

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C07C 19/08

C07C 17/38



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 93106510.0

[45]授权公告日 1997年3月5日

[11] 授权公告号 CN 1034167C

[22]申请日 93.5.29 [24]颁证日 96.10.12

[21]申请号 93106510.0

[30]优先权

[32]92.8.20 [33]JP[31]221833/92

[73]专利权人 昭和电工株式会社

地址 日本川崎市

[72]发明人 大野博基 片村浩一 河合治之

新井龙晴 弓削定义 森户康晶

[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 田舍人

审查员 刘平

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 2 页

[54]发明名称 1,1,1,2-四氟乙烷的纯化方法

[57]摘要

纯化 1, 1, 1, 2-四氟乙烷的方法, 它包括: 使浓缩的含 HF 的 1, 1, 1, 2-四氟乙烷馏分子低温与作为萃取溶剂并且其 HF 浓度等于或高于在水-HF 共沸点时的 HF 浓度的氢氟酸接触, 从而进行两相分离并随后从被分离的下层中回收 1, 1, 1, 2-四氟乙烷, 其中用作萃取溶剂的氢氟酸的浓度为 38~70% (重量) 并且该萃取和两相分离步骤均于-35~35℃ 温度进行。按照该纯化方法, 可以从含少量 HF 的 1, 1, 1, 2-四氟乙烷馏分中经济地回收 HF。

权 利 要 求 书

1.一种由含HF的1,1,1,2-四氟乙烷浓缩馏分中纯化1,1,1,2-四氟乙烷的方法,所述含HF的1,1,1,2-四氟乙烷的浓缩馏分是由三氯乙烯与HF反应并将所得的反应产物通过蒸馏步骤进行浓缩而获得的,所述方法包括:

使含HF的1,1,1,2-四氟乙烷浓缩馏分于低温与氢氟酸接触,所述氢氟酸为萃取溶剂并且其中含HF浓度等于或高于在水-HF共沸点时的HF浓度,所述用作萃取溶剂的氢氟酸浓度为38-70%(重量);由此进行两相分离;以及随后从分出的下层液相中回收1,1,1,2-四氟乙烷,上述萃取和两相分离步骤均于-35-35℃温度进行。

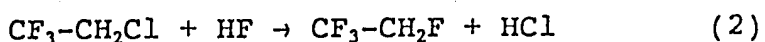
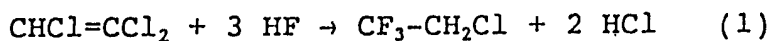
2.按照权利要求1的纯化方法,它是闭合系统,其中对由所述两相分离所得到的已分离的上层液相进行蒸馏,得到HF和氢氟酸;所述HF为馏出液并作为原料再循环与三氯乙烯反应,所述氢氟酸为底液并再循环作为萃取溶剂以接触含HF的1,1,1,2-四氟乙烷浓缩馏分。

说 明 书

1, 1, 1, 2- 四氟乙烷的纯化方法

本发明涉及1, 1, 1, 2- 四氟乙烷(以下称为“CF₃-CH₂F”或“HFC-134a”) 的纯化方法, 在该方法中, HF被从含HF的HFC-134a浓缩物中分出以再用, 所述浓缩物是通过蒸馏处理由三氯乙烯(以下称为“CCl₂=CHCl”或“三氯乙烯”) 和HF反应生产HFC-134a时生成的反应产物得到的。

当HFC-134a以三氯乙烯和HF为原料来生产时, 生产一般由两步反应来完成, 即: 第一步是使三氯乙烯与HF根据下式(1) 反应生成1, 1- 三氟- 2- 氯乙烷(以下称为“CF₃-CH₂Cl”或“HCFC-133a”) , 然后第二步使生成的HCFC- 133a与HF根据下式(2) 反应得到HFC- 134a。



