

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.

C07C 51/00 (2006.01)

C07C 53/21 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03822855.6

[45] 授权公告日 2008 年 5 月 28 日

[11] 授权公告号 CN 100390124C

[22] 申请日 2003.9.24 [21] 申请号 03822855.6

[30] 优先权

[32] 2002.9.25 [33] US [31] 60/413,154

[86] 国际申请 PCT/US2003/026306 2003.9.24

[87] 国际公布 WO2004/029008 英 2004.4.8

[85] 进入国家阶段日期 2005.3.25

[73] 专利权人 纳幕尔杜邦公司

地址 美国特拉华州

共同专利权人 大金工业株式会社

[72] 发明人 T-W·富 S·H·斯韦林根

市田卓也 吉井茂之

[56] 参考文献

US4400325A 1983.8.23

US6013795A 2000.1.11

US6248923B1 2001.6.19

US3227736A 1966.1.4

审查员 常晓屿

[74] 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

代理人 林柏楠 刘金辉

权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图 1 页

[54] 发明名称

制备氟代羧酸的方法

[57] 摘要

制备氟代羧酸的方法，该方法包括在硫酸水溶液的存在下将氟代羧酸酐氟水解，生成含氟代羧酸和氟化氢(以氢氟酸的形式存在)的反应产物；并用硫酸水溶液洗涤反应产物从反应产物中除去至少一些氢氟酸。水解和洗涤是在氟代羧酸为液体的温度下进行的。

1. 制备氟代羧酸的方法，该方法包括：

在硫酸水溶液的存在下将氟代羧酸酐氟水解，生成含氟代羧酸和氟化氢的反应产物，并

通过用硫酸水溶液洗涤反应产物从反应产物中除去至少一部分氟化氢。

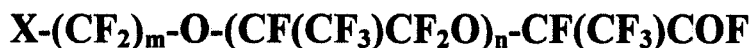
2. 如权利要求1所述的方法，其中所述水解和所述洗涤在所述氟代羧酸为液体的温度下进行。

3. 如权利要求1或2所述的方法，其中所述氟代羧酸酐氟具有以下通式：



其中X为氢原子、氟原子或氯原子，且Rf为4至14个碳原子的直链或支链的氟代亚烷基。

4. 如权利要求1或2所述的方法，其中所述氟代羧酸酐氟具有以下通式：



其中X为氢原子、氟原子或氯原子，m是1到10的整数，且n是0到5的整数。

5. 如权利要求1或2所述的方法，该方法包括：在包含水相和有机相的液-液多相分散体系中将所述氟代羧酸酐氟水解，并将水相中硫酸的浓度保持为5至50重量%。

6. 如权利要求5所述的方法，其中水解是通过有机相与水相之间的逆流接触而连续进行的。

7. 如权利要求2所述的方法，该方法包括：用包含水相和有机相的液-液多相分散体系洗涤反应产物，并将水相中硫酸的浓度保持为5至50重量%。

8. 如权利要求 7 所述的方法, 其中洗涤是通过有机相与水相之间的逆流接触而连续进行的。

9. 如权利要求 2 所述的方法, 该方法包括: 水解所述氟代羧酸酐和洗涤反应产物都是在包含水相和有机相的液-液多相分散体系中进行的, 并且水相中硫酸的浓度保持为 5 至 50 重量%, 其中水解和洗涤是通过在单个装置中有机相与水相之间的逆流接触而连续进行的。

10. 如权利要求 9 所述的方法, 其中所述装置包括连续接触式萃取塔。

11. 如权利要求 1 或 2 所述的方法, 其中所述氟代羧酸酐包含 $C_7F_{15}COF$ 。

12. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所述水解是分批进行的。

13. 如权利要求 2 所述的方法, 其中所述水解和洗涤是分批进行的。

制备氟代羧酸的方法

有关申请的相互参考

本申请要求基于 2002 年 9 月 25 递交的第 60/413,154 号美国临时申请所享有的权益，该申请被引入本文作为参考。

发明背景

1. 发明领域

本发明涉及制备氟代羧酸及其衍生物的方法。更特别地，本发明涉及由相应的氟代羧酸酐氟以高纯度、高产率地制备氟代羧酸的方法。本发明具体涉及制备 C_{4-14} 、特别是 C_{7-9} 氟代羧酸、包括氟烷基羧酸、特别是全氟烷基羧酸及其衍生物的方法。

2. 相关技术的说明

已知氟代羧酸（例如 C_8 氟代羧酸）及其衍生物具有良好的表面活性。这些氟代羧酸及其铵盐和碱金属盐被广泛用作诸如四氟乙烯的氟烯烃的聚合作用中的聚合乳化剂。此外，众所周知，这些氟代羧酸通常是由相应的氟代羧酸酐氟水解而制备的。

在一个已知的制备全氟代羧酸的方法中，对发烟硫酸与全氟烷基碘化物的反应产物进行轻液相与重液相之间的液-液分离，将存在于分离后的轻液相中的全氟代羧酸酐氟水解，生成含全氟烷基羧酸的反应产物，将所获反应产物蒸馏并分离，生成全氟代羧酸（JP-B 2-61446，第 4,400,325 号美国专利）。

在该相关技术方法中，因为分离后的轻液相未经蒸馏直接进行水解，因而生成许多杂质。此外，由于全氟代羧酸酐氟与水之间进行水解反应生成了氟化氢（以及，因而，氢氟酸），因此，用于水解之后的蒸馏的蒸馏设备或者必须由抗腐蚀的贵金属材料制成，或者必须用诸如氟化的聚合物

(例如聚四氟乙烯)或共聚物加衬。

因此,出于与工艺设备的材料有关的原因,含全氟代羧酸酐的轻液相直接被水解的方法不适于便利地在工业上运用。而且水解后经过蒸馏的反应产物包含各种作为杂质的反应副产物。除去这些杂质增加了全氟代羧酸纯化的复杂性。另外,由于全氟代羧酸具有高沸点,因而蒸馏必须在真空下进行。这样,除去杂质和进行蒸馏的条件就使纯化过程复杂了。

