



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114716403 A

(43) 申请公布日 2022.07.08

(21) 申请号 202210515208.1

(22) 申请日 2022.05.11

(71) 申请人 多氟多新材料股份有限公司

地址 454191 河南省焦作市站区焦克路

(72) 发明人 杨华春 李云峰 李小强 闫春生

薛峰峰 刘斯远 于占威 栗肖泽

(74) 专利代理机构 郑州睿信知识产权代理有限公司

公司 41119

专利代理师 李宁

(51) Int. Cl.

C07D 317/42 (2006.01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种氟代碳酸乙烯酯的合成方法

(57) 摘要

本发明提供了一种氟代碳酸乙烯酯的合成方法,属于锂离子电池添加剂技术领域。本发明的氟代碳酸乙烯酯的合成方法,包括以下步骤:将氯代碳酸乙烯酯物料与络合氟化剂进行氟化反应,氟化反应结束后进行固液分离,从固液分离所得液体中分离出氟代碳酸乙烯酯;所述氯代碳酸乙烯酯物料中氯代碳酸乙烯酯和氟代碳酸乙烯酯的质量分数之和 $\geq 92\%$;所述络合氟化剂为HF-KF络合物和/或HF-KHF₂络合物。本发明采用络合氟化剂实现了氟代碳酸乙烯酯在低温和无催化剂条件下的液液氟化合成,提高氟化效率和反应的收率及产物的纯度。

1. 一种氟代碳酸乙烯酯的合成方法,其特征在于:包括以下步骤:将氯代碳酸乙烯酯物料与络合氟化剂进行氟化反应,氟化反应结束后进行固液分离,从固液分离所得液体中分离出氟代碳酸乙烯酯;

所述氯代碳酸乙烯酯物料中氯代碳酸乙烯酯和氟代碳酸乙烯酯的质量分数之和 $\geq 92\%$;

所述络合氟化剂为HF-KF络合物和/或HF-KHF₂络合物。

2. 如权利要求1所述的氟代碳酸乙烯酯的合成方法,其特征在于:所述HF-KF络合物中氟化钾和氟化氢的配比为1:1~6;所述HF-KHF₂络合物中氟氢化钾和氟化氢的配比为1:4~5。

3. 如权利要求1或2所述的氟代碳酸乙烯酯的合成方法,其特征在于:所述氟化反应的温度为50~80℃。

4. 如权利要求1所述的氟代碳酸乙烯酯的合成方法,其特征在于:氟化反应结束时反应体系中氯代碳酸乙烯酯的质量分数低于0.8%。

5. 如权利要求1或2所述的氟代碳酸乙烯酯的合成方法,其特征在于:所述络合氟化剂采用包括以下步骤的方法制得:在10~20℃下向氟化钾和/或氟氢化钾中通入氟化氢,当氟化氢与氟化钾和/或氟氢化钾的摩尔比达到1:1~3时,继续通入氟化氢,然后在对体系进行搅拌下升温至70~80℃进行络合反应,待反应产物中氟化钾和/或氟氢化钾和氟化氢的配比达到设定值时,停止通入氟化氢。

6. 如权利要求1所述的氟代碳酸乙烯酯的合成方法,其特征在于:所述氯代碳酸乙烯酯物料是对工业氯代碳酸乙烯酯中的碳酸乙烯酯进行氟化反应得到;所述工业氯代碳酸乙烯酯中氯代碳酸乙烯酯的质量分数 $\geq 80\%$ 。

7. 如权利要求6所述的氟代碳酸乙烯酯的合成方法,其特征在于:所述将工业氯代碳酸乙烯酯中的碳酸乙烯酯进行氟化反应包括以下步骤:将工业氯代碳酸乙烯酯与氟气进行氟化反应,与氟气进行氟化反应的温度为10~60℃。

8. 如权利要求1所述的氟代碳酸乙烯酯的合成方法,其特征在于:所述络合氟化剂为HF-KF络合物和HF-KHF₂络合物;所述氟代碳酸乙烯酯的合成方法还包括以下步骤:将所述固液分离所得固体与氟化氢进行络合反应制备所述络合氟化剂。

