



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94109493.6

[51]Int.Cl⁶

C25B 3/08

[43]公开日 1995年8月2日

[22]申请日 94.8.26

[30]优先权

[32]93.8.31 [33]US[31]08 / 115,202

[71]申请人 美国3M公司

地址 美国明尼苏达州

[72]发明人 R·M·明戴 T·M·巴雷特

C·F·科尔平

J·C·斯梅尔策

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 林蕴和

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 含氟化合物的制备方法

[57]摘要

本发明提供了一种制备诸如全氟烷、全氟醚、全氟烷基叔胺的含氟化合物的方法，这种方法的步骤如下：

(a) 形成一个至少含有一种可氟化非官能有机起始化合物和至少含有一种其加入量足以生成含氟化合物相的其它化合物的混合物，该其它化合物选自：

(i) 全氟化合物，如全氟己烷，它的沸点高于可氟化非官能有机起始化合物或由后者经此后者经此后者氟化生成的含氟化合物的沸点，

(iii) 前体化合物，如己烷，它在氟化槽的操作过程中能现场被氟化生成含氟化合物；

(b) 在无水氟化氢存在的条件下对该混合物进行电化学氟化。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种制备含氟化合物的方法，其特征在于，这种方法的步骤如下：

(a) 形成一个至少含有一种可氟化非官能有机起始化合物和至少含有一种其加入量中足以生成含氟化合物相的其它化合物的混合物，该其它化合物选自：

(i) 全氟化合物，它的沸点高于可氟化非官能有机起始化合物或由后者经此后氟化生成的含氟化合物的沸点，

(ii) 前体化合物，它在氟化槽的操作过程中能现场被氟化生成含氟化合物；

(b) 在无水氟化氢存在的条件下对该混合物进行电化学氟化。

2. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，该可氟化非官能有机起始化合物是选自：醚、胺、氨基醚、脂肪族烃、脂肪族碳卤化合物、脂肪族卤代烃、环烃、环状卤代碳、环状卤代烃、二价硫化物，以及它们的混合物。

3. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，该可氟化非官能有机起始化合物在大气压力下的沸点低于室温。

4. 如权利要求 2 所述的方法，其特征在于，该可氟化非官能有机起始化合物选自丙烷、丁烷和六氟丙烯。

5. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，每一种所述的其它化合物的沸点，比该可氟化非官能有机起始化合物或由该可氟化非官能有机起始化合物经随后氟化所得的含氟化合物的沸点至少高约 20℃。

6. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于，每一种所述的其它化合物是一种全氟化合物。

7. 如权利要求 6 所述的方法，其特征在于，该全氟化合物是选自全氟烷、五氟烷基代全氟烷、全氟环烷、全氟胺、全氟醚、全氟聚醚、全氟氨基醚、全氟烷磺酰基氟、全氟羧酸氟、以及它们的混合物。

8. 如权利要求 7 所述的方法，其特征在于，该全氟化合物是一种全氟烷。

9. 如权利要求 1 所述的方法，其特征在于它是连续进行的，而且包括收集该含氟化合物的步骤。

10. 制备全氟丙烷或全氟丁烷的方法，其特征在于，它包括

(a) 形成一个含有选自丙烷和丁烷的脂肪族烃和至少一种全氟烷的混合物，该全氟烷的用量足以能够生成一含氟化合物相，并且该全氟化合物的沸点比所述脂肪族烃或由所述脂肪族烃经随后氟化生成的全氟烷的沸点高。

(b) 将该混合物在无水氟化氢存在的条件下进行电化学氟化。

说明书

含氟化合物的制备方法

本发明涉及对可氟化有机起始化合物的电学氟化作用制备含氟化合物的方法。

含氟化合物及其衍生物（有时称作有机氟化合物）是这样一类物质，它含有本性上是氟代脂肪族的或碳氟的如非极性、疏水性、疏油性和化学惰性的部分，还可含有本性上是功能性的如极性的和化学活性的部分。这类物质包括公众熟悉的市售物质，例如使织物具有排油性和排水性、抗污抗尘性的物质如 Scotchgard™ 牌地毯保护剂。这类物质还包括全碳氟化合物和氢碳氟化合物，它们用于代替那种与地球的保护臭氧层破坏有关的氯碳氟化合物(CFCs)。

