

一种六氟丁二烯的制备方法

本申请要求在 2023 年 12 月 01 日提交中国专利局、申请号为 202311639961.2 的中国专利申请的优先权，以上申请的全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本发明涉及含氟电子气体，特别涉及一种六氟丁二烯的制备方法。

背景技术

六氟丁二烯 (C_4F_6) 是一种无色可液化的含氟气体，常压下沸点为 $5.5^{\circ}C$ ， $15^{\circ}C$ 下液体密度为 $1.44g/mL$ 。当前，六氟丁二烯主要被用做干法蚀刻气体，用于含 Cu 和低 K 介电常数的整流线路板生产用关键尺寸的精密刻蚀(精度达 $100nm$)，有着比其他刻蚀气更好的选择性和深宽比。如与八氟环丁烷 ($c-C_4F_8$) 相比， C_4F_6 的刻蚀宽深比可达 10， $c-C_4F_8$ 仅为 3，因此 C_4F_6 适用于极窄线宽工艺。 C_4F_6 只会刻蚀氧化硅膜，而不影响光致抗蚀剂、硅膜与氮化物膜，具有优异的刻蚀选择性。此外，六氟丁二烯还具有良好的环境性能，其 $ODP=0$ 、 $GWP(100)=290$ ，且在大气中存在时间仅 1.9d，是一种温室效应极低、绿色环保的蚀刻气。因此，随着对集成电路产业的发展和温室气体的关注，具有最佳刻蚀效果和环境友好特性的六氟丁二烯势必会成为主导产品，在激光刻蚀剂市场得到广泛应用。

六氟丁二烯的制备与纯化工艺是近年来研究的热点之一，现有技术中关于六氟丁二烯的制备主要有以下报道：

WO 2006/026400 公开了以三氟氯乙烯 ($CF_2=CFCl$) 为原料，经加氢脱氯、溴化、脱溴化氢制备三氟溴乙烯 ($CF_2=CFBr$)，然后与锌粉反应制备三氟乙烯基溴化锌 ($CF_2=CFZnBr$)，最后在 Fe^{3+} 或 Cu^{2+} 离子存在下自偶联反应，得到六氟丁二烯。该方法虽然所用物料较为廉价，但涉及多种危险生产工艺、步骤较长，且中间产物三氟乙烯存在自聚风险，不合适产业化放大生产。

CN 104829415 公开了四氟乙烷 (HFC-134a) 为原料，制备六氟丁二烯的工艺路

线。首先四氟乙烷与溴素在高温下反应得到 1,1-二溴四氟乙烷;然后在极性非质子溶剂中与锌粉反应制备三氟乙烯基溴化锌,最后在 Fe^{3+} 氧化剂下自偶联得到六氟丁二烯,反应总收率为 47%。该反应以廉价的制冷剂 HFC-134a 为原料,工艺路线相对较短,但 1,1-二溴四氟乙烷的活性较低,与锌粉制备三氟乙烯基溴化锌时收率较低,导致该工艺路线实际的单耗较高,三废量大,实际产业化前景较低。

US304630 公开了以三氟氯乙烯为原料制备全氟丁二烯的方法,三氟氯乙烯先与氯化碘 (ICl) 在 $35\sim 40^\circ\text{C}$ 密封体系中反应得到 1,2-二氯-1,2,2-三氟碘乙烷,然后与当量的汞在紫外灯照射下偶联得到 1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷,最后 1,2,3,4-四氯-1,1,2,3,4,4-六氟丁烷在锌粉作用下于醇溶剂中脱氯,得到六氟丁二烯。此方法需要使用化学当量的氯化碘和汞参与反应,产物之一为碘化汞,毒性大,且使用试剂昂贵。

US2894043 公开了 1,2-二氯二氟乙烯 ($\text{CFCl}=\text{CFCl}$) 在氟气存在下二聚合成中间产物 1,2,3,4-四氯六氟丁烷,然后用锌粉脱氯得到目标产物全氟丁二烯。此方法氟化二聚阶段需要低温条件 (-70°C),并需要使用高危险性气体 F_2 。US2676193 对此方法进行了改进,但反应仍需要高温 (300°C) 和高压 (12MPa) 条件,且反应收率偏低,仅 $30\sim 40\%$,且副产物多,产物分离困难。

