



# (12)发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 92113089.9

[51] Int.Cl<sup>3</sup>

C07C 17/38

(43) 公开日 1993年8月11日

[22]申请日 92.10.17

[30]优先权

[32]91.10.18 [33]US [31]779,534

[71]申请人 纳慕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

[72]发明人 李泰兴 D·J·巴素蒂

E·K·阪田

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 于燕生

C07C 19/08 C01B 7/19

说明书页数: 15 附图页数: 1

[54]发明名称 改进的从碳氟化合物和氟化氢的混合物中分离和回收碳氟化合物和氟化氢的方法

[57]摘要

一种从碳氟化合物和氟化氢组成的混合物为进料液中分离和回收有机相(例如:碳氟化合物为含氟氟烃、氟氟代碳氢化合物、氟代碳氢化合物和全氟化碳)的方法,其中混合物是至少一种碳氟化合物和氟化氢形成的至少一种共沸物或共沸类组合物,是将碳氟化合物/HF混合物进料液通过半渗透膜单元的进料侧,然后用传统蒸馏法进一步分离离开膜单元的碳氟化合物贫化的氟化氢渗透液和碳氟化合物富集的渗余液。通过蒸馏可回收基本上纯的碳氟化合物相和氟化氢相,并且共沸物或共沸类馏分被循环到半渗透膜单元的进料侧。

△  
20  
▽

## 权 利 要 求 书

---

1、一种从进料液为碳氟化合物和氟化氢的混合物中分离和回收有机相和氟化氢相的方法，其中所说的混合物是至少含一种碳氟化合物和氟化氢的至少一种共沸物或共沸类组合物，该法包括以下步骤：

(a) 提供一种分离氟化氢与碳氟化合物的半渗透膜装置，该膜有一个进料侧和一个渗出侧，其中所说半渗透膜的特征是，其中氟化氢相对于碳氟化合物有机相的渗透选择性至少为 3；

(b) 让碳氟化合物和氟化氢组成的进料液通过半透膜的进料侧，使得氟化氢优先通过膜而形成碳氟化合物贫化的氟化氢渗透液和碳氟化合物富集的渗余液；

(c) 蒸馏在步骤 (b) 中得到的碳氟化合物贫化的氟化氢渗透液，以此分离和回收氟化氢；并且

(d) 蒸馏在步骤 (b) 得到的碳氟化合物富集的渗余液，以此分离和回收碳氟化合物有机相。

2、如权利要求 1 所述的方法，其中所说的碳氟化合物贫化的氟化氢渗透液还有一个特征是，其氟化氢的浓度高于含氟化氢和碳氟化合物的共沸物或共沸类组合物的浓度，这样所说的共沸物或共沸类组合物也可从步骤 (c) 分离并回收，并且所说的碳氟化合物富集的渗余液还有一个特征是，其中氟化氢的浓度低于含氟化氢和碳氟化合物的共沸物或共沸类组合物的浓度，这样在步骤 (d) 也可分离和回收所说的共沸物或共沸类组合物，并且其中所说的步骤 (c) 和 (d) 分离和回收的共沸物或共沸类组合物被循环到所说的半渗透膜单元的进料侧。

3、如权利要求 1 所述的方法，其中碳氟化合物选自含 C<sub>1</sub> 到 C<sub>3</sub> 的氯氟烃、氟氯代碳氢化合物、氟代碳氢化合物和全氟化碳。

4、如权利要求 2 所述的方法，其中碳氟化合物选自含 C<sub>1</sub> 到 C<sub>3</sub> 的含氯氟烃、氟氯代碳氢化合物、氟代碳氢化合物和全氟化碳。

5、如权利要求 1 所述的方法，其中碳氟化合物是二氟甲烷。

6、如权利要求 2 所述的方法，其中碳氟化合物是二氟甲烷。

7、如权利要求 1 所述的方法，其中碳氟化合物是一氯二氟甲烷。

8、如权利要求 2 所述的方法，其中碳氟化合物是一氯二氟甲烷。

9、如权利要求 1 所述的方法，其中碳氟化合物是 2-氯-1, 1, 1, 2-四氟乙烷和 1, 1, 1, 2-四氟乙烷的混合物。

10、如权利要求 2 所述的方法，其中碳氟化合物是 2-氯-1, 1, 1, 2-四氟乙烷和 1, 1, 1, 2-四氟乙烷的混合物。

11、如权利要求 1 所述的方法，其中碳氟化合物是 2-氯-1, 1, 1, 2-四氟乙烷和五氟乙烷的混合物。

12、如权利要求 2 所述的方法，其中碳氟化合物是 2-氯-1, 1, 1, 2-四氟乙烷和五氟乙烷的混合物。

13、一种从进料液是碳氟化合物和氟化氢的混合物中分离和回收有机相和氟化氢相的方法，其中所说的混合物是至少含一种碳氟化合物和氟化氢的至少一种共沸物或共沸类组合物，该法包括以下步骤：

