

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200480009310.4

[51] Int. Cl.

C07C 17/358 (2006.01)

C07C 17/395 (2006.01)

C07C 21/18 (2006.01)

C07C 41/44 (2006.01)

C07C 45/00 (2006.01)

C07C 49/167 (2006.01)

[43] 公开日 2006 年 7 月 12 日

[11] 公开号 CN 1802338A

[51] Int. Cl. (续)

C07C 45/67 (2006.01)

C07C 45/85 (2006.01)

[22] 申请日 2004.2.27

[21] 申请号 200480009310.4

[30] 优先权

[32] 2003. 4. 1 [33] US [31] 10/404,234

[86] 国际申请 PCT/US2004/006113 2004.2.27

[87] 国际公布 WO2004/094025 英 2004.11.4

[85] 进入国家阶段日期 2005.10.8

[71] 申请人 3M 创新有限公司

地址 美国明尼苏达州

[72] 发明人 章忠星 裘再明

丹尼尔·R·威卡克

理查德·M·弗林

[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

代理人 郭国清 樊卫民

权利要求书 3 页 说明书 15 页

[54] 发明名称

除去六氟丙烯二聚物的方法

[57] 摘要

本发明公开了一种从流体中除去六氟丙烯二聚物(“HFP 二聚物”)、二聚物氢化物和其它低聚物的方法。该方法包括加热流体以将 HFP 二聚物异构化成热力学异构体,并使流体与叔胺(或其盐)接触,形成六氟丙烯二聚物-叔胺加合物。该方法还包括将二聚物加合物从反应混合物中分离的步骤。

1. 一种从溶液中除去六氟丙烯二聚物的方法，该方法包括以下步骤：

- 5 a. 使该所述的二聚物异构化为热力学异构体，
 b. 使溶液与叔胺或叔胺盐接触以形成胺-二聚物加合物，和
 c. 从溶液中除去该加合物。

2. 权利要求 1 的方法，其中所述的异构化步骤包括使所述的二
10 聚物与催化剂量的氟化物离子接触足够的时间和温度以产生所述的异构化作用。

3. 权利要求 2 的方法，其中通过亲核试剂与二聚物的加成/消除
 反应原位生成所述的氟化物。

15 4. 权利要求 2 的方法，其中氟化物离子占存在的二聚物总重量的 0.5~10wt%。

5. 权利要求 2 的方法，其中所述的异构化步骤包括将所述的溶
20 液保持在高温。

6. 权利要求 2 的方法，其中所述的异构化步骤包括在至少 100℃
 温度下加热所述的溶液。

25 7. 权利要求 1 的方法，其中所述的叔胺选自 N-甲基吗啉、二-(2-
 二甲基氨基乙基)醚、1-甲基-4-二甲基氨基乙基哌嗪、二甲基苄胺、三
 乙基胺、甲基二乙基胺、三甲基胺、苯基甲基乙基胺、二甲基丙基胺、
 吡啶、10-二甲基氨基吡啶、咪唑如 2-乙基咪唑和 2-乙基-4-甲基咪唑、
 四甲基胍；1,3,5-三-(二甲基氨基丙基)六氢-s-三嗪、五甲基二丙烯三
30 胺，五甲基二乙烯三胺、二甲基环己胺、1,8-二氮杂双环(5,4,0)-十一-

7-烯(DBU)、1,4-二氮杂双环(2,2,2)辛烷、四乙基三乙烯二胺、亚甲基-二(环己胺)、N,N,N,N-四丁基乙烯二胺、四甲基-四亚甲基乙烯二胺、二哌啶基甲烷、四甲基二氨基甲烷和五甲基二乙烯三胺，及其混合物和盐。

5

8. 权利要求 1 的方法，其中所述的胺-二聚物加合物通过倾析除去。

10

9. 权利要求 1 的方法，其中所述的胺-二聚物加合物通过蒸馏除去。

10. 权利要求 1 的方法，其中所述的溶液包括六氟丙烯与全氟化酰基化合物的反应产物。

15

11. 权利要求 1 的方法，进一步包括加入溶剂的步骤，以降低所述溶液中胺-二聚物加合物的溶解度。

12. 权利要求 2 的方法，其中在相转移催化剂存在下进行所述的异构化作用。

20

13. 权利要求 12 的方法，其中所述的相转移催化剂是四烷基卤化铵。

25

14. 权利要求 1 的方法，其中所述的热力学二聚物选择性地从热力学和动力学二聚物的混合物中除去。

15. 权利要求 1 的方法，其中在溶剂存在下进行所述的异构化作用。

30

16. 一种制备氟化化合物的方法，包括以下步骤：

-
- 5 a. 在氟化物离子存在下使六氟丙烯与亲电试剂化合物接触，
 b. 加热反应混合物以使制备的六氟丙烯二聚物异构化为热力学异构体，
 c. 使溶液与叔胺或叔胺盐接触以形成胺-二聚物加合物，和
 d. 从氟化化合物中分离该加合物。

