 19,3 мольних відсотків HF (та 80,7 мольних відсотків HFC-1234yf) до приблизно 31,1 мольних відсотків HF (та 68,9 мольних відсотків HFC-1234yf). Було знайдено, що азеотроп HF та HFC-1234yf при 9,3 °C та 67,6 фунт/дюйм² (466 кПа), по суті, містить приблизно 24,4 мольних відсотків HF та приблизно 75,6 мольних відсотків HFC-1234yf. Також було знайдено, що азеотроп HF та HFC-1234yf при 44,4 °C та 187 фунт/дюйм² (1289 кПа), по суті, містить приблизно 28,0 мольних відсотків HF та приблизно 72,0 мольних відсотків HFC-1234yf. На основі отриманих вище даних може бути розрахований склад азеотропних композицій при інших температурах та тиску. Було розраховано, що азеотропна композиція, що містить приблизно 19,3 мольних відсотків HF та приблизно 80,7 мольних відсотків HFC-1234yf, може бути одержана при -20 °C та 23,2 фунт/дюйм² (160 кПа) та азеотропна композиція, що містить приблизно 31,1 мольних відсотків HF та приблизно 68,9 мольних відсотків HFC-1234yf, може бути одержана при 80 °C та 453 фунт/дюйм² (3121 кПа). Відповідно, один аспект забезпечує азеотропну композицію, яка, по суті, містить від приблизно 19,3 мольних відсотків до приблизно 31,1 мольних відсотків HF та від приблизно 80,7 мольних відсотків до приблизно

68,9 мольних відсотків HFC-1234yf, зазначена композиція має точку кипіння від приблизно -20 °C при 23,2 фунт/дюйм² (160 кПа) до приблизно 80 °C при 453 фунт/дюйм² (3121 кПа).

Також було знайдено, що азеотропні або майже азеотропні композиції можуть бути одержані при від приблизно 23,2 фунт/дюйм² (160 кПа) до приблизно 453 фунт/дюйм² (3121 кПа) при температурах в діапазоні від приблизно -20 °C до приблизно 80 °C, зазначені композиції, по суті, містять від приблизно 64,6 мольних відсотків до приблизно 92,4 мольних відсотків HFC-1234yf та від приблизно 35,4 мольних відсотків до приблизно 7,6 мольних відсотків HF.

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

Може бути проведена азеотропна дистиляція, щоб відділити HFC-1234yf від HFC-245cb, який є вихідною речовиною для одержання HFC-1234yf, за допомогою дегідрофторування у паровій фазі. Потім може бути проведена двоколонна азеотропна дистиляція, щоб відділити спільно одержаний HF від бажаного продукту HFC-1234yf. 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, але не обмежуючись, додавання HFC-1234yf до композицій, що містять HF, переважно використання даних способів полягає в обробці стічних сумішей, отриманих в результаті одержання HFC-1234yf.

HFC-1234yf може бути одержаний за допомогою дегідрофторування в паровій фазі HFC-245cb, як описано в даній заявці вище.

Подальший аспект забезпечує спосіб відділення HFC-1234yf від HFC-245cb, який включає: а) одержання суміші HFC-1234yf, HFC-245cb 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 HFC-1234yf, по суті, вільну від HFC-245cb. Даний спосіб за винаходом необов'язково може, крім того, включати утворення колонного кубового залишку, що містить HFC-245cb.

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

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

Як заявлено вище, суміш HFC-1234yf, HFC-245cb та HF може бути утворена за допомогою будь-яких практичних способів. Загалом, даний спосіб особливо корисний для відділення HFC-1234yf від реакційної суміші, одержаної за допомогою дегідрофторування HFC-245cb. HF є співпродуктом, який одержують в цій реакції дегідрофторування. Одержана реакційна суміш потім може бути оброблена, використовуючи початковий спосіб, щоб видалити HFC-245cb. HFC-1234yf відбирають зверху у вигляді дистиляту з дистиляційної колони як азеотропну або майже азеотропну композицію HFC-1234yf з HF. HFC-245cb відбирають з низу колони у вигляді кубового залишку та він також може містити деяку кількість HF. Кількість HF в HFC-245cb в низу дистиляційної колони може змінюватися від приблизно 35 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-245cb, та реакційна суміш, що виходить із зони реакції, безпосередньо подається на стадію дистиляції, HFC-245cb, що відходить з низу дистиляційної колони, буде містити приблизно 43 мольних відсотків HF.

