



[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 94191579.4

[51]Int.Cl⁶

[43]公开日 1996年4月3日

C07C 17 / 38

[22]申请日 94.2.14

[30]优先权

[32]93.3.30 [33]US[31]08 / 039,861

[86]国际申请 PCT / US94 / 02099 94.2.14

[87]国际公布 WO94 / 22794 英 94.10.13

[85]进入国家阶段日期 95.9.25

[71]申请人 美国3M公司

地址 美国明尼苏达州

[72]发明人 T · C · 赫茨伯格 R · B · 弗莱彻
R · F · 亨德森

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 吴惠中

C07B 63 / 02 C07D265 / 30

权利要求书 2 页 说明书 12 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 用于纯化全氟化合物组合物的连续法

[57]摘要

一种用于纯化全氟化合物组合物的方法包括连续地使所述的一种包括一种惰性全氟化物和异构氟化氢化合物的液体混合物的全氟化合物组合物与一种包括可与水混溶的链烷醇和一种碱的水溶液的稳定组合物混合，该碱溶液通过将所述碱溶解在足以溶解和分散所述碱与所述氟化氢化合物反应的氟化物盐副产物的水中进行制备。

权 利 要 求 书

1. 一种用于纯化全氟化合物组合物的方法包括连续地使所述的一种包括一种惰性全氟化合物和异构氟化氢化合物的液体混合物的全氟化合物组合物与一种包括可与水混溶的链烷醇和一种碱的水溶液的稳定组合物混合,该碱溶液通过将所述碱溶解在足以溶解和分散所述碱与所述氟化氢化合物反应的氟化物盐副产物的水中进行制备,所述稳定组合物中链烷醇的量大于将氟化烯烃完全转化为烷氧基乙烯基醚所需的化学计量。
2. 如权利要求 1 所述的方法,还包括从得到的稳定组合物中基本回收惰性全氟化合物的步骤。
3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的全氟化合物组合物包括来自氟化反应器的初产物。
4. 如权利要求 3 所述的方法,其特征在于所述的全氟化合物组合物经过预纯化步骤以减少所述组合物中氟化氢化合物含量。
5. 如权利要求 4 所述的方法,其特征在于所述的预纯化步骤为蒸馏。
6. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于所述的碱选自 C₁—C₄ 链烷醇及其混合物;所述碱选自氢氧化铵;伯胺,仲胺和叔胺;碱金属氧化物,氢氧化物和醇盐;及其混合物;以及所述的惰性全氟化合物选自全氟烷烃,全氟硫烷基取代的全氟烷烃,全氟醚,全氟氨基醚,全氟烷基叔胺及其混合物。
7. 如权利要求 6 所述的方法,其特征在于所述的链烷醇选自一级和二级 C₁—C₄ 链烷醇及其混合物;所述碱选自碱金属氢氧化物,氢氧化铵及其混合物;以及所述的惰性全氟化合物选自 C₃—C₉ 全氟烷烃,C₃—C₉ 全氟硫烷基取代的全氟烷烃,C₃—C₉ 全氟醚,C₃—C₉

全氟氨基醚, C₃—C₉ 全氟烷基叔胺, 及其混合物。

8. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于所述的碱溶液含有所述碱的量超过氟化氢化合物中氢化物量的化学计量。

9. 如权利要求 1 所述的方法, 其特征在于碱溶液含有水的量足以溶解所述氟化物副产物。

10. 一种用于纯化全氟化合物组合物的方法其包括(a)从氟化反应器中蒸馏初产物, 所述产物包括(i)选自 C₃—C₆ 全氟烷烃, C₃—C₆ 全氟醚, C₃—C₆ 全氟氨基醚, C₃—C₆ 全氟烷基叔胺, 及其混合物, 和(ii)异构氟化氢化合物的混合物; (b)连续地使所得到的蒸馏产物与一种包括甲醇和氢氧化钾水溶液的稳定组合物混合, 所述氢氧化钾水溶液通过将所述氢氧化钾溶解在足以溶解所述氢氧化钾与所述氟化氢化合物反应生成氟化烯烃的氟化物盐副产物的水中进行制备, 所述水溶液中所述氢氧化钾的量大于氟化氢化合物中氟化氢量的化学计量, 所述稳定化合物中所述甲醇的量大于将所述氟化烯烃完全转化为烷氧基乙烯基醚所需量的化学计量; (c)从得到的稳定产物中回收几乎所有的惰性全氟化合物; (d)对得到的基本回收的惰性全氟化合物进行水洗和硅胶处理。