WO 2018235883 公开了以三氟氯乙烯为原料,在钯催化剂、磷配体和锌粉存在下催化自偶联反应,得到六氟丁二烯,最高收率 86.1%。专利 CN 116693365 公开了以三氟氯乙烯和三氟乙烯为原料,在活性钯催化剂下和碱性化合物存在下,交叉偶联反应得到六氟丁二烯,最高反应收率 83%。该方法虽然工艺简单,但使用昂贵的钯为催化剂,在原料成本上不具备优势。

现有技术中关于六氟丁二烯的纯化主要由以下报道:

US6544319 公开了采用吸附提纯六氟丁二烯的方法。该方法成本低廉,条件温和,可以有效地吸附共沸含氟烯烃化合物和醇类杂质,但是该方法在吸附醇类杂质时会放热,而六氟二烯烃受热易发生重排异构,生成难以除去的六氟-2-丁炔等杂质。

CN 111247120 公开了采用醇、酮、醚等含氧烃、卤代饱和烃、卤代不饱和烃等作为萃取溶剂对包含八氟-1-丁烯、八氟-2-丁烯、七氟-1-丁烯、七氟-2-丁烯的六氟丁二烯粗品进行精馏提纯，理论塔板为 14，获得纯度为 99.99% 的六氟丁二烯产品。

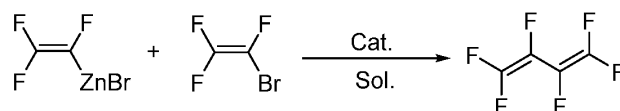
CN 111138240 公开了采用邻苯二甲酸二辛酯、乙二醇、二甲基二酰胺和甘油作为萃取剂，除去六氟丁二烯中水分的方法。取提纯后产品中的水分含量为 10~12ppm。但其仅公开了采用萃取剂除去产品中的水分，且分离的六氟丁二烯粗品中不包含七氟丁烯类杂质，也未公开六氟丁二烯的产品纯度。

CN 116903438 公开了采用萃取精馏与吸附联用技术对六氟丁烯进行提纯。采用糠醛、甲乙酮、环戊酮为萃取剂，有机碱、铜盐掺杂改性氧化石墨烯为吸附剂，最高产品纯度可达 5N 以上，但未给出原料纯度。

针对现有技术的不足，需要提供一种工艺简单、成本低廉的六氟丁二烯制备方法。

发明内容

为了改善相关技术中六氟丁二烯的制备方法成本高、步骤多、收率差以及存在安全隐患等问题，本申请提供一种六氟丁二烯的制备方法，弥补现有六氟丁二烯制备方法的不足，本发明的技术路线如下：



为达到此发明目的，本发明采用以下技术方案：

一种六氟丁二烯的制备方法，包括以下步骤：

步骤（1），将三氟乙烯基溴化锌溶液、催化剂和第一有机溶剂置于耐压的反应器中，用惰性气体置换后加入三氟溴乙烯，反应得到六氟丁二烯；

所述催化剂包括一价铜盐或一价铜氧化物和有机膦配体；

优选地，所述一价铜盐选自碘化亚铜、溴化亚铜、氯化亚铜和醋酸亚铜中的任意

一种或多种，一价铜氧化物为氧化亚铜；

所述有机膦配体的选自 1,10-菲啰啉、 PPh_3 、 $\text{PR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ 、 PPhR_1R_2 、 PPh_2R_1 、1,2-双（二苯基膦）乙烷和 2,2'-双（二苯基膦）联苯中的任意一种或多种，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 各自独立地选自正丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔丁基中的任意一种；作为优选，所述有机膦配体选自 1,10-菲啰啉、 PPh_3 、1,2-双（二苯基膦）乙烷、2,2'-双（二苯基膦）联苯中的一种；