另一个被提出来作为上述问题解决方案的相关技术方法是通过对含全氟代羧酸酐的轻液相进行初步蒸馏而制备高纯全氟代羧酸酐的方法(JP-A 8-231462)。在该方法中,将通过蒸馏获得的高纯全氟代羧酸酐加入水中并进行水解反应,生成全氟代羧酸。此时形成了副产物氟化氢。通过在低于全氟代羧酸熔点的温度下进行水解,可以如下所述避免上述在蒸馏步骤中处理氟化氢的问题,因而使得该方法成为具有工业潜力的有利的方法。

例如,在制备具有8个或更多碳原子的全氟代羧酸时,通过水解制得的全氟代羧酸在室温下是固态物质。由于水附着在该固态物质的表面,因而必须进行脱水。例如,具有8个碳原子的全氟代羧酸的熔点为53℃。脱水操作通常是使用离心脱水器进行的。存在于水相中的氟化氢同时被除去。该方法要求处理固体,然而固体不如液体容易处理。此外,溶于通过离心而分离的水相中的全氟代羧酸的量及其损失也不容忽视。而且除去存在于附着水中的氟化氢可能需要数次洗涤,进一步增大了全氟代羧酸的损失。最后,涉及处理固态物质的情形不能很好地适于连续过程。

克服以上涉及分离含氟化氢的水相和固态全氟代羧酸的一种途径是这样的方法:在水相的存在下将全氟代羧酸熔融,并基于全氟代羧酸在水中的低溶解度进行液态分离,从而将组分分离为水相和全氟代羧酸相。在该方法中,在等于或高于全氟代羧酸熔点的温度条件下,全氟代羧酸处于熔融状态,并可通过分离为含氟化氢的水相和含全氟代羧酸的有机相而获得。

但是,当制备例如具有8个碳原子的全氟代羧酸时,在等于或高于全氟代羧酸熔点的温度条件下,该全氟代羧酸和水在宽范围的组成内形成凝

胶,使得液-液分离难以进行。在用于本发明中时,“凝胶”是指具有三维类网络的结构并缺乏流动性的半固态胶体,即物理凝胶。因此,通过将全氟代羧酸熔融而对其进行处理也并非那么容易。

发明概要

因此,本发明的目的是解决与制备氟代羧酸的现有技术方法相联系的上述问题,特别是与水解后的纯化过程相联系的问题,并因而提供制备氟代羧酸的新颖方法,该方法可以以经济上有利的方式进行高纯度氟代羧酸的工业化生产。此外,因为氟代羧酸通常不是生物可降解的,因此,为了保护环境,将释放到生产工艺系统之外的氟代羧酸减少到最少是很重要的。因此,提供一种通过有效手段制备氟代羧酸的方法也是本发明的目的,该有效手段比上述相关技术的生产方法更大程度地降低了出自生产系统的损失。

我们发现,采用包括以下步骤的制备氟代羧酸的方法可以实现上述目的:在硫酸水溶液的存在下将氟代羧酸酰氟水解,生成含氟代羧酸和氟化氢(以氢氟酸的形式存在)的反应产物;并用硫酸水溶液洗涤反应产物从反应产物中除去至少一些氢氟酸。

附图的简要说明

附图是图示使用 Karr 塔的本发明制备氟代羧酸方法的流程图。图中所用标号解释如下:

- 10: Karr 塔
- 12: 圆柱形部分
- 14, 16: 倾析器
- 18: 板
- 20: 轴
- 22: 马达
- 23: 圆柱形部分的底端

- 24: 反应区
- 26: 洗涤区
- 28: 界面
- 30: 圆柱形的顶端
- 32: 重液相进料口

发明详述

在本发明的制备方法中，被水解的氟代羧酸酐是具有以下通式的化合物：



在该式中，X 是氢原子、氟原子或氯原子。Rf 是 4 到 14 个碳、优选 7 到 9 个碳的直链或支链氟代亚烷基，例如 8 个碳的直链或支链氟代亚烷基，特别是直链或支链全氟代亚烷基。

因此，通过水解制备的氟代羧酸具有以下通式：



在该式中，X 和 Rf 如上所定义。可通过本发明方法制备的氟代羧酸的特别优选的例子包括全氟代羧酸，例如 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOH}$ 和 $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{COOH}$ 。

在本发明方法中，氟代羧酸酐与由其制备的氟代羧酸是相互对应的。在用于这些化合物时，术语“对应”是指 X-Rf 基团在水解前后保持不变。

根据本发明的另一实施方案，被水解的氟代羧酸酐是具有以下通式的化合物：



在该式中，X 是氢原子、氟原子或氯原子；m 是从 1 到 10 的整数，例如 5；并且 n 是从 0 到 5 的整数，例如 0。

因此，在该实施方案中制备的相应的氟代羧酸是具有以下通式的化合物：



在该式中，X、m 和 n 如上所定义。

在本发明方法中，只要氟代羧酸酐和生成的氟代羧酸以液态存在，氟代羧酸酐在硫酸水溶液的存在下的水解就可以在任何合适的条件下和使用任何合适的设备进行。该反应通常在高于生成的氟代羧酸的熔点的温度下进行，一般为至少高出约 3℃ 的温度，优选至少高出约 5℃ 的温度，例如高出约 5 到 15℃ 的温度。当在过量水的存在下进行，本发明中的水解反应可以在较短的反应时间内达到接近 100 % 的转化率（基于氟代羧酸酐）。例如，在制备直链 $C_7F_{15}COOH$ （熔点 53℃）时，当水解反应在 60 至 70℃ 进行 2 到 5 分钟时，达到了基本为 100 % 的转化率。

由氟代羧酸酐制得的氟代羧酸的溶解度是指氟代羧酸在硫酸水溶液中的溶解度，它和硫酸在氟代羧酸中的溶解度都很低。与氟代羧酸同时生成的氟化氢（反应系统中存在有水，所以氟化氢以氢氟酸的形式存在）在氟代羧酸中溶解度低，而在硫酸水溶液中的溶解度高。取决于所处的条件，氟化氢在硫酸水溶液中的溶解度甚至可能是无限的。

