[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl[7]
C07C 19/08
C07C 17/386

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 95195569.1

[45]授权公告日 2001 年 5 月 2 日

[11]授权公告号 CN 1065228C

[22]申请日 1995.5.8 [24]颁证日 2000.12.29
[21]申请号 95195569.1
[30]优先权
[32]1994.8.17 [33]JP [31]193066/1994
[86]国际申请 PCT/JP95/00874 1995.5.8
[87]国际公布 WO96/05158 日 1996.2.22
[85]进入国家阶段日期 1997.4.10
[73]专利权人 大金工业株式会社
地址 日本大阪府
[72]发明人 河野圣 柴沼俊
[56]参考文献
JP6-510980 1994.12.8 C07C17/386
JP6-92879 1994.4.5 C07C19/08
审查员 刘广新

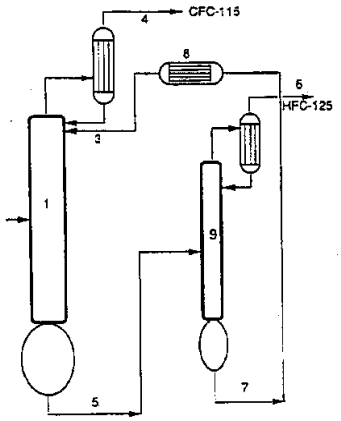
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 唐爱军 杨丽琴

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 五氟乙烷的制造方法

[57]摘要

提供由五氟乙烷(HFC-125)及一氯五氟乙烷(CFC-115)的混合物有效分离出 HFC-125 的方法,将含 HFC-125 及 CFC-11 5 形成的混合物进行萃取蒸馏,生成高浓度的 HFC-125 时,使用甲醇、乙醇、丁醇、丙醇、五氟丙醇、四氟丙醇或丙酮作萃取剂,作为馏出物得到 C FC-115,作为塔残物得到 HFC-125 和萃取剂的混合物,该混合物通过蒸馏,使萃取剂与 HFC-125 分离,将该萃取剂在萃取蒸馏中再使用。



ISSN1008-4274

权 利 要 求 书

1.一种具有分离过程的五氟乙烷的制造方法，所述方法是在对至少包含五氟乙烷及一氯五氟乙烷的混合物通过进行萃取蒸馏的过程获得实质上不含一氯五氟乙烷的五氟乙烷的制造方法，其特征在于，

将该混合物供给萃取蒸馏过程；

将选自碳数 1－4 的醇类、碳数 3－7 的酮类、碳数 2－6 的醚类及硝基甲烷中的至少 1 种化合物，或将选自碳数 3－8 的烃、三氯乙烯及四氯化碳中的至少 1 种化合物作为萃取剂而供给萃取蒸馏过程；

作为萃取蒸馏过程的塔残物得到包含以五氟乙烷及萃取剂为主成分的混合物，或者是作为萃取萃馏过程的馏出物得到包含以五氟乙烷为主成分的混合物。

2.根据权利要求 1 记载的五氟乙烷的制造方法，其特征在于，所述混合物和萃取剂进行混合之后，将其供给萃取蒸馏过程。

3.根据权利要求 1 或 2 记载的五氟乙烷的制造方法，其特征在于，萃取蒸馏过程所使用的萃取剂对混合物中所含五氟乙烷及一氯五氟乙烷的按重量基准的比例为 0.1－10。

4.根据权利要求 1 记载的五氟乙烷的制造方法，其特征在于，将作为塔残物而得到的包含以萃取剂及五氟乙烷为主成分的混合物，通过蒸馏使五氟乙烷分离，从而回收包含以萃取剂为主成分的混合物，所回收的混合物再用于萃取蒸馏。

5.根据权利要求 1 记载的五氟乙烷的制造方法，其特征在于，作为萃取蒸馏过程的馏出物得到包含以五氟乙烷为主成分的混合物，与此同时，作为塔残物得到包含以萃取剂及一氯五氟乙烷和按情况还有五氟乙烷为主成分的混合物，该混合物通过蒸馏，将一氯五氟乙烷及按情况还有的五氟乙烷分离出去，从而回收包含以萃取剂为主成分的混合物，将所回收的混合物再用于萃取蒸馏。

6.根据权利要求 1 记载的五氟乙烷的制造方法，其特征在于，所

述萃取剂是使五氟乙烷与一氯乙烷的相对挥发度(α)在 1 以下.

