



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1934060 B

(45) 授权公告日 2010.09.01

(21) 申请号 200580008674.5

(22) 申请日 2005.02.04

(30) 优先权数据

60/541,818 2004.02.04 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2006.09.18

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2005/003366 2005.02.04

(87) PCT申请的公布数据

W02005/077873 EN 2005.08.25

(73) 专利权人 碳卤化合物产品公司

地址 美国新泽西

(72) 发明人 P·小马泽尔 J·斯温森 B·琼斯

D·格拉哈姆

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 郭建新

(51) Int. Cl.

C07C 31/34 (2006.01)

(56) 对比文件

US 3702872 A, 1972.11.14, 实施例 III, 说明书第 3 栏 14-71 行, 权利要求 1.

JP 特开平 6-184026 A, 1994.07.05, 权利要求 1-3, 说明书第 [0005]-[0008], 实施例 1-4.

US 4314087 A, 1982.02.02, 全文.

CN 1449366 A, 2003.10.15, 全文.

审查员 康蕾

权利要求书 2 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

1, 1, 1, 3, 3, 3- 六氟异丙醇的纯化

(57) 摘要

可通过如下方法从包含 1, 1, 1, 3, 3, 3- 六氟异丙醇 (HFIP) 和 1, 1, 1- 三氟丙酮 (TFA) 这两种化合物的混合物分离基本不含 TFA 的 HFIP :A) 用氢催化还原, 接着分馏 ;B) 冷却到 HFIP 冷冻而 TFA 保持液态的温度 ;C) 形成包含 HF 和 TFA 的高沸点复合物, 接着分馏 ;或者 D) 产生不含 HF 的条件而形成 HFIP/TFA 共沸物, 接着分馏。应当强调的是, 提供该摘要是为了符合法规对摘要的要求, 它将使检索者或其他读者迅速地发现技术公开的主题内容。基于如下理解, 申请人认为不能将摘要用来解释或限制权利要求的范围或含义。

1. 一种制备含 1,1,1-三氟丙酮小于 500ppm 的 1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇的方法,所述方法包括如下步骤:

a) 在第一氢化催化剂存在下用氢还原 1,1,1,3,3,3-六氟丙酮而产生包含 1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇和 1,1,1-三氟丙酮的产物混合物;以及

b) 通过使所述产物混合物经历纯化操作而制备含 1,1,1-三氟丙酮小于 500ppm 的 1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇,所述纯化操作包括选自下组的至少一个纯化步骤:

i) 使所述产物混合物经历在第二氢化催化剂存在下又一次用氢的还原,生成还原的产物混合物,再通过分馏从所述还原的产物混合物分离含 1,1,1-三氟丙酮小于 500ppm 的 1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇;

ii) 将所述产物混合物冷却到 1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇冷冻而 1,1,1-三氟丙酮保持液态的温度;

iii) 使所述产物混合物经历分馏,对该纯化步骤来说,所述混合物还包含包含氢氟酸和 1,1,1-三氟丙酮的高沸点复合物,并通过分馏将所述高沸点复合物与含 1,1,1-三氟丙酮小于 500ppm 的 1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇分离;以及

iv) 使所述产物混合物经历无氢氟酸的条件,其中 1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇与 1,1,1-三氟丙酮形成高沸点共沸物,再通过分馏从所述高沸点共沸物分离含 1,1,1-三氟丙酮小于 500ppm 的 1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇。

2. 权利要求 1 的方法,其中,所述第一氢化催化剂是披钨碳催化剂。

3. 权利要求 2 的方法,其中,所述披钨碳催化剂是 2%披钨碳催化剂。

4. 权利要求 1 的方法,其中,使所述产物混合物经历包括如下步骤的纯化操作:使该产物混合物经历在第二氢化催化剂存在下又一次用氢的还原,生成还原的产物混合物,再通过分馏从所述还原的产物混合物分离含 1,1,1-三氟丙酮小于 500ppm 的 1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇。