说 明 书

用于纯化全氟化合物组合物的连续法

本发明涉及一种用于纯化全氟化合物组合物的方法，即，一种用于从惰性全氟化合物和异构的氟代氢化合物的混合物中基本分离和任选地回收惰性全氟化合物的方法。

众所周知全氟化合物如全氟烷烃类, 全氟醚类和全氟烷基叔胺类基本上是化学惰性的。该惰性使其适用于许多工业应用, 例如传热和试验浴的流体, 水力流体和润滑剂。而且许多惰性全氟化合物(及其乳浊液和分散体)能生物地和化学地溶解, 运送和输送大量氧, 而且该能力使这些全氟化合物用作“血液代用品”的组分, 其可用于治疗心脏病突发, 发作和其它血管堵塞, 以及用作冠状血管成形术, 癌症放疗和化疗的佐剂。(参见, 例如, R. J. Kaufman, “用全氟化合物输送医用氧” Biotechnology of blood, edited by J. Goldstein, Chapter 7, pages 127—62, Butterworth—Heinemann, Stoneham, MA (1991).)

惰性全氟化合物可以通过电化学氟化作用(ECF)制备, 其中使电流通过可氟化的有机起始化合物和无水氟化氢液体的混合物产生一种氟化产物。然而, 除了所需要的全氟混合物外, 该ECF产物中还含有部分氟化的化合物或氟化氢化合物, 它们使该产物的惰性减小, 因此通常通过用碱处理和蒸馏将其去除。(参见, 例如, Kirk—Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Third Edition, Volume 10, pages 874—81 (尤其是 page 878), John Wiley & New York (1980); Moore et al., J. Fluorine Chem. 32, 41 (尤其是 page 60) (1986); 以及 Nishimura et al., J. Printed Circuitry 6

(4), 203 (1991).) 惰性全氟化合物也可通过直接氟化而制备, 其中可氟化的有机起始化合物与氟气体反应。(参见, 例如, 美国专利 No. 5,093,432(Bierschenk et al.)) 然而, 直接氟化也会产生含有某些部分氟化的化合物或氟代氢化合物的氟化产物, 通常需要将其去除(用碱或另外的氟气体处理)以使该产物的惰性达到最大。(参见, 例如, 国际专利公开 No. WO 90/06296 (Minnesota Mining and Manufacturing Company), 尤其是 page 8.)

在美国专利 No. 4,929,317 (Tokuyama Soda Kabushiki Kaisha) 中叙述了通过直接氟化, ECF 或其它氟化方法获得高纯度全氟化产物的难度, 其揭示了一种用于制备全氟有机化合物的方法。该方法包括第一步使带有碳氢键的有机化合物缓慢氟化生成一种化合物混合物其中氟原子数对氢原子数之比至少为 8, 以及第二步(纯化)在 110 至 180°C 的温度下使该混合物与分子氟接触。

美国专利 No. 4,035,250 (Walters et al.) 揭示了一种用于产生全氟一正庚烷的电化学氟化方法包括将来自第一池流出物冷却至足以使该流出物冷凝的温度, 从该冷凝物中分离富含碳氟化合物相, 进行第二阶段氟化, 其中在富含碳氟化合物相中的部分氟化的正庚烷被进一步氟化, 并通过简单分馏从第二阶段流出物分离全氟正庚烷。

美国专利 No. 4,029,552 (Fozzard) 也揭示了一种用于通过一种新的甲苯/全氟正庚烷恒沸混合物从一种电化学氟化产物中得到高纯度全氟正庚烷的方法。

