



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112321384 A

(43) 申请公布日 2021.02.05

(21) 申请号 202011108538.6

(22) 申请日 2020.10.16

(71) 申请人 浙江巨化技术中心有限公司

地址 324004 浙江省衢州市柯城区巨化集团技术中心

(72) 发明人 王宗令 周黎旻 李宏峰 蒋琦

戴宏文 苏兰辉

(74) 专利代理机构 宁波奥圣专利代理有限公司

33226

代理人 程晓明

(51) Int. Cl.

C07C 17/20 (2006.01)

C07C 21/20 (2006.01)

C07C 17/358 (2006.01)

C07C 21/22 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔的制备方法,将六氯丁二烯与氟化盐在溶剂中进行反应,冷凝收集气相反应产物得到1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔产品。本发明具有工艺简单、收率高、经济环保、易于工业化的优点。

1. 一种1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔的制备方法,其特征在于,将六氯丁二烯与氟化盐在溶剂中进行反应,冷凝收集气相反应产物得到1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔产品。

2. 根据权利要求1所述的1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔的制备方法,其特征在于,所述氟化盐与六氯丁二烯的质量比为1~10:1,所述溶剂与六氯丁二烯的质量比为1~20:1。

3. 根据权利要求2所述的1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔的制备方法,其特征在于,所述氟化盐与六氯丁二烯的质量比为1.5~5.5:1,所述溶剂与六氯丁二烯的质量比为4.5~13:1。

4. 根据权利要求1所述的1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔的制备方法,其特征在于,所述反应温度为50~300℃,反应时间为1~15h。

5. 根据权利要求4所述的1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔的制备方法,其特征在于,所述反应温度为100~250℃,反应时间为4~10h。

6. 根据权利要求1所述的1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔的制备方法,其特征在于,所述氟化盐为氟化钾、氟化锂、氟化铬、氟化铯、氟化铜、氟化钠中的一种。

7. 根据权利要求1所述的1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔的制备方法,其特征在于,所述溶剂为四乙二醇二甲醚、乙二醇二甲醚、环丁砜、氮甲基吡咯烷酮、二甲亚砜、二甲基甲酰胺中的一种。

一种1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于有机合成领域,具体涉及一种1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔的制备方法。

背景技术

[0002] 1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔是一种重要的含氟精细化工原料,可用于合成含双三氟甲基堆块、ODS替代品的关键中间体和作为含氟聚合物的单体,其聚合物具有耐酸碱特性,能用于高压设备的视窗。1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔还是制备第四代发泡剂顺式(Z)六氟-2-丁烯的关键中间体。因此,1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔的制备方法是研究的热点。

[0003] 现有技术报道中1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔的制备方法主要有以下几种:

[0004] (1) 采用2-丁炔二酸为原料制备1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔

[0005] W.R.Hasek等报道了采用2-丁炔二酸为原料与四氟化硫反应制得1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔的方法(W.R.Hasek.J.Am.Chem.Soc.1960,543-551)。反应方程式如下:



[0007] 该技术路线主要问题是所采用的原料不易获得,四氟化硫价格昂贵,不适合工业化生产。

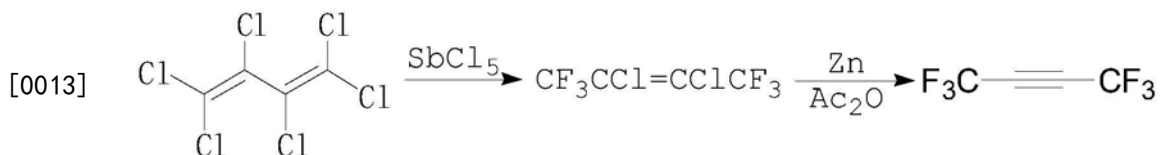
[0008] (2) 采用六氟丙烯为原料制备1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔

[0009] 专利CN104945220A报道了采用六氟丙烯为原料制备1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔的方法。

[0010] 该技术路线步骤长,原料价格高,有烯烃副产物生成,1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔选择性及纯度不高。

[0011] (3) 以全氯丁二烯为原料制备1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔

[0012] Henne,A.L,李宗珍,Henry N等报道了以全氯丁二烯为原料先氟化得到六氟-2,3-二氯-2-丁烯,再用锌粉进行脱氯反应、蒸馏、分馏制备1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔的工艺路线(Henne,A.L.J.Am.Chem.Soc;李宗珍.有机化学.1987,107-109;Henry N.Synthesis,1984,787-90)。反应方程式如下:



[0014] 六氯丁二烯为甲烷氯化物生产过程中产生的副产物,该路线以六氯丁二烯为原料具有成本优势,但以锌粉作为脱氯剂,反应放热量大,温度难控制,选择性不好(有氢头副产),金属盐三废量大,难处置,不宜产业化。

[0015] (4) 采用2-氯-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯为原料制备1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔

[0016] 杜邦公司报道了以2-氯-1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁烯为原料经液相皂化制备1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔的工艺路线。该技术路线解决了原料价格高,1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔选择性及纯度不高的问题,但采用液相皂化法,需加一定量的表面活性剂,且有大量的

金属盐废水生成,难处置,环保面临挑战。

发明内容

[0017] 针对以上问题,本发明的目的是提供一种工艺简单、成本低、经济环保、易于工业化的1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔的制备方法。

[0018] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案为:一种1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔的制备方法,将六氯丁二烯与氟化盐在溶剂中进行反应,冷凝收集气相反应产物得到1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔产品。

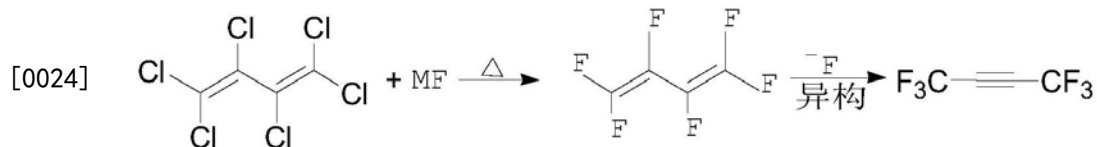
[0019] 作为本发明的优选实施方式,所述氟化盐与六氯丁二烯的质量比为1~10:1,更优选为1.5~5.5:1;所述溶剂与六氯丁二烯的质量比为1~20:1,更优选为4.5~13:1。

[0020] 作为本发明的优选实施方式,所述反应温度为50~300℃,更优选为100~250℃;反应时间为1~15h,更优选为4~10h。

[0021] 作为本发明的优选实施方式,所述氟化盐为氟化钾、氟化锂、氟化铬、氟化铯、氟化铜、氟化钠中的一种。

[0022] 作为本发明的优选实施方式,所述溶剂为四乙二醇二甲醚、乙二醇二甲醚、环丁砜、氮甲基吡咯烷酮、二甲亚砜、二甲基甲酰胺(DMF)中的一种。

[0023] 本发明以六氯丁二烯为原料,与氟化盐在溶剂中经液相氟化反应制备1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔,解决了现有技术存在的成本高、工艺复杂、三废量大等问题,具有工艺简单、收率高、经济环保、具有工业化应用前景等优点。本发明的反应方程式为:



[0025] 反应温度对反应效果有较大影响,反应温度太高会有聚合副产物的生成,使得产物选择性降低;反应温度太低,反应速率低,原料转化不完全,大部分停留在中间体状态,使得产物收率降低。因此,本发明中的反应温度优选为50~300℃,更优选为100~250℃。

[0026] 溶剂种类对反应效果有一定的影响,溶剂不适合,原料转化不完全甚至不反应,或导致反应温度过高,有较多副产物的生成。本发明中的溶剂可采用酮类、醚类、砜类、胺类等,优选为四乙二醇二甲醚、乙二醇二甲醚、环丁砜、氮甲基吡咯烷酮、二甲亚砜、二甲基甲酰胺中的一种。

[0027] 物料配比对反应效果有较大影响,六氯丁二烯与氟化盐及溶剂质量比太大,反应不彻底,生成较多的中间产物;六氯丁二烯与氟化盐及溶剂质量比太小,不经济。因此,本发明中氟化盐与六氯丁二烯的质量比为1~10:1,更优选为1.5~5.5:1;溶剂与六氯丁二烯质量比为1~20:1,更优选为4.5~13:1。

[0028] 反应时间对反应也有一定的影响,反应时间太短反应不彻底,生成较多的中间产物,拉低反应温度,中间体难再继续转化为产品。因此,本发明中反应时间优选为1~15h,更优选为4~10h。

[0029] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0030] 1、工艺简单,成本低,本发明以甲烷氯化物生产过程中产生的副产物六氯丁二烯为原料一步液相氟化反应制备得到1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔产品,原料易得,步骤短,经

冷凝收集即可得到纯度99%以上的产品,显著简化了工艺,降低了生产成本,具有工业化前景;