从前述讨论可以清楚地看出，在本发明方法中，水解反应的各个阶段，包括反应的开始和反应的完成，都是在液（水相）-液（有机相）多相分散的（或混合的）体系中进行的。

（1）在反应的初始阶段，存在含硫酸的水相和含羧酸氟化物的有机相。随着这些相之间的接触，反应开始并进行。

（2）在反应的中间阶段，同时存在主要由氟代羧酸酐和生成的氟代羧酸组成的有机相以及包含生成的氟化氢的含硫酸的水相。

（3）在反应结束时，存在主要由氟代羧酸组成的有机相以及主要由氟化氢和硫酸组成的水相。

在本发明方法中，这些相之间的液体分离是合意的。在任何阶段，无论是在水解反应之前、水解反应过程中还是在水解反应之后，当把系统静置时，都易在相之间形成界面并发生液体分离。通过水解生成的氟化氢易溶于水相中，但因为仍有一些残留在有机相中，因而，为了获得高纯氟代羧酸，需要进行以下所述的洗涤操作。

在本发明方法中，通过水解获得了“反应产物”。这里，所用的“水

解产物”是指包含通过水解反应生成的化合物的混合物。因此，“反应产物”至少包含通过水解反应生成的化合物（氟代羧酸和氟化氢）。如以上指出的，在本发明方法中，水解反应是在液-液多相分散的体系中进行。在这种反应中，不容易仅分离通过水解生成的化合物并对其进行下述处理。

因此，除了氟代羧酸和氟化氢之外，反应产物可能还包括在水解发生时存在的其它化合物（氟代羧酸酐、水、硫酸等），而且通常确实包括这些其它化合物。反应产物优选为有机相（即主要由氟代羧酸组成的相，其中溶有硫酸、水、氟化氢、氟代羧酸酐等）的形式，当然，它可能还包括水相（即主要由水和硫酸组成的相，其中溶有氟化氢、氟代羧酸、氟代羧酸酐等）。反应产物可能仅是有机相，或者是有机相和水相的混合物。在本发明方法中，以下述方式洗涤该反应产物。

在本发明方法中，可以通过例如将氟代羧酸酐的小液滴作为分散相分散于作为连续相的硫酸水溶液中启动水解反应。然后通过促进作为连续相的水相与作为分散相的有机相之间的接触和物质传递使得反应继续进行。分散相和连续相可以对调。通过将有机相和水相混合一段给定的时间使水解反应完成。可以通过停止混合、对有机相和水相进行液体分离、并分离和收集有机相而获得由水解产生的反应产物。此外，根据另一实施方案，获得的反应产物可以是含一些因液体分离不完全而出现的水相的有机相的形式，或者甚至是根本不进行液体分离的有机相和水相的混合物。

用于水解的反应装置通常可以是任何能够将有机相和水相混合并进行液-液多相分散体系反应的合适的装置。在特别优选的实施方案中，使用能够促进分散相在连续相中聚集和再分散的装置，例如混合槽。在另一实施方案中，可以使用管状反应器。管状反应器可以是并流型或逆流型反应器。在本发明的实践中，在反应的所有阶段（包括反应的开始和反应的完成），有机相的比重通常都大于水相，并且这两相——有机相和水相——通常都存在。这样，如果使用管状反应器，反应器优选是塔型反应器的形式。在本发明方法中，水解反应是有机相与水相之间的反应。已知发生穿

过这两相之间的界面的传质，故优选使用连续接触式萃取装置或“萃取塔”作为反应装置。借助逆流萃取操作萃取塔是特别合意的。

水解过程中，硫酸水溶液中硫酸的浓度为约 5 至 50 重量%，优选约 10 至 30 重量%，最优选 15 至 20 重量%。只要从反应开始到反应完成水相中硫酸的浓度保持在上述浓度范围内，反应过程中硫酸的浓度不必是恒定的。在用于本说明书中时，“硫酸的浓度”在反应开始时是指硫酸在反应所用的硫酸水溶液中的浓度，在反应开始后是指硫酸在水相中的浓度。

只要水至少以存在的氟代羧酸酐进行水解所必需的化学计量量存在，对于反应所用氟代羧酸酐与硫酸水溶液各自量之间的比例就没有特别的限制。水的量通常大于进料至反应系统的氟代羧酸酐进行水解所需的化学计量量，优选至少为所需化学计量量的约 1.2 倍，最优选为至少 1.5 倍。较大的水的量是非常合意的，因为它增大了吸收生成的氟化氢的水相的量。因此，可以以例如约 5 到 20 倍、特别是约 10 到 15 倍于所需水的化学计量量的量向反应系统提供水。

在本发明方法中，如果水解是分批进行的，那么上述硫酸的浓度是硫酸在进料至反应系统（例如混合槽）的硫酸水溶液中的浓度，而重量比是进料至反应系统的硫酸水溶液中的硫酸与氟代羧酸酐之间的比率。如果水解是连续进行的，那么上述硫酸的浓度是硫酸在连续进料至反应系统（例如混合槽、萃取塔）的硫酸水溶液中的浓度，而重量比是进料至反应系统的硫酸水溶液中水的流速与氟代羧酸酐之间的比率。

只要通过本发明方法的实施可以获得相应的氟代羧酸，对被水解的氟代羧酸酐就没有任何特殊的限制。优选的氟代羧酸酐包括具有 4 到 14 个碳、优选 6 到 9 个碳、更优选 7 或 8 个碳的那些。全氟代羧酸酐是特别优选的。氟代烷基可以是其中至少一个氟被氢或氯取代的全氟代烷基或氟代烷基。氟代烷基可以是直链的，也可以是支链的。

可以通过任何合适的方法制备氟代羧酸酐。氟代羧酸酐还可以包括其它成分（例如氟烷基碘化物），前提是它们对本发明的制备方法没有不利影响。更具体地说，可以使用通过 JP-A 8-231462 所述的方法制得的