7.根据权利要求 1 记载的五氟乙烷的制造方法，其特征在于，所述萃取剂是甲醇。

8.根据权利要求 1 记载的五氟乙烷的制造方法，其特征在于，所述萃取剂是丙酮。

9.根据权利要求 1 记载的五氟乙烷的制造方法，其特征在于，所述萃取剂是环戊烷。

10.根据权利要求 1 记载的五氟乙烷的制造方法，其特征在于，所述萃取剂是二乙醚。

11.根据权利要求 1 记载的五氟乙烷的制造方法，其特征在于，所述萃取剂是硝基甲烷。

12.根据权利要求 1 记载的五氟乙烷的制造方法，其特征在于，所述萃取剂是正辛烷。

13.根据权利要求 1 记载的五氟乙烷的制造方法，其特征在于，所述萃取剂是石油轻馏分油。

14.根据权利要求 1 记载的五氟乙烷的制造方法，其特征在于，所述萃取剂是石油醚。

说　明　书

五氟乙烷的制造方法

〔技术领域〕

本发明涉及五氟乙烷的制造方法，其特征在于由至少包含五氟乙烷（以下有时称 HFC－125）及一氯五氟乙烷（以下有时称 CFC－115）形成的混合物，例如四氯乙烯经过氟化的五氟乙烷制造工艺中的反应生成物，通过采用特定的化合物作萃取剂（溶剂）的萃取蒸馏法，将五氟乙烷进行分离的。

〔背景技术〕

HFC－125 是一种作为不含氯的代替氟化合物而有用的化合物，可以用作致冷剂、发泡剂、喷射剂等．这种 HFC－125 的制造方法是采用将四氯（代）乙烯进行氟化的方法．在这种制造方法中，作为副产物而生成二氯四氟乙烷、二氯三氟乙烷、六氟乙烷、CFC－115 等。

在这些副产物中，CFC－115 的沸点为－38.7 ℃，相当接近于目的产品 HFC－125 的沸点－48.5 ℃，而且，这二种化合物的相对挥发度接近于 1，特别是 HFC－125 含量在 95 摩尔％以上（CFC－115 在 5 摩尔％以下）的混合物时，相对挥发度为约 1.04．因此，对这样的混合物要用通常那样的蒸馏处理来分馏高浓度的 HFC－125 时，则需要具有许多塔板的蒸馏装置，一般分离非常困难。

在本说明书中，所谓的相对挥发度（α），是由至少有目标成分 A 及目标成分 B（成分 A 的沸点<成分 B 的沸点）实质上形成的溶液，在气液平衡状态时，以液相的低沸点成分 A 的摩尔分率为 x_A、高沸点成分 B 的摩尔分率为 x_B，其液相和在平衡状态时的气相的低沸点成分 A 的摩尔分率为 y_A、高沸点成分 B 的摩尔分率为 y_B 时，定义为：

$$\alpha = (y_A/x_A)/(y_B/x_B)$$

这样，作为由相对挥发度接近于 1 体系的混合物对一方的成分进行分离的方法，便可采用萃取蒸馏法。关于分离 HFC－125 与 CFC－115 混合物的萃取蒸馏法，例如在美国专利第 5087329 号中已公开了使用碳数 1－4 的氟代烃作萃取剂的萃取蒸馏方法。

然而，在美国专利第 5 687 329 号所公开的方法中，根据其实施例 1 记载的数值进行计算时，HFC－125 与 CFC－115 的相对挥发度为约

1.2，因此，例如由 HFC－125/CFC－115＝7/93（摩尔%/摩尔%）的混合物，通过蒸馏来提高 HFC－125 的浓度到 HFC－125/CFC－115＝99.7/0.3（摩尔%/摩尔%），就需要约 40 块的理论塔板数。再有，该理论塔板数的算出是采用后述的方法。

〔发明的公开〕

因此，本发明者们针对采用萃取蒸馏法由包含 HFC－125 及 CFC－115 组成的混合物更加有效地分离 HFC－125 的方法进行锐意研究的结果，发现在由至少含有 HFC－125 及 CFC－115 而成的混合物进行萃取蒸馏时，使用由碳数 1－4 的醇类、碳数 3－7 的酮类、碳数 2－6 的醚类及硝基甲烷中选择至少 1 种的化合物，或者是由碳数 3－8 的烃、三氯乙烯及四氯化碳中选择至少 1 种的化合物作萃取剂（或溶剂）（以化合物单独或作为混合物使用），即可更加有效地、例如用非常少的理论塔板数的蒸馏塔来分离 HFC－125。

因此，本发明提供一种由 HFC－125 和 CFC－115 混合物中分离 HFC－125 的方法，其特征在于在对至少含有 HFC－125 及 CFC－115 形成的混合物进行萃取蒸馏得到 CFC－115 浓度相对低下的 HFC－125、优选的是实质上不含 CFC－115 的高浓度 HFC－125 时，使用由碳数 1－4 的醇类、碳数 3－7 的酮类、碳数 2－6 的醚类及硝基甲烷所选择的至少 1 种的化合物，或者是由碳数 3－8 的烃、三氯乙烯及四氯化碳所选择的至少 1 种的化合物作萃取剂。

