



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112250552 B

(45) 授权公告日 2023.02.03

(21) 申请号 202010966807.6

B01J 31/02 (2006.01)

(22) 申请日 2020.09.15

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 111004100 A, 2020.04.14

申请公布号 CN 112250552 A

CN 108929212 A, 2018.12.04

(43) 申请公布日 2021.01.22

CN 107501038 A, 2017.12.22

(73) 专利权人 浙江巨化技术中心有限公司

WO 2011090992 A1, 2011.07.28

地址 324004 浙江省衢州市柯城区巨化集团技术中心

JP H06184208 A, 1994.07.05

(72) 发明人 顾永红 王金明 叶立峰

CN 103787854 A, 2014.05.14

(74) 专利代理机构 宁波奥圣专利代理有限公司

US 3238241 A, 1966.03.01

33226

CN 107382692 A, 2017.11.24

专利代理人 程晓明

CN 104379548 A, 2015.02.25

(51) Int.Cl.

CN 105439835 A, 2016.03.30

C07C 45/58 (2006.01)

CN 106542984 A, 2017.03.29

C07C 49/167 (2006.01)

丁元胜等.全氟己酮的合成与应用研究进

C07D 301/03 (2006.01)

展.《浙江化工》.2005, (第12期),

C07D 303/48 (2006.01)

屈文良.全氟己酮合成工艺优化研究.《中国知网 硕士学位论文》.2014, (第07期),

C07F 7/10 (2006.01)

审查员 郝文哲

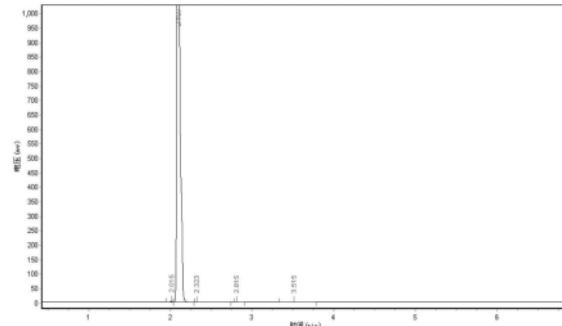
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种全氟己酮的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种全氟己酮的制备方法,包括:(1)将全氟烯烃与氧化剂在第一溶剂中进行反应,反应结束分出有机层,将有机层洗涤、精馏得到全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷;(2)将步骤(1)得到的全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷与二氮杂硅烷胺基催化剂在第二溶剂中进行异构化反应,反应结束后将反应液精馏得到全氟己酮产品。本发明具有工艺简单,异构化催化剂反应活性高,绿色环保等优点。



1.一种全氟己酮的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

(1)将全氟烯烃与氧化剂在第一溶剂中进行反应，所述全氟烯烃与氧化剂的质量比为0.05~0.5:1，反应温度为-10~50℃，反应时间为1~10h，反应结束分出有机层，将有机层洗涤、精馏得到全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷，所述全氟烯烃为全氟-2-甲基-2-戊烯，所述氧化剂为有效氯含量为5~15wt%的次氯酸钠水溶液，所述第一溶剂为乙腈、二甘醇二甲醚、N,N-二甲基甲酰胺中的一种；

(2)将步骤(1)得到的全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷与异构化催化剂在第二溶剂中进行异构化反应，所述全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷与异构化催化剂的质量比为5~70:1，反应温度为20~60℃，反应时间为1~8h，反应结束后将反应液精馏得到釜底液和全氟己酮产品，所述第二溶剂为乙腈、二甘醇二甲醚、N,N-二甲基甲酰胺、四乙二醇二甲醚中的一种，所述异构化催化剂是按以下方法制备的：

1)按重量份，将5~15份的氯铂酸加入到200~300份无水异丙醇中，搅拌溶解10~20分钟，制得氯铂酸催化剂溶液，备用；

2)按重量份，将600~700份四甲基二硅氧烷，300~400份N-甲基烯丙基胺，30~50份3-烯丙基-8-苯基-3,8-二氮杂双环[3.2.1]辛烷、0.08~0.2份步骤(1)得到的氯铂酸催化剂溶液在氮气氛围下进行反应，反应温度为50~70℃，反应30~40分钟后，加入4~10份正丁胺，继续反应2~5小时，结束反应，将反应液在真空度为0.096~0.1MPa真空蒸馏得到异构化催化剂。

