

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利说明书

C07C 17/38
C07C 19/08
C07C 19/10 C07C 19/01

[21] ZL 专利号 93105703.5

[45]授权公告日 1998 年 7 月 29 日

[11] 授权公告号 CN 1039313C

[22]申请日 93.4.13 [24]颁证日 98.4.16

[21]申请号 93105703.5

[30]优先权

[32]92.4.13 [33]JP[31]92667/92

[32]92.4.27 [33]JP[31]107656/92

[73]专利权人 大金工业株式会社

地址 日本大阪府

[72]发明人 津田武英 松本竹雄 田中义纪

小松聪 小山哲

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 杨丽琴

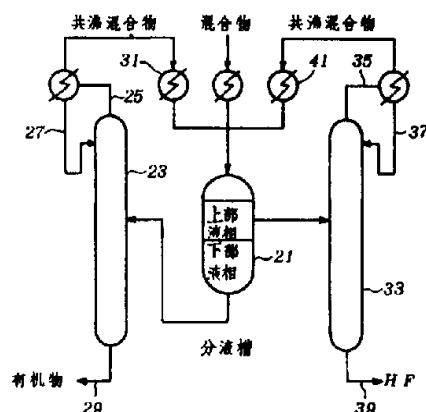
审查员 42 12

权利要求书 2 页 说明书 21 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 除去氟化氢的方法

[57]摘要

从氟化氢与二氯甲烷, 氯氟甲烷和/或二氟甲烷的混合物中有效地除去氟化氢, 可以通过蒸馏混合物除去氟化氢与二氯甲烷, 氟化氢与氯氟甲烷以及氟化氢与二氟甲烷的二组分系共沸混合物, 或者, 将混合物分液成富氟化氢的上部液相与贫氟化氢的下部液相后, 通过蒸馏各自的液相有效地进行。



权 利 要 求 书

1.一种二氯甲烷与氟化氢的共沸混合物。

2.一种氯氟甲烷与氟化氢的共沸混合物。

3.一种二氟甲烷与氟化氢的共沸混合物。

4.一种除去氟化氢的方法，其特征在于，通过蒸馏至少含氟化氢与二氯甲烷的混合物，使氟化氢作为氟化氢与二氯甲烷的共混合物而除去。

5.一种除去氟化氢的方法，其特征在于，通过蒸馏至少含氟化氢与氯氟甲烷的混合物，使氟化氢作为氟化氢与氯氟甲烷的共沸混合物而除去。

6.一种除去氟化氢的方法，其特征在于，通过蒸馏至少含氟化氢与二氟甲烷的混合物，使氟化氢作为氟化氢与二氟甲烷的共沸混合物而除去。

7.一种除去氟化氢的方法，其特征在于，通过蒸馏至少含氟化氢、二氟甲烷、氯氟甲烷和二氯甲烷的混合物，使氟化氢作为氟化氢与二氟甲烷、氯氟甲烷或/和二氯甲烷的共沸混合物而除去。

8.一种除去氟化氢的方法，其特征在于，在权利要求7所述的混合物中的氯氟甲烷/氟化氢的摩尔比为4以下的情况时，对其补加氯氟甲烷使该摩尔比为4以上之后，通过蒸馏该混合物，使氟化氢作为氟化氢与二氟甲烷、氯氟甲烷或/和二氯甲烷的共氟混合物而除去。

9.根据权利要求4~8中任何一项所述的除去氟化氢的方法，其中混合物蒸馏时的压力为 $0\text{ kg/cm}^2\text{ G} \sim 22\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ 。

1 0. 除去氟化氢的方法，其特征在于将至少含氟化氢与氯氟甲烷的混合物冷却至 -20°C 以下，分离成富氟化氢的上部液相与富氯氟甲烷的下部液相，并从下部液相回收氟化氢少的氯氟甲烷。

1 1. 除去氟化氢的方法，其特征在于将至少含氟化氢、氯氟甲烷和二氯甲烷的混合物，分离成富氟化氢的上部液相和富氯氟甲烷与二氯甲烷的下部液相，并从下部液相回收氟化氢少的氯氟甲烷与二氯甲烷。

1 2. 除去氟化氢的方法，其特征在于在至少含氟化氢、氯氟甲烷与二氯甲烷的混合物中补加二氯甲烷，使该混合液的二氯甲烷 / 氯氟甲烷的摩尔比为 0.5 以上之后，将该溶液冷却至 60°C 以下，分离成富氟化氢的上部液相和富氯氟甲烷和二氯甲烷的下部液相，并从下部液相回收氟化氢少的氯氟甲烷和二氯甲烷。

1 3. 除去氟化氢的方法，其特征在于在至少含氟化氢、二氟甲烷、氯氟甲烷和二氯甲烷的混合物中，添加氯氟甲烷和二氯甲烷的混合物或者二氯甲烷，使该混合液的二氯甲烷 / 氯氟甲烷的摩尔比为 0.5 以上后，将该混合物冷却至 60°C 以下，分离成富氟化氢的上部液相和富二氟甲烷、氯氟甲烷以及二氯甲烷的下部液相，并从下部液相回收氟化氢少的二氟甲烷、氯氟甲烷以及二氯甲烷。

