



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111741925 A

(43) 申请公布日 2020.10.02

(21) 申请号 201980014891.7

(22) 申请日 2019.02.26

(30) 优先权数据

2018-035782 2018.02.28 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.08.21

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2019/007335 2019.02.26

(87) PCT国际申请的公布数据

W02019/167949 JA 2019.09.06

(71) 申请人 日本曹达株式会社

地址 日本东京都

(72) 发明人 林谦一 西岛裕之 堀将宽

西泽寿晃 小堀麻美

(74) 专利代理机构 北京市金杜律师事务所

11256

代理人 唐峥

(51) Int.Cl.

C01B 21/086 (2006.01)

B01D 1/22 (2006.01)

B01D 9/02 (2006.01)

C01B 21/096 (2006.01)

C07C 311/48 (2006.01)

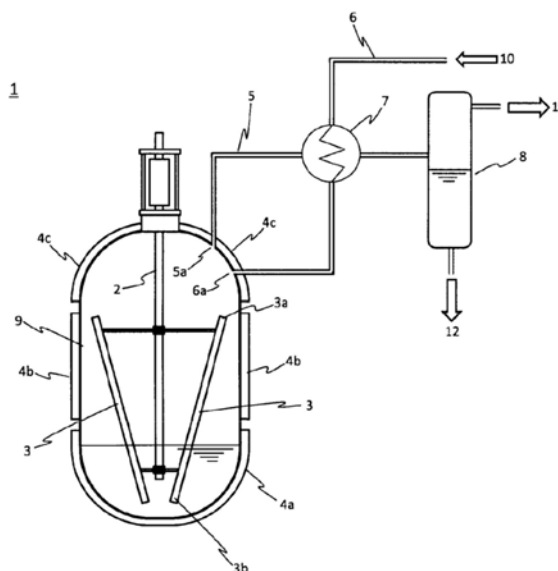
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

双(氟磺酰)亚胺碱金属盐粉末的制造方法

(57) 摘要

本发明的课题在于提供抑制由热分解等导致的收率降低从而制造高纯度的双(氟磺酰)亚胺碱金属盐粉末的方法。本发明的双(氟磺酰)亚胺碱金属盐粉末的制造方法包括下述步骤：一边向使双(氟磺酰)亚胺碱金属盐溶解于双(氟磺酰)亚胺碱金属盐的良溶剂(例如酯系溶剂、腈系溶剂等)而成的溶液中添加双(氟磺酰)亚胺碱金属盐的不良溶剂(例如芳香族烃系溶剂、直链状或支链状脂肪族碳氢系溶剂等)，一边使用薄膜式蒸发器进行蒸馏，从而使双(氟磺酰)亚胺碱金属盐析出。



1. 双(氟磺酰)亚胺碱金属盐粉末的制造方法,其包括下述步骤:一边向使双(氟磺酰)亚胺碱金属盐溶解于良溶剂而成的溶液中添加不良溶剂,一边使用薄膜式蒸发器进行蒸馏,从而使双(氟磺酰)亚胺碱金属盐析出。

2. 如权利要求1所述的制造方法,其中,良溶剂为碳酸酯系溶剂、脂肪族醚系溶剂、酯系溶剂、酰胺系溶剂、硝基系溶剂、硫系溶剂或腈系溶剂,

不良溶剂为芳香族烃系溶剂、直链状或支链状脂肪族烃系溶剂、环状脂肪族烃系溶剂或者芳香族醚系溶剂。

3. 如权利要求1或2所述的制造方法,其中,在使用薄膜式蒸发器进行蒸馏时的温度下,良溶剂的平衡蒸气压高于不良溶剂的平衡蒸气压。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的制造方法,其中,薄膜式蒸发器具有:具有不良溶剂供给口和蒸气排出口的槽;设置于所述槽内的搅拌装置;以及用于调节槽的壁面的温度的加热装置,

