



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 088 562** ⁽¹³⁾ **C1**

(51) МПК⁶ **C 07 C 17/38, 21/185**

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 5011278/04, 25.02.1991
(30) Приоритет: 27.03.1990 US 500259
(46) Дата публикации: 27.08.1997
(56) Ссылки: Патент США N 2478362, кл. C 07 C 17/38, 1949.
(86) Заявка РСТ:
US 91/01065 (25.02.91)

(71) Заявитель:
Е.И.Дюпон де Немур энд Компани (US)
(72) Изобретатель: Гленн Фред Леверетт[US],
Ян Вит[NL]
(73) Патентообладатель:
Е.И.Дюпон де Немур энд Компани (US)

(54) СПОСОБ РАЗДЕЛЕНИЯ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА И ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

(57) Реферат:
Использование: мономер для полимерных материалов. Сущность изобретения: разделение ведут экстракционной перегонкой в колонне в присутствии экстрагента, который существенно изменяет относительные летучести хлористого водорода и тетрафторэтилена, являясь экстрагентом тетрафторэтилена, при этом выделяют

верхнюю фракцию, состоящую преимущественно из хлористого водорода, и нижнюю фракцию, состоящую в основном из тетрафторэтилена и экстрагента, такого как пергалонидированный углеводород, в частности перфторциклобутан, гексафторпропилен или 1,1,1-трифтор-1,2,2-трихлорэтан. 11 з.п. ф-лы, 3 табл.

RU 2 0 8 8 5 6 2 C 1

RU 2 0 8 8 5 6 2 C 1



(19) **RU** ⁽¹¹⁾ **2 088 562** ⁽¹³⁾ **C1**
(51) Int. Cl.⁶ **C 07 C 17/38, 21/185**

RUSSIAN AGENCY
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 5011278/04, 25.02.1991

(30) Priority: 27.03.1990 US 500259

(46) Date of publication: 27.08.1997

(86) PCT application:
US 91/01065 (25.02.91)

(71) Applicant:
E.I.Djupon de Nemur ehnd Kompani (US)

(72) Inventor: Glenn Fred Leverett[US],
Jan Vit[NL]

(73) Proprietor:
E.I.Djupon de Nemur ehnd Kompani (US)

(54) **METHOD OF SEPARATION OF HYDROGEN CHLORIDE AND TETRAFLUOROETHYLENE**

(57) Abstract:

FIELD: organic chemistry, chemical technology. SUBSTANCE: separation is carried out on column by extractive distillation in the presence of extract. Top fraction consisting of mainly hydrogen chloride and bottom fraction consisting of

tetrafluoroethylene and extract were isolated. Perhalogenated hydrocarbon, in part, perfluorocyclobutane, hexafluoropropylene or 1,1,1-trifluoro-1,2,2-trichloroethane were used as extractants. EFFECT: improved method of separation. 12 cl

RU 2 0 8 8 5 6 2 C 1

RU 2 0 8 8 5 6 2 C 1

Изобретение касается использования средств, применяемых при селективной экстрактивной перегонке для разделения тетрафторэтилена (ТФЭ) и хлористого водорода (HCl).

Тetraфторэтилен можно получить дигидрохлорированием CF_2HCl . Обычно это осуществляют пиролизом CF_2HCl . Теоретически из двух молей CF_2HCl образуется один моль тетрафторэтилена и два моля хлористого водорода. Иногда используют пар в качестве разбавителя при пиролизе, но это приводит к проблемам, таким как коррозия оборудования и образование нежелательных побочных продуктов (см. патент США N 4849554). Восстановленный хлористый водород загрязнен водой и высококипящими фторуглеродами. Водная хлористоводородная кислота представляет значительно меньшую ценность, чем безводная хлористоводородная кислота, которая может быть использована в различных химических реакциях.

В другом процессе, описанном в упомянутом выше патенте, используют углекислый газ в качестве разбавителя, но эксперименты показали, что это приводит к образованию некоторого количества COF_2 , который вызывает загрязнение отработанного хлористого водорода фтористым водородом, когда хлористый водород отделяют от тетрафторэтилена промывкой водой.

Другие известные процессы пиролиза CF_2HCl также являются безводными и могут использовать рециркулирующие газы в качестве разбавителя. В таких процессах тетрафторэтилен отделяют от непереработанного реагента и побочных продуктов отгонкой и выделяют как его азеотропную смесь с хлористым водородом. Это является желательным в том отношении, что азеотропная смесь менее взрывоопасна, чем чистый тетрафторэтилен, и может храниться и обрабатываться с большей безопасностью. Перед использованием для полимеризации необходимо, однако, отделить тетрафторэтилен от хлористого водорода и это обычно проводят промывкой водой, чтобы разбавить отходы водного хлористого водорода, затем каустиком для удаления следов хлористого водорода и затем холодным гликолем для удаления большей части воды. Затем мономер сушат, ингибируют, сжимают, отгоняют низкокипящие фракции и в заключение очищают от ингибиторов и других высококипящих фракций. Это сложный процесс, требующий обширного оборудования, и производит водную хлористоводородную кислоту, имеющую меньшую ценность в качестве побочного продукта.