所述第一有机溶剂采用极性非质子有机溶剂；

第一有机溶剂选自 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、六甲基磷酰胺、二甲基亚砷、环丁砜和 N-甲基吡咯烷酮中的任意一种或多种，用于第一有机溶剂中的极性非质子有机溶剂的水分含量 $\leq 500\text{ppm}$ 。

作为优选，所述步骤（1）中有机溶剂选自 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺中的一种，水分含量 $\leq 200\text{ppm}$ 。

步骤（2），反应完成后将气相物料经装有第二有机溶剂的循环喷淋系统，吸收过量的三氟溴乙烯和反应产生的氟烯烃杂质，未吸收的六氟丁二烯粗品经精馏纯化。

所述第二有机溶剂选自极性非质子有机溶剂或离子液体。

用于第二有机溶剂的极性非质子有机溶剂选自 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、六甲基磷酰胺、二甲基亚砷、环丁砜中的任意一种或多种；离子液体选自 1-丁基-3-甲基咪唑磷酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑甲磺酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑三氟乙酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑硝酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑 L-乳酸盐和 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐中的任意一种或多种。

作为优选，所述第二有机溶剂选自 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、1-丁基-3-甲基咪唑三氟乙酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑硝酸盐和 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐中的一种。

所述三氟乙烯基溴化锌溶液中的三氟乙烯基溴化锌与一价铜盐或一价铜氧化物的

摩尔配比为 1: (0.01~0.3); 一价铜盐或一价铜氧化物与有机膦配体的摩尔配比为 1: (1.0~10)。

作为优选, 所述三氟乙烯基溴化锌溶液中的三氟乙烯基溴化锌与一价铜盐或一价铜氧化物的摩尔配比为 1: (0.01~0.20); 一价铜盐或一价铜氧化物与有机膦配体的摩尔配比为 1: (1.0~5.0)。

进一步优选, 所述三氟乙烯基溴化锌溶液中三氟乙烯基溴化锌与一价铜盐或一价铜氧化物的摩尔配比为 1: (0.05~0.10); 一价铜盐或一价铜氧化物与有机膦配体的摩尔配比为 1: (1.0~3.0)。

所述步骤(1)中三氟乙烯基溴化锌溶液中的三氟乙烯基溴化锌与三氟溴乙烯的摩尔配比为 1: (1.0~10.0)。

作为优选, 所述步骤(1)中三氟乙烯基溴化锌溶液中的三氟乙烯基溴化锌与三氟溴乙烯的摩尔配比为 1: (1.0~5.0)。

所述步骤(1)中的反应温度为 60~140℃, 反应压力为 0.05~2.0MPa。反应时间为 3~24h。

作为优选, 所述步骤(1)中反应温度为 80~120℃, 反应压力为 0.3~1.0MPa。反应时间为 6~12h。

所述步骤(2)中的循环喷淋系统为二级循环喷淋吸收, 温度为-10~20℃, 压力为 0~0.5MPa。

作为优选, 所述步骤(2)中的循环喷淋系统为二级循环喷淋吸收, 温度为-5~10℃, 压力为 0~0.2MPa。

所述一种六氟丁二烯的制备方法, 步骤(2)中的循环喷淋系统中吸收后的有机溶液经蒸馏处理, 可回收三氟溴乙烯, 并直接循环套用。

所述经循环喷淋系统处理后的六氟丁二烯粗品中三氟溴乙烯的含量 $\leq 0.3\%$, 七氟丁烯的含量 $\leq 0.02\%$, 精馏后可得到纯度 $\geq 99.99\%$ 的六氟丁二烯产品。

本发明的有益效果：

(1) 本发明采用廉价的一价铜盐或氧化物为催化剂、有机磷为配体，实现了三氟溴乙烯与三氟乙烯基溴化锌交叉偶联制备六氟丁二烯的方法，与氧化自偶联工艺相比，该方法具有原料成本低、三废排放量少等优点。

(2) 反应产物通过装有特殊溶剂的喷淋循环吸收装置，可将过量的三氟溴乙烯和难分离杂质七氟丁烯溶解在该溶剂中，得到的六氟丁二烯粗品中三氟溴乙烯的含量 $\leq 0.3\%$ ，七氟丁烯的含量 $\leq 0.02\%$ ，为后续产品的精馏纯化减轻了压力，通过常规精馏，可得到纯度 $\geq 99.99\%$ 的产品。