17. 权利要求 16 的方法，其中所述的氟化化合物是全氟化酮。

- 10 18. 权利要求 17 的方法，其中所述的亲电试剂是全氟化酰基卤、全氟化酯或全氟化酐。

19. 权利要求 1 的方法，其中所述的被处理流体具有小于 1000 ppm 的二聚物。

除去六氟丙烯二聚物的方法

5 发明领域

本发明涉及一种从流体中除去六氟丙烯二聚物和其它低聚污染物的方法。

发明背景

10 由六氟丙烯衍生的氟化流体具有许多工业用途，如电子设备（如超级计算机）的冷却剂、惰性溶剂和流体、灭火剂和传热剂。然而，在制备它们所使用的方法中，或者经过短暂加热时，许多这些氟化流体形成了低聚副产物如二聚物。这些二聚物在使用条件下对于处理该液体或操作含被污染液体的装置的人来说可能是危险的，或者是反应性的，因此是不希望的。

15 美国专利 3,696,156 描述了一种从具有 2~6 个碳原子的饱和氟代全卤化碳化合物中除去全氟烯烃和全氟氯烯烃杂质的方法，该方法将气相中不纯的氟代全卤化碳在约 180~250℃下与包含碱金属或碱土金属氢氧化物或氧化物的氧化铝接触。

25 美国专利 5,233,107 描述了一种 200~400℃下在沸石上从气相含氢的含氯氟烃中除去烯属杂质的方法。预加热被污染的较高沸点的含氯氟烃，以提前将液体转变成气相。推荐向过程流中加入体积比 0.5~10%的空气或氧气，以保持焦化在非常低的水平。利用高温的方法缺点之一就是需要处理被有害化合物污染的热气体。另外，某些碳氟化合物在高温下特别是在催化表面存在下不稳定并会产生各种烯属和脂肪族杂质。

30 在美国专利 5,300,714 和 5,507,941 中已经披露了一种通过除去其

中的烯属杂质来纯化饱和氟代全卤化碳液体的系统和方法。该方法中使用了无机氧化物、氢氧化物、碳酸盐或磷酸盐颗粒。

5 England 等在《氟化学》(J Fluorine Chem.) 1981,17,265-288 中描述了胺与六氟丙烯二聚物的反应和由六氟丙烯制备的全氟乙烯基硫化物。无水的氨加入到六氟丙烯二聚物的溶液中以形成(1-氨基-2,2,3,3,3-五氟亚丙基)丙二腈。

10 美国专利 5,462,908 中披露了在呼吸气体过滤器中使用浸渍过有机胺的活性炭组合物来增强各种有毒全氟化碳的去除, 其中浸渍过有机胺的活性炭组合物优选为已被预处理。其中没有公开关于被处理过材料的组成或亲核试剂的性质, 其中亲核试剂用来与氟代烯烃形成稳定不变的加合物。

15 美国专利 6,521,461 (Mueller 等) 描述了一种从流体中除去一种或多种氟化烯烃的方法, 该方法将流体与含 N-、S-或 P-的亲核试剂接触足够长的时间, 以形成含 N-、S-或 P-的亲核试剂-氟代烯烃加合物。亲核试剂以致加合物能被共价键合、涂覆或吸附到颗粒载体上, 该载体能陷入到多孔纤维网中。

20

发明概述

六氟丙烯 (HFP) 已用于制备各种各样有用的氟化化合物和聚合物, 它们是通过在氟化物催化下将六氟丙烯加到亲电试剂中制备的。然而, 这些方法总是导致产生 HFP 二聚和其它低聚副产物, 它们会污染目标产物, 可能引起健康或暴露的危险, 并且难以除去。已知的除去低聚副产物的方法常常很昂贵、费时或涉及使用危险试剂。简单的蒸馏常常很困难, 因为目标产物和不希望的二聚物沸点很接近。蒸馏也可能浓缩有毒的二聚物和二聚体氢化物。更具体而言, 许多现有的方法与希望的反应产物和不希望的二聚物副产物都会反应, 并会降低希望的、有价值的产物的产率。

25

30

简单地说,本发明提供一种从流体中除去六氟丙烯二聚物(“HFP 二聚物”)、二聚物氢化物和其它低聚物的方法,该方法通过加热流体以将 HFP 二聚物异构化成热力学异构体,并使流体与叔胺(或其盐, 5 优选其 HF 盐)接触,形成六氟丙烯二聚物-叔胺加合物。该方法还包括将二聚物加合物从反应混合物中分离的步骤。

本发明提供一种简单的方法,用容易得到的原料和设备除去不希望的低聚副产物。有利的是,该方法不涉及有潜在危险的试剂或反应 10 条件,并且试剂基本上不会降低希望的 HFP 衍生产物的产率。

该方法对于从氟化化合物中除去 HFP 二聚物特别有用,其中氟化化合物衍生自六氟丙烯,例如氟化酮、HFP 三聚物和氟化芳香族化合物。因而,本发明进一步提供一种生产衍生自六氟丙烯的氟化化合物的方法,该方法包括在氟化物离子存在下使 HFP 与亲电试剂接触, 15 任选地分离粗反应产物,加热粗反应产物以使 HFP 二聚物异构化,并用叔胺(或其盐)处理该异构化了的二聚物。