1 4. 根据权利要求 1 0 ~ 1 3 的任意一项记载的除去氟化氢的方法，其特征是通过蒸馏下部液相，将氟化氢作为氟化氢与氯氟甲烷、二氯甲烷和 / 或二氟甲烷的共沸混合物除去。

1 5. 根据权利要求 1 4 记载的除去氟化氢的方法，其中蒸馏混合物时的压力范围为 $0.5\text{ kg/cm}^2\text{ abs} \sim 30\text{ kg/cm}^2\text{ abs}$ 。

说明书

除去氟化氢的方法

本发明涉及从含有氟化氢（以下称 HF）和二氯甲烷（以下称 R-30）的共沸混合物，HF 和氯氟甲烷（以下称 R-31）的共沸混合物，以及 HF 和二氯甲烷（以下称 R-32）的共沸混合物及含有 HF 和 R-30，R-31 和 / 或 R-32 的混合物中除去 HF 的方法。

R-32 被看作为代替氯代二氟甲烷的致冷剂，而 R-30 和 R-31 作为 R-32 的原料。

R-30、R-31 和 / 或 R-32，通常由使 R-30 等氯化烃类，与 HF 进行反应的方法而制备。至今为止，虽然有使用将以 HF、R-30、R-31、R-32 为主组分的，通过反应生成的混合物和未反应物，通过水相进行洗涤而除去 HF 的方法，但为了中和洗涤液需要大量的碱，而且需要处理中和的废水，因而该方法并不是有效的方法。

本发明提供一种方法，是通过利用 HF 与 R-30、R-31 或者 R-32 可形成共沸混合物的这一点，根据情况，利用了 HF 和 R-30 的混合物和 / 或 HF 和 R-31 的混合物在一定条件下可以分液成上部液相及下部液相之事实，浓缩或者除去 HF 或者其它组分。

图 1 表示本发明的除去 HF 方法之一例的流程图。在图 1 中，引用标号 11 表示初期混合物流，12 表示 R-31 物流，13 表示进料流，14 表示蒸馏装置，15 表示馏出物流，16 表示回流物流，

17表示釜底液流。

图2表示本发明的除去HF方法之另一例的流程图。在图2中，引用标号21表示液液分离装置，23表示蒸馏装置，25表示馏出物流，27表示回流流，29表示釜底液流，31表示冷却器，33表示蒸馏装置，35表示馏出物流，37表示回流流，39表示釜底液流，41表示冷却器。

本发明者们对于由含HF和R-30、R-31和/或R-32的混合物除去HF的方法进行重复研究的结果，发现HF和R-30，HF和R-31，HF和R-32，各自能形成最低混合共沸物，并由此完成了本发明。这些混合物，从含有HF和R-30、R-31，和/或R-32的混合物中除去HF时可以作为蒸馏操作的回流而使用，由此能有效的地分离。

因此，本发明的第一个目的在于，提供HF与R-30，HF与R-31，HF与R-32的共沸混合物。这些共沸混合物的沸点在大气压下分别为大约12°C，大约-11°C和大约-5.3°C。

进而，本发明的第二个目的在于，提供一种利用上述的共沸现象，浓缩或者除去其任一种组分的方法。

在本说明书中所用的术语“浓缩”及“除去”是用来表示相对概念的。也就是说，在混合物中浓缩某组分，其意在于除去该组分以外的其他组分。

即，通过蒸馏含HF和R-30的混合物，将HF作为与R-30的共沸混合物除去，得到在实质上不含HF的R-30，或者实质上不含R-30的HF，以提供浓缩或者除去R-30或者HF的方法。

另外，对于含 HF 和 R-31 的混合物进行蒸馏，作为与 R-31 的共沸混合物除去 HF，得到实质上不含 HF 和 R-31，或者实质上不含 R-31 的 HF，以提供浓缩或者除去 R-31 或者 HF 的方法。

进而，通过蒸馏含 HF 和 R-32 的混合物，作为同 R-32 的共沸混合物除去 HF，得到实质上不含 HF 的 R-32，或者实质上不含 R-32 的 HF，以提供浓缩或者除去 R-32 或者 HF 的方法。

另外，本发明将组合上述各浓缩方法，对于含有 HF 与 R-30，R-31 和 / 或 R-32 的混合物进行蒸馏，作为 HF 与 R-30 的共沸混合物，HF 与 R-31 的共沸混合物和 / 或 HF 与 R-32 的共沸混合物除去 HF 或者其他组分，得到实质上不含 HF 的 R-30、R-31 和 / 或 R-32，或者得到实质上不含 R-30、R-31 和 / 或 R-32 的 HF，以提供除去或者浓缩 HF 的方法。

如前所述，在 HF 与 R-30，HF 与 R-31 以及 HF 与 R-32 的二组分体系中存在（最低）共沸混合物。这些共沸混合物是本发明者们首次发现的。

如果在大气压下蒸馏 HF 与 R-30 的混合物，就可以发现 HF / R-30 的摩尔比大约 86 / 14 以上时不可能浓缩 HF（共沸温度 12°C）之事实。换句话说，该组成比的液相与平衡状态下的气相的组成比相同。另外，HF 与 R-30 的共沸组成，其摩尔比根据压力而变化，在压力为 3.0 Kg / cm²G 时 HF / R-30 的摩尔比大约为 80 / 20，而在 15 kg / cm²G 时 HF / R-30 的摩尔比大约为 77 / 23。

