



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106854195 A

(43)申请公布日 2017.06.16

(21)申请号 201611123539.1

(22)申请日 2016.12.08

(71)申请人 江苏理文化工有限公司

地址 215536 江苏省苏州市常熟经济技术
开发区沿江工业园兴港路

申请人 江西理文化工有限公司
广州理文科技有限公司

(72)发明人 翁业芹 谢文健 岳公星 辛伟贤
陈新滋

(74)专利代理机构 北京科亿知识产权代理事务
所(普通合伙) 11350

代理人 汤东风

(51)Int.Cl.

C07D 317/42(2006.01)

B01J 31/06(2006.01)

权利要求书1页 说明书7页

(54)发明名称

一种高纯度氟代碳酸乙烯酯的制备方法

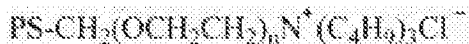
(57)摘要

本发明公开了一种高纯度氟代碳酸乙烯酯的制备方法。该制备方法包含以下步骤:(1)粗品氟代碳酸乙烯酯得合成:以干燥处理过的金属氟化物和氯代碳酸乙烯酯为原料在高聚物三相催化剂作用下维持反应温度在20℃~50℃下合成粗品氟代碳酸乙烯酯;(2)粗品氟代碳酸乙烯酯的纯化:反应液经过过滤、蒸馏、重结晶、减压精馏等工序后可以获得纯度大于99.95%的样品。该方法中使用高聚物三相催化剂,反应条件温和,催化效率高、产物容易提纯,且催化剂回收简单可重复利用。

1. 一种高纯度氟代碳酸乙烯酯的制备方法,其特征在于,

将干燥处理过的金属氟化物和高聚物三相催化剂加入到反应容器中,再向反应容器中加入溶剂,最后向反应体系中滴加氯代碳酸乙烯酯,所述反应体系的反应温度为20℃~50℃,反应时间为3~5h;反应液经过过滤、蒸馏获得粗品,然后用重结晶溶剂结晶,最后经过减压精馏工序,获得纯度大于99.95%的氟代碳酸乙烯酯。

2. 根据权利要求1所述的一种高纯度氟代碳酸乙烯酯的制备方法,其特征在于,所述的高聚物三相催化剂是以大孔型氯甲基化交联聚苯乙烯为载体且含有聚乙氧基链和季铵盐双功能的高分子催化剂,其结构如下:



式中聚合物交联度4%~10%,式中的n=1,2,3,4。

3. 根据权利要求1所述一种高纯度氟代碳酸乙烯酯的制备方法,其特征在于,所述的干燥处理过的金属氟化物为KF、KF·HF、KF·2HF其中的任意一种。

4. 根据权利要求1所述一种高纯度氟代碳酸乙烯酯的制备方法,其特征在于,所述的金属氟化物干燥处理的工艺为在100~130℃下烘4~6h。

5. 根据权利要求1所述的一种高纯度氟代碳酸乙烯酯的制备方法,其特征在于,所述的氯代碳酸乙烯酯与金属氟化物的摩尔比:1:1~1:3;高聚物三相催化剂的质量占氯代碳酸乙烯酯的质量百分数:0.5%~5%。

6. 根据权利要求1所述一种高纯度氟代碳酸乙烯酯的制备方法,其特征在于,所述的溶剂为乙腈,其质量为金属氟化物质量的1~3倍。

7. 根据权利要求1所述的一种高纯度氟代碳酸乙烯酯的制备方法,其特征在于,所述的重结晶溶剂选自乙醚、叔丁基甲醚、六氟丙甲醚、六氟丙乙醚其中的一种。

8. 根据权利要求1所述的一种高纯度氟代碳酸乙烯酯的制备方法,其特征在于,所述的重结晶条件:重结晶温度-10℃~0℃,重结晶溶剂与粗品氟代碳酸乙烯酯质量比例1:1~1:7。