如果希望的话,叔胺可以吸附或涂覆或结合在载体上,如多孔或 20 无孔载体。有用的载体可以包括颗粒载体,多孔或无孔膜或网,或泡沫。

本申请中使用的术语:

“加合物”或“二聚物-胺加合物”的意思是叔胺和 HFP 二聚物的加成产物,除去或没有除去副产物; 25

“流体”指的是在 25°C 和 760mmHg 压力下即标准条件下为液态的物质;

“HFP 二聚物”指的是分子式为 C_6F_{12} 的不饱和化合物,通过六氟丙烯的二聚作用形成。

30 “HFP 二聚物氢化物”或“HFP 二聚物的氢化物”指的是分子式

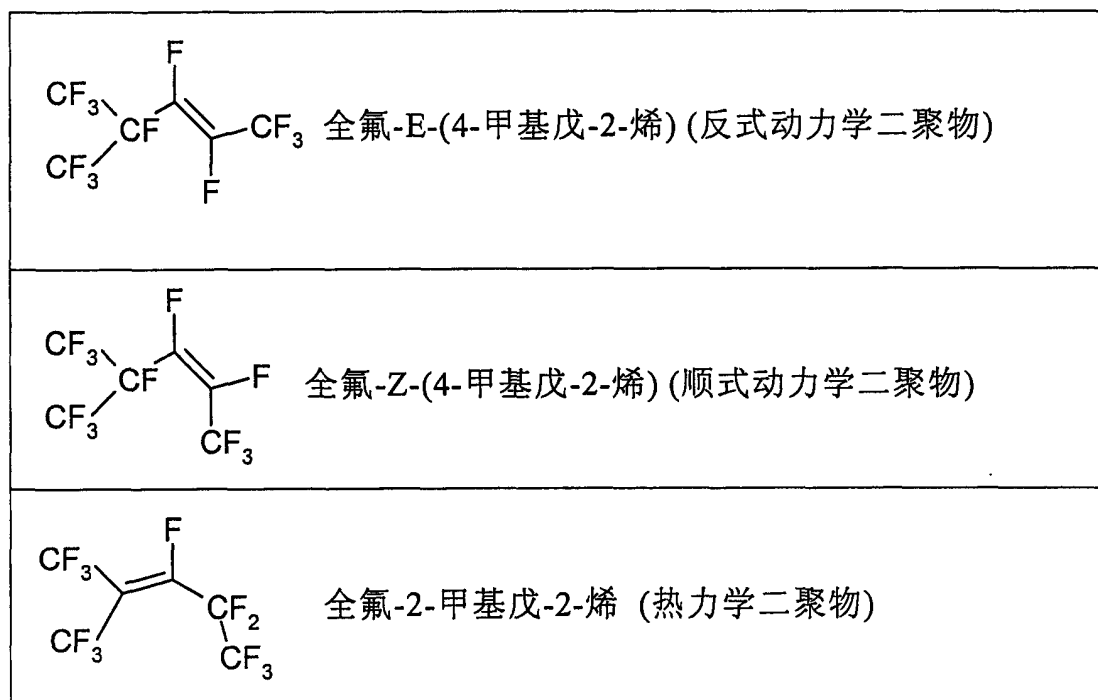
为 $C_6F_{13}H$ 的化合物，通过将 HF 加成到 HFP 二聚物上形成。

“HFP 低聚物”指的是六氟丙烯的二聚物、三聚物和四聚物。

发明详述

- 5 在氟化物离子存在下，六氟丙烯形成通式为 $(CF_3)_2CF\cdot$ 的七氟丙烯阴离子，它可以加到合适的亲电试剂中形成有用的氟化化合物。例如，七氟丙烯阴离子可以加到全氟化酰氟中形成全氟化酮。然而该阴离子也可与六氟丙烯本身反应形成副产物二聚物、三聚物和更高分子量的低聚物，这些副产物可能会污染目标产物。如 Probst 等在《氟化学》（J. Fluorine Chem）37 (1987) 223-245 中指出的，HFP 二聚物和二聚物氢化物由于它们的毒性可能表现出暴露的危险。
- 10

- 15 一般来说，HFP 的动力学二聚物异构体在氟化物离子存在下形成得非常快，并在一定时间后转变为热力学二聚物。二聚物副产物有两种动力学异构体和一种热力学异构体，结构式如下：



在本发明的方法中，加热含 HFP 二聚物的流体以将 HFP 二聚物异构化成热力学异构体，并与叔胺（或其盐）接触以形成六氟丙烯二

聚物-叔胺加合物。在许多情况下，流体可能仅含少量二聚物或氢化物，小于 1%。出乎意料的是，已经发现叔胺不容易以可感知的速率加成到顺式或反式动力学二聚物上，但是能加成到热力学二聚物上。因而，二聚物异构体可以这样除去，首先使混合物异构化，接着用叔胺（或其盐）处理。HFP 二聚物氢化物也可以通过本发明的方法除去。据认为，氢化物在反应条件下脱氟化氢以产生 HFP 二聚物。