另外，若在大气压下蒸馏 HF 与 R-31 的混合物，就可以

发现 HF / R - 31 的摩尔比大约为 22 / 78 以上时不能浓缩 R - 31 (共沸温度 - 11°C)。换句话说, 该组成比的液相与平衡状态下气相的组成比相同。还有, HF 与 R - 31 的共沸组成的摩尔比根据压力而变化, 在压力为 5.8 kg / cm²G 时的 HF / R - 31 的摩尔比大约为 20 / 80, 而 15 kg / cm²G 时的 HF / R - 31 的摩尔比大约为 19 / 81。

或者, 若在大气压下蒸馏 HF 与 R - 32 的混合物, 就可以发现 HF / R - 32 的摩尔比大约为 1.2 / 98.8 以上时不能浓缩 R - 32 (共沸温度 - 53°C)。换句话说, 该组成比的液相与平衡状态下的气相的组成比相同。还有, HF 与 R - 32 的共沸组成随着压力几乎没有变化。

HF 与 R - 30 的混合物, 可以通过用蒸馏装置进行直接蒸馏的手段除去 HF。由于发现了 HF 与 R - 30 形成共沸混合物, 其混合物中的 R - 30 的组成小于共沸组成的情况下, 如果将 R - 30 与 HF 的共沸混合物作为回流而使用的话, 从塔底能够有效地得到实质上不含 R - 30 的 HF。

相反, 当混合物中的 R - 30 的组成比共沸组成大的情况下, 如果将 R - 30 与 HF 的共沸混合物作为回流使用的话, 从塔底能够有效地得到实质上不含 HF 的 R - 30。

另外, HF 与 R - 31 的混合物, 可以通过使用蒸馏装置进行直接蒸馏的手段来除去 HF。由于发现了 HF 与 R - 31 形成共沸混合物, 当混合物中的 R - 31 组成大于共沸组成的情况下, 如果将 R - 31 与 HF 的共沸混合物作为回流使用的话, 从塔底能够有效地得到实质上不含 HF 的 R - 31。

相反，当混合物中R-31的组成小于共沸组成的情况下，如果将R-31与HF的共沸混合物作为回流使用的话，从塔低能够有效地得到实质上不含R-31的HF。

另外，HF与R-32的混合物，可以通过使用蒸馏装置进行直接蒸馏的手段除去HF。由于发现了HF与R-32形成共沸混合物，当混合物中的R-32组成大于共沸组成的情况下，如果将R-32与HF的共沸混合物作为回流使用的话，从塔底能够有效地得到实质上不含HF的R-32。

相反，当混合物中的R-32的组成小于共沸组成的情况下，如果将R-32与HF的共沸混合物作为回流使用的话，从塔底能够有效地得到实质上不含R-32的HF。

这些共沸蒸馏所需要的装置，只要具有通常的蒸馏需要的功能，都能使用。用板式塔或填充塔等精馏装置的情况下，其结果尤其好。另外也可以进行间歇蒸馏或者连续蒸馏的任一种。

本发明在从含有将R-30在催化剂存在下，以气相或者液相，用HF进行氟化而得的R-31和R-32以及未反应原料的R-30与HF的混合物中除去HF最为有效。下面表示本发明的最好实施方案。

在图1中表示用于本发明的分离装置之一例的流程图。通常，在上述反应中的生成物以气相取出。所得的混合物中含有R-30，

R-31、R-32、HF以及氯化烃及此外其他少量有机物。将由该混合物预先用蒸馏除去氯化烃的，以R-30、R-31、R-32以及HF为主要组分的混合物（物流11）导入蒸馏装置14。

这种情况下，发现该混合物中的R-31/HF的摩尔比大于4

时，在该混合物中加入R-31（物流12），使上述的摩尔比为4以上为好。这是由于R-31/HF的共沸组成在大气压下大约为78/22，而R-31/HF的摩尔比为4以下时，在塔底浓缩HF的理由。该蒸馏装置14中，将从塔顶馏出的与HF共沸的R-32和/或R-31的一部分作为回流（物流16）返回蒸馏装置的塔顶。在蒸馏装置的塔底部存在实质上不含HF的R-30和/或R-31，并将其作为釜底液流（物流17）取出。这样，由上述混合物中可以有效地除去HF。

这样的操作虽然能够间歇地进行，但最好用连续操作进行。

根据本发明的第三个目的，提供了利用分液操作，从含有HF与R-30、R-31和/或R-32的混合物除去HF的方法。该方法利用HF与R-30的混合物容易分离成富HF的上部液相与富R-30的下部液相，或者，HF与R-31的混合物在-20°C以下分离成富HF的上部液相与富R-31的下部液相之事实。另外，对于HF，R-30和/或R-31（根据情况也含R-32）的混合物而言，在80°C以下分离成富HF的上部液相及贫HF的下部液相。通过进行该分离的分液操作能够从HF与R-30和/或R-31（根据情况也含R-32）的混合物中浓缩或者除去HF或者其他组分。

