

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 41/06 (2006.01)

C07C 43/12 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200480015210.2

[45] 授权公告日 2009 年 8 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 100528822C

[22] 申请日 2004. 6. 3

[21] 申请号 200480015210.2

[30] 优先权

[32] 2003. 6. 4 [33] JP [31] 159342/2003

[86] 国际申请 PCT/JP2004/008075 2004. 6. 3

[87] 国际公布 WO2004/108644 日 2004. 12. 16

[85] 进入国家阶段日期 2005. 12. 1

[73] 专利权人 旭硝子株式会社

地址 日本东京

[72] 发明人 岡本秀一 永井政澄 大春一也

[56] 参考文献

JP9 - 263559A 1997. 10. 7

JP2002 - 201152A 2002. 7. 16

审查员 白 帆

[74] 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

代理人 徐 迅

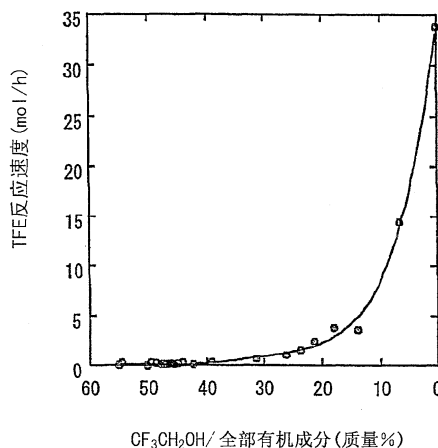
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 2 页

[54] 发明名称

含氟烷基醚的制造方法

[57] 摘要

在溶剂及催化剂存在下使含氟烷醇和氟化烯烃反应生成含氟烷基醚的制造方法，该方法的特征在于，向反应器中连续提供含氟烷醇和氟化烯烃，自反应器中连续抽取含有含氟烷基醚的反应生成物，并且将反应器中存在的含氟烷醇的浓度对应于反应器中存在的全部有机成分控制为小于等于 7 质量%而使反应进行。通过本发明，可以工业规模并且以较快的反应速度制造高纯度的含氟烷基醚。



1. 含氟烷基醚的制造方法，它是在溶剂及催化剂存在下，使含氟烷醇和氟化烯烃反应生成含氟烷基醚的方法，其特征在于，向反应器中连续提供含氟烷醇和氟化烯烃，自反应器中连续抽取含有含氟烷基醚的反应生成物，并且将反应器中存在的含氟烷醇的浓度对应于反应器中存在的全部有机成分控制为小于等于 7 质量%而使反应进行。

2. 如权利要求 1 所述的含氟烷基醚的制造方法，其特征还在于，含氟烷醇为式 1 所示的化合物，



式中，Rf 为 $-\text{C}_a\text{H}_b\text{F}_d\text{X}_e$ ，X 为氟原子之外的卤素原子，a 以及 d 分别为大于等于 1 的整数，b 以及 e 分别为大于等于 0 的整数， $b+d+e=2a+1$ 。

3. 如权利要求 1 或 2 所述的含氟烷基醚的制造方法，其特征还在于，氟化烯烃为式 2 所示的化合物，



式中，Y、Z 分别独立地表示氢原子、氟原子或者三氟甲基。

4. 如权利要求 1 所述的含氟烷基醚的制造方法，其特征还在于，含氟烷醇为 2,2,2-三氟乙醇 TFE0，氟化烯烃为四氟乙烯 TFE，制造作为含氟烷基醚的 1,1,2,2-四氟-1-(2,2,2-三氟乙氧基)乙烷。

5. 如权利要求 4 所述的含氟烷基醚的制造方法，其特征还在于，向反应器中连续供给 TFE0 和 TFE 时的对应于 TFE0 的 TFE 的供给摩尔比 TFE/TFE0 大于等于 1。

