



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 115572993 A

(43) 申请公布日 2023. 01. 06

(21) 申请号 202211162052.X

(22) 申请日 2022.09.23

(71) 申请人 天津大学

地址 300350 天津市津南区海河教育园雅
观路135号天津大学北洋园校区

(72) 发明人 汪宝和 朱璟 马静

(74) 专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代
理事务所 12201

专利代理师 王丽

(51) Int. Cl.

C25B 3/11 (2021.01)

C25B 3/07 (2021.01)

C25B 3/20 (2021.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种电化学法制备全氟酰氟的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种电化学法制备全氟酰氟的方法,将脂肪酸酯,添加烷基酰氟,投入到含有无水氟化氢的电解槽内,在4~20℃行电解制备全氟化酰基氟;全氟化酰基氟包括全氟乙酰氟、全氟丙酰氟或全氟丁酰氟;电解收集产物通过精馏的方式得到高纯度的全氟化酰基氟产品。本发明采用加入引发剂的方式对电解过程进行引发,电解过程较为温和;随着电解过程的进行,不溶的酯类产品会发生氟取代反应或者发生解离,形成可溶于氟化氢的物质,这样可以维持极板之间的物料具有一定的浓度,避免过渡电解过程的发生,电解法得到的目标产物收率均在80%以上,远高于现有65~70%文献值,大大降低了产品的成本。

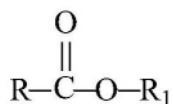
1. 一种电化学法制备全氟酰氟的方法,其特征是,包括如下步骤:

(1) 将脂肪酸酯,添加烷基酰氯,投入到含有无水氟化氢的电解槽内,在4~20℃进行电解制备全氟化酰基氟;

(2) 电解收集产物通过精馏的方式得到高纯度的全氟化酰基氟产品。

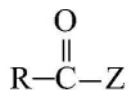
2. 如权利要求1所述的电化学法制备全氟酰氟的方法,其特征是,全氟化酰基氟包括全氟乙酰氟、全氟丙酰氟或全氟丁酰氟。

3. 如权利要求1所述的电化学法制备全氟酰氟的方法,其特征是,所述的电解原料脂肪酸酯具有以下结构:



其中R是含1~3个C的脂肪酸含氢烷基,R₁为R对应的碳数增加一个碳的含氢脂肪基,包括乙酸乙酯,丙酸丙酯及丁酸丁酯。

4. 如权利要求1所述的电化学法制备全氟酰氟的方法,其特征是,烷基酰卤为以下结构式:



其中R是含1~3个C的脂肪基,Z为卤素元素。

5. 如权利要求1所述的电化学法制备全氟酰氟的方法,其特征是,步骤(1)中所述的脂肪酸酯占HF质量百分数1~15%;烷基酰氯占HF质量百分数0.1~15%。

6. 如权利要求1所述的电化学法制备全氟酰氟的方法,其特征是,步骤(1)中所述的脂肪酸酯占HF质量百分数4~10%;烷基酰氯占HF质量百分数1~3%。

7. 如权利要求1所述的电化学法制备全氟酰氟的方法,其特征是,步骤(1)中所述的电解氟化的电压为5.0V-7.0V;电流密度为1.2-1.5A/dm²;电解温度为4-20℃。

8. 如权利要求1所述的电化学法制备全氟酰氟的方法,其特征是,步骤(2)中所述的产品分离所用精馏塔是填料塔及板式塔。

9. 如权利要求1所述的电化学法制备全氟酰氟的方法,其特征是,步骤(2)中所述的所用精馏塔操作回流比为10:1~1:5;精馏塔的理论板数为:10~50;精馏塔的操作压力:常压~正压8kg/cm²。

10. 如权利要求1所述的电化学法制备全氟酰氟的方法,其特征是,步骤(2)中所述的所用精馏塔操作回流比为10:1~1:3;精馏塔的理论板数为:20~50;精馏塔的操作压力:常压~正压2kg/cm²。

一种电化学法制备全氟酰氟的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种电化学法制备全氟酰氟的方法,属于含氟精细化工领域。