9. 如权利要求1所述的氟代碳酸乙烯酯的合成方法,其特征在于:所述从固液分离所得液体中分离出氟代碳酸乙烯酯包括将固液分离所得液体进行降温结晶。

10. 如权利要求9所述的氟代碳酸乙烯酯的合成方法,其特征在于:所述降温结晶的温度终点为0~5℃。

11. 如权利要求9所述的氟代碳酸乙烯酯的合成方法,其特征在于:降温结晶后,对晶体阶梯升温进行化料,当氟代碳酸乙烯酯质量分数达到99.95%以上时收集成品;所述阶梯升温为升温至9~10℃保温60~120min,然后升温至15~18℃保温30~120min,升温速率均为0.1℃/min。

一种氟代碳酸乙烯酯的合成方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池添加剂技术领域,具体涉及一种氟代碳酸乙烯酯的合成方法。

背景技术

[0002] 氟代碳酸乙烯酯(FEC)是锂离子电池电解液中重要的溶剂或添加剂,能够提高锂离子电池的充放电循环特性和电流效率,还具有降低电池的阻抗,改善其耐低温性能,提高电池比容量和循环稳定性。

[0003] 现有技术中氟代碳酸乙烯酯主要采用氟化试剂对氯代碳酸乙烯酯(CEC)进行亲核取代制备,常用的氟化试剂包括氟化钾和氟化氢等,这类方法需要在合适的溶剂和催化剂下进行,否则会出现反应温度高、时间长,而且转化率低的问题。现有技术如姚、段等人采用氟化钾作为氟化试剂,确定了以乙腈为溶剂、反应温度为75℃、反应时间为2h、 $n(\text{CEC}) : n(\text{KF}) = 1 : 1.3$ 为最佳反应条件(氟代碳酸乙烯酯的合成,精细化工,2012,29(4):394~397)。该技术采用的氟化钾为固体形态,与氯代碳酸乙烯酯液体进行固液反应过程中容易产生包覆,并且氟化剂需要过量,反应温度也较高,容易产生副反应,反应过程和成本都难以控制。此外,该现有技术需要在乙腈溶剂体系中进行反应,反应生成物氯化钾与溶剂都难以与氟代碳酸乙烯酯产物进行分离,造成氟代碳酸乙烯酯中的溶剂残留。

[0004] 又如申请公布号为CN102060839A的中国发明专利申请使用有机碱催化剂催化CEC和氟化氢在-20~250℃下进行氟代反应。该技术氟化剂是逐步加入的,相对于氯代碳酸乙烯酯来说,氟化剂局部浓度低,氟化速度慢,氟化不完全。该现有技术采用的有机碱催化剂也存在不易去除的问题,后处理过程繁琐,不利于氟代碳酸乙烯酯的提纯。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种氟代碳酸乙烯酯的合成方法,能够在无溶剂和无催化剂条件下合成氟代碳酸乙烯酯,用液体氟化剂氟化氯代碳酸乙烯酯液体,氟化剂局部浓度高,反应容易进行,产物容易分离。

[0006] 本发明的氟代碳酸乙烯酯的合成方法,采用的技术方案为:

[0007] 一种氟代碳酸乙烯酯的合成方法,包括以下步骤:将氯代碳酸乙烯酯物料与络合氟化剂进行氟化反应,氟化反应结束后进行固液分离,从固液分离所得液体中分离出氟代碳酸乙烯酯;

[0008] 所述氯代碳酸乙烯酯物料中氯代碳酸乙烯酯和氟代碳酸乙烯酯的质量分数之和 $\geq 92\%$;

[0009] 所述络合氟化剂为HF-KF络合物和/或HF-KHF₂络合物。

[0010] 本发明采用HF-KF络合物和/或HF-KHF₂络合物作为络合氟化剂,与氯代碳酸乙烯酯进行氟化反应,能够实现氟代碳酸乙烯酯在无溶剂和无催化剂条件下的合成,大大降低了产物与体系的分离难度,用液体络合氟化剂氟化氯代碳酸乙烯酯液体,氟化剂局部浓度