6. 如权利要求 1~5 中任一项所述的含氟烷基醚的制造方法，其特征还在于，作为溶剂使用非质子性极性溶剂。

7. 如权利要求 1~6 中任一项所述的含氟烷基醚的制造方法，其特征还在于，作为催化剂使用碱金属醇盐或者碱金属氢氧化物。

含氟烷基醚的制造方法

技术领域

本发明涉及能够简便、且以高效率制造工业上有用的含氟烷基醚(以下略称为HFE。)的技术。

背景技术

含氟烷基醚是作为含氯氟烃的替代物而在近年受到关注的化合物,含氯氟烃以前被作为甲基羧丸酮使用,由于其大气寿命短、不带有氯原子,所以具备破坏臭氧层或地球暖化等对地球环境的不良影响小的特征。

作为含氟烷基醚的合成方法,已公开了各种方法,作为可以工业规模制造的合成方法,已知的有使含氟烷醇与氟化烯烃在碱存在下进行加成反应的方法(美国专利 3557294 号说明书)。但是,该反应必须在较高的温度和高压下进行,反应速度也非常缓慢。

作为改善上述问题的方法,有使含氟烷醇和氟化烯烃在溶剂中反应的方法(日本专利特开平 9-263559 号公报的权利要求范围和实施例)。但是,该方法的反应速度并不令人满意,特别是上述实施例中所示的间歇式反应,在反应初期速度十分缓慢,存在实施实际制造时不能得到充分的效率的问题。

本发明的目的是提供反应速度快,可以工业规模制造的高效的含氟烷基醚的制造方法。

发明的揭示

本发明提供在溶剂及催化剂存在下使含氟烷醇和氟化烯烃反应制造含氟烷基醚的方法,该方法的特征为,向反应器中连续提供含氟烷醇和氟化烯烃,自反应器中连续抽取含有含氟烷基醚的反应生成物,并且将反应器中存在的含氟烷醇的浓度对应于反应器中存在的全部有机成分控制为小于等于 7 质量%而使反应进行。

本发明者仔细研究了间歇式反应中的反应速度的经时变化后惊喜地发现,反应速度在反应末期,即从作为原料使用的含氟烷醇的残留浓度降至小于等于某一浓

度开始急剧变快，特别是在含氟烷醇的浓度减小至小于等于 7% (质量基准) 的反应末期时，反应速度显著增加。这可能是随着含氟烷醇的浓度下降，氟化烯烃的溶解度增加的缘故。

基于以上事实，发现通过自反应初期就维持与间歇反应中的反应末期相当的组成的方法，即在含有作为反应生成物的含氟烷基醚和溶剂的有机相中连续供给作为原料的含氟烷醇和氟化烯烃、以连续抽出生成的反应粗液的反应方式使反应进行、并且将反应体系中存在的有机成分中的含氟烷醇的浓度控制为小于等于 7 质量 % 的方法，能够使生产性显著提高，从而完成了本发明。

附图的简单说明

图 1 为 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 的残留量与反应速度的相关图。

图 2 为实施本发明的反应装置图。

符号的说明

RE: 反应器、VE: 储槽、CD: 冷凝器

实施发明的最佳方式

本发明中，反应器中存在的含氟烷醇的浓度相对于反应器中存在的全部有机成分小于等于 7 质量%，但从反应结束后的蒸馏、精制时的效率来看，特好为小于等于 3 质量%，更理想的是小于等于 1 质量%。

本发明中用到的原料含氟烷醇可选取任一的将烃醇的羟基以外的氢被氟原子部分取代所得的化合物，也可以是具有含氟环烷基的醇，但是，从以工业规模制造作为生成物的含氟烷基醚以及其利用范围的效果来考虑，较好为式 1 所示的化合物，



式中， Rf 为 $-\text{C}_a\text{H}_b\text{F}_d\text{X}_e$ ， X 为氟原子之外的卤素原子， a 以及 d 分别为大于等于 1 的整数， b 以及 e 分别为大于等于 0 的整数， $b+d+e=2a+1$ 。

从易获得的观点来看，式 1 中的 a 较好是 1~10 的整数，特好是 2~4 的整数。另外，较好的是 e 为 0。

在式 1 所示的化合物中，适合使用的含氟烷醇具体可例举 $\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CHF}_2\text{CF}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CHF}_2(\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CHF}_2(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{OH}$ 、 $\text{CF}_3\text{CHF}(\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ 、

$\text{CHF}_2\text{CF}(\text{CF}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ 。

其中，作为特别适用的含氟烷醇，可例举 2,2,2-三氟乙醇($\text{CF}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 、以下称为 TFE0)。