一种生产许多种含氟化合物如全氟化和部分氟化的有机氟化合物的工业方法就是 50 年代由 3M 公司最初付诸商业生产的电学氟化法。这个方法是令电流通过一种电解质即可氟化有机起始化合物和无水氟化氢液体的混合物，生产出所需的含氟化合物。这种氟化方法通常称为“Simons 电学氟化法”，或简称为 Simons 法或 Simons ECF。这种方法耗能较高，并且由于使用无水氟化氢而在某种程度上是有害的。

描述 Simons 法及其用于制备例如属于含氟化合物的碳氟羧基氟化物、碳氟磺酰氟化物以及它们的衍生物的一些早期专利有：美国专利 2,519,983 (Simons), 2,567,011 (Diesslin 等), 2,666,797 (Husted 等), 2,691,043 (Husted 等), 2,732,398 (Brice 等)。在某些方面也揭示了 Simons 法的作者有：J. Burdon 和 J. C. Tatlow 在《氟化学进展》(M. Stacey, J. C. Tatlow 和 A. G. Sharpe 编著), 卷

1, 129 — 37 页, Butterworths Scientific Publications, London (1960) 一书中, W. V. Childs, L. Christensen, F. W. Klink 和 C. F. Kolpin 在《有机电化学》(H. Lund 和 M. M. Baizer 编著), 第三版, 1103—12 页, Marcel Dekker, Inc., New York (1991) 一书中; A. J. Rudge 在《工业电化学方法》(A. T. Kuhn 编著), 71 — 75 页, Marcel Dekker, Inc., New York (1967) 一书中。

虽然官能化合物例如碳氢羰基氟化物和碳氢磺酰氟化物溶解于无水氟化氢, 因此较易采用 Simons 法进行氟化, 但有些可氟化有机起始化合物如碳氢化合物和卤代碳氢化合物则因溶解度低比较不易氟化。对这些化合物, 用了一些添加剂来增大导电性。适用的惰性添加剂包括碱金属和碱土金属氟化物, 尽管这些添加剂有提高阳极腐蚀速率的作用, 并且在有机起始化合物消耗以后仍使电解质的导电性保持很高。正因为高的导电性掩蔽了氟化过程的结束, 所以氟的放出和爆炸危险就特别难以避免。可氟化添加剂如醇、羧酸和硫化物可以使用, 但它们在氟化过程中会产生副产物并降低过程的电流效率(见例如 Childs 等, 在上述的书第 1106 页)。

美国专利 3,950,235 (Benninger) 指出了对脂肪族烃进行 Simons 电化学氟化(由于其在氟化氢中不溶解)或对烯烃进行 Simons 电化学氟化(由于在阳极表面生成聚合物产物而迅速产生阳极阻塞现象)来制备全氟烷的困难, 并且描述了另一种方法, 该方法是支链全氟烯进行了电化学氟化生成相应的支链全氟烷。

日本专利申请 JP4-12243 (Daikin Kogyo KK.) 描述了一种采用烷基胺作为导电性添加剂来对六氟丙烯进行电化学氟化制备八氟丙烷的方法, 据称这种添加剂对阳极没有严重的腐蚀作用, 并且如选用的是丙胺或二丙胺, 它在氟化过程中也会转变为八氟丙烷。

美国专利 3,957,596 (Seto) 公开了一种对烃进行电化学氟化的改进方法, 在此方法中, 电化学氟化槽保持在大于大气压的压力,

不用导电性添加剂，并且电极间隙、紊流、电能输入都经控制提高了产率和电流效率。

惰性的碳氟化合物稀释剂，如 C_8F_{18} ，在对无水氟化氢中的碳氢化合物 α, ω -二氟磺酰烷进行 Simons 电化学氟化来制备官能化合物即 α, ω -二氟磺酰全氟烷的过程中获得了应用。（见 H. Saffarian, P. Ross, F. Behr 和 G. Gard, J. Electrochem. Soc. 139, 2391 (1992)）。