高,反应容易进行,并且反应温度较低,避免了高温所引起的CEC碳化和FEC分解等副反应的发生,有利于提高反应的收率和产物的纯度;采用氯代碳酸乙烯酯物料作为原料,原料来源广泛易得并且反应过程绿色环保,有利于工业上的推广应用。

[0011] 优选地,所述氯代碳酸乙烯酯物料中氯代碳酸乙烯酯和氟代碳酸乙烯酯的质量分数之和为92~98%。

[0012] 优选地,所述HF-KF络合物中氟化钾和氟化氢的配比为1:1~6;所述HF-KHF₂络合物中氟氢化钾和氟化氢的配比为1:4~5。该配比下的络合氟化剂在较低温度下以液态形式存在,有利于反应的进行。

[0013] 优选地,为促进反应的进行,进一步提高反应的收率和产物纯度,所述氟化反应的温度为50~80℃。

[0014] 优选地,氟化反应结束时反应体系中氯代碳酸乙烯酯的质量分数低于0.8%。该条件能够避免氯代碳酸乙烯酯和氟代碳酸乙烯酯在合成过程中的高温氧化等副反应,有利于得到高纯度和高收率的氟代碳酸乙烯酯。

[0015] 优选地,所述络合氟化剂采用包括以下步骤的方法制得:在10~20℃下向氟化钾和/或氟氢化钾中通入氟化氢,当氟化氢与氟化钾和/或氟氢化钾的摩尔比达到1:1~3时,继续通入氟化氢,然后在对体系进行搅拌下升温至70~80℃进行络合反应,待反应产物中氟化钾和/或氟氢化钾和氟化氢的配比达到设定值时,停止通入氟化氢。

[0016] 优选地,所述HF-KF络合物采用包括以下步骤的方法制得:在10~20℃下向氟化钾中通入氟化氢,当氟化氢与氟化钾的摩尔比达到1:3时,继续通入氟化氢,然后在对体系进行搅拌下升温至50~80℃进行络合反应,待反应产物中氟化钾和氟化氢的配比达到设定值时,停止通入氟化氢。该方法能够得到高活性的HF-KF络合物,有利于氟化反应的进行。

[0017] 优选地,为了节约成本并能够控制得到适宜配比的络合氟化剂,当氟化氢与氟化钾和/或氟氢化钾的摩尔比为4~6:1时,停止氟化氢的通入。

[0018] 优选地,制备络合氟化剂时,所述搅拌的转速为10~60转/分。

[0019] 优选地,所述氯代碳酸乙烯酯物料是对工业氯代碳酸乙烯酯中的碳酸乙烯酯进行氟化反应得到。工业氯代碳酸乙烯酯以碳酸乙烯酯为原料,与氯气或其他氯化试剂进行氯化反应制备,受限于反应条件,碳酸乙烯酯无法完全反应且难以与氯代碳酸乙烯酯分离,因此工业氯代碳酸乙烯酯的纯度通常在80%左右,例如氯代碳酸乙烯酯的纯度为80~82%。本申请采用市售的工业氯代碳酸乙烯酯制备反应所需的氯代碳酸乙烯酯物料,具有来源广泛,成本低的优点。

[0020] 优选地,所述工业氯代碳酸乙烯酯中氯代碳酸乙烯酯的质量分数≥80%。

[0021] 优选地,所述将工业氯代碳酸乙烯酯中的碳酸乙烯酯进行氟化反应包括以下步骤:将工业氯代碳酸乙烯酯与氟气进行氟化反应,与氟气进行氟化反应的温度为10~60℃,例如与氟气进行氟化反应的温度为50~60℃。