即，本发明是提供以下述为特征的分离方法：通过对含有至少以五氟乙烷及一氯五氟代乙烷为主成分而成的混合物进行萃取蒸馏，得到以实质上不含一氯五氟乙烷的五氟乙烷为主成分而成的混合物，由该混合物进行分离制得五氟乙烷。在五氟乙烷的制造方法中，使用由碳数 1－4 的醇类、碳数 3－7 的酮类、碳数 2－6 的醚类及硝基甲烷中所选择的至少 1 种的化合物，或者是由碳数 3－8 的烃、三氯乙烯及四氯化碳所选择的至少 1 种的化合物作萃取剂。

在使用由碳数 1－4 的醇类、碳数 3－7 的酮类、碳数 2－6 的醚类及硝基甲烷所选择的至少 1 种的化合物作萃取剂时，作为塔残物而得到包含以五氟乙烷和萃取剂为主成分形成的混合物。

或者是在使用由碳数 3－8 的烃、三氯乙烯及四氯化碳所选择的至少 1 种的化合物萃取剂时，作为馏出物而得到含以五氟乙烷为主成分形

成的混合物.

〔附图的简单说明〕

图 1 是表示实施本发明方法之分离方法的一个具体例子的流程图.

图 2 是表示实施本发明方法之分离方法的另一个具体例子的流程图.

图中所标号码分别表示: 1 为萃取蒸馏装置、2 为含 HFC - 125 及 CFC - 115 的混合物、3 为萃取剂、4 为馏出物、5 为塔残物、6 为馏出物、7 为塔残物、8 为热交换器、9 为 HFC - 125 分离蒸馏装置、11 为萃取蒸馏装置、12 为含 HFC - 125 及 CFC - 115 的混合物、13 为萃取剂、14 为馏出物、15 为塔残物、16 为馏出物、17 为塔残物、18 为热交换器、19 为萃取剂回收蒸馏装置.

〔发明的详述〕

在本说明书中, "主成分" 这一用语是意味该成分以外的成分的量相对较少. 具体来说 "主成分" 的量若在 50 % 以上就够了, 更具体地说在 60 % 以上, 例如 80 % 以上. 再有, 在本说明书中, "实质上" 这一用语是意味最终得到五氟乙烷为主成分的混合物, 例如五氟乙烷的浓度在 90 %(重量)以上的混合物, 优选的是 99.9 %(重量)以上的混合物, 更为优选的是 99.99 %(重量)以上的混合物.

在本发明的方法中, 使用由碳数 1 - 4 的醇类、碳数 3 - 7 的酮类、碳数 2 - 6 的醚类及硝基甲烷所选择的至少 1 种的化合物作萃取剂时, 如上所述, 作为塔残物得到包含以五氟乙烷与萃取剂为主成分而成的混合物, 优选的是一氯五氟乙烷浓度在 0.1 %(重量)以下, 更优选的是在 0.01 %(重量)以下的混合物. 这种场合, 塔残物中的一氯五氟乙烷对五氟乙烷的比例, 较比在原混合物中的比例如果至少有所减少, 优选的是减为 1/10 以下, 更优选的是减少到 1/100 以下的话, 那么来自萃取蒸馏过程的馏出物的组成可不加特别限制, 馏出物既可成为含一氯五氟乙烷为主成分, 也可以五氟乙烷为主成分, 或者是以一氯五氟乙烷及五氟乙烷为主成分而成的混合物.

在本发明的方法中, 使用由碳数 3 - 8 的烃、三氯乙烯及四氯化碳所选择的至少 1 种的化合物作萃取剂时, 如上所述, 作为馏出物得到含以五氟乙烷为主成分而成的混合物, 优选的是五氟乙烷的浓度在 99.9 %(重量)以上的混合物. 这种场合, 馏出物中的五氟乙烷对一氯五氟乙

烷的比例，如果较比原来混合物的比例至少是在增加的话，优选的是增加到 10 倍以上，更优选的是增加到 100 倍以上的话，那么塔残物的组成就不加特别的限制，既可以是以含一氯五氟乙烷及萃取剂为主成分而成的混合物，也可以是以含一氯五氟乙烷、五氟乙烷及萃取剂为主成分而成的混合物。

本发明的一种状况是混合物实质上是由 HFC - 125 及 CFC - 115 构成的二组分体系。

本发明的另一种状况是，所得的塔残物例如含萃取剂及五氟乙烷为主成分而成的塔残物，或者是含一氯五氟乙烷及萃取剂为主成分而成的塔残物，可以通过蒸馏将五氟乙烷或一氯五氟乙烷由萃取剂中分离出来，从而回收萃取剂，将该萃取剂供给萃取蒸馏过程再用。