(a) 提供一种分离氟化氢与碳氟化合物的半渗透膜装置，该膜有一个进料侧和一个渗出侧，其中所说半渗透膜的特征是，氟化氢相对于碳氟有机相的渗透选择性至少为 3；

(b) 让碳氟化合物和氟化氢组成的进料液通过半透膜的进料侧，使得氟化氢优先通过膜而形成碳氟化合物贫化的氟化氢渗透液和碳氟化合物富集的渗余液；和

(c) 蒸馏在步骤 (b) 中得到的碳氟化合物贫化的氟化氢渗透液，以此分离和回收氟化氢，

14、一种从进料液为碳氟化合物和氟化氢的混合物中分离和回收有机相和氟化氢相的方法，其中所说的混合物是至少含一种碳氟化合物和氟化氢的至少一种共沸物或共沸类组合物，该法包括以下步骤：

(a) 提供一种分离氟化氢与碳氟化合物的半渗透膜装置，该膜有一个进料侧和一个渗出侧，其中所说半渗透膜的特征是，氟化氢相对于碳氟有机相的渗透选择性至少为 3；

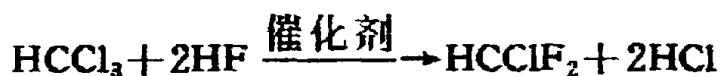
(b) 让碳氟化合物和氟化氢组成的进料液通过半透膜的进料侧，使得氟化氢优先通过膜而形成碳氟化合物贫化的氟化氢渗透液和碳氟化合物富集的渗余液；和

(c) 蒸馏在步骤 (b) 得到的碳氟化合物富集的渗余液，以此分离和回收碳氟化合物有机相。

改进的从碳氟化合物和氟化氢的  
混合物中分离和回收碳氟化合物  
和氟化氢的方法

本发明涉及一种改进的从碳氟化合物/HF 混合物中分离和回收有机相（例如碳氟化合物）和氟化氢（HF）的方法，其中由于出现或潜在地形成共沸物或类似共沸物组合物，用传统的蒸馏法分离混合物是行不通的。更具体而言，本发明涉及用半透膜单元，将碳氟化合物/HF 混合物分离成少含 HF 的流体和富集 HF 的流体，然后进行单独蒸馏。

周知的具有商业意义的含氟化合物包括含氯氟烃（CFC），含氢的含氯氟烃（HCFC）、含氢的碳氟化合物（HFC）和全氟化碳（FC）。这些化合物是用典型的包括卤代反应的方法制备的。通常是将合适的含氯烃与用作氟给予体的含氟化合物反应。最普通的是在不同的催化剂存在下，用氟化氢作为氟的给予体。该方法可通过制备一氯二氟甲烷（HCFC-22）具体说明，其中含氯烃用的是氯仿，氟源是氟化氢，如下反应所示：



在该反应中可用的催化剂包括各种金属氧化物和卤化物，并且反应可以在气相或液相中进行。在上面方法中所用氟化氢的量几乎总是比要求的化学计算用量过量并可能是十倍过量。

过量的氟化氢用来增加产率和转化率并减少反应时间。在由以上方程式具体说明的方法中，原始反应液中可能含一些未反应的  $\text{HCCl}_3$ 、低氟代物  $\text{HCCl}_2\text{F}$ 、想要的  $\text{HCClF}_2$ 、副产物  $\text{HCl}$  和未反应的  $\text{HF}$ 。通过一系列已知的方法，如蒸馏、相分离等类似方法，氯化氢可以回收成有用的无水和/或氯化氢水溶液， $\text{HCCl}_3$  和  $\text{HCCl}_2\text{F}$  可循环回收，同时大部分氟化氢可在蒸馏过程中回收。然而通过普通蒸馏，不能回收到不含氟化氢的目的产物  $\text{HCClF}_2$  ( $\text{HCFC-22}$ )，因为  $\text{HCFC-22}$  和  $\text{HF}$  形成共沸混合物（压力为 292.5 磅/英寸<sup>2</sup>（表压）时沸点为 50℃，并且基本上是 97%（wt） $\text{HCFC-22}$  和 3%（wt） $\text{HF}$  的恒沸组成）。

曾设计出不同的方法从  $\text{HCFC-22}$  与  $\text{HF}$  的共沸混合物中回收  $\text{HCFC-22}$ ，可这些方法引入许多不希望的问题。例如， $\text{HCFC-22}$  和  $\text{HF}$  的共沸混合物可用碱的水溶液洗涤把  $\text{HF}$  转变成氟盐，这样可将其与  $\text{HCFC-22}$  分离。接着  $\text{HCFC-22}$  需要干燥，然后经蒸馏纯化。被碱溶液中和的氟化氢必须排放掉，产生了后处理问题，同时还出现了本来可循环的反应剂的损失，这对经济效益不利。