根据第四个目的，本发明提供一种将由如上所述的分液操作而得的上部液相和/或下部液相，至少为使一种组分优先于其他组分浓缩或者除去的适当处理，例如，配合蒸馏，萃取，吸收等的处理，将由分液所得的被浓缩或者降低浓度的上部液相和/或下部液相进一步进行浓缩或者降低浓度的方法。在这种情况下中特别好的处理是上述的共

沸蒸馏处理。

因此，本发明提供了将HF与R-30的混合物分离成富HF的上部液相与富R-30的下部液相，优先地除去HF或者R-30的适当处理方法，例如通过蒸馏，包括对于任意组分至少进行浓缩，最好是实质上从另一方组分中除去的，任意成分的浓缩或者除去方法。

在本说明书中，所谓的“浓缩”是指相对增加混合物的任意种组分的浓度，而相对减少其它组分的浓度，另外，“除去”是指相对减少混合物的任意一种组分的浓度，而相对增加其它组分的浓度而使用的。因此，即使仅仅进行上述的分液操作，也成为浓缩或者除去。

另外，与R-30的情况相同，本发明提供了将HF与R-31的混合物分离成富HF的上部液相与富R-31的下部液相，并通过优先除去HF或者R-31的适当的处理方法，包含对于其任意组分至少进行浓缩，最好是实质上从其它组分中分离出来的，任意组分的浓缩或者除去方法。

因此，本发明的第四个目的在于提供一种用前面所述的方法，将HF与R-30的混合物，或者HF与R-31的混合物进行分液，并对各自的上部液相或者下部液相分别进行蒸馏，以将HF作为与R-30的共沸混合物，或者将HF作为与R-31的共沸混合物馏出除去，并根据蒸馏处理中进料的组成，从塔底得到不含HF的R-30或不含R-30的HF，或者不含HF的R-31或者不含R-31的HF，以对HF、R-30或者R-31的至少一种进行浓缩或者除去的方法。

此情况下，与HF的混合物中可以同时存在R-30及R-31（根据情况含R-32），此时也同样使之分液，将上部液相及下部

液相分别进行蒸馏。从塔顶馏出共沸混合物，根据各液相的组成从塔底可以得到实质上不含HF的R-30及R-31（根据情况有时有R-32），或者不含R-30，R-31及R-32的HF。进而，如上所述，在混合物中也可以存在R-32，此时，由于R-32与R-31有几乎相同的行为，则可以认为R-31的一部分由R-32所取代。

HF与R-30的混合物，容易分液为富R-30的下部液相及富HF的上部液相。另外，使HF与R-31的混合物通过冷却，分液为富R-31的下部液相及富HF的上部液相。也就是说，通过单纯的冷却，就可以得到与原混合物浓度相比至少富任意一种组分的浓度的上部液相及贫该组分（因此富其他组分）的下部液相。如果通过从混合物中可以有效地主要除去HF的适当处理（例如蒸馏，萃取，吸收，吸附，由碱中和等反应处理等），除去所得的贫HF的下部液相中的HF，就可以使R-30或者R-31的浓度更大。也就是说，浓缩R-30或者R-31可以除去HF。

相反，对于上部液相而言，由于富HF，则对其同样进行主要除去R-30或者R-31的适当的处理，例如进行蒸馏、萃取，吸收等，使HF的浓度大进而浓缩，可以除去R-30和/或R-31。

进一步，对含有HF、R-30、R-31和/或R-32的混合物进行冷却，得到富R-30、R-31和/或R-32的富有机物的下部液相和富HF的上部液相。对于这些同样进行从下部液相的混合物主要有效地除去HF的适当处理，使有机物浓度变大并进行浓缩，可以除去HF。对于上部液相也能够进行同样处理，可以进一步浓缩HF。

对HF与R-31混合物进行冷却相分离的温度使用 -20°C 以下的温度。在 -20°C 以上时，不管其HF与R-31的摩尔比为多少都没有出现分相现象。较好的范围为 -25°C 以下。在 -25°C 以上时，上下液相间的组成差小，因而比重差也很近，就很难分离。温度的下限为只要是R-31的凝固点(-133°C)以上的话就有限定，但一般为约 -50°C 以上。在该温度以下时，冷却需要更多的能量，经济效率不好。尤其好的温度为 $-30^{\circ}\text{C}\sim-50^{\circ}\text{C}$ 的范围。

HF含有R-30及至少R-31的情况下，特别好的分液温度是 $60^{\circ}\text{C}\sim-30^{\circ}\text{C}$ 的范围。进一步含有R-32的情况下通常也是同样的温度为好。

如果冷却HF，R-30，R-31和/或R-32的混合物时，根据全混合物的组成可以得到富有机物的下部液相及富HF的上部液相。分相温度随有机物的组成比有很大变化，R-30愈多，或者R-30与HF的组成比相同时，R-31愈多，开始分液温度愈高，例如 60°C 左右。

如上所述，由于HF与R-30、HF与R-31以及HF与R-32形成共沸混合物，从HF与R-30、R-31和/或R-32的混合物（例如，由分液而得的上部液相及下部液相），要除去HF或者有机物（R-30、R-31和/或R-32），通过将分液操作与共沸操作组合的方法就能够实施。其中，共沸蒸馏装置均能够使用具有蒸馏需要的功能的任何装置。板式塔，填充塔等精馏装置的情况下其结果尤其好。还有，也能够进行间歇蒸馏或者连续蒸馏的任何一种。