В одному втіленні, здійснення даної азеотропної дистиляції залучає забезпечення надлишку HFC-1234yf до дистиляційної колони. Якщо належна кількість HFC-1234yf подається в колону, потім весь HF може бути відібраний зверху як азеотропна композиція, що містить HFC-1234yf та HF. Таким чином, HFC-245cb 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 100 м.ч. (на основі молів), переважно менше, ніж приблизно 10 м.ч. та більш переважно менше, ніж приблизно 1 м.ч., HF.

На стадії дистиляції, дистилят, що виходить зверху дистиляційної колони, який містить HF та HFC-1234yf, 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 посиляються, 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 (1380 кПа), звичайно від приблизно 20 фунт/дюйм² до приблизно 50 фунт/дюйм². Дистиляційна колона звичайно працює при тиску приблизно 25 фунт/дюйм² (172 кПа) з температурою низу приблизно -3 °C та температурою верху приблизно -17 °C. Звичайно, збільшення коефіцієнту зворотного потоку приводить до збільшеної чистоти перегнаного потоку, але загалом коефіцієнт зворотного потоку знаходиться в діапазоні від 1/1 до 200/1. Температура холодильника, який сумішний 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.

Колонний дистилят, що включає азеотропну або майже азеотропну композицію, що містить HF та HFC-1234yf, по суті вільну від HFC-245cb, необхідно обробляти для видалення HF та забезпечення чистого HFC-1234yf 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 HFC-1234yf від суміші, що містить азеотропну або майже азеотропну композицію HFC-1234yf та HF, який включає: а) піддавання зазначеної суміші першій стадії дистиляції, на якій композицію, збагачену або (i) фторидом водню, або (ii) HFC-1234yf, 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 як другий дистилят з кубовим залишком другої стадії дистиляції, який збагачений тим же компонентом, яким збагачений перший дистилят.

В способі, який описано вище, перевагою є зміна складу азеотропу при різному тиску для проведення відділення HFC-1234yf та HF. Перша стадія дистиляції може бути проведена при високому тиску порівняно з другою стадією дистиляції. При вищому тиску, азеотроп HF/HFC-1234yf містить менше HFC-1234yf. Таким чином, ця стадія дистиляції при високому тиску забезпечує надлишок HFC-1234yf, який кипить при вищій температурі, ніж температура, при якій азеотроп виходить з колони як кубовий залишок у вигляді чистого HFC-1234yf. Перший колонний дистилят потім подають на другу стадію дистиляції, яку проводять при більш низькому тиску. При більш низькому тиску, склад азеотропу HF/HFC-1234yf 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. Даний спосіб може бути проведений таким чином, як спосіб одержання HFC-1234yf, по суті, вільного від HF. Додатково, даний спосіб може бути проведений таким чином, як спосіб одержання HF, по суті, вільного від HFC-1234yf.

