

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2023年8月3日 (03.08.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/142047 A1

(51) 国际专利分类号:
C01B 17/45 (2006.01) *C25B 1/245* (2021.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/075017

(22) 国际申请日: 2022年1月29日 (29.01.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 宁德时代新能源科技股份有限公司 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。时代思康新材料有限公司 (CATL-SICONG NOVEL MATERIALS CO., LTD) [CN/CN]; 中国福建省龙岩市上杭县蛟洋镇蛟洋工业区, Fujian 364204 (CN)。

(72) 发明人: 程思聪 (CHENG, Sicong); 中国福建省龙岩市上杭县蛟洋镇蛟洋工业区, Fujian 364204 (CN)。黄起森 (HUANG, Qisen); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京尚诚知识产权代理有限公司 (SHANGCHENG & PARTNERS); 中国北京市西城区平安里西大街28号光大国际中心18层1801, Beijing 100034 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。



WO 2023/142047 A1

(54) Title: METHOD FOR PREPARING SULFURYL FLUORIDE BY ELECTROFLUORINATION

(54) 发明名称: 硫酰氟的电氟化制备方法

(57) Abstract: A method for preparing sulfonyl fluoride by electrofluorination, comprising the step of carrying out electrofluorination reaction on sulfur dioxide and a hydrogen fluoride complex in an electrolytic cell, the hydrogen fluoride complex being at least one selected from a tris(lower alkyl)amine-hydrogen fluoride complex, a tetra(lower alkyl)ammonium fluoride-hydrogen fluoride complex, and an aza aromatic hydrocarbon-hydrogen fluoride complex.

(57) 摘要: 一种硫酰氟的电氟化制备方法, 包括使二氧化硫与氟化氢络合物在电解槽中进行电氟化反应的步骤, 氟化氢络合物为选自三(低级烷基)胺·氟化氢络合物、四(低级烷基)氟化铵·氟化氢络合物和氮杂芳烃·氟化氢络合物中的至少一种。

硫酰氟的电氟化制备方法

技术领域

5 本申请涉及工业化学品的合成领域，尤其涉及一种硫酰氟的制备方法。

背景技术

硫酰氟 (SO_2F_2) 在常温常压下为无色无味气体，具有化学惰性，
10 在高温下易分解。硫酰氟因为具有扩散渗透性强、广谱杀虫、用药量省、残留量低、杀虫速度快、散气时间短、可低温使用、对发芽率没有影响以及毒性较低等特点，所以越来越广泛地应用于仓库、货船、集装箱、建筑物、水库堤坝、白蚁防治以及园林越冬害虫、活树蛀干性害虫的防治。并且，将硫酰氟作为除虫剂、杀菌剂和熏蒸剂时，不
15 破坏大气的臭氧层，因此，硫酰氟在这些领域中得到广泛应用。

近年来，硫酰氟开始被用作合成双氟磺酰亚胺锂的原材料。双氟磺酰亚胺锂是一种具有广泛应用前景的锂离子电池的新型锂盐电解质材料，在动力电池中，可以改善动力电池的循环性能以及倍率性能。因此，硫酰氟在锂离子电池领域中也有着非常好的发展前景。

20 作为硫酰氟的制备方法，目前常用的方法有：以二氧化硫和氟气为主要原料的直接氟化法；以二氧化硫、氯气和无水氟化氢为原料的无水氟化氢法；以二氧化硫和亚硝酰氟为主要原料的亚硝酰氟法；将硫酰氯氟化而合成硫酰氟的硫酰氯氟化法；以氟磺酸和氯化钡为主要原料的氟磺酸法；以二氧化硫和无水氟化氢为主要原料进行电氟化反
25 应的电氟化法等。在这些制备方法中，电氟化法采用低廉的电能为“催化剂”，成本低。但是，在现有的电氟化法中，以二氧化硫和无水氟化氢为主要原料。该制备方法需要将惰性气体例如氦气作为稀释气体并且需要大量的无水氟化氢，成本增加。另外，通过该制备方法得到的硫酰氟的收率不高，纯度也不高，需要追加提纯工序，因此，不
30 易于工业化生产。

基于上述现状，本领域急需提供一种高效的硫酰氟的电氟化制备

方法，即，需要提供一种硫酰氟的生产成本低、产品纯度高、收率高、适合工业化生产的硫酰氟的电氟化制备方法。

发明内容

5 本申请是鉴于上述问题而进行的，其目的在于，提供一种硫酰氟的电氟化制备方法。利用本申请，能够降低硫酰氟的生产成本，能够提高硫酰氟的纯度和收率，从而能够适合工业化生产。

10 为了达到上述目的，本申请提供了一种硫酰氟的电氟化制备方法，其包括使二氧化硫与氟化氢络合物在电解槽中进行电氟化反应的步骤。

本申请通过以二氧化硫和氟化氢络合物为主要原料进行电氟化反应，能够降低硫酰氟的生产成本，能够提高硫酰氟的纯度和收率，从而能够适合工业化生产。

15 在任意实施方式中，上述氟化氢络合物可以由通式 $R \cdot (HF)_n$ 表示，其中，R 表示有机物分子，n 表示大于 0 且为 12 以下的数，可选地，n 表示大于 2 且为 12 以下的数。

本申请通过选择由上述通式 $R \cdot (HF)_n$ 表示的氟化氢络合物，能够使工艺操作变得简单，容易控制反应温度，能够确保硫酰氟的品质和工艺安全性。

20 在任意实施方式中，上述氟化氢络合物可以为选自三(低级烷基)胺·氟化氢络合物、四(低级烷基)氟化铵·氟化氢络合物和氮杂芳烃·氟化氢络合物中的至少一种，可选地，上述氟化氢络合物可以为选自三乙胺·氟化氢络合物、吡啶·氟化氢络合物、三聚氰胺·氟化氢络合物、四正丁基二氟化铵·氟化氢络合物、四甲基氟化铵·氟化氢络合物、四乙基氟化铵·氟化氢络合物和 N,N-二异丙基乙胺·氟化氢络合物中的至少一种。

本申请通过采用上述的氟化氢络合物，反应条件温和。因为上述的氟化氢络合物是毒性低和危险性低的试剂，所以能够减少污染，避免产生大量的三废（固体废物、液体废物和气体废物），并且，生产过程简便，容易操作，安全系数高。

30 在任意实施方式中，在上述电氟化反应中可以不使用溶剂，或者

可以使用选自乙腈、环丁砜、四氢呋喃、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、乙酸乙酯、碳酸丙烯酯、异丙醚、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砜、四氯化碳、三氯乙烯和吡咯中的至少一种作为溶剂。

5 本申请通过以二氧化硫和氟化氢络合物为主要原料进行电氟化反应，可以不使用溶剂，因此能够减少成本，减少污染。并且，本申请的发明人发现，在不使用溶剂的情况下，能够进一步提高硫酰氟的收率和纯度。另外，溶剂效应对反应速率、反应平衡甚至反应机理会带来一定影响，并且，溶剂可以将底物稀释，降低反应温度，提高反应效率，从这些观点出发，可以使用上述的溶剂。

