



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96198643.3

[43] 授权公告日 2003 年 6 月 4 日

[11] 授权公告号 CN 1110449C

[22] 申请日 1996.9.24 [21] 申请号 96198643.3

[30] 优先权

[32] 1995.10.10 [33] GB [31] 9520644.7

[32] 1995.10.10 [33] GB [31] 9520645.4

[32] 1996.6.10 [33] GB [31] 9612118.1

[32] 1996.6.10 [33] GB [31] 9612117.3

[86] 国际申请 PCT/GB96/02348 1996.9.24

[87] 国际公布 WO97/13719 英 1997.4.17

[85] 进入国家阶段日期 1998.5.28

[71] 专利权人 英尼奥斯费罗控股有限公司

地址 英国汉普郡

[72] 发明人 P·N·埃温 C·J·施尔德斯

C·罗伯茨

[56] 参考文献

GB1332968A 1973.10.10

W09420412 1994.09.15

审查员 周 荃

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 马崇德 罗才希

权利要求书 3 页 说明书 11 页 附图 1 页

[54] 发明名称 分离和回收氟化氢的方法以及制备含氟有机化合物的方法

[57] 摘要

自包括有机化合物,尤其是含氟有机化合物的混合物中,分离和回收氟化氢的方法,方法包括用碱金属氟化物的氟化氢溶液萃取、相分离和回收。用于以氟化氢氟化原料来生产含氟有机化合物,以及自产物流中以相似的过程回收氟化氢的方法。溶液可能是无水的或是含水的。

- 5 1. 自有机化合物和氟化氢混合物中分离和回收氟化氢的方法，该方法包括，在液相中将该混合物同碱金属氟化物的氟化氢溶液接触，进行上层有机相与下层含有碱金属氟化物的氟化氢相的相分离，自下层氟化氢相回收氟化氢。
2. 权利要求1所述的方法，其中包括在液相中将该混合物同基本上是无水的碱金属氟化物的氟化氢溶液接触，进行上层有机相与下层含有碱金属氟化物的氟化氢相的相分离，自下层氟化氢相中回收氟化氢。
- 10 3. 权利要求1所述的方法，其中包括在液相中将该混合物同碱金属氟化物的氟化氢水溶液接触；进行上层有机相与下层含有碱金属氟化物的氟化氢相的相分离；自下层氟化氢相回收氟化氢。
- 15 4. 前面任意一项权利要求中所述的方法，其中碱金属氟化物包括氟化钾和/或氟化铯。
5. 权利要求1至3中任何一项所述的方法，其中通过蒸馏自下层氟化氢相回收氟化氢。
6. 权利要求5所述的方法，其中蒸馏在一个闪蒸容器或蒸馏柱中进行。
- 20 7. 权利要求1至3中任何一项所述的方法，其中任何残存的、含有氟化氢的、自下层氟化氢相回收氟化氢后保留下来的碱金属氟化物进行循环，与待分离的混合物接触。
8. 权利要求1至3中任何一项所述的方法，其中自含有少于25重量%的氟化氢的混合物中回收氟化氢。
- 25 9. 权利要求1至3中任何一项所述的方法，其中有机化合物和氟化氢形成共沸或接近共沸的组合物。

10. 权利要求 1 至 3 中任何一项所述的方法，其中一个含有氟化氢的物流来自上层有机相并且再循环到生产所期望的有机化合物的反应器中，和/或者再循环到含有有机化合物的物流中。