美国专利 No. 3,737,470 (Cottle) 揭示了一种用于分离和回收混合物中全卤化的碳氟化合物(例如全氟化碳和/或氯氟化碳)以及部分卤化碳氟化合物(例如氯氟化合物)。该方法包括使该部分卤化的氟代烃脱去卤化氢成为相应的烯烃, 使该烯烃卤化成全卤化的碳氟化合物, 以及分馏所得到的混合物以分离和回收全卤化的碳氟化

合物。脱去卤化氢步骤可用碱金属氢氧化物或者其溶液或分散体进行(参见第 6 列第 29 行至第 7 列第 30 行)。

美国专利 No. 4,618,731 (Beck) 揭示了一种通过在一个封闭的容器中高于 80°C(较好的为 100—115°C) 的温度下 $R_iCH_2CH_2I$ 和 R_iI 杂质与一种过量的碱金属氢氧化物(较好的为氢氧化钠, 它可以是水溶液, 参见第 2 列第 45 行)以及一种 C_1-C_3 醇(较好的为异丙醇)反应直至在最终产物中测不出碘化物而用于纯化 2—全氟烷基醇的方法。

日本专利申请 No. 2-412800 (Tokuyama Sotatsu K. K.) 揭示了一种通过使有机化合物卤化制备全氟有机化合物的方法, 该氟化的产物与选自碱金属氢氧化物, 碱土金属氢氧化物, 仲胺和叔胺中至少一种碱接触, 然后使所得到的产物与分子氟接触。该碱通常以水或醇溶液形式使用, 据述当该碱为一种碱金属氢氧化物或碱土金属氢氧化物与仲胺或叔胺的混合物时得到较好的结果。

美国专利 No. 4,766,261(Bierl) 揭示了一种通过使碳氟化物与一种基本上干燥(含有按重量不大于 30%) 的强碱性和强亲和性的碱金属或碱土金属化合物(例如一种金属氢氧化物或者一种无机或有机金属氢氧化物)接触, 并分离生成的分解产物从而纯化碳氟化物的方法。该化合物可以固体形式如粒状, 粉末或片状, 或者也可以分散或溶解在一种非水溶剂如乙醇中使用。

简单地说, 本发明提供了一种用于纯化全氟化合物组合物的连续法, 即, 用于从由氟化方法如直接氟化或 ECF 得到惰性全氟化合物和异构的氟化氢化合物的混合物中分离和任选地回收几乎所有的惰性全氟化合物的连续法。该方法包括连续地使一种包括一种惰性全氟化合物(例如全氟烷烃, 全氟醚类或全氟烷基叔胺类)和异构氟化氢化合物的全氟化合物组合物与一种包括可与水混溶的链烷醇和碱(如氢氧化钾)水溶液的稳定组合物混合。该碱溶液可以通过将该

碱溶解在足以溶解和分散后续的该碱与全氟化合物组合物中的氟化氢化合物反应的副产物的水中进行制备，其中氟化氢化合物反应后脱去卤化氢成为氟化烯烃。链烷醇的用量大于将得到的氟化烯烃完全转化为烷氧基所需的化学计量。所得到的包括未处理的全氟化合物组合物的稳定的液体混合物可进行相分离形成上层水相，含氟化氢化合物反应产物相，以及下层富含全氟化合物相。

较好的是，在本发明的方法中所用的链烷醇为含有1至4个碳原子的链烷醇（或者一种或多种该链烷醇的混合物）以及含有超过化学计量（相对于氟化氢化合物中氢或“氢化物”的量）的选自碱金属氢氧化物，氧化物和醇盐；氢氧化铵；伯胺，仲胺和叔胺；及其混合物的碱性水溶液。该方法较好的是还包括一个步骤其中通过例如从中排出下层富含全氟化合物相以从稳定的混合物中基本回收惰性全氟化合物。

本发明的连续法是一种简单的，有效的纯化全氟化合物组合物的方法而且提供了一种低价的方法可以替代常用的分批法。该方法可以去除，例如，高达99%以上的全氟化合物组合物中的氟化氢化合物组分，根据组合物中初始氟化氢化合物含量所用的反应条件。