在本说明书中，所谓的萃取蒸馏是按在该领域特别是在化学工程领域一般所用的含意上来使用，意味着通过在蒸馏分离困难的二组分体系混合物中加入第 3 组分，使在原二组分体系中的相对挥发度距离 1 产生相当差距，从而使蒸馏分离容易进行，以此为特征的蒸馏操作。

在本发明中，所谓的碳数 1 - 4 的醇类是意味形成主链的碳数为 1 - 4，至少具有 1 个以上羟基的化合物，例如像碳数 1 - 4 的脂肪族醇那样的醇类，具体的有如甲醇、乙醇、丁醇、丙醇、五氟丙醇（$C_2F_5CH_2OH$）、四氟丙醇（$HCF_2CF_2CH_2OH$）、乙二醇、丙二醇、三氟乙醇。

在本发明中，所谓的碳数 3 - 7 的酮类。就是以通式 $R_1 - CO - R_2$（R_1 及 R_2 为相同或相异的脂肪族烃基）所表示的那样的酮类，具体的有如丙酮、二乙基酮、甲基乙基酮。

在本发明中，所谓的碳数 2 - 6 的醚类，是以通式 $R_1 - O - R_2$（R_1 及 R_2 为相同或相异的脂肪族烃基）所表示的醚类，具体的有如二乙醚、二甲醚、甲基乙基醚、二丙醚等。

还有，在本发明中所谓的碳数 3 - 8 的烃，包括环状烃及链状烃两方面，所谓环状烃是意味具有至少 1 个以上的环状结构的碳氢化合物，具体的环状饱和烃有如环己烷、环戊烷、环丙烷、环丁烷这样的环状饱和烃；环状不饱和烃有如苯那样的芳香族烃。链状烃包括饱和及不饱和烃两方面，具体的有如正辛烷、正己烯等。这类混合物，特别是使用石油醚及石油轻馏分油有时特别理想。

本发明者们，就由含HFC－125与CFC－115而成的混合物通过萃取蒸馏来对HFC－125进行分离的方法，针对上述的萃取剂进行了种种研究，关于其中的若干萃取剂，得到如下表1所示的HFC－125与CFC－115相对挥发度的测定结果。

表1

萃取剂	萃取剂比率[1]	相对挥发度(α)
(1) 二氯三氟乙烷[2]	0.85	1.2
(2) 二氯五氟丙烷	0.67	1.2
(3) 四氯乙烯	1.33	1.2
(4) 二氯甲烷	2.12	0.9
(5) 甲醇	1.60	0.4
(6) 乙醇	1.5	0.5
(7) 丙醇	1.2	0.76
(8) 丁醇	1.4	0.86
(9) 五氟丙醇	1.2	0.88
(10) 四氟丙醇	1.6	0.65
(11) 丙酮	0.5	0.4
(12) 环己烷	1.6	1.7
(13) 环戊烷	1.5	1.9
(14) 三氯乙烯	2.0	1.4
(15) 四氯化碳	1.6	1.5
(16) 正辛烷	1.4	1.8
(17) 石油轻馏分油	4.7	2.1
(18) 石油醚	4.0	2.1
(19) 二乙醚	1.4	0.7
(20) 硝基甲烷	1.4	0.4

注：[1] 萃取剂比率 = 萃取剂重量/（HFC－125 + CFC－115）重量

[2] 美国专利第5087329号中公开的萃取剂

获得上述表1数据时使用的测定方法是，将密闭容器脱气至大体上

真空之后，加入所定量 HFC－125、CFC－115、萃取剂，在 20℃下放置使成气液平衡状态，对该状态的液相部组成和气相部组成，分别用气体色谱仪进行分析，求得摩尔分率，由上述通式 $\alpha = (y_A/x_A)/(y_B/x_B)$ 算出相对挥发度。

表 1 的结果表明，使用表 1 之（5）－（11）和（19）及（20）的化合物所代表的碳数 1－4 的醇类、碳数 3－7 的酮类、碳数 2－6 的醚类及硝基甲烷作萃取剂时，相对挥发度远小于 1。

使用表 1 之（12）－（18）的化合物所代表的碳数 3－8 的烃、三氯乙烯及四氯化碳作萃取剂时，相对挥发度远大于 1。因此，使用表 1 之（5）－（20）的化合物作萃取剂，由至少含有 HFC－125 及 CFC－115 而成的混合物进行萃取蒸馏来分离 HFC－125 时，预料用远少于以往理论塔板数的蒸馏装置即可进行分离。

一般说，在对 HFC－125 与 CFC－115 的混合物进行蒸馏时，有低沸点的 HFC－125 通常是在萃取蒸馏塔的塔顶部浓缩，但相对挥发度小于 1 时，例如使用（5）－（11）和（19）及（20）的化合物中的 1 种或 1 种以上作萃取剂时，则成为 CFC－115 在塔顶部浓缩。