所述搅拌装置具有垂直旋转轴和旋翼,所述旋翼能够利用离心力将积存于槽内的下部的液体汲起并且将所汲起的液体喷附至槽内的上部的壁,

所喷附的液体沿着槽内的壁而自然流下,在此期间引起液体的蒸发。

双(氟磺酰)亚胺碱金属盐粉末的制造方法

技术领域

[0001] 本发明涉及双(氟磺酰)亚胺碱金属盐粉末的制造方法。更详细而言,本发明涉及抑制由热分解等导致的收率降低从而制造高纯度的双(氟磺酰)亚胺碱金属盐粉末的方法。本申请针对在2018年2月28日提出申请的日本专利申请第2018-35782号主张优先权,将其内容援引至本文中。

背景技术

[0002] 专利文献1记述了可以通过专利文献1中记载的方法制造氟磺酰亚胺碱金属盐。就氟磺酰亚胺碱金属盐而言,不能说其耐热性高,因此,存在长时间被加热时收率降低的情况。因此,专利文献1公开了一种氟磺酰亚胺的碱金属盐的制造方法,其特征在于包括下述工序:在包含选自由碳酸酯系溶剂、脂肪族醚系溶剂、酯系溶剂、酰胺系溶剂、硝基系溶剂、硫系溶剂及腈系溶剂组成的组中的至少1种溶剂的反应溶剂的存在下合成氟磺酰亚胺的碱金属盐之后,在该反应溶剂、与选自由芳香族烃系溶剂、脂肪族烃系溶剂及芳香族醚系溶剂组成的组中的至少1种对于氟磺酰亚胺的碱金属盐而言的不良溶剂的共存下,蒸馏除去前述反应溶剂,由此将氟磺酰亚胺的碱金属盐溶液浓缩。专利文献1记述了在该浓缩工序中使用旋转式蒸发器、烧瓶、槽型反应器等,而且记述了在不良溶剂的共存下的浓缩工序之前可以使用薄膜蒸发器等预先将反应溶剂除去。

[0003] 现有技术文献

[0004] 专利文献

[0005] 专利文献1:日本特开2014-201453号公报

发明内容

[0006] 发明所要解决的课题

[0007] 本发明的课题在于提供抑制由热分解等导致的收率降低从而制造高纯度的双(氟磺酰)亚胺碱金属盐粉末的方法。

[0008] 用于解决课题的手段

[0009] 为解决上述课题而进行了研究,结果完成了包含下述方案的本发明。

[0010] (1)双(氟磺酰)亚胺碱金属盐粉末的制造方法,其包括下述步骤:一边向使双(氟磺酰)亚胺碱金属盐溶解于良溶剂而成的溶液中添加不良溶剂,一边使用薄膜式蒸发器进行蒸馏,从而使双(氟磺酰)亚胺碱金属盐析出。

[0011] (2)如(1)所述的制造方法,其中,良溶剂为碳酸酯系溶剂、脂肪族醚系溶剂、酯系溶剂、酰胺系溶剂、硝基系溶剂、硫系溶剂或腈系溶剂,

[0012] 不良溶剂为芳香族烃系溶剂、直链状或支链状脂肪族烃系溶剂、环状脂肪族烃系溶剂或者芳香族醚系溶剂。

[0013] (3)如(1)或(2)所述的制造方法,其中,在使用薄膜式蒸发器进行蒸馏时的温度下,良溶剂的平衡蒸气压高于不良溶剂的平衡蒸气压。

[0014] (4)如(1)~(3)中任一项所述的制造方法,其中,薄膜式蒸发器具有:具有不良溶剂供给口和蒸气排出口的槽;设置于该槽内的搅拌装置;以及用于调节槽的壁面的温度的加热装置,