这两个反应均在氧化铝- 氧化铬催化剂存在下进行, 但反应条件不同: 第一步反应是在4Kg / cm²G压力下, 于250℃以及HF / 三氯乙烯的摩尔比率为6 / 1的条件下完成的, 而第二步反应是在4Kg / cm²G压力下、于350℃以及HF / 三氯乙烯的摩尔比率为4 / 1的条件下进行的。如此生成的反应产物用蒸馏方法来分离, 该蒸馏可由几个蒸馏体系来完成。在任何蒸馏体系中, HCl作为付产物被回收用于其它目的, HF和HCFC-133a作为反应物料再循环。目标产物HFC- 134a通过蒸馏被浓缩并以含少量HCFC和HF的馏分的形式被分离。

HFC-134a馏分中含少量HCFC- 133a和HF归因于HCFC- 133a与HF的

最低共沸点和HFC-134a与HF的最低共沸点，即，在4Kg/cm²G压力下的第二步反应中，前一混合物在其HCFC-133a/HF组成比率为62mol%/38mol%时有一个41℃共沸点，而后一混合物在其HFC-134a/HF组成比率为87mol%/13mol%时有一个14℃共沸点。

因为HCFC-133a或HF由于上述原因不能仅用蒸馏方法从HFC-134a中去除，所以HF一般用碱洗的方法除去。一旦HF被去除，由于HCFC-133a和其它碳氟化合物与HFC-134a无共沸关系，因此可以用蒸馏方法将它们从HFC-134a中分离出去。

如上所述，在现有技术中从浓缩的HFC-134a馏分中除去HF是通过碱洗来完成的。但是，这样的水洗步骤不仅需要碱而且还要排出昂贵的HF并且由于需要进行废水处理又带来一个不利因素。

本发明的目的是提供1,1,1,2-四氟乙烷的纯化方法，用该方法可以经济地从含少量1,1,1-三氟-2-氯乙烷(HCFC-133a)和HF的浓缩的HFC-134a馏分中回收HF。

本发明为通过蒸馏步骤从使三氯乙烯与HF反应并浓缩后得到的含HFC-134a馏分中纯化HFC-134a的方法，它包括：使含HF的HFC-134a浓缩馏分于低温与氢氟酸接触，该酸是一个萃取溶剂并且其HF浓度等于或高于在水-HF共沸点时HF浓度，从而进行两相分离，随后从下层回收HFC-134a。

用作提取溶剂的氢氟酸的浓度最好为38-70%(重量)，而且提取和两相分离步骤最好于-35~35℃进行。

图1是说明本发明方法的实施例的流程图；

图2是说明实施本发明方法操作条件的范围的概图。

本发明的要点在于：使含少量HCFC-133a和HF浓缩的HFC-134a馏分于低温与氢氟酸接触，该酸为萃取溶剂并且其含HF的浓度等于或高于在水-HF共沸点时的HF浓度，从而进行两相分离，随后从分出的下

层中回收HFC-134a，由此可经济地分离HF。这样分离出的HF可直接再次使用。

参照图1详细解释本发明方法。

在图1中，1是反应体系，2是萃取塔，3是第一滗析器，4是洗涤塔，5是第二滗析器，6是HF回收塔，11是浓缩的HFC-134a馏分，12是从萃取塔中放出的底液，13是从第一滗析器下层出来的液体，14是从第一滗析器上层放出的氢氟酸，以及15是萃取溶剂。

图1是说明本发明HFC-134a纯化方法实施例的流程图，其中参考数字1是包括反应器和蒸馏塔的反应体系。反应体系1可以选自各种工艺流动控制系统，但该体系流出的浓缩的HFC-134a馏分可以含少量HF、HCFC-133a等并且具有不受所用反应体系支配的几乎相同的组成。浓缩的HFC-134a馏分11被导入萃取塔2。

在本发明中待纯化的浓缩HFC-134a馏分中，HFC-134a浓度一般至少为80%(重量)，最好是90%(重量)或90%以上；HF的含量少于5%(重量)，最好是2.5%(重量)以下以及HCFC-133a的含量低于20%(重量)最好是10%(重量)以下。

氢氟酸(从HF回收塔6流出的底液说明见下文)作为萃取溶剂15被导入萃取塔2，其HF浓度等于或高于其在HF/水体系共沸点时的浓度(38%(重量))，所述HF/水体系有一最高共沸点112.4℃，在该点时其HF/H₂O组成比率为35.8mol%/64.2mol%。得到的混合物于低温进行萃取。