在任意实施方式中，在上述电氟化反应中可以不使用稀释气体。

本申请通过以二氧化硫和氟化氢络合物为主要原料进行电氟化反应，可以不使用稀释气体，因此能够减少成本。

15 在任意实施方式中，在上述电氟化反应中，上述二氧化硫与上述氟化氢络合物的摩尔比可以为 1:3~1:10。

本申请通过使二氧化硫与氟化氢络合物的摩尔比为上述范围，能够使原料反应充分，进一步提高硫酰氟的收率。

在任意实施方式中，上述电氟化反应使用的电极可以为 Fe|C、Pt|C、Pt|Ni、Pt|Ag、Pt|Pt、C|C 或 Cu|C。

20 在任意实施方式中，在上述电氟化反应中可以使用直流稳压电源，电压范围可以为 2~7V，电流范围可以为 10~100A。

在任意实施方式中，在上述电氟化反应中可以进行恒温搅拌，搅拌转速可以为 300~2000rpm，搅拌温度可以为 10~30℃，搅拌时间可以为 10~25 小时。

25 本申请通过选择上述的反应条件，即通过选择电极、电源、电压值、电流值、搅拌方式、搅拌速度、搅拌温度和搅拌时间等，使得反应充分进行，能够进一步提高反应效率，进一步提高硫酰氟的收率和纯度。

30 在任意实施方式中，在上述电氟化反应中，可以使用碱金属氟化物作为导电添加剂。上述碱金属氟化物可以为选自氟化锂、氟化钠和

氟化钾中的至少一种，上述碱金属氟化物的添加量可以为氟化氢络合物的 4wt%~10wt%。

本申请在上述电氟化反应中，使用上述的导电添加剂，能够提高电氟化反应溶液的导电率，并且不影响电氟化反应的反应方向，从而能够进一步提高硫酰氟的收率和纯度。另外，上述的导电添加剂在电氟化反应过程中不会被消耗，也不会引起仪器设备的腐蚀。另外，通过使碱金属氟化物的添加量为氟化氢络合物的 4wt%~10wt%，能够进一步提高硫酰氟的收率和纯度。

10 发明效果

根据本申请，能够降低硫酰氟的生产成本，能够提高硫酰氟的纯度和收率，并且能够适合工业化生产。

具体实施方式

15 以下，详细说明具体公开了本申请的硫酰氟的电氟化制备方法的实施方式。但是会有省略不必要的详细的情况。例如，有省略对已众所周知的事项的详细说明、实际相同结构的重复说明的情况。这是为了避免以下的说明不必要地变得冗长，便于本领域技术人员的理解。此外，以下说明是为了本领域技术人员充分理解本申请而提供的，并不旨在限定权利要求书所记载的主题。

20 本申请所公开的“范围”以下限和上限的形式来限定，给定范围是通过选定一个下限和一个上限进行限定的，选定的下限和上限限定了特别范围的边界。这种方式进行限定的范围可以是包括端值或不包括端值的，并且可以进行任意地组合，即任何下限可以与任何上限组合形成一个范围。例如，如果针对特定参数列出了 60~120 和 80~110 的范围，理解为 60~110 和 80~120 的范围也是预料到的。此外，如果列出的最小范围值 1 和 2，和如果列出了最大范围值 3、4 和 5，则下面的范围可全部预料到：1~3、1~4、1~5、2~3、2~4 和 2~5。在本申请中，除非有其他说明，数值范围“a~b”表示 a 到 b 之间的任意实数组合的缩略表示，其中 a 和 b 都是实数。例如数值范围“0~

30

5”表示本文中已经全部列出了“0~5”之间的全部实数，“0~5”只是这些数值组合的缩略表示。另外，当表述某个参数为 ≥ 2 的整数，则相当于公开了该参数为例如整数 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 等。

5 如果没有特别的说明，本申请的所有实施方式以及可选实施方式可以相互组合形成新的技术方案。

如果没有特别的说明，本申请的所有技术特征以及可选技术特征可以相互组合形成新的技术方案。

如果没有特别的说明，本申请的所有步骤可以顺序进行，也可以
10 随机进行，优选是顺序进行的。例如，所述方法包括步骤 (a) 和 (b)，表示所述方法可包括顺序进行的步骤 (a) 和 (b)，也可以包括顺序进行的步骤 (b) 和 (a)。例如，所述提到所述方法还可包括步骤 (c)，表示步骤 (c) 可以任意顺序加入到所述方法，例如，所述方法可以包括步骤 (a)、(b) 和 (c)，也可包括步骤 (a)、(c) 和 (b)，也可以包
15 括步骤 (c)、(a) 和 (b) 等。

如果没有特别的说明，本申请所提到的“包括”和“包含”表示开放式，也可以是封闭式。例如，所述“包括”和“包含”可以表示还可以包括或包含没有列出的其他组分，也可以仅包括或包含列出的组分。

20 如果没有特别的说明，在本申请中，术语“或”是包括性的。举例来说，短语“A 或 B”表示“A，B，或 A 和 B 两者”。更具体地，以下任一条件均满足条件“A 或 B”：A 为真（或存在）并且 B 为假（或不
不存在）；A 为假（或不存在）而 B 为真（或存在）；或 A 和 B 都为真（或存在）。

25 本申请提供了一种硫酰氟的电氟化制备方法。以下详细说明本申请的硫酰氟的电氟化制备方法。

本申请的硫酰氟的电氟化制备方法包括使二氧化硫与氟化氢络合物在电解槽中进行电氟化反应的步骤。

在现有的电氟化工艺中，以二氧化硫和无水氟化氢作为原料。该
30 工艺需要将惰性气体例如氦气作为稀释气体并且需要大量的无水氟化

氢，成本增加。另外，该工艺的硫酰氟的收率不高，纯度也不高，需要追加提纯工序。并且，无水氟化氢容易气化，产生大量的无水氟化氢白烟，反应激烈，反应过程不容易控制。本申请的发明人经过反复研究发现，采用氟化氢络合物作为氟源与二氧化硫进行电氟化反应（即，利用温和的氟化氢络合物试剂替代有害的无水氟化氢试剂进行反应），反应条件温和，对反应容器没有腐蚀性。

虽然机理尚不明确，但本申请的发明人意外地发现：通过以二氧化硫和氟化氢络合物为主要原料进行电氟化反应，能够提高硫酰氟的纯度和收率，即，硫酰氟的纯度能够达到90%以上，收率能够达到50%以上。这样，本申请的电氟化制备方法不需要特殊的纯化工序。并且，本申请的电氟化制备方法可以不使用溶剂和稀释气体。因此，本申请的电氟化制备方法能够降低生产成本。