[0015] 前述搅拌装置具有垂直旋转轴和旋翼,所述旋翼能够利用离心力将积存于槽内的下部的液体汲起并且将所汲起的液体喷附至槽内的上部的壁,

[0016] 所喷附的液体沿着槽内的壁而自然流下,在此期间引起液体的蒸发。

[0017] 发明的效果

[0018] 根据本发明的方法,能够抑制由热分解等导致的收率降低,从而以短时间制造高纯度的双(氟磺酰)亚胺碱金属盐粉末。

[0019] 需要说明的是,即使单纯将双(氟磺酰)亚胺碱金属盐的良溶剂溶液进行浓缩,也仅仅是粘性变高,难以发生析出,因此,双(氟磺酰)亚胺碱金属盐粉末的收率低。推测这可能是由于,双(氟磺酰)亚胺碱金属盐与良溶剂进行某些相互作用,双(氟磺酰)亚胺碱金属盐不从溶剂脱离。

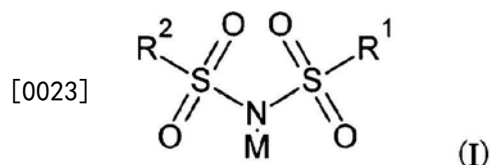
附图说明

[0020] [图1]为示出本发明中可使用的薄膜式蒸发器的一个例子的图。

具体实施方式

[0021] 本发明的双(氟磺酰)亚胺碱金属盐粉末的制造方法包括下述步骤:一边向使双(氟磺酰)亚胺碱金属盐溶解于双(氟磺酰)亚胺碱金属盐的良溶剂而成的溶液中添加双(氟磺酰)亚胺碱金属盐的不良溶剂,一边使用薄膜式蒸发器进行蒸馏,从而使双(氟磺酰)亚胺碱金属盐析出。

[0022] 本发明中可使用的双(氟磺酰)亚胺碱金属盐例如为式(I)表示的已知物质。



[0024] (式(I)中,M为碱金属, R^1 及 R^2 各自独立地为氟原子或被至少一个氟原子取代的碳原子数为1~6的烃基。)

[0025] 作为双(氟磺酰)亚胺碱金属盐的具体例,可举出双(氟磺酰)亚胺锂盐、双(全氟甲基磺酰)亚胺锂盐、双(氟磺酰)亚胺钾盐、双(全氟甲基磺酰)亚胺钾盐、双(氟磺酰)亚胺钠盐、双(全氟甲基磺酰)亚胺钠盐等。

[0026] 良溶剂只要能于常温将规定量以上的双(氟磺酰)亚胺碱金属盐溶解即可,没有特别限定。作为本发明中可优选使用的良溶剂,可举出碳酸酯系溶剂、脂肪族醚系溶剂、酯系溶剂、酰胺系溶剂、硝基系溶剂、硫系溶剂、及腈系溶剂。这些之中,优选脂肪族醚系溶剂、酯系溶剂、腈系溶剂。良溶剂可以单独使用1种,或者组合使用2种以上。

[0027] 另一方面,不良溶剂是不能于常温将规定量以上的双(氟磺酰)亚胺碱金属盐溶解的溶剂。作为本发明中可优选使用的不良溶剂,可举出芳香族烃系溶剂、直链状或支链状脂肪族烃系溶剂、环状脂肪族烃系溶剂、及芳香族醚系溶剂。这些之中,优选芳香族烃系溶剂、

直链状或支链状脂肪族烃系溶剂。作为芳香族烃系溶剂、直链状或支链状脂肪族烃系溶剂，可举出取代或未取代的芳香族烃；取代或未取代的直链状脂肪族烃、取代或未取代的支链状脂肪族烃等。不良溶剂可以单独使用1种，或者组合使用2种以上。添加的不良溶剂可以是未在本发明的蒸馏中使用的溶剂，也可以是将通过本发明的蒸馏而被排出的蒸气进行冷凝并使其回流的溶剂，还可以是对通过本发明的蒸馏而被排出的蒸气进行纯化并再生而得的溶剂。