可用本发明的方法纯化的全氟化合物组合物包括这样的惰性全氟化合物如全氟烷烃，五氟硫烷基取代的全氟烷烃，全氟醚，全氟氨基醚，全氟烷基叔胺及其混合物。全氟化合物组合物通常为氟化反应，例如，电化学氟化反应或直接氟化反应的产物，且典型地包括一种或多种惰性全氟化合物和一种或多种异构氟化氢化合物的混合物。在全氟化合物组合物中也可以存在少量氟化烯烃，未反应的有机原料化合物，低分子量的裂解产物和高分子量的偶合产物。全氟化合物组合物中的全氟化合物和氟化氢化合物组分可含有少量的氯，即，与碳连接的氯原子。适用的惰性全氟化合物的代表性实例包括全氟丙烷，全氟丁烷，全氟戊烷，全氟己烷，全氟庚烷，全氟辛烷，全氟壬

烷,全氟癸烷,1,8-二氯全氟辛烷,1-五氟硫烷基全氟丁烷,1-五氟硫烷基全氟戊烷,1-五氟硫烷基全氟己烷,二(氯丁基)醚,全氟丁基四氢呋喃,全氟-N-甲基吗啉,全氟-N-乙基吗啉,全氟-N-异丙基吗啉,全氟三乙胺,全氟三丙胺,全氟三丁胺,全氟三戊胺及其混合物。该方法对于纯化 C₃—C₉ 全氟烷烃,五氟硫烷基取代的全氟烷烃,全氟醚,全氟氨基醚,全氟烷基叔胺及其混合物是特别有用的,当 C₃—C₉ 化合物生成烷氧基乙烯基醚时比较高分子量的化合物更能溶解在链烷醇水溶液中(因而更容易从全氟化合物中分离出来)。最好的是,该方法用于纯化 C₃—C₆ 全氟烷烃,全氟醚,全氟氨基醚,全氟烷基叔胺及其混合物。

本发明方法中所用的链烷醇为具有一定程度的与水的混溶性且一般能将氟化氢化合物(在碱与全氟化合物组合物中的氟化氢化合物组分反应生成的)转变成烷氧基乙烯基醚(或其它由烷氧基乙烯基醚与链烷醇反应生成的更高度氧化的化合物)。这些链烷醇的代表性实例包括甲醇,乙醇,丙醇,丁醇及其混合物。一级和二级 C₁—C₄ 链烷醇及其混合物是优选的,这是因为它们具有较大的与氟化烯烃的反应性(相对于四级链烷醇)。最优选的是甲醇,这是因为其价格低而与氟化烯烃的反应性高。使用一种超化学计量的链烷醇(相对于将氟化烯烃完全转化为烷氧基乙烯基醚所需链烷醇的量),例如,每摩尔氢化物约 1 至 1000 摩尔链烷醇,在氟化烯烃转化为烷氧基乙烯基醚后存在未反应的链烷醇。该未反应的链烷醇通过提高烷氧基乙烯基醚在经处理的全氟化合物组合物水相中的溶解度而帮助纯化过程。较好的是,链烷醇的用量为每摩尔氢化物约 25 至 100 摩尔链烷醇。

本发明方法中所用的碱通常为能使全氟化合物组合物中的氟化氢化合物组分脱去卤化氢生成氟化烯烃的那些碱。适用的碱包括氢氧化铵;伯胺,仲胺和叔胺;碱金属氧化物,氢氧化物和醇盐;及其混合物。这些碱的代表性实例包括氢氧化铵,甲胺,乙胺,二甲胺,二乙