简而言之，本发明提供了一种制备诸如全氟化或部分氟化的烷、醚、烷基叔胺、氨基醚等含氟化合物的方法，这种方法的步骤如下：

(a) 形成一个至少含有一种可氟化非官能有机起始化合物如丙烷并至少含有一种其加入量足以生成含氟化合物相的其它化合物的混合物，该其它化合物选自：

(i) 全氟化合物，如全氟己烷，它的沸点高于可氟化非官能有机起始化合物或由后者经此后氟化生成的含氟化合物的沸点，

(iii) 前体化合物，如己烷，它在氟化槽的过程中能现场被氟化生成含氟化合物；

(b) 在无水氟化氢存在的条件下对该混合物进行电化学氟化。

这里所用的“非官能”一词指的是不含有羧酸、羧酸酯、羧酸卤代物、磺酸、碘酸卤代物、磺酸酯等的官能团。在本发明方法中，较好的是用全氟化合物而非前体化合物，因为最初加入全氟化合物比在现场氟化过程中由其前体化合物产生它，更为方便和有效。这样做而且可避免大量产生放出的气体如氢气，这些气体是在前体化合物氟化时生成的，并会导致产物损失增大。所用的全氟化合物，无论是最初加入的还是氟化槽中现场生成的，其沸点与可氟化非官能有机起始化合物或由后者以后氟化生成的含氟化合物的沸点相比，至少应高 20°C ，高约 50°C 更好。

本发明方法最好用于在无水氟化氢中溶解度不很大的非官能有机起始化合物（如在室温溶解度小于 10 重量% 的脂肪族烃、环烃或卤代烃）的氟化，因为在这种情况下混合物的全氟化合物组分可起起始化合物（以及含氟化合物产物）的溶剂即载体的作用，并也可减少或消除对导电性添加剂的需要。此外，全氟化合物的存在可以使氟化槽操作情况更为稳定，减少阳极沾污，并有可能在一给定温度条件下于较低的压力进行氟化。因此，本方法可有利地用于氟化那些较易挥发的非官能有机起始化合物，例如，那些在大气压下的沸点低于室温的起始化合物，因为这些易挥发化合物的氟化压力（在给定温度下）比难挥发化合物的氟化压力必需高一些。本方法非常适合于氟化那些既较易挥发并难溶解于无水氟化氢的非官能有机起始化合物，例如在大气压力的沸点低于室温的脂肪族烃或环烃和卤代烃。能够在较低压力下进行氟化，就减少了能耐高压操作的费用较大设备的需要，也降低了腐蚀性无水氟化氢泄漏以及爆炸的可能性。

虽然本发明方法特别适用于氟化那些常规 Simons 法难以氟化的有机起始化合物，此方法可用于一切可氟化的有机起始化合物的氟化，所谓可氟化即是指含有可被氟置换的与碳键合的氢原子并/或含有可用氟饱和的碳-碳不饱和度。因此，适用的有机起始化合物包括：醚、胺、氨基醚，脂肪族的烃、碳卤化合物和卤代烃，环状的烃、碳卤化合物和卤代烃，二价硫化物以及它们的混合物。这些化合物可以是未氟化或已部分氟化的，并可含有少数的与碳键合的氯原子，其代表性例子有：二甲基醚、二乙基醚、二丙基醚、二丁基醚、甲基乙基醚、甲基丙基醚、甲基丁基醚、三甲基胺、三乙基胺、三丙基胺、三丁基胺、甲基二乙基胺、乙基二丙基胺、甲基吗啉、乙基吗啉、丙基吗啉、异丙基吗啉、甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、戊烷、己烷、庚烷、辛烷、丙烯、丁烯、戊烯、己烯、丙炔、环丙烷、环丁烷、环戊烷、环己烷、甲基

环丁烷、甲基环戊烷、六氟丙烯、氟代乙烷、四氟代乙烯、1,1-二氟乙烯、氟代丙烷、四氟代烃丁烷、甲基硫羧、乙基硫羧、丙基硫羧、二甲基硫、二乙基硫、二丙基硫、以及它们的混合物，特别适合的是那些在大气压力其混点低于室温的化合物。