然而，使用表 1 之（12）－（18）的 1 种或 1 种以上作萃取剂时，由于相对挥发度大于 1，所以 HFC－125 还像通常那样是在萃取蒸馏装置的塔顶部浓缩。

进而，本发明者们在使用甲醇作萃取剂，对由 HFC－125 及 CFC－115 形成的混合物进行萃取蒸馏时，就 HFC－125/CFC－115 的混合物组成及萃取剂比率对相对挥发度的影响，采用与表 1 情况同样的测定方法，通过对相对挥发度的测定，进行了更详细的研究，得到的结果列于下表 2。

表 2（使用甲醇作萃取剂的情况）

HFC－125/CFC－115 重量比	萃取剂比率[1)]	相对挥发度
99.98/0.017	1.5	0.47
99.84/0.164	2.1	0.48
97.8/2.2	3.0	0.26
97.8/2.2	1.6	0.39
97.8/2.2	0.8	0.57

97.8/2.2	0.2	0.77
80.9/19.1	1.2	0.48
38.3/61.7	1.2	0.48

注：[1] 萃取剂比率 = 甲醇重量/（HFC - 125 + CFC - 115）重量

由表 2 结果可以确认，α 在所有场合都远小于 1，通过以各种的萃取剂比率在 HFC - 125/CFC - 115 混合物中加入甲醇，作为挥发成分即可有效地分离 CFC - 115，即在对 HFC - 125/CFC - 115 混合物通过萃取蒸馏进行分离时，使用甲醇作萃取剂正合适。

其次，关于为获得例如由 HFC - 125/CFC - 115（摩尔%/摩尔%）= 0/10 的混合物浓缩至 HFC - 125/CFC - 115（摩尔%/摩尔%）= 99.9/0.1 的 HFC - 125 必须的萃取蒸馏塔之理论塔板数，将本发明的分离方法与美国专利 5087329 号中所公开实施例进行了比较。

按美国专利所公开的方法，作为塔顶馏出物得到浓缩至 HFC - 125/CFC - 115（摩尔%/摩尔%）= 99.9/0.1 的 HFC - 125 必须的理论塔板数为约 26 块（这种情况是以相对挥发度 = 1.2 计算的）。相反，在本发明的方法中，使用像萃取剂（12）-（18）那样使相对挥发度大于 1 的萃取剂时，需要理论塔板数仅为约 8 块（以相对挥发度为 1.9 计算）。

再有，按本发明的方法中采用像萃取剂（5）-（11）与（19）及（20）那样使相对挥发度小于 1 的萃取剂的方法，为使 CFC - 115 作为低沸点成分在塔顶部浓缩，将浓缩至 HFC - 125/CFC - 115（摩尔%/摩尔%）= 99.9/0.1 的 HFC - 125 及萃取剂的混合物作为来自塔底的塔残物，将 CFC - 115 的浓度提高到 HFC - 125/CFC - 115（摩尔%/摩尔%）= 80/20 的混合物作为馏出物而获得，用约 6 块的理论塔板数即可完成（此种情况是以相对挥发度 = 0.4 计算的）。

在上述比较中所使用的必要理论塔板数（N）是根据通式 $\alpha^N = (y_W/x_W)/(x_D/y_D)$ 算出的。

式中，α：相对挥发度

x_D：塔顶馏出物中 HFC - 125 的摩尔分率

x_W：塔残物（蒸馏）中 HFC - 125 的摩尔分率

y_D: 塔顶馏出物中 CFC - 115 的摩尔分率

y_W: 塔残物（蒸馏）中 CFC - 115 的摩尔分率

使用相对挥发度小于 1 的萃取剂时，如上所述，萃取蒸馏过程的塔残物，由于含有萃取剂，所以在最终单独得到 HFC - 125 时，需要将 HFC - 125 与萃取剂分离。这一分离，由于 HFC - 125 与萃取剂的沸点差大，所以采取使用板式塔或填充塔等通常的蒸馏分离操作即可容易地施行。因此，通过将萃取蒸馏操作及其之后的对萃取剂进行分离的蒸馏操作相配合，即可以由至少含有 HFC - 125 及 CFC - 115 而成的混合物中将 HFC - 125 有效地进行分离。

使用相对挥发度大于 1 的萃取剂时，也如上所述，萃取蒸馏过程的塔残物是包含着萃取剂。这种情况，目的物的 HFC - 125 是作为萃取蒸馏过程的馏出物获得的，对塔残物怎样进行处理都行。不过，较为优选的是通常通过例如蒸馏从塔残物中回收萃取剂，在萃取蒸馏过程再行利用。

而且，须分离的混合物，包含 HFC - 125 及 CFC - 115 以外的第 3 组分时，要按第 3 组分的沸点，与 HFC - 125 及/或 CFC - 115 同时进行动作之点无太大不同，因此，即使是在含第 3 组分的时候，也可以采取使用本发明萃取剂的萃取蒸馏的分离方法使 HFC - 125 从 CFC - 115 中分离出来。