胺,三甲胺,三乙胺,氧化钠,氧化钾,氧化锂,氢氧化钠,氢氧化钾,氢氧化锂,甲氧基钠,甲氧基钾,甲氧基锂,乙氧基钠,乙氧基钾,乙氧基锂及其混合物。较好的碱包括碱金属氢氧化物,氢氧化铵及其混合物,这是因为其价格低廉。最好的是氢氧化钾,因为其价廉,易得到,且产生的氟化物盐类(作为脱卤化氢反应的副产物)能适当溶于水。碱以溶液形式使用其中水的量足以溶解和分散副产物氟化物盐(在操作温度下)。使用如此量的水减少或消除了管道堵塞问题因而有利于该操作的连续进行。较好的是,使用足够的水以完全溶解该盐。可以使用,例如,约1至60%(重量)KOH碱性溶液。较好的是,使用超化学计量的碱(相对于氟化氢化合物中氢化物的量),例如每摩尔氢化物约2至20摩尔的碱,使能将氟化氢完全转化成氟化烯烃。

本发明的方法可通过,例如,鼓泡将一种含有惰性全氟化合物组合物和异构氟化氢化合物的混合物连续导入至装有搅拌装置的开口或封闭容器(较好的是一个温度和压力控制的反应器)中,同时向该容器中连续导入一种含有链烷醇和碱性水溶液的稳定组合物而进行的。该稳定组合物可以单一液体导入或以分离的链烷醇和碱溶液流导入。水和碱也可分别导入,虽然这不是优选的。(全氟化合物组合物包括来自氟化反应器的初产物本身(当它被回收或去除时),或者可包括经过初步纯化步骤如蒸馏,结晶或液液萃取以在导入容器之前减少组合物中氟化氢化合物的含量的初产物。)在该容器中使全氟化合物组合物与稳定组合物结合的适宜的停留时间将随全氟化合物的异构状态,全氟化合物组合物中氢化物的含量,温度和压力条件,搅拌程度,碱的性质,稳定组合物中碱的浓度以及所需要的产品的纯度而变化。适宜的停留时间可通过监测惰性全氟化合物产物中氢化物的含量而确定。对于氢化物含量为约0.001至0.1%(重量)的全氟烷烃,6至8小时的停留时间是有用的。容器中较好的搅拌有利于反应物的接触,容器的温度和压力可保持在使惰性全氟化合物和氟

化氢化合物保持液相的任何温度和压力下,其提供一种所需要的反应速度,即,使氟化氢化合物转变为烷氧基乙烯基醚所需要的速度。可以使用约0至250°C的温度和约0.1MPa至10MPa(1至100大气压)的压力。较好的是,使用约0至150°C的温度和约0.1MPa至2MPa(1至20大气压)的压力。

含有产物的流体(含有惰性全氟化合物,水,链烷醇,烷氧基乙烯基醚以及任何未反应的碱和未反应的氟化氢化合物)可从容器中排出(连续或半连续地)。该流体可通过一个相分离容器,例如,滗析器,在那儿进行相分离形成下层富含全氟化合物相和上层含烷氧基乙烯基醚的水相。较好的是,通过从容器或滗析器中排出下层富含全氟化合物相回收(连续或半连续地)几乎所有的惰性全氟化合物。如果需要,该几乎所有的惰性全氟化合物可通过这样的装置如蒸馏,使全氟化合物与氟气体接触(例如通过使氟气体鼓泡通过液体全氟化合物),或者使全氟化合物经过水洗然后用硅胶、分子筛或活性炭进行吸附处理以进行进一步纯化或“精制”(以进一步减少其氟化氢化合物含量)。

本发明的连续法作为用于纯化含有惰性全氟化合物(例如全氟烷烃,全氟醚和全氟烷基叔胺)和异构氟化氢化合物的全氟化合物组合物的一种简单有效的方法是有用的。这些由氟化反应方法如直接氟化或ECF产生的全氟化合物组合物可通过该方法容易地和有效地进行纯化,而且费用比普通的分批法低。