9. 根据权利要求1所述的一种高纯度氟代碳酸乙烯酯的制备方法,其特征在于,所述的减压精馏工艺:压力1~5mmHg,温度45~87℃。

一种高纯度氟代碳酸乙烯酯的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于有机氟化工领域,具体涉及到一种高分子三相催化剂合成氟代碳酸乙烯酯的方法。

背景技术

[0002] FEC(氟代碳酸乙烯酯)是近几年开发出来的重要含氟有机物,其在医药材料领域和锂电池领域有着广阔的应用前景。氟代碳酸乙烯酯由于其含有C-F键而具有较高的电负性和较强的吸电子能力,可以在较低的还原电位下还原,使锂电池负极表面形成阻力较小的SEI膜,提高锂离子电池的循环稳定性。另外FEC含有卤素氟原子而具有阻燃性。氟代碳酸乙烯酯是一种重要的锂电池电解液添加剂。

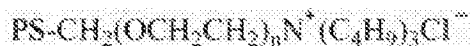
[0003] 目前FEC的合成主要有三种方法:直接氟化法、卤素交换法和电化学氟化法。专利CN1810764、CN104718198专利中涉及到用F₂直接氟化的方法。但该方法F₂毒性大、副反应多、反应难控制、对设备要求苛刻,不适合工业化生产。电化学氟化大多局限于全氟有机物的生产,有机物的选择性电化学氟化多应用于实验室。目前用电化学氟化制备氟代碳酸乙烯酯的介绍很少。卤素交换法制备氟代碳酸乙烯酯的合成专利较多,如CN103467436(环糊精作为相转移催化剂)、CN102875521(杯芳烃为相转移催化剂)、CN101210005(冠醚、PEG为相转移催化剂)、CN101717391(离子液体为相转移催化剂)。用两相相转移催化剂过程中,催化效率不高,不易回收重复使用,产物纯度最高达到99.9%。

发明内容

[0004] 本发明所要解决的技术问题是:提供一种反应条件温和、催化效率高、催化剂容易回收重复使用、产品纯度高的氟代碳酸乙烯酯的制备方法。

[0005] 为解决上述技术问题,本发明所采用的技术方案为:一种高纯度氟代碳酸乙烯酯的制备方法,其步骤为:(1)将干燥处理的金属氟化物和高聚物三相催化剂加入到反应容器中,所述的干燥处理过的金属氟化物其不含有结晶水,可以提高反应速率,减少副反应,所述的高聚物三相催化剂与常用的两相催化剂相比具有催化效率高、选择性高,催化剂易回收利用的效果;(2)再向反应容器中加入溶剂,最后向反应体系中滴加氯代碳酸乙烯酯,所述反应体系的反应温度为20℃~50℃,反应时间为3~5h;(3)反应液经过过滤、蒸馏获得粗品,然后用重结晶溶剂结晶,最后经过减压精馏工序,获得纯度大于99.95%的氟代碳酸乙烯酯。

[0006] 优选的,所述的高聚物三相催化剂是以大孔型氯甲基化交联聚苯乙烯为载体且含有聚乙氧基链和季铵盐双功能的高分子催化剂,其结构如下:



式中聚合物交联度4%~10%,式中的n=1,2,3,4。

[0007] 优选的,所述的干燥处理过的金属氟化物为KF、KF·HF、KF·2HF中的任意一种。

[0008] 优选的,所述的金属氟化物干燥处理的工艺为在100~130℃下烘4~6h。

[0009] 优选的,所述的氯代碳酸乙烯酯与金属氟化物的摩尔比:1:1~1:3;高聚物三相催化剂的质量占氯代碳酸乙烯酯的质量百分数:0.5%~5%。

[0010] 优选的,所述的溶剂为乙腈溶液,其质量为金属氟化物质量的1~3倍。

[0011] 优选的,所述的重结晶溶剂选自乙醚、叔丁基甲醚、六氟丙甲醚、六氟丙乙醚其中的一种。

[0012] 优选的,所述的重结晶条件:重结晶温度 $-10^{\circ}\text{C}\sim 0^{\circ}\text{C}$,重结晶溶剂与粗品氟代碳酸乙烯酯质量比例1:1~1:7。