氟代羧酸酐。

如上所述，氟化氢易被吸引进硫酸水溶液中，因而易被吸收进水相中。但在水解之后，并非全部量的氟化氢都立即被吸收；其中一些残留在有机相中。因此，无论仅为有机相还是有机相与水相的混合物的形式，水解反应中获得的反应产物都包含反应中生成的氟化氢。因此，在本发明方法中，通过用硫酸水溶液洗涤反应产物，除去有机相中至少部分、优选基本全部的氟化氢（或氢氟酸），从而提高氟代羧酸的纯度。在反应产物还包含水相的情况下，还通过硫酸水溶液除去水相。

这种洗涤是存在于有机相中的氟化氢被硫酸水溶液萃取的操作。如果反应产物中还包含一些水相，该洗涤就是使得水相可以与硫酸水溶液结合的操作。对于水解反应，该混合通常在高于氟代羧酸的熔点的温度下进行，一般为至少高出约 3℃ 的温度，优选至少高出约 5℃ 的温度，例如高出约 5 到 15℃ 的温度。例如，在制备直链 $C_7F_{15}COOH$ （熔点 53℃）时，洗涤可以在 60 至 70℃ 进行。

在本发明方法中，对于水解反应，洗涤在液（水相）-液（有机相）多相分散体系的所有阶段进行。

（1）在反应的初始阶段，存在含硫酸的水相以及含氟代羧酸和氟化氢的有机相。它们混合在一起并相互接触，开始进行氟化氢从有机相转移到水相的洗涤。

（2）在洗涤完成时，存在主要由氟代羧酸组成并基本不含氟化氢的有机相，以及含硫酸和氟化氢的水相。

在这种洗涤中，能够实现水相与有机相的良好分离。如果在混合后将系统静置，很快就在各相之间形成界面，并发生液体分离。

用于洗涤的硫酸水溶液中硫酸的浓度通常为约 5 至 50%，优选约 10 至 30 重量%，最优选 15 至 20 重量%。洗涤开始后，水相中硫酸的浓度是重要的。硫酸的浓度在洗涤过程中不必保持恒定。如以上关于水解所用硫酸水溶液的描述，洗涤所用硫酸水溶液中“硫酸的浓度”与洗涤开始时进料的硫酸水溶液中硫酸的浓度相同，但与洗涤开始后水相中的浓度不同。

只要从洗涤开始到洗涤结束水相中硫酸的浓度保持在上述浓度范围内，就可以有效防止凝胶的形成。

这种洗涤是使用硫酸水溶液进行的，但硫酸水溶液还在洗涤之前的水解反应中使用。因此，水解中使用的硫酸水溶液可以是已经在洗涤中使用的硫酸水溶液。所以，水解中使用的硫酸水溶液可能包含氟化氢。而且水解中使用的硫酸水溶液可以直接用作洗涤中使用的硫酸水溶液，所以洗涤中使用的硫酸水溶液可能包含氟化氢。后一实施方案可以通过在反应后将生成的氟化氢吸收（即萃取）进存在于反应系统中的硫酸水溶液而进行，这样，洗涤实际上是通过在水解反应时将氟化氢从有机相转移到存在于其周围的水相中而进行的。

可以根据待洗涤的反应产物的量、特别是其中有机相（即氟代羧酸相）的量、最特别是存在于其中的氟化氢的量适当地选择洗涤中使用的硫酸水溶液的量。洗涤在所用硫酸水溶液的量（S）与待洗涤的反应产物的量（F）的重量比，即 S/F，通常约为 1 至 10、优选约为 1 至 5、最优选约为 1 至 2 的条件下进行。该比率 S/F 基于进料至洗涤操作的量 S 和 F，但优选还在洗涤过程中保持上述范围。

如下所述，洗涤可以以分批的方式进行，也可以连续进行。比率 S/F 是进料至洗涤系统（例如洗涤槽）的硫酸水溶液与反应产物、优选与其中有机相的重量比。在洗涤连续进行的情形中，S/F 是连续进料至洗涤系统（如混合槽、洗涤塔）的硫酸水溶液的流速与反应混合物的流速、优选其中有机相的流速的重量比。在本发明方法中，氟代羧酸酰氟转化为相应的氟代羧酸，但其摩尔数在反应和洗涤过程中没有改变。这样，由于在反应和洗涤过程中有机相的量没有发生大的变化，因此在工业运行中，可以近似地认为 F 与进料至反应的氟代羧酸酰氟的量相同。

洗涤可以如下进行：混合反应混合物和硫酸水溶液，将系统静置使得液体分离为两个相——主要由氟代羧酸组成的有机相及主要由硫酸和水组成的水相，然后分离并收集有机相。在液体分离条件下，有机相和水相处于平衡状态。因此，有机相包含一定量的水、硫酸和氟化氢，其量对应于

它们在液-液分离条件下的饱和溶解度，但这些量都很小。特别是氟化氢的量非常低。如果有必要，可以用硫酸水溶液对已收集到的有机相再一次进行洗涤，以降低氟化氢的量。因此，在本发明中，可以通过洗涤获得其中氟化氢的浓度降低、且优选基本上从中除去氟化氢的氟代羧酸。根据洗涤后获得的氟代羧酸的预计用途，除去氟化氢的附加处理可以省略。在水解反应的情形中，如果在洗涤操作中在混合后将系统静置，则氟代羧酸相与硫酸水溶液相的分离良好。而且存在于水相中的氟代羧酸的量很低。

例如，如果以 1:1 的重量比将 $C_7F_{15}COOH$ 与 15 重量 % 的硫酸水溶液混合，然后使其分层以进行分离，则存在于有机 $C_7F_{15}COOH$ 相中的硫酸的浓度仅为约 3,000 重量 ppm（在 $C_7F_{15}COOH$ 固体中的量）。在该硫酸浓度下，根据 $C_7F_{15}COOH$ 的预计用途，额外的纯化步骤经常可省略。硫酸水溶液相（水相）中 $C_7F_{15}COOH$ 的浓度小于 100 重量 ppm。这意味着当作工艺废水丢弃的存在于水相中的氟代羧酸的损失可以降至最低。