本发明通过下面的实施例作进一步的说明,但是在这些实施例中所提到的具体材料和量,以及其它的条件和细节不应构成对本发明的不适当的限制。

实施例 1

含有全氟-N-甲基吗啉的全氟化合物组合物的纯化

通过N-甲基吗啉的电化学氟化反应制备含有全氟-N-甲基吗啉

的粗的全氟化合物组合物。用一个填充柱对所得到的反应产物进行分馏，并对分馏物进行¹H NMR 分析显示 0.0047% (重量) 的氢化物 (对应于分子式 C₅ONH_xF_{11-x}, 其中 x=1-11 氟化氢化合物异构体无规混合物的形式存在)。将得到的分馏组合物以 150g/hr (0.33 lb/hr) 的速度注入一个 600ml, 三级, 控温及控压, 搅拌釜反应器(其装有第一下层入口用于导入稳定组合物, 第二下层入口用于导入全氟化合物组合物, 以及上层出口用于排出含有产物的流体)中, 同时将含有 10% 的 KOH 在水和甲醇混合物(用甲醇将 45% (重量) 的 KOH 水溶液稀释成 10% (重量))中的稳定组合物以 10 至 12g/hr (0.022-0.026lbs/hr) 的速度注入该反应器中。这些流动速度相当于每摩尔氢化物(在粗的全氟化合物组合物中)2.5 摩尔 KOH 以及每摩尔氢化物 34.7 摩尔甲醇。该反应器保持在大气压力和 25℃ 温度下, 使用 300 rpm 的搅拌速度。反应器中反应物的停留时间为 7 小时。

将反应器中得到的稳定的含有产物的流体收集在一个烧瓶中, 转移至一个分液漏斗内, 并使其进行相分离成上层水相和下层富含全氟化合物相。将下层的富含全氟化合物相从漏斗中排出, 用水洗涤, 然后通过一个含有硅胶的填充柱。对回收得到的全氟-N-甲基吗啉进行¹H NMR 分析显示含有 0.0023% (重量) 的氢化物, 表明全氟化合物组合物中氢化物的含量减少了约 50%。

实施例 2

通过戊烷的电化学氟化反应制备含有全氟戊烷的粗的全氟化合物组合物。用一个填充柱对所得到的反应产含有全氟戊烷的全氟化合物组合物的纯化物(或粗的组合物)进行分馏, 并对分馏物进行¹H NMR 分析显示 0.0015% (重量) 的氢化物 (对应于分子式 C₅H_xF_{12-x}, 其中 x=1-12 氟化氢化合物异构体无规混合物的形式存在)。

将得到的分馏组合物以 820g/hr (1.80 lb/hr) 的速度注入一个 7.6 l(2 加仑), 六级, 控温及控压, 搅拌釜反应器(其装有第一下层入口用于导入稳定组合物, 第二下层入口用于导入全氟化合物组合物, 以及上层出口用于排出含有产物的流体)中, 同时将含有 20% 的 KOH 的在水和甲醇混合物(用甲醇将 45%(重量)的 KOH 水溶液稀释成 20%(重量))中的稳定组合物以 290g/hr(0.64lb/hr) 的速度注入该反应器中。该反应器保持在 549kPa(65psig) 的压力和 100℃ 温度下, 使用 1000 rpm 的搅拌速度。反应器中反应物的停留时间为 9.7 小时。

将反应器中得到的稳定的含有产物的流体收集在一个保持 15.5℃ 的套层容器中, 在那儿立即进行相分离成上层水相和下层富含全氟化合物相。将部分下层的富含全氟化合物相从容器中排出, 用水洗涤, 然后通过一个含有硅胶的填充柱。对回收得到的全氟戊烷进行¹H NMR 分析显示在纯化的全氟化合物组合物中仅含有 0.00047%(重量)的氢化物。

用 Arcus et al., Testing for Chemical Inertness in Electronic Coolants, Int. Electronic Circuit Packaging Symposium, 10th Symposium, paper 2/4, 1969 中所述的程序也对回收的全氟化合物组合物样品的残余氢化物进行分析。用该程序, 使该样品与哌啶接触, 然后用水萃取。接着使得到的水溶液通过阴离子交换树脂以除去哌啶, 用氟离子选择电极测定“游离氟化物”(由氟化烃脱氟化氢产生的)。分析结果和纯化条件综合列于表 1。

实施例 3—5

含有全氟戊烷的全氟化合物组合物的纯化

用与实施例 2 基本相同的方法对实施例 2 中分馏的组合物的其它样品进行纯化, 使用相同的装置及使用相同浓度的稳定组合物, 但使用各种不同的温度, 压力, 搅拌速度, 加料速度和停留时间。用与实