另一个从  $\text{HCFC-22}$  与氯化氢的共沸混合物中回收  $\text{HCFC-22}$  的可行工艺是，将混合物与浓硫酸接触（如美国专利 3,873,629 所公开），这样选择性地使氟化氢溶入硫酸溶液中。这种方法仍需要增加洗涤分离出的  $\text{HCFC-22}$  以除去硫酸，干燥然后蒸馏的步骤。虽然氟化氢溶于浓硫酸后，通过加热该硫酸溶液，可回收氟化氢并作循环使用，但这样的回收步骤要求使用如氟化氢制备工艺中的特殊的设备条件。

Van Eijl 在美国专利 3,947,558 中建议，可以用乙二醇选择吸收溶解  $\text{HF}$ ，把氟化氢从  $\text{C}_1$ - $\text{C}_3$  氟代化合物这样的有机混

合物中分离并回收，而这些有机氟代化合物基本上不溶解。如 VanEijl 建议的该方法是基于氟代化合物和氟化氢之间不同的选择性溶解度之差。如 VanEijl 所举的例子，即使氟代化合物是全卤代化合物，该全卤代化合物在乙二醇中仍有相当的溶解度并且乙二醇在全卤代化合物中也有相当的溶解度。当氟代化合物是含氢的氟氯代化合物时，如 HCFC-22，在乙二醇中 HCFC-22 的溶解度增大，HF 在含乙二醇的 HCFC-22 中的溶解度亦增大，这对分离过程是不利的影响。

在以前，也了解到可以通过膜选择性渗透而将 HF 从非共沸体系中分离。例如，Grote 的美国专利 4,661,296 公开了用“NAFION”膜将 HF 从酰基化方法的混合物（例如，异丁酸、水和 HF）中分离。所公开的方法也是蒸馏分离法的替换法。同样，Tarasenko 在美国专利 4,424,067 中公开了使 HF 从无孔氟代聚合物膜渗透，除掉  $AsF_5$  污染物，纯化无水 HF。但也没有提出如何从共沸物中分离。

本发明提出了一种改进的方法，从碳氟化合物/氟化氢混合物中特别是其中存在或有潜在形成的共沸物或共沸类组成，用常规蒸馏的方法无法分离的混合物中分离和回收含碳氟化合物的有机相（例如：含氯氟烃，氟氯代碳氢化合物，氟代碳氢化合物和全氟化碳）和氟化氢相，本发明的改进方法包括在传统蒸馏的同时使用膜分离系统，这样形成了一个混合回收单元。特别地但不受限于此，本发明提供了一种分离基本由氟化氢和  $C_1-C_3$  的碳氟化合物组成的难于分离的共沸物或共沸类组成的方法。

因此，本发明提供的方法是从物料流体为碳氟化合物和氟化氢的混合物中分离和回收有机相和氟化氢相，其中混合物的

特征在于是由至少一种碳氟化合物与氟化氢形成的至少一种共沸物或共沸类组合物，包括的步骤有：

(a) 提供一种半渗透膜装置，用来将碳氟化合物氟化氢分离，它有进料侧和渗出侧，其中氟化氢相对于碳氟化合物有机相的渗透选择性至少为 3；

(b) 使由碳氟化合物和氟化氢组成的进料液通过半透膜的进料侧，使得氟化氢优先通过膜而形成碳氟化合物贫化的氟化氢渗透液和碳氟化合物富集的渗余液；

(c) 使步骤 (b) 中碳氟化合物贫化的氟化氢渗透液蒸馏，这样分离并回收到氟化氢；和

(d) 使步骤 (b) 中碳氟化合物富集的渗余液蒸馏，这样分离并回收了碳氟有机相。

根据本发明的一种实施方案，如果通过半透膜的渗透液或渗余液中任一种足够纯，则接着的蒸馏就不是必需的，只有其中另一种物料需要蒸馏。本发明的优选实例中，碳氟化合物贫化的氟化氢渗透液其氟化氢的浓度高于含氟化氢和碳氟化合物的共沸物或共沸类组合物中氟化氢的浓度，这样共沸物或共沸类组合也可在步骤 (c) 分离和回收，并且在碳氟化合物富集的保留液中，氟化氢的浓度低于含氟化氢和碳氟化合物的共沸物或共沸类组合物的浓度，这样共沸物和共沸类组合物在步骤 (d) 分离和回收，并且共沸物或共沸类组合物经步骤 (d) 和 (c) 分离和回收后被循环到半透膜单元的进料侧。

本发明的一个目的是提供一种有效的并且经济的方法，分离具有氟化氢和碳氟化合物组成的共沸物或共沸类混合物。本发明进一步的目的是提供一种方法，分离并回收由氟化氢和碳氟化合物组成的共沸物或共沸类混合物的各组份，而不造成任