背景技术

[0002] 全氟酰氟是一种重要的化学合成中间体。该化合物可以进行加成、分解、水解、胺解、醇解等不同的反应从而得到非常广泛的衍生化合物,如全氟辛酸,全氟丁酸,全氟丙酸、全氟烷氧基酰氟等高附加值含氟精细化学品,广泛应用于含氟医药、含氟农药、电子和精密仪器等领域。

[0003] 根据文献报道,目前全丙酰氟的制备方法主要有电解法、全氟甲基乙烯基醚异构化法、四氟乙烯与氟光气调聚法等。其中电解法与环氧丙烷异构化法是目前工业化规模制备全氟酰氟的主要合成路线。专利US4729856、US5684193、CN103145544、CN105541606和CN105315150都报道以六氟环氧丙烷通过异构化反应制备五氟丙酰氟,产率可以达到90%以上。上述这些方法虽然有的可以获得五氟丙酰氟,但是这些方法中都需要六氟环氧丙烷作为原料进行异构化反应,而六氟环氧丙烷则需要从六氟丙烯进行环氧化进行制备。目前六氟丙烯环氧化反应制备六氟环氧丙烷的收率偏低,而且六氟丙烯的价格较高,因此导致制备五氟丙酰氟的成本居高不下。

[0004] 通过电解的方式能够制备多种有机化合物产品,但产率非常低。采用酰氟或酯类原料电解时候,需要添加氟化钠添加剂来提高电解液的导电性来增加电解效率。

[0005] 专利US2717871和GB735730提到通过电解过程制备全氟羧酸产品,电解乙酰氟制备全氟乙酸收率可以达到70%,制备更高碳数的全氟酰氟时收率会大幅下降。上述研究由于添加了氟化钠等第三物质,也造成盐类污染问题。

[0006] 与环氧丙烷异构化法相比,电解法使用工业化大宗产品作为原料来源广泛,而且相比较六氟丙烯作为原料,非含氟的有机化合物原料价格更加低廉,如果能够更好的提高电解过程的收率,则电解氟化制备五氟丙酰氟的工艺路线更适合进行大规模工业化生产。

发明内容

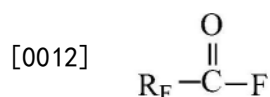
[0007] 本发明的目的是针对电解法制备全氟酰氟过程中收率较低(65~70%)的现状,提供一种新的电解工艺路线,在更加温和的电解条件下进行电解,可以明显提高电解过程的收率,从而降低全氟酰氟的生产成本,同时减轻生产过程的环保压力。采用酰氟或酯类化合物进行全氟酰氟制备过程中,添加一定量酰卤与电解液中,可以大大提高电解液的导电性能,从而提高脂肪酸酯的电解产品的收率。

[0008] 本发明提供一种电化学法制备全氟酰氟的方法,其主要包括以下几个步骤:

[0009] (1) 将脂肪酸酯,并添加烷基酰氟,投入到含有无水氟化氢的电解槽内,在4~20℃行电解制备全氟化酰基氟;

[0010] (2) 电解收集产物通过精馏的方式得到高纯度的全氟化酰基氟产品

[0011] 进一步的,上述(1)中所述的全氟化酰基氟具有以下结构式:



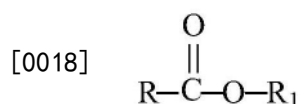
[0013] 其中R是含1~3个C的全氟的脂肪基

[0014] 如全氟乙酰氟 CF_3-COF

[0015] 全氟丙酰氟 $\text{CF}_3\text{CF}_2-\text{COF}$

[0016] 全氟丁酰氟 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2-\text{COF}$

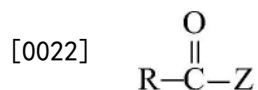
[0017] 进一步的,上述(1)中所述的电解原料脂肪酸酯具有以下结构:



[0019] 其中R是含1~3个C的脂肪含氢烷基,R₁为R对应的碳数增加一个碳的含氢

[0020] 脂肪基,如乙酸乙酯,丙酸丙酯及丁酸丁酯。

[0021] 进一步的,上述(1)中所述的添加剂烷基酰卤为以下结构式:



[0023] 其中R是含1~3个C的脂肪基,Z为卤素元素

[0024] 进一步的,上述(1)中所述的脂肪酸酯占HF质量百分数1~15%,优选4~10%。

[0025] 进一步的,上述(1)中所述的烷基酰氯占HF质量百分数0.1~15%,优选1~3%

[0026] 进一步的,上述(1)中所述的电解氟化的电压为5.0V-7.0V。

[0027] 进一步的,上述(1)中所述的电解氟化的电流密度为1.2-1.5A/dm²。

[0028] 进一步的,上述(1)中所述的电解氟化过程的电解温度为4-20℃。

[0029] 进一步的,上述(2)中所述的产品分离所用精馏塔可以是填料塔及板式塔

[0030] 进一步的,上述(2)中所述的所用精馏塔操作回流比为10:1~1:5,优选10:1~1:3

[0031] 进一步的,上述(2)中所述的所用精馏塔的理论板数为:20~50,

[0032] 进一步的,上述(2)中所述的所用精馏塔的操作压力:常压~正压8kg/cm²,优选常压到2kg/cm²

[0033] 电解过程中主要靠原料溶解在无水氟化氢中进行导电,电解法收率较低的原因一方面是原料在无水氟化氢中的溶解度较低,因此电解过程中会造成电流在极板上分布不均匀,造成局部电流过大,从而进行过度电解。另一方面,当分子中的第一个氢原子被氟原子替代时,整个分子的电子云产生较大的极化,当局部电流过大,会导致C-C键断裂,从而生成小分子产物。

[0034] 传统的电解过程对于不溶于氟化氢的原料,采取在氟化氢中加入大量的氟化钠导电剂来促进电解,这样虽然电解过程可以进行,但是极板之间的物料浓度较低,同时由于导电剂的存在,电流较大,因此极板之间氟离子的局部含量过高,因此导致物料过渡电解过程发生,电解产物的收率较低。本发明采用加入引发剂的方式对电解过程进行引发,电解过程较为温和;随着电解过程的进行,不溶的酯类产品会发生氟取代反应或者发生解离,形成可溶于氟化氢的物质,这样可以维持极板之间的物料具有一定的浓度,避免过渡电解过程的发生,获得较高的电解产物的收率。

具体实施方式

[0035] 下面结合具体实施例对本发明做进一步的详细说明：

[0036] 实施例1全氟乙酰氟制备

[0037] 在配有温度计，列管冷凝器以及四块镍材阳极板和四块不锈钢阴极板，极板总面积为20.8dm²的电解槽内，加入7500kg无水氟化氢，然后将75g乙酰氯和370g乙酸乙酯混合后加入到电解槽中。在电解槽温度4~6℃、平均电压为4~6.0V、平均电流32A的下进行电解，连续电解72小时，电解气体经过低温冷凝器冷却后，氟化氢液体返回电解槽内，含有全氟乙酰氟(CF₃-COF)的气体经过进一步冷却收集到低温冷阱接收罐内。

[0038] 将低温冷阱接收罐物料投入内含不锈钢丝网填料塔内(理论板数约22块)，在回流比5:1，表压2kg/cm²下收集-32~-34℃馏分得到99%以上全氟乙酰氟产品，得到基于进料乙酸乙酯的全氟乙酰氟的收率为:86.1%，在这个电解过程中为了保持初始的原料浓度，需要连续的补充乙酸乙酯和无水HF。

[0039] 实施例2全氟乙酰氟制备

[0040] 采用实施例1相同的电解槽，将8000g无水氟化氢加入电解槽中，然后将80g乙酰氯和800g乙酸乙酯混合后加入到电解槽中。在电解槽温度6~8℃、平均电压为5~6.0V、平均电流32A的下进行电解，连续电解72小时，电解气体经过低温冷凝器冷却后，氟化氢液体返回电解槽内，含有全氟乙酰氟的气体经过进一步冷却收集到低温冷阱接收罐内。

[0041] 将低温冷阱接收罐物料投入内含不锈钢丝网填料塔内(理论板数约30块)，在回流比5:1，表压2kg/cm²下收集-32~-34℃馏分得到99.5%以上全氟乙酰氟产品，得到基于进料乙酸乙酯的全氟乙酰氟的收率为:85.3%