11. 权利要求 1 至 3 中任何一项所述的方法，其中碱金属氟化物的氟化氢溶液中碱金属氟化物的浓度是 20 重量%至 80 重量%。

12. 权利要求 1 至 3 中任何一项所述的方法，其中有机化合物包括含卤素的有机化合物。

13. 权利要求 12 所述的方法，其中有机化合物包括氢氟烷烃、氢氯氟烷烃、氯氟烷烃和/或氢氟醚。

14. 权利要求 13 中所述的方法，其中有机化合物选自下述一种或几种化合物：1,1,1,2-四氟乙烷 [HFC134a]、1,1,2,2-四氟乙烷 [HFC134]、氯-1,1,1-三氟乙烷 [CFC133a]、氯四氟乙烷 [HCFC124/124a]、五氟乙烷 [HFC125]、二氟甲烷 [HFC32]、氯二氟甲烷 [HCFC22]、1,1-二氟乙烷 [HFC152a]、1,1,1-三氟乙烷 [HFC143a]、1,1,1,3,3-五氟丙烷 [HFC245fa]、1,2,2,3,3-五氟丙烷 [HFC245ca] 和 1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷 [HFC227ea]、二(氟甲基)醚 [BFME]，1,1-二氟二甲基醚，1,1,1-三氟二甲基醚和五氟二甲基醚。

15. 权利要求 13 或 14 所述的方法，其中产物流在同碱金属氟化物的氟化氢溶液接触之前进行处理。

16. 制备含氟有机化合物的方法，该方法是在液相中或在气相中在氟化反应催化剂存在条件下，使有机原料同氟化氢反应，生成包括含氟有机化合物和未反应的氟化氢的产物流；产物流在液相中同碱金属氟化物的氟化氢溶液接触；使包括有该含氟有机化合物的上层相与下层的氟化氢相进行相分离；以及从下层氟化氢相中回收氟化氢。

17. 权利要求 16 所述的方法，其中有机化合物包括氢氟烷烃、氢氯氟烷烃、氯氟烷烃和/或氢氟醚。

18. 权利要求 17 中所述的方法，其中有机化合物选自下述一种或几种

化合物: 1, 1, 1, 2 - 四氟乙烷 [HFC134a]、1, 1, 2, 2 - 四氟乙烷 [HFC134]、氯
- 1, 1, 1 - 三氟乙烷 [CFC133a]、氯四氟乙烷 [HCFC124/124a]、五氟乙烷
[HFC125]、二氟甲烷 [HFC32]、氯二氟甲烷 [HCFC22]、1, 1 - 二氟乙烷
[HFC152a]、1, 1, 1 - 三氟乙烷 [HFC143a]、1, 1, 1, 3, 3 - 五氟丙烷
5 [HFC245fa]、1, 2, 2, 3, 3 - 五氟丙烷 [HFC245ca] 和 1, 1, 1, 2, 3, 3, 3 - 七氟丙烷
[HFC227ea]、二(氟甲基)醚 [BFME]，1, 1 - 二氟二甲基醚，1, 1, 1 - 三氟二
甲基醚和五氟二甲基醚。

19. 权利要求 16 至 18 中任何一项所述的方法，其中产物流在同碱金属
氟化物的氟化氢溶液接触之前进行处理。

5 分离和回收氟化氢的方法以及制备含氟有机化合物的方法

本发明是关于氟化氢的回收方法，特别是关于自有机化合物中分离氟化氢、并回收分离的氟化氢的方法。本发明对于下列情况，回收氟化氢特别有用：自含氟化氢比例较少的混合物中，例如只含少于25重量%的氟化氢的混合物中，回收氟化氢，以及自有机物与氟化氢形成共沸组合物，或接近共沸组合物的混合物中，回收氟化氢。该方法的一个具体实施方案，是自含卤素的有机化合物中、尤其是含氟的有机化合物中分离氟化氢，并回收氟化氢。

在氟化催化剂存在条件下，还含有一个或几个氟原子以外的其它原子，尤其是氯原子的卤化碳，作为反应起始物质，同氟化氢在液相或气相中进行反应，通常产生含氟的有机化合物例如氢氟碳化合物（HFCs），氢氯氟碳化合物（HCFCs）和氯氟碳化合物（CFCs）。上述反应的产物包括希望得到的含氟有机化合物，有机副产物、氯化氢、未反应的氟化氢以及其它起始物质。需要分离这些物质，并尽可能回收氟化氢，以便再利用。通常采用蒸馏法来分离和回收一部分氟化氢，但经蒸馏后的残渣中经常还残留氟化氢，尤其是当氟化氢与有机化合物形成共沸物时是如此。经常用水，尤其是含碱的水洗涤产物流，将残留的氟化氢自有机化合物中除去，洗涤后的水经适当废水处理后排掉。虽然用水洗涤是从有机化合物中除去氟化氢的有效的方法，但是氟化氢的损失，使得该方法的成本提高，因此，在水洗涤之前，应将氟化氢自产物中尽可能多的分离出来，最好基本上全部分离出来。