该组合，从含有将R-30在催化剂存在下以气相或液相，通过HF氟化而得到的R-31和R-32以及未反应原料R-30与HF的混合物中，除去HF时是最有效的。下面表示本发明的最好的实施方案之一。

在本发明中用的除去HF的另一例的流程图示于图2。通常，以气相取出在所述反应中的生成物，所得的混合物中含有R-30、R-31、R-32、HF以及氯化烃之外还有其他少量的有机物。从该混合物通过蒸馏预先除去氯化烃的，以R-30、R-31、R-32以及HF为主要组分的混合物，经过冷却器冷却至 -20°C 以下，导入液体分离装置21（液液分离装置，例如，液析器之类分液装置）中。将由分液装置中分离的富有机物的下部液相供给蒸馏装置23，并从蒸馏装置的上部馏出HF与有机物的共沸混合物25。此时，在蒸馏装置23中，将馏出的HF与有机物的共沸混合物的一部分，作为回流27返回蒸馏装置的顶部，而剩下的共沸混合物，通过冷却器31冷却至 -20°C 以下后，被送进液相分离装置21，重复进行上述的处理。但是，该重复操作，由于R-32的浓缩，有时需要从冷却器31抽出。在蒸馏装置23的塔底部中存在实质上不含HF的有机物，并将其作为釜底残液29取出。

另一方面，富HF的液体分离装置21的上部液相，在其可能情况下可以循环到反应体系中。在不可能的情况下，需要再有一个蒸馏装置。在图2中的蒸馏装置33中被导入上部液相，在其中分离成有机物与HF的共沸混合物和实质上不含有机物的HF。在蒸馏装置33中也同样把馏出的HF与有机物的共沸混合物35的一部分，作为回流37返回蒸馏装置的塔顶部。剩余的共沸混合物，由冷却器

41 再次冷却至 -20°C 以下后，返回液液分离装置 21 中。可以再利用实质上不含有机物的 HF 39。如此一边有效地利用全部的 HF，一边可以分离有机物。这样的操作也能够以间歇方式进行，但进行连续操作作为更好。

下面通过实施例详细说明本发明。

实施例 1

在保持真空状态的 SUS 制填充蒸馏塔（直径：25mm，填充物：麦克马洪填料，有效填充高度：1500mm）中，注入 300g（15mol）HF 和 254.7g（3mol）R-30，以全回流开始蒸馏并缓慢升高蒸馏釜温度。当塔顶压力达到 $3.0\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ ，塔顶温度为 50°C 的时候，对回流液（与馏出液相同）进行取样。分析该样品时，HF / R-30 的摩尔比为 80 / 20。

从该分析结果就很清楚，沸点比 HF 高的 R-30（HF 在大气压下的沸点 19°C （R-30 在大气压下的沸点 40°C ）在塔顶部被浓缩，并可以确认 HF 与 R-30 形成共沸混合物。

实施例 2

与实施例 1 同样，把装置保持真空，注入 20g（1mol）HF 及 548g（8mol）R-31，以全回流开始蒸馏，并缓慢升高蒸馏釜温度。

当塔顶压力达到 $5.8\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$ ，塔顶温度为 40°C 时对回流液取样。分析该样品时，其 HF / R-31 的摩尔比为 20 / 80。

从该结果就很清楚，沸点比 R-31 高的 HF（大气压下 R-31 的沸点 -9°C （大气压下 HF 的沸点 19°C ），在塔顶部被

浓缩，并可以确认HF与R-31形成共沸混合物。

实施例3

与实施例1同样把装置保持真空，注入 2 g (0.1 mol) HF及520 g (10 mol) R-32，以全回流开始蒸馏，并缓慢升高蒸馏釜温度为。当塔顶压力达到 $22 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ ，塔顶温度 40°C 时，对回流液取样。分析该样品时，其HF/R-32的摩尔比为1.2/98.8。

从该分析结果就很清楚沸点比R-32高的HF (R-32在大气压下沸点 -52°C < HF在大气压下沸点 19°C) 在塔顶部被浓缩，并可以确认HF与R-32形成共沸混合物。

实施例4

在保持真空的sus制的气液平衡测定装置 (容量75ml) 中，将与实施例1、2及3中取样液 (回流) 相同组成的HF与R-30，HF与R-31以及HF与R-32各自的混合物 (约60 g) 分别放入，并加热使之系统的压力达到依次 3.0, 5.8, $22 \text{ kg/cm}^2\text{G}$ 。从系统状态达到平衡时开始，对气相及液相取样。

取样的气相与液相的HF浓度示于下表1中

表1

混 合 物	液相HF组成 mol%	气相HF组成 mol%	压 力 kg/cm ² G	温度 °C
HF与R-30	80	81	3.0	50
HF与R-31	20	19	5.8	40
HF与R-32	0.1	0.1	22	40