异构化作用可以被加入到流体中的氟化物离子催化。然而在很多情况下，附加的氟化物可能不是必需的，流体可能由于制备方法而包含足够的氟化物离子产生异构化作用。例如，在制备全氟化酮时，通过加入七氟丙烯阴离子将氟化物离子从全氟化酰氟中除去。许多商业的氟化流体由于它们的生产方法而存在有少量的氟化物离子。通常，虽然可以使用更大量的氟化物，但氟化物的量相对于存在的二聚物的总重量为 0.5~10wt%时，足够使动力学二聚物异构化为热力学二聚物。

有用的氟化物离子的来源包括简单和复杂的无机氟化物盐、简单和复杂的有机氟化物盐或其结合。特别有用的无机氟化物盐是碱和碱土氟化物盐，例如钠、钾、铯氟化物和氟化钙。有机氟化物盐可以包括氟化铵，以及单、二、三和四烷基氟化铵。

其它的亲核试剂也可用来产生异构化作用，例如卤化物如溴化物、氯化物和胺。但是据认为，这些亲核试剂与二聚物进行加成/消除反应释放氟化物离子，而氟化物离子进一步催化异构化作用。因而，任何能够与二聚物进行加成消除反应并伴随着消除氟化物离子的亲核试剂均可用来产生催化异构化作用。更进一步，氟化物催化的异构化作用可通过加入相转移催化剂来增强。在某些流体中氟化物的溶解度低，加入相转移催化剂有益于增加溶解度和提高异构化作用的速率。有用的相转移催化剂包括例如四烷基卤化胺，如从 Aldrich Chemical 获得的 ADOGEN™ 464。

异构化作用可在 75~150℃ 的温度下进行。可以使用更低的温度包括室温，但是速率对于可以接受的商业方法来说太慢。优选地，温度为至少 100℃。

- 5 需要的时间取决于氟化物离子的浓度、存在的二聚物的浓度、被处理流体的体积和温度，通常选择这些条件使得异构化作用在少于一天内发生，优选 1~6 小时。

- 10 用于形成 HFP-胺加合物的叔胺可以是单、二或多胺。胺可以是具有叔胺端基或侧基基团的聚合化合物。最简单的叔胺是三甲基胺，并且该化合物和它的 C₂、C₃、C₄ 至 C_n 同系物都可以使用。当然可使用包含混合烷基基团的叔胺，例如甲基二乙基胺。叔胺可包含多于一个的叔胺部分。它也可以包含其它功能基团，只要那些其它功能基团不干扰需要的反应，或者那些功能基团有利地参加需要的反应。不干扰反应的功能基团的例子是醚基团。
- 15

- 20 有用的叔胺包括，例如，N-甲基吗啉、二-(2-二甲基氨基乙基)醚、1-甲基-4-二甲基氨基乙基哌嗪、二甲基苄胺、三乙基胺、甲基二乙基胺、三甲基胺、苯基甲基乙基胺、二甲基丙基胺、吡啶、10-二甲基氨基吡啶、咪唑如 2-乙基咪唑和 2-乙基-4-甲基咪唑、胍如四甲基胍；1,3,5-三-(二甲基氨基丙基)六氢-s-三嗪、五甲基二丙烯三胺，五甲基二乙烯三胺、二甲基环己胺、1,8-二氮杂双环(5,4,0)-十一-7-烯(DBU)、1,4-二氮杂双环(2,2,2)辛烷、四乙基三乙烯二胺、亚甲基-二(环己胺)、N,N,N,N-四丁基乙烯二胺、四亚甲基乙烯二胺、二哌啶基甲烷、四甲基二氨基甲烷和五甲基二乙烯三胺等。合适的聚合胺包括那些衍生自聚乙烯基胺、聚乙烯二胺、聚丙烯二胺和聚烯丙基胺的叔胺。
- 25

- 30 叔胺可以是胺盐的形式，即季胺盐，它可具有有机或无机的阴离子。本发明的盐是铵和有机或无机叔胺盐，并能够通过温和条件下用合适的酸处理叔胺来制备。虽然季胺可包括其它的有机或无机阴离

子，但氟化物是优选的。最优选为叔胺的氟化氢盐。

通常加入叔胺的摩尔量等于或超过存在的二聚物的量。因为污染物二聚物通常是反应产物的 5wt% 或更少，这些用量的叔胺基本上不会减少目的氟化物的产率，即使它们可以与目标产物发生反应。通常相对于流体中存在的二聚物的量为 1~5 倍（以摩尔计）的胺是足够的。用量通常不超过被处理流体重量的 5wt%。使用本发明的方法，可以处理流体以将存在的二聚物的量减少至小于 5000ppm，优选小于 1000ppm，最优选小于 500ppm。某些流体的规格可能要求更低的限制，如 100ppm，这可以使用本发明的方法达到。流体中二聚物的量可以通过常规的分析方法来测定，例如气相色谱/质谱、IR、¹H 和 ¹⁹F NMR。用于形成 HFP-胺加合物的温度是室温及以上，例如 20~100℃。