按照本发明，首先提供了一个自有机化合物与氟化氢的混合物中分离和回收氟化氢的方法，该方法包括：在液相中将该混合物同碱金属氟化物的氟化氢溶液接触；进行上层有机相与下层含有碱金属氟化物的氟化氢相的相分离；自下层氟化氢相回收氟化氢。

虽然任何碱金属氟化物都可以用，但优选的是氟化钾或氟化铯，尤其是氟化铯。如果需要的话，可以采用两种或两种以上的碱金属氟化物。

如果需要的话，碱金属氟化物的氟化氢溶液可能基本上是无水的。作为一种选择方式，亦可采用碱金属氟化物溶于氟化氢的水溶液中得到的溶液。

- 5 被处理的有机化合物与氟化氢混合物，可以是基本上无水的，因为无水氟化氢基本上无腐蚀作用。当使用的碱金属氟化物的氟化氢溶液基本上无水时，那么有机化合物和氟化氢的混合物优选的应是基本上无水的。虽然方法中可以有水存在，但由于水的存在，无水氟化氢的无腐蚀作用的优越性就减少了。但是水溶液也有其优点，对于给定碱金属浓度的溶液，可能更可靠地
- 10 自有机化合物和氟化氢混合物中较高水平地回收氟化氢。选用无水的，或是水溶液，这要根据特定方法中的具体需要。

- 为了提高自所述混合物中回收氟化氢的产率，将上层有机相接着再同碱金属氟化物的氟化氢溶液接触，经接触后的上层有机相以及下层的氟化氢相，可能被回收。这一程序可根据需要多次重复。根据需要，第一和可能存
- 15 在的随后的分离步骤可以适当地在一个或几个混合器/澄清槽中进行，或者在液/液萃取柱上进行。

- 上层的有机相能够用适当的方法被分离出来，并进行处理，例如，在蒸馏柱中蒸馏，回收有由化合物和/或者获得一个再循环的流路，加入到产生所需要的有机化合物的反应器中。该相中虽然氟化氢贫化，但通常包含一些残
- 20 存的氟化氢，并且在回收需要的有机化合物的蒸馏期间，这一相将提供一个或几个物流，其中含有的氟化氢可能被再循环。这些再循环的物流可能通到产生有机化合物的反应器中，或者这些再循环物流通到包含有机化合物的加工物流中，包含的有机化合物例如是本发明第一方面所描述的有机化合物和氟化氢的混合物。任何包含于回收的有机化合物中的氟化氢都可能被回收，
- 25 例如用蒸馏的方法，或用水洗除去。

换句话说，按照本发明，一个含有氟化氢的物流来自上层有机相并且再循环到生产所期望的有机化合物的反应器中，和/或者再循环到含有有机化合物的物流中。

下层的氟化氢相，通常经过蒸馏从中回收基本上是无水的氟化氢。蒸馏可在任何一个常用的蒸馏装置中进行，例如蒸馏柱，但是优选的是采用闪蒸容器，例如适当装配有再沸器和冷凝器的单级闪蒸容器。

5 从下层相中回收的氟化氢可收集起来用于另一反应，或通入产生有机化合物的反应器中再循环。富集有从被处理的产物流中萃取的氟化氢的下层相中，通常也包含一些从被处理的产物流中萃取的有机化合物。该相的蒸馏，可除去与氟化氢混在一起的这类有机化合物；然后这个混合物，可以通过进一步的分离，从有机化合物中除去至少一部分氟化氢。这些有机化合物可以如上面描述的那样再循环到产生所需要的有机化合物的反应器中，或者再循环到包括有机化合物的反应加工物流中。