何额外废物排放问题。本发明的更进一步的目的是提供分离具有氟化氢和碳氟化合物组成的共沸物或共沸类混合物的方法，且该法可提供基本上纯的共沸物或共沸类混合物的各组份。

当全部阅读说明书和权利要求书并把它们与附图相联系后，对实现本发明的目的及实现将出现的其它目的将一目了然。

附图简要示出据本发明一种实施方式提供的典型的改进方法，该方法是用于回收有机蒸气的。

从最广义来讲根据本发明的改进的方法，待分离的进料液可是任何一种由至少一种碳氟化合物和氟化氢组成的碳氟化合物/HF 混合物，该混合物用传统蒸馏分离困难。因此，作为本发明的目的，碳氟化合物可以泛指任一种含氯氟烃、氟氯代碳氢化合物、氟代碳氢化合物、全氟化碳（即分别为：CFC、HCFC、HFC 和 FC）或它们的混合物，它们与 HF 形成或趋向于形成一种传统蒸馏法难于分离的混合物。因此，术语中碳氟化合物意味着包括与 HF 形成或趋向于形成共沸物的碳卤化合物以及与 HF 形成或趋向于形成共沸类组合物的碳卤化合物。换句话说，本发明的进料液本身不必非在共沸或共沸类的浓度范围，只不过在蒸馏中可能形成难分离的组合物（如以下所作全面阐述）。

对本发明目的来说，术语中共沸物是指一种或多种碳氟化合物与 HF 组成的恒沸混合物，该混合物相当于单一物质，因为由部分蒸发或蒸馏产生的蒸气的组成与液体相同，也就是，该混合物蒸馏时组成不变。相类似的，对于本发明目的而言，术语中共沸类化合物，一般是指任何这种由一种或更多碳氟化合物和 HF 组成的混合物，该混合物在沸腾时基本上组成恒定（也就是，在蒸馏时，由于接近混合物中各组份沸点或因其它原因，组成变化很小或没有变化。）

具体用于本发明的碳氟化合物包括（作为举例而不是限制），至少含一个氟原子取代基的 1 至 3 个碳原子的脂族碳卤化合物。因此，术语碳氟化合物将包括含氯氟烃、含氢的含氯氟烃、全氟化碳和含 1 至 3 个碳原子的含氢的氟代烃以及它们的混合物。更特别的，碳氟化合物的实例包括：

一氯二氟甲烷 ( $\text{CHClF}_2$ , HCFC-22)

二氟甲烷 ( $\text{CH}_2\text{F}_2$ , HFC-32)

1, 2-二氯-1, 1, 2, 2-四氟乙烷 ( $\text{CClF}_2\text{CClF}_2$ , CFC-114)

1, 1-二氯-1, 2, 2, 2-四氟乙烷 ( $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{F}$ , CFC-114a)

2, 2-二氯-1, 1, 1-三氟乙烷 ( $\text{CF}_3\text{CHCl}_2$ , HCFC-123)

2-氯-1, 1, 1, 2-四氟乙烷 ( $\text{CF}_3\text{CHClF}$ , HCFC-124)

五氟乙烷 ( $\text{CF}_3\text{CHF}_2$ , HFC-125)

1, 1, 2, 2-四氟乙烷 ( $\text{CHF}_2\text{CHF}_2$ , HFC-134)

1, 1, 1, 2-四氟乙烷 ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{F}$ , HFC-134a)

1, 1-二氯-1-氟乙烷 ( $\text{CCl}_2\text{FCH}_3$ , HCFC-141b)

1-氯-1, 1-二氟乙烷 ( $\text{CClF}_2\text{CH}_3$ , HCFC-142b)

2-氯-1, 1, 1-三氟乙烷 ( $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{Cl}$ , HCFC-133a)

除了分离单独的碳氟化合物/HF 混合物以外，本发明改进的方法特别适用于分离和回收含 HF 的碳氟化合物。通常工业生产碳氟化合物包括对原料碳氟化合物连续氟化，由此造成反应产物和中间体的分布，所有这些趋向于使混合物更复杂并且用传统分离技术更难于分离和回收。因此 120 氢氟乙烷系列的

各种混合物常被发现混在一起，如像 HCFC—123、HCFC—124 和 HFC—125 的混合物或 HCFC—124 和 HFC—125 的混合物。由于实际上所有 120 碳氟化合物系列都与 HF 形成共沸物（也就是，10HF 摩尔%与 125，6.5HF 摩尔%与 124，60HF 摩尔%与 123），所以蒸馏这些混合不是可接受的分离方法。同样地，在工业上发现，CFC—114a、HCFC—124 和 HFC—134a 组成的混合物或 HCFC—124 与 HFC—134a 组成的混合物是在一起的（其中 HFC—134a 与 4 到 7 摩尔%范围 HF 形成共沸物）。这些混合物特别适合于体现本发明的优点，因为作为液/液低温相相分离的选择方案，采用蒸馏法进行分离和回收实际上是不可能的。