在一些实施方式中，上述氟化氢络合物可以由通式 $R \cdot (HF)_n$ 表示，其中，R表示有机物分子，n表示大于0且为12以下的数。本申请通过选择由上述通式 $R \cdot (HF)_n$ 表示的氟化氢络合物，能够使工艺操作变得简单，容易控制反应温度，能够确保硫酰氟的品质和工艺安全性。当上述的n为2以下的数时，氟化氢络合物多为固体，对反应中的搅拌造成很大阻碍，导致反应热不能及时移除，从而导致电解槽内的局部温度过高，影响硫酰氟的品质，增加生产的危险性，因此，优选n表示大于2且为12以下的数，更优选n表示3以上10以下的数，进一步优选n表示3以上5以下的数。另外，R例如可以列举三(低级烷基)胺、四(低级烷基)氟化铵、氮杂芳烃等。其中，低级烷基可以为碳原子数为1~12的烷基，优选碳原子数为1~8的烷基，更优选碳原子数为1~6的烷基，甚至更优选碳原子数为1~4的烷基。典型的烷基包括但不限于甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基等。应理解，本文提到的“低级烷基”包括可能存在的所有构型和构象的该烷基，例如本文提到的“丙基”包括正丙基和异丙基，“丁基”包括正丁基、异丁基和叔丁基，“戊基”包括正戊基、异戊基、新戊基、叔戊基、和戊-3-基等。

在一些实施方式中，上述氟化氢络合物可以为选自三(低级烷基)胺·氟化氢络合物、四(低级烷基)氟化铵·氟化氢络合物和氮杂芳烃·氟化

氢络合物中的至少一种，例如可以列举三乙胺·氟化氢络合物、吡啶·氟化氢络合物、三聚氰胺·氟化氢络合物、四正丁基二氟化铵·氟化氢络合物、四甲基氟化铵·氟化氢络合物、四乙基氟化铵·氟化氢络合物和N,N-二异丙基乙胺·氟化氢络合物等。

5 上述的氟化氢络合物是接近中性的物质，是比较温和的氟化试剂，采用这样的氟化氢络合物，反应条件温和。因为上述的氟化氢络合物是毒性低和危险性低的试剂，所以能够减少污染，避免产生大量的三废（固体废物、液体废物和气体废物），并且，生产过程简便，容易操作，安全系数高。

10 上述的氟化氢络合物可以利用通常的方法进行制备，例如，使有机物原料（例如，三(低级烷基)胺、四(低级烷基)氟化铵和氮杂芳烃等）与氟化氢在充分的搅拌条件下发生反应，生成有机物氟化氢络合物。具体方法为：预先打开管道反应器的冷冻水进出阀门，降温至 $-5^{\circ}\text{C}\sim -20^{\circ}\text{C}$ （优选为 -10°C ），打开氟化氢和有机物原料的进料阀，调节两种物料流量，以得到的有机物氟化氢络合物满足通式 $\text{R}\cdot(\text{HF})_n$ （R表示有机物分子，n表示大于0且为12以下的数）的方式，分别用计量泵向管式反应器连续输送液态氟化氢和有机物原料，进行充分搅拌，使其反应，由此得到氟化氢络合物。上述的氟化氢络合物也可以采用市售品。

20 在一些实施方式中，在上述电氟化反应中，将氟化氢络合物加入电解槽中，在搅拌的条件下通入二氧化硫，或者，事先将氟化氢络合物和二氧化硫进行混合，一起加入电解槽中，然后，连接电极，接通电源，在搅拌的条件下使其充分反应，能够得到硫酰氟。

在上述电氟化反应中，可以设定如下的反应条件。

25 上述电氟化反应使用的电极可以为Fe|C、Pt|C、Pt|Ni、Pt|Ag、Pt|Pt、C|C或Cu|C，优选为Pt|Pt。

在上述电氟化反应中可以使用直流稳压电源。电压范围可以为2~7V，优选为2~5V。电流范围可以为10~100A，优选为20~50A，更优选为30~40A。

30 在上述电氟化反应中可以进行恒温搅拌。搅拌转速可以为300~

2000rpm，优选为 500~1500rpm，更优选为 500~1000rpm。搅拌温度可以为 10~30℃，优选为 15~20℃。搅拌时间可以为 10~25 小时，优选为 20~25 小时。

5 本申请通过选择上述的反应条件，即通过选择电极、电源、电压值、电流值、搅拌方式、搅拌速度、搅拌温度和搅拌时间等，使得反应充分进行，能够进一步提高反应效率，能够进一步提高硫酰氟的收率和纯度。

在一些实施方式中，在上述电氟化反应中，上述二氧化硫与上述氟化氢络合物的摩尔比可以为 1:3~1:10，优选为 1:3~1:5。

10 本申请通过使二氧化硫与氟化氢络合物的摩尔比为上述范围，能够使原料反应充分，能够进一步提高硫酰氟的收率和纯度。

在一些实施方式中，在上述电氟化反应中，可以使用碱金属氟化物作为导电添加剂。上述碱金属氟化物例如可以列举氟化锂（LiF）、氟化钠（NaF）和氟化钾（KF）等，优选为氟化钾（KF）。上述碱金属氟化物的添加量可以为氟化氢络合物的 4wt%~10wt%，优选为 6wt%~8wt%。

本申请在上述电氟化反应中，使用上述的导电添加剂，能够提高电氟化反应溶液的导电率，并且不影响电氟化反应的反应方向，从而能够进一步提高硫酰氟的收率和纯度。另外，上述的导电添加剂在电氟化反应过程中不会被消耗，也不会引起仪器设备的腐蚀。另外，通过使碱金属氟化物的添加量为氟化氢络合物的 4wt%~10wt%，能够进
20 一步提高硫酰氟的收率和纯度。可以将导电性溶剂与氟化氢络合物事先配合好，一起加入电解槽中。

在一些实施方式中，在上述电氟化反应中可以不使用溶剂，或者
25 可以使用选自乙腈、环丁砜、四氢呋喃、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、乙酸乙酯、碳酸丙烯酯、异丙醚、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砜、四氯化碳、三氯乙烯和吡咯中的至少一种作为溶剂。

本申请通过以二氧化硫和氟化氢络合物为主要原料进行电氟化反
30 应，可以不使用溶剂，因此能够减少成本，减少污染。并且，本申请

的发明人发现，在不使用溶剂的情况下，能够进一步提高硫酰氟的收率和纯度。另外，溶剂效应对反应速率、反应平衡甚至反应机理会带来一定影响，并且，溶剂可以将底物稀释，降低反应温度，提高反应效率，从这些观点出发，可以使用上述的溶剂。从进一步提高反应效率和硫酰氟的收率以及纯度的观点出发，优选使用乙腈、N,N-二甲基甲酰胺、环丁砜、碳酸丙烯酯和二甲基亚砷中的至少一种作为溶剂，更优选使用乙腈、N,N-二甲基甲酰胺、环丁砜中的至少一种作为溶剂。

