



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111362843 A

(43)申请公布日 2020.07.03

(21)申请号 202010066833.3

H01M 10/0525(2010.01)

(22)申请日 2020.01.20

H01M 4/60(2006.01)

(30)优先权数据

C01B 21/086(2006.01)

1020191226562 2019.08.22 DE

(71)申请人 福建永晶科技股份有限公司

地址 354000 福建省南平市邵武市金塘工业园区金岭大道6号

(72)发明人 崔桅龙 周长岳 杜宏军 吴文挺

(74)专利代理机构 福州市景弘专利代理事务所 (普通合伙) 35219

代理人 林祥翔 徐剑兵

(51) Int. Cl.

C07C 303/40(2006.01)

C07C 311/48(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

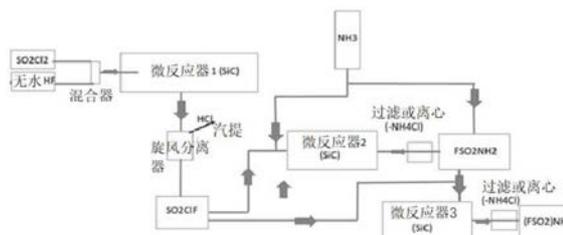
权利要求书4页 说明书27页 附图2页

(54)发明名称

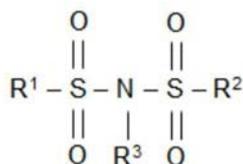
合成用于锂离子电池的氟化导电盐的新工艺

(57)摘要

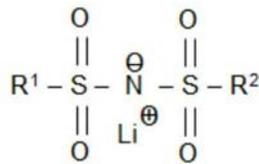
本发明涉及合成用于锂离子电池(Li离子电池)的氟化导电盐的新工艺。在本发明合成工艺的框架中,所述感兴趣的氟化导电锂离子(Li离子)电池盐例如是Li离子盐,诸如LiFSI(双-(氟甲磺酰)亚胺锂)、LiTFSI(双-(三氟甲磺酰)亚胺锂)和LiFTFSI(三氟甲磺酰氟磺酰亚胺锂)。LiFSI、LiTFSI和LiFTFSI是用于锂离子电池的最有前途的导电盐,并且对于未来的电移动性是必需的。



1. 一种制造式 (I) 的氟化双磺酰亚胺的工艺, 优选作为用于锂电池应用的相应的式 (II) 的氟化磺酰亚胺的导电锂盐的前体,



(I)



(II)

其中在式 (I) 和式 (II) 中,

R1和R2独立地表示氟 (F) 或三氟甲基, 并且

R3表示氢 (H)、氟 (F), 或R3表示与氮 (N) 一起形成带负电荷的氮 (N⁻) 的电子对, 带正电荷的三烷基铵基团、优选为三乙基铵基团又离子键合到所述氮 (N⁻) 上;

其中所述工艺包括以下中的至少一种或其组合:

(i) 提供作为式 (I) 的氟化双磺酰亚胺的第一直接或间接前体化合物, 具有式 (III) 的氟化磺酰化合物, F-SO₂-Cl (III), (氟硫酸氯化物), 或

氟化磺酰化合物, 其选自由以下组成的组: 具有式 (IV)、(V) 或 (VI) 之一的化合物, 条件是所述式 (IV)、(V) 或 (VI) 之一的化合物直接由具有式 (III) 的氟化磺酰化合物获得,

F-SO₂-OH (IV), CF₃-SO₂-OH (V), CF₃-SO₂-Cl (VI);

以及

(ii) 提供选自由磺酰基氨基化合物 (硫酸酰胺化合物) a) 至 c) 或磺酰基异氰酸酯化合物 d) 至 e) 组成的组的化合物, 作为式 (I) 的氟化双磺酰亚胺的第二前体化合物:

a) 衍生自 F-SO₂-NH₂ × NH₄F 的 F-SO₂-NH₂ (VII), 其通过使 F-SO₂-Cl 与氨 (NH₃) 反应获得, 或

b) 衍生自 F₃C-SO₂-NH₂ × NH₄F 的 F₃C-SO₂-NH₂ (VIII), 其通过使 F₃C-SO₂-Cl 与氨 (NH₃) 反应获得, 或

c) 衍生自 F₃C-SO₂-NH₂ × NH₄F 的 F₃C-SO₂-NH₂ (VIII), 其通过使 F₃C-SO₂-F (TFMSAF, 三氟甲基硫酸氟化物) 与氨 (NH₃) 反应获得,

d) F-SO₂-N=C=O (IX), 其通过使 F-CN 与 SO₃ 反应获得, 或

e) F₃C-SO₂-N=C=O (X), 其通过使 CF₃-CN 与 SO₃ 反应获得;

(iii) 使 (i) 的第一前体化合物与 (ii) 的第二前体化合物每个式 (I) 的氟化双磺酰亚胺反应, 条件是 (ii) 的第二前体化合物,

(1) 在 a)、b) 和 c) 的情况下, a) 的化合物 (VII)、b) 的化合物 (VII) 或 c) 的化合物 (VII) 与具有式 (III) F-SO₂-Cl 的氟化磺酰化合物, 或与具有式 CF₃-SO₂-Cl 的氟化磺酰化合物具有式 (VI) 的氟化磺酰化合物反应,

得到式 (I) 的氟化双磺酰亚胺, 其中 R3 表示氢 (H), 并且 R1 和 R2 独立地表示氟 (F) 或三氟甲基;

或者

(2) 在 d) 和 e) 的情况下, d) 的化合物 (IX) 或 e) 的化合物 (X) 与具有式 (IV) F-SO₂-OH 的氟化磺酰化合物或与具有式 (V) CF₃-SO₂-OH 的氟化磺酰化合物反应,

得到式 (I) 的氟化双磺酰亚胺, 其中 R3 表示氢 (H), 并且 R1 和 R2 独立地表示氟 (F) 或三氟甲基;

或者

(3) 在a)、b)和c)的情况下,a)的化合物(VII)、b)的化合物(VII)或c)的化合物(VII)与 NEt_3 和TFMSAF(三氟甲基硫酸氟化物)反应,

以获得式(I)的氟化双磺酰亚胺,其中 R_3 表示与氮(N)一起形成带负电荷的氮(N^-)的电子对,带正电荷的三烷基铵基团、优选为三乙基铵基团又离子键合到该氮(N^-)上,优选地,其中 R_3 是 NEt_3 并且式(I)的氟化双磺酰亚胺是双-TFMSAA $\times\text{NEt}_3$;

和任选地,

(4) 使在(1)或(2)下获得的式(I)的氟化双磺酰亚胺与在氟化氢(HF)中的浓缩单质氟(F_2)或在惰性溶剂中的浓缩单质氟(F_2)进一步反应,其中 R_3 是氢(H),

以获得式(I)的氟化双磺酰亚胺,其中 R_3 表示氟(F);

和任选地,

(5) 将在(1)至(4)的任一项下获得的式(I)的氟化双磺酰亚胺转化成相应的式(II)的氟化磺酰亚胺的导电锂盐,优选用于锂电池应用的式(II)的磺酰亚胺,其中 R_1 和 R_2 独立地表示氟(F)或三氟甲基。

2. 根据权利要求1所述用于制备式(I)的氟化双磺酰亚胺工艺,其中所述工艺在没有催化剂的情况下进行。

3. 根据权利要求1或2所述的用于制造式(I)的氟化双磺酰亚胺的工艺,其中所述工艺在微反应器中至少一步进行。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的用于制造式(I)的氟化双磺酰亚胺的工艺,其中所述工艺是用化学式(I)的氟化双磺酰亚胺的第一直接或间接前体化合物进行的,所述第一直接或间接前体化合物是具有式(III)的氟化磺酰化合物,

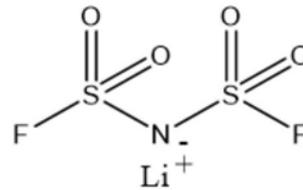
$\text{F-SO}_2\text{-Cl}$ (III), (氟硫酸氯化物)。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的用于制造式(I)的氟化双磺酰亚胺的工艺,其中所述工艺在权利要求1的步骤(ii)中通过提供选自由磺酰氨基化合物(硫酸酰胺化合物)a)至c)组成的组的化合物作为式(I)的氟化双磺酰亚胺的第二前体化合物来进行。

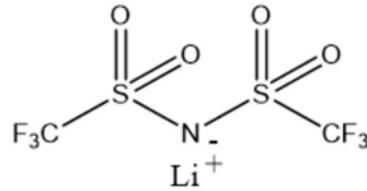
6. 根据权利要求1-4中任一项所述的用于制造式(I)的氟化双磺酰亚胺的工艺,其中所述工艺在权利要求1的步骤(ii)中通过提供选自由磺酰异氰酸酯化合物d)至e)的化合物作为式(I)的氟化双磺酰亚胺的第二前体化合物来进行。

7. 根据前述权利要求中任一项所述的用于制造式(I)的氟化双磺酰亚胺的工艺,其中所述式(I)的氟化双磺酰亚胺选自由以下项组成的组:

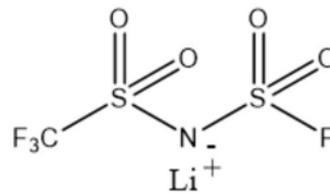
LiFSI 双(氟甲磺酰)亚胺锂
(双(氟甲磺酰亚胺)Li盐)



LiTFSI 双-(三氟甲磺酰)亚胺锂
(双-(三氟甲磺酰亚胺)Li盐)



LiTFSFI 三氟甲磺酰氟磺酰亚胺锂
(三氟甲磺酰氟磺酰亚胺 Li盐)



8. 根据权利要求1至7中任一项所述的用于制造式(I)的氟化双磺酰亚胺的工艺,其中所述式(I)的氟化双磺酰亚胺是双-(氟甲磺酰)亚胺锂(LiFSI,双-(氟甲磺酰亚胺)Li盐)。

9. 根据权利要求1至8中任一项所述的用于制造氟化化合物的工艺,其中所述反应在至少一个作为连续工艺的步骤中进行,其中所述连续工艺在至少一个连续流反应器中进行,其中上部横向尺寸约 $\leq 5\text{mm}$,或约 $\leq 4\text{mm}$,

优选在至少一个微反应器中;

更优选地,其中在所述步骤中,至少(b2)氟化反应的步骤是在至少一个微反应器中在以下一种或多种条件下的连续工艺:

-流速:约10ml/h至约400l/h;

-温度:约30°C至约150°C;

-压力:约4巴至约50巴;

-停留时间:约1秒至约60分钟,优选约1分钟至约60分钟。

10. 根据权利要求9所述的制备化合物的工艺,其中至少一个所述连续流反应器,优选至少一个所述微反应器,独立地是SiC连续流反应器,优选独立地是SiC微反应器。

11. 选自由以下项组成的组的前体化合物的用途:

(i) 作为式(I)的氟化双磺酰亚胺的第一直接或间接前体化合物(1-i)或(1-ii);

(i-1) 具有式(III)的氟化磺酰化合物,

$\text{F-SO}_2\text{-Cl}$ (III), (氟硫酸氯化物);或

(i-2) 氟化磺酰化合物,其选自由以下组成的组:具有式(IV)、(V)或(VI)之一的化合物,条件是所述式(IV)、(V)或(VI)之一的化合物直接由具有式(III)的氟化磺酰化合物获得,

$\text{F-SO}_2\text{-OH}$ (IV), $\text{CF}_3\text{-SO}_2\text{-OH}$ (V), $\text{CF}_3\text{-SO}_2\text{-Cl}$ (VI);

或者

(ii) 选自自由磺酰基氨基化合物(硫酸酰胺化合物)a)至c)或磺酰基异氰酸酯化合物d)至e)组成的组的化合物,作为式(I)的氟化双磺酰亚胺的第二前体化合物:

a) 衍生自 $F-SO_2-NH_2 \times NH_4F$ 的 $F-SO_2-NH_2$ (VII),其通过使 $F-SO_2-Cl$ 与氨(NH_3)反应获得,或

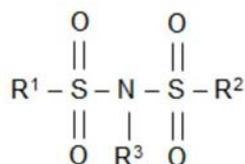
b) 衍生自 $F_3C-SO_2-NH_2 \times NH_4F$ 的 $F_3C-SO_2-NH_2$ (VIII),其通过使 F_3C-SO_2-Cl 与氨(NH_3)反应获得,或

c) 衍生自 $F_3C-SO_2-NH_2 \times NH_4F$ 的 $F_3C-SO_2-NH_2$ (VIII),其通过使 F_3C-SO_2-F (TFMSAF,三氟甲基硫酸氟化物)与氨(NH_3)反应获得,

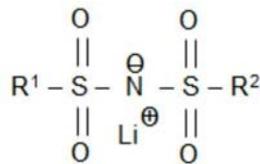
d) $F-SO_2-N=C=O$ (IX),其通过使 $F-CN$ 与 SO_3 反应获得,或

e) $F_3C-SO_2-N=C=O$ (X),其通过使 CF_3-CN 与 SO_3 反应获得;

在制造式(I)的氟化双磺酰亚胺的工艺中,优选作为用于锂电池应用的相应的式(II)的氟化磺酰亚胺的导电锂盐的前体,



(I)



(II)

其中在式(I)和式(II)中,

R^1 和 R^2 独立地表示氟(F)或三氟甲基,并且

R^3 表示氢(H)、氟(F),或 R^3 表示与氮(N)一起形成带负电荷的氮(N^-)的电子对,带正电荷的三烷基铵基团、优选为三乙基铵基团又离子键合到该氮(N^-)上。

12. 根据权利要求11所述的前体化合物在制造式(I)的氟化双磺酰亚胺的工艺中的用途,优选作为用于锂电池应用的相应的式(II)的氟化磺酰亚胺的导电锂盐的前体,

其中至少一种前体化合物在如权利要求11中各自限定的式(I)或式(II)的氟化化合物的制造工艺中的用途在反应中发生,所述反应在至少一个作为连续工艺的步骤中进行,其中所述连续工艺在至少一个连续流反应器中进行,其中上部横向尺寸约 $\leq 5\text{mm}$,或约 $\leq 4\text{mm}$,优选在至少一个微反应器中;

更优选地,其中在所述步骤中,至少(b2) 氟化反应的步骤是在至少一个微反应器中在以下一种或多种条件下的连续工艺:

-流速:约10ml/h至约400l/h;

-温度:约30°C至约150°C;

-压力:约4巴至约50巴;

-停留时间:约1秒至约60分钟,优选约1分钟至约60分钟。

13. 根据权利要求12所述的前体化合物的用途,其中至少一种前体化合物在如权利要求11中各自限定的式(I)或式(II)的氟化化合物的制造工艺中的用途以连续工艺进行,其中至少一个所述连续流反应器,优选至少一个所述微反应器,独立地为SiC-连续流反应器,优选独立地为SiC-微反应器。