Альтернативно, перша стадія дистиляції може бути проведена при низькому тиску порівняно з другою стадією дистиляції. При більш низькому тиску, азеотроп HF/HFC-1234yf містить менше HF. Таким чином, ця стадія дистиляції при низькому тиску забезпечує надлишок HF, який кипить при вищій температурі, ніж температура, при якій азеотроп виходить з колони як кубовий залишок у вигляді чистого HF. Перший колонний дистилят потім подають на другу стадію дистиляції, яку проводять при вищому тиску. При вищому тиску, склад азеотропу HF/HFC-1234yf зсувається в бік більш низьких концентрацій HFC-1234yf. Таким чином, на цій другій стадії дистиляції існує надлишок HFC-1234yf. Надлишок HFC-1234yf, який має точку кипіння вище, ніж азеотроп, виходить з другої дистиляційної колони як кубовий залишок. Даний спосіб може бути проведений таким чином, як спосіб одержання HFC-1234yf, по суті, вільного від HF. Додатково, даний спосіб може бути проведений таким чином, як спосіб одержання HF, по суті, вільного від HFC-1234yf.

Як описано в даній заявці, „по суті вільний від HFC-1234yf означає, що композиція містить менше, ніж приблизно 100 м.ч. (на основі молів), переважно менше, ніж приблизно 10 м.ч. та більш переважно менше, ніж приблизно 1 м.ч., HFC-1234yf.

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

Як на першій, так і на другій стадіях дистиляції, дистилят, що виходить з верху дистиляційної колони, який містить HF та HFC-1234yf, 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 посиляються, як на коефіцієнт зворотного потоку. Конкретні умови, які можуть використовуватися для здійснення стадії дистиляції за даним винаходом, 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 (або високий тиск першої дистиляційної колони чи другої дистиляційної колони) може знаходитися в діапазоні від приблизно 200 фунт/дюйм² (1380 кПа) до приблизно 500 фунт/дюйм² (3450 кПа), звичайно від приблизно 250 фунт/дюйм² (1724 кПа) до приблизно 400

фунт/дюйм² (2760 кПа). Перша дистиляційна колона звичайно працює при тиску приблизно 365 фунт/дюйм² (2517 кПа) з температурою низу приблизно 80 °C та температурою верху приблизно 71 °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 дистиляційної колони низького тиску (або низький тиск першої дистиляційної колони чи другої дистиляційної колони) може знаходитися в діапазоні від приблизно 5 фунт/дюйм² (34 кПа) до приблизно 50 фунт/дюйм² (345 кПа), звичайно від приблизно 5 фунт/дюйм² (34 кПа) до приблизно 20 фунт/дюйм² (138 кПа). Дистиляційна колона низького тиску звичайно працює при тиску приблизно 25 фунт/дюйм² (172 кПа) з температурою низу приблизно 37 °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 Фігурі 1 проілюстроване одне втілення здійснення даного двоколонного процесу дистиляції для відділення HFC-1234yf та HF. Посилаючись на Фігуру 1, вихідну суміш, отриману в результаті попередньої азеотропної дистиляції, яка містить HF та HFC-1234yf, де молярне співвідношення HF:HFC-1234yf складає приблизно 0,25:1 (або нижче), пропускають через лінію (540) до багатостадійної дистиляційної колони (510), працюючи при температурі приблизно 71 °C та тиску приблизно 365 фунт/дюйм² (2517 кПа). Кубовий залишок в дистиляційній колоні (510), який містить, по суті, чистий HFC-1234yf при температурі приблизно 80 °C та тиску приблизно 367 фунт/дюйм² (2530 кПа), видаляють з низу колони (510) через лінію (566). Дистилят з колони (510), що містить азеотроп HF/HFC-1234yf (молярне співвідношення HF:HFC-1234yf складає приблизно 0,43:1) при температурі приблизно 71 °C та тиску приблизно 365 фунт/дюйм² (2517 кПа), видаляють з верху колони (510) та направляють через лінію (570) до багатостадійної дистиляційної колони (520). Дистилят з колони (520), що містить азеотроп HF/HFC-1234yf (молярне співвідношення складає приблизно 0,25:1) при температурі приблизно -18 °C та тиску приблизно 25 фунт/дюйм² (172 кПа), 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 37 °C та тиску приблизно 27

фунт/дюйм² (186 кПа), видаляють через лінію (586).