在根据本发明制备氟代羧酸的方法中，洗涤可以连续进行，也可以以分批的方式进行。在以分批的方式进行的情况下，通过水解反应获得的反应混合物与硫酸水溶液彻底混合，然后将液体混合物静置，从而使含目标氟代羧酸的有机相与含氟化氢和硫酸的水相可以分离，分离出并收集有机相。如果有必要，可以将所获有机相与新鲜（即不含氟化氢的）硫酸水溶液混合，并将混合物静置以获得氟化氢的量甚至更低的有机相。可以以这种方式重复进行洗涤，直至水相中氟化氢的浓度降至低于所需的水平。这种分批型洗涤操作可以如下进行：将硫酸水溶液和反应混合物置于混合槽中，以给定长度的时间搅拌内容物，然后停止搅拌使液体可以分离。

洗涤操作是一种萃取操作。因此，洗涤可以以与连续萃取操作相同的方式进行，代替如上所述的分批洗涤。在特别优选的实施方案中，洗涤可以通过使硫酸水溶液与由反应生成的反应产物逆流接触而连续进行。更具体地说，洗涤可以使用萃取塔如下进行：将硫酸水溶液作为轻液体即密度较低的液体进料，而反应混合物作为重液体，即密度较高的液体，并在这两种液体之间引发逆流接触。可以将水相用作连续相而有机相用作分散相

进行操作，反之亦可。

在本发明方法中，在反应和洗涤中都使用硫酸水溶液。但是，因为在水解反应和洗涤中都不消耗硫酸，所以理论上硫酸的量既不增大也不减小。因此，从前述讨论可以清楚看出，在本发明中，在洗涤时硫酸在水相中的浓度与在反应时硫酸在水相中的浓度基本相同，或仅有很小的变化。即，水解反应中使用的硫酸水溶液可以在洗涤中使用（实际上，一些由水解反应生成的氟化氢被存在于反应系统中的硫酸水溶液萃取，因而可以说已被洗出）。反过来，洗涤中使用的硫酸水溶液可以在水解反应中使用。

在一个实施方案中，洗涤使用的硫酸水溶液中的硫酸浓度可以与上述水解反应使用的硫酸水溶液中的硫酸浓度相同。因此，在本发明方法中，氟代羧酸酐的水解是在已在洗涤中使用过的水相的存在下进行的。当这些步骤连续进行时，这是特别有利的。

具体地说，（a）通过在洗涤后进行液-液分离获得了含硫酸的水相和含氟代羧酸的有机相，并将水相用于水解；（b）下一步，将水相与氟代羧酸酐混合并进行水解，然后将系统静置，产生含氟代羧酸的有机层和水层；（c）用硫酸水溶液洗涤该有机层，并将通过这种洗涤形成的水相用于水解。步骤（c）与上述步骤（a）是相同的。反复进行步骤（a）到（c），可以连续实施本发明方法。实际上，以这种方式实施本发明方法是优选的。在这种连续操作中，分别提供进行水解的反应装置（步骤（b）的装置）和进行洗涤的洗涤装置（步骤（c）的装置），可以连续地将由水解产生的反应产物从反应装置进料至洗涤装置，且可以连续地将由洗涤产生的水相从洗涤装置进料至反应装置。但是，如果在工业规模上实施本发明方法，优选在单个装置连续进行反应和洗涤。

特别优选使用能够使轻液相与重液相连续逆流接触的逆流连续式萃取塔作为这种单个装置。各种能够进行逆流操作的萃取装置是已知的。可以使用的这种装置的具体例子包括搅拌板型萃取塔（如旋转盘萃取塔）和非搅拌板型萃取塔（如穿孔板萃取塔）。使用这种装置，可以通过有机相与水相之间的逆流接触连续进行水解和洗涤。

一种特别优选的实施本发明方法的萃取装置是住友重工业有限公司销售的萃取塔——Karr 塔。Karr 塔具有圆柱形部分，并具有用作倾析器的、位于圆柱形部分之上和之下的容器。

当使用这种萃取塔实施本发明方法时，硫酸水溶液作为轻液相从圆柱形部分的底部连续进料，并作为水相形成上升穿过塔的连续相。氟代羧酸酐作为重液相从圆柱形部分的顶部连续进料，并作为有机相形成下降穿过塔的分散相（实际上，存在于下降的分散相中的氟代羧酸酐水解为氟代羧酸）。在氟代羧酸酐进料至萃取塔内部并下降同时与上升穿过塔的含硫酸水溶液的水相接触期间，水解反应通过逆流接触连续进行，结果，用作重液相的氟代羧酸酐转化为氟代羧酸。有机相可以是连续相，水相可以是分散相。水解开始于萃取塔的氟代羧酸酐进料口附近。

一些由水解反应生成的氟化氢（因为存在水而成为氢氟酸）存在于含硫酸的水相中，其余的存在于含氟代羧酸的有机相中。在有机相作为分散相以液滴的形式下降穿过塔期间，它与上升穿过塔的硫酸水溶液连续相逆流接触。这种接触使得存在于有机相中的氟化氢转移或萃取至水相中，从而洗涤了有机相。

氟代羧酸酐的水解及含有反应生成的氟代羧酸的有机相的洗涤受各种影响萃取性能的设备参数（如圆柱形部分的长度）和各种操作参数（如被进料的氟代羧酸酐的流速、被进料的硫酸水溶液的浓度和流速）的影响。一般来说，如果存在的水充足且接触时间充足，氟代羧酸酐的水解基本上可以达到 100% 的转化率。可以通过调节以上参数控制氟化氢从所获反应混合物中的去除（萃取效率）。本领域技术人员能够通过将设备参数和操作参数设定为合适的值实现所需的水解和洗涤。