比较起以上的蒸馏或液/液相分离方法来，本发明提供了一种分离难以分离的含氟化氢的碳氟组合物的方法，该方法不要求加入任何额外的组份，不改变碳氟组合物的任何组份，并不产生任何额外废物的排放问题。实质上，在本发明中，难分离的碳氟组合物开始用选择性的无孔半渗透聚合物膜处理，使形成两种组成，其中各自富集了原始组合物中的这种或另一种组份（也就是，有机相或氟化氢相）。接下来的处理，如蒸馏两种组合物，可以提供基本上纯的原始组合物中的各组份。

通过参考附图并具体说明对氟化氢（HF）和一氯二氟甲烷（HCFC—22）组成的共沸物的分离，可很好地阐述和理解本发明。如前面所提到的，HCFC—22 通常是在某些金属化合物例如卤化锑作催化剂下，用过量 HF 氟化氯仿制备的。用其它主要采用蒸馏的初步纯化手段，得到 HCFC—22 和 HF 混合物，该混合物不容易用蒸馏的方法分离成纯组份，因为 HCFC—22 和 HF 形成了约含 97wt. %HCFC—22 和 3wt. %HF 的共沸混合物。如

已提到的，现有技术中，该共沸混合物通常被用碱的水溶液处理，以除去混合物中的 HF；HCFC-22 层经洗涤干燥和蒸馏得到纯化的 HCFC-22。这样的方法导致循环回到制备工艺的 HF 的损失，并额外产生了氟化物处理的问题。

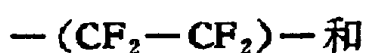
相比较图示所描绘的流程，在本发明中，以上的由 HCFC-22 和 HF 组成的共沸混合物作为碳氟化合物/HF 进料液被连续地从入口 12 通入膜分离单元 10。在分离单元 10 中，进料液与无孔半渗透聚合物膜 14 接触。由于 HF 选择性透渗通过了膜 14，分离单元 10 产生的渗透液经管 16 排出，其中 HF 的浓度被富集到与进料共沸物中它的浓度相比几乎达 10 倍或更多。同时，未渗透的渗余液经管 18 被连续抽出，其中 HF 的浓度与原始进料组成的相应流率相比按比例减少。

在上述 HCFC-22/HF 共沸物分离过程中，进入膜单元 10 的进料液可为约 25℃和约 200Psig，且含 3wt. %HF。在出口 18 的渗余液中 HF 的浓度经历一个流程回收降至 0.3wt. %左右。

根据碳氟化合物（实例中给出的 HCFC-22）和 HF 可形成共沸物这一特征，接下来的蒸馏步骤可回收纯化的碳氟化合物和纯化的 HF。经管 16 离开膜单元 10 的渗透液组合物可以在蒸馏塔 20 中蒸馏。蒸馏时塔顶少量的碳氟化合物/HF 共沸物经管 24 循环回到渗透单元 10 的进料侧，而基本上纯的 HF 经蒸馏塔底通道管 26 被回收。在流程示意图中共沸液与 HCFC-22 制备相连，从蒸馏塔 20 出来的 HF 循环到 HCFC-22 制备流程。同样，经管 18 排出膜单元 10 的未渗透的渗余组合物在蒸馏塔 22 蒸馏。从塔顶端蒸出的少量碳氟化合物/HF 共沸物经管 28 循环回到渗透单元 10 的进料侧，纯的碳氟化合物（HCFC-22）从蒸馏塔底的通道管 30 回收。当然，必要时，HF 和 HCFC-22 可接

着进行进一步纯化。此外，如果渗余液和渗透液中任一种不用蒸馏直接可以利用，则可以省去一个蒸馏塔，只留一个蒸馏塔与渗透单元相连并应当认为该法与本发明是一个等效的方法。

本发明使用的用在渗透步骤的无孔半渗透聚合物膜可以是任何一种耐氟化氢的聚合材料，该材料可以形成薄的无孔膜片并具备下面所定义的需要选择性渗透性。作为能够抵抗因长期接触 HF 而产生的降解的聚合物，优选氟代聚合物，其中包括，氟代乙烯-丙烯共聚物，聚（乙烯-氯代三氟乙烯），聚（氯代三氟乙烯）、聚（四氟乙烯）、乙烯与四氟乙烯的共聚物、聚（1, 1-二氟乙烯）、聚（全氟乙烯醚）以及类似物。优选如在美国专利 3, 282, 875；3, 718, 627；和 4, 329, 435 中公布的含羧基或磺酰基的氟代聚合物。在本发明中特别优选的全氟代膜是 Du Pont 公司生产的产品名为“NAFION”的含磺酸基的氟代聚合物或其衍生物，是由四氟乙烯和含磺酸基的全氟乙烯醚共聚的共聚物。因此，优选膜的特征是结构上为含下列重复单元的共聚物；