(3) 本发明通过简单的蒸馏处理，实现了三氟溴乙烯的循环套用，提高了三氟乙烯的利用率。

附图说明

图 1 为本发明实施例中六氟丁二烯的制备装置，包括：六氟丁二烯连续制备方法中三氟乙烯基溴化锌溶液的连续制备装置，包括，1、三氟溴乙烯钢瓶；2、三氟乙烯基溴化锌溶液钢瓶；3、耐压反应器；4、冷凝器；5、缓冲罐；6、第一喷淋循环吸收塔；7、第二喷淋循环吸收塔；8、粗品槽。

图 2 为实施例 10 中精馏后的产品色谱分析图。

具体实施方式

参照图 1，首先对本发明所采用的制备系统进行说明。包括耐压反应器 3、冷凝器 4、缓冲罐 5、第一喷淋循环吸收塔 6、第二喷淋循环吸收塔 7、粗品槽 8。

三氟溴乙烯钢瓶 1 和三氟乙烯基溴化锌溶液钢瓶 2 和耐压反应器 3 的进料口连接、耐压反应器 3 的顶部出料口与冷凝器 4 的进料口连接，冷凝器 4 的出料口与缓冲罐 5 的进料口连接，缓冲罐 5 的出料口与第一喷淋循环吸收塔 6 的进料口连接，第一喷淋循环吸收塔 6 的出料口与第二喷淋循环吸收塔 7 的进料口连接，第二喷淋循环吸收塔 7 的出料口与粗品槽 8 的进料口连接，粗品槽 8 的出料口与精馏设备连接。

以下理由上述系统进行实施试验。

实施例 1

(1) 在装有冷凝回流装置的 5L 的 316L 材质的耐压反应釜中加入 1810g 三氟乙烯基溴化锌的 N, N-二甲基乙酰胺溶液 (质量分数 25%, 2.0 mol), 1000g N,N-二甲基乙酰胺 (水分 150ppm), 38.2g 碘化亚铜 (0.2 mol) 和 72.2g 的 1,10-菲罗啉 (0.4 mol)。反应釜用高纯氮气置换, 并抽至真空度 $\geq 0.1\text{MPa}$ 。向耐压釜中加入 644g 三氟溴乙烯 (4.0mol), 开启搅拌, 将反应釜内温升至 100 °C, 冷凝器夹套介质温度为 20 °C, 反应釜压力为 0.8 MPa, 反应 6 h 后, 从耐压釜液相管取样核磁氟谱内标法分析 (三氟甲苯为内标物), 三氟乙烯基溴化锌已完全转化。

(2) 在容量各为 1L 的二级循环喷淋装置中, 加入 1L 的 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐, 控制内温为 4~6°C, 打开内循环泵, 流量为 100 mL/min。打开耐压反应釜气相出口调节阀, 反应釜升温至 130°C, 将气相产物进入二级循环喷淋装置, 未被吸收的尾气收集至液氮为冷却液的冷阱吸收装置中。结果为: 冷阱 1 中收集六氟丁烯粗品 244.8g, 纯度为 97.82%, 折百 239.4g, 理论产量 324.0g, 收率 73.9%。六氟丁二烯粗品中各杂质含量如表 1 所示。

(3) 将二级循环喷淋装置中的 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐溶液加入至耐压釜中蒸馏, 升温至 120°C, 将溶解的氟烯烃蒸出, 收集至液氮为冷却液的冷阱吸收装置中, 结果为: 冷阱 2 中共收集 341.9g, 三氟溴乙烯色谱含量为 89.50%, 六氟丁二烯色谱含量 9.75%, 其他各组分含量如表 2 所示。

实施例 2

本实施例的操作同实施例 1, 区别仅在于: 向 5L 的 316L 材质的耐压反应釜中加入 38.2g 碘化亚铜 (0.2 mol) 替换为加入 19.1g 碘化亚铜 (0.1 mol), 其他条件不变。结果为:

步骤 (1) 中反应 6 h 后, 从耐压釜液相管取样核磁氟谱内标法分析 (三氟甲苯为

内标物), 三氟乙烯基溴化锌转化率为 94.5%。

步骤(2)中冷阱 1 收集六氟丁烯粗品 234.2g, 纯度为 96.60%, 折百 226.2g, 理论产量 324.0g, 收率 69.8%。六氟丁二烯粗品中各杂质含量如表 1 所示。

步骤(3)中冷阱 2 中共收集 358.7g, 三氟溴乙烯色谱含量为 90.80%, 六氟丁二烯色谱含量 8.55%, 其他各组分含量如表 2 所示。

实施例 3

本实施例的操作同实施例 1, 区别仅在于: 向 5L 的 316L 材质的耐压反应釜中加入 38.2g 碘化亚铜 (0.2 mol) 替换为加入 19.8g 氯化亚铜 (0.2mol), 其他条件不变。结果为:

步骤(1)中反应 6 h 后, 从耐压釜液相管取样核磁氟谱内标法分析(三氟甲苯为内标物), 三氟乙烯基溴化锌已完全转化。

步骤(2)中冷阱 1 收集六氟丁烯粗品 244.0g, 纯度为 96.32%, 折百 235g, 理论产量 324.0g, 收率 72.5%。六氟丁二烯粗品中各杂质含量如表 1 所示。

步骤(3)中冷阱 2 共收集 339.3g, 三氟溴乙烯色谱含量为 89.25%, 六氟丁二烯色谱含量 10.10%, 其他各组分含量如表 2 所示。

实施例 4

本实施例的操作同实施例 1, 区别仅在于: 向 5L 的 316L 材质的耐压反应釜中加入 72.2g 的 1, 10-菲罗啉 (0.4 mol) 替换为加入 104.9g 三苯基膦 (0.4mol), 其他条件不变。结果为:

步骤(1)中反应 6 h 后, 从耐压釜液相管取样核磁氟谱内标法分析(三氟甲苯为内标物), 三氟乙烯基溴化锌转化率为 97.9%。

步骤(2)中冷阱 1 收集六氟丁烯粗品 254.0g, 纯度为 95.83%, 折百 243.4g, 理论产量 324.0g, 收率 75.1%。六氟丁二烯粗品中各杂质含量如表 1 所示。

步骤(3)中冷阱 2 共收集 340.6g, 三氟溴乙烯色谱含量为 91.40%, 六氟丁二烯

色谱含量 8.29%，其他各组分含量如表 2 所示。

实施例 5

本实施例的操作同实施例 1，区别仅在于：向 5L 的 316L 材质的耐压反应釜中加入 1810g 三氟乙烯基溴化锌的 N,N-二甲基乙酰胺溶液（质量分数 25%，2.0 mol）替换为加入 1810g 三氟乙烯基溴化锌的 N,N-二甲基甲酰胺溶液（质量分数 25%，2.0 mol），1000g N,N-二甲基乙酰胺（水分 150ppm）替换为 1000g 的 N,N-二甲基甲酰胺（水分 150ppm），其他条件不变。结果为：

步骤（1）中反应 6 h 后，从耐压釜液相管取样核磁氟谱内标法分析（三氟甲苯为内标物），三氟乙烯基溴化锌已完全转化。

步骤（2）中冷阱 1 收集六氟丁烯粗品 251.0g，纯度为 96.59%，折百 242.4g，理论产量 324.0g，收率 74.8%。六氟丁二烯粗品中各杂质含量如表 1 所示。

步骤（3）中冷阱 2 共收集 338.7g，三氟溴乙烯色谱含量为 89.85%，六氟丁二烯色谱含量 9.31%，其他各组分含量如表 2 所示。

实施例 6

本实施例的操作同实施例 1，区别仅在于：反应釜内温升至 100 °C 替换为反应釜内温升至 80 °C，其他条件不变。结果为：

步骤（1）中反应 6 h 后，从耐压釜液相管取样核磁氟谱内标法分析（三氟甲苯为内标物），三氟乙烯基溴化锌转化率为 80.5%。

步骤（2）中冷阱 1 收集六氟丁烯粗品 205.6g，纯度为 95.50%，折百 196.4g，理论产量 324.0g，收率 60.6%。六氟丁二烯粗品中各杂质含量如表 1 所示。

