

六氟环氧丙烷制备研究进展

黄忠喜 张永明* 张 恒 薛敏钊 刘燕刚

(上海交通大学化学化工学院 上海 200240)

摘 要 对合成有机氟材料的重要中间体——六氟环氧丙烷的制备研究进展进行了综述。现有制备工艺中都是用六氟丙烯氧化法。所用的氧化剂有过氧化氢、分子氧、次氯酸盐、有机过氧化物、碳酸盐等。在所有氧化剂中,分子氧是最理想的氧化剂,但仍然存在一些问题,有待进一步研究。此外对六氟环氧丙烷的分离提纯工艺也作了概述。

关键词 六氟环氧丙烷 氧化 分子氧 制备

Research Progress on the Preparation of Hexafluoropropylene Oxide

Huang Zhongxi, Zhang Yongming*, Zhang Heng,
Xue Minzhao, Liu Yangang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240)

Abstract In this paper, various methods of preparing hexafluoropropylene oxide, which is an important intermediate for synthesizing organic fluorine materials, were reviewed. In the present preparation technology, hexafluoropropylene oxide was prepared by oxidation of hexafluoropropylene. The oxidizers are hydrogen peroxide, molecular oxygen, hypochlorite, organic peroxide, carbonate and so on. Molecular oxygen is the most ideal one among these oxidizers, but there are some problems to be solved. The purification of hexafluoropropylene oxide was also summarized.

Key words Hexafluoropropylene oxide, Oxidation, Molecular oxygen, Preparation

六氟环氧丙烷(hexafluoropropylene oxide, 简称 HFPO), 又称全氟环氧丙烷, 是最重要的全氟环氧化合物^[1]。上世纪 50 年代末, 杜邦公司首次合成了该化合物^[2]。HFPO 可在阴离子引发下自聚, 或与酰基氟化物等反应生成全氟烷基全氟乙烯基醚再与四氟乙烯或其它氟代烯烃共聚, 制备性能优良的全氟润滑油、全氟耐热介质、全氟离子交换树脂、全氟塑料、全氟橡胶等有机氟材料, 还可与其它许多物质发生反应生成有应用价值的化合物^[1~6]。此外, HFPO 也是制备六氟丙酮的原料。这些使得 HFPO 成为制备有机氟材料的一个重要中间体。因此, HFPO 的制备在有机含氟材料的合成中是一个重要环节。本文就 HFPO 的制备方法进行了综述, 同时对 HFPO 的分离提纯方法也进行了总结。

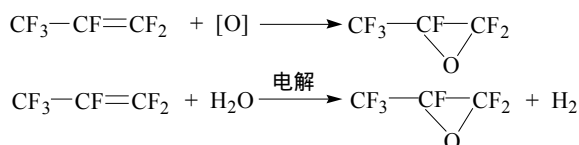
1 六氟环氧丙烷的制备方法

在现有工艺中, HFPO 都是以六氟丙烯(hexafluoropropylene, 简称 HFP)为起始原料, 采用

黄忠喜 男, 27 岁, 博士生, 现从事含氟材料研究。*联系人 E-mail: ymzhang@sjtu.edu.cn

2004-01-02 收稿, 2004-06-18 接受

不同的氧化剂氧化或电解氧化进行制备的：

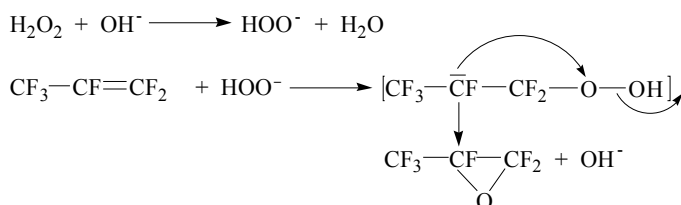


据文献报道，这些制备方法大都具有一定的工业意义。评价这些工艺的优劣，除了要看工艺是否简单、生产是否环保、成本是否低廉，还要看 HFP 转化率(反应消耗的 HFP 的量占总投入的 HFP 量的百分比)和 HFPO 选择性(生成 HFPO 所消耗的 HFP 的量占总反应所消耗的 HFP 量的百分比)是否高。