在蒸馏下层相回收氟化氢时，作为残渣获得的碱金属氟化物的氟化氢溶液，能被再循环于过程中，再用于萃取处理的混合物中的氟化氢。

另一方面，按照本发明，任何残存的、含有氟化氢的、自下层氟化氢相回收氟化氢后保留下来的碱金属氟化物进行循环，与待分离的混合物接触。

15 碱金属氟化物的氟化氢溶液的密度，随着碱金属氟化物浓度的增加而增大，这样，萃取剂溶液的密度比有机化合物的大，分相时萃取剂溶液在下层。优选的，萃取剂溶液的密度要显著地大于有机化合物相的密度，以便随着它被从处理的混合物中萃取出的氟化氢稀释，它的密度不致降到接近有机化合物相的密度；这样保持了两相密度有充分的差异，达到有效的相分离。取决于处理混合物中具体的有机化合物，所需要的萃取剂溶液密度，以及碱金属氟化物在氟化氢中的溶解度，萃取剂溶液中碱金属氟化物的量，在很大范围内变化着。作为一个指导，以氟化铯为例，碱金属氟化物的重量百分浓度，典型的是约 20-80 重量%，优选的不超过 70 %。而若采用氟化钾，重量百分浓度在 20-40% 比较合适。但是应当了解，在某些情况下，碱金属氟化物的量

20 超出此范围，可能是合适的。在某些情况下，饱和溶液可能较好。

25 碱金属氟化物的氟化氢溶液是极性的，这就减少了有机化合物和氟化氢的互溶性，因而同氟化氢与有机化合物简单的相分离相比，较大量的氟化氢能从有机化合物中分离出来。

可以在任何结合温度和压力的条件下用碱金属氟化物的氟化氢溶液有效地处理混合物，使得被处理的混合物和碱金属氟化物溶液处于液相。大气压力、高于或低于大气压力都可能被采用，但优选的是采用高于大气压力的压力，直到约30巴。操作温度通常是自约-30℃到约35℃，优选的是自约50℃到约25℃，不过应当了解，若采用低的或高的压力，那么较低或较高的温度可能被采用。

本发明的方法能应用于任何含量的氟化氢混合物，不过很显然，在混合物中含大量氟化氢情况下，在采用本发明的方法处理混合物之前，用简单的蒸馏方法，除去部分氟化氢，这是有利的。从产生有机化合物的反应器中出来的产物流一般进行蒸馏，如果需要的话，还进行处理，除去一些氟化氢、任何可能存在的氯化氢和副产物，以便提供一个浓缩混合物，再按照本发明进行处理。通常，待处理的混合物中，包含少于20重量%的氟化氢，典型的包含少于10重量%的氟化氢。

本方法适用于从与有机化合物的混合物中分离和回收氟化氢，这些有机化合物与氟化氢是互溶的，因而简单的相分离不易将氟化氢与有机化合物分开。特别有益的是处理下述混合物：混合物中包含的有机化合物与氟化氢形成共沸的或类似共沸的组合物，不能通过简单的蒸馏方法从中除去氟化氢。大多数的氢碳氟化合物、氢碳氯氟化合物和氢氟醚类(hydrofluoroethers)同氟化氢形成共沸或类似共沸的混合物，此类混合物的处理是本发明的优选方案，特别是处理那些其中有机化合物是氢氟烷烃、氢氯氟烷烃、氯氟烷烃、或者氢氟醚类的混合物。但是应当知道，本发明不限于特定类型有机化合物的处理，而是适用于处理用简单的蒸馏方法不容易从中分离和除去氟化氢的所有有机化合物。

当有机化合物是氢氟烷烃、氢氯氟烷烃或者氯氟烷烃时，它通常包含1-6个碳原子，优选地是含1-4个碳原子。本方法的具体实施方案是处理含有下列一种或几种有机化合物的混合物：1,1,1,2-四氟乙烷 [HFC134a]，1,1,2,2-四氟乙烷 [HFC134]、氯代-1,1,1-三氟乙烷 [HCFC133a]、氯四氟乙烷 [HCFC124/124a]，五氟乙烷 [HFC125]，二氟甲烷 [HFC32]，氯二氟