二聚物-胺加合物可以包括化合物的混合物。不希望局限于理论，据认为，加成到二聚物双键上的胺形成两性离子的中间体，该中间体可以消除以形成乙烯基铵化合物，或可以被质子化形成 β-氢化胺化合物。可选择地，二聚物氯化物的化合物可与叔胺反应形成盐，或者可以通过脱氟化氢反应以产生一种或多种不饱和二聚物异构体。当使用胺盐时，据认为，它们氢氟化双键形成二聚物氢化物。

如果希望的话，叔胺（或其盐）可以吸附、涂覆或直接结合到多孔或无孔基体上。基体可以是柱或筒的形式，流体可以从其中流过以被处理。使用这种基体可有助于从被处理流体或希望的氟化产物中分离二聚物-胺加合物。

虽然异构化作用和形成加合物的步骤优选是按顺序的，但是这些步骤可以同时发生，其中在室温或更高温度下用氟化物离子和叔胺或叔胺的氟化氢盐处理流体。

本发明在从衍生自六氟丙烯的反应产物中除去不希望的二聚物和

二聚物氢化物方面是特别有用的。众所周知，六氟丙烯将形成弱亲核性的七氟丙烯阴离子，该七氟丙烯阴离子可以加入到强亲电性化合物中，形成有用的氟化产物。有用的亲电试剂包括其它氟化烯烃，如四氟乙烯，全氟丁烯，全氟化、非氟化或部分氟化的酰基化合物，包括酰基卤、酯和酐；以及氟化芳香族化合物。

氟化酮（即全氟化酮）可以如美国专利 3,185,734 (Fawcett 等) 和《美国化学会会志》(J. Am. Chem. Soc.), v.84, pp.4285-88, 1962 中所述的来制备，在无水环境中（例如在二甘醇二甲醚中），在无水氟化物离子存在和高温下，典型地在约 50~80℃下，将六氟丙烯加到全氟酰卤（例如 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{COF}$ ）中。二甘醇二甲醚/氟化物离子混合物能被回收用于随后制备氟化酮，例如使在湿气中的暴露最小化。当应用此反应方案时，六氟丙烯二聚物和/或三聚物作为支链全氟化酮产物中的副产物。二聚物和/或三聚物的量可通过在延长的一段时间例如几小时内向全氟酰卤中逐渐加入六氟丙烯来降低。

这些全氟化酮作为灭火组合物是有用的，可替代含溴的化合物如美国专利 6,478,979 (Rivers 等) 中所述的 HALON 1301 和 HALON 1211。在制备 $(\text{CF}_3)_2\text{CF-CO-CF}_2\text{CF}_3$ 时，产物被副产物二聚物污染，该副产物二聚物必须减少以符合安全标准。蒸馏是无效的，因为顺式和反式动力学异构体的沸点接近（~46℃），热力学异构体（~50℃）与目标产物（~49℃）的沸点接近，但是可以用本发明的方法除去。

氟化酰氟是众所周知的，并能通过对应烃的羧酸（或其衍生物）的电化学氟化作用（ECF）来制备，使用无水氟化氢（Simons ECF）或 $\text{KF}/2\text{HF}$ (Phillips ECF) 作为电解液。氟化烷基酯和氟化烷基碳酸酯在化学领域也是众所周知的，并能由氟化酰氟制备，或者直接由已知的方法如合适有机前体的氟化作用来制备。

能够用作氟化亲电试剂的化合物的例子包括氟化酰氟、氟化酰

氯、氟化烷基酯、氟化酐和氟化烷基碳酸酯，举例如下：

5 $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{F}$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{F}$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{C}(\text{O})\text{F}$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{C}(\text{O})\text{F}$, $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{C}(\text{O})\text{F}$,
 $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{Cl}$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{Cl}$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{C}(\text{O})\text{Cl}$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{C}(\text{O})\text{Cl}$, $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{C}(\text{O})\text{Cl}$,
 $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{CF}_3$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{CO}_2\text{C}_2\text{F}_5$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{CO}_2\text{C}_4\text{F}_9$, $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{CO}_2\text{C}_5\text{F}_{11}$, $\text{CF}_3\text{C}(\text{O})\text{-O-}$
 $\text{C}(\text{O})\text{CF}_3$, $\text{C}_2\text{F}_5\text{C}(\text{O})\text{-O-C}(\text{O})\text{C}_2\text{F}_5$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{C}(\text{O})\text{-O-C}(\text{O})\text{C}_3\text{F}_7$, $\text{C}_4\text{F}_9\text{C}(\text{O})\text{-O-}$
 $\text{C}(\text{O})\text{C}_4\text{F}_9$, $\text{C}_5\text{F}_{11}\text{C}(\text{O})\text{-O-C}(\text{O})\text{C}_5\text{F}_{11}$, $\text{CF}_3\text{OC}(\text{O})\text{OCF}_3$,
 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{OC}(\text{O})\text{OCF}_2\text{CF}_3$, $\text{C}_3\text{F}_7\text{OC}(\text{O})\text{OC}_3\text{F}_7$, 及其部分氟化的类似物。