另外，作为本发明的另一原料的氟化烯烃，较好为式 2 所示的化合物，



式中，Y、Z 分别独立地表示氢原子、氟原子或者三氟甲基。

作为式 2 所示的化合物，具体可例举 $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CHF}$ 、 $\text{CF}_2=\text{CH}_2$ 、 $\text{CF}_2=\text{CFCF}_3$ 。其中较好为六氟烯烃，最好为四氟乙烯($\text{CF}_2=\text{CF}_2$ ，以下称为 TFE)。

另外，本发明的制造方法适用于使用作为含氟烷醇的 2,2,2-三氟乙醇(TFE0)以及作为氟化烯烃的四氟乙烯(TFE)，制造作为含氟烷基醚的 1,1,2,2-四氟-1-(2,2,2-三氟乙氧基)乙烷的情况。并且，优选向反应器中连续供给 TFE0 和 TFE 时的对应于 TFE0 的 TFE 的供给摩尔比 $\text{TFE}/\text{TFE0}$ 大于等于 1。

其中，较好为使用 2,2,3,3-四氟-1-丙醇和六氟丙烯制造 1,1,2,3,3,3-六氟-1-(2,2,3,3-四氟丙氧基)丙烷的方法，以及使用 2,2,2-三氟乙醇和六氟丙烷制造 1,1,2,3,3,3-六氟-1-(2,2,2-三氟乙氧基)丙烷的方法。

作为本发明中使用的催化剂，只要是碱性化合物即可，无特定的限制，但是从碱性的强度和通用性的方面来看，较好为使用碱金属醇盐或者碱金属氢氧化物。

作为碱金属醇盐，可直接使用市售产品，也可使用碱金属、碱金属氢化物或者胺基碱金属与醇反应的产物。对该反应中用到的醇无特殊的限制，较好为使用作为本发明原料使用的含氟烷醇。另外，上述反应中，作为碱金属，可例举 Na、K、Cs 等，作为碱金属氢化物，可例举 NaH、KH 等，作为胺基碱金属，可例举 NaNH_2 、 KNH_2 等。

另外，作为碱金属氢氧化物，从处理的容易性和通用性考虑，特好为使用 NaOH、KOH 等。这些碱金属氢氧化物具有可作为水溶液使用的优点。如本发明这样连续进行反应时，也必须连续供给催化剂，这种情况下，较好的是以溶液状态供给催化剂。因此，本发明中特好为使用碱金属氢氧化物的水溶液作为催化剂。

本发明中，对催化剂的浓度无特定的限制，从反应的速度和经济性的角度来看，较好的是对应于作为原料的含氟烷醇为 0.005~1 摩尔当量，为了得到令人满意的反应速度，特好为 0.05~0.5 摩尔当量。

本发明中，通过使用溶剂可使反应速度上升，作为溶剂，较好为非质子性的极性溶剂，可例举乙醚、乙二醇二甲醚类直链状醚，二噁烷、四氢呋喃等环状醚，乙腈、丙腈等腈化合物。其中，由于可使反应速度显著提高以及可使与生成物的分离

变得容易，因此特好的是使用四甘醇二甲醚等乙二醇二甲醚类。

反应器中溶剂的含有比例对应于含氟烷醇和溶剂的合计量以质量比计，较好为 0.01/1~0.8/1，更好为 0.05/1~0.5/1。

本发明中，为使反应器中存在的含氟烷醇的浓度对应于反应器中存在的全部有机成分小于等于 7 质量%，采用与溶剂和催化剂一起向反应器中连续供给含氟烷醇和氟化烯烃、自反应器中连续抽出含有含氟烷基醚的反应生成物的所谓的连续反应过程。该连续反应过程是可工业规模制造的方法。

该连续过程中，为使反应器中存在的含氟烷醇的浓度相对于反应器中存在的全部有机成分通常为小于等于 7 质量%，必须使反应消耗的含氟烷醇的量和连续地向反应器中供给的含氟烷醇的量达到平衡。