[0042] 实施例3全氟丙酰氟制备

[0043] 采用实施例1相同的电解槽，将8000g无水氟化氢加入电解槽中，然后将220g丙酰氯和320g丙酸丙酯混合后加入到电解槽中。在电解槽温度4~6℃、平均电压为6.0~7.0V、平均电流32A的下进行电解，连续电解72小时，电解气体经过低温冷凝器冷却后，氟化氢液体返回电解槽内，含有全氟丙酰氟(CF₃CF₂-COF)的气体经过进一步冷却收集到低温冷阱接收罐内。

[0044] 将低温冷阱接收罐物料投入内含不锈钢丝网填料塔内(理论板数约20块)，在回流比3:1，常压下收集-29.5~-30.5℃馏分得到99.1%以上全氟丙酰氟产品，得到基于进料丙酸丙酯的全氟丙酰氟的收率为:85.9%

[0045] 实施例4全氟丙酰氟制备

[0046] 采用实施例1相同的电解槽，将8000g无水氟化氢加入电解槽中，然后将80g丙酰氯和650g丙酸丙酯混合后加入到电解槽中。在电解槽温度4~6℃、平均电压为5~6.0V、平均电流28A的下进行电解，连续电解72小时，电解气体经过低温冷凝器冷却后，氟化氢液体返回电解槽内，含有全氟丙酰氟的气体经过进一步冷却收集到低温冷阱接收罐内。

[0047] 将低温冷阱接收罐物料投入内含不锈钢丝网填料塔内(理论板数约35块)，在回流比4:1，常压下收集-29.5~-30.5℃馏分得到99%以上全氟丙酰氟产品，得到基于进料丙酸丙酯的全氟丙酰氟的收率为:87.2%

[0048] 实施例5全氟丁酰氟制备

[0049] 采用实施例1相同的电解槽，将7600g无水氟化氢加入电解槽中，然后将80g丁酰氯

和380g丁酸丁酯混合后加入到电解槽中。在电解槽温度18~20℃、平均电压为6.0~7V、平均电流25A的下进行电解,连续电解72小时,电解气体经过低温冷凝器冷却后,氟化氢液体返回电解槽内,含有全氟丁酰氟(CF₃CF₂CF₂-COF)的气体经过进一步冷却收集到低温冷阱接收罐内。

[0050] 将低温冷阱接收罐物料投入内含不锈钢丝网填料塔内(理论板数约40块),在回流比3:1常压下收集7~-9℃馏分得到99%以上丁酰氟产品,得到基于进料丁酸丁酯的全氟丁酰氟的收率为:82.6%

[0051] 实施例6全氟丁酰氟制备

[0052] 采用实施例1相同的电解槽,将8000g无水氟化氢加入电解槽中,然后将100g丁酰氯和480g丁酸丁酯混合后加入到电解槽中。在电解槽温度20℃、平均电压为6.0~7V、平均电流32A的下进行电解,连续电解72小时,电解气体经过低温冷凝器冷却后,氟化氢液体返回电解槽内,含有全氟丁酰氟的气体经过进一步冷却收集到低温冷阱接收罐内。

[0053] 将低温冷阱接收罐物料投入内含不锈钢丝网填料塔内(理论板数约45块),在回流比10:1,常压下收集8~9℃馏分得到99.3%以上全氟丁酰氟产品,得到基于进料丁酸丁酯的全氟丁酰氟的收率为:83.6%

[0054] 本专利电解法得到的目标产物收率均在80%以上,远高于现有65~70%文献值,大大降低了产品的成本。

[0055] 本发明公开和提出的技术方案,本领域技术人员可通过借鉴本文内容,适当改变条件路线等环节实现,尽管本发明的方法和制备技术已通过较佳实施例子进行了描述,相关技术人员明显能在不脱离本发明内容、精神和范围内对本文所述的方法和技术路线进行改动或重新组合,来实现最终的制备技术。特别需要指出的是,所有相类似的替换和改动对本领域技术人员来说是显而易见的,他们都被视为包括在本发明精神、范围和内容中。