Подальший аспект забезпечує спосіб очищення HFC-1234yf від суміші HFC-1234yf, HFC-245cb та HF, який включає: а) піддавання зазначеної суміші першій стадії дистиляції з одержанням першого дистиляту, який включає азеотропну або майже азеотропну композицію, що містить HFC-1234yf та HF, та першого кубового залишку, що містить HFC-245cb; б) піддавання зазначеного першого дистиляту другій стадії дистиляції, на якій композицію, збагачену або (i) фторидом водню, або (ii) HFC-1234yf, 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 (b), видаляють як другий дистилят з кубовим залишком другої стадії дистиляції, який збагачений тим же компонентом, яким збагачений перший дистилят.

Подальший аспект забезпечує спосіб одержання HFC-1234yf, який включає: а) подачу HFC-245cb до зони реакції для дегідрофторування з одержанням продукту реакції, що містить HFC-1234yf, HFC-245cb та фторид водню, що не прореагували; б) піддавання зазначеного продукту реакції першій стадії дистиляції з одержанням першого дистиляту, який включає азеотропну або майже азеотропну композицію, що містить HFC-1234yf та HF, та першого кубового залишку, що містить HFC-245cb; с) піддавання зазначеного першого дистиляту другій стадії дистиляції, на якій композицію, збагачену або (i) фторидом водню, або (ii) HFC-1234yf, 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 як третій дистилят з кубовим залишком третьої стадії дистиляції, який збагачений тим же компонентом, яким збагачений другий дистилят. Необов'язково, спосіб, крім того, може включати повернення, принаймні, деякої частини зазначеного першого кубового залишку (HFC-245cb) 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 HFC-1234yf, по суті, вільного від HFC-245cb та HF.

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

більш переважно менше, ніж приблизно 1 м.ч., кожного з HFC-245cb та HF.

Зона реакції та умови для реакції дегідрофторування були описані вище в даній заявці.

На Фігурі 2 проілюстроване одне втілення здійснення даного способу одержання HFC-1234uf. HFC-245cb подають через лінію (360) до реактора (320). Стокова суміш з реактора, що містить HF, HFC-245cb та HFC-1234uf, 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-245cb, видаляють з низу колони (410) через лінію (466) та він може бути повернутий назад до реактора. Дистилат з колони (410), який містить азеотроп HF/HFC-1234uf, 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 HFC-1234uf, видаляють з колони (510) через лінію (566) та він може бути повернутий назад до реактора (320) як теплоносії. Дистилат з колони (510), який містить азеотроп HF/HFC-1234uf, направляють через лінію (570) до третьої багатостадійної дистиляційної колони (520). Дистилат з колони (520), який містить HF/HFC-1234uf 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

Синтез HFC-1234uf за допомогою дегідрофторування з використанням каталізатору на основі фторованого глинозему

В трубчастий реактор на основі сплаву Hastelloy (1,0" OD X 0,854" ID X 9,5" л) поміщали 25 см³ гамма-глинозему, розмеленого до 12-20 меш. Наповнену частину реактора нагрівали за допомогою 5" X 1" керамічного стрічкового нагрівача, закріпленого ззовні реактора. За допомогою термопари, поміщеної між стіною реактора та нагрівачем, вимірювали температуру реактора. Каталізатор висушували, нагріваючи при 200 °C протягом 15 хвилин під очищенням азотом, та потім піддавали реакції з сумішшю HF/N₂, нагрітою до 425 °C, з одержанням 16,7 мг активізованого фторованого глинозему.

При температурі 350 °C, 10 см³/хв азоту (1,7 x 10⁻⁷ м³/с) та 15 см³/хв (2,5 x 10⁻⁷ м³/с) HFC-245cb (CF₃CF₂CH₃) змішували та пропускали через реактор. Температуру потім підвищували до 400 °C, швидкість потоку утримували постійною. Відбирали зразки потоку при обох температурах та аналізували за допомогою ¹⁹F ЯМР. Додатково, потік аналізували за допомогою ГХ/FID для визначення концентрацій, які приведені в Таблиці 1.