提取完全后，将出自萃取塔2底部的液体12导入第一滗析器3进行两相分离，并将从下层分出的液体13导入洗涤柱4，用碱例如弱的碱性水溶液洗除残留的少量HF和HCl。将洗涤塔4中的底液导入第二滗析器5进行两相分离，将在得到的下层中的HFC-134a回收并将上层水液导入废水处理系统。

第一汽析器3上层中HF浓度增高了的氢氟酸14被导入HF回收塔6, 通过蒸馏分离HF。使如此回收的HF再循环进入反应体系1。从HF回收塔6放出的底液是含HF的氢氟酸部分, 其HF浓度等于或高于HF/水共沸浓度, 其被作为萃取溶剂15用在萃取塔2中。

原含在浓缩HFC-134a馏分11中的少量HCFC-133a和其它碳氟化合物最终含在第二汽析器5的下层中。由于这些痕量成分在缺乏HF的情况下没有共沸关系, 因此它们可以经随后的蒸馏步骤被分离和纯化。

本发明的纯化方法中, 用作萃取溶剂15的氢氟酸(HF回收塔6中的底液)的HF浓度取决于HF回收塔6的蒸馏/分离能力以及从第一汽析器3的上层导入该塔的氢氟酸14的HF浓度, 但在用蒸馏分离法回收HF时用作萃取溶剂15的氢氟酸的HF浓度的下限等于或高于在最大水/HF共沸点时的HF浓度[38%(重量)]。

由于氢氟酸的液体密度随HF浓度增加而增大, 因此当在操作温度条件下(说明见下文)萃取溶剂15的HF浓度超过70%(重量)时, 氢氟酸和HFC-134a之间的密度差异变得非常小, 这就使在第一汽析器3中的两相分离难以进行。因此, 可以将在萃取塔2中用作萃取溶剂15的氢氟酸的HF浓度控制在38-70%(重量)范围内为佳, 45-55%(重量)更好。

在萃取塔2和第一汽析器3中的操作温度以控制在-35~35℃范围内为佳, 5-25℃更好。操作温度的下限受操作压力和操作时的HF浓度时的氢氟酸的凝固点或者HFC-134a水合物的生成温度所制约。因此在低于下限的温度操作会在工艺管道方面出问题, 例如堵塞等。此外, 由于氢氟酸和HFC-134a在液体密度方面随温度改变的趋向不同, 因此当液体温度升高时, 它们的液体密度得接近并且最终会相反, 因此, 当操作温度超过刚才所述的上限时, 在第一汽析器中的两相分离则无法进行。

如上所述，本发明纯化方法中萃取溶剂15的HF浓度和可选择的萃取/分离温度间存在相互关系。关于在实施本发明方法时的操作条件的范围的概图见图2。在该图中，线A是一条边线，定义为氢氟酸水溶液在各个HF浓度的凝固点或者HFC-134a水合物的生成温度，边线B定义为氢氟酸水溶液的密度随温度的改变，以防止在第一汽析器3中HFC-134a和氢氟酸的密度间倒转。边线C定义为氢氟酸水溶液的HF共沸浓度。作为操作条件，可控条件相互间的任意组合可在如图2所示的由线A、B和C围起来的区域内选择。

尽管没有特别限制，但考虑到工艺设备的耐压等问题在 $10\text{Kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 或其以下的压力下进行操作为佳，考虑工艺的实用性和有利性则在 $6-7\text{Kg}/\text{cm}^2\text{G}$ 压力范围内进行操作更好。操作压力若高于 $10\text{Kg}/\text{cm}^2\text{G}$ ，则需要高压用特殊设备，操作压力若低于 $6\text{Kg}/\text{cm}^2\text{G}$ ，则需要用特殊的手段来防止HFC-134a挥发，因此操作条件的可选择范围很窄。

实施例

下列实施例用来进一步说明本发明方法。然而应该明确的是：这些实施例仅用来说明本发明而不构成对本发明的限制。

从反应体系1萃取HFC-134a的实验用图1所示的设备和工艺步骤来完成，结果见表1。在表中，萃取塔2邻近的各工艺步骤中的成分均以重量百分数表示，各步的流量均以相对值来表示，其中将浓缩的HFC-134a馏分11的流量定为100。