用本发明方法生成的混合物中的全氟化合物组分可以是任何一种全氟化合物，其沸点高于可氟化非官能起始化合物（或由其氟化生成的含氟化合物）的沸点，也可以是任何一种前体化合物（不同于可氟化非官能有机起始化合物），它能在现场（即在随后的电化学氟化步骤中），经氟化生成这样一种全氟化合物。这些全氟化合物或这些前体化合物或这两类的混合物都可使用。这种混合物可以含有其沸点低于可氟化非官能有机起始化合物（或由其氟化生成的含氟化合物）的混点的全氟化合物（或前体化合物），只要全氟化合物整个混合物的混点高于可氟化非官能有机起始化合物（或由其氟化生成的含氟化合物）的沸点。所用的那些全氟化合物最好能够溶解可氟化非官能有机起始化合物（当这种起始化合物在无水氟化氢中溶解度不很大时），并且最好在电化学氟化条件下是稳定的。

适用于本发明方法的全氟化合物有：全氟烷、五氟烷基(Sul-fanyl)代全氟烷、全氟环烷、全氟胺、全氟醚、全氟聚醚、全氟氟基醚、全氟烷磺酰基氟、全氟羧酸氟以及它们的混合物。这些化合物可含某些氢或氯，例如对每两个碳原子含有一个氢或氯原子，但这些化合物最好是基本上完全氟化的。这些化合物的代表性例子有：全氟丁烷、全氟异丁烷、全氟戊烷、全氟异戊烷、全氟己烷、全氟甲基戊烷、全氟庚烷、全氟甲基己烷、全氟二甲基戊烷、全氟辛烷、全氟异辛烷、全氟壬烷、全氟癸烷、1-五氟烷基全氟丁烷、1-五氟烷基全氟戊烷、1-五氟烷基全氟己烷、全氟环丁烷、全氟(1,2-二甲基环丁烷)、全氟环戊烷、全氟环己烷、全氟三甲基胺、全氟三乙基胺、全氟三丙基胺、全氟甲基二乙基胺、全氟三丁基胺、全氟三戊基胺、全氟丙基四氟呋喃、全

氟丁基四氟呋喃、全氟聚(四氢呋喃)、全氟(N-甲基吗林)、全氟(N-乙基吗啉)、全氟(N-丙基吗林)、全氟丙烷磺酰基氟、全氟丁烷磺酰基氟、全氟戊烷磺酰基氟、全氟己烷磺酰基氟、全氟庚烷磺酰基氟、全氟辛烷磺酰基氟、全氟己酰基氟、全氟辛酰基氟、全氟癸酰基氟、以及它们的混合物。全氟烷类由于成本较廉、较易获得并较稳定，是用于本发明的优选的全氟化合物。合适的前体化合物(它们在槽中现场能被氟化生成全氟化合物)包括未经氟化的、部分氟化的化合物和/或上述全氟化合物的不饱和对应化合物，以及能在电化学氟化条件下解离并氟化从而生成合适全氟化合物的那些化合物。

本发明方法的过程是将至少一种可氟化非官能有机起始化合物和至少一种全氟化合物(或前体化合物)例如用泵通入一 Somons 电化学氟化槽，无水氟化氢先已在槽中装入，或同时加入，或随后加入。可氟化非官能有机起始化合物、全氟化合物(或前体化合物)、无水氟化氢这三类物质可作为三股液流通入，也可并合(以任何方式)起来通入，也可作为少于三股的液流通入。在无水氟化氢中的这些化合物的混合物，于是用 Simons 法进行电化学氟化，最好伴以搅拌。

Simons 电化学氟化槽是一个其中悬挂着由一系列相间密排的阴极板(典型的材料为铁或镍或镍合金)和阳极板(典型的材料为镍)构成的电极组的电解池。碳钢制的槽体通常备有一冷却夹套，位于槽底的可让槽的沉积液体产物(排放液)通过而排放的有阀出口管，位于槽顶的供加入无水氟化氢液体、可氟化的有机起始化合物和全氟化合物(或其前体化合物)的有阀进口管，位于槽顶的去除操作中放出的气体产物的出口管。此出口管与一冷冻凝结器相连，将氟化氢、有机起始化合物和含氟化合物凝结成液体，然后可再流回进入槽中。前已提到过的美国专利 No. 2,519,983 中就有此 Simons 电解槽和其附属装置的图，而在 J. H. Simons 所编的一书《氟