[0022] 优选地,与氟气进行氟化反应在搅拌条件下进行,搅拌转速为30~50转/分。

[0023] 优选地,所述氟气由氟氮混合气提供,即氟气和氮气的混合气体,所述氟氮混合气中氟气的质量分数为0.1~1%。

[0024] 优选地,所述氟气的摩尔量为工业氯代碳酸乙烯酯中的碳酸乙烯酯的摩尔量的1.5倍。

[0025] 优选地,所述固液分离为离心分离;所述离心分离的转速为800~1500转/分;所述离心分离在氮气保护下进行。

[0026] 优选地,所述络合氟化剂为HF-KF络合物和HF-KHF₂络合物;所述氟代碳酸乙烯酯的合成方法还包括以下步骤:将所述固液分离所得固体与氟化氢进行络合反应制备所述络合氟化剂。本发明的体系反应结束后,固液分离得到氟化钾和氟氢化钾固体,与氟化氢反应能够重新合成络合氟化剂,实现了原料的循环利用,充分发挥了反应物的反应效率,保证了反应过程中无固体废弃物的产生,有利于进一步节约成本。

[0027] 所述从固液分离所得液体中分离出氟代碳酸乙烯酯包括将固液分离所得液体进行降温结晶。本发明合成的氟代碳酸乙烯酯杂质含量低且容易去除,通过一次降温结晶即可得到合格的高纯度氟代碳酸乙烯酯。

[0028] 优选地,所述降温结晶的温度终点为0~5℃。

[0029] 优选地,降温结晶后,对晶体阶梯升温进行化料,当氟代碳酸乙烯酯质量分数达到99.95%以上时收集成品;所述阶梯升温为升温至9~10℃保温60~120min,然后升温至15~18℃保温30~120min,升温速率均为0.1℃/min。前期低温能够去除晶体中的低熔点杂质,后期氟代碳酸乙烯酯含量逐渐升高,直到合格。

[0030] 优选地,化料过程中每30分钟取样化验一次,FEC纯度合格后升温到20~23℃,将物料全部化为成品。

具体实施方式

[0031] 下面结合具体实施例对本发明的技术效果做补充说明。

[0032] 以下实施例和对比例中的原料均为常规市售产品,其中工业氯代碳酸乙烯酯中氯代碳酸乙烯酯的质量分数为80~85%,碳酸乙烯酯的质量分数为5~10%,二氯代碳酸乙烯酯5~9%,碳酸亚乙烯酯0.5~1%。

[0033] 实施例1

[0034] 本实施例的氟代碳酸乙烯酯的合成方法,包括以下步骤:

[0035] 1) 将氟化钾加入到带有夹套的反应釜中,通入氟化氢,控制通入温度为10~20℃。当氟化氢与氟化钾的摩尔比为1:1时,继续通入氟化氢并开始以30转/分的转速对体系进行搅拌,在对体系进行搅拌下升温至80℃进行络合反应,当氟化氢与氟化钾的摩尔比为6:1时,停止加入氟化氢,并取样分析,测得HF-KF络合物中氟化钾与氟化氢的配比为1:6。

[0036] 2) 将工业氯代碳酸乙烯酯600g(工业氯代碳酸乙烯酯物纯度82%,碳酸乙烯酯9%,二氯代碳酸乙烯酯8%,碳酸亚乙烯酯1%)加入到有夹套的反应釜中,在50℃下以40转/分的转速进行搅拌,然后在反应釜底部通入氟气质量分数为0.5%的氟氮混合气进行氟化反应,当氟气与工业氯代碳酸乙烯酯中的碳酸乙烯酯的摩尔比为1.5:1时,停止通入氟氮混合气,反应结束后,得到氯代碳酸乙烯酯物料,取样分析测得氯代碳酸乙烯酯物料中氯代碳酸乙烯酯和氟代碳酸乙烯酯的总质量分数为93.1%。

[0037] 3) 将步骤2)得到的氯代碳酸乙烯酯物料加入到步骤1)得到的KF-HF络合物中,在50~80℃下进行氟化反应,反应2小时后停止反应,对反应体系进行取样分析,测得反应体系中氯代碳酸乙烯酯的含量为0.5%。

[0038] 4) 将步骤3)得到的反应体系加入到全封闭、氮气保护的离心机中,在1500转/分的

转速下进行离心分离,离心分离所得液体即为氟代碳酸乙烯酯粗品。

[0039] 5) 将步骤4) 得到的氟代碳酸乙烯酯粗品加入到降温结晶釜中,降温至3℃进行结晶,然后阶梯升温为分别升温至9℃保温120min,17℃保温60min,升温速率为0.1℃/min。每30分钟取样化验一次,合格后升温到21℃,将物料全部化掉。前期低温主要去除一些低熔点的杂质。后期氟代碳酸乙烯酯含量逐渐升高,直到纯度为99.95%。结果表明得到氟代碳酸乙烯酯180克,纯度为90.2%,和氟代碳酸乙烯酯245克,纯度为99.97%,收率为82.99%。