1.1 H_2O_2 氧化 HFP 法

H_2O_2 氧化 HFP 法，一般是指 H_2O_2 和 HFP 在低温下于反应介质中进行液相反应来制备 HFPO，根据所用反应介质不同有以下几种不同的工艺：

(1)在甲醇-水溶液中、-40 或 -50 温度下，以 30% 的过氧化氢和苛性碱对 HFP 进行氧化反应制备 HFPO：



该工艺中 HFPO 的选择性为 35% ~ 70%^[1,6-8]。

(2)氢氧化钠水溶液中加入全氟辛酸钠，在搅拌下加入 30% 的 H_2O_2 溶液，于 22 通入 HFP 进行氧化制备 HFPO，产物中 HFPO 含量为 25% ~ 30%^[7,9,10]。

(3) H_2O_2 与 HFP 在非离子表面活性剂存在下的有机溶剂和水混合物内反应制备 HFPO。非离子表面活性剂端基为 3 ~ 21 个 C 的多氟烷基和一个氨氧基；有机溶剂为氯代烃(如三氯甲烷)或氟氯代烃(如三氯氟甲烷)。HFP 的转化率为 23% ~ 36%，HFPO 的选择性为 68% ~ 90%^[11]。

此外也有报道用乙腈或二甘醇作为反应介质， H_2O_2 氧化 HFP 制备 HFPO^[6]。

1.2 次氯酸盐氧化 HFP 法

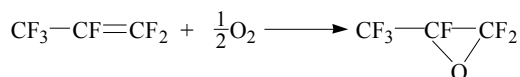
次氯酸盐氧化 HFP 法制备 HFPO 主要有两相液相工艺和三相液相工艺。

1.2.1 两相液相工艺 次氯酸盐作为氧化剂溶于水相或分散于水相中，与有机相组成两相体系，在相转移催化剂存在下，氧化 HFP 制备 HFPO。所用催化剂为季铵盐、季磷盐、季铯盐和亲油络合剂(聚乙二醇或其衍生物、聚乙烯吡咯烷酮或其衍生物、氧化胺或其衍生物、大环状冠醚、大环状胺醚等)中的一种或几种^[12-20]。Ikeda 等^[12]报道了在反应温度 0、三辛基甲基氯化铵作相转移催化剂、F-113 为有机相时，HFP 的转化率为 96%，HFPO 选择性为 84%。在该工艺的进一步研究中发现，若使用季铵盐、季磷盐等作为相转移催化剂时，鎇阳离子在重复使用过程中，其催化活性会慢慢降低，从而 HFP 不能在长时间内保持其转化率不变。

1.2.2 三相液相工艺 在保持三相液相的反应条件下，搅拌含有次氯酸根离子的水相、含有大量环氧化物并基本不含催化剂的环氧化物相以及含有有机液体的反应相(所用相转移催化剂可溶于

该相, HFP 也在此相)。用次氯酸钠为氧化剂、甲苯为有机相、COCO-苯甲基双(β-羟丙基)氯化铵(COCO 代表含 12~18 个碳原子的烷基)为催化剂, 氧化 HFP 制备 HFPO, HFP 的转化率 77.7%, HFPO 的选择性为 90.3%^[21]。

1.3 分子氧氧化 HFP 法



HFP 可以与 O₂ 发生氧化反应制备 HFPO, 该法又可分为液相工艺、光化学反应工艺和气相反应工艺。

1.3.1 O₂ 与 HFP 液相反应工艺 HFP 与 O₂ 在高压(0.1~5MPa)、惰性溶剂存在下, 于 130~165 反应制取 HFPO。所用气态氧, 可以是氧气, 也可以是氧气与其它惰性气体混合物如空气等。惰性溶剂为液态卤代烃, 如, 全氟二甲基环丁烷、氟代三氯甲烷、1,1,2-三氯-1,2,2-三氟乙烷。HFP 与 O₂ 摩尔比 1/1~3/1。HFP 的转化率为 70%, HFPO 选择性为 76%^[6,22,23]。另外, HFP 与 O₂ 在 RCHFX 尤其是 CF₂ClCF₂CHFCF₃, CF₃(CF₂)₅H 存在下, 通过液相反应制备 HFPO, HFP 的转化率为 72%, HFPO 的选择性为 60%^[24]。还有索什恩等^[25]报道了在 60~120 °C、引发剂(氯、氟、溴、三氟甲基次氟酸或四氟乙烯)存在下, 于冷载体或氟氯烃介质中用 O₂ 氧化 HFP 制备 HFPO, HFP 的转化率为 78%, HFPO 的选择性为 77%。日本 Asahi Glass 公司^[26]报道了用分子式为 CF₃(CF₂)_nO[CF(CF₃)CF₂O]_mCF(CF₃)COF(n=0~4)的溶剂作为反应介质, O₂ 和 HFP 载入哈司特合金压热釜中, 在 140~170 °C 和 2~4MPa 下反应制备 HFPO, HFP 转化率为 46%~73%, HFPO 选择性为 65%~68%。