化学》，1950，Academic Press，Inc.，New York 的第 416—18 页中则有实验室和中试厂电解槽的描述和一些照片。

Simons 槽的操作条件可为：平均外加直流电压为约 4—8 伏（这是足够高的，但并不高到会生成自由态的氟），阳极表面的电流密度为约 4—20 毫安/厘米²（或更大），基本上为大气的即环境的压力或稍高些，温度约 0°—20°C 或可高达约 50°C（只要电解溶液基本上仍为液体）。

引入 Simons 电解槽的可氟化非官能的有机起始化合物可占槽中总料（即由起始化合物、全氟化合物或其前体化合物、无水氟化氢组成的混合物）的约 20 重量%，并且起始化合物、无水氟化氢、全氟化合物或其前体化合物可以随时补充。全氟化合物或其前体化合物（或每一种的混合物或这两种的混合物）的使用量足以提供液体含氟化合物相，即其使用量超过在操作温度下全氟化合物（或全氟化合物的混合物。其中有些全氟化合物已如前述是低沸点的）在无水氟化氢中的溶解度。因此，在一具体情况下所需的全氟化合物或其前体化合物的用量取决于在操作温度下全氟化合物在无水氟化氢中的溶解度以及无水氟化氢的用量。如果用的前体化合物（而非全氟化合物），则电解槽宜操作一段足够的时间，使得在加入可氟化有机起始化合物之前能将足够的前体化合物氟化，使生成液体含氟化合物相。当起始化合物在无水氟化氢中的溶解度不很大时，这个预先的步骤是非常重要的。为避免进行本发明方法过程时发生“电流阻塞”现象（电导性的永久丧失），含氟化合物相最好含有足够量的可氟化非官能有机起始化合物，以便维持所需的电流密度（例如，在 38.6 毫安/厘米² 和 30°C，至少约 6 摩尔% 丙烷）。虽然电导性添加剂一般并不必需，但若需要可用于本方法中。

为简短起见，Somons 电化学氟化方法及槽的其它细节在这里略去不述，可以参见对此技术的上述参考文献中所揭示的内容。

本发明方法的过程可以连续地进行，即连续向槽中引入可氟化非官能有机起始化合物、全氟化合物（或其前体化合物）和/或无水氟化氢并连续从槽中排出液体产物；或者可以半连续地进行，即连续引入起始化合物、全氟化合物（或其前体化合物）和/或无水氟化氢并间隙地排出液体产物；或间隙地引入起始化合物、全氟化合物（或其前体化合物）和/或无水氟化氢并连续地排出液体产物；或者可以断续地进行。此方法用于大规模生产时，连续方式较为适宜，因为它便于更好地控制操作变量，从而使电解槽运行更为稳定。本发明方法的所需含氟化合物产物一般是由氟化后的电解槽粗产物先通过例如凝结、相分离和排放，接着藉蒸馏来提取的。若使用的是较易挥发的可氟化非官能有机起始化合物，所需的含氟化合物产物最好是以与其产生速率相等的速率从电解槽除去，以维持槽中的组成恒定，从而保持最高的槽温度和槽电流。含氟化合物还可以碱处理以除去含有氢化物的含氟化合物。

任何可氟化非官能有机起始化合物都可用本发明方法进行氟化，但此方法对在水氟化氢中不甚溶解的挥发性非官能有机起始化合物，例如，分子量低的脂肪烃或环烃和卤代烃是非常适用的。本发明可使这些化合物在比通常所需较低的压力下氟化，而且很少需用或不需用导电性添加剂。能够在较低压力下进行氟化，就减少了需用能承受很高压力操作的贵重设备，减小了腐蚀性无水氟化氢泄漏的可能性，并降低了爆炸的可能性。