表1

成分	11	12	13	14	15
流量 *1:					
HFC-134a	88.3	88.3	88.2	0.1	-
HCFC-133a	6.7	6.65	6.5	-	-
HF	1.5	4.48	0.09	4.4	2.99
HCl	0.52	0.52	-	0.52	-
H ₂ O	-	4.48	-	4.48	4.48
其它	2.98	4.43	5.21	9.9	
总计	100	107.4	98.0	19.5	7.47

重量比 *2:

HFC-134a	88.3	82.2	90.0	1.04	-
HCFC-133a	6.7	6.2	6.79	-	-
HF	1.5	4.2	0.09	46.3	40
HCl	0.52	0.48	-	5.43	-
H ₂ O	-	4.17	-	47.23	60
其它	2.98	2.5	3.12	-	-
总计	100	100	100	100	100

[注] *1

当将浓缩的HFC-134a馏分11的流量定为100Kg/hr时的各成分的流量。

*2 重量百分数

表1所示结果表明，通过用HF含量高于共沸HF浓度的萃取溶剂15进行萃取/分离的方法，可以将含在浓缩的HFC-134a馏分11中的大部分HF回收并再循环。

如上所述，本发明HFC-134a纯化方法的优点在于：含在HFC-134a馏分中并无法经蒸馏分离的HF可经下述操作而高效率地再循环使用：使HF馏分与作为萃取溶剂的HF含量等于或高于水/HF共沸点时的HF浓度的氢氟酸接触，随后进行两相分离。当要用作萃取溶剂的氢氟酸的浓度设定为38~70%（重量）以及萃取/分离时的操作温度设定为-35~35℃时，HF的分离和回收可以更顺利地进行。

至此，已对本发明作了详细说明并给出了其具体实例作参考，显而易见，本领域技术人员在不违背本发明精神和范围的情况下可以对本发明人作各种改变和改良。

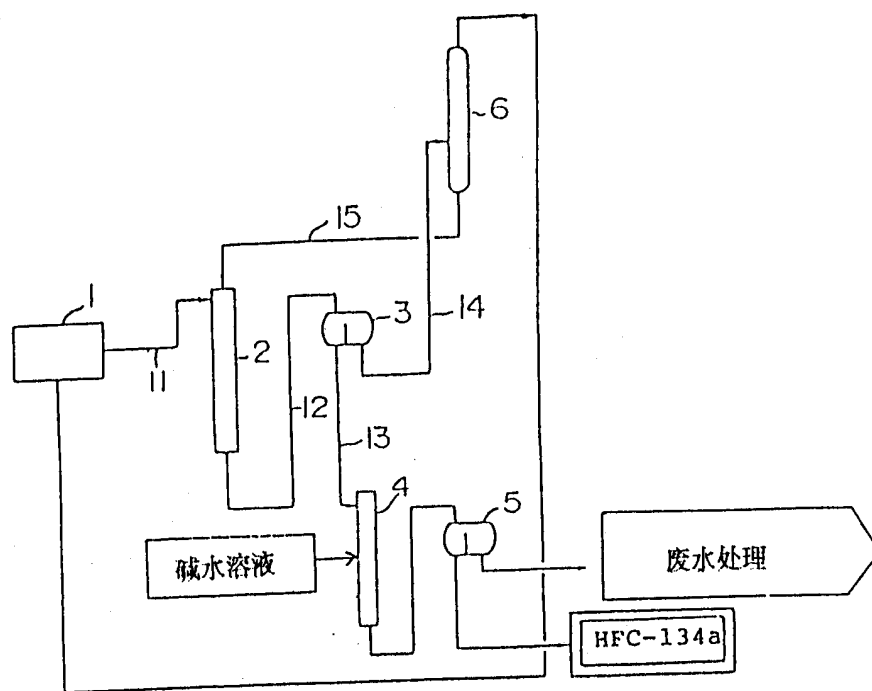


图 1

图 2