2.根据权利要求1所述的全氟己酮的制备方法，其特征在于，将步骤(2)所述的釜底液不经处理直接回用参与异构化反应。

一种全氟己酮的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及含氟酮的制备方法,具体涉及一种全氟己酮的制备方法。

背景技术

[0002] 20世纪70年代,苏联的科学家合成了全氟己酮作为中间体,但没有大规模的投入生产,直到2001年美国的3M公司将其作为替代哈龙和氟代烷类的灭火剂后(商业名称为Novec 1230),其合成及应用研究才日益得到人们的关注。这种新型替代品针对当前的环境政策趋势有较多的优越性能。

[0003] 全氟己酮的合成路线已报导有许多种,大都以六氟丙烯、环氧六氟丙烷、六氟丙烯二聚体等为原料。

[0004] 如美国专利US6478979公布了在无水条件并有氟化物离子的存在下,全氟丙酰氟与六氟丙烯进行加成反应生成全氟己酮。少量的六氟丙烯二聚体以及三聚体杂质通过蒸馏的方法除去。该工艺原料全氟丙酰氟价格高,不易得到,难以满足工业化生产要求。

[0005] 又如中国专利CN102992986A提出以六氟丙烯二聚体混合物、全氟-4-甲基-2-戊烯或全氟2-甲基-2-戊烯为原料,通过将全氟2-甲基-2-戊烯定位氧化成全氟-2 ,3-环氧基-2-甲基戊烷、再将该环氧化物的结构重排得到全氟乙基异丙基酮。它使用的催化剂为有机碱、氨基氧化物、酰胺类化合物、碱金属卤化物或其它能离解出氟的化合物。在实施例,它具体采用次氯酸钠、氟化铯作为催化剂。虽然这种方法可得到全氟己酮,但是其收率还有进一步提高的余地。

[0006] 又如中国专利CN103787854A提出以全氟2-甲基-2-戊烯为原料,经环氧化反应和催化异构化反应得到全氟己酮,包括制备中间体全氟-2-甲基-2,3-环氧戊烷为原料,随后在载体型催化剂作用下,在100~250℃的反应温度、0~0 .25MPa的压力下,进行连续气相催化异构化反应,得到全氟己酮粗品,再经精馏得到精制的全氟己酮产品。该方法中采用的载体型催化剂为以活性炭或DMSO溶剂为载体,以氟化铯或氟化钾与18-冠-6的络合物为催化剂的活性组分。在实施例中,其气相法合成全氟-2- 甲基-3-戊酮的反应温度具体为180℃左右。显然这种方法的缺点在于反应温度较高,反应流程复杂,不利于工业化生产。

[0007] 又如中国专利CN103508868A提出在氟化盐和醚类化合物存在下,在10~70℃反应温度下,全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷发生催化重排反应生成全氟己酮。该专利使用复合催化剂,容易失活,反应收率不稳定。

发明内容

[0008] 本发明针对现有技术的不足之处,提供一种工艺简单,异构化催化剂反应活性高,绿色环保的全氟己酮的制备方法。

[0009] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案为:一种全氟己酮的制备方法,包括以下步骤:

[0010] (1) 将全氟烯烃与氧化剂在第一溶剂中进行反应,所述全氟烯烃与氧化剂的质量

比为0.05~0.5:1,反应温度为-10~50℃,反应时间为1~10h,反应结束分出有机层,将有机层洗涤、精馏得到全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷;

[0011] (2) 将步骤(1)得到的全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷与二氮杂硅烷胺基催化剂在第二溶剂中进行异构化反应,所述全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷与异构化催化剂的质量比为5~70:1,反应温度为20~60℃,反应时间为1~8h,反应结束后将反应液精馏得到釜底液和全氟己酮产品。