在一些实施方式中，在上述电氟化反应中可以不使用稀释气体。

本申请通过以二氧化硫和氟化氢络合物为主要原料进行电氟化反应，可以不使用稀释气体，因此能够减少成本。具体而言，在以二氧化硫和无水氟化氢为主要原料进行电氟化反应的现有技术中，需要将惰性气体例如氦气作为稀释气体，将二氧化硫稀释后，通入电解槽中，来控制反应产物的组成或者硫氧键的裂解。但是，在本申请的硫酰氟的电氟化制备方法中，将氟化氢络合物作为氟源，该氟化氢络合物是比较温和的氟化试剂，反应条件温和，因此不需要添加稀释气体来控制反应热，从而减少了成本。

另外，在上述电氟化反应中，可以直接将二氧化硫加入电解槽中，无需进行鼓泡处理等而使二氧化硫小分子化。在本申请的硫酰氟的电氟化制备方法中，将氟化氢络合物作为氟源，该氟化氢络合物是比较温和的氟化试剂，反应条件温和，因此可以直接将气态二氧化硫加入电解槽中，从而减少了制备步骤和制备装置。

通过本申请的电氟化制备方法得到的硫酰氟的纯度能够达到 90% 以上，收率能够达到 50% 以上。这样，本申请的电氟化制备方法不需要特殊的纯化工序。但是，为了进一步使硫酰氟纯化，也可以进行简单的纯化工序，例如，利用亚硫酸钠溶液进行吸收、利用分馏塔进行精馏等。

因为通过本申请的电氟化制备方法得到的硫酰氟的纯度高，含有极少量的杂质，其中，可能含有的杂质包括 OF_2 、 F_4OS 、 SF_6 等， OF_2 、 F_4OS 可以利用亚硫酸钠溶液进行吸收， SF_6 可以利用分馏塔进行精馏。

本发明的硫酰氟的电氟化制备方法所使用的电解槽可以使用工业

上常用的电解槽。

实施例

以下，说明本申请的实施例。下面描述的实施例是示例性的，仅用于解释本申请，而不能理解为对本申请的限制。实施例中未注明具体技术或条件的，按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规产品。另外，如果没有特别说明，“%”表示重量百分比或质量百分比。

10 实施例 1

将三乙胺·氟化氢络合物 ($R \cdot (HF)_n$ 的 $n=3$) (1.6121kg) 作为氟源加入电解槽中，在搅拌的条件下通入二氧化硫，使得二氧化硫与三乙胺·氟化氢络合物的摩尔比为 1:5。然后，连接电极 (Pt|Pt)，接通电源 (直流稳压电源，电压为 3V，电流为 30A)，在恒温搅拌 (搅拌转速为 15 1000rpm，搅拌温度为 15°C，搅拌时间为 20 小时) 的条件下进行充分反应，得到硫酰氟。计算硫酰氟的收率并检测硫酰氟的纯度的结果为，硫酰氟的收率为 78%，硫酰氟的纯度为 97.8%。

实施例 2

将三乙胺·氟化氢络合物和相对于三乙胺·氟化氢络合物的质量百分比为 6% 的氟化钾 (KF) (导电添加剂) 加入电解槽中，在搅拌的条件下通入二氧化硫。除此以外，与实施例 1 同样操作。硫酰氟的收率为 81%，硫酰氟的纯度为 99.2%。

实施例 3

将三乙胺·氟化氢络合物 ($R \cdot (HF)_n$ 的 $n=3$) 变更为吡啶·氟化氢络合物 ($R \cdot (HF)_n$ 的 $n=3$)，除此以外，与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 67%，硫酰氟的纯度为 97.2%。

实施例 4

将三乙胺·氟化氢络合物 ($R \cdot (HF)_n$ 的 $n=3$) 变更为四乙基氟化铵·氟化氢络合物 ($R \cdot (HF)_n$ 的 $n=3$)，除此以外，与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 63%，硫酰氟的纯度为 95.7%。

实施例 5

在加入三乙胺·氟化氢络合物之前，事先将乙腈作为溶剂加入电解槽中。除此以外，与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 78%，硫酰氟的纯度为 97.5%。

5 实施例 6

在加入三乙胺·氟化氢络合物之前，事先将 N,N-二甲基甲酰胺作为溶剂加入电解槽中。除此以外，与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 72%，硫酰氟的纯度为 96.4%。

实施例 7

10 在加入三乙胺·氟化氢络合物之前，事先将环丁砜作为溶剂加入电解槽中。除此以外，与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 70%，硫酰氟的纯度为 95.7%。

实施例 8

15 在加入三乙胺·氟化氢络合物之前，事先将碳酸丙烯酯作为溶剂加入电解槽中。除此以外，与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 69%，硫酰氟的纯度为 95.1%。

实施例 9

20 在加入三乙胺·氟化氢络合物之前，事先将二甲基亚砜作为溶剂加入电解槽中。除此以外，与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 68%，硫酰氟的纯度为 94.6%。

实施例 10

将电极 (Pt|Pt) 变更为电极 (Pt|C)，除此以外，与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 62%，硫酰氟的纯度为 94.1%。

实施例 11

25 将电极 (Pt|Pt) 变更为电极 (C|C)，除此以外，与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 58%，硫酰氟的纯度为 93.7%。

实施例 12

将电极 (Pt|Pt) 变更为电极 (Cu|C)，除此以外，与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 55%，硫酰氟的纯度为 93.2%。

30 实施例 13

将电极 (Pt|Pt) 变更为电极 (Fe|C), 除此以外, 与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 50%, 硫酰氟的纯度为 92.4%。

实施例 14

5 将二氧化硫与三乙胺·氟化氢络合物的摩尔比变更为 1:3, 除此以外, 与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 75%, 硫酰氟的纯度为 96.9%。

实施例 15

10 将二氧化硫与三乙胺·氟化氢络合物的摩尔比变更为 1:10, 除此以外, 与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 73%, 硫酰氟的纯度为 96.2%。

实施例 16

将电源的电压变更为 2V, 除此以外, 与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 75%, 硫酰氟的纯度为 97.1%。

实施例 17

15 将电源的电压变更为 5V, 除此以外, 与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 72%, 硫酰氟的纯度为 96.6%。

实施例 18

将电源的电压变更为 7V, 除此以外, 与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 67%, 硫酰氟的纯度为 95.3%。

实施例 19

20 将电源的电流变更为 10A, 除此以外, 与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 60%, 硫酰氟的纯度为 94.3%。

实施例 20

25 将电源的电流变更为 20A, 除此以外, 与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 66%, 硫酰氟的纯度为 95.6%。

实施例 21

将电源的电流变更为 40A, 除此以外, 与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 77%, 硫酰氟的纯度为 98.5%。

实施例 22

30 将电源的电流变更为 50A, 除此以外, 与实施例 2 同样操作。硫

酰氟的收率为 70%，硫酰氟的纯度为 95.9%。

实施例 23

将电源的电流变更为 100A，除此以外，与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 58%，硫酰氟的纯度为 94.0%。

5 实施例 24

将搅拌转速变更为 300rpm，除此以外，与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 74%，硫酰氟的纯度为 98.1%。