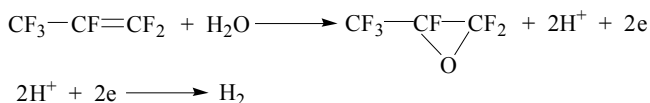
1.3.2 O₂ 与 HFP 光化学反应工艺 将 O₂ 与 HFP 混合物经光照射使 HFP 环氧化制备 HFPO。波长小于 320nm 的紫外光能促使 HFP 的环氧化, 转化率随辐射强度增强而增加。制备时将混合气体通过由紫外光照射的反应区或通过在反应区的惰性液体; O₂ 用 N₂ 或 He 作稀释剂; 反应温度为 110~120 °C。HFP 的转化率为 9%, HFPO 的选择性为 70%^[27]。

1.3.3 O₂ 与 HFP 气相反应工艺 O₂ 与 HFP 可在固体催化剂存在下气相反应制备 HFPO。日本 Daikin 公司专利^[28]报道了用钡化合物作催化剂, 由 O₂ 与 HFP 气相反应制备 HFPO 的工艺。钡化合物可为氧化钡、氢氧化钡或钡盐, 钡盐为无机盐较好, 如氟化钡、氯化钡、硫酸钡、碳酸钡、硝酸钡等。O₂ 可用纯氧也可以用 N₂、He、CO₂ 稀释, 还可以用空气。将 HFP 和 O₂ 混合物于 150~300 °C 下通过装有钡化合物的固定床或流化床反应器制备 HFPO, HFP 的转化率 24.2%~34.1%, 对应的 HFPO 的选择性为 67.4%~70.1%。其它催化剂有硅胶或高纯多孔晶体 SiO₂ 为载体、第 1 过渡金属系或镧的氧化物或二者混合物为催化剂^[29~31]。将催化剂先进行活化处理, 而在一定温度下将 HFP 和 O₂ 混合物通过含有该活化后催化剂的固定床或流化床反应器, 进行催化氧化制备 HFPO。以硅胶为催化剂, HFP 的转化率为 10%~40%, HFPO 的选择性最高能达 80%以上^[29,30]。以高纯多孔晶体 SiO₂ 为载体, CuO 为催化剂, HFP 的转化率为 19.15%~45.5%, HFPO 的选择性为 74.5%~82.6%^[31]。日本公司专利报道^[32], 无需加入溶剂和稀释剂, 在 100~120 °C 下, 于 2.5~3MPa 压力下直接将氧气通入装有 HFP 的压力容器内进行氧化反应, 氧化反应也可在催化剂存在下发生。据称 HFP 的转化率和 HFPO 选择性都比较高。

在 O_2 于惰性溶剂或稀释剂下氧化 HFP 制备 HFPO 的工艺中, 加入少量中性惰性的芳香族化合物如苯、硝基苯、卤代苯、萘、蒽、联苯、苯基醚等, 可以减少副产物六氟丙酮的生成, 从而提高 HFPO 的选择性^[33]。

1.4 电化学法

在全氟磺酸膜的圆筒形电槽中电解含 HFP 的溶液，分别在阳极和阴极发生如下反应：

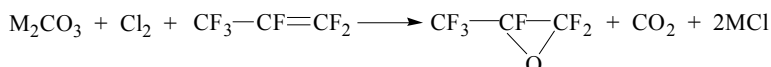


在两电极上除了发生以上反应外还会有其它物质被电解的副反应发生，电流效率为 65%。此工艺中 HFPO 的选择性为 90%^[34]。

另外也有间接电解法制备 HFPO 的报道, 如电解 NaBr 溶液, HFP 在阳极发生溴醇化反应, 生成的溴代六氟丙醇再与碱性的阴极液进行皂化反应, 得到 HFPO。在以甲苯为有机溶剂、十二烷基三甲基溴化铵为相转移催化剂 0 左右反应时, HFPO 选择性为 80%^[35]。

1.5 碳酸盐等氧化 HFP 法^[36]