甲烷 [HCFC22], 1,1-二氟乙烷 [HFC152a], 1,1,1-三氟乙烷 [HFC143a], 1,1,1,3,3-五氟丙烷 [HFC245fa] 1,2,2,3,3-五氟丙烷 [HFC245ca], 1,1,1,2,3,3,3-七氟丙烷 [HFC227ea]。当有机化合物是氢氟醚时 [hydrofluoroether], 它可能包含有 2 - 8 个碳原子了, 通常是 2 - 6 个碳原子。本发明的一个优选实施方案是处理的混合物中的有机化合物是一个或几个二甲醚, 例如, 二(氟甲基)醚 (BFME), 1,1-二氟二甲醚, 1,1,1-三氟二甲醚和五氟二甲醚。

本发明的另一个方面, 是提供一个生产含氟有机化合物的方法, 该方法包括: 将有机原料, 优选的是卤化碳原料, 在气相里, 在氟化催化剂存在条件下, 或者在液相里, 同氟化氢反应, 产生一个产物流, 其中包括含氟的有机化合物和未反应的氟化氢; 将此产物流, 优选的是在液相中, 同碱金属氟化物的氟化氢溶液接触; 进行有效的相分离, 上层一相包括含氟有机化合物, 下层为氟化氢相; 自下层氟化氢相中回收氟化氢。

产物流在同碱金属氟化物的氟化氢溶液接触之前, 可以先进行处理, 例如为了从产物流中除去所希望的含氟化合物之外的其它化合物。所采用的处理方法可以包括常规的分相方法, 例如蒸馏和相分离。

按照所期望得到的含氟有机化合物来选择有机化合物原料。原料可以是卤化碳, 这样就含有一个或几个卤原子, 尤其是氟和/或氯原子, 也可能含有氢。例如, 为了生产二氟甲烷, 原材料可以采用二(氟甲基)醚 [BFME] 或者二氟甲烷; 为了生产 1,1,1,2-四氟乙烷, 原材料可以包括三氯乙烯和/或 1,1,1, -三氟氯乙烷; 为了生产五氟乙烷, 卤化碳原材料可以采用全氯乙烯; 为了生产氯二氟甲烷, 可以采用氯仿作为卤化碳原材料。

然而, 生产某些产品, 原材料中不需要包含卤原子, 例如, 在我们较早公开的欧洲专利申请 EP-A-518506 或 EP-A-612309 中, 将氟化氢与甲醛接触生产 BFME。另一个可用的不含卤素的有机原料的例子是乙炔, 它同氟化氢反应来生产 HFC152a。

在液相或气相中, 可以由 BFME 制备二氟甲烷, 如我们在较早公开的欧洲专利申请 EP-A-518506 中描述的那样。在气相反应里, 根据生产 BFME 蒸汽

所采用的方法，虽然 BFME 原料可以同稀释剂，如惰性载气，例如氮，一起通入加热区，但 BFME 原料可以未被稀释形式引进加热区。将 BFME 加热以产生二氟甲烷的温度，是使得二（氟甲基）醚处于气相中，常用的温度是至少 80 °C，优选是至少 200 °C，而更加优选的是至少 250 °C。虽然较高的温度可能是有用的，如果需要的话，可至高约 700 °C，但一般需要不高于 500 °C。

在氟化氢蒸汽存在条件下，将 BFME 适当加热。氟化氢可以用作稀释剂或载气，BFME 与之共同被引进反应区域，或者将氟化氢分别地引入反应区域。

10 通过氟化三氯乙烯生产 1,1,1,2-四氟乙烷时，HF 是合适的氟化剂。优选地，反应在气相中进行。HF 的用量可能是每摩尔三氯乙烯，用 10-100，优选的是 15-60 摩尔 HF。当反应涉及 1,1,1-三氟-2-氯乙烷的氟化反应时，HF 的用量可以是每摩尔 1,1,1-三氟-2-氯乙烷，要用至多达 10 摩尔，优选的是 2-6 摩尔 HF。