[0012] 优选的,所述全氟烯烃为全氟-2-甲基-2-戊烯。

[0013] 优选的,所述氧化剂为有效氯含量为5-15wt%(wt%,质量百分含量)的次氯酸钠水溶液。

[0014] 本发明中,全氟烯烃环氧化反应属于亲核反应,在有机溶剂存在的条件下,全氟烯烃与氧化剂作用,在较短的时间内可获得高收率的环氧化产物。优选的,所述第一溶剂为乙腈、二甘醇二甲醚、N,N-二甲基甲酰胺中的至少一种。

[0015] 本发明中,所述二氮杂硅烷胺基催化剂是按以下方法制备的:

[0016] (1) 按重量份,将5~15份的氯铂酸加入到200~300份无水异丙醇中,搅拌溶解10~20分钟,制得氯铂酸催化剂溶液,备用;

[0017] (2) 按重量份,将600~700份四甲基二硅氧烷,300~400份N-甲基烯丙基胺,30~50份3-烯丙基-8-苯基-3,8-二氮杂双环[3.2.1]辛烷、0.08~0.2份步骤(1)得到的氯铂酸催化剂溶液在氮气氛围下进行反应,反应温度为50~70℃,反应30~40分钟后,加入4~10份正丁胺,继续反应2~5小时,结束反应,将反应液真空蒸馏得到二氮杂硅烷胺基催化剂。

[0018] 优选的,所述真空蒸馏的真空度为0.096~0.1MPa。

[0019] 优选的,所述第二溶剂为乙腈、二甘醇二甲醚、N,N-二甲基甲酰胺、四乙二醇二甲醚中的至少一种。

[0020] 优选的,将步骤(2)所述的釜底液不经处理直接回用参与异构化反应。

[0021] 本发明的全氟己酮的制备方法,将全氟烯烃与氧化剂经环氧化反应,制备全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷;全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷在异构化催化剂的作用下异构化为全氟己酮。本发明工艺简单,异构化催化剂反应活性高,反应液经本领域常规的精馏提纯即可得到纯度在99.9%以上的全氟己酮产品,精馏后的釜底液为溶剂和催化剂的混合物,可重复使用。

[0022] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0023] 1、工艺简单,本发明将全氟烯烃与氧化剂进行反应,制备全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷;全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷在异构化催化剂的作用下异构化为全氟己酮,反应液经本领域常规的精馏提纯即可得到纯度在99.9%以上的全氟己酮产品,反应步骤短,反应条件温和,操作简单,显著简化了工艺;

[0024] 2、催化剂活性高,二氮杂硅烷胺基催化剂具有二氮杂双环,以及丙基胺官能团,可以有效提高催化活性,使全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷反应完全,降低分离难度,异构化反应收率在97.2%以上,最高可达98.2%;

[0025] 3、绿色环保,反应液经本领域常规的精馏提纯即可得到纯度在99.9%以上的全氟己酮产品,精馏后的釜底液为溶剂和异构化催化剂的混合物,可重复套用,套用5次后全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷异构化为全氟己酮的收率仍在96.7%以上,显著减少了三废排放。

附图说明

- [0026] 图1为实施例4制备的全氟己酮产品的气相色谱谱图；
- [0027] 图2为实施例4制备的全氟己酮产品的红外光谱图；
- [0028] 图3为实施例4制备的全氟己酮产品质谱图；
- [0029] 图4为实施例4制备的全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷质谱图。

具体实施方式

[0030] 以下结合具体实施例对本发明做进一步详细描述，但本发明不仅仅局限于以下实施例。

[0031] 实施例中的中间体及产品含量均采用配有FID检测器的福立9790型气相色谱仪分析，色谱柱为 $105\text{ m}\times 0.25\text{mm}\times 0.5\mu\text{m}$ 的RTX-1毛细管柱。

[0032] 实施例1~3为二氮杂硅烷胺基催化剂的制备实施例

[0033] 实施例1

[0034] (1) 向装有回流冷凝管和机械搅拌装置的1L烧瓶中加入200g无水异丙醇，再加入5g氯铂酸，在400rpm转速下搅拌溶解10分钟，制得氯铂酸催化剂溶液，备用；