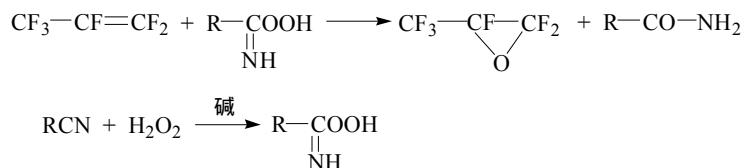
用碱金属或碱土金属碳酸盐或氧化物于-20~100℃在少量水分存在下,与氯和HFP反应制备HFPO。



M=Na, K, Cs, Rb。M=Cs 时, HFP 转化率 30%~50%; M=K 时 HFP 转化率 20%。

1.6 有机过氧化物氧化 HFP 法

气态 HFP 与亚氨基有机过氧化氢水溶液接触氧化，pH7~9、温度 10~50℃、常压或稍加压(0.2MPa)下进行反应：



该工艺可间歇操作,也可连续操作。HFP 的转化率为 9.5%~19%,对应的 HFPO 的选择性为 94.1%~71%^[37]。另据文献报道^[6],以 F-113 为介质,于-70℃,在六羰基钨催化作用下,叔丁基过氧化物与 HFP 反应制备 HFPO, HFP 的转化率为 34%, HFPO 的选择性为 85%。

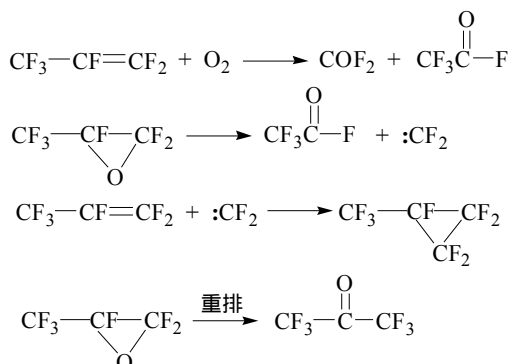
1.7 其它氧化物氧化 HFP 法^[6]

以无水氟化氢为介质，高锰酸钾为氧化剂，在-70℃下与HFP反应制备HFPO，HFPO的选择性为30%；氟磺酸为反应介质，三氧化二铬为氧化剂，HFPO的选择性约55%。

此外,也有一些关于 HFP 在其它条件下发生氧化反应,但产物不是 HFPO 的研究报道^[38~40]。

2 HFPO 的分离纯化

HFP 氧化法生产 HFPO 时不只生成 HFPO, 同时还可能发生一些副反应, 尤其在高温或光照下往往会有其它反应发生^[41~45], 其主要副产物是氟代光气、三氟乙酰氟、六氟丙酮等:



这些副产物都可用水或碱洗方法除去,也可用加压液化后分馏的方法除去。现有工业上采用的 HFPO 制备工艺中,HFP 的转化率较低,产物中含有大量的未反应 HFP。由于未反应的 HFP 沸点为-29.4℃,而 HFPO 沸点-27.4℃,相差不大,难以分离^[22]。实验室少量样品可用 Br₂ 反应除去 HFP,而工业上常用萃取法尤其是用萃取蒸馏法进行分离。

2.1 萃取法

将 HFPO 与 HFP 混合物通入分子式为 C_nH_aCl_bF_c(n=2~6, 1≤a≤n+1, 1≤b≤2n, 1≤c≤2n, a+b+c=2n+2)的萃取介质(如 1,1-二氯-1-氟乙烷、二氯三氟乙烷或二氯五氟丙烷等)中,通过萃取分离出 HFPO,而后加热萃取介质与 HFP 的混合物蒸出 HFP^[46]。