[0031] 2、绿色环保,将六氯丁二烯一步液相氟化反应制备得到1,1,1,4,4,4-六氟-2-丁炔产品,反应液经过滤回收副产物金属氯化物后所得的滤液可回收循环利用,克服了现有技术工艺路线长,反应步骤多,且有大量的金属盐废水生成的缺陷,显著减少了三废排放,具有原子经济性,符合绿色环保的要求;

[0032] 3、收率高,收率在88%以上,最高可达93%。

具体实施方式

[0033] 以下通过实施例对本发明进行更具体的说明,但本发明并不限于所述的实施例。

[0034] 实施例1

[0035] 将0.406kg氟化钾及1.68kg环丁砜加入带冷凝管和滴液漏斗的5L玻璃反应瓶中,称取261g六氯丁二烯于滴液漏斗中,将玻璃反应瓶升温至100℃,慢慢滴加六氯丁二烯进行反应,控制滴加时间为4h,干冰冷凝收集气相反应产物并称重,质量为149g,取样气相色谱分析,纯度99.1%,收率93%。

[0036] 实施例2

[0037] 将0.77kg氟化锂及1.46kg二甲基甲酰胺加入带冷凝管和滴液漏斗的5L玻璃反应瓶中,称取261g六氯丁二烯于滴液漏斗中,将玻璃反应瓶升温至250℃,慢慢滴加六氯丁二烯进行反应,控制滴加时间为10h,干冰冷凝收集气相反应产物并称重,质量为146g,取样气相色谱分析,纯度99.3%,收率91%。

[0038] 实施例3

[0039] 将0.864kg氟化铬及3.33kg四乙二醇二甲醚加入带冷凝管和滴液漏斗的5L玻璃反应瓶中,称取261g六氯丁二烯于滴液漏斗中,将玻璃反应瓶升温至150℃,慢慢滴加六氯丁二烯进行反应,控制滴加时间为5h,干冰冷凝收集气相反应产物并称重,质量为145g,取样气相色谱分析,纯度99.0%,收率90%。

[0040] 实施例4

[0041] 将1.36kg氟化铯及1.22kg乙二醇二甲醚加入带冷凝管和滴液漏斗的5L玻璃反应瓶中,称取261g六氯丁二烯于滴液漏斗中,将玻璃反应瓶升温至170℃,慢慢滴加六氯丁二烯进行反应,控制滴加时间为6h,干冰冷凝收集气相反应产物并称重,质量为147.8g,取样气相色谱分析,纯度99.4%,收率91.5%。

[0042] 实施例5

[0043] 将0.91kg氟化铜及1.48kg二甲亚砜加入带冷凝管和滴液漏斗的5L玻璃反应瓶中,称取261g六氯丁二烯于滴液漏斗中,将玻璃反应瓶升温至180℃,慢慢滴加六氯丁二烯进行反应,控制滴加时间为7h,干冰冷凝收集气相反应产物并称重,质量为148g,取样气相色谱分析,纯度99.5%,收率92%。

[0044] 实施例6

[0045] 将0.40kg氟化钠及1.78kg氮甲基吡咯烷酮加入带冷凝管和滴液漏斗的5L玻璃反应瓶中,称取261g六氯丁二烯于滴液漏斗中,将玻璃反应瓶升温至200℃,慢慢滴加六氯丁二烯进行反应,控制滴加时间为8h,干冰冷凝收集气相反应产物并称重,质量为144g,取样

气相色谱分析,纯度99.2%,收率89%。

[0046] 实施例7

[0047] 将0.71kg氟化钾及1.92kg氮甲基吡咯烷酮加入带冷凝管和滴液漏斗的5L玻璃反应瓶中,称取261g六氯丁二烯于滴液漏斗中,将玻璃反应瓶升温至220℃,慢慢滴加六氯丁二烯进行反应,控制滴加时间为9h,干冰冷凝收集气相反应产物并称重,质量为147g,取样气相色谱分析,纯度99.5%,收率91%。

[0048] 实施例8

[0049] 将0.932kg氟化铬及2.52kg环丁砜加入带冷凝管和滴液漏斗的5L玻璃反应瓶中,称取261g六氯丁二烯于滴液漏斗中,将玻璃反应瓶升温至240℃,慢慢滴加六氯丁二烯进行反应,控制滴加时间为10h,干冰冷凝收集气相反应产物并称重,质量为143g,取样气相色谱分析,纯度99.3%,收率88%。