5. 权利要求 4 的方法,其中,所述第二氢化催化剂是披钨碳催化剂。

6. 权利要求 5 的方法,其中,所述披钨碳催化剂是 2%披钨碳催化剂。

7. 权利要求 1 的方法,其中,使所述产物混合物经历包括如下步骤的纯化操作:将产物混合物冷却到 1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇冷冻而 1,1,1-三氟丙酮保持液态的温度。

8. 权利要求 7 的方法,其中,将所述产物混合物冷却到 $-4^{\circ}\text{C} \sim -78^{\circ}\text{C}$ 的温度。

9. 权利要求 1 的方法,其中,使所述产物混合物经历包括如下步骤的纯化操作:使还包含包含氢氟酸和 1,1,1-三氟丙酮的高沸点复合物的产物混合物经历分馏,并通过分馏将所述高沸点复合物与含 1,1,1-三氟丙酮小于 500ppm 的 1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇分离。

10. 权利要求 9 的方法,它包括以 1:99 ~ 1:19 的氢氟酸:产物混合物的比率往所述产物混合物中添加氢氟酸。

11. 权利要求 9 的方法,其中,将氢氟酸与反应物一起导入或者单独地加到还原步骤(a)。

12. 权利要求 1 的方法,其中,使所述产物混合物经历包括如下步骤的纯化操作:使产物混合物经历无氢氟酸的条件,其中 1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇与 1,1,1-三氟丙酮形成高沸点共沸物,再通过分馏从所述高沸点共沸物分离含 1,1,1-三氟丙酮小于 500ppm 的 1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇。

13. 权利要求 12 的方法,其中,所述无氢氟酸的条件是通过使产物混合物经历通过二氧化硅或氟化钾的过滤而建立的。

14. 一种从包含 1,1,1,3,3,3- 六氟异丙醇和 1,1,1- 三氟丙酮的混合物分离含 1,1,1- 三氟丙酮小于 500ppm 的 1,1,1,3,3,3- 六氟异丙醇的方法,所述方法包括如下步骤:

a) 提供包含 1,1,1,3,3,3- 六氟异丙醇和 1,1,1- 三氟丙酮的混合物;以及

b) 通过使所述混合物经历纯化操作而制备含 1,1,1- 三氟丙酮小于 500ppm 的 1,1,1,3,3,3- 六氟异丙醇,所述纯化操作包括选自下组的至少一个纯化步骤:

i) 使所述混合物经历在氢化催化剂存在下用氢的还原而生成还原的混合物,再通过分馏从所述还原的混合物分离含 1,1,1- 三氟丙酮小于 500ppm 的 1,1,1,3,3,3- 六氟异丙醇;

ii) 将所述混合物冷却到 1,1,1,3,3,3- 六氟异丙醇冷冻而 1,1,1- 三氟丙酮保持液态的温度;

iii) 使所述混合物经历分馏,对该纯化步骤来说,所述混合物还包含包含氢氟酸和 1,1,1- 三氟丙酮的高沸点复合物,并通过分馏将所述高沸点复合物与含 1,1,1- 三氟丙酮小于 500ppm 的 1,1,1,3,3,3- 六氟异丙醇分离;以及

iv) 使所述混合物经历无氢氟酸的条件,其中 1,1,1,3,3,3- 六氟异丙醇与 1,1,1- 三氟丙酮形成高沸点共沸物,再通过分馏从所述高沸点共沸物分离含 1,1,1- 三氟丙酮小于 500ppm 的 1,1,1,3,3,3- 六氟异丙醇。

15. 权利要求 14 的方法,其中,使所述混合物经历纯化操作,该纯化操作包括,使所述混合物经历在氢化催化剂存在下用氢的还原而产生还原的混合物,再通过分馏从所述还原的混合物分离含 1,1,1- 三氟丙酮小于 500ppm 的 1,1,1,3,3,3- 六氟异丙醇。

16. 权利要求 15 的方法,其中,所述氢化催化剂是披钨碳催化剂。

17. 权利要求 16 的方法,其中,所述披钨碳催化剂是 2% 披钨碳催化剂。

18. 权利要求 14 的方法,其中,使所述混合物经历包括如下步骤的纯化操作:将混合物冷却到 1,1,1,3,3,3- 六氟异丙醇冷冻而 1,1,1- 三氟丙酮保持液态的温度。