2.2 萃取蒸馏法

要通过简单蒸馏法从 HFPO 与 HFP 混合物中制得纯的 HFPO 在技术上不易完成。由于沸点相近,仅用蒸馏的办法来分离 HFPO 和 HFP 所用蒸馏塔将高于 80m。因此,需要加入溶剂以降低 HFP 的挥发度,提高 HFPO 的相对挥发度。用萃取蒸馏工艺仅需要 5~12m 高的带吸收段的分离塔就能完成分离^[47]。杜邦公司^[48]报道,含 1~4 个碳原子的烷基或烷氧基的一、二或三取代基苯、乙二醇二烷基醚(烷基含有 1 至 2 个碳原子)或二甘醇、四氯化碳或氯仿等可作为萃取剂。日本 Asahi Glass 专利^[49]报道了用至少含有 2 个碳原子的氯代烷烃或至少 1 个烷基支链化并至少含有 3 个碳原子的二烷基醚来对 HFPO 和 HFP 进行萃取蒸馏分离。他们的另一专利^[50]报道了用 1,2-二氯乙烷、氯苯、二异丙醚和 1,1,2-三氯乙烷作溶剂进行萃取蒸馏分离 HFPO 和 HFP,并且认为用 1,2-二氯乙烷较好。而另据 Sulzbach 等^[47]报道,用二氯甲烷来萃取蒸馏,具有更高的分离效率,比已报道的有 1~2 个碳原子的氯代烷烃(如氯仿、四氯化碳、1,2-二氯乙烷或三氯乙烷)更适合分离 HFPO 和 HFP。该工艺过程为连续操作,HFPO 与 HFP 混合气从 20~50 理论塔板数吸收塔下部载入,液态二氯甲烷在塔内往下流。HFPO 富集于塔顶,而 HFP 溶于二氯甲烷。富集 HFP 的二氯甲烷离开吸收塔后,输送至理论塔板数为 10 的解析塔内,加热至二氯甲烷沸腾,HFP 从塔顶排除,二氯甲烷经冷却至吸收操作温度循环至吸收塔顶。经分离,HFPO 纯度可达 99%左右;经解析塔后,HFP 纯度也可达 99%左右。

2.3 直接蒸馏法

日本 Asahi Glass 公司专利报道^[51],在特定条件下可用直接蒸馏法分离 HFPO 和 HFP,即将 HFPO 和 HFP 混合气载入理论板数为 30~200 的蒸馏塔中部,而后在内部压力 0.1~0.5MPa(绝对压力)、操作温度-30~20℃下进行蒸馏,可获得纯度较高的 HFPO 或 HFP。由于不用化学反

应, 不用萃取剂及不需多级精馏塔即可分离 HFPO 和 HFP, 据称该分离方法易于工业化并且不会产生环境问题。但是此工艺所需塔板数多, 且不能同时得到纯度较高的 HFPO 和 HFP。

2.4 洗气法对 HFPO 进一步纯化

工业品 HFPO 中仍含有一定量的杂质, 使用时需对 HFPO 作进一步的纯化处理。据日本 Nok 公司专利^[52]报道, 将 HFPO 原料通入由水溶性有机溶剂(如甲醇等)和碱液(如 KOH 等)组成的混合溶液, 在低温(-20 ~ -70 °C)、pH4 ~ 6 条件下, 除去其中的六氟丙酮或五氟丙酰氟等, 获得较高纯度的 HFPO。另据杜邦公司专利^[53]报道, 将工业品的 HFPO 通过两个装有碱金属或碱土金属氢化物的气体洗涤器, 可除去其中的 H₂O、HF、六氟丙酮、酸性氟化物等痕量杂质即可进一步纯化 HFPO。

3 结语

综合现有的 HFPO 的各种制备方法, 工业实用价值较高的是过氧化氢氧化法、分子氧氧化法和次氯酸盐氧化法。过氧化氢氧化法和次氯酸盐氧化法, 会产生大量废水, 必然产生环境问题, 给后处理带来许多麻烦, 而且所用氧化剂价格高, 导致生产成本低, 因而使其应用受到限制。在所研究的制备 HFPO 的方法中, 分子氧既廉价又不产生污染, 是最理想的氧化剂。在分子氧氧化法中, 液相法制备 HFPO 不仅要用到大量有机溶剂, 而且工艺也较复杂; 光化学反应法不易控制, 可操作性差, 难以适合大规模生产。从生产过程经济性、工艺复杂程度和环境问题来看, 分子氧气相氧化 HFP 法制备 HFPO 是最有前途的方法。但是该法中仍然存在工艺不易控制、转化率和选择性低的问题。因而研制高选择性的催化剂和设计易于控制的反应工艺是关键。我国现在 HFPO 的生产主要是液相法, 且规模非常小, 远远不能满足国内对 HFPO 的需求。此外, HFPO 的价格也十分昂贵。因此, 开发大规模生产 HFPO 的分子氧气相反应工艺是一个重要的发展方向。