步骤（3）中冷阱 2 共收集 391.28g，三氟溴乙烯色谱含量为 93.31%，六氟丁二烯色谱含量 5.75%，其他各组分含量如表 2 所示。

实施例 7

本实施例的操作同实施例 1，区别仅在于：步骤（2）中第二有机溶剂 1-丁基-3-

甲基咪唑六氟磷酸盐替换为 1-丁基-3-甲基咪唑三氟乙酸盐，其他条件不变。结果为：

步骤（2）中冷阱 1 收集六氟丁烯粗品 253.0g，纯度为 96.20%，折百 247.2g，理论产量 324.0g，收率 76.3%。六氟丁二烯粗品中各杂质含量如表 1 所示。

步骤（3）中冷阱 2 共收集 337.85g，三氟溴乙烯色谱含量为 89.61%，六氟丁二烯色谱含量 9.20%，其他各组分含量如表 2 所示。

实施例 8

本实施例的操作同实施例 1，区别仅在于：步骤（2）中二级循环喷淋装置控制内温为 4~6℃替换为内温 2~4℃，其他条件不变。结果为：

步骤（2）中冷阱 1 收集六氟丁烯粗品 233.8g，纯度为 97.85%，折百 228.8g，理论产量 324.0g，收率 70.6%。六氟丁二烯粗品中各杂质含量如表 1 所示。

步骤（3）中冷阱 2 共收集 356.4g，三氟溴乙烯色谱含量为 88.02%，六氟丁二烯色谱含量 11.46%，其他各组分含量如表 2 所示。

实施例 9

本实施例的操作同实施例 1，区别仅在于：步骤（1）中采用回收的三氟溴乙烯为原料，回收三氟溴乙烯中三氟溴乙烯纯度为 93.20%，六氟丁二烯 6.25%。

投料量为：691g（三氟溴乙烯折百 644g）。其他条件不变。结果为：

步骤（1）中反应 6 h 后，从耐压釜液相管取样核磁氟谱内标法分析（三氟甲苯为内标物），三氟乙烯基溴化锌已完全转化。

步骤（2）中冷阱 1 收集六氟丁烯粗品 330.6g，纯度为 96.33%，折百 318.4g，理论产量 324.0g，收率 98.30%。六氟丁二烯粗品中各杂质含量如表 1 所示。

步骤（3）中冷阱 2 共收集 341.9g，三氟溴乙烯色谱含量为 88.90%，六氟丁二烯色谱含量 10.52%，其他各组分含量如表 2 所示。

表 1 各批次六氟丁二烯粗品组分含量表

批次	C ₄ F ₆ /%	C ₂ F ₃ H/%	C ₂ F ₃ Br/%	C ₄ F ₇ H/%	C ₄ F ₆ Dimer/%	Other
实施例 1	97.82	1.9451	0.1720	0.0128	0.0051	0.0450
实施例 2	96.60	3.0794	0.2190	0.0095	0.0041	0.0880
实施例 3	96.32	3.3414	0.2440	0.0173	0.0077	0.0696
实施例 4	95.83	3.8767	0.2120	0.0172	0.0089	0.0552
实施例 5	96.59	3.1879	0.1598	0.0135	0.0048	0.0440
实施例 6	95.50	4.1466	0.2848	0.0139	0.0059	0.0488
实施例 7	96.20	3.6007	0.1075	0.0062	0.0060	0.0796
实施例 8	97.85	1.9743	0.1143	0.0105	0.0038	0.0471
实施例 9	96.33	3.2966	0.2698	0.0182	0.0063	0.0791