合成用于锂离子电池的氟化导电盐的新工艺

技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池的导电盐领域,尤其涉及合成用于锂离子电池(Li离子电池)的氟化导电盐的新工艺。

背景技术

[0002] 在本发明合成工艺的框架中感兴趣的所述氟化导电锂离子(Li离子)电池盐,例如是Li离子盐,诸如LiFSI(双-(氟甲磺酰)亚胺锂)、LiTFSI(双-(三氟甲磺酰)亚胺锂)和LiFTFSI(三氟甲磺酰氟磺酰亚胺锂),其化学式如下表I所示。

[0003] LiFSI、LiTFSI和LiFTFSI是用于锂离子电池的最有希望的导电盐,并且对于未来的电移动性是必要的,因为通常使用的导电盐(如LiPF₆)在稳定性方面有缺陷,并且因此在电池的安全性方面有缺陷。为了确保电池的经济寿命,需要99.9%或甚至更高的高纯度来实现高寿命和许多再充电循环。到目前为止,有几种公开的合成方法,但它们都实现不了允许大工业规模生产的经济的合成。工业规模所需的标准是:

[0004] -合适的氟化前体或

[0005] -后续阶段的挑战性氟化步骤

[0006] -处理(或如果可能,则避免更佳)危险化学品,如HF、F₂、SO₃、COCl₂

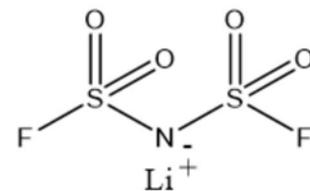
[0007] -复杂纯化步骤,特别是如果使用氟化剂(特别是具有胺/胺/N-原子类似结构的氟化剂)

[0008] -金属有机化学(高纯度化学品纯化)

[0009] 表I:

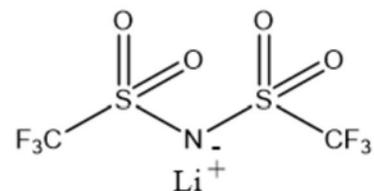
[0010] 用于锂离子电池(Li离子电池)的氟化导电盐

LiFSI 双-(氟甲基磺酰)亚胺锂
(双(氟甲基磺酰)亚胺Li盐)

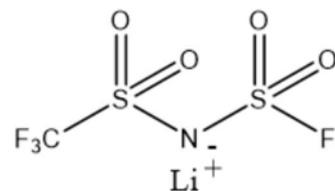


LiTFSI 双-(三氟甲基磺酰)亚胺锂
(双(三氟甲基磺酰)亚胺Li盐)

[0011]



LiFTFSI 三氟甲磺酰氟磺酰亚胺锂
(三氟甲磺酰氟磺酰亚胺Li盐)



[0012] 现有技术的合成路线例如由Central Glass(中央硝子)(W02016/080384, DE19533711), Lonza(瑞士龙沙)(W02017/080831), Nippon Shokubai(日本触媒)(W02009/

123328) 和 Photech Lithium 在 US 才 7919629 中描述。

[0013] 在 Lonza 和 Nippon Shokubai 的应用中, 在后期必须进行挑战性的氟化。如果该后期氟化步骤是用氟化剂进行的, 而不是用 HF 或 F₂ 等进行的, 其需要“F”原子的 NO 载体 (氟化剂总是具有需要焚化或至少非常难以再循环的分子的一部分), 除了选择性之外, 纯化是困难的、挑战性的或从经济角度来看甚至是不可能的。使用 KF (或其它金属氟化物) 在第一观点上“看起来”简单, 但由于这些金属氟化物的反应性强烈地取决于通常在冠醚、离子液体或相转移催化剂等存在下必需的偶极非质子溶剂, 所述冠醚、离子液体或相转移催化剂不能或只是非常难以与所需产物分离。其它对于标准有机化学家 (但在氟化化学中没有深入的知识) 而言, 虽然如吡啶 /HF 化合物 (Olah's 试剂) 或简单的胺 × nHF 试剂具有更容易处理的优点, 但由于所需的磺酰亚胺盐具有类似的结构, 所以分离是不可能的或依然是非常具有挑战性的。

[0014] 关于 LiFSI-合成, 必须提及的是, 由于反应性, ClSO₂NH₂ 不与第二 SO₂Cl₂ 反应生成双酰亚胺, 因此下文描述的更具反应性的 SO₂ClF 是具有足够化学反应性的非常合适的起始材料。发现 SO₂ClF 可以在没有任何催化剂的情况下通过仅从 SO₂Cl₂ 和无水 HF 进料开始就可以被选择性地制备, 以产生作为销售产物的“刚好”HCl。迄今为止, 如已知的, SO₂FCl 的合成仅描述在氟化催化剂/试剂, 如 DBN × HF 存在下, 如 W002/06083 所述, 但从不没有任何催化剂。该反应工艺还具有以下优点: 需要以双酰亚胺形式应用 NO 氟化步骤, 其中必要地纯化至电池应用所需的质量几乎不可能。

发明内容

[0015] 本发明的目的是克服或基本上避免现有技术的缺点, 并且提供用于制造如上表 I 所示的锂离子电池 (Li 离子电池) 的氟化导电盐的有利工艺, 优选提供用于制造 LiFSI (双-(氟甲基磺酰) 亚胺锂) 的有利工艺, 作为锂离子电池 (Li 离子电池) 的氟化导电盐。特别地, 所述用于锂离子电池 (Li 离子电池) 的氟化导电盐应具有高纯度。因此, 本发明的另一个目的是提供非常好的产率, 并且允许大规模和/或工业生产, 并且避免现有技术的挑战性纯化问题。

[0016] 本发明的目的如权利要求中所限定的那样来解决, 并且在下文中详细描述。下文公开的本发明给出了非常好的产率, 并且允许大规模和/或工业生产, 并且避免了现有技术中存在的挑战性纯化问题。

[0017] 关于本发明的范围, 应注意, 仅出于法律原因而非技术原因, 条件是涉及以下的氟化, 直接或间接前体化合物的任何程序或制造: 除非本文另有明确说明, 否则用高浓度氟气直接氟化化合物, 以及直接由这种用高浓度氟气直接氟化化合物得到的氟化化合物均不脱离本发明的范围。

[0018] 然而, 为了清楚起见, 与上述相反, 通过用高浓度氟气直接氟化化合物直接或间接获得的氟化的直接或间接的前体化合物的用途, 即在制造用于锂离子电池 (Li 离子电池) 的氟化导电盐的工艺中的用途, 被本发明明确地涵盖。

[0019] 为了本发明的目的, 高浓度氟气应理解为氟气 (氟化气体), 其浓度实质上高于、特别是远远高于 15 体积% 或特别是高于 20 体积% 的单质氟 (F₂), 特别是等于远远高于 25 体积% (即, 至少 25 体积%) 的单质氟 (F₂), 优选等于远远高于 35 体积% 或特别是 45 体积% 的

单质氟(F₂),用于化学合成,特别是分别用于制造或制备作为最终产物和/或中间体的氟化无机化合物或氟化有机化合物。

附图说明

[0020] 图1是LiTFSI与三氟磺酸酰胺(TFMSAA)的分离步骤流程图;

[0021] 图2是通过三乙基铵-双-(三氟甲磺酰)-亚胺盐(双-TFMSAA×Net₃)合成LiTFSI的步骤流程图;

[0022] 图3是通过SO₂Cl₂制备双氟磺酸亚胺的步骤流程图;

[0023] 图4是将双-氟磺酸亚胺转化为目标产物LiFSI的步骤流程图。

具体实施方式

[0024] 本发明将根据实施方案详细描述,并且在本文中还可能参考其中所示的实施例和反应方案以及图1-4。

[0025] 在一个方面,本发明优选涉及最重要的导电盐“LiFSI”(双-(氟甲基磺酰)亚胺锂;双(氟甲烷磺酰亚胺)Li盐。本发明的另一方面优选涉及制备用于锂离子电池(Li离子电池)的氟化导电盐的工艺,如上表I所示,优选提供制备LiFSI(双-(氟甲基磺酰)亚胺锂)的有利工艺;作为用于锂离子电池(Li-离子电池)的氟化导电盐的双(氟甲磺酰亚胺)锂盐,其中用于锂离子电池(Li-离子电池)的导电盐的制备经由具有式(III)F-SO₂-Cl(III)(氟硫酸氯化物)的氟化磺酰化合物直接或间接进行;本文中,基团-SO₂-被命名为“磺酰基”。

[0026] 本发明观察到具有式(III)的氟化磺酰化合物F-SO₂-Cl(III)(氟硫酸氯化物)与酰胺的反应性比相应的二氟化物SO₂F₂大得多。

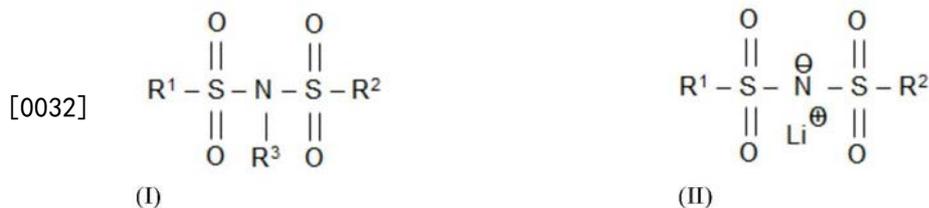
[0027] 在又一方面,本发明优选涉及用于锂离子电池(Li离子电池)的氟化导电盐的制造工艺,如上表I所示,优选提供用于制造LiFSI(双-(氟甲基磺酰)亚胺锂)的有利工艺;双(氟甲基磺酰亚胺)锂盐,作为锂离子电池(Li-离子电池)的氟化导电盐,其中用于锂离子电池(Li-离子电池)的导电盐的制备至少在一个反应步骤中在连续流动反应器中进行,更优选在微反应器中进行。

[0028] 此外,反应,特别是在连续流动反应器中或更优选在微反应器中,在不需要催化剂的情况下进行。

[0029] 在另一方面,本发明优选涉及用于锂离子电池(Li离子电池)的氟化导电盐的制备工艺,如上表I所示,优选提供用于制造LiFSI(双-(氟甲基磺酰)亚胺锂)的有利工艺;双(氟甲磺酰亚胺)锂盐,作为锂离子电池(Li离子电池)的氟化导电盐,其中如本文所定义的双磺酰亚胺的制备直接由相应的氟磺酸酰胺进行,并且例如不经由异氰酸酯作为如Lonza工艺中的附加阶段。然而,如果工业装置中的反应速率偶尔过低,则异氰酸酯中间体可以设想为后退过程。

[0030] 以下实施方案旨在进一步描述本发明的方面,即工艺和用途。

[0031] 在实施方案1中,本发明涉及制造式(I)的氟化双磺酰亚胺的工艺,优选作为用于锂电池应用的相应的式(II)的氟化磺酰亚胺的导电锂盐的前体,



[0033] 其中在式 (I) 和式 (II) 中,

[0034] R1和R2独立地表示氟 (F) 或三氟甲基, 并且

[0035] R3表示氢 (H)、氟 (F), 或R3表示与氮 (N) 一起形成带负电荷的氮 (N⁻) 的电子对, 带正电荷的三烷基铵基团、优选为三乙基铵基团又离子键合到该氮 (N⁻) 上;

[0036] 其中所述工艺包括以下的至少一种或组合:

[0037] (i) 提供具有式 (III) 的氟化磺酰化合物作为式 (I) 的氟化双磺酰亚胺的第一直接或间接前体化合物,

[0038] F-SO₂-Cl (III), (氟硫酸氯化物); 或

[0039] 氟化磺酰化合物, 其选自由以下组成的组: 具有式 (IV)、(V) 或 (VI) 之一的化合物, 条件是所述式 (IV)、(V) 或 (VI) 之一的化合物直接由具有式 (III) 的氟化磺酰化合物获得,

[0040] F-SO₂-OH (IV), CF₃-SO₂-OH (V), CF₃-SO₂-Cl (VI);

[0041] 以及

[0042] (ii) 提供选自由磺酰基氨基化合物 (硫酸酰胺化合物) a) 至 c) 或磺酰基异氰酸酯化合物 d) 至 e) 组成的组的化合物, 作为式 (I) 的氟化双磺酰亚胺的第二前体化合物:

[0043] a) 衍生自 F-SO₂-NH₂ × NH₄F 的 F-SO₂-NH₂ (VII), 其通过使 F-SO₂-Cl 与氨 (NH₃) 反应获得, 或

[0044] b) 衍生自 F₃C-SO₂-NH₂ × NH₄F 的 F₃C-SO₂-NH₂ (VIII), 其通过使 F₃C-SO₂-Cl 与氨 (NH₃) 反应获得, 或

[0045] c) 衍生自 F₃C-SO₂-NH₂ × NH₄F 的 F₃C-SO₂-NH₂ (VIII), 其通过使 F₃C-SO₂-F (TFMSAF, 三氟甲基硫酸氟化物) 与氨 (NH₃) 反应获得,

[0046] d) F-SO₂-N=C=O (IX), 其通过使 F-CN 与 SO₃ 反应获得, 或

[0047] e) F₃C-SO₂-N=C=O (X), 其通过使 CF₃-CN 与 SO₃ 反应获得;

[0048] (iii) 使 (i) 的第一前体化合物与 (ii) 的第二前体化合物每个式 (I) 的氟化双磺酰亚胺反应, 条件是 (ii) 的第二前体化合物,

[0049] (1) 在 a)、b) 和 c) 的情况下, a) 的化合物 (VII)、b) 的化合物 (VII) 或 c) 的化合物 (VII) 与具有式 (III) F-SO₂-Cl 的氟化磺酰化合物, 或与具有式 CF₃-SO₂-Cl 的氟化磺酰化合物 (具有式 (VI) 的氟化磺酰化合物) 反应,

[0050] 得到式 (I) 的氟化双磺酰亚胺, 其中 R3 表示氢 (H), 并且 R1 和 R2 独立地表示氟 (F) 或三氟甲基;

[0051] 或者

[0052] (2) 在 d) 和 e) 的情况下, d) 的化合物 (IX) 或 e) 的化合物 (X) 与具有式 (IV) F-SO₂-OH 的氟化磺酰化合物或与具有式 (V) CF₃-SO₂-OH 的氟化磺酰化合物反应,

[0053] 得到式 (I) 的氟化双磺酰亚胺, 其中 R3 表示氢 (H), 并且 R1 和 R2 独立地表示氟 (F) 或三氟甲基;

[0054] 或者

[0055] (3) 在a)、b)和c)的情况下,a)的化合物(VII)、b)的化合物(VII)或c)的化合物(VII)与 NEt_3 和TFMSAF(三氟甲基硫酸氟化物)反应,