[0035] (2) 向装有回流冷凝管和机械搅拌装置的2L烧瓶中加入600g四甲基二硅氧烷，300gN-甲基烯丙基胺，30g3-烯丙基-8-苄基-3,8-二氮杂双环[3.2.1]辛烷，0.08g步骤(1)得到的氯铂酸催化剂溶液，开启搅拌，在200rpm搅拌转速下通入氮气，升温至55℃进行硅氢加成反应，反应30分钟后，将4g正丁胺加入到反应溶液中，继续反应2小时，反应完毕的物料打入蒸馏釜，在真空度0.096MPa下蒸馏得到480g二氮杂硅烷胺基催化剂。

[0036] 实施例2

[0037] (1) 向装有回流冷凝管和机械搅拌装置的1L烧瓶中加入230g无水异丙醇，再加入12g氯铂酸，在300rpm转速下搅拌溶解15分钟，制得氯铂酸催化剂溶液，备用；

[0038] (2) 向装有回流冷凝管和机械搅拌装置的2L烧瓶中加入620g四甲基二硅氧烷，350gN-甲基烯丙基胺，38g3-烯丙基-8-苄基-3,8-二氮杂双环[3.2.1]辛烷，0.12g步骤(1)得到的氯铂酸催化剂溶液，开启搅拌，在300rpm搅拌转速下通入氮气，升温至58℃进行硅氢加成反应，反应35分钟后，将6g正丁胺加入到反应溶液中，继续反应3小时，反应完毕的物料打入蒸馏釜，在真空度0.097MPa下蒸馏得到560g二氮杂硅烷胺基催化剂。

[0039] 实施例3

[0040] (1) 向装有回流冷凝管和机械搅拌装置的1L烧瓶中加入300g无水异丙醇，再加入15g氯铂酸，在200rpm转速下搅拌溶解20分钟，制得氯铂酸催化剂溶液，备用；

[0041] (2) 向装有回流冷凝管和机械搅拌装置的2L烧瓶中加入700g四甲基二硅氧烷，400gN-甲基烯丙基胺，50g3-烯丙基-8-苄基-3,8-二氮杂双环[3.2.1]辛烷，0.2g步骤(1)得到的氯铂酸催化剂溶液，开启搅拌，在400rpm搅拌转速下通入氮气，升温至60℃进行硅氢加成反应，反应40分钟后，将10g正丁胺加入到反应溶液中，继续反应5小时，反应完毕的物料打入蒸馏釜，在真空度0.098MPa下蒸馏得到640g二氮杂硅烷胺基催化剂。

[0042] 实施例4~9为全氟己酮的制备实施例

[0043] 实施例4

[0044] (1) 在装有回流冷凝管和机械搅拌装置的500ml四口烧瓶中，加入100g有效氯含量

为15wt%的次氯酸钠水溶液、10g乙腈,开启搅拌,搅拌转速300rpm,控制反应温度-5℃,滴加30g全氟-2-甲基-2-戊烯,滴加时间为1h,滴加完毕继续保温反应6h小时后,停止搅拌结束反应,分出有机层,有机层用等量的冰水洗涤2次,精馏得24.1g全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷,收率76.1%,纯度99.8%;

[0045] (2)在装有回流冷凝管和机械搅拌装置的500ml四口烧瓶中,加入200g按步骤(1)的方法得到的全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷、3g实施例3制备的二氮杂硅烷胺基催化剂、20g乙腈,开启搅拌,搅拌转速400rpm,保持反应温度在20℃反应8h,反应结束后,将反应液精馏,得到釜底液和纯度为99.95%的全氟己酮,收率97.2%。