当萃取塔如上所述运行时，在用硫酸水溶液对氟化氢萃取之后包含氟代羧酸的液滴形式的有机相积累并聚结在圆柱形部分的底部或底部容器中，形成单一的有机相。连续移走该有机相可以使氟代羧酸的制备过程连续化。回收的有机相，即氟代羧酸相，具有少量的杂质（如水、硫酸、氟代羧酸酐）。该量是，取决于氟代羧酸的预计用途，可以使后续纯化处

理得以简化并优选减少的级别。因此，本发明提供了连续制备氟代羧酸的方法，该方法包括氟代羧酸酰氟的连续水解处理和所获反应产物的连续洗涤处理。更具体地说，本发明提供了制备氟代羧酸的方法，该方法包括通过含氟代羧酸酰氟的有机相与含硫酸的水相的逆流接触进行水解、通过含氟化氢和氟代羧酸的有机相与含硫酸的水相的逆流接触进行洗涤。

本发明还包括使通过上述方法制备的氟代羧酸（如全氟代羧酸）与氨反应例如生成氟代羧酸铵盐的方法。即，本发明提供了制备氟代羧酸衍生物的方法，该方法的特征在于使用碱将通过上述方法制得的氟代羧酸转化为盐。

如上所述，本发明制备氟代羧酸的方法可以通过优选使用 Karr 萃取塔连续进行。Karr 萃取塔具有多个排列在萃取塔圆柱形部分内的盘状板。这些板可以在圆柱形部分内垂直移动。借助这种垂直移动，连续相和分散相在圆柱形部分内充分接触，且分散相充分聚结并再分散。除了常规的萃取装置参数外，通过这种装置对萃取施加影响的参数包括垂直移动板的大小、相邻板之间的间距和垂直移动的频率。调节这些参数可以进行合适的水解和洗涤。

附图显示了图解如何使用这种 Karr 塔 10 实施本发明的流程图。Karr 塔 10 由圆柱形部分 12 及位于其顶端和底端的容器 14 和 16 组成。多个盘状板 18 排列在圆柱形部分内。它们安装在位于塔中心轴线的轴 20 上。该轴在安装于塔顶部的马达 22 的驱动下以箭头 A 指示的方式垂直移动。轴 20 的垂直移动使得板 18 上下移动。

例如，通过泵将 15 重量%的硫酸水溶液（ H_2SO_4 aq.）作为轻液相进料从圆柱形部分 12 的底部 23 供入塔 10 中，将液体氟代羧酸酰氟（ X-RfCOF ）作为重液相进料供至 Karr 塔圆柱形部分的上部 32（重液相不必在顶端进料，它可以在稍低于顶端的某点进料）。为确保水解和洗涤在高于氟代羧酸酰氟熔点的温度下进行，要控制进料至塔的液体的温度和塔内液体的温度。在图示的实施方案中，硫酸水溶液上升穿过塔并形成充当连续相的水相。氟代羧酸酰氟下降穿过塔并形成充当分散相的有机相。

在进入塔时，已被进料至塔的氟代羧酸酐氟在存在于塔中的硫酸和水的存在下（即在硫酸水溶液的存在下）水解，生成氟代羧酸（ $X-RfCOOH$ ）和氟化氢。该水解反应发生在塔的氟代羧酸酐氟进料口 32 附近。这样，塔中氟代羧酸酐氟进料口附近的区域（进料口之上和之下的区域）就成为发生图中所示的反应的水解反应区 24。从以上描述可清楚地看出，存在于有机相中的氟代羧酸酐氟在反应区 24 中转化为氟代羧酸，然后它以液滴的状态下降穿过位于反应区 24 之下的洗涤区 26。在下降过程中，存在于有机相中的氟化氢转移（即萃取）到水相中，结果，有机相被洗涤。

下降穿过塔的有机相在容器 16 中积累，且液滴聚结，形成单一的有机相，与水相之间形成了界面 28。有机相主要由氟代羧酸组成，仅含非常少量的氟化氢。该有机相作为重液相流出物移出，提供了基本不含氟化氢的氟代羧酸。该氟代羧酸包含溶于其中的水和硫酸。取决于氟代羧酸的预计用途，可以除去所述的硫酸和/或水。例如可以通过蒸馏处理除去所述的硫酸和水。

上升穿过塔的硫酸水溶液在洗涤区 26 中洗涤下降的有机相，转变成含氟化氢的水相。然后它进入为氟代羧酸酐氟的水解提供场所的反应区 24，吸收了一些由水解生成的氟化氢，然后离开反应区并到达容器 14。然后它作为轻液相流出物从容器 14 中溢流出来，并从塔中排出。

实施例

以下描述本发明的实施例和对比例。不应将本发明解释为仅限于此。

实施例 1：分批反应/洗涤

使用装配有搅拌器的 250 ml 全氟代烷氧基树脂（PFA）容器。在该容器中将 15 重量 % 的硫酸水溶液（100 g）的温度调整为 60℃，然后在搅拌下在长 2 分钟的时间段向所述硫酸水溶液逐滴加入纯度为 99.9 重量 % 的 $C_7F_{15}COF$ （50 g，0.120 mol；根据 JP-A 8-231462 中描述的方法制备）。之后搅拌 15 分钟，然后将混合物静置 15 分钟，使得液体分离为顶相和底相。底相为含 $C_7F_{15}COOH$ 的有机相，而顶相为含水和硫酸的水相。该混

混合物表现出良好的液-液分离。

分离出底相并回收，然后测定其组成。获得以下结果：

$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOH}$	93 重量 %
H_2O	6.5 重量 %
H_2SO_4	3,290 重量 ppm
HF	1,370 重量 ppm

顶相中 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOH}$ 的浓度为 8 重量 ppm。

下一步，使用装配了搅拌器的 500 ml PFA 容器，在搅拌下将温度调整为 60℃ 的 15 重量 % 的硫酸水溶液 (100 g) 加入回收的底相中，通过洗涤除去氟化氢。搅拌 15 分钟后，将混合物静置 15 分钟，发生液体分离。该混合物表现出良好的液-液分离。底相为含 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOH}$ 的有机相，而顶相为含水和硫酸的水相 (即硫酸水溶液 H_2SO_4 aq. 相)。以同样的方式再次洗涤回收的底相 (即 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOH}$ 相)。