[0056] 以获得式(I)的氟化双磺酰亚胺,其中R3表示与氮(N)一起形成带负电荷的氮(N)的电子对,带正电荷的三烷基铵基团、优选为三乙基铵基团又离子键合到该氮(N)上,优选地,其中R3是 NEt_3 并且式(I)的氟化双磺酰亚胺是双-TFMSAA $\times\text{NEt}_3$;

[0057] 和任选地,

[0058] (4) 使在(1)或(2)下获得的式(I)的氟化双磺酰亚胺与在氟化氢(HF)中的浓缩单质氟(F_2)或在例如乙腈的惰性溶剂中的浓缩单质氟(F_2)进一步反应,其中R3是氢(H),

[0059] 以获得式(I)的氟化双磺酰亚胺,其中R3表示氟(F);

[0060] 和任选地,

[0061] (5) 将在(1)至(4)的任一项下获得的式(I)的氟化双磺酰亚胺转化成相应的式(II)的氟化磺酰亚胺的导电锂盐,优选用于锂电池应用的式(II)的磺酰亚胺,其中R1和R2独立地表示氟(F)或三氟甲基。

[0062] 在实施方案2中,本发明涉及根据实施方案1所述的用于制造式(I)的氟化双磺酰亚胺的工艺,其中所述工艺在没有催化剂的情况下进行。

[0063] 在实施方案3中,本发明涉及根据实施方案1或实施方案2所述的用于制造式(I)的氟化双磺酰亚胺的工艺,其中所述工艺在微反应器中至少一步进行。

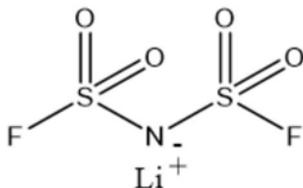
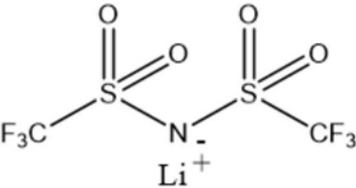
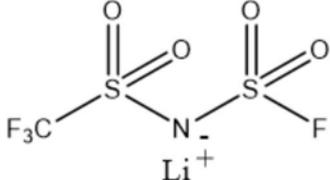
[0064] 在实施方案4中,本发明涉及根据前述实施方案中任一项所述的用于制造式(I)的氟化双磺酰亚胺的工艺,其中所述工艺是用化学式(I)的氟化双磺酰亚胺的第一直接或间接前体化合物进行的,所述第一直接或间接前体化合物是具有化学式(III)的氟化磺酰化合物,

[0065] $\text{F-SO}_2\text{-Cl}$ (III), (氟硫酸氯化物)。

[0066] 在实施例3中,本发明涉及根据前述实施方案中任一项所述的用于制造式(I)的氟化双磺酰亚胺的工艺,其中所述工艺在权利要求1的步骤(ii)中通过提供选自由磺酰基氨基化合物(硫酸酰胺化合物)a)至c)组成的组的化合物作为式(I)的氟化双磺酰亚胺的第二前体化合物来进行。

[0067] 在实施方案6中,本发明涉及根据实施方案1至实施方案4中任一项所述用于制造式(I)的氟化双磺酰亚胺的工艺,其中所述工艺在实施方案1的步骤(ii)中通过提供选自由磺酰基异氰酸酯化合物d)至e)的化合物作为式(I)的氟化双磺酰亚胺的第二前体化合物来进行。

[0068] 在实施方案7中,本发明涉及根据前述实施方案中任一项所述的用于制造式(I)的氟化双磺酰亚胺的工艺,其中所述式(I)的氟化双磺酰亚胺选自由以下项组成的组:

	LiFSI	双(氟甲磺酰)亚胺锂 (双(氟甲磺酰亚胺)Li盐)	
[0069]	LiTFSI	双-(三氟甲磺酰)亚胺锂 (双-(三氟甲磺酰亚胺)Li盐)	
	LiTFSFI	三氟甲磺酰氟磺酰亚胺锂 (三氟甲磺酰氟磺酰亚胺 Li盐)	

[0070] 在实施方案8中,本发明涉及根据实施方案1至实施方案7中任一项所述的用于制造式(I)的氟化双磺酰亚胺的工艺,其中所述式(I)的氟化双磺酰亚胺是双-(氟甲磺酰)亚胺锂(LiFSI,双-(氟甲磺酰亚胺)Li盐)。

[0071] 在实施方案9中,本发明涉及根据实施方案1至8中任一项所述的用于制造氟化化合物的工艺,其中所述反应在至少一个作为连续工艺的步骤中进行,其中所述连续工艺在至少一个连续流反应器中进行,其中上部横向尺寸约 $\leq 5\text{mm}$,或约 $\leq 4\text{mm}$,

[0072] 优选在至少一个微反应器中;

[0073] 更优选地,其中在所述步骤中,至少(b2)氟化反应的步骤是在至少一个微反应器中在以下一种或多种条件下的连续工艺:

[0074] -流速:约10ml/h至约400l/h;

[0075] -温度:约30°C至约150°C;

[0076] -压力:约4巴至约50巴;

[0077] -停留时间:约1秒至约60分钟,优选约1分钟至约60分钟。

[0078] 在实施方案10中,本发明涉及根据实施方案9所述的用于制备化合物的工艺,其中至少一个所述连续流反应器,优选至少一个所述微反应器,独立地是SiC连续流反应器,优选独立地是SiC微反应器。

[0079] 在实施方案11中,本发明涉及选自以下组成的组的前体化合物的用途:

[0080] (i) 作为式(I)的氟化双磺酰亚胺的第一直接或间接前体化合物(1-i)或(1-ii);

[0081] (i-1) 具有式(III)的氟化磺酰化合物,

[0082] F-SO₂-Cl (III), (氟硫酸氯化物);或

[0083] (i-2) 氟化磺酰化合物,其选自由以下组成的组:具有式(IV)、(V)或(VI)之一的化合物,条件是所述式(IV)、(V)或(VI)之一的化合物直接由具有式(III)的氟化磺酰化合物获得,

[0084] F-SO₂-OH (IV), CF₃-SO₂-OH (V), CF₃-SO₂-Cl (VI);

[0085] 或者

[0086] (ii) 选自由磺酰氨基化合物(硫酸酰胺化合物)a)至c)或磺酰异氰酸酯化合物d)

至e)组成的组的化合物,作为式(I)的氟化双磺酰亚胺的第二前体化合物:

[0087] a) 衍生自 $F-SO_2-NH_2 \times NH_4F$ 的 $F-SO_2-NH_2$ (VII),其通过使 $F-SO_2-Cl$ 与氨(NH_3)反应获得,或

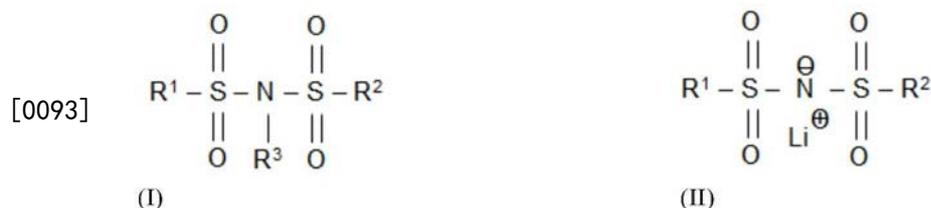
[0088] b) 衍生自 $F_3C-SO_2-NH_2 \times NH_4F$ 的 $F_3C-SO_2-NH_2$ (VIII),其通过使 F_3C-SO_2-Cl 与氨(NH_3)反应获得,或

[0089] c) 衍生自 $F_3C-SO_2-NH_2 \times NH_4F$ 的 $F_3C-SO_2-NH_2$ (VIII),其通过使 F_3C-SO_2-F (TFMSAF,三氟甲基硫酸氟化物)与氨(NH_3)反应获得,

[0090] d) $F-SO_2-N=C=O$ (IX),其通过使 $F-CN$ 与 SO_3 反应获得,或

[0091] e) $F_3C-SO_2-N=C=O$ (X),其通过使 CF_3-CN 与 SO_3 反应获得;

[0092] 在制造式(I)的氟化双磺酰亚胺的工艺中,优选作为用于锂电池应用的相应的式(II)的氟化磺酰亚胺的导电锂盐的前体,



[0094] 其中在式(I)和式(II)中,

[0095] R_1 和 R_2 独立地表示氟(F)或三氟甲基,并且

[0096] R_3 表示氢(H)、氟(F),或 R_3 表示与氮(N)一起形成带负电荷的氮(N^-)的电子对,带正电荷的三烷基铵基团、优选为三乙基铵基团又离子键合到该氮(N^-)上;

[0097] 在实施方案12中,本发明涉及根据实施方案11所述的前体化合物在制造式(I)的氟化双磺酰亚胺的工艺中的用途,优选作为用于锂电池应用的相应的式(II)的氟化磺酰亚胺的导电锂盐的前体,

[0098] 其中至少一种前体化合物在如实施方案11中各自限定的式(I)或式(II)的氟化化合物的制造工艺中的用途在反应中发生,所述反应在至少一个作为连续工艺的步骤中进行,其中所述连续工艺在至少一个连续流反应器中进行,其中上部横向尺寸约 $\leq 5\text{mm}$,或约 $\leq 4\text{mm}$,

[0099] 优选在至少一个微反应器中;

[0100] 更优选地,其中在所述步骤中,至少(b2)氟化反应的步骤是在至少一个微反应器中在以下一种或多种条件下的连续工艺:

[0101] -流速:约 10ml/h 至约 400l/h ;

[0102] -温度:约 30°C 至约 150°C ;

[0103] -压力:约4巴至约50巴;

[0104] -停留时间:约1秒至约60分钟,优选约1分钟至约60分钟。

[0105] 在实施方案13中,本发明涉及根据实施方案12所述的前体化合物的用途,其中至少一种前体化合物在如实施方案11中各自限定的式(I)或式(II)的氟化化合物的制造工艺中的用途在反应中发生,所述反应在至少一个作为连续工艺的步骤中进行,其中所述连续工艺在至少一个连续流反应器中进行,其中上部横向尺寸约 $\leq 5\text{mm}$,或约 $\leq 4\text{mm}$,

[0106] 本发明的微反应器工艺:

[0107] 本发明还涉及根据本发明的制造工艺,其中该工艺是连续工艺,优选其中该连续工艺在微反应器中进行。参见附图。

[0108] 本发明可以使用不止一个微反应器,即,本发明可以使用两个、三个、四个、五个或更多个微反应器,以延长容量或停留时间,例如,最多并联十个微反应器或串联四个微反应器。如果使用多于一个微反应器,那么多个微反应器可以按顺序地或并行地布置,并且如果采用三个或更多个微反应器,则它们可以按顺序地、并行地、或按两者布置。

[0109] 本发明也是非常有利的,在一个实施方案中,其中本发明的工艺任选地在连续流反应器系统中、或优选在微反应器系统中进行。

[0110] 在优选的实施方案中,本发明涉及根据本发明的工艺,其中所述反应作为连续工艺在至少一个步骤中进行,其中该反应在至少一个作为连续工艺的步骤中进行,其中该连续工艺在至少一个具有约 $\leq 5\text{mm}$ 或约 $\leq 4\text{mm}$ 的上部横向尺寸连续流反应器中进行,

[0111] 优选在至少一个微反应器中;

[0112] 更优选地,其中在所述步骤中,至少一个步骤是在至少一个微反应器中在一个或多个以下条件下的连续工艺:

[0113] 流速:约 10ml/h 至约 400l/h ;

[0114] 温度:约 30°C 至约 150°C ;

[0115] 压力:约4巴至约50巴;

[0116] 停留时间:约1秒至约60分钟,优选约1分钟至约60分钟。

[0117] 在另一个优选的实施方案中,本发明涉及根据本发明的工艺,其中至少一个所述连续流反应器,优选至少一个微反应器,独立地是SiC连续流反应器,优选独立地是SiC微反应器。

[0118] 连续流反应器和微反应器:

[0119] 除上述内容外,根据本发明的一个方面,还提供了一种如在工艺发明中使用的并且如本文所述的工厂工程发明,其涉及任选的,以及在一些实施方案中,该工艺甚至首选在微反应器中实现。

[0120] 关于术语“微反应器”:在本发明的一个实施方案中,“微反应器”或“微结构反应器”或“微通道反应器”是一种装置,其中化学反应在具有约 $\leq 1\text{mm}$ 的典型横向尺寸范围内进行;此类限制的典型形式的一个实例是微通道。通常,在本发明的上下文中,术语“微反应器”:“微反应器”或“微结构化反应器”或“微通道反应器”表示其中化学反应在约 $\leq 5\text{mm}$ 的典型横向尺寸范围内进行的装置。

[0121] 微反应器与发生物理工艺的其他设备(诸如微热交换器)一起在微工艺工程领域进行了研究。微反应器通常是连续流反应器(与分批反应器相比)。与常规规模的反应器相比,微反应器具有许多优势,包括能效、反应速度和产率、安全性、可靠性、可扩展性、现场/按需生产以及更高程度的过程控制等方面的巨大改进。

[0122] 微反应器用于“流化学”中以进行化学反应。

[0123] 在流化学中,其中经常使用微反应器,化学反应在连续流动的流中进行,而不是分批生产。分批生产是一种用于制造的技术,其中,在一系列工作站上逐步创建有问题的对象,然后生产不同批次的产物。与单件生产(一次性生产)和大量生产(流水生产或连续生产)一起,它是三种主要生产方法之一。相反,在流化学中,化学反应在连续流动的流中进

行,其中泵使流体移动到管中,并且在管彼此连接的地方,流体彼此接触。如果这些流体是反应性的,则会发生反应。流化学是一种成熟的技术,可在制造大量给定材料时大规模使用。但是,该术语只是最近因其在实验室规模上的应用而被创造出来的。

[0124] 连续流反应器(例如用作微反应器)通常是管状的并且由非反应性材料制造,如现有技术中已知的,并取决于可能的侵蚀剂和/或反应物的特定目的和性质。混合方法包括如在微反应器和静态混合器中单独扩散(例如如果反应器的直径狭窄,例如<1mm)。连续流反应器可以很好地控制反应条件,包括传热、时间和混合。试剂在反应器中的停留时间,即反应被加热或冷却的时间,由反应器的体积和通过它的流速计算得出:停留时间=反应器体积/流速。因此,为了获得更长的停留时间,可以更缓慢地泵送试剂,可以使用更大容量的反应器,和/或甚至可以串联放置几个微反应器,如果完成反应步骤需要的话,可以在它们之间仅放置一些圆筒以增加停留时间。在后一种情况下,在每个微反应器之后的旋风分离器有助于使形成的HCl逸出并积极影响反应性能。生产率可以从每分钟毫升到每小时升不等。

