



[12] 发 明 专 利 说 明 书

专利号 ZL 01810154.2

[45] 授权公告日 2005 年 10 月 5 日

[11] 授权公告号 CN 1221503C

[22] 申请日 2001.5.25 [21] 申请号 01810154.2

[30] 优先权

[32] 2000. 5. 26 [33] US [31] 09/579,196

[86] 国际申请 PCT/US2001/017155 2001.5.25

[87] 国际公布 WO2001/092270 英 2001.12.6

[85] 进入国家阶段日期 2002.11.26

[71] 专利权人 碳卤化合物产品公司

地址 美国新泽西

[72] 发明人 L·G·斯普拉格

审查员 王勤耕

[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

代理人 程 泳

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 制备六氟丙酮的改良方法

[57] 摘要

一种制备六氟丙酮的方法，包括将 2-氯-1，
1，1，3，3，3-六氟丙烷 [R226da] 与氧气在光
合光的存在下反应。

1. 一种制备六氟丙酮的方法，所述方法包括使2-氟-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷与氧气在光合光的存在下反应。
2. 根据权利要求1的方法，该方法在能促进2-氟-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷与氧气反应的试剂存在下进行。
3. 根据权利要求2的方法，其中促进2-氟-1,1,1,3,3,3-六氟丙烷与氧气反应的试剂选自氟、氯和能够夺取氢的其它化合物。
4. 根据权利要求1的方法，该方法在低于一个大气压至500 psig压力范围内进行。
5. 根据权利要求4的方法，该方法在100-250 psig压力范围内进行。
6. 根据权利要求1的方法，该方法在125-200 psig压力范围内进行。
7. 根据权利要求1的方法，该方法在75-200℃温度范围内进行。
8. 根据权利要求1的方法，该方法在85-150℃温度范围内进行。
9. 根据权利要求1-8任意一项的方法，该方法采用连续方法操作。
10. 根据权利要求1-8任意一项的方法，该方法采用分批方法操作。
11. 根据权利要求1-8任意一项的方法，该方法采用汽相方法进行。
12. 根据权利要求1-8任意一项的方法，该方法采用液相方法进行。

制备六氟丙酮的改良方法

发明背景

1. 发明领域

本发明涉及六氟丙酮及其制备方法。

2. 相关技术描述

许多多氟化或全氟化的有机化合物十分有价值。一种此类简单的全氟化酮——六氟丙酮 [HFA] 的许多用途中的一些用途很多年以前就已有评述。各种用途包括聚合物单体或单体中间体以及溶剂、化学品和药品如七氟烷。但是，HFA 的商业获得性限制在微量的水平上。

有几种反应可允许制备HFA。Bigelow 首先描述了丙酮与元素氟的直接反应。其它人控制该反应高度反应性的努力得到部分成功，但是元素氟的花费太高使得该反应在经济上不可行。

在法国专利1,372,549以及以后的其它文献中描述了六氟丙酮与氟化氢 [HF] 的卤素交换反应。该反应在汽相中适宜的催化剂的存在下进行。优选的催化剂由三价铬化合物组成。该反应受六氟丙酮的高沸点的不利影响，该高沸点使得它在工业上优选的100至250 psig的压力范围很难汽化。也出现转化不完全并且产生有毒的氟氯丙酮副产物。需要十分小心地从产品中完全除去这些副产物。最后，产品以氟代醇而不是以酮自身分离，该氟代醇是由酮和氟化氢形成的化合物。HFA 氟代醇是一种加合物，它足够稳定以至于它能够蒸馏而不分解。氟化氢能够通过超临界蒸馏的方法除去。或者，氟化氢能够通过用氟化钠、三氧化硫或NaBO₂洗涤除去。所有这些步骤使得氟代醇成为酮生产中的不受欢迎的中间体。

适宜的氟代烯烃可以被氧化以得到HFA。美国专利2,617,836 教导了六氟丙烯生产中的副产物全氟异丁烯的应用。但是，全氟异丁烯的极度毒性妨碍它的运输和处理。Carlson在美国专利 3,536,733中教导了氧化六氟丙烯产生HFA (还有其它产物)。产物、未反应的原料以及包括六氟丙烯氧化物和五氟丙酰氟的副产物的相似的沸点使得分离过程冗长乏味。

如美国专利3, 213, 134中所述, 在催化剂五氟化锑的存在下, 一旦纯化, 六氟丙烯氧化物就可异构成为HFA。增加的分离和异构化使得制备变得很不方便。

Middleton举例说明了六氟丙硫酮二聚体的氧化可以方便地制备HFA, 但是必须首先从六氟丙烯制备二噻烷, 这样给方法添加了另一个步骤和以亚硫酸盐/硫酸盐形式的额外废弃物。

Haszeldine已经描述了采用氯气和氧气作为引发剂直接氧化高度氟化的烃的方法。产物是直链的酰卤或对应的氟化烃的酸。酮没有作为产物得到。直接氧化至HFA的适宜的氢氟丙烷是 1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟丙烷, R236fa。McBee已在先描述了R236fa 在550-585℃范围的高温反应。但是, 极少的报道细节掩盖了由于低反应性带来的低转化率的事实。因此, 需要高反应活性的引发剂如元素氟来氧化R236fa直接制备HFA, 如美国专利5, 629, 460中所述。

上述氟引发的直接氧化的缺点是产生了副产物水。根据水存在的量的不同, 水与HFA结合形成一水合物、倍半水合物和三水合物。这些水合物是稳定的, 并且升华或蒸发可能都不会释放出无水HFA。这些水必须通过使用水螯合剂如 P_2O_5 或 SO_3 从这些水合物中除去。