参考文献

- [1] 陈冠荣. 化工百科全书(第五卷): 氟化合物-工业溶剂. 北京: 化学工业出版社, 1993: 121~124.
- [2] 陈新康. 有机氟工业, 1990, (1): 55~58.
- [3] S A Lermontov, I M Rakov, N S Iefirov et al. J. Fluorine Chem., 1999, 93: 103~105.
- [4] T Su, G B Hammond, R A Morris et al. J. Fluorine Chem., 1995, 74: 149~157.
- [5] D Sianest, A Pasetti, F Tarli. J. Org. Chem., 1966, 31(7): 2312~2316.
- [6] H Millauer, W Schwertfeger, G Siegemund. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1985, 24: 161~179.
- [7] H S Eleuterio, R W Meschke. USP: 3358003, 1967.
- [8] 徐保培, 吴瑞征, 华光莉 等. 有机化学, 1984(2): 155~156.
- [9] E P Moore, Jr., A S Milian, Jr., H S Eleuterio. USP: 3250808, 1966.
- [10] E. I. Du Pont De Nemours and Co. GB, 904877, 1962.
- [11] R Aihara. JP, 63027487, 1988.
- [12] M Ikeda, M Miura, A Aoshima. US, 4902810, 1990.
- [13] M Ikeda. JP: 1193256, 1989.
- [14] M Ikeda. JP: 1193257, 1989.
- [15] M Ikeda. JP: 58134086, 1983.
- [16] M Ikeda. JP: 58113187, 1983.
- [17] M Ikeda. JP: 58105978, 1983.
- [18] M Ikeda. JP: 57183773, 1982.
- [19] M Ikeda. JP: 1246270, 1989.
- [20] A Aoshima. JP: 59078176, 1984.

- [21] 詹姆斯·罗伯特·劳森. CN: 1049661, 1991.
- [22] E. I. Du Pont De Nemours and Co.. GB: 1034492, 1966.
- [23] D P Carlson. USP: 3536733, 1970.
- [24] S Tatematsu, S Okamoto, M Sato et al. JP: 2003040879, 2003.
- [25] V A 索什恩, L G 蒂克霍诺娃, S M 艾格姆诺夫 等. CN: 1320598, 2001.
- [26] T Ueno, S Tatematsu, M Sato et al. JP: 9052886, 1997.
- [27] E. I. Du Pont De Nemours and Co.. GB: 931587, 1963.
- [28] Y Ohsaka, T Takashi. USP: 4288376, 1981.
- [29] R J Cavanaugh. USP: 3775438, 1973.
- [30] G M Atkins, Jr.. USP: 3775439, 1973.
- [31] A C Novara, G Gregorio, M Padovan. USP: 5120866, 1992.
- [32] E Yamashita. JP: 57134473, 1982.
- [33] A S Millian, Jr., P R Resnick. USP: 3600409, 1971.
- [34] H Millauer. Chem. Ing. Tech., 1980, 52: 53~55.
- [35] 陈新志, 蔡振云. 化学反应工程与工艺. 2000, 16(1): 27~30.
- [36] C T Ratcliffe. USP: 4287128, 1981.
- [37] Hoechst Aktiengesellschaft Co.. GB: 1547493, 1979.
- [38] D Saunders, J Heicklen. J. Am. Chem. Soc., 1965, 87(18): 4062~4068.
- [39] R G Hynes, J C Mackie, A R Masri. J. Phys. Chem. A, 1999, 103: 5967~5977.
- [40] J F Fan, J T Yates. J. Phys. Chem., 1994, 98: 10621~10627.
- [41] P B Sargeant. J. Org. Chem., 1970, 35: 678~682.
- [42] K K S Lau, K K Gleason, B L Trout. J. Chem. Phys., 2000, 113(10): 4103~4108.
- [43] G Marchionni, U D Patto, G Spataro et al. J. Fluorine Chem., 2003, 119: 83~88.
- [44] M dos Santos Afonso, R M Romano, C O Della Védova et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 2000, (2): 1393~1399.
- [45] C J Cramer, M A Hillmyer. J. Org. Chem., 1999, 64: 4850~4859.
- [46] T Ueno, S Tatematsu, M Sato et al. JP: 9020765, 1997.
- [47] R A Sulzbach. USP: 4358348, 1982.
- [48] H A Wiist. USP: 3326780, 1967.
- [49] Y Oda, K Uchida, S Morikawa. GB: 1545174, 1979.
- [50] Y Oda, K Uchida, S Morikawa. USP: 4134796, 1979.
- [51] T Ueno, S Tatematsu, M Sato et al. JP: 9136882, 1997.
- [52] H Tats. JP: 57038779, 1982.
- [53] T R Darling. USP: 4356291, 1982.