还有，关于在萃取蒸馏过程中萃取剂的再使用问题，在使用美国专利第 5087329 号中所公开的萃取剂时，由于 CFC - 115 是在塔底浓缩，萃取剂也是由塔底进行回收，所以萃取剂中就会大量带有 CFC - 115，当重新使用时，就需要充分分离去除 CFC - 115。这种场合，即使很少一点 CFC - 115 残存于萃取剂时，结果有的会造成给萃取蒸馏塔增加 CFC - 115，因此，有时萃取效率明显下降，蒸馏中要增加必须的理论塔板数。实际上，为了不显著降低萃取效率，对 CFC - 115 进行分离，预测蒸馏装置中必要的理论塔板数为 10 - 20 块的样子。关于这一点，在本发明的方法中，使用环烃作萃取剂时也同样如此。

另一方面，在本发明的方法中，使用像萃取剂（5）-（11）与（19）及（20）那样使相对挥发度在 1 以下的萃取剂的方法，例如萃取蒸馏过程的塔残物实质上不含 CFC - 115，因而只要将所萃取的 HFC - 125 由萃取剂加以分离即可。因此，即使 HFC - 125 有百分之几残存在萃取

剂中，在使之作为萃取剂重新使用时，也几乎不影响萃取效率。从而在回收萃取剂的蒸馏塔中必须的理论塔板数只需 2 - 5 块就足够了。在这个意义上，在本发明的方法中使用由碳数 1 - 4 的醇类、碳数 3 - 7 的酮类、碳数 2 - 6 的醚类及硝基甲烷所选择的至少 1 种作萃取剂更优选。

使用本发明萃取剂的萃取蒸馏方法，可采用一般所使用的蒸馏装置，例如板式塔、填充塔等来实施。关于蒸馏装置的各种条件（例如操作温度、操作压力、回流比、蒸馏装置的总塔板数、进料塔板的位置、供给萃取剂塔板的位置等）也无特别限制，为达到分离目的可适当进行选择。由于 HFC - 125 及 CFC - 115 具有相当低的沸点，所以在加压下进行萃取蒸馏一般较为优选，例如可采用 0 - 30Kg/cm^2 - G（表压），优选的是 10 - 20Kg/cm^2 - G 的操作压力。蒸馏装置的塔顶部及塔底部的温度是根据操作压力与馏出物及塔残物的组分来决定。考虑到冷凝器的温度及再沸器的温度，为了经济地进行蒸馏操作，使塔顶部的温度在 - 40 ~ 50 ℃、塔底部的温度在 - 20 ~ 70 ℃的程度为优选。

在本发明的方法中，可采用分批式、或连续式，根据情况也可以间断式地进行取出及/或投入的半连续式地进行。不过，关于萃取剂则需要连续地供给蒸馏装置。

在本发明的方法中，萃取蒸馏时所供给的萃取剂（ S ）对所供给的要分离的投入混合物（ F ）（ HFC - 125 及 CFC - 115 ）的比例（ S/F ）会影响到分离的程度。一般来说，这一比例可根据萃取蒸馏处理的混合物 HFC - 125/CFC - 115 的组成及所分离的 HFC - 125 中容许残存的 CFC - 115 浓度等适当进行选择。此时，对萃取蒸馏装置的必须理论塔板数可连系这一比例适当地进行选择。

一般说，这一比例按重量基准为 0.1 - 20 的程度，优选的是 1 - 10 即可达到令人满意的分离。例如，对由 CFC - 115（ 1 摩尔% ）及 HFC - 125（ 99 摩尔% ）构成的混合物，用由萃取剂（ 5 ）-（ 11 ）与（ 19 ）及（ 20 ）中选择的萃取剂进行萃取蒸馏，把 CFC - 115 的浓度提高到 10 摩尔%（从而 HFC - 125 为 90 摩尔%）蒸馏出去 CFC - 115，从萃取剂中分离出含 0.1 摩尔% 以下 CFC - 115 的 HFC - 125（从而 HFC - 125 在 99.9 摩尔% 以上）。为此，萃取蒸馏中的必要理论塔板数例如为 5 - 30 块，萃取剂对由 HFC - 125 及 CFC - 115 构成的混合物之重量比例如为 1 - 10 倍便足够了。

〔实施本发明具体情况的说明〕

下面，参照附图 1 的流程图，以采用使 HFC - 125 与 CFC - 115 的相对挥发度在 1 以下的萃取剂时的例子，对使用甲醇时包括重新利用的本发明方法作进一步详细地说明。