[0040] 实施例2

[0041] 本实施例的氟代碳酸乙烯酯的合成方法,包括以下步骤:

[0042] 1) 将氟化钾加入到带有夹套的反应釜中,通入氟化氢,控制通入温度为10~20℃。当氟化氢与氟化钾的摩尔比为1:3时,继续通入氟化氢并开始以20转/分的转速对体系进行搅拌,在对体系进行搅拌下升温至50℃进行络合反应。当氟化氢与氟化钾的摩尔比为6:1时,停止加入氟化氢,并取样分析,测得HF-KF络合物中氟化钾和氟化氢的配比为5.5:1。

[0043] 2) 将工业氯代碳酸乙烯酯500g(工业氯代碳酸乙烯酯物纯度82%,碳酸乙烯酯9%,二氯代碳酸乙烯酯8%,碳酸亚乙烯酯1%)加入到有夹套的反应釜中,在10℃下以30转/分的转速进行搅拌,然后在反应釜底部通入氟气质量分数为0.5%的氟氮混合气进行氟化反应,当氟气与工业氯代碳酸乙烯酯中的碳酸乙烯酯的摩尔比为1.1:1时,停止通入氟氮混合气,反应结束后,得到氯代碳酸乙烯酯物料,取样分析测得氯代碳酸乙烯酯物料中氯代碳酸乙烯酯和氟代碳酸乙烯酯的总质量分数为94.5%。

[0044] 3) 将步骤2) 得到的氯代碳酸乙烯酯物料加入到步骤1) 得到的KF-HF络合物中,在55℃下进行氟化反应,反应2小时停止反应,对反应体系进行取样分析,测得反应体系中氯代碳酸乙烯酯的含量为0.6%。

[0045] 4) 将步骤3) 得到的反应体系加入到全封闭、氮气保护的离心机中,在800转/分的转速下进行离心分离,离心分离所得液体即为氟代碳酸乙烯酯粗品。

[0046] 5) 将步骤4) 得到的氟代碳酸乙烯酯粗品加入到降温结晶釜中,降温至5℃进行结晶,然后以0.1℃/min的速率升温至10℃保温60min,然后再以0.1℃/min的速率升温至15℃保温60min,然后以0.1℃/min的速率升温至20℃化料,阶梯升温化料过程中每30分钟取样分析一次,当氟代碳酸乙烯酯质量分数达到99.95%以上时收集成品,结果表明得到氟代碳酸乙烯酯256g,纯度为99.96%,另外化料过程中收集不合格品氟代碳酸乙烯酯100g,纯度为90%,总收率为84.58%。

[0047] 实施例3

[0048] 本实施例的氟代碳酸乙烯酯的合成方法,包括以下步骤:

[0049] 1) 将氟化钾加入到带有夹套的反应釜中,通入氟化氢,控制通入温度为10~20℃。当氟化氢与氟化钾的摩尔比为1:3时,继续通入氟化氢并开始以10转/分的转速对体系进行搅拌,在对体系进行搅拌下升温至60℃进行络合反应。当氟化氢与氟化钾的摩尔比5:1时,停止加入氟化氢,并取样分析,测得HF-KF络合物中氟化钾与氟化氢的配比为4.9:1。

[0050] 2) 将工业氯代碳酸乙烯酯800g(工业氯代碳酸乙烯酯物纯度82%,碳酸乙烯酯9%,二氯代碳酸乙烯酯8%,碳酸亚乙烯酯1%)加入到有夹套的反应釜中,在60℃下以50转/分的转速进行搅拌,然后在反应釜底部通入氟气质量分数为0.2%的氟氮混合气进行氟化反应,当氟气与工业氯代碳酸乙烯酯中的碳酸乙烯酯的摩尔比为2:1时,停止通入氟氮混