[0125] 流反应器的一些实例是旋转盘式反应器(Colin Ramshaw);纺丝管反应器;多室流反应器;振荡流反应器;微反应器;六角反应器;以及吸气式反应器。在吸气式反应器中,泵推动一种试剂,该试剂导致反应物被吸入。还要提到的是活塞流反应器和管状流反应器。

[0126] 在本发明中,在一个实施方案中,特别优选采用微反应器。

[0127] 在优选实施方案中,在根据本发明的用途和工艺中,本发明使用微反应器。但是要注意的是,在本发明的更一般的实施方案中,除了本发明的所述优选实施方案是使用微反应器以外,可以使用其他如本文所定义,例如,优选上部横向尺寸至多约1cm的管状连续流反应器。因此,此类连续流反应器优选具有至多约 $\leq 5\text{mm}$ 或约 $\leq 4\text{mm}$ 的上部横向尺寸,这是指本发明的优选实施方案,例如优选微反应器。连续操作一系列STR是另一种选择,但与使用微反应器相比,较不优选。

[0128] 在本发明的上述实施方案之前,例如优选管状连续流反应器的最小横向尺寸可以为约 $>5\text{mm}$;但通常不超过1cm。因此,例如,例如优选管状连续流反应器的横向尺寸可以在约 $>5\text{mm}$ 至约1cm的范围内,并且可以是介于两者之间的任何值。例如,优选管状连续流反应器的横向尺寸可以为约5.1mm、约5.5mm、约6mm、约6.5mm、约7mm、约7.5mm、约8mm、约8.5mm、约9mm、约9.5mm、约10mm,或者可以是介于所述值之间的任何值。

[0129] 在之前的本发明的使用微反应器的实施方案中,优选微反应器的最小横向尺寸可为至少约0.25mm,优选至少约0.5mm;但微反应器的最大横向尺寸不超过约 $\leq 5\text{mm}$ 。因此,例如优选的微反应器的横向尺寸可以在约0.25mm至约 $\leq 5\text{mm}$ 的范围内,优选在约0.5mm至约 $\leq 5\text{mm}$ 的范围内,并且可以是介于两者之间的任何值。例如,优选的微反应器的横向尺寸可以是约0.25mm、约0.3mm、约0.35mm、约0.4mm、约0.45mm和约5mm,或者可以是介于所述值之间的任何值。

[0130] 如前所述,在本发明的实施方案中,其最广泛的含义是采用优选上部横向至多约1cm的管状连续流反应器。此类连续流反应器例如是活塞流反应器(PFR)。

[0131] 活塞流反应器(PFR),有时也称为连续管状反应器、CTR或活塞流反应器,是一种用于在圆柱几何形状的连续流动系统中进行并描述化学反应的反应器。PFR反应器模型用于预测此类设计的化学反应器的行为,以便可以估算关键的反应器变量,如反应器的尺寸。

[0132] 可以将流经PFR的流体建模为流经反应器的一系列无限薄的相干“塞子”,每个塞

子在反应器的轴向上行进,每个塞子的成分均一,并且每个塞子的成分与其前后不同。关键的假设是,当塞子流过PFR时,流体在径向(即横向)上完全混合,而在轴向(向前或向后)上不完全混合。

[0133] 因此,本文所用的用于定义在本发明的上下文中使用的反应器类型的术语如“连续流反应器”、“活塞流反应器”、“管状反应器”、“连续流反应器系统”、“活塞流反应器系统”、“管状反应器系统”、“连续流系统”、“活塞流系统”、“管状系统”是彼此同义的,并且可以互换。

[0134] 反应器或系统可以布置为多个管,该管可以是例如线性的、环形的、曲折的、圆形的、盘绕的、或其组合。例如,如果是盘绕的,则反应器或系统也称为“盘管反应器”或“盘管系统”。

[0135] 在径向方向上,即在横向方向上,此类反应器或系统可具有至多约1cm的内径或内横截面尺寸(即,分别径向尺寸或横向尺寸)。因此,在一个实施方案中,反应器或系统的横向尺寸可以在约0.25mm至约1cm的范围内,优选约0.5mm至约1cm,更优选约1mm至约1cm。

[0136] 在进一步的实施方案中,反应器或系统的横向尺寸可以在约 $>5\text{mm}$ 至约1cm,或约5.1mm至约1cm的范围内。

[0137] 如果横向尺寸最大为至多约 $\leq 5\text{mm}$,或至多约 $\leq 4\text{mm}$,则该反应器称为“微反应器”。因此,在更进一步的微反应器实施方案中,反应器或系统的横向尺寸可以在约0.25mm至约 $\leq 5\text{mm}$,优选约0.5mm至约 $\leq 5\text{mm}$,更优选约1mm至约 $\leq 5\text{mm}$ 的范围内;或反应器或系统的横向尺寸可以在约0.25mm至约 $\leq 4\text{mm}$,优选约0.5 mm至约 $\leq 4\text{mm}$,更优选约1mm至约 $\leq 4\text{m}$ 的范围内。

[0138] 如果反应物是固体,惰性溶剂则可以使用。因此,如果使用原料,则将所述固体原料溶解在惰性溶剂中。合适的溶剂是例如乙腈、或全氟化或部分氟化的烷烃(如五氟丁烷(365mfc))、直链或环状的部分氟化或全氟化的醚(如 $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-OCHF}_2$ (E245)或八氟四氢呋喃)。通常,如果可行,或在第一次合成之后,产物本身也可用作惰性溶剂。

[0139] 在本发明的替代实施方案中,还任选地期望使用除微反应器之外的另一连续流反应器,优选地,例如,如果在卤化或氟化中使用(促进卤化,例如卤化或优选卤化)的催化剂组合物往往在反应过程中变得粘稠,或者作为所述催化剂本身已经是粘稠的。在这种情况下,连续流反应器,即在其中限制进行化学反应的装置,其下部横向尺寸大于微反应器的上述横向尺寸,即大于约1mm,但其中上部横向尺寸为约 $\leq 4\text{mm}$ 。因此,在本发明的该替代实施方案中,采用连续流反应器,术语“连续流反应器”优选表示其中化学反应在限制下进行的装置,其典型的横向尺寸为约 $\geq 1\text{mm}$ 至约 $\leq 4\text{mm}$ 。在本发明的此类实施方案中,特别优选采用具有所述横向尺寸的活塞流反应器和/或管状流反应器作为连续流反应器。同样,在本发明的此类实施方案中,与采用微反应器的实施方案相比,特别优选在连续流反应器中,优选在具有所述横向尺寸的活塞流反应器和/或管状流反应器中,采用较高的流速。例如,每个与本文中针对微反应器指出的典型流速相比,此类较高的流速分别高出约2倍、高出约3倍、高出约4倍、高出约5倍、高出约6倍、高出约7倍、或高出约 ≥ 1 至约 ≤ 7 倍、高出约 ≥ 1 至约 ≤ 6 倍、高出约 ≥ 1 至约 ≤ 5 倍、高出约 ≥ 1 约 ≤ 4 倍、高出约 ≥ 1 至约 ≤ 3 倍、或高出约 ≥ 1 至约 ≤ 2 倍中的任何中间流速。优选地,在本发明的该实施方案中采用的所述连续流反应器,更优选活塞流反应器和/或管状流反应器配置有本文定义的用于微反应器的构造材料。例如,此类

建筑材料是碳化硅 (SiC) 和/或合金,如高度耐腐蚀的镍铬钼钨合金,例如Hastelloy®,如本文针对微反应器所述。

[0140] 本发明的一个非常特殊的优势是采用了具有上述横向尺寸的微反应器或连续流反应器,分离步骤的数量可以减少和简化,并且可以省去时间和能源消耗,例如,中间蒸馏步骤。尤其是,使用微反应器或具有前述横向尺寸连续流反应器的本发明的特别优势在于,可以采用简单的相分离方法进行分离,并且可以将未消耗的反应组分再循环到工艺中,或适当地或根据需要以其他方式用作产品本身。

[0141] 除了根据本发明的使用微反应器的本发明的优选实施方案之外,除了使用微反应器之外或作为替代,还可以分别采用活塞流反应器或管状流反应器。

[0142] 活塞流反应器或管状流反应器及其操作条件分别是本领域技术人员众所周知的。

[0143] 尽管在本发明中,根据情况,特别优选使用上部横向尺寸分别为约 $\leq 5\text{mm}$ 或约 $\leq 4\text{mm}$ 的连续流反应器,特别是微反应器,但可以想象有人放弃了微反应器,而分别采用活塞流反应器或湍流反应器,那么当然会损失产率、延长停留时间、提高温度。但是,这可能具有潜在的优势,考虑到上述可能不利的产率损失,即优势为由于活塞流反应器的管或通道的直径大于微反应器的管或通道的直径,减小了可能发生堵塞的可能性(非理想驱动方式的焦油颗粒形成)。

[0144] 然而,使用活塞流反应器或管状流反应器的这种变体的可能存在的缺点也可能仅被视为主观的观点,但另一方面,在区域或生产设施的某些工艺约束下可能仍然是适当的,考虑到其他优势或避免了限制,认为产率损失不太重要,甚至可以接受。

[0145] 在下文中,在使用微反应器的上下文中更具体地描述本发明。优选地,根据本发明使用的微反应器是陶瓷连续流反应器,更优选是SiC(碳化硅)连续流反应器,并且可以用于多规模的材料生产。在集成的热交换器和结构SiC材料中,它可以对具有挑战性的流化学应用提供最佳控制。流水产生反应器的紧凑的模块化结构有利于:对不同工艺类型的长期灵活性;可达到一定的生产量(5至400l/h);在空间有限的情况下加强化学生产;无与伦比的化学相容性和热控制。

[0146] 例如,陶瓷(SiC)微反应器有利的是扩散结合的3M SiC反应器,特别是无钎焊和无金属的反应器,具有FDA认证的构造材料或其他药物监管机构(例如EMA)认证的构造材料的出色传热和传质、优异的化学相容性。碳化硅(SiC)也称为金刚砂,含有硅和碳,并且是本领域技术人员众所周知的。例如,合成SiC粉末已大量生产并加工用于多种技术应用。

[0147] 例如,在本发明的实施方案中,目的是通过一种方法来实现的,其中至少一个反应步骤在微反应器中进行。特别地,在本发明的优选实施方案中,目的是通过一种方法来实现的,其中至少一个反应步骤在包含SiC(“SiC微反应器”)或由SiC(“SiC微反应器”)制成的微反应器中进行,或者在包含合金(例如哈氏合金C)或由合金(哈氏合金C)制成的微反应器中进行,各自如下文更详细地定义。

[0148] 因此,例如但不限于,在本发明的一个实施方案中,该微反应器适合于(优选工业)生产,“SiC微反应器”包含SiC或由SiC(碳化硅;例如由道康宁(Dow Corning)G1SiC型或Chemtrix MR555 Plant-rix提供的SiC),例如提供每小时约5至约400千克的生产能力;或不限于例如在本发明的另一个实施方案中,适用于工业生产的微反应器包含由Ehrfeld提供的Hastelloy C或由其制成。这种微反应器特别适合于(优选工业)生产根据本发明的氟

化产物。

[0149] 为了满足对生产规模的流量反应器提出的机械和化学要求,Plantrix模块由3MTMSiC(C级)制成。使用获得专利的3M(EP 1 637 271 B1和国外专利)扩散粘结技术生产的所得整体反应器是气密性的,并且没有焊接线/接头和钎焊剂。有关Chemtrix MR555 Plantrix的更多技术信息,可在Chemtrix BV于2017年出版的小册子《CHEMTRIX-可扩展流动化学-技术信息 Protrix® (CHEMTRIX-Scalable Flow Chemistry-Technical Information Protrix®)》中找到,该技术信息通过引用整体并入本文。

[0150] 除了上述实施例之外,在本发明的其他实施方案中,通常,来自其他制造商并且如技术人员已知的SiC当然可以用于本发明中。

[0151] 因此,在本发明中,也可以使用Chemtrix公司的Protrix®作为微反应器。Protrix®是由3M®碳化硅制成的模块化连续流反应器,具有出色的耐化学性和传热性。为了满足对反应器的机械和化学要求,Protrix®模块由3M® SiC(C级)制成。使用获得专利的3M(EP 1 637 271 B1和国外专利)扩散粘结技术生产的所得整体反应器是气密密封的,没有焊接线/接头和钎焊剂。这种制造技术是一种生产方法,可提供固态SiC反应器(热膨胀系数= $4.1 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)。

[0152] Protrix®设计用于0.2至20ml/min的流速以及最高25巴的压力,允许用户开发实验室规模的连续流工艺,随后过渡到用于材料生产的Plantrix® MR555($\times 340$ 比例系数)。Protrix®反应器是具有以下优势的独特流式反应器:具有集成式热交换器的扩散结合式3M® SiC模块,可提供无级的热控制和优异的耐化学性;在标准通风柜中安全使用g级的极端反应条件;在试剂输入数量、容量或反应时间方面进行高效灵活的生产。Protrix®流反应器的通用规格概述如下:可能的反应类型是例如 $A+B \rightarrow P1+Q$ (或 $C \rightarrow P$),其中术语“A”、“B”和“C”代表离析物,“P”和“P1”代表产物,“Q”代表淬灭剂;产量(ml/min)为约0.2至约20;通道尺寸(mm)为 1×1 (预热和混合区)、 1.4×1.4 (停留通道);进料1至3;模块尺寸(宽 \times 高)(mm)为 110×260 ;框架尺寸(宽 \times 高 \times 长)(mm)为约 $400 \times 300 \times 250$;每个模块的模块数量是一个(最小)至四个(最大)。有关ChemtrixProtrix®反应器的更多技术信息,可在Chemtrix BV于2017年出版的小册子《CHEMTRIX-可扩展流动化学-技术信息 Protrix® (CHEMTRIX-Scalable Flow Chemistry-Technical Information Protrix®)》中找到,该技术信息全文以引用方式并入本文。

[0153] 道康宁G1SiC型微反应器可扩展至工业生产,也适合于工艺开发和小分批生产,其尺寸可表征如下:典型反应器尺寸(长 \times 宽 \times 高)为 $88\text{cm} \times 38\text{cm} \times 72\text{cm}$;典型的流体模块尺寸为 $188\text{mm} \times 162\text{mm}$ 。道康宁G1SiC型微反应器的特点可归纳如下:出色的混合和热交换;获得专利的HEART设计;内部体积小;停留时间长;高度灵活且用途广泛;高化学耐久性,使其适用于高pH值的化合物,尤其是氢氟酸;用于建筑材料的混合玻璃/SiC溶液;与其他先进流反应器进行无缝放大。道康宁G1SiC型微反应器的典型规格如下:流速为约 30ml/min 至约 200ml/min ;操作温度为约 -60°C 至约 200°C ,操作压力为约18barg(“barg”是表压的单位,即以巴计的高于环境压力或大气压的压力单位);使用的材料是碳化硅、PFA(全氟烷氧基烷烃)、全氟弹性体;内部容积为10ml的流体模块;选项:监管机构认证,例如分别为FDA或EMA。道康宁G1SiC型微反应器的反应器配置具有多种用途的特征,并且可以定制配置。可以在所述反应器上的任何地方添加注入点。