含 HFC - 125 及 CFC - 115 形成的混合物 2〔例如 HFC - 125/CFC - 115（摩尔%/摩尔%）=90/10〕供给例如加压（譬如 15Kg/cm^2 - G）下操作的萃取蒸馏装置 1。蒸馏装置 1 使用的理论塔板数为例如约 10 块的装置，将混合物 2 重量的例如约 5 倍的甲醇 3 供给蒸馏装置 1（例如从上起第 1 块理论塔板）。在这样的条件下，将混合物供给例如从上起第 5 块塔板的理论塔板，回流比按 10 进行操作时，即可从塔顶部获得 HFC - 125/CFC - 115（摩尔%/摩尔%）= 10/90 的混合物馏出物 4。而且，从塔底分馏出 HFC - 125/CFC - 115（摩尔%/摩尔%）=99.9/0.1 比例的含甲醇的混合物的塔残物（甲醇浓度为 85 %）。将其供给加压（例如 12Kg/cm^2 - G）操作的蒸馏装置 9，由塔顶部作为馏出物得到实质上不含甲醇及 CFC - 115 的 HFC - 125。由蒸馏装置 9 的塔底部作为塔残物 7 回收实质上不含 HFC - 125 的甲醇，将其供给萃取蒸馏装置 1 再用作萃取剂。再使用的甲醇是根据需要经由热交换器 8 加热或冷却之后供给蒸馏装置 1。

在本发明的方法中，供给萃取剂的萃取蒸馏装置的塔板位置，不管是使用哪种萃取剂的情形，都定在距供给混合物的塔板位置的上方为优选。因此，可以与供给回流的塔板在同一塔板上供给萃取剂为优选。然而，根据情况也可以与混合物在同一塔板上供给萃取剂，或者是在向蒸馏装置供给混合物之前，预先与萃取剂混合，然后供给蒸馏装置也可以。

具体地说，在使用甲醇作萃取剂时，较优选的是在距离供给混合物的塔板、按理论塔板数是 3 - 5 块上方的塔板上供给甲醇。

采用这样的装置及操作，即可由含 CFC - 115 及 HFC - 125 的混合物分离出实质上不含 CFC - 115 的 HFC - 125。

下面，以使用萃取剂（12）-（18）那样使 HFC - 125 与 CFC - 115 的相对挥发度大于 1 的萃取剂时为例，对使用环戊烷时也包括其再利用的本发明方法，参照图 2 的流程图，作进一步地详细说明。

含 HFC - 125 及 CFC - 115 形成的混合物 12〔例如 HFC - 125/CFC - 115（摩尔%/摩尔%）=90/10〕供给在加压（例如 15Kg/cm^2 - G）

下操作的萃取蒸馏装置 11。萃取蒸馏装置使用的是理论塔板数为 20 块的装置，将混合物 12 重量的比例如约 3 倍的环戊烷 13 供给蒸馏装置 11（例如从上起第 5 块的理论塔板）。在这样的条件下，将混合物 12 在由上起第 13 块的理论塔板上供给，以回流比 10 进行操作时，可由塔顶部得到例如 HFC - 125/CFC - 115（摩尔%/摩尔%）= 99.9/0.1 比例的混合物的馏出物 14。

由蒸馏装置 11 的塔底得到塔残物 15（环戊烷浓度 70 %）例如 HFC - 125/CFC - 115（摩尔%/摩尔%）的比例为 10/90 的含环戊烷组成的化合物，将其供给在加压 12Kg/cm^2 - G 下进行操作的蒸馏装置 19，由塔顶部可以得出馏出物 16 实质上不含环戊烷的 HFC - 125/CFC - 115（摩尔%/摩尔%）= 10/90 比例的混合物。

由蒸馏装置 19 的塔底部回收塔残物 17 实质上不含 HFC - 125 及 CFC - 115 的环戊烷，将其供给萃取蒸馏装置 11，作为萃取剂再利用。再用的环戊烷，根据需要由热交换器 18 加热或冷却后，供给蒸馏装置 11。

供给环戊烷的萃取蒸馏装置 11 的塔板位置，如上所述以距供给混合物 12 的塔板位置的上方为优选，更优选的是距供给混合物的塔板按理论塔板数在 7 - 10 范围之上。

按照这样的装置及操作，即可由含 CFC - 115 及 HFC - 125 的混合物中分离实质上不含 CFC - 115 的 HFC - 125。

〔实施例〕

采用塔顶部备有冷凝器的直径 100mm、理论塔板数 10 块（实际塔板数 15 块）的萃取蒸馏塔，将由 HFC - 125 及 CFC - 115 组成的混合物〔HFC - 125/CFC - 115（重量/重量）= 99/1〕通过以操作压力约 7Kg/cm^2 - G（塔顶）运转的萃取蒸馏塔进行处理。作为萃取剂添加的甲醇是在由上起第 2 块的塔板上供给，要蒸馏的混合物是在 38 ℃下由上起第 5 块塔板上加入。