19. 权利要求 18 的方法,其中,将所述混合物冷却到 $-4^{\circ}\text{C} \sim -78^{\circ}\text{C}$ 的温度。

20. 权利要求 14 的方法,其中,使所述混合物经历包括如下步骤的纯化操作:使还包含包含氢氟酸和 1,1,1- 三氟丙酮的高沸点复合物的混合物经历分馏,并通过分馏将所述高沸点复合物与含 1,1,1- 三氟丙酮小于 500ppm 的 1,1,1,3,3,3- 六氟异丙醇分离。

21. 权利要求 20 的方法,它包括以 1 : 99 ~ 1 : 19 的氢氟酸:混合物的比率往所述混合物中添加氢氟酸。

22. 权利要求 14 的方法,其中,使所述混合物经历包括如下步骤的纯化操作:使该混合物经历无氢氟酸的条件,其中 1,1,1,3,3,3- 六氟异丙醇与 1,1,1- 三氟丙酮形成高沸点共沸物,再通过分馏从所述高沸点共沸物分离含 1,1,1- 三氟丙酮小于 500ppm 的 1,1,1,3,3,3- 六氟异丙醇。

23. 权利要求 22 的方法,其中,所述无氢氟酸的条件是通过使所述混合物经历通过二氧化硅或氟化钾的过滤而建立的。

1,1,1,3,3,3- 六氟异丙醇的纯化

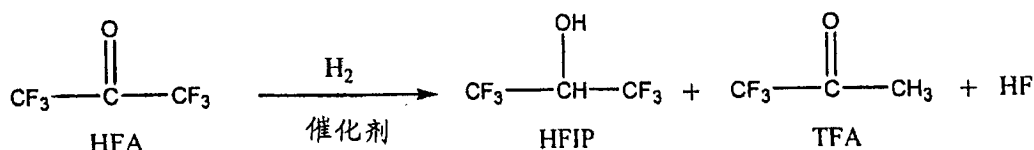
[0001] 本发明要求 2004 年 2 月 4 日提出的美国临时专利申请 No. 60/541,818 的优先权。

[0002] 本发明涉及纯化 1,1,1,3,3,3- 六氟异丙醇的方法。

[0003] 1,1,1,3,3,3- 六氟异丙醇 (HFIP) 是一种清澈、水白色的液体,它能溶于水和很多有机溶剂。由于它强的氢键键合性质,HFIP 还可用作很多不同类聚合物的溶剂。HFIP 还被用来制备聚丙烯酸和聚甲基丙烯酸聚合物的氟化酯,以及制备合成药物。

[0004] HFIP 可通过下列反应式的催化还原从 1,1,1,3,3,3- 六氟丙酮 (HFA) 制备:

[0005]



[0006] 氢化催化剂通常是镍、钨、钨、钨或铂金属,或者是含有这些金属中的一种或多种的化合物。催化还原的一种副产物是 1,1,1- 三氟丙酮 (TFA),很难将它与 HFIP 分离。

[0007] 本发明提供了制备基本不含 1,1,1- 三氟丙酮的 1,1,1,3,3,3- 六氟异丙醇的第一个方法。该第一个发明的方法包括如下步骤:

[0008] a) 在第一氢化催化剂存在下用氢还原 1,1,1,3,3,3- 六氟丙酮而产生包含 1,1,1,3,3,3- 六氟异丙醇和 1,1,1- 三氟丙酮的产物混合物;以及

[0009] b) 通过使所述产物混合物经历纯化操作而制备基本不含 1,1,1- 三氟丙酮的 1,1,1,3,3,3- 六氟异丙醇,所述纯化操作包括选自下组的至少一个纯化步骤:

[0010] i) 使所述产物混合物经历在第二氢化催化剂存在下又一次用氢的还原,生成还原的产物混合物,再通过分馏从所述还原的产物混合物分离基本不含 1,1,1- 三氟丙酮的 1,1,1,3,3,3- 六氟异丙醇;