[0154] Hastelloy®C是一种化学式为NiCr21Mo14W的合金,也称为“合金22”或“Hastelloy®C-

22”。所述合金是众所周知的高耐蚀镍铬钼钨合金，并且具有优异的抗氧化还原性和混合酸的能力。所述合金用于烟气脱硫厂、化学工业、环境保护系统、废物焚烧厂、污水处理厂。除了上述实施例之外，在本发明的其他实施方案中，通常，来自其他制造商的并且通常是本领域技术人员已知的镍铬钼钨合金也可以用于本发明。基于总合金组成为 100%，此类镍铬钼钨合金的典型化学组成（均以重量%计）为：作为主要成分（余量）的Ni（镍）至少约 51.0%，例如在约 51.0% 至约 63.0% 的范围内；Cr（铬）在约 20.0% 至约 22.5% 的范围内，Mo（钼）在约 12.5% 至约 14.5% 的范围内，W（分别为钨(tungsten) 或钨(wolfram)）在约 2.5 至 3.5% 的范围内；以及Fe（铁）的含量至多为约 6.0%，例如在约 1.0% 至约 6.0% 的范围内，优选在约 1.5% 至约 6.0% 的范围内，更优选在约 2.0% 至约 6.0% 的范围内。任选地，基于总合金组成的百分比为 100%，Co（钴）在合金中存在的量可以至多约 2.5%，例如在约 0.1% 至约 2.5% 的范围内。任选地，基于总合金组成的百分比为 100%，V（钒）在合金中存在的量可以至多约 0.35%，例如在约 0.1% 至约 0.35% 的范围内。同样，基于总合金组成的百分比为 100%，任选地少量（即 $\leq 0.1\%$ ）的其他元素痕量物质，例如独立地C（碳）、Si（硅）、Mn（锰）、P（磷）和/或S（硫）。在少量（即 $\leq 0.1\%$ ）其他元素的情况下，基于总合金组成的百分比为 100%，所述元素例如C（碳）、Si（硅）、Mn（锰）、P（磷）和/或S（硫）各自独立存在的量至多约 0.1%，例如各自独立地在约 0.01% 至约 0.1% 的范围内，优选各自的量独立地至多约 0.08%，例如各自独立地在约 0.01% 至约 0.08% 的范围内。例如，基于总合金组成的百分比为 100%，所述元素例如C（碳）、Si（硅）、Mn（锰）、P（磷）和/或S（硫）分别独立存在的量为（每个值作为大约值）： $C \leq 0.01\%$ 、 $Si \leq 0.08\%$ 、 $Mn \leq 0.05\%$ 、 $P \leq 0.015\%$ 、 $S \leq 0.02\%$ 。通常，在上述合金组成中找不到痕量的任何以下元素：Nb（铌）、Ti（钛）、Al（铝）、Cu（铜）、N（氮）和Ce（铈）。

[0155] Hastelloy® C-276合金是第一种可减轻焊接隐忧的锻造镍铬钼材料（由于碳和硅含量极低）。因此，它在化学过程和相关行业中被广泛接受，并且在许多腐蚀性化学品中已证明的性能已有50年的历史。像其他镍合金一样，它具有延展性，易于成型和焊接，并且在含氯溶液中具有出色的抗应力腐蚀开裂性（奥氏体不锈钢易于降解的一种形式）。凭借其较高的铬和钼含量，它能够承受氧化性和非氧化性酸，并在存在氯化物和其他卤化物的情况下表现出出色的抗点蚀和缝隙侵蚀的能力。基于总成分为 100%，以重量%计的标称组成为：Ni（镍）57%（余量）；Co（钴）2.5%（最大）；Cr（铬）16%；Mo（钼）16%；Fe（铁）5%；W（分别为钨(tungsten) 或钨(wolfram)）4%；含量较低的其他成分可以是Mn（锰）至多1%（最大）；V（钒）至多0.35%（最大）；Si（硅）至多0.08%（最大）；C（碳）0.01（最大）；Cu（铜）至多0.5%（最大）。

[0156] 在本发明的另一个实施方案中，例如但不限于，适合于所述生产，优选地用于所述工业生产的微反应器是 SiC微反应器，其包含SiC或仅由SiC作为建筑材料（硅碳化物；例如由道康宁公司提供的G1SiC型或Chemtrix MR555 Plantrix提供的SiC）制成，例如提供每小时约5到约400千克的生产能力。

[0157] 根据本发明，当然可以在根据本发明的氟化产物的生产中，优选在工业生产中，使用一种或多种微反应器，优选一种或多种SiC微反应器。如果在根据本发明的氟化产物的生产中，优选在工业生产中，使用多于一个微反应器，优选多于一个SiC微反应器，则这些微反应器，优选这些SiC微反应器，可以并行使用和/或后续安排。例如，可以并行和/或连续布置

使用两个、三个、四个或更多个微反应器,优选两个、三个、四个或更多个SiC 微反应器。

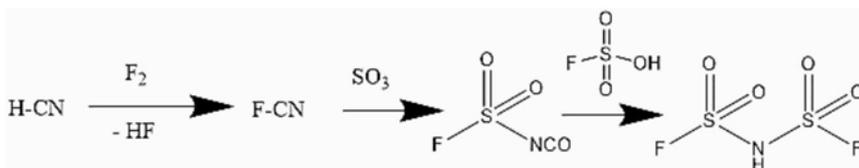
[0158] 对于实验室研究,例如在适用的反应和/或放大条件下,不限于例如作为微反应器,Chemtrix公司的Plantrix 型反应器是合适的。物,“P”和“P1”代表产物,“Q”代表淬灭剂。有时,如果微反应器的垫片是用HDPTFE以外的材料制成的,则在短时间操作后会由于溶胀而很快发生泄漏,因此HDPTFE垫片可确保微反应器的长时间运行,并涉及其他设备部件如沉降器和蒸馏塔。

[0159] 例如,工业流反应器(“IFR”,例如Plantrix®MR555)由容纳在(未润湿的)不锈钢框架内的SiC模块(例如3M®SiC)组成,通过该模块可以使用标准Swagelok配件连接进料管线和工作介质。当与工作介质(热流体或蒸汽)结合使用时,可使用集成式热交换器在模块内对过程流体进行加热或冷却,并以锯齿形或双锯齿形介孔结构进行反应,以实现以下目的:产生活塞流并具有高热交换能力。基本的IFR(例如Plantrix®MR555)系统包括一个SiC模块(例如3M®SiC)、混合器(“MRX”),可进行A+B→P类型反应。模块数量的增加导致反应时间和/或系统产率的提高。添加淬灭Q/C模块可将反应类型扩展到A+B→P1+Q(或C)→P,并且封板提供两个温度区。在此,术语“A”、“B”和“C”代表反应物,“P”和“P1”代表产物,“Q”代表淬灭剂。

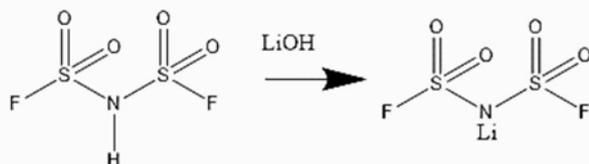
[0160] 工业流反应器(“IFR”,例如Plantrix®MR555)的典型尺寸为:4×4(“MRX”,混合器)和5×5(MRH-I/MRH-II;“MRH”表示停留模块);模块尺寸(宽×高)为200mm×555mm;框架尺寸(宽×高)为322mm×811mm。工业流反应器(“IFR”,例如Plantrix®MR555)的典型通过量例如在约50h至约400l/h的范围内。另外,取决于所使用的流体性质和工艺条件,工业流反应器(“IFR”,例如Plantrix®MR555)的通过量例如也可以>400l/h。停留模块可以串联放置,以提供所需的反应量或产率。可以串联放置的模块数量取决于流体属性和目标流速。

[0161] 工业流反应器(“IFR”,例如Plantrix®MR555)的典型操作或工艺条件例如为:约-30℃至约200℃的温度范围;温差(工作-处理)<70℃;进料1至3;在约200℃的温度下,最大工作压力(工作流体)约5巴;在约≤200℃的温度下,最大工作压力(处理流体)约25巴。

[0162] 氟磺酰异氰酸酯可以经由FCN制备,如方案A所示:



[0163]



[0164] 氟化产物氟氰化物(F-CN)可作为原料制备用于锂离子电池的导电盐。

[0165] 然而,关于本发明的范围,应注意,仅出于法律原因而非技术原因,条件是氟氰化物(F-CN)仅用来制造用于锂离子电池的导电盐的用途,仅衍生自氟氰化物(F-CN)用于锂离子电池的导电盐的任何制造工艺,以及由包括至少一步法的氟氰化物(F-CN)的此类用途或制造而得的用于锂离子电池的导电盐本身,包括在本发明的范围内。因此,本发明的范围不包括通过用包含高浓度F₂-气体或由高浓度F₂-气体组成的氟化气体直接氟化来制造氟氰化

制造三氟磺酰氟 ($\text{CF}_3\text{SO}_2\text{F}$)。

[0176] 直接氟化的微反应器工艺:

[0177] 方案A至D中的反应还可以涉及通过直接氟化制备氟化化合物的工艺,其中该工艺是连续工艺,优选其中该连续工艺在微反应器中进行。

[0178] 关于本发明的范围,应注意,仅出于法律原因而非技术原因,条件是用高浓度氟气对化合物进行直接氟化的氟化、直接或间接前体化合物的任何程序或制造:除非本文另有明确说明,否则用高浓度氟气直接氟化化合物,以及直接由这种用高浓度氟气直接氟化化合物得到的氟化化合物均不脱离本发明的范围。

[0179] 然而,为了清楚起见,与上述相反,通过用高浓度氟气直接氟化化合物直接或间接获得的氟化的直接或间接的前体化合物的用途,即在制造用于锂离子电池(Li离子电池)的氟化导电盐的工艺中的用途,被本发明明确地涵盖。

[0180] 直接氟化:通过使起始化合物,例如根据本发明的无机起始化合物或有机起始化合物,分别与单质氟(F_2) 化学反应而将一个或多个氟原子引入化合物中,使得一个或多个氟原子分别共价结合到氟化无机化合物或有机化合物中。

[0181] 为了本发明的目的,高浓度氟气应理解为氟气(氟化气体),其浓度实质上高于、特别是远远高于15体积%或特别是高于20体积%的单质氟(F_2),特别是等于远远高于25体积%(即,至少25体积%)的单质氟(F_2),优选等于远远高于35体积%或特别是45体积%的单质氟(F_2),用于化学合成,特别是分别用于制造或制备作为最终产物和/或中间体的氟化无机化合物或氟化有机化合物。

[0182] 在本文中,直接氟化特别地利用其中单质氟(F_2)以高浓度存在的氟化气体,并且涉及分别通过使用氟化气体的直接氟化来制造氟化无机化合物或氟化有机化合物的工艺,氟化气体中单质氟(F_2)以高浓度存在。

[0183] 例如,使用其中单质氟(F_2)以高浓度存在的氟化气体,例如单质氟(F_2)的浓度,特别是等于远远高于15体积%或20体积%(即,至少15%或20体积%)、且优选至少25体积%;且分别涉及通过使用氟化气体的直接氟化制备氟化无机化合物或氟化有机化合物的工艺,其中单质氟(F_2)以高浓度存在。

[0184] 本发明的氟化工艺可以分批或以连续方式进行。如果本发明的工艺分批进行,则可以使用柱式(塔式)反应器。如果本发明的工艺是连续的,则可以使用微反应器。如果需要,也可以在柱式(塔式)反应器(气体洗涤器系统)中连续进行本发明的工艺。然而,优选在微反应器中进行本发明的连续工艺。

[0185] 特别地,在一个方面,可以使用氟化气体,其中单质氟(F_2)以实质上高于、特别地远远高于至少按单质氟(F_2)体积计10%,尤其是等于远远高于15体积%或20体积%(即至少15体积%或20体积%),优选至少25体积%,用于分别在包含或由具有一个或多个能够通过卤化反应取代的氢原子的起始化合物组成的液体介质中制造氟化无机化合物或氟化有机化合物的工艺,并且优选至少25体积%具有一个或多个能够通过卤化反应被取代的氢原子,优选其中含氟气体中的氟(F_2)的高浓度范围为实质上高于、特别地远远高于15体积%或20体积%(即至少15体积%或20体积%),并且优选至少20体积%,各自至多100体积%,优选等于或大于25体积%且至100体积%(体积%)。

[0186] 现在发现,优选在特殊设备中并且具有特殊的反应器设计,例如微反应器或填充

床塔(优选由Hastelloy制成),尤其是含有填料例如金属填料(例如Hastelloy)或塑料填料的填充床塔,优选其中塔(例如由Hastelloy制成)填充有E-TFE或金属填料(Hastelloy),例如每个直径约10mm,可从Raschig获得(<http://www.raschig.de/Fllkrper>)。填料的类型非常灵活,可以使用由哈氏合金制成的Raschigs Pall-Rings,也可以有利地使用E-TFE填料。

[0187] 在所述特殊设备中并且在具有特殊反应器设计的情况下,例如微反应器或填充床塔(优选由Hastelloy制成)中,氟气的浓度实质上高于、特别是远远高于按单质氟(F₂)的体积计15%或20%,尤其是等于远远高于按单质氟(F₂)的体积计20%(即至少20体积%),优选等于远远高于按单质氟(F₂)的体积计25%,该氟气可以用于化学合成,特别是分别用于制备氟化无机化合物或氟化有机化合物作为最终产物和/或中间体,用于农业、医药、电子、催化剂、溶剂和其它功能性化学应用。本工艺允许用F₂气体进行氟化化学反应,其浓度优选等于实质上高于、特别是远远高于按单质氟(F₂)的体积计25%。在应用本氟化工艺中,有可能在F₂直接从F₂电解反应器(氟电解槽)排出时用F₂进行化学反应。氟电池产生的氟气的代表性组成为97%F₂、至多3%CF₄(由于电极损坏而形成)、例如痕量HF、NO₂、OF₂、COF₂,每种%均以体积计并且基于含氟气体的总体积为100体积%。

[0188] 在氟化气体中,单质氟(F₂)可用惰性气体稀释。惰性气体则构成氟化气体中的实质差异(例如,可能只有少量的副产物(例如CF₄),不超过约5体积%,优选不超过约3体积%,仅痕量的杂质(例如HF、NO₂、OF₂、COF₂))。