Таблиця 1

| Темп., °C | Потік N ₂ (см ³ /хв) | Потік HFC- 245cb (см ³ /хв) | Концентрації, (площ. пік. % ГХ/FID) | | |
|-----------|---|---|-------------------------------------|-----------|----------|
| | | | HFC-1234uf | HFC-245cb | Невідомі |
| 350 | 10 | 15 | 84,2 | 12,8 | 3,0 |
| 400 | 10 | 15 | 91,3 | 1,9 | 6,8 |

Приклад 2

Синтез HFC-1234uf з використанням каталізатору, що містить вуглець

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

При температурі 400 °C, 10 см³/хв (1,7 x 10⁻⁷ м³/с) азоту та 15 см³/хв (2,5 x 10⁻⁷ м³/с) HFC-245cb (CF₃CF₂CH₃) змішували та пропускали через реактор, надаючи час контактування 60 секунд. Швидкість потоків потім знижували до 5 см³/хв азотом (8,3 x 10⁻⁸ м³/с) та 7,5 см³/хв (1,3 x 10⁻⁷ м³/с) HFC-245cb (CF₃CF₂CH₃), надаючи час контактування 120 секунд. Відбирали зразки потоку при обох умовах та аналізували за допомогою ¹⁹F ЯМР. Додатково, потік аналізували за допомогою ГХ/FID для визначення концентрацій, які приведені в Таблиці 2.

Таблиця 2

| Темп., °C | Потік N ₂ (см ³ /хв) | Потік HFC-245cb (см ³ /хв) | Концентрації, (площ, пік.% ГХ) | | |
|-----------|---|---------------------------------------|--------------------------------|-----------|----------|
| | | | HFC-1234yf | HFC-245cb | Невідомі |
| 400 | 10 | 15 | 6,0 | 93,9 | 0,1 |
| 400 | 5 | 7,5 | 22,8 | 76,4 | 0,8 |

Приклад 3

Фазові дослідження сумішей HF та HFC-1234yf

Проводили фазове дослідження композиції, що складається, по суті, з HFC-1234yf та HF, в якій змінювався склад, та тиск насиченої пари вимірювали як при 9,3 °C, так і при 44,4 °C. На основі даних, отриманих в результаті фазових досліджень,

був розрахований склад азеотропу при інших температурах та тиску.

В Таблиці 3 наведена компіляція експериментального та розрахованого складу азеотропу для HF та HFC-1234yf при вказаних температурах та тиску.

Таблиця 3

| Температура, °C | Тиск, фунт/дюйм ² (кПа) | Мол. % HF | Мол. % HFC-1234yf |
|-----------------|------------------------------------|-----------|-------------------|
| -20 | 23,2 (160) | 19,3 | 80,7 |
| -18,5 | 24,7 (170) | 19,7 | 80,3 |
| 0 | 49,5 (341) | 23,0 | 77,0 |
| 9,3 | 67,6 (466) | 24,4 | 75,6 |
| 20 | 94,6 (652) | 25,7 | 74,3 |
| 40 | 167(1151) | 27,7 | 72,3 |
| 44,4 | 187(1289) | 28,0 | 72,0 |
| 60 | 278 (1917) | 29,5 | 70,5 |
| 70 | 354 (2441) | 30,3 | 69,7 |
| 71,2 | 365 (2517) | 30,4 | 69,6 |
| 75 | 400 (2758) | 30,7 | 69,3 |
| 80 | 453 (3123) | 31,1 | 68,9 |

Приклад 4

Тиски насиченої пари у точці роси та у точці початку кипіння для HFC-1234yf

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 HFC-1234yf (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 4.