Было бы желательно найти путь отделения тетрафторэтилена от хлористого водорода при пиролизе неочищенного CF_2HCl без разбавления хлористого водорода водой.

При нормальных условиях температуры и давления азеотропная смесь состоит приблизительно из 67 мольных процентов HCl и 33 мольных процентов тетрафторэтилена. Состав азеотропной смеси очень мало изменяется с изменением температуры и давления. Поэтому давление азеотропной

смеси при работе при крайне низком или высоком давлении не может быть осуществлено.

В широком смысле изобретение заключается в способе разделения хлористого водорода и тетрафторэтилена экстрактивной перегонкой их смеси через экстрактивную перегонную колонну в присутствии экстрагента, который существенно изменяет относительную летучесть хлористого водорода и тетрафторэтилена. Различные осуществления изобретения включают процессы, в которых экстрагирующим растворителем является органическое соединение, в которых жидким органическим соединением является пергалогенированное соединение, в которых галогены пергалогенизированного соединения выбраны из фтора и хлора и в которых выделяют верхнюю фракцию, состоящую главным образом из хлористого водорода, а данная фракция содержит в значительной мере тетрафторэтилен и экстрагент. Другие осуществления станут очевидными после этого и понятно, что у заявителя нет намерения ограничить изобретение конкретными вариантами осуществления последнего.

Перегонка смеси, состоящей из хлористого водорода и тетрафторэтилена, приводит к выделению их азеотропной смеси, которая содержит около 67 мольных процентов хлористого водорода и кипит при $-92^\circ C$ при атмосферном давлении. Перегонкой этой азеотропной смеси или других смесей хлористого водорода и тетрафторэтилена в экстрактивном перегонном процессе согласно настоящему изобретению разделяют эти два материала. В предпочтительном осуществлении изобретения тетрафторэтилен поступает в нижнюю часть колонки с экстрагентом, от которого он может быть отделен перегонкой с экстрагентом, пригодным для рециркуляции на операцию экстрактивной ректификации, а хлористый водород поступает в верхнюю часть колонны и может быть использован как безводный хлористый водород или промыт для получения концентрированной хлористоводородной кислоты. Смесь тетрафторэтилена может храниться с большей безопасностью, чем чистый тетрафторэтилен.

В предпочтительном осуществлении, описанном выше, продукт из нижней части экстрактивной перегонной колонны, который содержит в значительной части тетрафторэтилен и экстрагент, может быть направлен во вторую ректификационную колонну, где тетрафторэтилен отгоняют как верхнюю фракцию, а экстрагент отгоняют как остаточный продукт. Этот остаточный продукт может быть рециркулирован в верхнюю часть экстрактивной перегонной колонны. В зависимости от чистоты питающего потока, поступающего в экстракционную перегонную колонну, может быть желательным очистить весь или часть экстрагирующего растворителя до его рециркуляции в экстракционную дистилляционную колонну.

Легкость разделения двух компонентов при перегонке зависит от "относительной летучести" двух компонентов, которая определяется широко известным уровнем (в

этом случае для хлористого водорода и тетрафторэтилена).

альфа ($\text{HCl}/\text{ТФЭ}$) ($y \text{ HCl}/x \text{ HCl}$) • ($x \text{ ТФЭ}/y \text{ ТФЭ}$),

где $y \text{ HCl}$ и $x \text{ HCl}$ означают мольные доли хлористого водорода в газовой и жидкой фазе соответственно в равновесных условиях, и $y \text{ ТФЭ}$ и $x \text{ ТФЭ}$ означают мольные доли тетрафторэтилена в газовой фазе и жидкой фазе соответственно в условиях равновесия. (См. Robinson, C.S. and Gilliland E.R. "Elements of Fractional Distillation", 4 th ed. 1950, McGraw-Hill Book Co. Inc).

В случае азеотропной смеси альфа равна единице. Для разделения, которое следует провести практическим путем, значение альфа должно быть по меньшей мере 1,3. Функцией экстрагента в этом изобретении является повышение значения альфа по меньшей мере до 1,5. Таким образом, для практического разделения экстрагент должен быть легко выделяем из смеси тетрафторэтилен-экстрагент. Это означает, что значение альфа (тетрафторэтилен-экстрагент) должно быть по меньшей мере 1,3.