因此，较好的是对应于作为原料供给的含氟烷醇供给通常过量的氟化烯烃，较好的是分别连续供给含氟烷醇和氟化烯烃，使氟化烯烃对应于含氟烷醇的供给摩尔比(氟化烯烃/含氟烷醇)大于等于 1，特好的是大于等于 1.05。

另外，可使用于本发明的含氟烷醇中，与作为目标生成物的含氟烷基醚的沸点相近的化合物较多，当反应粗液中残留的含氟烷醇的浓度较高时，存在使用作为一般精制方法的蒸馏较难分离含氟烷醇和含氟烷基醚的问题。

该问题在作为含氟烷醇使用 TFE0，作为氟化烯烃使用 TFE，制造作为含氟烷基醚的 1,1,2,2-四氟-1-(2,2,2-三氟乙氧基)乙烷(以下称为 HFE-347pc-f)时是非常重要的。这是由于 TFE0 和 HFE-347pc-f 形成共沸组合物，较难通过蒸馏得到高纯度的 HFE-347pc-f。

因此，上述 HFE-347pc-f 的制造方法中，将反应器中存在的 TFE0 的浓度控制为相对于反应器中存在的含有 HFE-347pc-f 的全部有机成分小于等于 7 质量%而使反应进行，较好为小于等于 3 质量%，更好为小于等于 1 质量%，特好为小于等于 0.5 质量%。

本发明的反应温度根据含氟烷醇、氟化烯烃、催化剂的种类等采用不同的温度，一般为室温~120℃，尤其以 30~80℃为好。

本发明的反应压力根据氟化烯烃和反应温度而采用不同的压力，若在过高压力下反应，则出现氟化烯烃的聚合、爆炸等的几率增大，因此较好为常压~2MPa(表压)，尤其好的是 0.01MPa~1MPa(表压)。

本反应中，如果反应温度和反应压力均采用较高条件，则有可能引起氟化烯烃发生聚合反应。这种情况下，最好添加以防止聚合为目的的聚合禁止剂。聚合禁止

剂可与原料和溶剂一同连续地添加到反应器中。作为聚合禁止剂，只要是实质上可防止氟化烯烃聚合的化合物即可，无特殊的限制，可例举苧烯、蒎烯、繖花烯、蒎品烯等。

以下，将基于实施例(例 1 和例 2)、比较例(例 3)说明本发明。

(例 1)

在内容积为 1L 的耐压反应器中加入 2, 2, 2-三氟乙醇(TFE0) 300g、乙腈 200g、48 质量%的 KOH 水溶液 20g 后，通过真空脱气除去反应器中的氧。将反应器置于温水浴中使反应器的内温达到 60℃，为使反应器内压稳定在 0.5MPa，向反应器中连续供给四氟乙烯(TFE)。对使用气相色谱分析 TFE 的供给量和反应器中的液体组成所得的结果进行解析，总结了相对于反应器中全部有机成分的 TFE0 的组成(质量%)和 TFE 的单位时间的消耗摩尔速度的关系。结果示于图 1。

(例 2)

接着，将说明 HFE-347pc-f 的合成试验。

图 2 中，RE 为内容积 300L 的反应器，VE 为内容积 1000L 的兼作液-液分离槽的储槽，CD 为可 0℃ 盐水冷却的冷凝器。使用该反应装置，按照以下方法实施合成反应。

在反应器 RE 中加入 HFE-347pc-f 277g、四甘醇二甲醚 42kg、48 质量%的氢氧化钾水溶液 32kg 后，升温至 60℃。一边搅拌一边分别连续加入以下物质，即以 43kg/h 由 A 处加入 TFE、以 41 kg/h 由 B 处加入 TFE0、以 12 kg/h 由 C 处加入四甘醇二甲醚、以 8.4kg/h 由 D 处加入 48 质量%的氢氧化钾水溶液，保证反应器内的压力为 0.15MPa，温度为 60℃，进行反应。

使反应生成的 HFE-347pc-f 与四甘醇二甲醚和氢氧化钾的水溶液一起自反应器 RE 的上部溢至储槽 VE 侧，实施连续运转。含有未反应的 TFE 的气体成分通过冷却至 0℃ 的冷凝器 CD 被清除至外部。