施例 2 基本相同的方法回收所得到的纯化的样品并进行分析。纯化条件和分析结果(可以看出在纯化的样品中只残存极少量的氢化物)列于下面表 1 中。

表 1

实施例 编号	搅拌速度 (rpm)	温度 (°C)	压力 (kPa)	全氟化合物 组合物的 加料速度 (g/hr)	稳定组合物 的加料速度 (g/hr)	停留时间 (Hrs)	最终游离 氟化物 (μg/g)	由 ¹ H NMR 测得氢化物 最终重量 % (X 10 ⁻⁴)
2	1000	100	549	820	290	9.7	0.2	4.7
3	1000	100	549	1,940	77	6.1	0.5	5.2
4	500	100	549	1,990	82	6.0	<1	7.4
5	1000	129	618	1,820	145	6.2	1.8	6.3

实施例 6

通过己烷的电化学氟化反应制备含有全氟己烷的粗的全氟化合物组合物。用一个填充柱对所得到的反应产物(或粗的组合物)进行分馏,并对分馏物进行¹H NMR 和气相色谱分析显示 0.0024% (重量) 的氢化物(对应于分子式 C₆H_xF_{14-x}, 其中 x=1—14 氟化氢化合物异构体无规混合物的形式存在)。

将得到的分馏组合物以 660g/hr (1.45 lb/hr) 的速度注入实施例 2 中所述的一个 7.6 l(2 加仑), 六级, 控温及控压, 搅拌釜反应器(其装有第一下层入口用于导入稳定组合物, 第二下层入口用于导入全氟化合物组合物, 以及上层出口用于排出含有产物的流体)中, 同时将含有 20% 的 KOH 的在水和甲醇混合物(用甲醇将 45% (重量) 的 KOH 水溶液稀释成 20% (重量))中的稳定组合物以 36g/hr (0.08lb/hr) 的速度注入该反应器中。该反应器保持在 418kPa

(46psig)的压力和100°C温度下,使用1000 rpm的搅拌速度。反应器中反应物的停留时间为17.7小时。

将反应器中得到的稳定的含有产物的流体收集在一个保持15.5°C的套层容器中,在那儿立即进行相分离成上层水相和下层富含全氟化合物相。将部分下层的富含全氟化合物相从容器中排出,用水洗涤,然后通过一个含有硅胶的填充柱。用与实施例2基本相同的方法对回收得到的全氟己烷进行分析。结果如表2所示,可以看出在纯化的全氟化合物组合物中仅含有0.000019%(重量)的氢化物。

实施例7—9

含有全氟己烷的全氟化合物组合物的纯化

用与实施例6基本相同的方法对实施例6中分馏的组合物的其它样品进行纯化,使用相同的装置及搅拌速度,但使用各种不同的温度,压力,加料速度稳定组合物浓度和停留时间。用与实施例6基本相同的方法回收所得到的纯化的样品并进行分析。纯化条件和分析结果(可以看出在纯化的样品中只残存极少量的氢化物)列于下面表2中。

表 2

实施例 编号	搅拌速度 (rpm)	温度 (°C)	压力 (kPa)	全氟化合物 组合物的 加料速度 (g/hr)	稳定组合物 的加料速度 (g/hr)	稳定组合物* 浓度(重量% KOH 在水/甲醇中)	停留时间 (Hrs)	最终游离 氟化物 (μg/g)	由 ¹ H NMR 测得氢化物 最终重量% (X 10 ⁻⁵)
6	1000	100	418	660	36	20	17.7	1.5	1.9
7	1000	100	480	590	41	20	19.3	1.5	1.9
8	1000	100	446	510	268	12.9	13.2	0.02	1.2
9	1000	100	446	1,160	268	12.9	7.9	0.01	2.4

* 通过用甲醇稀释45%(重量)KOH水溶液制备

对本发明进行各种变换和替换对本领域的技术人员将是显而易见的，因而不出本发明的范围和精神。