10 氟化化合物可以通过在氟化物离子存在下将 HFP 与亲电试剂接
触来制备。一般地，虽然反应可在室温下进行，但优选加热反应流体。
还可以使用 0~100℃的任何温度。温和地加热，例如加热到约 60℃
或更高，可有利地制备七氟丙烯阴离子，或增加阴离子与亲电试剂的
反应速率。可以使用标准的分析技术如气相色谱来监视反应的过程，
以观察反应物的转化和产物的形成。

15

因而，本发明提供一种生产衍生自六氟丙烯的氟化产物的方法，
该方法在亲电试剂存在下使六氟丙烯与氟化物离子接触，产生希望的
氟化产物和不希望的二聚物（或二聚物氢化物和其它低聚物如三聚
物），在氟化物离子（或其它合适的异构化作用催化剂）存在下加热
20 反应混合物以使二聚物异构化，然后使反应混合物与叔胺（或其盐）
接触以产生二聚物-胺加合物。

如果希望的话，被处理的流体可进一步包括极性的对质子惰性的
溶剂。选择的溶剂与二聚物、二聚物加合物或希望的反应产物不发生
25 反应。合适的极性的质子惰性溶剂包括无环醚如乙醚、乙二醇二甲醚
和二甘醇二甲醚；羧酸酯如甲酸甲酯、甲酸乙酯、醋酸甲酯、碳酸二
乙酯、异丙二醇碳酸酯和碳酸亚乙酯；烷基腈如乙腈；烷基酰胺如 N,N-
二甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺和 N-甲基吡咯烷酮；烷基亚砷如二
甲基亚砷；烷基砷如二甲基砷、四亚甲基砷和其它环丁砷；噁唑烷酮
30 如 N-甲基-2-噁唑烷酮；及其混合物。

二聚物-胺加合物可以用本领域中公知的常规方法从溶液中分离。在一个实施方案中，被处理的流体包括溶剂，在该溶剂中氟化产物或二聚物-胺加合物是可溶的，但不是两者都可溶。在此实施方案中，
5 例如，选择溶剂使得二聚物加合物在被选择的溶剂中是可溶的，但是目标产物不可溶。可选择地，可以选择溶剂使得目标产物在被选择的溶剂中是可溶的，但是二聚物加合物不可溶。在另一个实施方案中，要被处理的流体与对加合物具有优选亲和力的二氧化硅或氧化铝接触。在另一个实施方案中，氟化化合物产物从流体中被蒸馏出来，任
10 选地作为共沸物被蒸馏出来。当使用氟化氢叔胺盐来产生胺-二聚物加合物时，蒸馏温度优选保持在加合物的分解温度以下。在另一个实施方案中，二聚物-胺加合物可以从被处理流体中沉淀或“相分离”，并可以通过倾析分离。

15 实施例

对以下实施例来说，所有的百分比都由气相色谱-火焰离子化探测分析（GC-FID）中的面积百分比给出。此面积百分比与重量百分比非常接近。

20 制备 1,1,1,2,2,4,5,5,5-九氟-4-三氟甲基戊烷-3-酮 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$

根据美国专利 6,478,979 中描述的方法，可以制备粗的 C_6 全氟化酮($\text{CF}_3\text{CF}_2\text{C}(\text{O})\text{CF}(\text{CF}_3)_2$)。用二甘醇二甲醚作溶剂、KF 作催化剂，使 $\text{C}_2\text{F}_5\text{COF}$ 与 HFP 反应。粗的 C_6 全氟化酮包含 HFP 反式动力学二聚物、
HFP 顺式动力学二聚物、HFP 热力学二聚物和二聚物氢化物($(\text{CF}_3)_2\text{CH}-\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$)作为杂质。以下实施例中使用的术语“ C_6 PFK”指的是
25 是用此方法制备的粗的 C_6 全氟化酮。

实施例 1 动力学二聚物转化为三聚物和热力学二聚物。

300g 粗的 C_6 全氟化酮加入到 600ml 装有搅拌器、加热器和热电偶的不锈钢帕尔（Parr）反应器中。通过气相色谱（GC-FID）分析，
30

粗的 C_6 全氟化酮具有以下杂质：HFP 反式动力学二聚物—0.57%，HFP 顺式动力学二聚物—0.06%，HFP 热力学二聚物—0.24%，二聚物氢化物—0.02%和 HFP 三聚物—0.31%。30g KF (Aldrich) 和 150g 二甘醇二甲醚 (Aldrich) 也加入帕尔反应器中。反应器中的混合物在搅拌下加热到 140℃，并保持在此温度 6 小时。然后反应混合物冷却到室温。 C_6 全氟化酮相的 GC 分析表明：HFP 反式动力学二聚物—0.12%，HFP 顺式动力学二聚物—0.06%，HFP 热力学二聚物—0.43%，二聚物氢化物—0.02%和 HFP 三聚物—0.35%。