15 1,1,1,2-四氟乙烷的制造方法可以按照我们早期公开的欧洲专利申请 449617 中描述的反应程序进行。

五氟乙烷的生产，可以采用我们早期公开的国际专利申请 W095/27688 和 W095/16654 中描述的方法进行。

20 氟二氟甲烷 [HCFC22] 可以采取用氟化氢氟化氯仿的方法来生产。氟化反应可以在液相中、在氟化催化剂例如 $SbCl_{(5-x)}F_x$ ($x=0-5$) 存在条件下进行，温度通常是 50-180 °C。根据需要，断续地添加氯以保持催化剂处于五价状态。反应压力可在广泛范围内变化，自低于大气压到 50 巴表压之间。较优选的反应压力是在 5-30 巴表压之间。导入反应器内的氯仿和氟化氢（液态或蒸汽态）通常的摩尔比是 1:2，产生的产品物流中通常是含有氟二氟甲烷、氯化氢、氟二氟甲烷 [HCFC21] 和未反应的氟化氢。然后该产品流
25 可以例如通过蒸馏处理，除去某些成分，例如氯化氢和氟氯甲烷，这样提供一个氟二氟甲烷和氟化氢物流，可采用本发明第一方面的方法，从这个物流中回收氟化氢。

采用氟化氢的氟化反应可以在催化剂存在条件下进行，现有技术中描述的任何常规催化剂都可以被采用，并且应当按照原料和期望的含氟产品来选择这类催化剂。

5 催化剂可能是，例如一种金属，例如 s - 区金属，如钙；p 区 - 金属，如铝，锡或锑；f - 区金属，如镧，或者 d - 区金属，如镍、铜、铁、锰、钴和铬，或者它们的合金；金属氧化物，例如氧化铬或氧化铝；金属氟化物，例如氟化铝、氟化锰或氟化铬；或者金属的氟氧化物，例如前面提到的各种金属之一的氟氧化物。催化剂中的金属优选是 d - 区或 p - 区的金属，更优选的是铬、铝或第 VIIIa 族金属。其它金属，例如锌和镍，可能促进催化剂的作用。如果用合金，其中也可包含其它金属，例如钼。优选的合金的例子包括哈斯特洛伊耐蚀镍基合金，而不锈钢是特别优选的。

15 氟化催化剂可以按下述方法调节，例如在 250 - 450 °C，将实际上干燥的 HF（含有或者不含有稀释气体氮）流过催化剂；如在我们早期专利申请 EP-A-475693 中公开的方法，在 300 - 500 °C 范围内，利用实际上干燥的 HF 和一种氧化气体如空气或氧气的混合物，可进行催化剂的再生。

现在参考附图来说明本发明的方法，该图示意性地表明一个实施该方法的工厂。本发明的方法通过处理包含氯二氟甲烷 [HCFC22] 的产物流加以说明，HCFC22 是通过氟化反应产生的，产物流中还含有未反应的氟化氢。

20 从用于生产 HCFC22 的氟化反应器中引出的产物流，经过初步纯化（未表示），例如蒸馏，得到液体产物流 1，其中包含氟化氢和 HCFC22 的混合物，该液体产物流 1 与包含着碱金属氟化物的氟化氢溶液的萃取剂物流 2 混合。碱金属氟化物的氟化氢溶液可以基本上是无水的，如果需要的话，也可以采用含水的氟化氢溶液。物流和混合时所产生的热通过热交换器 3 除去，得到的混合物物流 4 通入容器 5 中，在其中发生相分离，得到的上层 HCFC22 物流 6 含有的氟化氢比物流 1 明显减少，而得到的下层萃取剂流 7 含有的氟化氢比物流 2 多。上层的 HCFC22 物流 6 被抽出，进一步加工（图上未表示），例如蒸馏和/或洗除，回收基本上是纯的 HCFC22。在通过蒸馏进一步中工时，从物流 6 中除去的氟化氢可以再循环到生产 HCFC22 的氟化反应器中，或者再循