[0189] 惰性气体是在一组给定条件下不会发生化学反应的气体。稀有气体通常不与许多物质发生反应,在历史上被称为惰性气体。通常使用惰性气体以避免不必要的化学反应降解样品。这些不良的化学反应通常是与空气中的氧气和水分发生的氧化和水解反应。

[0190] 典型的惰性气体是稀有气体,非常常见的惰性气体氮气(N₂)。稀有气体(历史上也是惰性气体;有时也称为气源(aerogen))组成一组具有相似性质的化学元素;在标准条件下,它们都是无味、无色、单原子气体,化学反应性很低。自然产生的六种稀有气体是氦气(He)、氖气(Ne)、氩气(Ar)、氪气(Kr)、氙气(Xe)和放射性的氡气(Rn)。

[0191] 纯化的氩气和氮气由于其自然丰度高(空气中N₂为78.3%,Ar为1%)而具有较低的相对成本,因此最常用作惰性气体。如本文所定义,优选的是氮气(N₂)作为惰性气体,用于将氟化气体中的单质氟(F₂)稀释至所需但仍为高的浓度。

[0192] 通常,根据目标氟化产物和氟化程度,根据所需的化学计量(有时略有过量),将含有单质氟(F₂)的氟化气体供入微反应器中,并使其适应反应速度。

[0193] 本发明可以使用不止一个微反应器,即,氟化工艺可以使用两个、三个、四个、五个或更多个微反应器,以延长容量或停留时间,例如,最多并联十个微反应器或串联四个微反应器。如果使用多于一个微反应器,那么多个微反应器可以按顺序地或并行地布置,并且如果采用三个或更多个微反应器,则它们可以按顺序地、并行地、或按两者布置。

[0194] 氟化工艺也是非常有利的,在一个实施方案中,其中本发明的直接氟化任选在连续流反应器系统中,或优选在微反应器系统中进行。

[0195] 在优选的氟化工艺中,氟化反应在至少一个作为连续工艺的步骤中进行,其中该连续工艺在至少一个具有约≤5mm或约≤4mm的上部横向尺寸连续流反应器中进行,

[0196] 优选在至少一个微反应器中;

[0197] 更优选地,其中所述氟化反应是在至少一个微反应器中在一个或多个以下条件下的连续工艺:

[0198] -流速:约10ml/h至约400l/h;

[0199] -温度:约30°C至约150°C;

[0200] -压力:约4巴至约50巴;

[0201] -停留时间:约1秒至约60分钟,优选约1分钟至约60分钟。

[0202] 在另一个优选的工艺中,氟化涉及制备根据本发明的化合物的工艺,其中至少一个所述连续流反应器,优选至少一个微反应器独立地为SiC连续流反应器,优选独立地为SiC微反应器。

[0203] 以下实施例旨在进一步说明本发明而不限制其范围。

[0204] 实施例

[0205] 根据本发明制备下列化合物或中间体。

[0206] HF为F源,由SO₂Cl₂,通过SO₂FCl,制备LiFSI。

[0207] 实施例1:

[0208] 无催化剂无氟化剂存在合成SO₂ClF。

[0209] SO₂ClF是通过将HF(无水的)加入到SO₂Cl₂中分批合成的,例如在具有HDPTFE内衬的Roth高压釜中,1个深管和一个出口,在气相(压力保持在10巴),在室温下,(没有任何催化剂,在HCl的放出下,或在微反应器系统中连续地进行)。因此,将110g(0.82mol)亚硫酸氯装入250ml具有HPTFE内衬的高压釜(Roth公司)中,关闭高压釜后,将82.1g(4.1mol)无水HF从N₂加压的气瓶中从液相通过深管加入高压釜中。然后用油浴(压力保持在10巴)将高压釜缓慢加热至50°C,并使形成的HCl通过压力阀逃逸到洗涤器中。

[0210] 反应方案1:



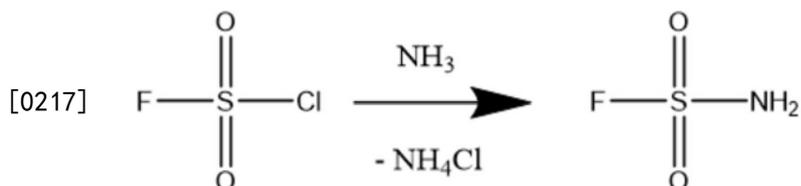
[0212] 在99.9%的HCl已经离开高压釜(通过分析洗涤器中的氯化物计算)之后,将剩余含量(其几乎为100%SO₂ClF+HF)转移到不锈钢塔中并且在5巴下从HF中蒸馏出SO₂ClF,产率:94%(91g)。高挥发性SO₂ClF(bp(沸点):7°C)再次放入高压釜中,冷却至-30°C,作为下一步骤的准备。

[0213] 实施例2:

[0214] SO₂ClF向FSO₂NH₂的转化。

[0215] 现在向根据实施例1制备的90g(0.77mol)高压釜内容物,将32.4g(1.9mol)NH₃进料到高压釜中。使混合物升温,并通过在50°C下再保持3h来完成反应。将高压釜冷却至室温,将剩余压力释放到洗涤器中,然后,将形成的氯化铵滤出,形成氟磺酰胺,最终得到黄色至棕色液体FSO₂NH₂(97%纯度(GC))。

[0216] 反应方案2:



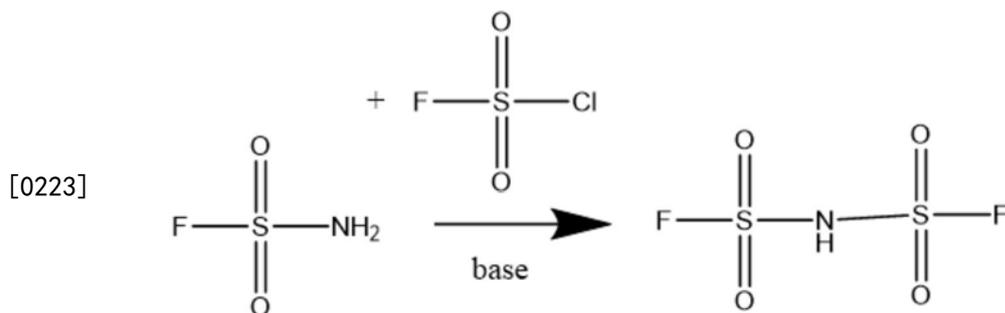
[0218] 备注：由于 SO_2ClF 比 SO_2Cl_2 更具反应性，因此可以避免和省去通过使用危险化学品（如在其它参考文献中）转化成异氰酸酯。

[0219] 实施例3：

[0220] FSO_2NH_2 向 $\text{FSO}_2\text{NHSO}_2\text{F}$ 的转化。

[0221] 在下一步骤中，向实施例2的氟磺酰胺中加入1.01标准化学计量的另一种 ClSO_2F （根据实施例1制备），随后加入1.01标准化学计量的 NH_3 ，将其在 50°C 下保持2小时。冷却并膨胀至大气压后，再次滤出形成的 NH_4Cl 。分离棕色固体，其特征为双-氟磺酰亚胺。其它比 NH_3 更容易处理的碱，如 NEt_3 、 DBN 、 DBU 、 DMAP 、吡啶也是可能的或者可以作为促进剂加入，但是这种替代方案更难以从产物中分离。

[0222] 反应方案3：



base 碱

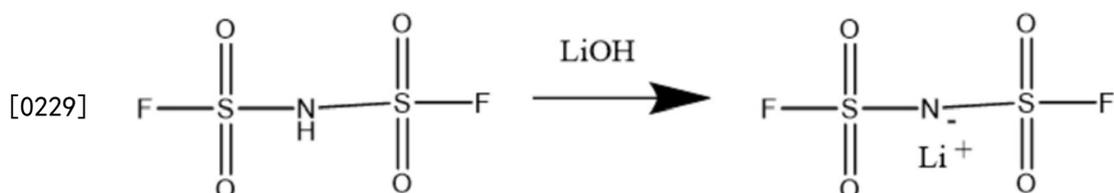
[0224] 实施例4：(发明)

[0225] 醇中 LiFSI 的形成。

[0226] 专家知道，双磺酰亚胺相对于醇是不稳定的，特别是在碱的存在下是不稳定的，因为它们通常可以形成磺酸酯。还已知水难以从盐中除去，特别是像磺酰亚胺/双亚胺中的那些。

[0227] 因此，在含有2倍化学计量的 LiOH 的玻璃烧瓶中将实施例3中制备的（粗）双磺酰亚胺溶解于异丙醇中。在 75°C 下3小时后，用标准化学计量的水真空除去异丙醇。

[0228] 反应方案4：

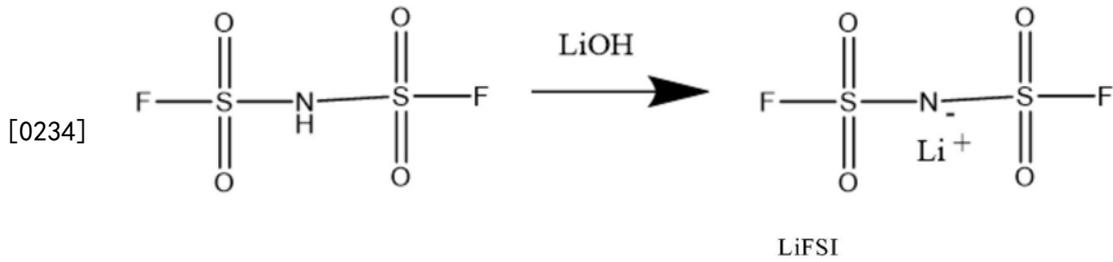


[0230] 在异丙醇（实施例3+4）中再次重结晶后获得的 LiFSI 产率为159g纯度为99.99%且熔点为 $128-130^\circ\text{C}$ 的 LiFSI 。

[0231] 实施例5：(发明)

[0232] 使用 Li_2CO_3 重复实施例4。

[0233] 反应方案5:



[0235] Li_2CO_3 相对于双-氟磺酰亚胺的反应性比LiOH慢。将反应时间增加至8小时。真空除去异丙醇并将残余物在异丙醇中重结晶。获得产率为89%，纯度99.8%。

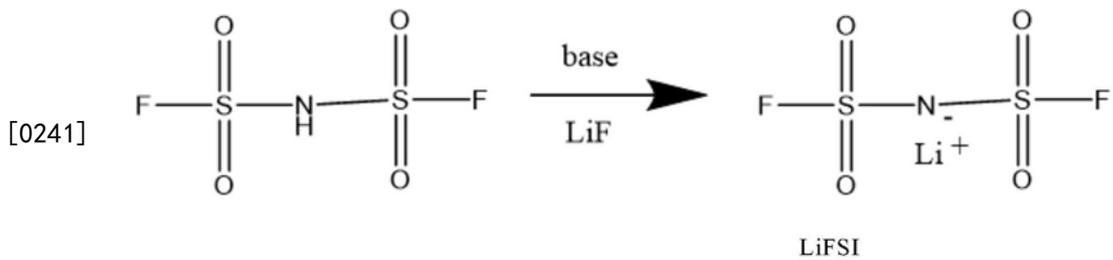
[0236] 实施例6: (发明)

[0237] 以LiF为Li源形成LiFSI。

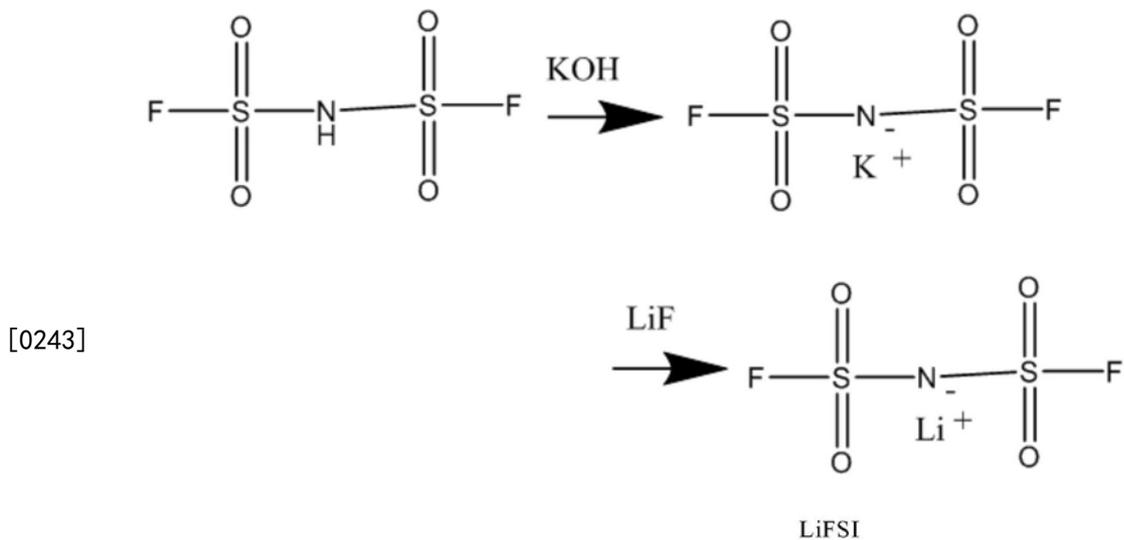
[0238] LiF通常是可获得的并且也是作为Li源的候选物。该途径的缺点是需要另外的另一种碱,如KOH(或其它碱)。

[0239] 因此根据实施例4将KOH溶解在异丙醇中并在8小时内与双氟磺酰亚胺反应。除去溶剂后分离钾盐。真空除去异丙醇/水,将双氟磺酰亚胺钾第二次溶解在异丙醇中,用1.5倍过量的LiF处理。LiFSI的产率为82%,重结晶后的纯度为98.6%。

[0240] 反应方案6a:



[0242] 反应方案6b:

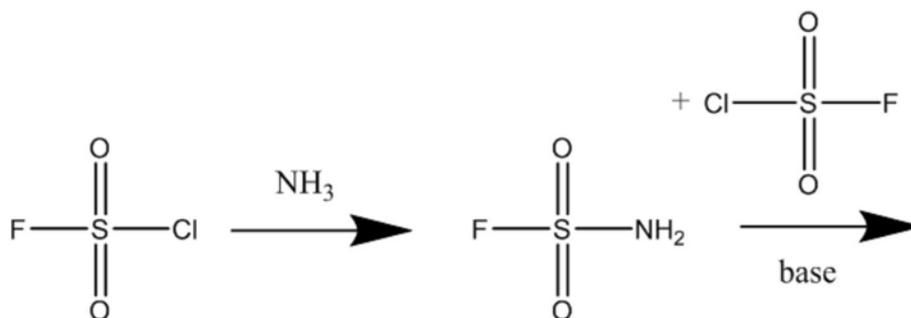


base 碱

[0244] 实施例7: (发明)