[0011] ii) 将所述产物混合物冷却到 1,1,1,3,3,3- 六氟异丙醇冷冻而 1,1,1- 三氟丙酮保持液态的温度;

[0012] iii) 使所述产物混合物经历分馏,对该纯化步骤来说,所述混合物还包含包含氢氟酸和 1,1,1- 三氟丙酮的高沸点复合物,并通过分馏将所述高沸点复合物与基本不含 1,1,1- 三氟丙酮的 1,1,1,3,3,3- 六氟异丙醇分离;以及

[0013] iv) 使所述产物混合物经历无氢氟酸的条件,其中 1,1,1,3,3,3- 六氟异丙醇与 1,1,1- 三氟丙酮形成高沸点共沸物,再通过分馏从所述高沸点共沸物分离基本不含 1,1,1- 三氟丙酮的 1,1,1,3,3,3- 六氟异丙醇。

[0014] 还原步骤 (a) 是基本上如本领域熟知的那样进行的。第一氢化催化剂可以是任何合适的催化剂,当然,前提是 HFA 的还原产生包含 HFIP 和 TFA 两者的产物混合物。如前所述,适用于这方面的催化剂包括:镍、钨、钨、钨和铂金属催化剂,以及包含这些金属中的一种或多种的化合物,例如钨碳催化剂,特别是 2% 钨碳催化剂。

[0015] 还原步骤 (a) 的产物是包含 HFIP 和 TFA 两者的产物混合物。TFA 最初以不希望的或显著的量存在于这样的产物混合物中。将使该产物混合物经历纯化操作 (b),结果是,TFA 含量将减小,所以随后能回收基本不含 TFA 的 HFIP。“基本不含 TFA”表示 HFIP 将包含

小于 500ppm、小于 200ppm 或小于 100ppm 的 TFA。

[0016] 在第一个纯化操作中,将得自步骤(a)的产物混合物,进行或没有进行中间处理,在第二氢化催化剂存在下又一次用氢还原,从而生成还原的产物混合物,再通过分馏从所述还原的产物混合物分离基本不含 TFA 的 HFIP。用来将 HFA 还原成 HFIP 和 TFA 的条件也可用来还原得自步骤(a)的产物混合物,但最好的结果是应用升高的温度和更长的接触时间获得的。第二氢化催化剂通常与第一氢化催化剂相同,因为这样更容易,但如果需要的话,第二氢化催化剂可以不同于第一氢化催化剂。例如,如果第一氢化催化剂是披钨碳催化剂,特别是 2%披钨碳催化剂,则第二氢化催化剂也可以是披钨碳催化剂,特别是 2%披钨碳催化剂;或者第二氢化催化剂可能不同于第一氢化催化剂。

[0017] 在第二个纯化操作中,将得自步骤(a)的产物混合物,进行或没有进行中间处理,冷却到 HFIP 冷冻而 TFA 保持液态的温度。HFIP 与 TFA(-78℃)相比具有高熔点(-4℃)。基本不含 TFA 的 HFIP 可通过将得自步骤(a)的产物混合物冷却到约 -4℃~约 -78℃的温度而获得。可通过合适的方法例如滗析、离心、过滤等将冷冻的 HFIP 与液体 TFA 分离。

[0018] 在第三个纯化操作中,发现了氢氟酸(HF)与步骤(a)中生成的 TFA 和一部分 HFIP 形成高沸点复合物,而且,可通过将包含 HFIP 和高沸点 HF/TFA/HFIP 复合物的产物混合物经历分馏而将该高沸点复合物与基本不含 TFA 的 HFIP 分离。如前述反应式阐明的那样,HF 通常是作为还原 HFA 的一种副产物产生的。然而,作为副产物产生的 HF 的量可能不足以从 HFIP 分离分馏过程中现有的 TFA 的量。此时,可在 HF 的至少一部分与步骤(a)中生成的 TFA 和一部分 HFIP 形成高沸点复合物的条件下,与其它反应物一起导入另外的 HF 或者单独将另外的 HF 加到还原步骤(a)和/或可将 HF 加到得自步骤(a)的产物混合物中,进行或没有进行中间处理,再通过分馏将所述高沸点复合物与基本不含 TFA 的 HFIP 分离。在一个实施方案中,第三个纯化操作包括,以约 1:99~约 1:19 的氢氟酸:产物混合物的比率往步骤(a)中获得的产物混合物中添加 HF,使得 HF 的量是产物混合物的约 1~约 5 重量%。在另一个实施方案中,将 HF 与其它反应物一起引入或者单独地加到还原步骤(a),而且在该实施方案中,如果需要的话,可添加更大量的 HF。