[0046] 实施例5

[0047] (1)在装有回流冷凝管和机械搅拌装置的500ml四口烧瓶中,加入200g有效氯含量为8wt%的次氯酸钠水溶液、20g二甘醇二甲醚,开启搅拌,搅拌转速350rpm,控制反应温度0℃,滴加30g全氟-2-甲基-2-戊烯,滴加时间为0.5h,滴加完毕后继续保温反应2h小时后,停止搅拌结束反应,分出有机层,有机层用等量的冰水洗涤1次,精馏得24.2g全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷,收率76.6%,纯度99.7%;

[0048] (2)在装有回流冷凝管和机械搅拌装置的500ml四口烧瓶中,加入200g按步骤(1)的方法得到的全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷、6g实施例3制备的二氮杂硅烷胺基催化剂、50g二甘醇二甲醚,开启搅拌,搅拌转速450rpm,保持反应温度在30℃反应6h,反应结束后,将反应液精馏,得到釜底液和纯度为99.96%的全氟己酮,收率97.5%。

[0049] 实施例6

[0050] (1)在装有回流冷凝管和机械搅拌装置的500ml四口烧瓶中,加入200g有效氯含量为10wt%的次氯酸钠水溶液、30g N,N-二甲基甲酰胺,开启搅拌,搅拌转速200rpm,控制反应温度10℃,滴加30g全氟-2-甲基-2-戊烯,滴加时间为2h,滴加完毕后继续保温反应5h小时,停止搅拌,结束反应,分出有机层,有机层用等量的冰水洗涤2次,精馏得24.6g全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷,收率77.8%,纯度99.9%;

[0051] (2)在装有回流冷凝管和机械搅拌装置的500ml四口烧瓶中,加入200g按步骤(1)的方法得到的全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷、9g实施例3制备的二氮杂硅烷胺基催化剂、100g溶剂N,N-二甲基甲酰胺,开启搅拌,搅拌转速400rpm,保持反应温度在40℃反应3h,反应结束后,将反应液精馏,得到釜底液和纯度为99.98%的全氟己酮,收率97.5%。

[0052] 实施例7

[0053] (1)在装有回流冷凝管和机械搅拌装置的500ml四口烧瓶中,加入300g有效氯含量为10wt%的次氯酸钠水溶液、30g乙腈,开启搅拌,搅拌转速250rpm,控制反应温度20℃,滴加30g全氟-2-甲基-2-戊烯,滴加时间为1h,滴加完毕后继续保温反应4h小时,停止搅拌,结束反应,分出有机层,有机层用等量的冰水洗涤2次,精馏得23.9g全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷,收率75.6%,纯度99.6%;

[0054] (2)在装有回流冷凝管和机械搅拌装置的500ml四口烧瓶中,加入200g按步骤(1)的方法得到的全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷、12g实施例2制备的二氮杂硅烷胺基催化剂、100g溶剂四乙二醇二甲醚,开启搅拌,搅拌转速250rpm,保持反应温度在40℃反应3h,反应结束后,将反应液精馏,得到釜底液和纯度为99.94%的全氟己酮,收率97.7%。

[0055] 实施例8

[0056] (1) 在装有回流冷凝管和机械搅拌装置的500ml四口烧瓶中,加入300g有效氯含量为12wt%的次氯酸钠水溶液、20g乙腈,开启搅拌,搅拌转速400rpm,控制反应温度40℃,滴加30g全氟-2-甲基-2-戊烯,滴加时间为2h,滴加完毕后继续保温反应3h小时后,停止搅拌,结束反应,分出有机层,有机层用等量的冰水洗涤2次,精馏得22.8g全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷,收率72.2%,纯度99.6%;

[0057] (2) 在装有回流冷凝管和机械搅拌装置的500ml四口烧瓶中,加入200g按步骤(1)的方法得到的全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷、15g实施例1制备的二氮杂硅烷胺基催化剂、200g溶剂四乙二醇二甲醚,开启搅拌,搅拌转速350rpm,保持反应温度在50℃反应4h,反应结束后,将反应液精馏,得到釜底液和纯度为99.96%的全氟己酮,收率97.7%。