本发明现结合下述实施例加以说明，但这些实施例中所述的材料种类和数量以及其它条件和细节不应视为对本发明起不适当的限制作用。

实施例

实施例 1

在添加高沸点全氟化合物情况下对丙烷进行电化学氟化来制备全氟

丙烷

在美国专利 No. 2,713,593 所述的,并装有盐水温度各为 22°C , -40°C 和 -80°C 的三个顶部冷凝器的 2.5 升 Simons 电化学氟化槽中,装入 2000 克无水氟化氢、15 克二甲基二硫,770 克主要含全氟戊烷(C_5F_{12})和全氟己烷(C_6F_{14}),沸点范围为 $50-60^{\circ}\text{C}$ 的全氟化合物的混合物。所加入的全氟化合物形成了一个积聚在槽底的分开的含氟化合物相。起初,二甲基二硫进行了氟化以证实电解槽的导电性。然后连续以 8.4 克/50 安培小时的平均流量向槽中输入丙烷,并同时以 18 克/50 安培小时的平均流量向槽中输入丙烷,并同时以 18 克/50 安培小时的平均流量通入上述的全氟化合物的混合物。在整个操作过程中按需要间歇地添入无水氟化氢,保持槽压力为 65 磅/英寸²表压(3360 托),电流密度为 18—40 安/英尺²(19.3—42 毫安/厘米²)。槽温度起初为 44°C ,而在最初 24 小时操作过程中降至 6°C 。槽操作 70 小时后,此时槽进入稳定操作状态, $\text{C}_6\text{F}_{14}/\text{C}_5\text{F}_{12}$ 的加料流量增至平均为 48 克/50 安培小时,槽温则升至 $21^{\circ}-25^{\circ}\text{C}$ 。从槽操作 51 小时时开始,半连续式地以平均流量 50 克/50 安培小时从槽部分地排出含氟化合物相,此时还要一直保持槽中存在含氟化合物相。用气相色谱法和红外光谱法(GC/IR)测定,含氟化合物相的平均组成为:25.5 重量% C_3F_8 、3.7 重量% C_3H_8 、65.5 重量% C_5F_{12} 和 C_6F_{14} ,5.3 重量% 丙烷氢化物和其它含氟化合物。

实施例 2

在添加全氟己烷情况下对丁烷进行电化学氟化来制备全氟丁烷
阶段 I

在美国专利 No. 2,713,593 所述的,并装有温度各为 22°C 和 -40°C 和 -80°C 的三个顶部冷凝器的 2.5 升 Simons 电化学氟化槽中,装入 2000 克无水氟化氢、10 克二甲基二硫。起初,二甲基二硫

进行了氟化以证实电解槽的导电性。然后连续以 8.8 克/50 安培小时的平均流量向槽中输入丁烷。在操作过程中按需要间歇地添入无水氟化氢，保持槽中的压力为 55 磅/英寸²表压(2843 托)。温度起始为 33.4℃，然后降至 28.0℃，此时氟化槽进入稳定操作状态。槽电压保持为 5.1—6.1 伏，槽电流密度保持为 12.5—45.9 安/英尺²(13.5—49.4 毫安/厘米²)。在槽底生成并聚积了含氟化合物相。将此含氟化合物相半连续地，以平均收集流量 12.9 克/50 安培小时，从氟化槽部分地排出，此时还要一直保持槽中有含氟化合物相，按气相色谱和红外分析(GC/IR)测定，收集得的含氟化合物相的平均组成为：5.0 重量% C_4H_{10} 、78.3 重量% C_4F_{10} 、2.4 重量% C_6F_{14} 、5.2 重量% C_8F_{18} 、9.1 重量% 部分氟化的丁烷和其它含氟化合物。

阶段 I

实验进行了 10170 安培小时后，开始以平均流量 11.1g/50 安培小时将全氟己烷(C_6F_{14})输入槽中。槽温升至 33.9℃，槽电流密度维持在 43.1 安/英尺²(46.4 毫安/厘米²)，槽电压维持在 5.2 伏。半连续式地以 39.7 克/50 安培小时的流量将含氟化合物相部分地由槽排出，此时要一直保持槽中有含氟化合物相存在。再经 2120 安培小时，根据排出的含氟化合物相的 GC/IR 分析，槽中含氟化合物相的组成为：3.1 重量% C_4H_{10} 、57.1 重量% C_4F_{10} 、28.0 重量% C_6F_{14} 、0.9 重量% C_8F_{18} 、10.9 重量% 部分氟化的丁烷和其它含氟化合物。