逐次采集自反应器 RE 溢出的反应粗液的一部分，通过气相色谱对有机相进行分析，获知反应效果。每 2 个小时所分析的反应粗液的组成示于表 1。另外，表 1 中“其他”的主成分是在溶液中溶存的 TFE。

反应持续 10 小时，回收储槽 VE 中含有水相的反应粗液 1000kg。其中的有机成分为 915kg。使用气相色谱分析回收的有机成分的组成的结果追记于表 1。

表 1

经历时间 (h)	CF ₃ CH ₂ OH (质量%)	HFE-347pc-f (质量%)	四甘醇二甲醚 (质量%)	其他 (质量%)
2	0.12	85.7	11.5	2.6
4	0.08	84.2	12.2	3.5
6	0.005	84.4	12.1	3.4
8	0.025	85.1	11.9	2.9
10	0.085	84.5	12.3	3.1
储槽 VE 粗液	0.08	84.6	12.1	3.2

将在储槽中回收的有机粗液 915kg 移至底部容量为 1m³、理论塔板数为 20 的蒸馏塔中。接着，在底部升温实施回流，进行 1 小时的全回流后，以回流比 1 进行蒸馏。回收 HFE-347pc-f 的纯度大于等于 99.8mol% 的馏分，得到 730kg 的产品。蒸馏收率为 94%。

〔例 3(比较例)〕

与图 2 同样使用示于图 2 的反应装置，按照以下的方法实施合成反应。

在反应器 RE 中装入 HFE-347pc-f 242kg、TFE0 35kg、四甘醇二甲醚 42kg、48 质量%的氢氧化钾水溶液 32kg 后，升温至 60℃。一边搅拌，一边分别连续加入以下物质，即，以 43kg/h 由 A 处加入 TFE、以 41 kg/h 由 B 处加入 TFE0、以 12 kg/h 由 C 处加入四甘醇二甲醚、以 8.4 kg/h 由 D 处加入 48 质量%的氢氧化钾水溶液，保证反应器内的压力为 0.15MPa，温度为 60℃，进行反应。

使反应生成的 HFE-347pc-f 与四甘醇二甲醚和氢氧化钾水溶液一起自反应器 RE 的上部溢至储槽 VE 侧，实施连续运转。含有未反应的 TFE 的气体成分通过冷却至 0℃的冷凝器 CD 被清除至外部。

逐次采集自反应器 RE 溢出的反应粗液的一部分，通过气相色谱对有机相进行分析。每 2 个小时所采样分析的反应粗液的组成示于表 2。

反应持续 10 小时，回收储槽 VE 中含有水相的反应粗液 940kg。其中存在有机成分 855kg。使用气相色谱分析回收的有机成分的组成的结果追记于表 2。

表 2

经历时间 (h)	CF ₃ CH ₂ OH (质量%)	HFE-347pc-f (质量%)	四甘醇二甲醚 (质量%)	其他(质量%)
2	12.5	72.4	11.5	3.6
4	14.9	66.8	12.8	5.5
6	18.5	62.5	13.6	5.4
8	24.1	55.7	14.3	5.9
10	33.9	45.0	15.0	6.1
储槽 VE 粗液	20.5	60.5	13.5	5.5

使用与例 2 同样的蒸馏塔，并在同样的实施条件下对在储槽回收的有机粗液 845kg 进行蒸馏。但是完全未能回收到纯度大于等于 99.8mol% 的 HFE-347pc-f 的馏分。