环到本方法的氟化氢分离阶段。

下层萃取剂物流 7 被取出，并通到蒸馏柱 8，在蒸馏柱中氟化氢被分离，并作为物流 9 而除去，之后进行收集或循环到产生 HCFC22 的氟化反应器中。含有碱金属氟化物在氟化氢中的萃取剂溶液的底部物流 10 从柱 8 排出后，作为流路 2 再循环，与热交换器前面的物流 1 混合。

在本方法的另一种并经常优选的实施方案中，柱 8 可以用一个单级的闪蒸容器来代替，它包括一个装有冷凝器的再沸器。

本发明的方法，可以批式地操作，但优选的是连续操作。

下面例子是用于解释本发明，但决不是对本发明的限制。

10

例 1

在真空不锈钢高压容器 (500ml) 中，制备具有下列组成的混合物，并在室温平衡 (约 20 °C)：

氯二氟甲烷	140g
氟化氢	171.7g
氟化钾	44g

15 摇动高压容器，以保证各成分充分混合，然后放置几分钟，使容器中各成分进行相分离。分相后，对上层有机项取样分析，发现其中含有 2.5 重量% 的氟化氢。

上面程序重复三次，各次有机相中的氟化氢重量百分比分别为 21.3%，2.25% 和 2.32%。

20 为了进行比较，不加氟化钾，重复上面程序。结果发现，氯二氟甲烷和氟化氢完全混溶，不发生相分离。

例 2

25 利用由氟化铯 (60 重量%) 的氟化氢溶液 (75g) 和 75g 氯二氟甲烷制备的混合物，重复例 1 描述的操作程序。进行三次重复试验，有机相中氟化氢的重量百分比分别为 0.223%、0.24% 和 0.32%。

例 3

按下列组成制备混合物:

氯二氟甲烷 [HCFC22]	203g
氟化氢	140g
氟化钾	100g
水	61g

5 代表着图 1 中典型的加料物流 4 的混合物, 加入到真空不锈钢高压容器 (500ml) 中, 并在室温 (约 18 °C) 下平衡。摇动高压容器, 以保证内容物的充分混合, 然后放置几分钟, 让内容物进行相分离。从上层取样, 鉴定为有机层 (主要是 HCFC22)。分析结果表明, 这一层仅含 0.02 重量%的氟化氢。下层取样鉴定为含有氟化氢和氟化钾的水层。分析结果表明, 这一层仅含 1.2 重量%的 HCFC22。

10 为了进行比较, 重复上面的操作程序。只是采用下列组成的混合物, 其中没有氟化钾:

氯二氟甲烷 [HCFC22]	201g
氟化氢	144g
水	61g

上层取样鉴定为含有 HCFC22 的有机层, 分析结果表明, 这一层含 0.85 重量%的氟化氢。下层取样鉴定为含有氟化氢的水层, 分析结果表明, 这一层含有 10.3 重量%的 HCFC22。

15

例 4

采用例 3 描述的操作程序来处理按下列组成制备的混合物:

氯二氟甲烷 [HCFC22]	201g
氟化氢	105g
氟化钾	100g
水	100g

上层取样鉴定为含 HCFC22 的有机层,分析结果表明,这一层含有 0.0019 重量%的氟化氢。下层取样鉴定为含氟化氢和氟化钾的水层,分析结果表明,该层含有 2.2 重量%的 HCFC22。

为了进行比较,重复上面的操作程序,但所用萃取剂不含氟化钾,按下面组成制备:

氯二氟甲烷 [HCFC22]	201g
氟化氢	109g
水	103g

上层取样鉴定为含氟化氢的水层,该层分析结果表明,它含 14.2 重量%的 HCFC22。下层取样鉴定为含 HCFC22 的有机层,分析结果表明,该层含有 0.53 重量%的氟化氢。