Требования к экстрагенту в дополнение к обеспечению желаемого значения альфа ($\text{HCl}-\text{ТФЭ}$) по меньшей мере 1,3, заключаются в том, что он не должен быть реакционно-способным по отношению к другим компонентам в системе, что существенно не обладает активностью переноса цепи при полимеризации тетрафторэтилена и термостабилен в условиях технологического процесса.

Экстрагент предпочтительно имеет точку кипения значительно выше, чем тетрафторэтилен, так что отделение тетрафторэтилена от экстрагирующего растворителя может быть легко осуществимо. Например, в действительности не существует органических соединений, полностью галогенизированных фтором и/или хлором, которые имеют точки кипения при атмосферном давлении между тетрафторэтиленом (-76°C) и -40°C . Таким образом, в этих осуществлениях выбор чистого экстрагента ограничен соединениями, имеющими точки кипения при атмосферном давлении по меньшей мере -40°C . В некоторых случаях желателен использование смесей экстрагентов.

Как показано в примерах, относительная летучесть смеси $\text{HCl}-\text{ТФЭ}$ снижается с понижением концентрации экстрагента в жидкой фазе. Таким образом, следует поддерживать некоторую минимальную концентрацию экстрагента с целью получения желаемого разделения. Если точка кипения экстрагента слишком высока, то необходимую концентрацию экстрагента можно поддерживать, используя очень высокую скорость поступающего потока экстрагента, который требует увеличения размеров экстракционной колонны и дает более разбавленную концентрацию тетрафторэтилена в нижней части колонны. Это, в свою очередь, требует большего диаметра колонны для отделения тетрафторэтилена от экстрагирующего растворителя. По практическим соображениям максимальные точки кипения экстрагентов при атмосферном давлении должны быть порядка 60°C , хотя работа при температуре кипения выше 60°C возможна,

если конкретный экстрагент приводит к очень высокому значению относительной летучести хлористого водорода к тетрафторэтилену при очень низких концентрациях экстрагента.

5 Действие экстрагента на относительную летучесть $\text{HCl}-\text{ТФЭ}$ может быть легко определено загрузкой компонентов хлористого водорода, тетрафторэтилена и экстрагента в обычную равновесную камеру при контролируемой температуре и измерении состава жидкой и газовой фаз. 10 Вообщем, значение альфа ($\text{HCl}/\text{ТФЭ}$) будет изменяться от концентрации экстрагента в жидкой фазе.

В другом предпочтительном осуществлении экстрагентом может быть пергалогенизированный органический 15 экстрагент, в котором галогены выбраны из группы, включающей фтор и хлор, предпочтительно фтор, и экстрагент предпочтительно имеет точку кипения при атмосферном давлении от -40°C до 60°C . 20 Предпочтительно экстрагент используют в таком количестве, чтобы в жидкой фазе поддерживалась концентрация экстрагента по меньшей мере 20 мольных процентов. Подходящие предпочтительные экстрагенты включают циклические димеры 25 тетрафторэтилена, то-есть перфторциклобутан (C_4F_8), гексафторпропилен (HFP ; C_3F_6) и $\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CFCl}_2$, т.е.

1,1,2-трифтор-1,2,2-трихлорэтан ($\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$).

30 Пример 1

В табл. 1 представлены результаты измерений равновесия газовой и жидкой фаз для системы тетрафторэтилена-хлористый водород и перфторциклобутан; точка кипения 35 C_4F_8 равна -6°C при атмосферном давлении.

Их табл. 1 видно, что значение для альфа ($\text{HCl}-\text{ТФА}$) превышает 1,3 в присутствии перфторциклобутана даже при таких низких концентрациях C_4F_8 , как 12,7 мол. в жидкой фазе. 40 Далее, значение альфа ($\text{ТФА}-\text{C}_4\text{F}_8$) также выше 1,3. Следовательно, тетрафторэтилен легко отделяется от экстрагента, C_4F_8 .

Пример 2

В табл.2 представлены измерения состава газовой и жидкой фаз в условиях равновесия 45 в системе $\text{ТФЭ}-\text{HCl}-\text{C}_3\text{F}_6$ при -20°C . Точка кипения гексафторпропилена при атмосферном давлении равна $29,4^\circ\text{C}$.

Из табл. 2 видно, что значение альфа ($\text{HCl}-\text{ТФЭ}$) превышает 1,3 в присутствии гексафторпропилена даже при концентрациях 50 C_3F_6 ниже 40 мол. в жидкой фазе. Кроме того, значение альфа ($\text{ТФЭ}-\text{C}_3\text{F}_6$) гораздо выше 1,3. Следовательно, тетрафторэтилен легко отделим от экстрагента C_3F_6 .

Пример 3

В табл.3 представлены результаты измерений равновесного состояния жидкой и газовой фаз для системы 55 трифторэтилен-хлористый водород $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ при -25°C . $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ кипит при $47,6^\circ\text{C}$ при атмосферном давлении.