[0019] 在第四个纯化操作中,使得自步骤(a)的产物混合物经历不含 HF 的条件,于是 HFIP 与 TFA 形成高沸点共沸物,再通过分馏从所述高沸点共沸物分离基本不含 TFA 的 HFIP。不含 HF 的条件可通过本领域熟知的任何合适的技术建立,例如,通过二氧化硅或氟化钾过滤产物混合物。

[0020] 应当显而易见的是,任何前述技术提供了分离 HFIP 和 TFA 的混合物而得到基本不含 TFA 的 HFIP 的方法,不论混合物来源如何。因此,本发明还涉及从 HFIP 和 TFA 的混合物分离基本不含 TFA 的 HFIP 的第二个方法。该第二个发明的方法包括如下步骤:

[0021] a) 提供包含 1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇和 1,1,1-三氟丙酮的混合物;以及

[0022] b) 通过使所述混合物经历纯化操作而制备基本不含 1,1,1-三氟丙酮的 1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇,所述纯化操作包括选自下组的至少一个纯化步骤:

[0023] i) 使所述混合物经历在氢化催化剂存在下用氢的还原而生成还原的混合物,再通过分馏从所述还原的混合物分离基本不含 1,1,1-三氟丙酮的 1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇;

[0024] ii) 将所述混合物冷却到 1,1,1,3,3,3-六氟异丙醇冷冻而 1,1,1-三氟丙酮保持液态的温度;

[0025] iii) 使所述混合物经历分馏,对该纯化步骤来说,所述混合物还包含包含氢氟酸和 1,1,1- 三氟丙酮的高沸点复合物,并通过分馏将所述高沸点复合物与基本不含 1,1,1- 三氟丙酮的 1,1,1,3,3,3- 六氟异丙醇分离;以及

[0026] iv) 使所述混合物经历无氢氟酸的条件,其中 1,1,1,3,3,3- 六氟异丙醇与 1,1,1- 三氟丙酮形成高沸点共沸物,再通过分馏从所述高沸点共沸物分离基本不含 1,1,1- 三氟丙酮的 1,1,1,3,3,3- 六氟异丙醇。

[0027] 第二个发明的方法是按照与本文前述第一个发明的方法相同的方式进行的。

[0028] 对于第一个发明的方法和第二个发明的方法来说,可以合并纯化步骤。换句话说,本发明还包括其中进行步骤 (b) (i)-(b) (iv) 中的两个或更多个的方法。

[0029] 现在将参照如下实施例更详细地描述本发明。

[0030] 实施例

[0031] 根据包括分馏的第三种纯化操作连续地纯化包含 HFIP、HF 和少量 TFA 的产物混合物。实验参数如下:

[0032] 实验参数

[0033] 柱: 3" × 20'

[0034] 压力: 40psig

[0035] Dp: 15" 的 H₂O

[0036] 进料速率: 2kgs/hr

[0037] 进料中的 HP: 2%

[0038] 结果如下:

[0039]

进料中的% TFA	底部的% TFA	塔顶馏出物中的% TFA
0.2%	2.2%	0.009%
0.2%	2.4%	0.013%
0.2%	2.8%	0.041%
0.2%	2.9%	0.025%

[0040] 应懂得,前文仅仅详细描述了本发明的一个或多个实施方案,而且可根据本文公开的内容对公开的实施方案进行很多改变而不偏离本发明的实质或范围。因此,前文的描述不是限制本发明的范围。相反,本发明的范围仅仅由附后权利要求书及其相当内容来确定。