实施例 25

10 将搅拌转速变更为 500rpm，除此以外，与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 78%，硫酰氟的纯度为 98.7%

实施例 26

将搅拌转速变更为 1500rpm，除此以外，与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 77%，硫酰氟的纯度为 98.3%。

实施例 27

15 将搅拌转速变更为 2000rpm，除此以外，与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 75%，硫酰氟的纯度为 97.7%。

实施例 28

将搅拌温度变更为 10℃，除此以外，与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 74%，硫酰氟的纯度为 97.5%。

20 实施例 29

将搅拌温度变更为 20℃，除此以外，与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 76%，硫酰氟的纯度为 97.9%。

实施例 30

25 将搅拌温度变更为 30℃，除此以外，与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 71%，硫酰氟的纯度为 96.8%。

实施例 31

将搅拌时间变更为 10 小时，除此以外，与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 72%，硫酰氟的纯度为 96.4%。

实施例 32

30 将搅拌时间变更为 25 小时，除此以外，与实施例 2 同样操作。硫

酰氟的收率为 75%，硫酰氟的纯度为 97.2%。

实施例 33

将导电添加剂变更为氟化钠 (NaF)，除此以外，与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 72%，硫酰氟的纯度为 95.7%。

5 实施例 34

将导电添加剂变更为氟化锂 (LiF)，除此以外，与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 65%，硫酰氟的纯度为 93.7%。

实施例 35

10 将作为氟源的三乙胺·氟化氢络合物的 n 值变更为 2，除此以外，与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 69%，硫酰氟的纯度为 94.3%。

实施例 36

将作为氟源的三乙胺·氟化氢络合物的 n 值变更为 5，除此以外，与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 80%，硫酰氟的纯度为 98.4%。

实施例 37

15 将作为氟源的三乙胺·氟化氢络合物的 n 值变更为 10，除此以外，与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 76%，硫酰氟的纯度为 96.3%。

实施例 38

将作为氟源的三乙胺·氟化氢络合物的 n 值变更为 12，除此以外，与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 74%，硫酰氟的纯度为 95.1%。

20 实施例 39

将作为导电添加剂的氟化钾的量变更为 4%，除此以外，与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 78%，硫酰氟的纯度为 96.9%。

实施例 40

25 将作为导电添加剂的氟化钾的量变更为 8%，除此以外，与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 80%，硫酰氟的纯度为 98.8%。

实施例 41

将作为导电添加剂的氟化钾的量变更为 10%，除此以外，与实施例 2 同样操作。硫酰氟的收率为 75%，硫酰氟的纯度为 96.3%。

对比例 1

30 将氟源变更为无水氟化氢，除此以外，与实施例 2 同样操作。硫

酰氟的收率为 42%，硫酰氟的纯度为 85.1%

将实施例 1~41 和对比例 1 的相关数据分别表示在以下的表 1~表 12 中。

表 1

实施例/对比例	氟源	溶剂	电极	二氧化硫与氟源的摩尔比	电压 (V)	电流 (A)	搅拌转速 (rpm)	搅拌温度 (°C)	搅拌时间 (h)	导电添加剂	硫酰氟的收率	硫酰氟的纯度
实施例 1	三乙胺·氟化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	3	30	1000	15	20	无	78%	97.8%
实施例 2	三乙胺·氟化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	3	30	1000	15	20	KF	81%	99.2%
实施例 3	吡啶·氟化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	3	30	1000	15	20	KF	67%	97.2%
实施例 4	四乙基氟化铵·氟化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	3	30	1000	15	20	KF	63%	95.7%
对比例 1	无水氟化氢	无	Pt Pt	1:5	3	30	1000	15	20	KF	42%	85.1%

5

表 2

实施例	氟源	溶剂	电极	二氧化硫与氟源的摩尔比	电压 (V)	电流 (A)	搅拌转速 (rpm)	搅拌温度 (°C)	搅拌时间 (h)	导电添加剂	硫酰氟的收率	硫酰氟的纯度
实施例 2	三乙胺·氟化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	3	30	1000	15	20	KF	81%	99.2%
实施例 5	三乙胺·氟化氢络合物	乙腈	Pt Pt	1:5	3	30	1000	15	20	KF	78%	97.5%
实施例 6	三乙胺·氟化氢络合物	N,N-二甲基甲酰胺	Pt Pt	1:5	3	30	1000	15	20	KF	72%	96.4%
实施例 7	三乙胺·氟化氢络合物	环丁砜	Pt Pt	1:5	3	30	1000	15	20	KF	70%	95.7%
实施例 8	三乙胺·氟化氢络合物	碳酸丙烯酯	Pt Pt	1:5	3	30	1000	15	20	KF	69%	95.1%
实施例 9	三乙胺·氟化氢络合物	二甲基亚砜	Pt Pt	1:5	3	30	1000	15	20	KF	68%	94.6%

10

表 3

实施 例	氟源	溶剂	电极	二氧化 硫与氟 源的摩 尔比	电 压 (V)	电 流 (A)	搅 拌 转 速 (rpm)	搅 拌 温 度 (°C)	搅 拌 时 间 (h)	导 电 添 加 剂	硫 酰 氟 的 收 率	硫 酰 氟 的 纯 度
实施 例 2	三乙胺·氟 化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	3	30	1000	15	20	KF	81%	99.2%
实施 例 10	三乙胺·氟 化氢络合物	无	Pt C	1:5	3	30	1000	15	20	KF	62%	94.1%
实施 例 11	三乙胺·氟 化氢络合物	无	C C	1:5	3	30	1000	15	20	KF	58%	93.7%
实施 例 12	三乙胺·氟 化氢络合物	无	Cu C	1:5	3	30	1000	15	20	KF	55%	93.2%
实施 例 13	三乙胺·氟 化氢络合物	无	Fe C	1:5	3	30	1000	15	20	KF	50%	92.4%

表 4

实施 例	氟源	溶剂	电极	二氧化 硫与氟 源的摩 尔比	电 压 (V)	电 流 (A)	搅 拌 转 速 (rpm)	搅 拌 温 度 (°C)	搅 拌 时 间 (h)	导 电 添 加 剂	硫 酰 氟 的 收 率	硫 酰 氟 的 纯 度
实施 例 2	三乙胺·氟 化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	3	30	1000	15	20	KF	81%	99.2%
实施 例 14	三乙胺·氟 化氢络合物	无	Pt Pt	1:3	3	30	1000	15	20	KF	75%	96.9%
实施 例 15	三乙胺·氟 化氢络合物	无	Pt Pt	1:10	3	30	1000	15	20	KF	73%	96.2%