分离出底相并回收，然后测定其组成。获得以下结果：

$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOH}$	94 重量 %
H_2O	5.6 重量 %
H_2SO_4	4,180 重量 ppm
HF	5 重量 ppm

顶相中 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOH}$ 的浓度为 15 重量 ppm。

实施例 2 至 5

除了改变水解和洗涤时使用的硫酸水溶液中硫酸的浓度之外，以下各个实施例中的程序与实施例 1 中的相同。分析在水解后和在两次洗涤后获得的顶相和底相。结果在下表 1 中给出。

实施例 6:

除了将水解和洗涤中所用的硫酸水溶液的温度改为 80℃ 以外, 采用与实施例 1 中相同的程序。分析在水解之后和在两次洗涤之后获得的顶相和底相。结果在下表 1 中给出。

表 1 在水解之后和在洗涤之后测得的顶相和底相的组成

实施例 (H ₂ SO ₄ 的浓度, 重量%)	顶相(H ₂ SO ₄ 水溶液相)		底相(C ₇ F ₁₅ COOH 相)					
	C ₇ F ₁₅ COOH 的 浓度(重量 ppm)		C ₇ F ₁₅ COOH 的浓 度(重量%)		HF 的浓度(重量 ppm)		H ₂ SO ₄ 的浓度(重 量 ppm)	
	水解后	洗涤后	水解后	洗涤后	水解后	洗涤后	水解后	洗涤后
2 (5)	2,360	3,220	58	38	7,630	486	42,500	44,000
3 (10)	10	26	89	80	2,600	71	13,000	13,500
4 (20)	13	26	93	95	1,250	9	3,500	3,600
5 (30)	183	494	93	95	1,280	17	4,190	4,270
6 (15)	21	25	89	88	1,690	24	2,470	2,950

对比例 1:

使用装配有搅拌器的 250 ml PFA 容器。在容器内将水(100 g, 5.6 mol) 的温度调节为 60℃, 然后在搅拌下逐滴加入纯度为 99.9 重量% 的 C₇F₁₅COF (50 g, 0.120 mol; 根据 JP-A 8-231462 中描述的方法制备), 以通过水解反应生成 C₇F₁₅COOH。但是形成了凝胶, 使得搅拌不可能进行。

对比例 2:

使用装配有搅拌器的 250 ml PFA 容器。在容器内将水(100 g, 5.6 mol) 的温度调节为 60℃, 然后在搅拌下向水中逐滴加入纯度为 99.9 重量% 的 C₇F₁₅COF (50 g, 固体; 根据 JP-A 8-231462 中描述的方法制备)。C₇F₁₅COOH 固体逐渐溶解。但是混合物越来越粘, 最后形成凝胶, 使得搅拌不可能进行。

除了以不同的比例加入水和 C₇F₁₅COOH 或改变混合温度之外, 以与

与所述相同的方式重复进行相同的实验。结果在以下表 2 中给出。

表 2 $C_7F_{15}COOH$ 和水的混合条件及混合物的状态

示例编号	加入的量		混合物的温度和状态		
	$C_7F_{15}COOH$ (g)	H_2O (g)	60℃	80℃	95℃
1	95	5	液体	液体	液体
2	90	10	液体	液体	液体
3	80	20	凝胶	液体	液体
4	70	30	凝胶	凝胶	液体
5	60	40	凝胶	凝胶	液体
6	50	50	凝胶	凝胶	液体
7	40	60	凝胶	凝胶	凝胶
8	30	70	凝胶	凝胶	凝胶
9	20	80	液体	凝胶	凝胶
10	10	90	液体	液体	凝胶
11	5	95	液体	液体	凝胶

实施例 7: 连续水解/洗涤

在该实施例中, 使用附图所示的 Karr 萃取塔。该塔具有直径为 2.5 cm 的圆柱形部分 12 (长 3.0 m), 在其上及其下安装有容器 14 和 16 作倾析器。在圆柱形的内部, 盘状板 18 (以 5 cm 的间隔安装 55 块板) 垂直移动, 以在圆柱形内搅拌液体。

从圆柱形部分的底端 23 附近以 200 g/min 的流速将硫酸水溶液 (15 重量%) 作为轻液相连续进料。从位于圆柱形部分的顶端 30 的 0.6 m 的进料口 32 以 50 g/min 的流速将纯度为 99.9 重量%的 $C_7F_{15}COF$ (根据 JP-A 8-231462 中描述的方法制备) 作为重液相连续进料, 由此生成分散相。在该实施例中, 是使用硫酸水溶液作连续相、用 $C_7F_{15}COF$ 作分散相进行操

操作的。

$C_7F_{15}COF$ 的水解反应在 $C_7F_{15}COF$ 被进料至充当连续相的硫酸水溶液处（反应区 24）的附近连续进行。当充当分散相和重液相的 $C_7F_{15}COF$ 通过水解反应转化为 $C_7F_{15}COOH$ 时，它在硫酸水溶液内作为 $C_7F_{15}COOH$ 相以液滴的形式下降。

由水解反应生成的氟化氢存在于 $C_7F_{15}COOH$ 相，但在下降通过塔的过程中，它在洗涤区 26 被上升穿过塔的硫酸水溶液连续萃取（即洗涤）。下降的 $C_7F_{15}COOH$ 分散相在位于塔底的倾析器 16 中聚结并发生液体分离，形成与硫酸水溶液的界面 28。