Таблиця 4

| Температура, °C | Азеотропна композиція, мол. % HFC-1234yf | Майже азеотропні композиції, мол. %HFC-1234yf | |
|-----------------|--|---|----------|
| | | Мінімум | Максимум |
| -20 | 80,7 | 75,0 | 92,4 |
| 40 | 72,4 | 66,4 | 83,4 |
| 80 | 69,0 | 64,6 | 80,6 |

Приклад 5

Азеотропна дистиляція для відділення HFC-1234yf від HFC-245cb

Суміш HF, HFC-1234yf та HFC-245cb поступає до дистиляційної колони для очищення HFC-

1234yf. 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 (дистилят) | Кубовий залишок |
|------------------------------------|-----------------|------------------------|-----------------|
| HFC-245cb, мол. % | 33,4 | 10 м.ч. | 57,0 |
| HFC-1234yf, мол. % | 33,3 | 80,3 | 280 м.ч. |
| HF, мол. % | 33,3 | 19,7 | 43,0 |
| Темп, °C | - | -18,5 | -6,0 |
| Тиск, фунт/дюйм ² (кПа) | - | 24,7 (170) | 26,7(184) |

Приклад 6
Азеотропна дистиляція для відділення HFC-1234yf від HFC-245cb
Суміш HF, HFC-1234yf та HFC-245cb поступає до дистиляційної колони для очищення HFC-

1234yf. 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-245cb, мол. % | 16,3 | 10 м.ч. | 100 |
| HFC-1234yf, мол. % | 67,4 | 80,5 | 50 м.ч |
| HF, мол. % | 16,3 | 19,5 | - |
| Темп., °C | - | -17,4 | -2,7 |
| Тиск, фунт/дюйм ² (кПа) | - | 24,7 (170) | 26,7(184) |

Приклад 7
Азеотропна дистиляція для відділення HFC-1234yf від HFC-245cb
Суміш HF, HFC-1234yf та HFC-245cb поступає до дистиляційної колони для очищення HFC-

1234yf. 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 (дистилат) | Кубовий залишок |
|------------------------------------|-----------------|------------------------|-----------------|
| HFC-245cb, мол. % | 27,3 | 10 м.ч. | 100 |
| HFC-1234yf, мол. % | 63,6 | 87,5 | 27 м.ч. |
| HF, мол. % | 9,1 | 12,5 | - |
| Темп., °C | - | -17,2 | -2,7 |
| Тиск, фунт/дюйм ² (кПа) | - | 24,7 (170) | 26,7(184) |

Приклад 8
Азеотропна дистиляція для відділення HFC-1234yf від HFC-245cb
Суміш HF, HFC-1234yf та HFC-245cb поступає до дистиляційної колони для очищення HFC-

1234yf. 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 (дистилат) | Кубовий залишок |
|------------------------------------|-----------------|------------------------|-----------------|
| HFC-245cb, мол. % | 17,6 | 10м.ч. | 100 |
| HFC-1234yf, Мол. % | 76,5 | 92,9 | 47 м.ч. |
| HF, мол. % | 5,9 | 7,1 | - |
| Темп., °C | - | -17,1 | -2,7 |
| Тиск, фунт/дюйм ² (кПа) | - | 24,7 (170) | 26,7(184) |

Приклад 9
Двоколонна азеотропна дистиляції для відділення HFC-1234yf від HF
Суміш HF та HFC-1234yf поступає до дистиляційної колони для очищення HFC-1234yf. Дані в

Таблиці 9 були отримані за допомогою розрахунку, використовуючи виміряні та розраховані термодинамічні властивості. Числа в верхній строчці стовпчиків посилаються на Фігуру 1.