5

表 5

实施 例	氟源	溶剂	电极	二氧化 硫与氟 源的摩 尔比	电 压 (V)	电 流 (A)	搅 拌 转 速 (rpm)	搅 拌 温 度 (°C)	搅 拌 时 间 (h)	导 电 添 加 剂	硫 酰 氟 的 收 率	硫 酰 氟 的 纯 度
实施 例 2	三乙胺·氟 化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	3	30	1000	15	20	KF	81%	99.2%
实施 例 16	三乙胺·氟 化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	2	30	1000	15	20	KF	75%	97.1%
实施 例 17	三乙胺·氟 化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	5	30	1000	15	20	KF	72%	96.6%
实施 例 18	三乙胺·氟 化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	7	30	1000	15	20	KF	67%	95.3%

表 6

实施例	氟源	溶剂	电极	二氧化硫与氟源的摩尔比	电压 (V)	电流 (A)	搅拌转速 (rpm)	搅拌温度 (°C)	搅拌时间 (h)	导电添加剂	硫酰氟的收率	硫酰氟的纯度
实施例 2	三乙胺·氟化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	3	30	1000	15	20	KF	81%	99.2%
实施例 19	三乙胺·氟化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	3	10	1000	15	20	KF	60%	94.3%
实施例 20	三乙胺·氟化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	3	20	1000	15	20	KF	66%	95.6%
实施例 21	三乙胺·氟化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	3	40	1000	15	20	KF	77%	98.5%
实施例 22	三乙胺·氟化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	3	50	1000	15	20	KF	70%	95.9%
实施例 23	三乙胺·氟化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	3	100	1000	15	20	KF	58%	94.0%

表 7

实施例	氟源	溶剂	电极	二氧化硫与氟源的摩尔比	电压 (V)	电流 (A)	搅拌转速 (rpm)	搅拌温度 (°C)	搅拌时间 (h)	导电添加剂	硫酰氟的收率	硫酰氟的纯度
实施例 2	三乙胺·氟化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	3	30	1000	15	20	KF	81%	99.2%
实施例 24	三乙胺·氟化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	3	30	300	15	20	KF	74%	98.1%
实施例 25	三乙胺·氟化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	3	30	500	15	20	KF	78%	98.7%
实施例 26	三乙胺·氟化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	3	30	1500	15	20	KF	77%	98.3%
实施例 27	三乙胺·氟化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	3	30	2000	15	20	KF	75%	97.7%

5

表 8

实施例	氟源	溶剂	电极	二氧化硫与氟源的摩尔比	电压 (V)	电流 (A)	搅拌转速 (rpm)	搅拌温度 (°C)	搅拌时间 (h)	导电添加剂	硫酰氟的收率	硫酰氟的纯度
实施例 2	三乙胺·氟化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	3	30	1000	15	20	KF	81%	99.2%
实施例 28	三乙胺·氟化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	3	30	1000	10	20	KF	74%	97.5%
实施例 29	三乙胺·氟化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	3	30	1000	20	20	KF	76%	97.9%
实施例 30	三乙胺·氟化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	3	30	1000	30	20	KF	71%	96.8%

表 9

实施例	氟源	溶剂	电极	二氧化硫与氟源的摩尔比	电压 (V)	电流 (A)	搅拌转速 (rpm)	搅拌温度 (°C)	搅拌时间 (h)	导电添加剂	硫酰氟的收率	硫酰氟的纯度
实施例 2	三乙胺·氟化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	3	30	1000	15	20	KF	81%	99.2%
实施例 31	三乙胺·氟化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	3	30	1000	15	10	KF	72%	96.4%
实施例 32	三乙胺·氟化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	3	30	1000	15	25	KF	75%	97.2%

表 10

实施例	氟源	溶剂	电极	二氧化硫与氟源的摩尔比	电压 (V)	电流 (A)	搅拌转速 (rpm)	搅拌温度 (°C)	搅拌时间 (h)	导电添加剂	硫酰氟的收率	硫酰氟的纯度
实施例 2	三乙胺·氟化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	3	30	1000	15	20	KF	81%	99.2%
实施例 33	三乙胺·氟化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	3	30	1000	15	20	NaF	72%	95.7%
实施例 34	三乙胺·氟化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	3	30	1000	15	20	LiF	65%	93.7%

5

表 11

实施例	氟源（三乙胺·氟化氢络合物）的 n 值	溶剂	电极	二氧化硫与氟源的摩尔比	电压 (V)	电流 (A)	搅拌转速 (rpm)	搅拌温度 (°C)	搅拌时间 (h)	导电添加剂	硫酰氟的收率	硫酰氟的纯度
实施例 2	3	无	Pt Pt	1:5	3	30	1000	15	20	KF	81%	99.2%
实施例 35	2	无	Pt Pt	1:5	3	30	1000	15	20	KF	69%	94.3%
实施例 36	5	无	Pt Pt	1:5	3	30	1000	15	20	KF	80%	98.4%
实施例 37	10	无	Pt Pt	1:5	3	30	1000	15	20	KF	76%	96.3%
实施例 38	12	无	Pt Pt	1:5	3	30	1000	15	20	KF	74%	95.1%

表 12

实施 例	氟源	溶 剂	电 极	二氧 化硫 与氟 源的摩 尔比	电 压 (V)	电 流 (A)	搅 拌 转 速 (rpm)	搅 拌 温 度 (°C)	搅 拌 时 间 (h)	导 电 添 加 剂 (KF) 的 量	硫 酰 氟 的 收 率	硫 酰 氟 的 纯 度
实施 例 2	三乙胺·氟 化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	3	30	1000	15	20	6%	81%	99.2%
实施 例 39	三乙胺·氟 化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	3	30	1000	15	20	4%	78%	96.9%
实施 例 40	三乙胺·氟 化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	3	30	1000	15	20	8%	80%	98.8%
实施 例 41	三乙胺·氟 化氢络合物	无	Pt Pt	1:5	3	30	1000	15	20	10%	75%	96.3%

关于测定方法如下所述。

(1) 硫酰氟的收率的测定

- 5 硫酰氟收率=硫酰氟产量(换算成摩尔量)/二氧化硫进料量(换算成摩尔量)×100%

(2) 硫酰氟的纯度的测定

硫酰氟的纯度可以采用气相色谱定量分析法(GC-FID/TCD)进行测定。

- 10 气相色谱方法是利用样品中各组分在气相和固定液相间的分配系数不同,将混合物分离进行测定的仪器分析方法。当样品被载气带入色谱柱中运行时,组分就在两相间进行反复多次分配,由于固定相对各组分的吸附或溶解能力不同,经过一定的柱长后,组分彼此分离,按流出顺序离开色谱柱进入检测器被检测,在记录器上绘制出各组分的
- 15 的色谱峰流出曲线。

在色谱条件一定时,任何一种物质都有确定的保留参数,如保留时间。因此,在相同的色谱操作条件下,通过比较已知纯样和未知物的保留时间,即可确定未知物为何种物质。测量峰面积,采用归一化法,可确定待测组分的质量分数。

20

根据上述结果可知,实施例 1~41 通过使二氧化硫与氟化氢络合物在电解槽中进行电氟化反应来制备硫酰氟,硫酰氟的收率较高,均为 50%以上,并且硫酰氟的纯度较高,均达到 90%以上,并且降低了硫酰氟的生产成本,减少了污染。