表 2 各批次吸收液组分含量表

批次	C ₄ F ₆ /%	C ₂ F ₃ H/%	C ₂ F ₃ Br/%	C ₄ F ₇ H/%	C ₄ F ₆ Dimer/%	Other
实施例 1	9.75	0.5348	89.50	0.1252	0.0580	0.0320
实施例 2	8.55	0.4334	90.80	0.1188	0.0479	0.0499
实施例 3	10.10	0.3668	89.25	0.2176	0.0376	0.0280
实施例 4	8.29	0.1556	91.40	0.0892	0.0352	0.0300
实施例 5	9.31	0.5555	89.85	0.1440	0.0655	0.0750
实施例 6	5.75	0.7637	93.31	0.1060	0.0290	0.0413
实施例 7	9.20	0.5087	89.61	0.6200	0.0235	0.0378
实施例 8	11.46	0.2530	88.02	0.1443	0.0699	0.0528
实施例 9	10.52	0.1621	88.90	0.2754	0.0684	0.0741

备注：扣除第二有机溶剂

实施例 10

采用实施例 1~7 制备的六氟丁二烯粗品为原料，进行精馏实验，精馏塔参数和精馏参数如下表 3、4 所示：

表 3 精馏塔参数

塔釜体积	塔内径	塔身高度	填料	理论塔板数
100 mL	20mm	3.5m	316L 三角螺旋	140

表 4 精馏工艺参数

塔釜外温	塔釜压力	冷凝器介质温度	回流比
50℃	0.1~0.3MPa	0~5℃	5:1~10:1

精馏进料 800g, 收得前馏分 57.5g, 产品 608g, 釜残 118.5g。产品纯度为 99.990%, 单批次精馏收率为 76.0%, 物料平衡率 98.0%。精馏后的产品色谱分析图见图 2, 结果如下:

保留时间/min	峰面积/%	物质名称
6.527	0.0005	三氟乙烯
6.925	0.0013	三氟溴乙烯
7.008	99.9916	六氟丁二烯
7.659	0.0066	七氟丁烯
总数	100.0000	

对比例 1

本实施例的操作同实施例 1, 区别仅在于: 步骤 (1) 中不加入一价铜盐催化剂, 其他条件不变, 结果为:

步骤 (1) 中反应 6 h 后, 从耐压釜液相管取样核磁氟谱内标法分析 (三氟甲苯为内标物), 三氟乙烯基溴化锌转化率 0.5%。

步骤 (2) 中冷阱 1 未收集到六氟丁二烯产品。

对比例 2

本实施例的操作同实施例 1, 区别仅在于: 步骤 (1) 中不加入有机膦配体, 其他

条件不变，结果为：

步骤（1）中反应 6 h 后，从耐压釜液相管取样核磁氟谱内标法分析（三氟甲苯为内标物），三氟乙烯基溴化锌转化率 62.2%。

步骤（2）中冷阱 1 收集六氟丁烯粗品 65.3g，纯度为 95.47%，折百 62.3g，理论产量 162.0g，收率 38.5%。

步骤（3）中冷阱 2 共收集 444.4g，三氟溴乙烯色谱含量为 92.81%，六氟丁二烯色谱含量 6.55%。

对比例 3

本实施例的操作同实施例 1，区别仅在于：步骤（1）中制备的产物未经过步骤（2）处理，直接收集至液氮为冷却液的冷阱吸收装置中。结果为：冷阱 1 中收集六氟丁烯粗品 607.3g，纯度为 41.7%，折百 253.4g，理论产量 324.0g，收率 78.2%。

权利要求书

1. 一种六氟丁二烯的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

步骤（1），将三氟乙烯基溴化锌溶液、催化剂和第一有机溶剂置于耐压的反应器中，用惰性气体置换后加入三氟溴乙烯，反应得到六氟丁二烯；

所述催化剂包括一价铜盐或一价铜氧化物和有机膦配体；

所述有机膦配体选自 1,10-菲啰啉、 PPh_3 、 $\text{PR}_1\text{R}_2\text{R}_3$ 、 PPhR_1R_2 、 PPh_2R_1 、1,2-双（二苯基膦）乙烷和 2,2'-双（二苯基膦）联苯中的任意一种或多种，其中 R_1 、 R_2 、 R_3 各自独立地选自正丙基、异丙基、正丁基、异丁基和叔丁基中的任意一种；