作为塔顶馏出物得到被浓缩的 CFC - 115（含 HFC - 125）。在此蒸馏操作中，回流比为 200。在 45 ℃下由塔底抽出实质上不含 CFC - 115 的 HFC - 125 及甲醇的混合物。

此时的物料平衡如下表 3 所示。

表 3

	总流量 (Kg/hr)	HFC-125 (重量%)	CFC-115 (重量%)	甲醇 (重量%)
投入				
萃取剂（甲醇）	50			100
HFC - 125/ CFC-115 混合物	10	99	1	
产出				
馏出物	1	89	9.9	1.1
塔残物	59	14.9	0.01	85

由蒸馏装置塔底抽出的含 HFC - 125 及甲醇与少量 CFC - 115 的塔残物，送入直径 80mm、理论塔板数 5 块（实际塔板数 7 块）的另外的蒸馏装置，在操作压力 5Kg/cm^2 - G、回流比 10 的条件下进行蒸馏，由塔顶得到 HFC - 125/CFC - 115（重量/重量），甲醇作为塔残物。塔残物中的 CFC - 115 在 0.01%以下。此甲醇可再用作萃取蒸馏的萃取剂。

说 明 书 附 图

图 1

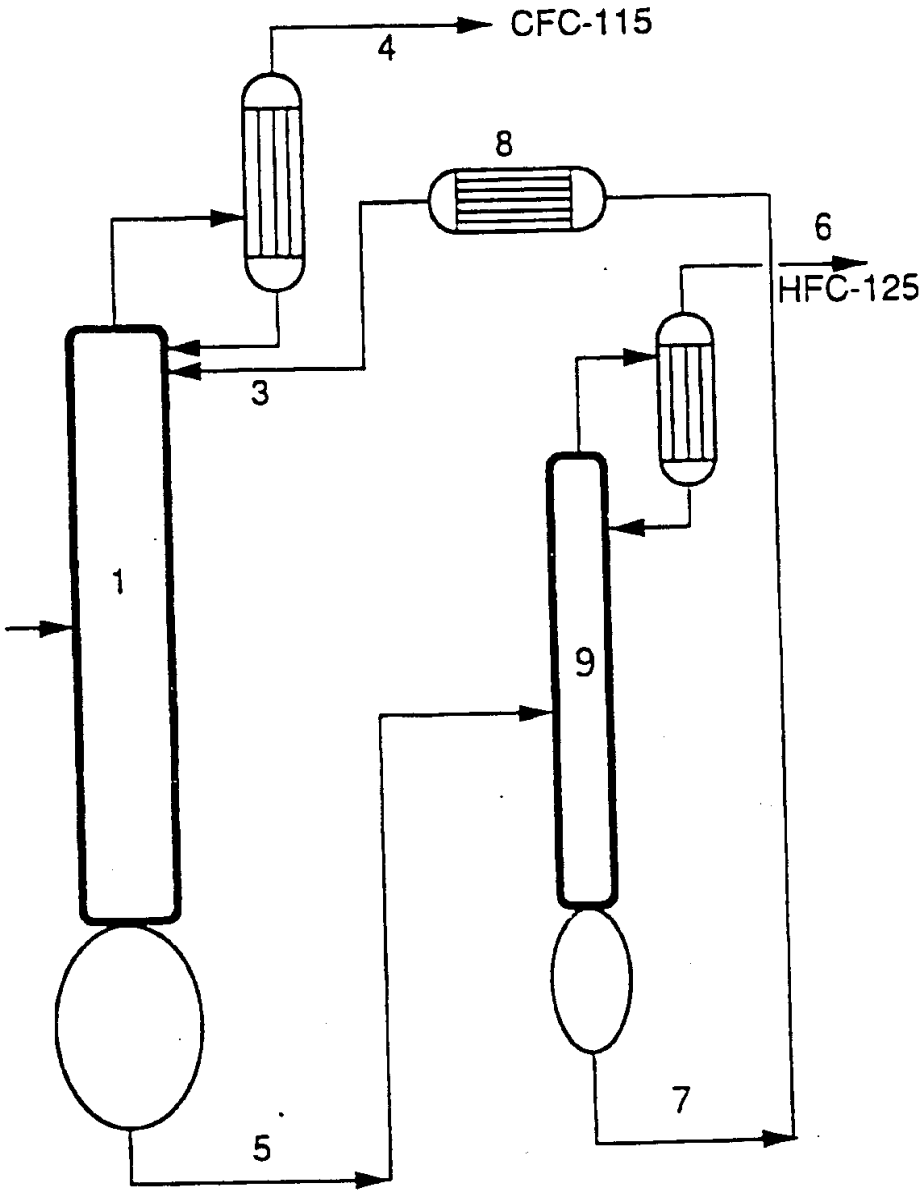


图 2