其中 Z 是 1 或更大的整数。这些“NAFION”膜对 HF 有高的渗透率并且同时具有很高的抗 HF 降解的性能。

以上聚合物的盐型或部分盐型（例如  $-SO_3Na$  和  $-SO_3K$ ）同样可以达到想要的选择性渗透效果。

在本发明中使用的半渗透膜单元（渗透器）可以是已知工艺中任何一种普通的设备，包括但不限于以下例子，薄层状半渗透膜（也就是所谓的板式和框架单元）、螺旋缠绕膜、空心纤维半渗透膜或类似物（包括这些装置的组合形式）。半渗透膜为

了把碳氟化合物/HF 混合物分离成 HF 富集的渗透液和 HF 贫化渗余液，必须对氟化氢和有机碳氟化合物相有不同的或选择性的渗透率。对于本发明，相对于碳氟化合物相的渗透率，必须的优选的氟化氢透过膜障碍的渗透率可以通过渗透液中 HF 浓度比进料液中 HF 浓度增大而得到确认。对本发明来说该参数将在下文作为选择性参数，可最小从 3 变化，但更典型为 10 或更大，且常超过 20。优选该选择性为 10 或更大。

在渗透分离方法中，有两个参数常认为是可增强分离效果的变量；也就是温度和渗透膜进料侧与膜的渗出侧之间的压力差。虽然增加压力差别时，对分离 HF 和碳氟化合物有一定效果，但效果并不很大。如可举例说明但不受限于此，对于 HF3wt. %和HCFC-22 97wt. %的组合物，将压力差别从大气压增加到 150 磅/英寸<sup>2</sup> (表压)，使渗透液中 HF 浓度的增加低于 4 倍。通过膜的 HF 的浓度增加四倍被认为只是分离效率的临界值。然而现在发现在 HF/HCFC-22 混合物以薄层形式湍流流过渗透膜时，在渗透液中 HF 的浓度增大二十倍。本发明中湍流的雷诺数至少为 2,000。渗透法这种浓度的增加为 HF 与 HCFC-22 的分离提供很大潜力。

以下的实施例进一步说明本发明的具体实施方案。在实施例中出现的百分数除特别指出外全部为重量百分数。

### 实施例 1

用 1 密耳厚“NAFION”全氟膜 (DuPont) 实现 HF 和 HCFC-22 的分离。装在支承物上的膜被放在可夹紧的密封的圆形装置中。膜表面以上的间隙约 0.7 厘米 (0.276 英寸)。暴露于进料 HCFC-22/HF 混合物的总表面积为 0.104 平方英尺。

HF 和 HCFC-22 的混合物装入桶形容器，并装有合适的阀门监控 HCFC-22/HF 流出该容器的流速。进料通过位于正对进料出口的 1/16" 不锈钢管进入膜装置，以使 HCFC-22/HF 混合物从进料管流过膜表面，再经第二根不锈钢管离开装置。

从渗透装置出来的气体在一个装有超级纯碳酸钾的塔内处理，吸收 HF，并将 HCFC-22 收集在聚乙烯或不锈钢桶形容器中。分离进行完后，装碳酸钾塔被切断，碳酸钾溶入已知体积的去离子水中。

用氟离子参比电极测定氟离子含量并以 HF 表示。HCFC-22 用气相色谱测定。在出口液流处装有合适的阀门控制压力，进料流率等。

同样，从膜通过的渗透液通过一个装超级纯碳酸钾的塔吸收 HF，并将 HCFC-22 收集在一个抽空的不锈钢圆桶形容器内。分析碳酸钾中的氟化物 and 收集在圆桶形容器中的 HCFC-22，提供渗透液的组成。

通过将渗透液和未渗透液中 HF 的总重量和渗透液和未渗透液中 HCFC-22 的总重量与原始进料液中 HF 和 HCFC-22 总重量进行比较，得出物料平衡。

结果在表 1 给出。

表 1

进料组成：3wt. %HF 和 97wt. %HCFC-22

压力：

进料侧：130—140

磅/英寸<sup>2</sup>（表压）

温度 = 环境温度（约 20℃）

渗出侧：（约 22" Hg 真空）

进料流速

HF 含量（wt. %）

克/平方英尺/小时	未渗透液中	渗透液中
500	0.4	16
2000	1.1	32
8000	1.7	63
10100	1.8	70

以上结果清楚显示 HF 和 HCFC-22 可以从它们的共沸物中分离。这样，在用“NAFION”全氟膜初步分离后，渗透液可被蒸馏，HCFC-22 以 HCFC-22/HF 共沸物的形式除去，留下的是基本上纯的 HF，同样，未渗透部分也可蒸馏，HF 以 HCFC-22 共沸物的形式除去，留下基本上纯的 HCFC-22。