阶段 II

操作进行了总共 12290 安培小时后，输入槽中的全氟己烷(C_6F_{14})流量增至 41.8 克/50 安培小时，再继续进行操作 2320 安培小时。此时温度应升至 44.6℃，槽电流密度保持在 46.2 安/英尺²，槽电压保持在 5.6 伏。半连续地以 54.4 克/50 安培小时的流量将含氟化合物相部分地由槽排出，此时要保持槽中一直有含氟化合物相存在。经继续操作的 2320 安培小时后，按排出的含氟化合物相的

GC/IR 分析，槽中含氟化合物相的组成为：2.5 重量% C_4G_{10} ，42.3 重量% C_4F_{10} ，45.8 重量% C_6F_{14} ，0.4 重量% C_8H_{18} ，9.0 重量% 部分氟化的丁烷和其它含氟化合物。

实施例 3

在添加高沸点全氟化合物条件下对六氟丙烯进行电化学氟化来制备全氟丙烷

对一个美国专利 No. 2,713,593 所述的，并备有盐水温度各为 $18^{\circ}C$ 、 $-40^{\circ}C$ 和 $-80^{\circ}C$ 的三个顶部冷凝器的 2.5 升 Simons 电化学氟化槽，接上一个 1 升金属园筒，其内装以主要含全氟（丁基-1-四羟呋喃）的全氟化合物混合物，该混合物混点范围为 $90-107^{\circ}C$ 。该园筒连接于槽底的一个排出阀。有一个离心式微量泵，一端连接于此 1 升圆筒，一端连接于装在槽顶的一个进口，使得全氟化合物能由槽循环流入园筒，或循环流回槽内，而该 1 升圆筒用作全氟化合物的贮液器。对槽装入了 2000 克无水氟化氢、280 毫升上述全氟化合物混合物、300 克六氟丙烯。启动微量泵，保持槽电压在 6.4 伏，槽平均温度为 $32^{\circ}C$ 。2 小时后，达到了最大槽压力 50 磅/英寸²表压（2585 托），然后压力又降低。槽电流最初为 26.5 安，但在操作过程中衰减下来（由于六氟丙烯在氟化），结果平均槽电流为 9.8 安。用气相色谱仪检测六氟丙烯转变为全氟丙烷的过程。当达到约 95% 转化率时，将槽加热至 $45-50^{\circ}C$ ，氟化所得的槽的粗产物（包括全氟丙烷和无水氟化氢）就收聚起来，并通过保持在 $-80^{\circ}C$ 的冷凝器流入一个浸在干冰/丙酮冷阱中的瓶子中。少量产物也由槽底收集之。收集得的产物经相分离除去氟化氢，氟化氢又返回槽中。

此时，槽中再加入 300 克六氟丙烯，在平均槽温 $31^{\circ}C$ ，平均槽电流 9.3 安条件下氟化至 95% 转化率。所得槽的粗产物如同上述收集之。槽中第三次加入 300 克六氟丙烯，在平均槽温 $31^{\circ}C$ ，平均槽电流 7.6 安条件下氟化。所得粗产物的 GC 分析结果（就其所加的

全氟化合物量进行了校正)表明,其组成为:95 重量% C_3F_8 、2 重量% 六氟丙烯、0.3 重量% C_3F_8O 、0.3 重量% C_2F_6 、0.6 重量% C_4F_{10} 、0.8 重量% C_6F_{14} 。