而相对于此，对比例 1 通过使二氧化硫与无水氟化氢在电解槽中进行电氟化反应来制备硫酰氟，硫酰氟的收率低于本申请的实施例，并且硫酰氟的纯度也低于本申请的实施例。

由此可知，本申请通过将氟化氢络合物作为氟源，能够明显提高硫酰氟的收率和纯度，能够降低硫酰氟的生产成本，从而能够适合工业化生产。

并且，根据上述表 1 的实施例 1、实施例 2 可知，通过添加导电添加剂，能够进一步提高硫酰氟的收率和纯度。

并且，根据上述表 1 的实施例 2、实施例 3、实施例 4 可知，通过选择三(低级烷基)胺·氟化氢络合物、四(低级烷基)氟化铵·氟化氢络合物和氮杂芳烃·氟化氢络合物作为氟源，能够得到较高的硫酰氟的收率和纯度。

并且，根据上述表 2 的实施例 2、实施例 5、实施例 6、实施例 7、实施例 8、实施例 9 可知，使用溶剂和不使用溶剂都能够得到较高的硫酰氟的收率和纯度，并且，在不使用溶剂的情况下，硫酰氟的收率和纯度更高。

并且，根据上述表 3 的实施例 2、实施例 10、实施例 11、实施例 12、实施例 13 可知，在本申请的硫酰氟的电氟化制备方法中可以适当选择电极，其中，通过采用 Pt|Pt 电极，能够进一步提高硫酰氟的收率和纯度。

并且，根据上述表 4 的实施例 2、实施例 14、实施例 15 可知，通过使二氧化硫与氟化氢络合物的摩尔比为 1:3~1:10，能够进一步提高硫酰氟的收率和纯度。

并且，根据上述表 5 的实施例 2、实施例 16、实施例 17、实施例 18 可知，通过使电压范围为 2~7V，能够进一步提高硫酰氟的收率和纯度。

并且，根据上述表 6 的实施例 2、实施例 19、实施例 20、实施例 21、实施例 22、实施例 23 可知，通过使电流范围为 10~100A，能够进一步提高硫酰氟的收率和纯度。

并且，根据上述表 7 的实施例 2、实施例 24、实施例 25、实施例

26、实施例 27 可知，通过使搅拌转速为 300~2000rpm，能够进一步提高硫酰氟的收率和纯度。

并且，根据上述表 8 的实施例 2、实施例 28、实施例 29、实施例 30 可知，通过使搅拌温度为 10~30℃，能够进一步提高硫酰氟的收率和纯度。

并且，根据上述表 9 的实施例 2、实施例 31、实施例 32 可知，通过使搅拌时间为 10~25 小时，能够进一步提高硫酰氟的收率和纯度。

并且，根据上述表 10 的实施例 2、实施例 33、实施例 34 可知，通过采用氟化锂、氟化钠和氟化钾作为导电添加剂，能够进一步提高硫酰氟的收率和纯度。

并且，根据上述表 11 的实施例 2、实施例 35、实施例 36、实施例 37、实施例 38 可知，通过使氟化氢络合物的通式 $R \cdot (HF)_n$ 中的 n 为大于 0 且 12 以下的数，能够进一步提高硫酰氟的收率和纯度。

并且，根据上述表 12 的实施例 2、实施例 39、实施例 40、实施例 41 可知，通过使导电添加剂的添加量为氟化氢络合物的 4 wt%~10wt%，能够进一步提高硫酰氟的收率和纯度。

需要说明的是，本申请不限于上述实施方式。上述实施方式仅为示例，在本申请的技术方案范围内具有与技术思想实质相同的构成、发挥相同作用效果的实施方式均包含在本申请的技术范围内。此外，在不脱离本申请主旨的范围内，对实施方式施加本领域技术人员能够想到的各种变形、将实施方式中的一部分构成要素加以组合而构筑的其它方式也包含在本申请的范围内。

25 工业上的可利用性

本申请的硫酰氟的电氟化制备方法能够降低硫酰氟的生产成本，能够提高硫酰氟的纯度和收率，从而能够适合工业化生产。

权利要求书

1. 一种硫酰氟的电氟化制备方法，其中，
包括使二氧化硫与氟化氢络合物在电解槽中进行电氟化反应的步
5 骤。
2. 根据权利要求 1 所述的硫酰氟的电氟化制备方法，其中，
所述氟化氢络合物由通式 $R \cdot (HF)_n$ 表示，其中，R 表示有机物分子，
n 表示大于 0 且为 12 以下的数，
10 可选地，n 表示大于 2 且为 12 以下的数。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的硫酰氟的电氟化制备方法，其中，
所述氟化氢络合物为选自三(低级烷基)胺·氟化氢络合物、四(低级
烷基)氟化铵·氟化氢络合物和氮杂芳烃·氟化氢络合物中的至少一种，
15 可选地，所述氟化氢络合物为选自三乙胺·氟化氢络合物、吡啶·
氟化氢络合物、三聚氰胺·氟化氢络合物、四正丁基二氟化铵·氟化氢络
合物、四甲基氟化铵·氟化氢络合物、四乙基氟化铵·氟化氢络合物和
N,N-二异丙基乙胺·氟化氢络合物中的至少一种。
- 20 4. 根据权利要求 1~3 任一项所述的硫酰氟的电氟化制备方法，其
中，
在所述电氟化反应中不使用溶剂，或者使用选自乙腈、环丁砜、
四氢呋喃、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、乙酸乙酯、碳酸
丙烯酯、异丙醚、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、N-甲基-2-
25 吡咯烷酮、二甲基亚砜、四氯化碳、三氯乙烯和吡咯中的至少一种作
为溶剂。
5. 根据权利要求 1~4 任一项所述的硫酰氟的电氟化制备方法，其
中，
30 在所述电氟化反应中不使用稀释气体。

6. 根据权利要求 1~5 任一项所述的硫酰氟的电氟化制备方法, 其中,
在所述电氟化反应中, 所述二氧化硫与所述氟化氢络合物的摩尔
5 比为 1:3~1:10。

7. 根据权利要求 1~6 任一项所述的硫酰氟的电氟化制备方法, 其中,
所述电氟化反应使用的电极为 Fe|C、Pt|C、Pt|Ni、Pt|Ag、Pt|Pt、
10 C|C 或 Cu|C。

8. 根据权利要求 1~7 任一项所述的硫酰氟的电氟化制备方法, 其中,
在所述电氟化反应中使用直流稳压电源, 电压范围为 2~7V, 和/
15 或, 电流范围为 10~100A。

9. 根据权利要求 1~8 任一项所述的硫酰氟的电氟化制备方法, 其中,
在所述电氟化反应中进行恒温搅拌, 搅拌转速为 300~2000rpm,
20 搅拌温度为 10~30°C, 和/或, 搅拌时间为 10~25 小时。