Таблиця 9

| Компонент або перемінна | 540 Суміш, яку подають | 570 Колонний (510) дистилат | 566 HFC-1234yf продукт | 585 Колонний (520) дистилат | 586 HF продукт |
|------------------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------------|----------------|
| HF, мол. % | 19,8 | 30,0 | - | 20,0 | 100 |
| HFC-1234yf, мол. % | 80,2 | 70,0 | 100 | 80,0 | - |
| Темп., °C | - | 71,2 | 80,2 | -18,4 | 36,9 |
| Тиск, фунт/дюйм ² (кПа) | | 364,7(2515) | 366,7 (2528) | 24,7 (170) | 26,7(184) |

Приклад 10

Двоколонна азеотропна дистиляції для відділення HFC-1234yf від HF

Суміш HF та HFC-1234yf поступає до дистиляційної колони для очищення HFC-1234yf. Дані в

Таблиці 10 були отримані за допомогою розрахунку, використовуючи виміряні та розраховані термодинамічні властивості. Числа в верхній строчці стовпчиків посилаються на Фігуру 1.

Таблиця 10

| Компонент або перемінна | 540 Суміш, яку подають | 570 Колонний (510) дистилят | 566 HFC-1234yf продукт | 585 Колонний (520) дистилят | 586 HF продукт |
|------------------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------------|----------------|
| HF, мол. % | 16,0 | 30,0 | | 20,0 | 100 |
| HFC-1234yf, мол. % | 84,0 | 70,0 | 100 | 80,0 | - |
| Темп., °C | - | 71,2 | 80,2 | -18,4 | 36,9 |
| Тиск, фунт/дюйм ² (кПа) | | 364,7(2515) | 366,7 (2528) | 24,7 (170) | 26,7(184) |

Приклад 11

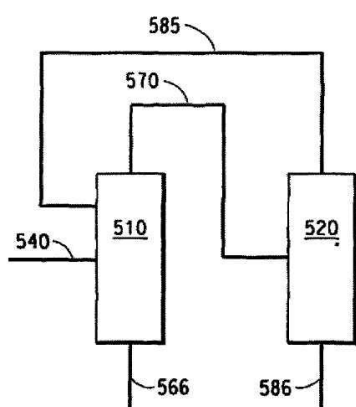
Двоколонна азеотропна дистиляції для відділення HFC-1234yf від HF

Суміш HF та HFC-1234yf поступає до дистиляційної колони для очищення HFC-1234yf. Дані в

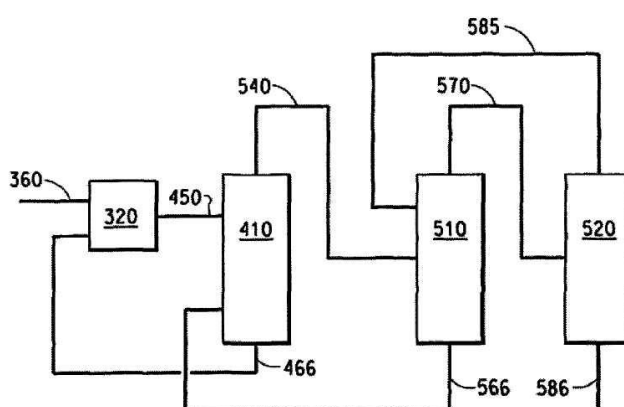
Таблиці 8 були отримані за допомогою розрахунку, використовуючи виміряні та розраховані термодинамічні властивості. Числа в верхній строчці стовпчиків посилаються на Фігуру 1.

Таблиця 11

| Компонент або перемінна | 540 Суміш, яку подають | 570 Колонний (510) дистилят | 566 HFC-1234yf продукт | 585 Колонний (520) дистилят | 586 HF продукт |
|------------------------------------|------------------------|-----------------------------|------------------------|-----------------------------|----------------|
| HF, мол. % | 11,4 | 30,0 | | 20,0 | 100 |
| HFC-1234yf, мол. % | 88,6 | 70,0 | 100 | 80,0 | - |
| Темп., °C | - | 71,2 | 80,2 | -18,4 | 36,9 |
| Тиск, фунт/дюйм ² (кПа) | | 364,7(2515) | 366,7 (2528) | 24,7(170) | 26,7(184) |



Фіг. 1



Фіг. 2