10 实施例 2 用季铵盐将动力学二聚物转化为三聚物和热力学二聚物。

300g 粗的 C_6 PFK (见实施例 1)、30g KF、150g 二甘醇二甲醚和 6g 甲基三烷基氯化铵 (Adogen) /二甘醇二甲醚 (重量比 50/50) 装入带有搅拌器、加热器和热电偶的帕尔反应器中。甲基三烷基氯化铵/二甘醇二甲醚这样制备：在二甘醇二甲醚存在下，从甲基三烷基氯化铵 464 (从 Aldrich 获得的甲基三烷基氯化铵相转移催化剂) 中将残留的醇汽提出去。反应器中的混合物在搅拌下加热到 105℃，并保持在此温度 6 小时。然后反应混合物冷却到室温。 C_6 全氟化酮相的 GC 分析表明：HFP 反式动力学二聚物—0.03%，HFP 顺式动力学二聚物—0.04%，HFP 热力学二聚物—0.36%，二聚物氢化物—0.02%和 HFP 三聚物—0.48%。

实施例 3 用季铵盐将动力学二聚物转化为三聚物。

300g 粗的 C_6 全氟化酮(PFK)装入 600ml 装有搅拌器、加热器和热电偶的不锈钢帕尔反应器中。通过 GC 分析，粗的 C_6 全氟化酮具有以下杂质：HFP 反式动力学二聚物—0.81%，HFP 顺式动力学二聚物—0.16%，HFP 热力学二聚物—0.81%，二聚物氢化物—0.04%和 HFP 三聚物—0.83%。30g KF、150g 二甘醇二甲醚和 6g 甲基三烷基氯化铵/二甘醇二甲醚 (重量比 50/50，如实施例 2 中制备的) 也装入反应器中。反应器中的混合物在搅拌下加热到 130℃，并保持在此温度 6 小时。然后反应混合物冷却到室温。得到的 C_6 全氟化酮相的 GC 分析表明：

HFP 反式动力学二聚物—0.06%，HFP 顺式动力学二聚物—0.14%，HFP 热力学二聚物—0.64%，二聚物氢化物—0.04%和 HFP 三聚物—1.23%。

5 实施例 4 用三丁基胺将动力学二聚物转化为三聚物和热力学二聚物。

300g 粗的 C₆ 全氟化酮 (PFK) (见实施例 3)、30g KF、150g 二甘醇二甲醚和 2g 三丁基胺 (Aldrich) 装入带有搅拌器、加热器和热电偶的帕尔反应器中。反应器中的混合物在搅拌下加热到 105℃，并保持在此温度 6 小时。然后反应混合物冷却到室温。得到的 C₆ 全氟化酮相的 GC 分析表明：HFP 反式动力学二聚物—0.17%，HFP 顺式动力学二聚物—0.06%，HFP 热力学二聚物—0.98%，二聚物氢化物—0.09%和 HFP 三聚物—1.03%。

15 实施例 5 制备 HFP 热力学二聚物(CF₃)₂C=CFCF₂CF₃

向装有搅拌器、温度表 (thermowatch) 和冷凝器的 2 升烧瓶中加入 5.8 克氟化铯 (Aldrich)、100 克二甲基亚砷 (Aldrich) 和 10 克甲基三烷基氯化铵/二甘醇二甲醚 (重量比 50/50，如实施例 2 中制备的)。1926g 动力学 HFP 二聚物 (根据美国专利 5,254,774 制备的) 加入到溶液中，然后加热回流，48℃并在搅拌下保持过夜。通过分馏从反应器中提纯物质，以产生 1548 克沸点为 50~51℃的物质，并包含 97.8%的热力学二聚物。在帕尔反应器中用 100 克二甘醇二甲醚、100 克氟化钾和 62.4 克相转移催化剂 (PTC) 溶液再处理 510 克的此物质，设定温度在 75℃并保持 17 小时。从帕尔反应器中蒸馏出产物，用水洗三次并分馏，得到 80 克 NMR 分析测定为 99.4%的热力学二聚物。

25 PTC 溶液是等摩尔量的三戊基胺 (从 Sigma-Aldrich Corp., St. Louis MO 获得的 97%的异构体混合物) 和三甲基硫酸盐 (Aldrich) 在 50%溶液中、60℃下与二甘醇二甲醚过夜反应所得的反应产物。