从该结果很清楚地知道，气相与液相的组成在实验误差范围内几乎相等，而且HF与R-30，HF与R-31以及HF与R-32分别形成共沸混合物。

实施例5

与实施例1 同样把装置保持真空，注入 120g (6mol) HF以及509.4g (6mol) R-30，以全回流开始蒸馏，并缓慢升高蒸馏釜温度。当塔顶压力达到 3.0kg/cm²G，塔顶温度为 50°C 时，对回流液取样 (2g)。分析该样品时，其HF/R-30的摩尔比为79.2/20.8。

再一次，在全回流状态下提高蒸馏釜温度时。塔顶压力达到15 kg/cm²G，塔顶温度为112°C，并在此时取样 (2g)。分析该样品时，其HF/R-30的摩尔比为76.2/23.8。这样，HF与R-30的共沸组成，随着压力受到的影响很小。

再次，将压力恢复到3.0kg/cm²G，以全回流稳定了蒸

馏塔。稳定后，如果从塔顶缓慢取出流出液，塔顶温度慢慢上升，当塔顶温度达到与蒸馏塔釜温度相同时停止加热。从塔顶取出的液量大约为400g（包括中途取样部分），而由蒸馏塔釜得到了约含HF 10ppm的R-30约220g。

实施例6

与实施例1同样把装置保持真空，注入10g（0.5mol）HF，及548g（8mol）R-31，在全回流下开始蒸馏，并缓慢升高蒸馏塔釜温度。当塔顶压力达到5.8kg/cm²G，塔顶温度为40°C时，对回流液取样（2g）。分析该取样时，其HF/R-31的摩尔比为20.2/79.8。

再一次在全回流状态下提高蒸馏塔釜温度时，塔顶压力达到15kg/cm²G塔顶温度为64°C，并在此时取样（2g）。分析该样品，其HF/R-31的摩尔比为19.5/80.5。这样，HF与R-31的共沸组成随着压力受到的影响很小。

再一次将压力恢复到5.8kg/cm²G，以全回流稳定了蒸馏塔。稳定后，如果从塔顶缓慢取出流出液，塔顶温度慢慢上升，当塔顶温度达到与塔釜温度相同时停止加热。从塔顶取出的液量大约为300g（包括中途取样部分），而由塔釜得到了大约含HF 13ppm的R-31约250g。

实施例7

与实施例1同样把装置保持真空，注入0.05g（0.0025mol）HF及520g（10mol）R-32，在全回流下开始蒸馏，并缓慢升高塔釜温度。当塔顶压力达到22kg/cm²G，塔顶温度为40°C时对回流液取样（2g）。分析该样品，其HF

/ R-32 的摩尔比为 1.2 / 98.8。

再次，在回流状态下降低塔釜温度。使塔顶压力达到 15 kg / cm²G，塔顶温度为 35°C，并在此时取样（2 g）。分析样品，其 HF / R-32 的摩尔比为 1.2 / 98.8。这样，HF 与 R-32 的共沸组成几乎不受压力的影响。

再次，将压力恢复到 22 kg / cm²G，以全回流稳定了蒸馏塔。稳定后，如果从塔顶缓慢取出流出液，塔顶温度慢慢上升，当塔顶温度到达与塔釜温度相同时停止加热。从塔顶取出的液量大约为 300 g（包括中途取样部分），而由塔釜得到了大约含 HF 30 ppm 的 R-32 大约 210 g。

实施例 8

与实施例 1 同样把装置保持真空，注入 HF，R-30，R-31 与 R-32 的混合物，并进行蒸馏操作。此时，取样分析了蒸馏塔的回流液与塔釜残液。另外，将在混合液中使 R-31 / HF 的摩尔比为 6（表 2），2（表 3）以及摩尔比为 2 的情况下加入 R-31，使该比变为 5（表 4）的情况下的混合液，分别送入蒸馏塔，并在全回流状态下将其回流液与塔釜液的组成，同分析结果在一起分别示于表 2 ~ 表 4 中（单位：mol %）。

表2

	注入液	回流液	釜液
HF	1 0	1 5	痕量
R - 3 0	2 0	痕量	5 6
R - 3 1	6 0	6 9	4 4
R - 3 2	1 0	1 6	痕量
温 度 (°C)		2 8	5 5
压 力 (kg / cm ² G)		5	5

表3

	注入液	回流液	釜液
HF	2 0	1 9	2 2
R - 3 0	3 0	痕量	7 8
R - 3 1	4 0	6 5	痕量
R - 3 2	1 0	1 6	痕量
温 度 (°C)		2 8	6 8
压 力 (kg / cm ² G)		5	5

表4

	初 期 注入液	补加R-31 后注入液	回流液	釜液
HF	20	12.5	17	痕量
R-30	30	18.75	痕量	72
R-31	40	62.5	75	28
R-32	10	6.25	8	痕量
温 度 (°C)			30	66
压 力 (kg/cm ² G)			5	5

从以上可知, 在HF、R-30、R-31与R-32的混合物中, 若 R-31 / HF 的摩尔比为4以上时, 从混合物中可以除去HF。

实施例9

在真空状态的氟树脂制容器中, 分别填充HF与R-30, 并混合使其摩尔比成为50 / 50后, 将温度保持20°C, 静置以进行分相。测定了该状态中下部液相的HF与R-30的摩尔比。其结果HF / R-30的摩尔比为3 / 97。上部液相的HF / R-30的摩尔比为95 / 5。