所述第一有机溶剂采用极性非质子有机溶剂；

步骤（2），反应完成后将气相物料经装有第二有机溶剂的循环喷淋系统，吸收过量的三氟溴乙烯和反应产生的氟烯烃杂质，未吸收的六氟丁二烯粗品经精馏纯化；

所述第二有机溶剂选自极性非质子有机溶剂或离子液体。

2. 根据权利要求 1 所述六氟丁二烯的制备方法，其特征在于，所述一价铜盐选自碘化亚铜、溴化亚铜、氯化亚铜和醋酸亚铜中的任意一种或多种，和/或所述一价铜氧化物为氧化亚铜。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述六氟丁二烯的制备方法，其特征在于，所述第一有机溶剂的选自 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、六甲基磷酰胺、二甲基亚砷、环丁砜和 N-甲基吡咯烷酮中的任意一种或多种，用于所述第一有机溶剂中的极性非质子有机溶剂的水分含量 $\leq 500\text{ppm}$ ；

用于所述第二有机溶剂的极性非质子有机溶剂选自 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、六甲基磷酰胺、二甲基亚砷和环丁砜中的任意一种或多种；所述离子液体选自 1-丁基-3-甲基咪唑磷酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑甲磺酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑三氟乙酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑硝酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑 L-乳酸盐和 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐中的任意一种或多种。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述六氟丁二烯的制备方法，其特征在于，所述

步骤(1)中所述第一有机溶剂选自 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺和环丁砜中的一种。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述六氟丁二烯的制备方法,其特征在于,所述三氟乙烯基溴化锌溶液中的三氟乙烯基溴化锌与所述一价铜盐或一价铜氧化物的摩尔配比为 1: (0.01~0.3); 所述一价铜盐或一价铜氧化物与有机膦配体的摩尔配比为 1: (1.0~10)。

6. 根据权利要求5所述六氟丁二烯的制备方法,其特征在于,所述三氟乙烯基溴化锌溶液中的三氟乙烯基溴化锌与所述一价铜盐或一价铜氧化物的摩尔配比为 1: (0.01~0.20), 优选为 1: (0.05~0.10); 所述一价铜盐或一价铜氧化物与所述有机膦配体的摩尔配比为 1: (1.0~5.0), 优选为 1: (1.0~3.0)。

7. 根据权利要求1至6中任一项所述六氟丁二烯的制备方法,其特征在于,所述三氟乙烯基溴化锌溶液中的三氟乙烯基溴化锌与所述三氟溴乙烯的摩尔配比为 1: (1~10), 优选为 1: (1.0~5.0)。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述六氟丁二烯的制备方法,其特征在于,所述步骤(1)中的反应温度为 60~140℃, 反应压力为 0.05~2.0MPa, 反应时间为 3~24h; 优选所述步骤(1)中的反应温度为 80~120℃, 反应压力为 0.3~1.0MPa, 反应时间为 6~12h。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述六氟丁二烯的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中所述第二有机溶剂选自 N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、环丁砜、1-丁基-3-甲基咪唑磷酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑三氟乙酸盐和 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐中的任意一种或多种。

10. 根据权利要求1至9中任一项所述六氟丁二烯的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中的所述循环喷淋系统为二级循环喷淋吸收,所述循环喷淋系统内的温度为-10~20℃, 压力为 0~0.5MPa; 优选所述循环喷淋系统内的温度为-5~10℃, 压力

为 0~0.2MPa。

11. 根据权利要求 1 至 10 中任一项所述六氟丁二烯的制备方法，其特征在于，所述步骤（2）中的所述循环喷淋系统中吸收后的有机溶液经蒸馏处理，可回收三氟溴乙烯，并直接循环套用。

12. 根据权利要求 1 至 11 中任一项所述六氟丁二烯的制备方法，其特征在于，经循环喷淋系统处理的所述六氟丁二烯粗品中三氟溴乙烯的含量 $\leq 0.3\%$ ，七氟丁烯的含量 $\leq 0.02\%$ ，精馏后可得到纯度 $\geq 99.99\%$ 的六氟丁二烯产品。