[0058] 实施例9

[0059] (1) 在装有回流冷凝管和机械搅拌装置的1000ml四口烧瓶中,加入400g有效氯含量为5wt%的次氯酸钠水溶液、40g乙腈。开启搅拌,搅拌转速400rpm,控制反应温度-10℃,滴加30g全氟-2-甲基-2-戊烯,滴加时间为3h,滴加完毕后继续保温反应1h小时后,停止搅拌,结束反应,分出有机层,有机层用等量的冰水洗涤2次,精馏得20.4g全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷,收率64.5%,纯度99.5%。

[0060] (2) 在装有回流冷凝管和机械搅拌装置的500ml四口烧瓶中,加入200g按步骤(1)的方法得到的全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷、30g实施例2制备的二氮杂硅烷胺基催化剂、200g溶剂四乙二醇二甲醚,开启搅拌,搅拌转速300rpm,保持反应温度在60℃反应1h,反应结束后,将反应液精馏,得到釜底液和纯度为99.98%的全氟己酮,收率98.2%。

[0061] 实施例10~14为全氟己酮精馏釜底液套用实施例

[0062] 实施例10

[0063] 在装有回流冷凝管和机械搅拌装置的500ml四口烧瓶中,加入实施例6步骤(2)中精馏后的釜底液、200g的全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷,开启搅拌,搅拌转速400rpm,保持反应温度在40℃反应3h,反应结束后,将反应液精馏,分离出全氟己酮,剩下的釜底液进行套用,试验结果见表1。

[0064] 实施例11

[0065] 试验装置和参数同实施例10,不同之处是加入的精馏后的釜底液为实施例10中剩下的釜底液,试验结果见表1。

[0066] 实施例12

[0067] 试验装置和参数同实施例10,不同之处是加入的精馏后的釜底液为实施例11中剩下的釜底液,试验结果见表1。

[0068] 实施例13

[0069] 试验装置和参数同实施例10,不同之处是加入的精馏后的釜底液为实施例12中剩下的釜底液,试验结果见表1。

[0070] 实施例14

[0071] 试验装置和参数同实施例10,不同之处是加入的精馏后的釜底液为实施例13中剩下的釜底液,试验结果见表1。

[0072] 表1 全氟己酮精馏釜底液套用结果

[0073]

实施例	套用次数	全氟己酮纯度/%	全氟-2,3-环氧-2-甲基戊烷异构化反应生成全氟己酮收率/%
10	1	99.97	97.5
11	2	99.96	97.2
12	3	99.97	97.4
13	4	99.96	96.8
14	5	99.96	96.7

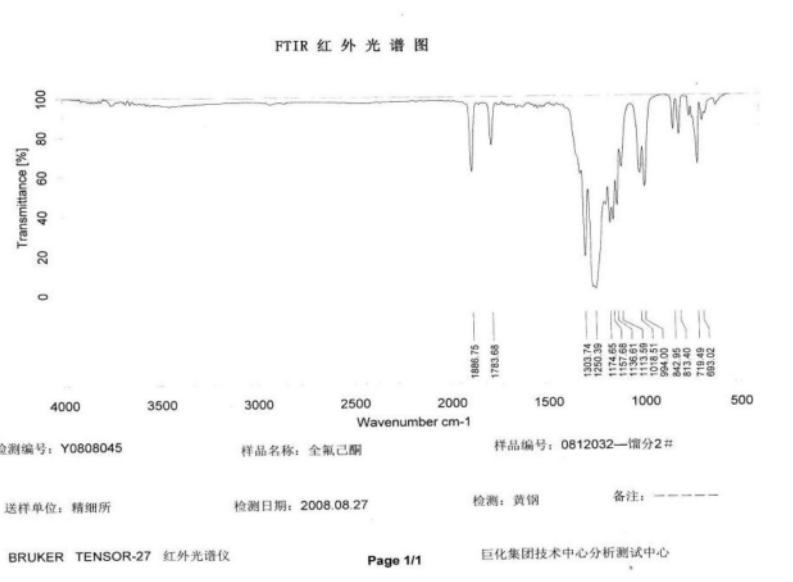
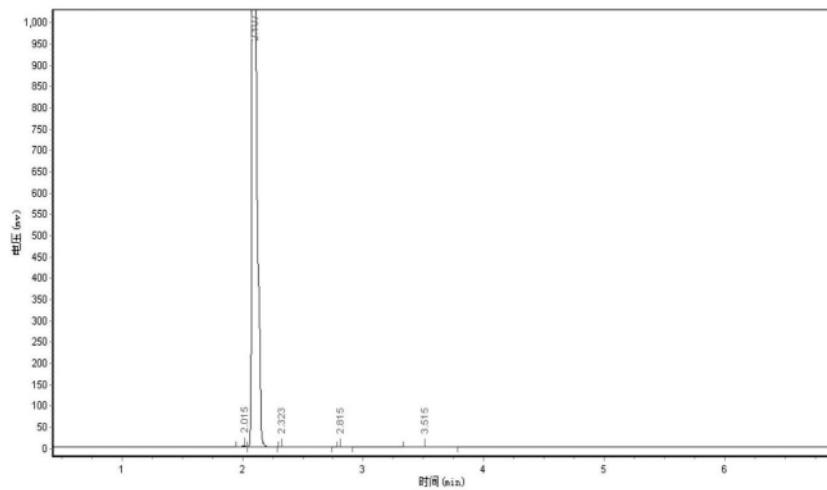