[0013] 优选的,所述的减压精馏工艺:压力1~5mmHg,温度 $45\sim 87^{\circ}\text{C}$ 。

[0014] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:(1)本发明使用的经过干燥处理的金属氟化物,可以提高反应速率,改善反应条件;(2)大孔型氯甲基化交联聚苯乙烯为载体且含有聚乙氧基链和季铵盐双功能的高分子三相催化剂与常用的两相催化剂相比,可以提高反应选择性,催化效率,反应速率,催化剂易回收利用,重复利用率高,节约成本;(3)反应粗品氟代碳酸乙烯酯用醚类有机溶剂,在 $-10^{\circ}\text{C}\sim 0^{\circ}\text{C}$ 的工艺下重结晶可以获得高纯度的氟代碳酸乙烯酯,操作方便,工艺简单。

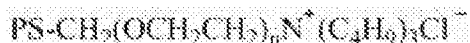
具体实施方式

[0015] 下面结合具体实施方式,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不用于限制本发明的范围。此外应理解,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

[0016] 实施例1

一种高纯度氟代碳酸乙烯酯的制备方法,其步骤为:(1)将干燥处理的金属氟化物和高聚物三相催化剂加入到反应容器中,所述的干燥处理过的金属氟化物其不含有结晶水,可以提高反应速率,减少副反应,所述的高聚物三相催化剂与常用的两相催化剂相比具有催化效率高、选择性高,催化剂易回收利用的效果;(2)再向反应容器中加入溶剂,最后向反应体系中滴加氯代碳酸乙烯酯,所述反应体系的反应温度为 20°C ,反应时间为5h;(3)反应液经过过滤、蒸馏获得粗品,然后用重结晶溶剂结晶,最后经过减压精馏工序。

[0017] 所述的高聚物三相催化剂是以大孔型氯甲基化交联聚苯乙烯为载体且含有聚乙氧基链和季铵盐双功能的高分子催化剂,其结构如下:



式中聚合物交联度4%,式中的 $n=1$ 。

[0018] 所述的干燥处理过的金属氟化物为KF。

[0019] 所述的KF干燥处理的工艺为在 100°C 下烘6h。

[0020] 所述的氯代碳酸乙烯酯与KF的摩尔比为1:1;高聚物三相催化剂 $\text{PS-CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}^-$ 的质量占氯代碳酸乙烯酯的质量百分数为0.5%。

[0021] 所述的溶剂为乙腈溶液,其质量为KF质量的3倍。

[0022] 所述的重结晶溶剂为乙醚。

[0023] 所述的重结晶条件:重结晶温度 -10°C ,乙醚与粗品氟代碳酸乙烯酯质量比例为1:1。

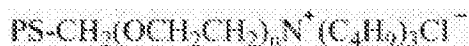
[0024] 所述的减压精馏工艺:压力1mmHg,温度45℃。

[0025] 经所述制备方法获得的氟代碳酸乙烯酯的收率为92%,纯度为99.96%。

[0026] 实施例2

一种高纯度氟代碳酸乙烯酯的制备方法,其步骤为:(1)将干燥处理的金属氟化物和高聚物三相催化剂加入到反应容器中,所述的干燥处理过的金属氟化物其不含有结晶水,可以提高反应速率,减少副反应,所述的高聚物三相催化剂与常用的两相催化剂相比具有催化效率高、选择性高,催化剂易回收利用的效果;(2)再向反应容器中加入溶剂,最后向反应体系中滴加氯代碳酸乙烯酯,所述反应体系的反应温度为50℃,反应时间为3h;(3)反应液经过过滤、蒸馏获得粗品,然后用重结晶溶剂结晶,最后经过减压精馏工序。