30 实施例 6 用四甲基二氨基甲烷 (TMDM) 除去 HFP 热力学二聚物

0.43%的热力学二聚物的母炼胶这样制备：将实施例 5 中制备的

热力学二聚物定量加入到纯的 Novec 1230™ 灭火流体(3M Company, St. Paul, MN) 中。此母炼胶的 40 克的等分部分在 100ml 烧瓶中用 TMDM (从 Sigma Aldrich, St. Louis MO 获得, 2.2 克, 0.215 摩尔) 处理, 并在磁力搅拌下加热到 49℃ 持续 2 小时。然后反应混合物冷却到室温, 转移到分液漏斗中得到 97.6% 的初始母炼胶。得到的 C6 全氟化酮 GC-FID 分析表明, 热力学 HFP 二聚物已经减少到低于 FID 的检测极限 10ppm。没有观察到二聚物氢化物。

实施例 7 用四甲基乙烯二胺 (TMEDA) 除去 HFP 热力学二聚物

实施例 6 中制备的相同母炼胶的 40g 等分部分用 2.3g 如实施例 6 中所述的 TMEDA (Sigma Aldrich, St. Louis MO) 处理。80% 所得的初始物质从相分离中回收, GC-FID 分析表明, 热力学二聚物减少到低于 FID 的检测极限 10ppm。没有观察到二聚物氢化物。

实施例 8 用 1,8-二氮杂双环[5,4,0]-十一-7-烯(DBU)除去 HFP 热力学二聚物和二聚物氢化物

250g 粗的 C6 全氟化酮置于 250ml 塑料瓶中。粗的 C6 全氟化酮含有 0.4% 热力学 HFP 二聚物和 0.07% 二聚物氢化物。向瓶中加入 7g DBU (Aldrich)。将瓶密封, 放置在振荡器中, 在室温下振荡 2 小时。得到的 C6 全氟化酮 GC 分析表明, 热力学 HFP 二聚物和二聚物氢化物都已减少到低于 10ppm。

实施例 9 用五甲基二乙烯三胺除去 HFP 热力学二聚物和二聚物氢化物

250g 粗的 C6 全氟化酮 (与实施例 8 中所用的相同) 置于 250ml 塑料瓶中。向瓶中加入 7g 五甲基二乙烯三胺 (Aldrich) 和 25g 二甘醇二甲醚。将瓶密封, 放置在振荡器中, 在室温下振荡 2 小时。得到的 C6 全氟化酮 GC 分析表明, 热力学 HFP 二聚物和二聚物氢化物都已减少到低于 10ppm。

实施例 10 用 1,8-二氮杂双环[5,4,0]-十一-7-烯(DBU)除去 HFP 热力学二聚物和 HFP 三聚物

250g 粗的 C6 全氟化酮置于 600ml 装有搅拌器、加热器和热电偶的不锈钢帕尔反应器中。通过 GC 分析, C6 全氟化酮含有 0.4wt% 的热力学 HFP 二聚物和 1.0wt% 的 HFP 三聚物。向帕尔反应器中加入 3g DBU 和 25g 二甘醇二甲醚。反应器中的混合物在搅拌下加热到 93℃, 继续搅拌下保持在此温度 16 小时。然后反应混合物冷却到室温。所得的 C6 全氟化酮相的 GC 分析表明, 热力学 HFP 二聚物已减少到低于 10ppm, 且 HFP 三聚物已减少到低于 0.1wt%。

实施例 11 用伯胺从氢氟化醚 (HFE) 除去 HFP 热力学二聚物

30g HFE 7100 氢氟化醚 (3M 公司) 置于 30ml 胶瓶 (poly bottle) 中。HFE 7100 与 HFP 动力学二聚物 (如美国专利 5,254,774 中制备的) 和 HFP 热力学二聚物 (如实施例 5 中制备的) 一起定量给料, 从而它含有 8000ppm HFP 动力学二聚物、3200ppm HFP 热力学二聚物和 15ppm 热力学 HFP 二聚物的氢化物。向瓶中加入 1.2g 烯丙基胺 (Aldrich)。将瓶密封, 放置在振荡器中, 在室温下振荡 2 小时。得到的 HFE 7100 的 GC 分析表明, HFP 热力学二聚物减少到 17ppm, 二聚物氢化物没有被检测到, HFP 动力学二聚物没有变化。

实施例 12 用仲胺从氢氟化醚 (HFE) 除去 HFP 热力学二聚物

30g HFE 7100 氢氟化醚与 HFP 二聚物 (如实施例 11 所述) 一起定量给料置于 30ml 胶瓶中。向瓶中加入 1.2g 吗啉 (Aldrich)。将瓶密封, 放置在振荡器中, 在室温下振荡 2 小时。得到的 HFE 7100 的 GC 分析表明, HFP 热力学二聚物减少到 26ppm, HFP 动力学二聚物没有变化。

实施例 13 用叔胺从氢氟化醚 (HFE) 除去 HFP 热力学二聚物

30g HFE 7100 与 HFP 二聚物 (如实施例 11 所述) 一起给料置于 30ml 胶瓶中。向瓶中加入 1.2g 1,8-二氮杂双环[5,4,0]-十一-7-烯(DBU)。

将瓶密封，放置在振荡器中，在室温下振荡 2 小时。得到的 HFE 7100 的 GC 分析表明，HFP 热力学二聚物减少到 300ppm，HFP 动力学二聚物没有变化。