图2

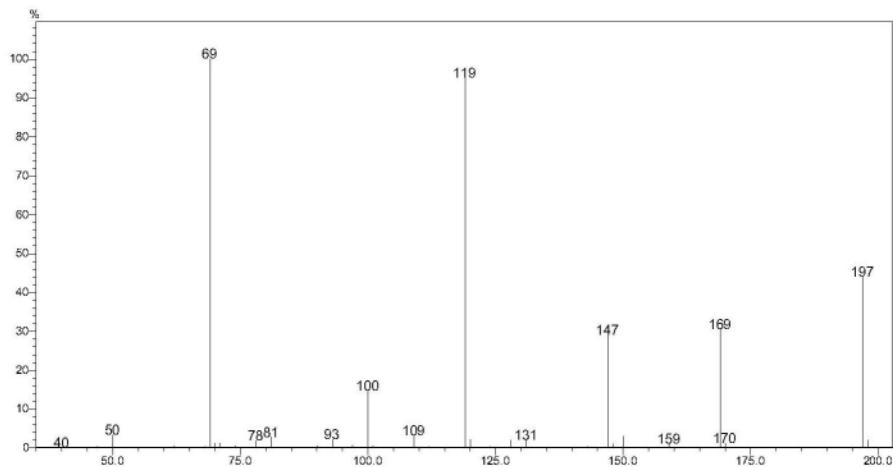


图3

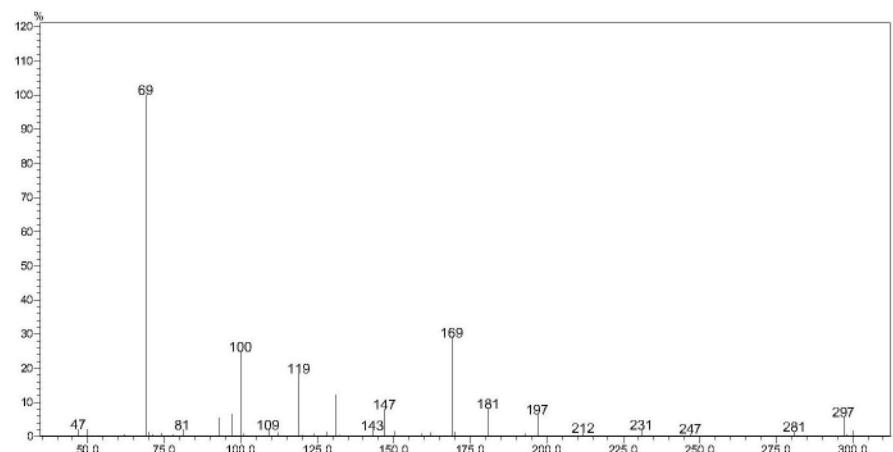


图4