[0027] 所述的高聚物三相催化剂是以大孔型氯甲基化交联聚苯乙烯为载体且含有聚乙氧基链和季铵盐双功能的高分子催化剂,其结构如下:



式中聚合物交联度10%,式中的n=2。

[0028] 所述的干燥处理过的金属氟化物为KF·HF。

[0029] 所述的KF·HF干燥处理的工艺为在130℃下烘4h。

[0030] 所述的氯代碳酸乙烯酯与KF·HF的摩尔比为1:3;高聚物三相催化剂 $\text{PS-CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}^-$ 的质量占氯代碳酸乙烯酯的质量百分数为5%。

[0031] 所述的溶剂为乙腈溶液,其质量为KF·HF质量的2倍。

[0032] 所述的重结晶溶剂为叔丁基甲醚。

[0033] 所述的重结晶条件:重结晶温度0℃,叔丁基甲醚与粗品氟代碳酸乙烯酯质量比例为1:7。

[0034] 所述的减压精馏工艺:压力5mmHg,温度87℃。

[0035] 经所述制备方法获得的氟代碳酸乙烯酯的收率为95%,纯度为99.97%。

[0036] 实施例3

一种高纯度氟代碳酸乙烯酯的制备方法,其步骤为:(1)将干燥处理的金属氟化物和高聚物三相催化剂加入到反应容器中,所述的干燥处理过的金属氟化物其不含有结晶水,可以提高反应速率,减少副反应,所述的高聚物三相催化剂与常用的两相催化剂相比具有催化效率高、选择性高,催化剂易回收利用的效果;(2)再向反应容器中加入溶剂,最后向反应体系中滴加氯代碳酸乙烯酯,所述反应体系的反应温度为35℃,反应时间为4h;(3)反应液经过过滤、蒸馏获得粗品,然后用重结晶溶剂结晶,最后经过减压精馏工序。

[0037] 所述的高聚物三相催化剂是以大孔型氯甲基化交联聚苯乙烯为载体且含有聚乙氧基链和季铵盐双功能的高分子催化剂,其结构如下:



式中聚合物交联度8%,式中的n=3。

[0038] 所述的干燥处理过的金属氟化物为KF·2HF。

[0039] 所述的KF·2HF干燥处理的工艺为在115℃下烘5h。

[0040] 所述的氯代碳酸乙烯酯与KF·2HF的摩尔比为1:2;高聚物三相催化剂 $\text{PS-CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}^-$ 的质量占氯代碳酸乙烯酯的质量百分数为2%。

[0041] 所述的溶剂为乙腈溶液,其质量为KF·2HF质量的1倍。

[0042] 所述的重结晶溶剂为六氟丙甲醚。

[0043] 所述的重结晶条件:重结晶温度-5℃,六氟丙甲醚与粗品氟代碳酸乙烯酯质量比例为1:4。

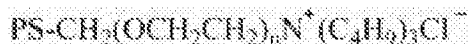
[0044] 所述的减压精馏工艺:压力3mmHg,温度65℃。

[0045] 经所述制备方法获得的氟代碳酸乙烯酯的收率为93%,纯度为99.97%。

[0046] 实施例4

一种高纯度氟代碳酸乙烯酯的制备方法,其步骤为:(1)将干燥处理的金属氟化物和高聚物三相催化剂加入到反应容器中,所述的干燥处理过的金属氟化物其不含有结晶水,可以提高反应速率,减少副反应,所述的高聚物三相催化剂与常用的两相催化剂相比具有催化效率高、选择性高,催化剂易回收利用的效果;(2)再向反应容器中加入溶剂,最后向反应体系中滴加氯代碳酸乙烯酯,所述反应体系的反应温度为40℃,反应时间为3.5h;(3)反应液经过过滤、蒸馏获得粗品,然后用重结晶溶剂结晶,最后经过减压精馏工序。