对比例

在高沸点全氟化合物不存在条件下对六氟丙烯进行氟化来制备全氟丙烷

实施例 3 所述的 Simons 电化学氟化槽装以 2000 克无水氟化氢和 300 克六氟丙烯。槽电压保持在 6.0 伏。约 2 小后,达到最大槽压力 50 磅/英寸²表压 (2585 托),然后降低。起初槽温为 26℃,槽电流为 34 安,但温度和电流在操作过程中(随着六氟丙烯的氟化)都降低,结果平均槽温为 17℃,平均槽电流为 10.6 安。因为平均温度已降至低于第一冷凝器的温度,该冷凝器予以关闭。用气相色谱仪检测六氟丙烯变为全氟丙烷的转化率。达到约 95% 转化率时,如实施例 3 所述的那样,将氟化所得的粗产物收集之。然后槽中再装以约 300 克六氟丙烯。在平均槽温 9℃,平均槽电流 2.5 安条件下,对这第二批量的六氟丙烯进行氟化至 95% 转化率。所得粗产物也如上述收集之。此后,槽中相继装以第 3、第 4、第 5 批量的六氟丙烯。这三批量操作的平均槽温都为 16℃,平均槽电流都为 6.9 安。槽电压保持在 6.4 伏。对每一批量,所得粗产物如同上述方式收集之。用 GC 法分析,结果表明组成为 85 重量% C_3F_8 、3.6 重量% 六氟丙烯、0.6 重量% C_3F_8O 、0.3 重量% C_2F_6 、0.6 重量% C_4F_{10} 、6.5 重量% C_6F_{14} 。

将实施例 3 与此对比例进行比较可见,当保持有一种分开的高沸点含氟化合物相时,与无此种含氟化合物相的情况相比,可以在较高的平均槽温和平均槽电流进行六氟丙烯的氟化。而且,在此对比实施例中,由于平均槽温较低,就不使用第一(水)冷凝器,结果所有的冷凝热负荷都由那些冷冻凝结器承担。

实施例 4

在现场产生的全氟己烷存在的条件下对丁烷进行电化学氟化来制备全氟丁烷

在美国专利 No. 2,713,593 所述的, 并装有盐水温度各为 22°C 和 -40°C 的两个顶部冷凝器的 2.5 升 Simons 电化学氟化槽 (温度较低的那个冷凝器接以一细颈盛液瓶, 使得冷凝液可以或者收集起来, 或者返回槽中) 中, 装以 2000 克无水氟化氢, 再加入 25 克二甲基二硫。在 50 安条件下令槽操作一小时, 以证实槽的电导性。然后, 加入 375 克丁烷、320 克全氟丁烷, 接着以平均流量为 9.28 克/50 安培小时连续输入丁烷, 直至氟化槽达到 5.2—5.5 伏、30 安和 60 磅/英寸²表压 (3102 托) 的稳定操作状态。此时中断丁烷的通入, 另行以平均流量 7.16 克/50 安培小时向槽通入由 2 份重量的己烷和 1 份重量的丁烷组成的混合物。此时, 槽的稳定温度约为 40°C, 槽的压力为 60 磅/英寸²表压 (3102 托), 槽电压为 5.0—5.2 伏。2792 安培小时后, 对己烷/丁烷混合物氟化所得的含氟化合物相由槽排出, 且也由接于 -40°C 冷凝器的细颈瓶排出, 然后槽电压陡升至 7.0 伏。排出产物冷却至 -78 °C (干冰丙酮混合物), 相分离, 去除富烃相。经这样处理的由槽排出的产物的样品经 GC 分析表明, 其组成为: 34.9 重量% C₄F₁₀、0.7 重量% C₄G₁₀、52.6 重量% C₆F₁₄、1.6 重量% C₆H₁₄、10.3 重量% 其它化合物 (主要为部分氟化的丁烷和己烷)。经这样处理的由细颈瓶排出的产物的样品经 GC 分析表明, 其组成为: 77.8 重量% C₄F₁₀、1.1 重量% C₄G₁₀、13.4 重量% C₆F₁₄、1.8 重量% C₆H₁₄、5.9 重量% 其它化合物 (主要为部分氟化的丁烷和己烷)。再继续操作总时间 14447 安培小时, 同时间歇地向槽装入无水氟化氢以弥补损失, 并间歇地将含氟化合物相部分的排出, 但应维持槽中有含氟化合物相存在。

本领域技术人员不难知道, 对本发明可作各种修正和改变, 而不偏离本发明的精神和范围。