通过本发明，可以工业规模并且以较快的反应速度制造高纯度的含氟烷基醚。而且，使用本发明可高效实施反应后的蒸馏等后续步骤。

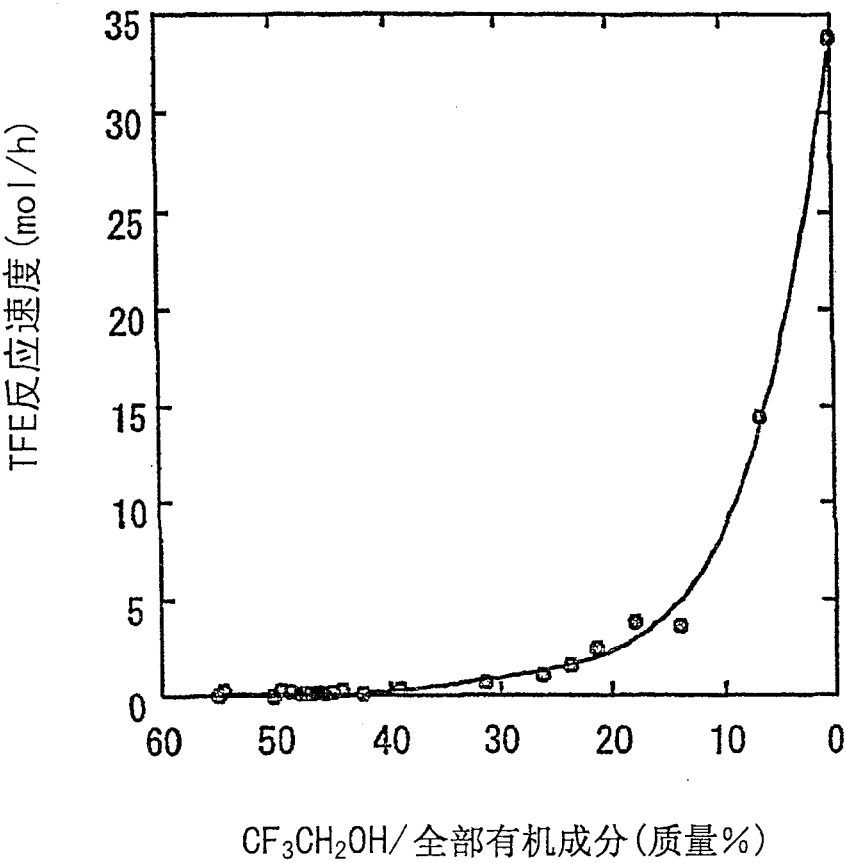


图 1

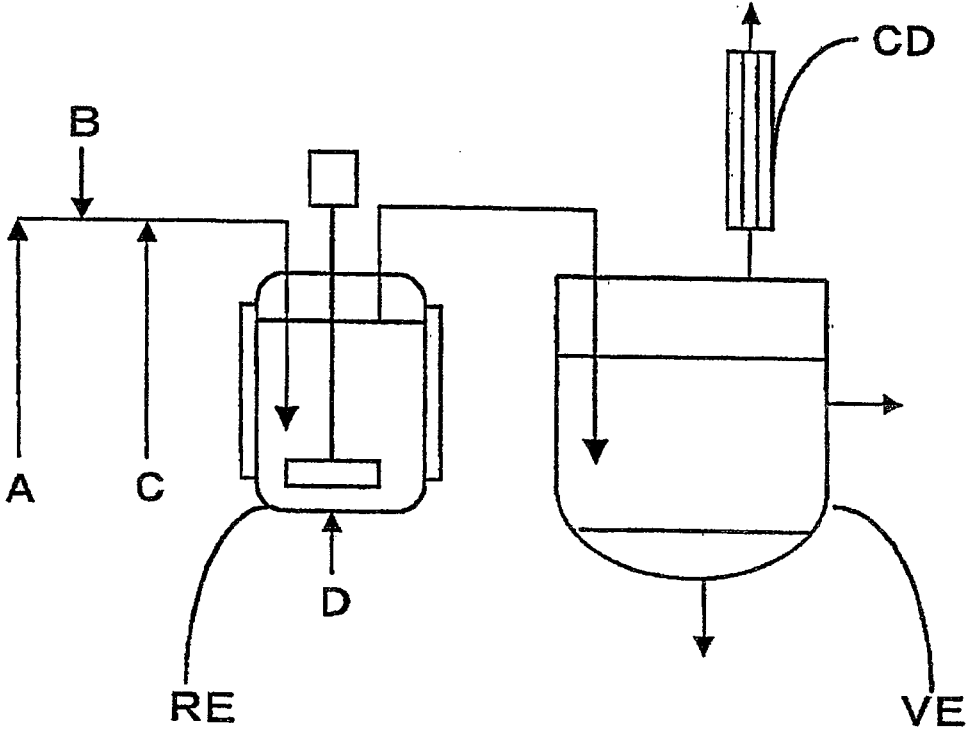


图 2