实施例10

与实施例9同样，把装置保持真空，分别填充HF与R-31，并混合使其摩尔比成为50/50后，保持-40°C温度，静置以进行分相。测定该状态中下部液相的HF与R-31的摩尔比。

其结果，HF/R-31的摩尔比为10/90。上部液相的HF/R-31的摩尔比为88/12。

实施例11

与实施例9同样把装置保持真空状态，分别填充HF、R-30、R-31与R-32，并混合使其摩尔比成为50/20/20/10，后保持0°C温度，静置以进行分相。测定了该状态中下部液相的HF与R-30、R-31以及R-32的摩尔比。其结果，HF/R-30/R-31/R-32的摩尔比大约为5/41/36/18。上部液相的HF/R-30/R-31/R-32的摩尔比大约为91/1/5/3。

实施例12

与实施例9同样，把装置保持真空状态，分别填充HF、R-30、R-31与R-32并混合使之摩尔比成为50/10/30/10之后，保持0°C温度，静置以进行分相。测定了该状态中下部液相的HF与R-30、R-31以及R-32的摩尔比。其结果，HF/R-30/R-31/R-32的摩尔比大约为9/21/53/17。其下部混合物送入蒸馏塔中进行蒸馏操作。此时，使之保持全回流状态，取样分析了蒸馏塔的回流液与釜液。其结果示于表5中（单位：mol%）。

表5

	注入液	回流液	釜液
HF	9	16	痕量
R-30	21	痕量	50
R-31	53	55	50
R-32	17	29	痕量
温 度 ($^{\circ}\text{C}$)		25	52
压 力 ($\text{kg}/\text{cm}^2\text{G}$)		5	5

从以上知道，从HF、R-30、R-31与R-32的混合物，通过分液操作和蒸馏操作，从混合物中可以除去HF。

实施例13

与实施例9同样，把装置保持真空状态，注入HF、R-30、R-31的混合物，保持 60°C 温度，静置以进行分相。测定了该状态中的下部液相与上部液相的HF与R-30，R-31的摩尔比。

混合液中的HF / R-30 / R-31的组成（摩尔比）为76 / 8 / 16，因此，R-30 / R-31 的摩尔比为0.5时，虽然可以确认分液，但下部相的取样不可能，因而不可能分析组成。另外，使该混合液的组成为76 / 12 / 12，因此，对于R-30 / R-31的摩尔比为1的情况下，将其分析结果合在一起示于表6中（单

位: mol%)

表6

	注入液	上部液相	下部液相
HF	76	82	9
R-30	12	8	56
R-31	12	10	35
温 度 (°C)		60	60
压 力 (kg/cm ² G)		7.8	7.8

由此可见,本发明的较好的方案中包含除去HF的方法,其特征在于在至少含有 HF, R-31 和 R-30 的混合物中,添加R-30,使 R-30/R-31 的摩尔比为 0.5以上的混合液,冷却至 60°C 以下,使之分离成富 HF的上部液相与富R-31和 R-30的下部液相;并从该下部液相回收 HF 少的 R-31 和R-30。

实施例14

与实施例9同样,把装置保持真空状态,注入HF、R-30、R-31、R-32 的混合物,保持60°C温度,静置以进行分相。测定了该状态中的下部液相与上部液相的HF与R-30、R-31 以及R-32的摩尔比。

混合液中的HF / R - 30 / R - 31 / R - 32的组成（摩尔比）为70 / 9 / 18 / 3，从而使R - 30 / R - 31的摩尔比为0.5的情况下虽然可以确认分液，但不能由下部相取样，因而不可能分析组成。另外，使混合液的组成为70 / 13.5 / 13.5 / 3，从而对于R - 30 / R - 31的摩尔比为1的情况下，将其分析结果合在一起示于表7中（单位：mol）。

表7

	注入液	上部液相	下部液相
HF	70	77	14
R - 30	13.5	9	47
R - 31	13.5	11	31
R - 32	3	2	7
温 度 (°C)		60	60
压 力 (kg / cm ² G)		9.8	9.8

由此可见，本发明较好的另一个方案包含除去HF的方法，其特征在于在至少含有HF、R - 32、R - 31和R - 30的混合物中，添加R - 31与R - 30的混合物或者R - 30，使该混合液的R - 30 / R - 31的摩尔比为0.5以上的混合液冷却至60°C以下，使之分离成富HF的上部液相与富R - 32与R - 31以及R - 30的下部液相，并从下部液相回收HF少的R - 32与R - 31以及R - 30。