Из табл. 3 видно, что значение альфа ($\text{HCl}/\text{ТФЭ}$) выше 1,3 в присутствии $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ в таких низких концентрациях $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$ как 40 мол. в жидкой фазе. Кроме того, значение альфа ($\text{ТФЭ}/\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3$) гораздо выше 1,3.

Следовательно, тетрафторэтилен легко отделим от экстрагента, $C_2F_3Cl_3$.

Информацию, представленную в приведенных выше примерах, можно легко применить при конструировании экстракционной ректификационной колонны и колонны для удаления экстрагента, используя общепринятые инженерные принципы. Хотя данные по относительной летучести в примерах осуществления представлены для конкретных галогенизированных соединений согласно изобретению, другие, галогенизированные соединения и их смеси могут быть применены как полезные экстрагенты в примерах.

Формула изобретения:

1. Способ разделения хлористого водорода и тетрафторэтилена, отличающийся тем, что берут фторсодержащий углеводород, который существенно изменяет относительную летучесть хлористого водорода и тетрафторэтилена, являясь экстрагентом тетрафторэтилена, и разделяемую смесь подвергают экстрактивной перегонке с использованием экстракционной перегонной колонны, при этом выделяют верхнюю фракцию, состоящую преимущественно из хлористого водорода, и нижнюю фракцию, состоящую в основном из тетрафторэтилена и экстрагента.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что в качестве экстрагента берут фтор-, хлор-содержащий углеводород.

3. Способ по п. 2, отличающийся тем, что в качестве экстрагента берут 1,1,2-трифтор-1,2,2-трихлорэтан.

4. Способ по п.1, отличающийся тем, что в качестве экстрагента берут перфторированный углеводород.

5. Способ по п.2 4, отличающийся тем, что тетрафторэтилен и экстрагент, содержащиеся в нижней фракции, разделяют и выделенный экстрагент рециркулируют в экстракционную перегонную колонну.

6. Способ по п.5, отличающийся тем, что разделение тетрафторэтилена и экстрагента осуществляют перегонкой.

7. Способ по п.2 и 4, отличающийся тем, что используют экстрагент, имеющий температуру кипения при атмосферном давлении -40 $60^{\circ}C$, и процесс ведут при концентрации экстрагента в жидкой фазе по меньшей, 20 мол. и выделенный экстрагент, возвращают в цикл в экстракционную перегонную колонну.

8. Способ по п.2 4, отличающийся тем, что используют разделяемую смесь, являющуюся продуктом дегидрохлорирования CF_2HCl .

9. Способ по п.2 4, отличающийся тем, что используют разделяемую смесь, являющуюся азеотропной смесью тетрафторэтилен-хлористый водород.

10. Способ по п.4, отличающийся тем, что в качестве экстрагента берут перфторциклобутан и гексафторпропилен.

11. Способ по п.10, отличающийся тем, что в качестве экстрагента берут перфторциклобутан.

12. Способ по п.10, отличающийся тем, что в качестве экстрагента берут гексафторпропилен.

Таблица 1

Температура, °С	Мол.% в жидкой фазе			альфа	альфа
	C ₄ F ₈	HCl	TFE	(HCl/TFE)	(TFE/ C ₄ F ₈)
-10	64,8	28,1	7,1	2,84	9,2
-10	40,8	44,0	15,2	2,23	8,1
-10	13,6	53,0	33,4	1,70	6,5
-20	58,6	19,0	22,4	3,96	11,1
-20	29,9	39,2	30,9	2,53	8,5
-20	13,5	54,1	32,4	1,45	8,2
-30	63,8	29,1	7,1	3,14	13,7
-30	41,9	6,4	51,7	2,82	7,5
-30	38,0	47,4	14,6	1,99	10,5
-30	31,5	41,6	26,9	2,39	7,4
-30	12,7	54,2	33,1	1,63	8,3

Таблица 2

Мол.% в жидкой фазе			альфа	альфа
C ₃ F ₆	HCl	TFE	(HCl/TFE)	(TFE/ C ₃ F ₆)
69,7	20,3	10,0	2,6	4,2
59,6	27,1	13,3	2,4	4,2
50,2	33,4	16,4	1,9	4,2
39,5	40,5	20,0	1,5	4,2

Таблица 3

Мол.% в жидкой фазе			альфа	альфа
C ₂ F ₃ Cl ₃	HCl	TFE	(HCl/TFE)	(TFE/C ₂ F ₃ Cl ₃)
69,3	20,6	10,1	2,5	200
59,1	27,4	13,5	2,1	200
51,0	32,8	16,2	1,8	200
37,8	41,1	20,2	1,4	200

RU 2088562 C1

RU 2088562 C1