10. 根据权利要求 1~9 任一项所述的硫酰氟的电氟化制备方法,
其中,
在所述电氟化反应中, 使用碱金属氟化物作为导电添加剂。
25

11. 根据权利要求 10 所述的硫酰氟的电氟化制备方法, 其中,
所述碱金属氟化物为选自氟化锂、氟化钠和氟化钾中的至少一种,
可选地, 所述碱金属氟化物的添加量为氟化氢络合物的 4wt%~
30 10wt%。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/075017

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C01B 17/45(2006.01)i; C25B 1/245(2021.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01B; C25B		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) CNTXT; JPTXT; CNABS; WPABS; ENTXT; CJFD; DWPI; ENTXTC; VEN; STN: 宁德时代新能源科技股份有限公司 电解, 时代思康新材料有限公司, 程思聪, 黄起森, 硫酰氟, 二氧化硫, 氟化氢, 氢氟酸, 电解, 电化学, SO2F2, Sulfuryl fluoride, so2, sulfur dioxide, sulfur oxide, HF, Hydrofluoric acid, Electroly+, Electrolysis		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP S46-026094 B (AGENCY FOR INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 28 July 1971 (1971-07-28) description, specific embodiments	1-11
Y	GB 963824 A (ALLIED CHEM. CORP.) 15 July 1964 (1964-07-15) description, p. 1, left-hand column, lines 17-40 and p. 2, left-hand column, lines 24-25	1-11
Y	CN 104085864 A (ZHANGJIAGANG HICOMER CHEMICAL CO., LTD.) 08 October 2014 (2014-10-08) description, paragraphs [0006]-[0014]	1-11
A	CN 1678520 A (SOLVAY S.A.) 05 October 2005 (2005-10-05) entire document	1-11
A	CN 106946231 A (MAUI (HANGZHOU) ELECTRONIC CHEMICALS CO., LTD.) 14 July 2017 (2017-07-14) entire document	1-11
A	CN 102351681 A (ZHEJIANG UNIVERSITY et al.) 15 February 2012 (2012-02-15) entire document	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 15 September 2022		Date of mailing of the international search report 27 September 2022
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/075017

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	S46-026094	B	28 July 1971	None			
GB	963824	A	15 July 1964	US	3107979	A	22 October 1963
				FR	1317920	A	10 May 1963
				DE	1160409	B	02 January 1964
CN	104085864	A	08 October 2014	None			
CN	1678520	A	05 October 2005	FR	2843743	A1	27 February 2004
				JP	2005536427	A	02 December 2005
				KR	20050053597	A	08 June 2005
				US	2006062719	A1	23 March 2006
				WO	2004018357	A1	04 March 2004
				EP	1534629	A1	01 June 2005
				RU	2005108348	A	27 January 2006
				AU	2003266311	A1	11 March 2004
CN	106946231	A	14 July 2017	None			
CN	102351681	A	15 February 2012	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/075017

<p>A. 主题的分类</p> <p>C01B 17/45 (2006.01) i; C25B 1/245 (2021.01) i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																							
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C01B; C25B</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNXTX; JPTXT; CNABS; WPABS; ENTXT; CJFD; DWPI; ENTXTC; VEN; STN; 宁德时代新能源科技股份有限公司电解, 时代思康新材料有限公司, 程思聪, 黄起森, 硫酰氟, 二氧化硫, 氟化氢, 氢氟酸, 电解, 电化学, S02F2, Sulfonyl fluoride, so2, sulfur dioxide, sulfur oxide, HF, Hydrofluoric acid, Electroly+, Electrolysis</p>																							
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>JP S46-026094 B (工业技术院长) 1971年7月28日 (1971 - 07 - 28) 说明书具体实施例</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>GB 963824 A (ALLIED CHEM.) 1964年7月15日 (1964 - 07 - 15) 说明书第1页左栏17-40行和第2页左栏24-25行</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104085864 A (张家港瀚康化工有限公司) 2014年10月8日 (2014 - 10 - 08) 说明书第[0006]-[0014]段</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 1678520 A (索尔韦公司) 2005年10月5日 (2005 - 10 - 05) 全文</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106946231 A (杭州茂宇电子化学有限公司) 2017年7月14日 (2017 - 07 - 14) 全文</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102351681 A (浙江大学等) 2012年2月15日 (2012 - 02 - 15) 全文</td> <td>1-11</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	JP S46-026094 B (工业技术院长) 1971年7月28日 (1971 - 07 - 28) 说明书具体实施例	1-11	Y	GB 963824 A (ALLIED CHEM.) 1964年7月15日 (1964 - 07 - 15) 说明书第1页左栏17-40行和第2页左栏24-25行	1-11	Y	CN 104085864 A (张家港瀚康化工有限公司) 2014年10月8日 (2014 - 10 - 08) 说明书第[0006]-[0014]段	1-11	A	CN 1678520 A (索尔韦公司) 2005年10月5日 (2005 - 10 - 05) 全文	1-11	A	CN 106946231 A (杭州茂宇电子化学有限公司) 2017年7月14日 (2017 - 07 - 14) 全文	1-11	A	CN 102351681 A (浙江大学等) 2012年2月15日 (2012 - 02 - 15) 全文	1-11
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
Y	JP S46-026094 B (工业技术院长) 1971年7月28日 (1971 - 07 - 28) 说明书具体实施例	1-11																					
Y	GB 963824 A (ALLIED CHEM.) 1964年7月15日 (1964 - 07 - 15) 说明书第1页左栏17-40行和第2页左栏24-25行	1-11																					
Y	CN 104085864 A (张家港瀚康化工有限公司) 2014年10月8日 (2014 - 10 - 08) 说明书第[0006]-[0014]段	1-11																					
A	CN 1678520 A (索尔韦公司) 2005年10月5日 (2005 - 10 - 05) 全文	1-11																					
A	CN 106946231 A (杭州茂宇电子化学有限公司) 2017年7月14日 (2017 - 07 - 14) 全文	1-11																					
A	CN 102351681 A (浙江大学等) 2012年2月15日 (2012 - 02 - 15) 全文	1-11																					
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																							
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																							
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2022年9月15日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2022年9月27日</p>																					
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>付佳</p> <p>电话号码 (86-10)53962883</p>																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/075017

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
JP	S46-026094	B	1971年7月28日	无			
GB	963824	A	1964年7月15日	US	3107979	A	1963年10月22日
				FR	1317920	A	1963年5月10日
				DE	1160409	B	1964年1月2日
CN	104085864	A	2014年10月8日	无			
CN	1678520	A	2005年10月5日	FR	2843743	A1	2004年2月27日
				JP	2005536427	A	2005年12月2日
				KR	20050053597	A	2005年6月8日
				US	2006062719	A1	2006年3月23日
				WO	2004018357	A1	2004年3月4日
				EP	1534629	A1	2005年6月1日
				RU	2005108348	A	2006年1月27日
				AU	2003266311	A1	2004年3月11日
CN	106946231	A	2017年7月14日	无			
CN	102351681	A	2012年2月15日	无			