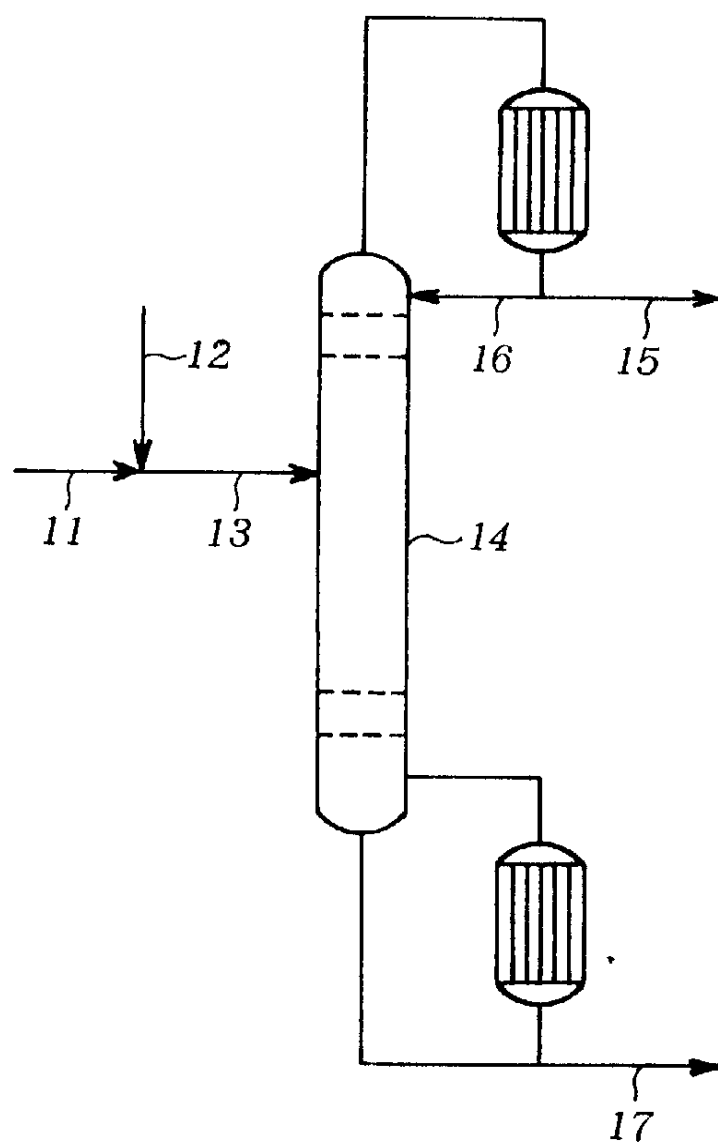


图 1

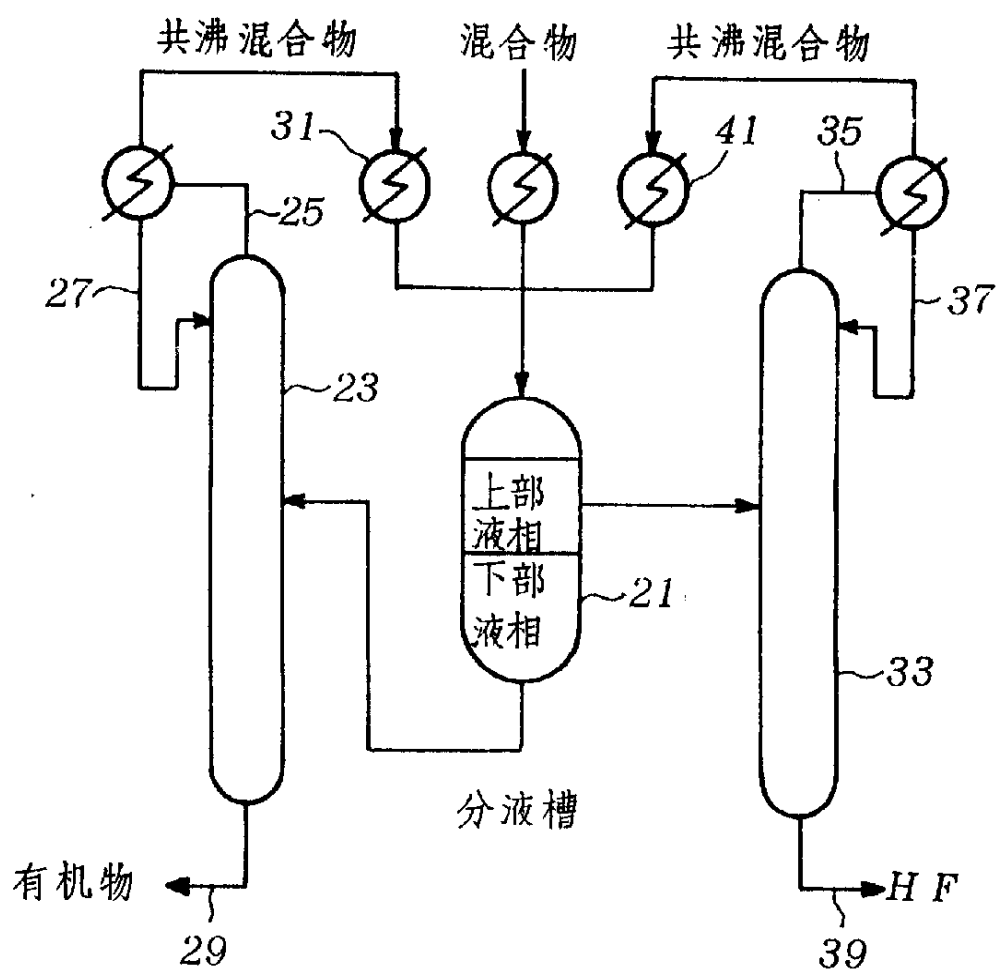


图 2