回收在位于塔底的倾析器 16 中生成的 $C_7F_{15}COOH$ 相，并测定其组成。获得以下结果：

$C_7F_{15}COOH$	94.2 重量 %
H_2O	5.5 重量 %
H_2SO_4	2,500 重量 ppm
HF	2 重量 ppm

没有检测到 $C_7F_{15}COF$ 。

收集塔顶的倾析器 14 中的连续相（即硫酸水溶液相），并分析其中 $C_7F_{15}COOH$ 的浓度。该浓度为 50 重量 ppm。假定供应的所有 $C_7F_{15}COF$ 都在上述水解和洗涤操作中水解，则 $C_7F_{15}COOH$ 的回收百分比为 99.9 %。

对比例 3：通过固 - 液分离从 $C_7F_{15}COOH$ 中除去 HF

使用装配有搅拌器的 500 ml PFA 容器。在容器内将水（250 g，13.9 mol）的温度调节为 15℃，然后在搅拌下逐滴加入纯度为 99.9 重量 % 的 $C_7F_{15}COF$ （125 g，0.3 mol）。产生的混合物为固 - 液分散体系，其由含水解中生成的氟化氢的水相和水解中生成的 $C_7F_{15}COOH$ 固相组成。

在搅拌下将混合物冷却至 5℃，并使用离心脱水器实现固 - 液分离。

回收的 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOH}$ (127 g) 含有 2.0 重量 % 的水和 1,200 重量 ppm 的氟化氢。来自离心分离器的废水中 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOH}$ 的浓度为 450 重量 ppm, 氟化氢的浓度为 2.3 重量 %。

在装配有搅拌器的 500 ml PFA 容器中, 使用温度调节到 5°C 的水 (250 ml), 将通过离心分离回收的 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOH}$ 搅拌并洗涤, 从而将氟化氢萃取到水中。然后以与上述相同的方式使用离心分离器进行固-液分离。

从离心脱水器回收的 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOH}$ (123 g) 包含 2.0 重量 % 的水和 5 重量 ppm 的氟化氢。离心分离器的废水中 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOH}$ 的浓度为 2,500 重量 ppm, 氟化氢的浓度为 570 重量 ppm。进行以上水解和洗涤后 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOH}$ 的回收百分比为 99.4 %。

另外, 可以对所示及所述的本发明在形式和细节上进行改变, 这对于本领域技术人员应当是很明显的。应当认为, 这些变化包含在所附权利要求的实质及保护范围内。

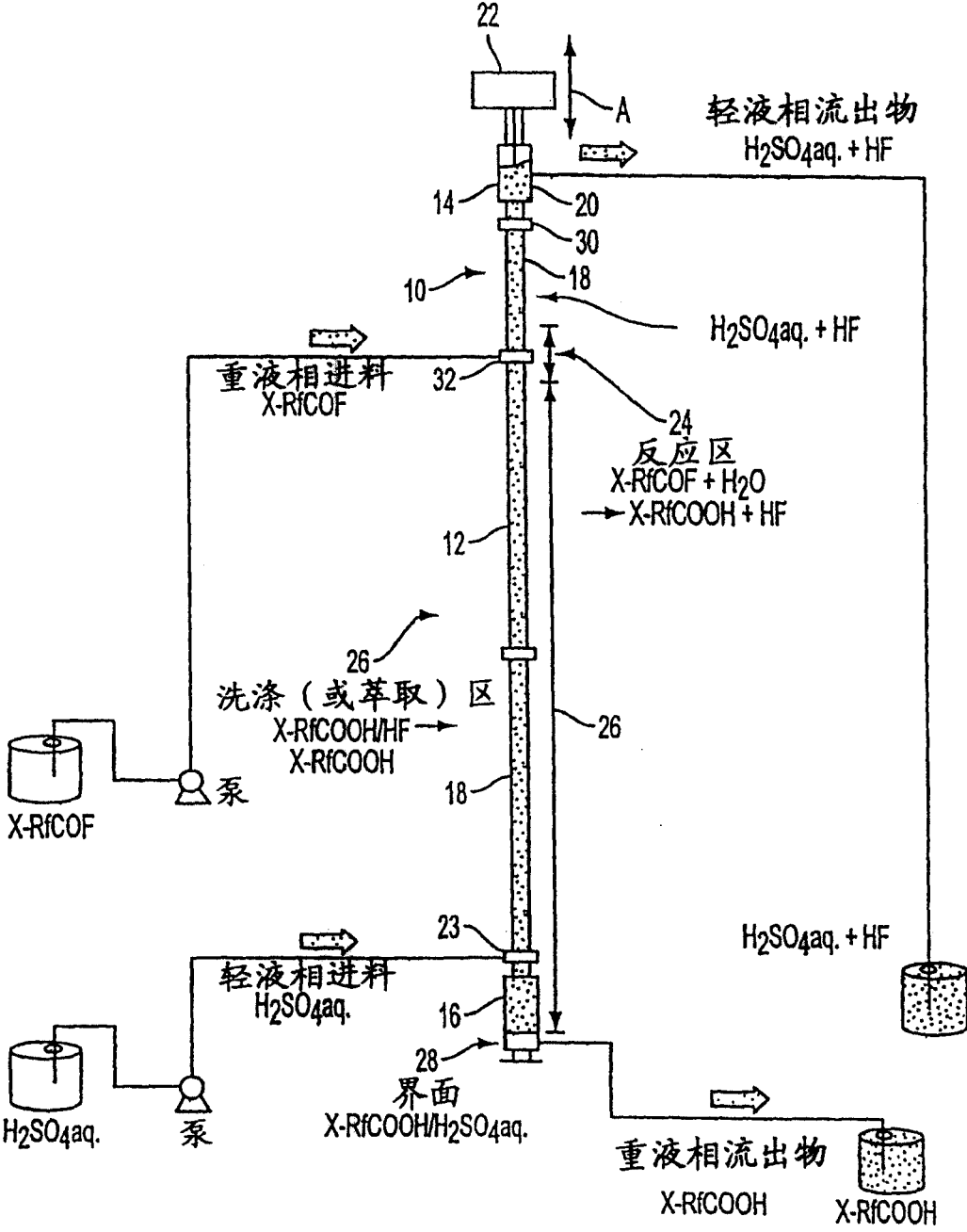


图 1