因此, 这就需要一种从低毒且容易处理的易得原料工业规模制备HFA的方法。该反应应一步得到高转化率和产率并且极大程度地降低能产生稳定的加合物或造成分离困难的副产物。

发明概述

前述的目标由本发明完成, 本发明大体上涉及一种包含2-氯-1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟丙烷 [R226da] 与氧气在光合光存在下的反应的制备六氟丙酮的方法。

发明详述

本发明提供一种通过2-氯-1, 1, 1, 3, 3, 3-六氟丙烷 [R226da] 与氧气反应生产高转化率和产率的HFA的方法。该反应可由光合光引发并且既可在液相又可在汽相, 以连续方式或分批方式反应。可以加入促进反应的试剂如氯或氟等, 但是在光存在下, 这不是必需的。

温度和压力不是严格的, 所以本发明可以在任何实际温度或压力下进行。温度可以在大约75至200℃之间, 但是优选范围是大约85-150℃。压力可以在低于一个大气压至500 psig之间变化; 优选范围是大约100 至250 psig; 最优选

大约125至 200 psig.

R226da 可以由氯化2, 2-二氯六氟丙烷制得或由HF 和各种氢氟丙烷或氟丙烯反应得到。这些反应在美国专利5, 902, 911和PCT国际申请W0 99/40053 分别有过部分的描述。

本发明的另一方面是在光合光存在下进行反应。在紫外区域的波长特别有效且优选使用提供254nm波长的水银弧光灯照明。本反应的显著结果在于HFA在这些波长下是光化学不稳定的, 会产生六氟乙烷(还有其它产物)。虽然R226da与氧气反应产生HFA, 并不意味着产物就能够以高产率分离。有可能这样形成的HFA 以更快的速度分解并且大部分或全部反应产物由分解产生。在本发明中情况不是这样的。

R226da与氧气在光合光存在下进行反应, 不需要添加引发剂或催化剂。或者, 通过加入挑选的作为催化剂或促进剂的化合物可以提高反应的速度。实例为氯、氟或能够夺取氢原子的其他种类物质。在反应条件下, 通过光化学生成氟原子, 因此该促进剂在原地制成。为了提高反应速度而在反应期间连续加入其它催化化合物, 可能会影响这些化合物的使用。

反应的产物和任何未转化的原料可以通过任何适宜的方法分离, 但是优选通过蒸馏分离。本发明优于使用R236fa 的美国专利5, 629, 460 之处是副产物主要是HCl, 而不是水或HF。 HCl 是HFA的优选副产物, 并且HCl不会形成热稳定的加合物, 二者的混合物容易通过蒸馏互相分离。通过比较, HFA 在没有水螯合剂例如 SO_3 、 P_2O_5 或 MgSO_4 的条件下不能从水合混合物中蒸馏得到。从HF混合物中蒸馏需要氟化钠洗涤床或超临界蒸馏技术。

本发明的另一方面是适于连续操作。R226da 和氧气可以连续不断地以气态形式计量进入反应器。这是可以实现的, 例如, 通过加热R226da到温度为78至113℃, 足以生成比下游蒸馏柱的操作压高10至20 psig 的R226da的蒸汽压。优选的反应压力在100 psig 至250 psig之间。优选的反应温度要高于反应混合物的露点, 但是, 实践时限制在不高于150℃。

除去副产物HCl后, 剩余的反应混合物可以进一步通过蒸馏分级。可以分离产物HFA、未反应的R226da以及任何HFA的水合物, 并且将回收的R226da和更多的氧气通过反应器再循环。

与R226da混合的氧气的量可以通过方法进行实验式地变化, 不需要本领域

的专门技术人员为反应条件确定最优化的用量。低于化学计量的氧气会产生较高收率的HFA，但是R226da的转化率较低。超化学计量的和未反应的氧气会造成浪费并且会导致产物随着过量氧气蒸汽而损失。

不需要进一步说明，相信本领域的技术人员能够使用这里的描述，充分利用本发明。下面的实施例作为举例解释本发明，但不以任何方式限制公开内容的其他部分。

实施例

所述方法能够获得高收率并且反应产物在商业上都有用。反应可以用如下面实施例说明的分批方法或连续方式进行。产物和起始原料使用常规的方式分离。采用气相色谱法进行分析。

实施例 1.

在一个装有石英进光孔、搅拌器、加料和除去物质所需的各种阀的9加仑反应器中进行分批式氧化。通过抽空反应器且将其预热到85℃后开始反应。加入氧气到7 $\frac{1}{2}$ psia并且添加R226da到15 psia。用450W的中压汞灯照射反应混合物。用气相色谱监测反应进程并且总结在表1中。

表1. R226da的分批式氧化

反应时间	0分钟	15分钟	30分钟	45分钟
温度	88.2℃	110.5℃	119.3℃	118.9℃
压力	15 psia	17 psia	18 psia	18 $\frac{1}{4}$ psia
HFA	—	17.1%	48.3%	88.3%
R216aa	1.4%	3.1%	4.9%	10.7%
R226da	97.2%	76.9%	44.6%	<0.1%
其他	1.4%	2.9%	2.2%	1.0%

实施例 2.

将实施例1描述的反应器的压力保持在165 psia 不变，在405 分钟内连续加入R226da (5.96 lbs, 32.0 mol) 和氧气(1.02 lbs, 31.9 mol)。在65、110、195、270和330分钟采样并且通过GC/MS分析发现具有大致相同的组成：9.4% O₂、28.7% R226da、28.3% HFA、10.1% HFA 水合物以及23.5%其他组份。这表示物料衡算是98%、转化率是62%以及HFA和水合物的产率是62%。

应当理解说明书和实施例只是说明性的，并不限制本发明，并且本发明精

神和范围内的其它实施方案是本领域的技术人员可想而知的。