## 实施例 2

本实施例说明分离组成为 2.8wt.%HF 和 97.2wt.%HCFC-22 的 HF 和 HCFC-22 的共沸物。用“NAFION”全氟膜作渗透膜，其表面积约 2.64 平方英尺。以上组成的 HCFC-22/HF 混合物以 8000 克/(平方英尺×小时)流速或总流速为 21,114 克/小时通过渗透膜，在约 20℃和 130—140 磅/英寸<sup>2</sup>进料压力及渗出侧约 20<sup>mm</sup>Hg 真空压力下进行。在该进料流速下，每小时有 591 克 HF 和 20,523 克 HCFC-22 被输入渗透器(也就是膜单元)。

渗透液为 378 克/小时，其中 228 克(60.3wt.%)是 HF。该渗透液将被蒸馏产生 154 克/小时共沸物(2.8wt.%HF 和 97.2wt.%HCFC-22)并以 224 克/小时速度产生基本上纯的 HF 蒸馏残液。

渗透分离中未渗透液为 20,736 克/小时，其中 363 克(1.75wt.%)为 HF 并且 20,373g(98.25wt.%)为 HCFC-22。

蒸馏该未渗透液产生 12,960 克/小时共沸混合物,其中 HF363 克和 HCFC-22 为 12,597 克。蒸馏残液是每小时 7776 克基本上纯的 HCFC-22。

从渗透液和未渗透液中蒸馏出来的共沸蒸馏液被循环到渗透分离器的进料侧。从该实施例可以清楚地看到,该分离方法是一个便利的连续的方法,如本实施例所描述的,由 HF 和 HCFC-22 组成的共沸混合物可以完全分离成各个纯组份,同时几乎不或完全不产生氟化物废料排放问题。

### 实施例 3

本实施例描述了用表面积约为 2.27 平方英尺的“NAFION”全氟渗透膜,分离由 HF、五氟乙烷 (HFC-125) 和一氟四氟乙烷 (HCFC-124) 组成的共沸类混合物,其中含 5wt. %HF 和 95wt. %有机物 (也就是 HFC-125 和 HCFC-124)。上面的组合物 (HCFC-125 和 HCFC-124) /HF 以总流速为 2,835 克/小时通过渗透膜。温度为环境温度 (约 20°C), 进料压力为 100 到 105 磅/英寸<sup>2</sup> (表压), 渗透压力约 22<sup>1/2</sup>Hg 真空。在这样的进料速度下,每小时有 141.7 克 HF 和 2,693.3 克有机物被输入渗透器。

渗透液速度为 121 克/小时,其中有 101 克 (83wt. %) 是 HF, 20 克 (17wt. %) 是有机物。该渗透液接着被蒸馏,产生 21 克/小时共沸类组合物 (5wt. %HF 和 95wt. %有机物) 馏份,蒸馏残液是基本上纯的 HF, 流速为 100 克/小时。

渗透分离器中未渗透液是 2,714.3 克/小时,其中 40.7 克 (1.5wt. %- 是 HF, 2,673.6 克 (98.5wt. %) 是有机物。蒸馏该未渗透液将产生 814 克/小时共沸类混合物,其中 40.7

克是 HF, 773. 3 克是有机物。蒸馏残液基本上是纯有机物, 其流速为 1, 900 克/小时。该残液可经简单的传统蒸馏进一步分离成单独的有机组份。

从渗透液和未渗透液中蒸馏出的共沸馏份被循环到渗透分离器的进料侧。从本例可以清楚看到, 本分离方法是一种可便利实现的连续分离方法, 并且如本例所描述的, (HFC-125 和 HCFC-124)/HF 共沸类混合物可被分离成各个纯组份, 同时几乎不或完全不产生氟化物废料排放问题。

#### 实施例 4

本实施例描述了分离由 HF, 四氟乙烷 (HFC-134a) 和一氯四氟乙烷 (HCFC-124) 组成的共沸类混合物, 其中含 0. 7wt. %HF 和 99. 3wt. %有机物 (也就是 HFC-134a 和 HCFC-124)。所用渗透膜是“NAFION”全氟膜, 其表面积约 8. 7 平方英尺。在环境温度下 (约 20℃), 进料压力约 65 磅/平方英尺 (表压) 和渗透液压力约 22" Hg 真空下, 以上 (HFC-134a 和 HCFC-124)/HF 组合物通过渗透膜的速率为 2, 000 克/平方英尺/小时, 总速率为 17, 377 克/小时。在该进料速率下, 每小时将有 122 克 HF 和 17, 257 克有机物被输入渗透器。

渗透液为 17. 6 克/小时, 其中 14 克 (80wt. %) 是 HF, 3. 6 克 (20wt. %) 是有机物。渗透液接着被蒸馏, 产生 3. 6 克/小时共沸类组合物馏份 (0. 7wt. %HF 和 99. 3wt. %有机物), 蒸馏残液基本上是纯 HF, 速率为 14 克/小时。