[0047] 所述的高聚物三相催化剂是以大孔型氯甲基化交联聚苯乙烯为载体且含有聚乙氧基链和季铵盐双功能的高分子催化剂,其结构如下:



式中聚合物交联度6%,式中的n=4。

[0048] 所述的干燥处理过的金属氟化物为KF。

[0049] 所述的KF干燥处理的工艺为在110℃下烘5h。

[0050] 所述的氯代碳酸乙烯酯与KF的摩尔比为1:2;高聚物三相催化剂 $\text{PS-CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}^-$ 的质量占氯代碳酸乙烯酯质量百分数的为3%。

[0051] 所述的溶剂为乙腈溶液,其质量为KF质量的2.5倍。

[0052] 所述的重结晶溶剂为六氟丙乙醚。

[0053] 所述的重结晶条件:重结晶温度-4℃,六氟丙乙醚与粗品氟代碳酸乙烯酯质量比例为1:6。

[0054] 所述的减压精馏工艺:压力2mmHg,温度57℃。

[0055] 经所述制备方法获得的氟代碳酸乙烯酯的收率为93%,纯度为99.96%。

[0056] 对比例1

一种高纯度氟代碳酸乙烯酯的制备方法,其步骤为:(1)将干燥处理的金属氟化物和四丁基氯化铵两相催化剂加入到反应容器中,所述的干燥处理过的金属氟化物其不含有结晶水,可以提高反应速率,减少副反应,所述的高聚物三相催化剂与常用的两相催化剂相比具有催化效率高、选择性高,催化剂易回收利用的效果;(2)再向反应容器中加入溶剂,最后向反应体系中滴加氯代碳酸乙烯酯,所述反应体系的反应温度为20℃,反应时间为5h;(3)反应液经过过滤、蒸馏获得粗品,然后用重结晶溶剂结晶,最后经过减压精馏工序。

[0057] 所述的干燥处理过的金属氟化物为KF。

[0058] 所述的KF干燥处理的工艺为在100℃下烘6h。

[0059] 所述的氯代碳酸乙烯酯与KF的摩尔比为1:1;四丁基氯化铵两相催化剂的质量占氯代碳酸乙烯酯的质量百分数为0.5%。

[0060] 所述的溶剂为乙腈溶液,其质量为KF质量的3倍。

[0061] 所述的重结晶溶剂为乙醚。

[0062] 所述的重结晶条件:重结晶温度 -10°C ,乙醚与粗品氟代碳酸乙烯酯质量比例为1:1。

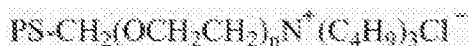
[0063] 所述的减压精馏工艺:压力1mmHg,温度 45°C 。

[0064] 经所述制备方法获得的氟代碳酸乙烯酯的收率为87%,纯度为99.9%。

[0065] 对比例2

一种高纯度氟代碳酸乙烯酯的制备方法,其步骤为:(1)将干燥处理的金属氟化物和四丁基氯化铵两相催化剂加入到反应容器中,所述的干燥处理过的金属氟化物其不含有结晶水,可以提高反应速率,减少副反应,所述的高聚物三相催化剂与常用的两相催化剂相比具有催化效率高、选择性高,催化剂易回收利用的效果;(2)再向反应容器中加入溶剂,最后向反应体系中滴加氯代碳酸乙烯酯,所述反应体系的反应温度为 50°C ,反应时间为3h;(3)反应液经过过滤、蒸馏获得粗品,然后用重结晶溶剂结晶,最后经过减压精馏工序。

[0066] 所述的高聚物三相催化剂是以大孔型氯甲基化交联聚苯乙烯为载体且含有聚乙氧基链和季铵盐双功能的高分子催化剂,其结构如下:



式中聚合物交联度10%,式中的 $n=2$ 。

[0067] 所述的干燥处理过的金属氟化物为 $\text{KF}\cdot\text{HF}$ 。

[0068] 所述的 $\text{KF}\cdot\text{HF}$ 干燥处理的工艺为在 150°C 下烘4h。

[0069] 所述的氯代碳酸乙烯酯与 $\text{KF}\cdot\text{HF}$ 的摩尔比为1:3;高聚物三相催化剂 $\text{PS-CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}^-$ 的质量占氯代碳酸乙烯酯的质量百分数为5%。

[0070] 所述的溶剂为乙腈溶液,其质量为 $\text{KF}\cdot\text{HF}$ 质量的2倍。

[0071] 所述的重结晶溶剂为叔丁基甲醚。

[0072] 所述的重结晶条件:重结晶温度 0°C ,叔丁基甲醚与粗品氟代碳酸乙烯酯质量比例为1:7。

[0073] 所述的减压精馏工艺:压力5mmHg,温度 87°C 。

[0074] 经所述制备方法获得的氟代碳酸乙烯酯的收率为83%,纯度为99.90%。

[0075] 对比例3

一种高纯度氟代碳酸乙烯酯的制备方法,其步骤为:(1)将干燥处理的金属氟化物和高聚物三相催化剂加入到反应容器中,所述的干燥处理过的金属氟化物其不含有结晶水,可以提高反应速率,减少副反应,所述的高聚物三相催化剂与常用的两相催化剂相比具有催化效率高、选择性高,催化剂易回收利用的效果;(2)再向反应容器中加入溶剂,最后向反应体系中滴加氯代碳酸乙烯酯,所述反应体系的反应温度为 20°C ,反应时间为5h;(3)反应液经过过滤、蒸馏获得粗品,然后用重结晶溶剂结晶,最后经过减压精馏工序。

[0076] 所述的高聚物三相催化剂是以大孔型氯甲基化交联聚苯乙烯为载体且含有聚乙氧基链和季铵盐双功能的高分子催化剂,其结构如下:



式中聚合物交联度4%,式中的 $n=1$ 。

[0077] 所述的干燥处理过的金属氟化物为 KF 。

[0078] 所述的KF干燥处理的工艺为在80℃下烘6h。

[0079] 所述的氯代碳酸乙烯酯与KF的摩尔比为1:1;高聚物三相催化剂 $\text{PS-CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}^-$ 的质量占氯代碳酸乙烯酯的质量百分数为0.5%。

[0080] 所述的溶剂为乙腈溶液,其质量为KF质量的3倍。

[0081] 所述的重结晶溶剂为乙醚。

[0082] 所述的重结晶条件:重结晶温度-10℃,乙醚与粗品氟代碳酸乙烯酯质量比例为1:1。

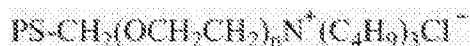
[0083] 所述的减压精馏工艺:压力1mmHg,温度45℃。

[0084] 经所述制备方法获得的氟代碳酸乙烯酯的收率为80%,纯度为99.93%。

[0085] 对比例4

一种高纯度氟代碳酸乙烯酯的制备方法,其步骤为:(1)将干燥处理的金属氟化物和高聚物三相催化剂加入到反应容器中,所述的干燥处理过的金属氟化物其不含有结晶水,可以提高反应速率,减少副反应,所述的高聚物三相催化剂与常用的两相催化剂相比具有催化效率高、选择性高,催化剂易回收利用的效果;(2)再向反应容器中加入溶剂,最后向反应体系中滴加氯代碳酸乙烯酯,所述反应体系的反应温度为20℃,反应时间为5h;(3)反应液经过过滤、蒸馏获得粗品,然后用重结晶溶剂结晶,最后经过减压精馏工序。

[0086] 所述的高聚物三相催化剂是以大孔型氯甲基化交联聚苯乙烯为载体且含有聚乙氧基链和季铵盐双功能的高分子催化剂,其结构如下:



式中聚合物交联度10%,式中的n=2。

[0087] 所述的干燥处理过的金属氟化物为KF·HF。

[0088] 所述的KF·HF干燥处理的工艺为在130℃下烘4h。

[0089] 所述的氯代碳酸乙烯酯与KF·HF的摩尔比为1:3;高聚物三相催化剂 $\text{PS-CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}^-$ 的质量占氯代碳酸乙烯酯的质量百分数为5%。

[0090] 所述的溶剂为乙腈溶液,其质量为KF·HF质量的2倍。

[0091] 所述的重结晶溶剂为叔丁基甲醚。

[0092] 所述的重结晶条件:重结晶温度-15℃,叔丁基甲醚与粗品氟代碳酸乙烯酯质量比例为1:7。

[0093] 所述的减压精馏工艺:压力5mmHg,温度87℃。

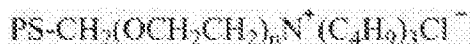
[0094] 经所述制备方法获得的氟代碳酸乙烯酯的收率为90%,纯度为99.82%。

[0095] 对比例5

一种高纯度氟代碳酸乙烯酯的制备方法,其步骤为:(1)将干燥处理的金属氟化物和高聚物三相催化剂加入到反应容器中,所述的干燥处理过的金属氟化物其不含有结晶水,可以提高反应速率,减少副反应,所述的高聚物三相催化剂与常用的两相催化剂相比具有催化效率高、选择性高,催化剂易回收利用的效果;(2)再向反应容器中加入溶剂,最后向反应体系中滴加氯代碳酸乙烯酯,所述反应体系的反应温度为20℃,反应时间为5h;(3)反应液经过过滤、蒸馏获得粗品,然后用重结晶溶剂结晶,最后经过减压精馏工序。

[0096] 所述的高聚物三相催化剂是以大孔型氯甲基化交联聚苯乙烯为载体且含有聚乙

氧基链和季铵盐双功能的高分子催化剂,其结构如下:



式中聚合物交联度10%,式中的n=2。

[0097] 所述的干燥处理过的金属氟化物为KF·HF。

[0098] 所述的KF·HF干燥处理的工艺为在130℃下烘4h。

[0099] 所述的氯代碳酸乙烯酯与KF·HF的摩尔比为1:3;高聚物三相催化剂 $\text{PS-CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{N}^+(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Cl}^-$ 的质量占氯代碳酸乙烯酯的质量百分数为5%。

[0100] 所述的溶剂为乙腈溶液,其质量为KF·HF质量的2倍。

[0101] 所述的重结晶溶剂为叔丁基甲醚。

[0102] 所述的重结晶条件:重结晶温度5℃,叔丁基甲醚与粗品氟代碳酸乙烯酯质量比例为1:7。

[0103] 所述的减压精馏工艺:压力5mmHg,温度87℃。

[0104] 经所述制备方法获得的氟代碳酸乙烯酯的收率为88%,纯度为99.92%。

[0105] 结果分析

①对比例1与实施例1相比,区别特征在于,对比例1采用了一种传统的两相催化剂,其所获得的的氟代碳酸乙烯酯的收率及纯度较低,分别为87%、99.91%,可知三项催化剂具有极好的催化效率。

[0106] ②对比例2与实施例2,对比例3与实施例1相比,在相同的干燥时间下,区别特征在于所述的金属氟化物干燥处理的温度偏高或偏低,分别为150℃、80℃,可见,过高或过低的干燥温度会影响金属氟化物的表面结构从而影响其活性,降低氟代碳酸乙烯酯的收率和纯度。

[0107] 对比例4、对比例5与实施例1相比,区别特征在于所述的重结晶温度偏高或偏低,分别为-15℃、5℃,可见,过高或过低的重结晶温度降低重结晶过程的收率和氟代碳酸乙烯酯的纯度。