合气,反应结束后,得到氯代碳酸乙烯酯物料,取样分析测得氯代碳酸乙烯酯物料中氯代碳酸乙烯酯和氟代碳酸乙烯酯的总质量分数为93%。

[0051] 3) 将步骤2)得到的氯代碳酸乙烯酯物料加入到步骤1)得到的KF-4.5HF络合物中,在75℃下进行氟化反应,反应2小时后停止反应,对反应体系进行取样分析,测得反应体系中氟代碳酸乙烯酯的含量为93%,氯代碳酸乙烯酯的含量为0.5%。

[0052] 4) 将步骤3)得到的反应体系加入到全封闭、氮气保护的离心机中,在1200转/分的转速下进行离心分离,离心分离所得液体即为氟代碳酸乙烯酯粗品。

[0053] 5) 将步骤4)得到的氟代碳酸乙烯酯粗品加入到降温结晶釜中,降温至0℃进行结晶,然后以0.2℃/min的速率升温至10℃保温120min,然后再以0.2℃/min的速率升温至18℃保温120min,阶梯升温化料过程中每30分钟取样分析一次,当氟代碳酸乙烯酯质量分数达到99.95%以上时收集成品,结果表明得到氟代碳酸乙烯酯373g,纯度为99.96%,另外化料过程中收集不合格品氟代碳酸乙烯酯190g,纯度为89.8%,总收率为83.05%。

[0054] 实施例4

[0055] 本实施例的氟代碳酸乙烯酯的合成方法,与实施例1的区别仅在于:步骤1)将氟氢化钾加入到带有夹套的反应釜中,通入氟化氢,控制通入温度为30℃。当氟化氢与氟氢化钾的摩尔比为2:1时,继续通入氟化氢并开始以10转/分的转速对体系进行搅拌,在对体系进行搅拌下升温至60℃进行络合反应。当氟化氢与氟氢化钾的摩尔比为4:1时,停止加入氟化氢,并取样分析,测得HF-KHF₂络合物中氟氢化钾与氟化氢的配比为4:1。然后将HF-KHF₂络合物作为络合氟化剂进行后续氟化反应,结果表明得到氟代碳酸乙烯酯428g(折百计算),收率为87.35%。

[0056] 实施例5

[0057] 本实施例的氟代碳酸乙烯酯的合成方法,与实施例1的区别仅在于:步骤1)将实施例1离心分离所得固体加入到带有夹套的反应釜中,通入氟化氢,控制通入温度为10~20℃。当氟化氢的通入量为2mol时,继续通入氟化氢并开始以10转/分的转速对体系进行搅拌,在对体系进行搅拌下升温至60℃进行络合反应。当氟化氢的通入量为6mol时,停止加入氟化氢并取样分析,HF-KF络合物中氟化钾与氟化氢的配比为1:6, HF-KHF₂络合物中氟氢化钾与氟化氢的配比为1:5。然后将所得产物作为络合氟化剂进行后续氟化反应,结果表明得到氟代碳酸乙烯酯430g(折百计算),收率为87.76%。

[0058] 对比例1

[0059] 本对比例的氟代碳酸乙烯酯的合成方法,采用氟化钾作为氟化试剂,与实施例1的区别仅在于:将实施例1步骤2)得到的氯代碳酸乙烯酯物料与302g氟化钾混合(氟化钾过量30%),再加入一定量溶剂,升温110℃进行氟化反应,反应2小时后,将反应体系进行后续的离心和降温结晶步骤,结果表明得到氟代碳酸乙烯酯300g(折百计算),收率为70.5%。

[0060] 对比例2

[0061] 本对比例的氟代碳酸乙烯酯的合成方法,采用氟化氢作为氟化试剂,与实施例1的区别仅在于:将实施例1步骤2)得到的氯代碳酸乙烯酯物料在100℃下通入105g氟化氢气体(过量30%),进行氟化反应2小时后,将反应体系进行后续的离心和降温结晶步骤,结果表明得到氟代碳酸乙烯酯85g(折百计算),收率为20%。