[0245] 金属锂与高浓度F₂合成LiFSI。根据流反应方案7a和7b进行合成。

[0246] 反应方案7a:



在 HF 或惰性溶剂中高浓度 F₂

[0247]

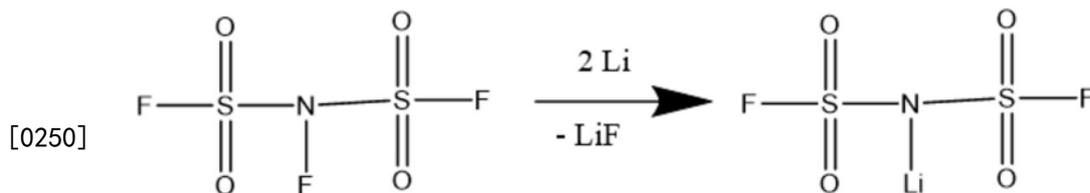


F-FSI 未隔离)

base 碱

[0248] F₂氟化不能在较早的步骤中应用,但是在用Li金属转化之后允许非常高纯度的LiFSI仅形成LiF作为副产物。

[0249] 反应方案7b:



[0250]

LFSI

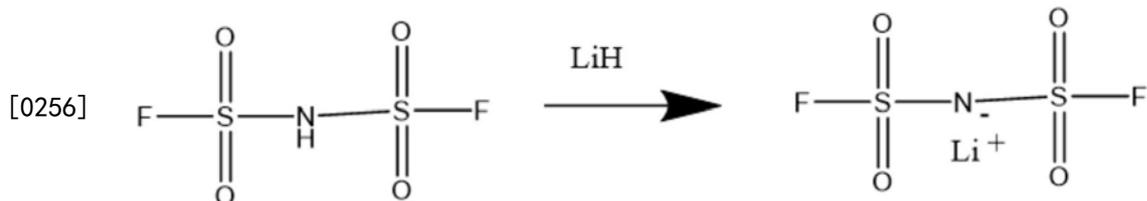
[0251] 由于双-氟磺酰亚胺和甚至更多相应的盐非常难以纯化,所以用F₂气体处理,然后用Li金属处理是另一种选择。

[0252] 将120g (0.66mol) 根据实施例3制备的双-氟磺酰亚胺溶解在塑料装置中的三氟甲苯中,并将F₂-气体在室温下通过Bronkhorst质量流量计从气瓶中进料到混合物中,直到装置出口处的另一质量流量计显示出与输入流量计相同的参数。将混合物在室温下再搅拌1小时,不进行F₂进料,以使一些稍微过量的F₂逸出。之后Li 金属(4-16目,Aldrich产品编号228508)极其缓慢地引到装置的安全室/锁上。可以提供非常强的放热性。精确地加入9.16g (1.32mol) Li,同时保持搅拌器的高速,并且同时用从外部冷却的干冰浴(CO₂)将反应温度保持在20°C。过滤Li F副产物,然后除去三氟甲苯后,从异丙醇中重结晶LiFSI;获得的纯度>99.99%。

[0253] 实施例8:(发明)

[0254] 用LiH合成LiFSI

[0255] 反应方案8:

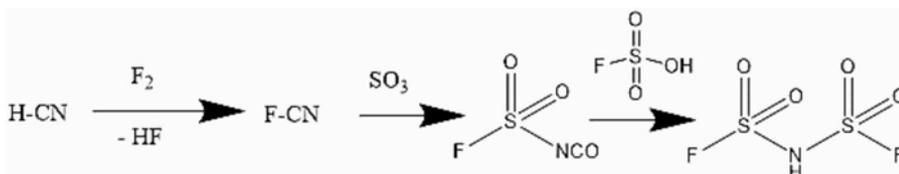


[0257] 将120g (0.66mol) 根据实施例3制备的双-氟磺酰亚胺溶于玻璃烧瓶中的三氟甲苯中。将LiH (ABCR, 产品号AB117549) 极其缓慢地引到装置的安全室/锁上。观察到强烈的放热性以及H₂放出。精确地加入10.69 g (0.77ml) LiH, 同时保持搅拌器的高速, 并且同时用来自外部的干冰浴 (CO₂) 将反应温度保持在20℃。将 LiFSi 从异丙醇中重结晶, 获得的纯度> 99.8%。

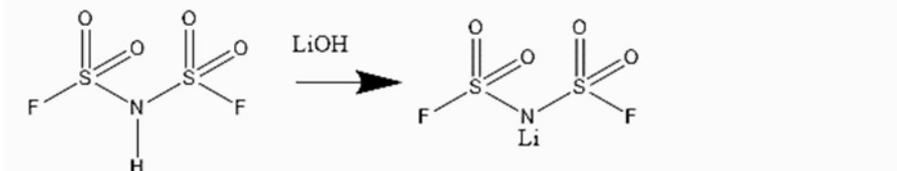
[0258] 实施例9:(发明)

[0259] 实施例9a:通过F-CN合成LiFSi (类似于C1CN)。

[0260] 反应方案9a:



[0261]



[0262] 此优点是非常高纯度的双-氟磺酰亚胺, 因为氟原子在形成酰胺之前在分子中。任何氯磺酰基双酰胺的氟化也得到双-氟磺酰亚胺, 但是所有氟化剂和氟化方法留下杂质, 这些杂质不能或不过需要很多努力才可以除去。在电池电解质中用作导电盐需要非常高的纯度。

[0263] (从C1₂至C1CN描述的C1-CN W02014/065422和Maugin, Ch.; Simon, L.-J.)

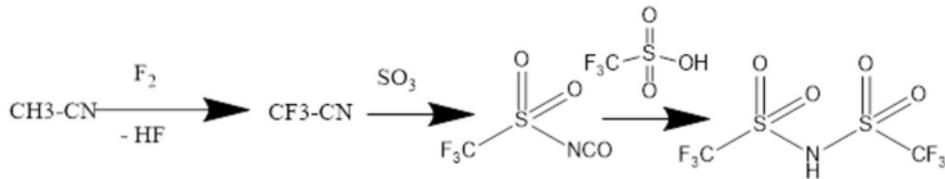
[0264] 在Annali di Chimica Applicata (1921) 15, 18-41中, 由C1-CN制备F-CN仅由Seel, Fritz; Ballreich, Kurt在 Chemische Berichte (1959) 92, 344-6或2, 4, 6-三氟-s-三嗪由Wu, Y.-Q. 在Science of Synthesis (合成科技) (2005) 18, 17-63) 描述。

[0265] 在W02009/123328和W02017/080831中描述了通过氯异氰酸酯(但不是通过氟三异氰酸酯) 合成LiFSI, 在US 7, 919, 629和US 2011/0178306和CA2527802中描述关于LiFSI和相应三唑化合物的合成的第一信息。

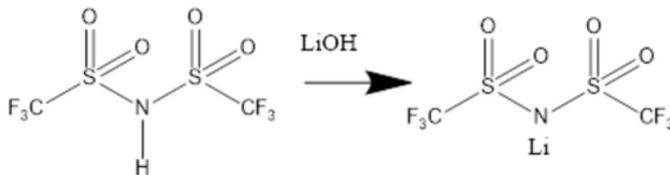
[0266] 胺的硫卤化描述于例如Weiss, Guenther; Schulze, Gerhard在Justus Liebigs Annalen der Chemie (1969) 729, 40-51, W02012/139775和W02018/157240中。

[0267] 实施例9b:通过CF₃-CN合成LiTFSI, 类似于通过F-CN合成LiFSI。

[0268] 反应方案9b:



[0269]



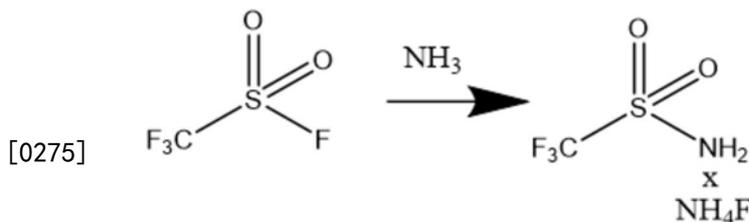
[0270] 制备类似于F-CN的制备。

[0271] 实施例10: (比较)

[0272] 三乙基铵(氟磺酰)三氟甲磺酰亚胺盐的合成。

[0273] 来自中央硝子W02016/080384(第053段)的比较例。

[0274] 反应方案10a:



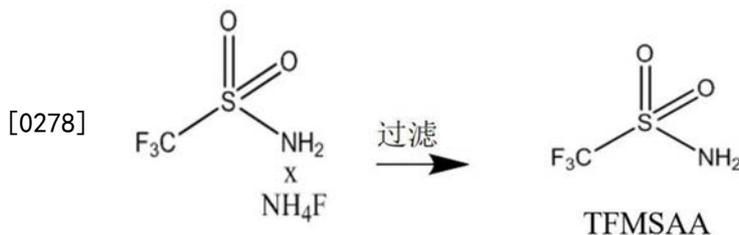
[0275]

TFSAF

三氟甲磺酰胺 铵盐

[0276] 与NH₃反应:将300g乙腈置于500ml不锈钢高压釜反应器中,冷却反应器,并且当液体温度变为5℃或更低时将反应器内部抽空。脱气后,加入24.7g(1.45mol)无水氨,然后缓慢加入66.3g(0.436mol)三氟甲磺酰氟(TFSAF),同时保持内部温度为0-5℃。当完成三氟甲磺酰氟的引入时,继续搅拌13小时。13小时后,通过F-NMR定量反应溶液,结果,获得0.415mol(产率:95.1%)三氟甲磺酰胺铵盐。

[0277] 反应方案10b:

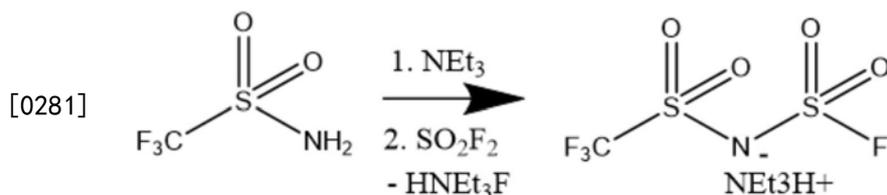


[0278]

TFMSAA

[0279] 过滤:在将第一步中获得的反应溶液加热至40℃后,使用Kiryama漏斗进行减压过滤。过滤后,通过离子色谱法确认滤液中氟化铵的含量,结果为0.0046mol,并且确认能够除去99%。

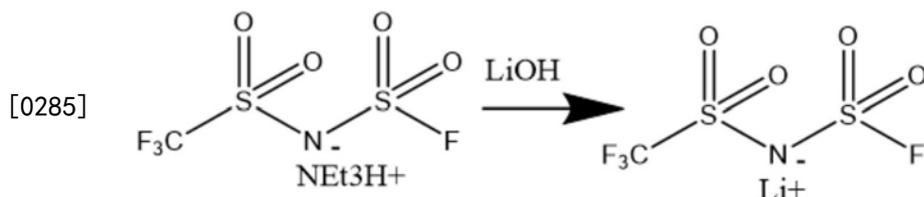
[0280] 反应方案10c: (比较)



[0282] 与碱和SO₂F₂反应:将在上述步骤中获得的溶液转移到装备有Dimroth冷凝管的反应器中,加入126g (1.25 mol) 三乙胺,并在0.064-0.068MPa C的减压下将溶液加热至50至55℃,持续12小时以释放氨。反应后,通过离子色谱法确认铵离子的含量,并确认其从0.42mol降至0.0007mol(减少率为99.8%)。将在前一步骤中获得的溶液置于1000ml不锈钢高压釜反应器中,冷却反应器,并且当液体温度变为5℃或更低时将反应器内部抽空。脱气后,缓慢加入63.15g (0.623mol) 硫酰氟,同时保持内部温度为0-5℃。当完成硫酰氟的引入时,继续搅拌17小时。17小时后,通过F NMR定量反应溶液。结果,得到0.404mol作为目标物质的三乙基铵(氟磺酰)三氟甲磺酰亚胺盐,收率92.3%。

[0283] 在中央硝子的该专利中,还提到三乙基铵(氟磺酰)三氟甲磺酰亚胺盐可以例如用Li₂CO₃或LiOH和下文所列的其它金属衍生物进一步转化为相应的Li盐或其它金属衍生物(以Li为例):

[0284] 反应方案10d:



[0286] 金属的示例:作为要使用的碱金属氢氧化物,碱金属氢氧化物,如氢氧化锂(LiOH)、氢氧化钠(NaOH)、氢氧化钾(KOH)、氢氧化铷(RbOH)、氢氧化铯(CsOH),作为盐,碳酸锂(Li₂CO₃)、碳酸钠(Na₂CO₃)、碳酸钾(K₂CO₃)、碳酸铷(Rb₂CO₃)、碳酸铯(Cs₂CO₃),作为金属氢氧化物,氢氧化镁(Mg(OH)₂)、氢氧化钙(Ca(OH)₂)、氢氧化钡(Ba(OH)₂)、氢氧化锶(Sr(OH)₂),碱土金属碳酸盐包括碳酸镁(MgCO₃)、碳酸钙(CaCO₃)、碳酸钡(BaCO₃)、碳酸锶(SrCO₃),优选氢氧化锂(LiOH)、氢氧化钠(NaOH)、氢氧化钾(KOH)、氢氧化铷(RbOH)、氢氧化铯(CsOH)、氢氧化镁(Mg(OH)₂)、氢氧化钙(Ca(OH)₂),氢氧化钡(Ba(OH)₂)。在中央硝子专利中,Na的实例在第60段中给出。

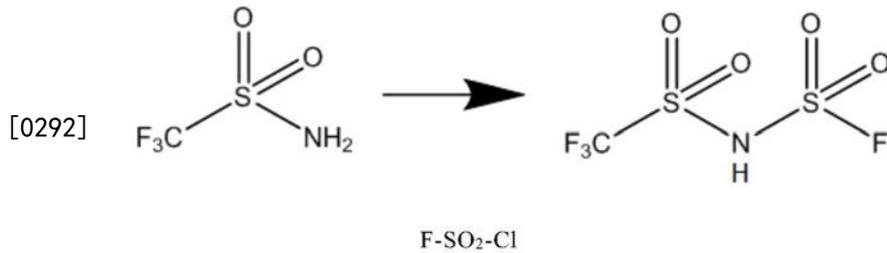
[0287] 中央硝子配方,M=Na:

[0288] 接着,将0.404mol (134.2g) 实施例1中获得的三乙基铵(氟磺酰)三氟甲磺酰亚胺盐和含有24.9g氢氧化钾的水溶液在室温下混合并搅拌1小时。搅拌后,蒸馏出反应混合物中含有的三乙胺和水,得到(氟磺酰)三氟甲磺酰亚胺钾。向其中进一步加入乙腈以除去未溶解的组分,蒸馏出乙腈以获得87.0g纯度为99%或更高的(氟磺酰)三氟甲磺酰亚胺钾,产率为80%。

[0289] 实施例10e:(发明)

[0290] 根据本发明重复方案10c的实施例,但是使用F-SO₂-Cl并且不使用NEt₃(碱/催化剂)进行反应。

[0291] 反应方案10e:(发明)

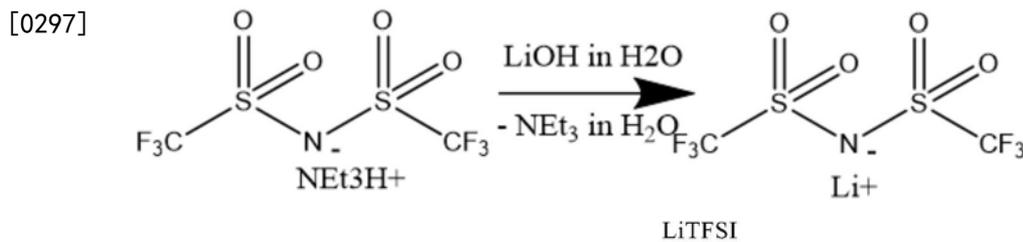
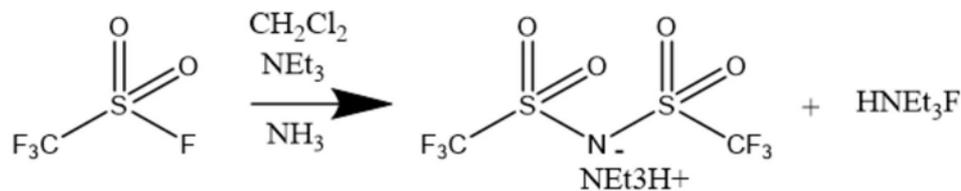


[0293] 实施例11: (比较)

[0294] LiTFSI合成

[0295] 可以应用改进的更容易的工艺(因为所需产物是对称的),并且在1995年12月9日提交的DE 19533711 中直接公开了LiTFSI,其中NEt₃从反应序列开始就存在于混合物中。这有利于节省在用NH₃转化之后加入NEt₃的步骤,并且还节省NH₄F的过滤步骤,但是其形成HNEt₃F。有趣的是,第一步的反应时间仅为3小时,可以估计其为13小时,可为

[0296] 反应方案11: (比较)



[0298] LiOH in H₂O水中的LiOH

[0299] -Net₃ in H₂O水中的-Net₃

[0300] 提及DE19533711中获得的LiTFSI在经过溶解于醚中、用醚除去不可溶解的杂质和除去醚后收率为94%。

[0301] 如给出的那样重复实施例1的配方(13.5g (0.133mol) NEt₃, 20g (0.132mol) TFMSAF), 铵盐的反应时间是9小时而不是给出的3小时。对于LiTFSI, 加入3.2g (0.133) LiOH水溶液后的分离产率为64%。

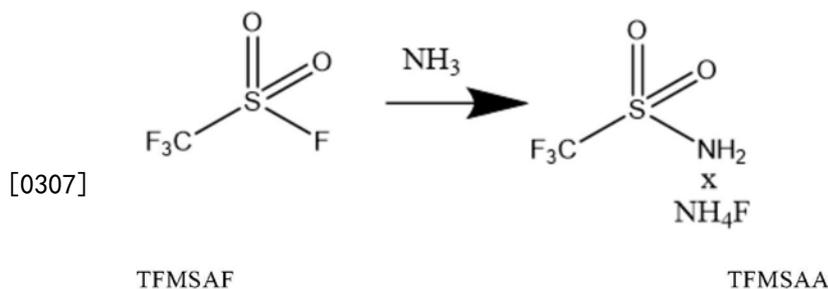
[0302] 实施例12: (发明)

[0303] 使用微反应器技术通过三氟甲磺酸酰胺合成LiTFSI作为单独步骤。

[0304] a) 三氟甲磺酸酰胺的制备:

[0305] 根据反应方案12, 使用三氟甲磺酰氟作为原料制备LiTFSI:

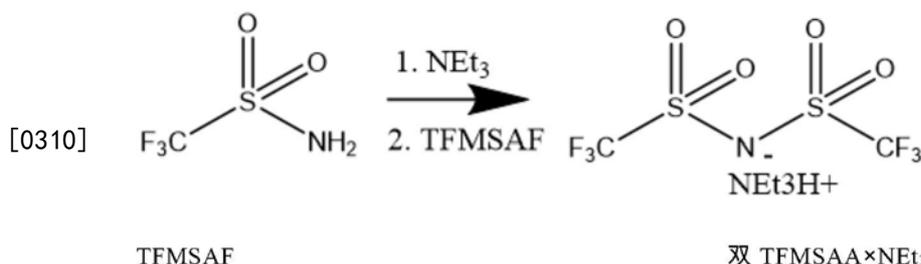
[0306] 反应方案12a: (发明)



三氟甲磺酰胺铵盐

[0308] 因此,每小时向27ml Chemtrix的SiC-微反应器(温度70°C)中连续进料100g (0.66mol) TFSAF和34.06 g (2.0mol) NH₃。在通过过滤筛收集NH₄F并使三氟甲磺酰胺(仅具有痕量NH₄F)通过之后,将所得混合物收集在钢瓶中。

[0309] 反应方案12ba: (发明)



[0311] 将该过滤流进料到第二微反应器(110°C),与之一起的是第一混合器中的1.32mol NEt₃/小时,和另一混合器中的另一0.66mol TFMSAF,得到三乙基铵双-(三氟甲磺酰)亚胺盐(双-TFMSAA×NEt₃)和HNEt₃F。

[0312] 反应方案:LiTFSI与三氟磺酰胺(TFMSAA)的分离步骤参见图1。

[0313] 在第三微反应器中,双-TFMSAA×NEt₃用1mol LiOH水溶液转化为LiTFSI,其通过简单重结晶进一步纯化。发现NH₄F在某种程度上比HNEt₃F更容易从所需产物中除去,因此该反应过程具有一些纯度优势,因为在第2微反应器中形成的总HNEt₃F副产物量低于来自TFMSAF的氟离去基团的一半在微反应器1之后作为NH₄F已经被除去(如果看作副产物,相对于NEt₃HF,则NH₄F也具有较低的分子量)。

[0314] 实施例13: (发明)

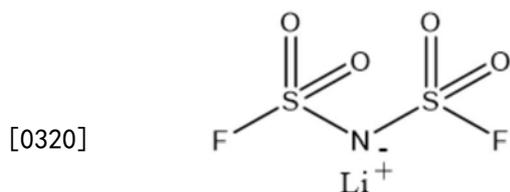
[0315] 通过双-三氟甲磺酰胺三乙基铵盐(TFMSAA×NEt₃)的直接合成和TFMSAA的原位合成,使用微反应器技术进行LiTFSI的简化合成。

[0316] 反应方案:通过三乙基铵-双-(三氟甲磺酰)-亚胺盐(双-TFMSAA×Net₃)合成LiTFSI。参见图2。

[0317] 因此,向27ml Chemtrix的SiC-微反应器(温度70°C)中,通过分流和重组混合器连续地每小时进料在100ml CH₂Cl₂中的200g (1.32mol) TFMSAF和273.2g (2.70mol) NEt₃,以及12.11g (0.70mol) NH₃。在通过过滤筛收集并除去HNEt₃F并使三乙基铵双-(三氟甲磺酰)亚胺盐通过之后,将所得混合物收集在钢瓶(未在上述方案中示出)中。然后,将H₂O中的LiOH混合到产物流中,并在120°C下进料到第2微反应器中,以使LiTFSI与NEt₃一起在水中形成,该LiTFSI和NEt₃在水中沉淀并在第2微反应器之后通过过滤步骤分离,并使NEt₃在水中通过。将分离的LiFSI重结晶至99.9%的纯度。

[0318] 实施例14: (发明)

[0319] 在微反应器中连续制备LiFSI。



LiFSI

[0321] 重复如分批实施例1-5中所述的化学过程并根据以下反应方案在微反应器中进行:

[0322] 反应方案:用四个微反应器的反应序列。步骤1-3用于由 SO_2Cl_2 通过 SO_2ClF 并通过氟磺酸酰胺和双氟磺酸亚胺制备LiFSI。

[0323] 参见图3(微反应器1-3,直到双-氟磺酸亚胺为止的反应序列)。

[0324] 操作由三个微反应器组成的三反应器设计以产生 $(\text{FSO}_2)_2\text{NH}$ (双-氟磺酸酰亚胺)。

[0325] 可以使用四个微反应器将双-氟磺酸亚胺连续转化为LiFSI。Li源是LiOH、LiH、 Li_2CO_3 。在该方案中,给出了LiOH在水或异丙醇中的实例。方案中的结构材料为SiC,但Hastelloy和1.4571高级不锈钢也适用。来自 Chemtrix的SIC 27ml微反应器用于1-4号微反应器。因为停留时间不同(在微反应器1中,温度=70°C,2分钟;在保持在30°C的微反应器2,以及同样保持在30°C的3中,30秒(微反应器2和3被冷却);在微反应器 4中,保持在50°C,20分钟),所以仅通过将27ml的微反应器模块与倍增就允许有足够的停留时间。

[0326] 反应方案:用四个微反应器的反应序列。步骤4用于将双-氟磺酸亚胺转化为目标产物LiFSI(由 SO_2Cl_2 通过 SO_2ClF 并通过氟磺酸酰胺和双氟磺酸亚胺)。参见图3(微反应器1-3,直到双-氟磺酸亚胺为止的反应序列)。在所有步骤中,基于 SO_2Cl_2 的分离产率LiTFSI为94%,离心后纯度为99.9%,另外重结晶后纯度为99.99%。

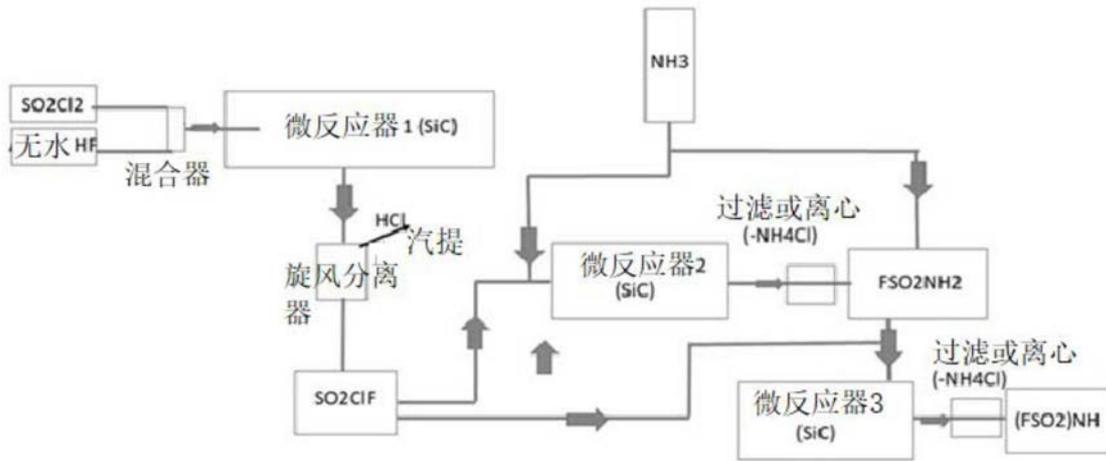


图1

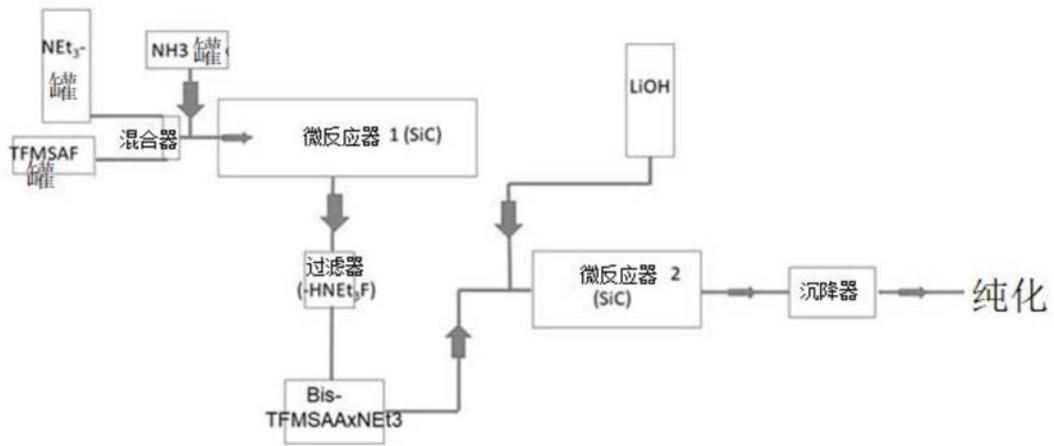


图2

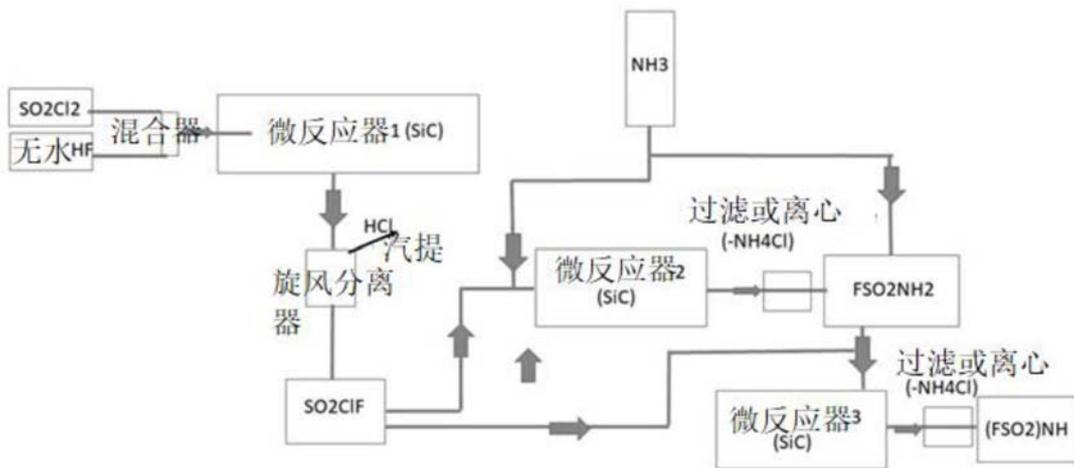


图3



图4