例 3 和例 4 结果表明,向氟化氢水溶液中加入氟化钾,与仅用含水氟化氢作萃取剂相比,其结果是加入氟化钾后更有效地分离 HCFC22 和氟化氢。例 4 结果进一步表明,将氟化钾加到氟化氢的 51%水溶液中,增加了溶液的密度,以致相分离时水相在下层,而不加氟化钾时,在相分离时,水相在上层。

例 3 和例 4 的结果还表明,氟化氢水溶液(不含氟化钾)在分相时,或者在下层,或者在上层,这取决于溶液中氟化氢的浓度。于是在例 3 中氟化氢浓度为 70 重量/重量%,氟化氢水溶液层(不含氟化钾)是下层;而在例 4 中,浓度为 51 重量/重量%,该氟化氢水溶液层(不含氟化钾)是上层;这也就是说,氟化氢水溶液浓度为 51%时,氟化氢水溶液的密度低于 HCFC22 的密度,而当氟化氢浓度为 70%时,氟化氢水溶液的密度改变为高于 HCFC22 的密度。这就意味着,利用氟化氢水溶液(不含氟化钾)作为萃取剂,在操作中需要特别小心监督和控制萃取剂溶液的密度,而在大规模生产中是不实际的。相反,添加了氟化钾到氟化氢水溶液中得到的萃取剂溶液,分相时总是在下层,不需要仔细地监督和控制萃取剂溶液的密度。

例 5

在一个真空不锈钢压力容器(300ml)中,按下列组成制备混合物,并

在室温（约 20℃）下平衡：

1, 1, 1, 2 - 四氟乙烷	116g
1 - 氯 - 2, 2, 2 - 三氟乙烷	13.3g
氟化氢	30g
氟化铯	34g

摇动容器，保证各成分充分混匀，然后放置几分钟，让各成分分相。分相后，上层有机相取样分析，发现其中含有 0.14 重量%的氟化氢。

为了进行比较，重复上面的步骤，只是按下列组成制备混合物，不含

5 氟化铯：

1, 1, 1, 2 - 四氟乙烷	137g
1 - 氯 - 2, 2, 2 - 三氟乙烷	17g
氟化氢	74g

这次样品中发现有 19.8 重量%的氟化氢。

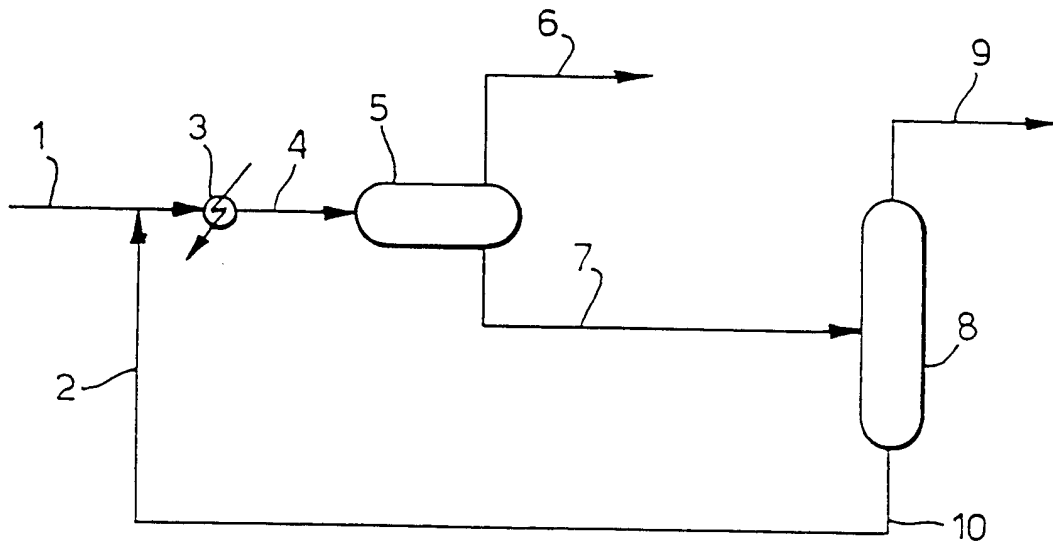


图 1