渗透分离器中未渗透液为 17, 359 克/小时, 其中 108 克 (0. 62wt%) 是 HF, 17, 251 克 (99. 38wt. %) 是有机物。蒸馏该未渗透液将产生 15, 375 克/小时的共沸类混合物, 其中 108

克是 HF, 15, 267 克是有机物。蒸馏残液基本上是纯有机物, 率为 1 984 克/小时, 蒸馏残液通过简单的传统蒸馏可以进一步分成单独的有机组份。

从渗透液和未渗透液中蒸馏出的共沸组份被循环到渗透分离器的进料侧。从本实施例中清楚地看到, 本分离方法是一种可便利实现的连续方法, 并且如本实施例所描述的, (HFC 134a 和 HCFC-124) /HF 共沸类混合物可以分离成各个纯组份, 且几乎无或完全无氟化物废料排放问题。

经在一定程度上具体描述和对本发明举例说明, 应当理解, 下面的权利要求书不是用以限制, 而是要提供与权利要求的每一要素的措词及其等同物相当的范围。

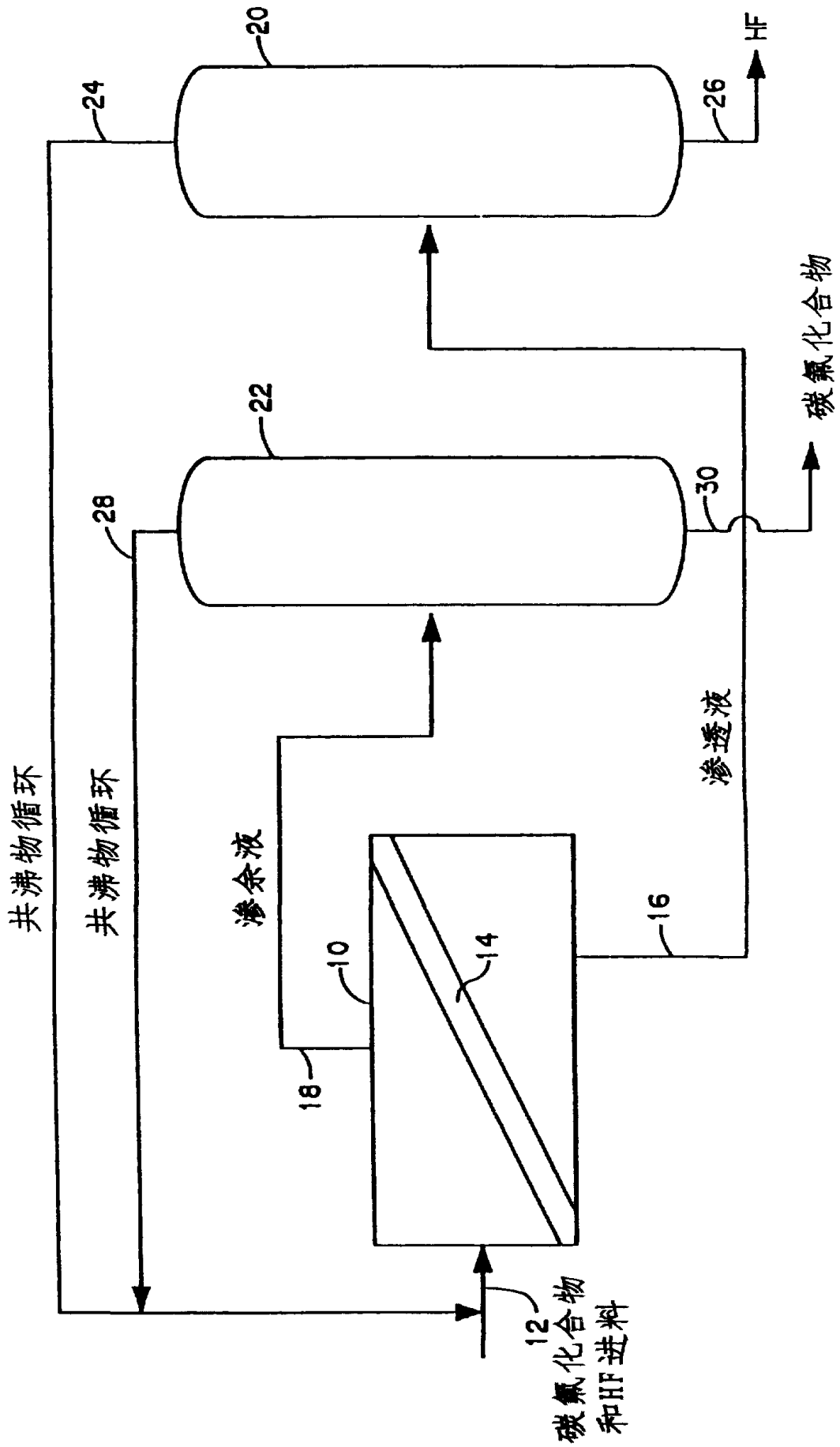


图 1