[0028] 对于本发明中可使用的良溶剂及不良溶剂而言，优选的是，在使用薄膜式蒸发器进行蒸馏时的温度下，良溶剂的平衡蒸气压高于不良溶剂的平衡蒸气压。若选择满足这样的大小关系的不良溶剂和良溶剂，则良溶剂容易被从蒸气排出口排出至薄膜式蒸发器的外部，不良溶剂容易留在薄膜式蒸发器的内部。薄膜式蒸发器的蒸气排出口的温度优选为20～90℃，更优选为30～80℃。

[0029] 另外，对于本发明中可使用的良溶剂及不良溶剂而言，优选的是，在使用薄膜式蒸发器进行蒸馏时的压力下，良溶剂的沸点低于不良溶剂的沸点。良溶剂的沸点与不良溶剂的沸点之差在1个大气压下优选为10℃以上，更优选为20℃以上，进一步优选为35℃以上，更进一步优选为45℃以上。

[0030] 使用薄膜式蒸发器进行蒸馏时的最高温度优选低于不发生双(氟磺酰)亚胺碱金属盐的热分解的程度的温度。薄膜式蒸发器内的液体的温度优选为25～90℃，更优选为35～80℃。为了促进较低温度下的蒸发，优选进行减压蒸馏。为了防止伴有飞沫、突沸，优选使薄膜式蒸发器内的液体的温度比良溶剂与不良溶剂的混合液的沸点低。

[0031] 薄膜式蒸发器的温度调节可以利用护套等已知的加热装置来进行。

[0032] 薄膜式蒸发器是通过将液体薄薄地以膜状展开并对该薄膜进行加热从而使液体蒸发的装置。作为将液体薄薄地以膜状展开的方式，可举出刮板式、刮刀式、液体流下式、离心式等。这些之中，优选刮板式、刮刀式、离心喷出式等这样的在槽内部具备膜形成用装置的方式。作为市售的薄膜式蒸发器，例如，可举出“短行程蒸馏装置”(UIC GmbH公司制)、“WIPRENE(注册商标)”、“EXEVA(注册商标)”(以上为KOBELCO ECO-SOLUTIONS Co.,Ltd.制)、“Kontro”、“倾斜翼Kontro”、“Sevcon(注册商标)”(以上为Hitachi Plant Technologies,Ltd.制)、“HI-EVAOLATOR(注册商标)”(株式会社樱制作所制)、“薄膜蒸馏器”、“Viscon”、“Filmtruder”(以上为木村化工机株式会社制)、“Hi-U Brusher”、“EVA Reactor”、“Recovery”(以上为关西化学机械制作株式会社制)、“NRH”(日南机械株式会社制)、“Evapor(注册商标)”(株式会社大河原制作所制)等。

[0033] 本发明中可优选使用的薄膜式蒸发器1具有：具有不良溶剂供给口6a和蒸气排出口5a的槽9；设置于该槽内的搅拌装置；以及用于调节槽的壁面的温度的加热装置4a(下段护套)、4b(中段护套)、4c(上段护套)。前述搅拌装置具有垂直旋转轴2、和能够利用离心力将积存于槽内的下部的液体汲起并且将所汲起的液体喷附至槽内的上部的壁的旋翼3，所喷附的液体沿着槽内的壁而自然流下，在此期间引起液体的蒸发。对于旋翼3而言，例如，如图1所示，优选以远位端3a比近位端3b更靠上方、并且相对于水平面倾斜的方式将管或半管安装于垂直旋转轴。管或半管的近位端3b处于积存于槽内的下部的液体中，并且旋翼达到规定的转速时，通过离心力而使液体在管或半管中上升，从远位端3a喷出。所喷出的液体被散布至槽内的上部的壁，散布的液体沿着壁而自然流下。虽然图1所示的薄膜式蒸发器中并

未设置,但在槽内的液深较深的情况等情况下,为了对液体进行搅拌,可以在旋翼3的下侧设置通常的搅拌翼,例如桨式翼、螺旋桨式翼、螺带式翼、涡轮式翼、加边涡轮式翼、锚式翼等。设置于旋翼3下侧的搅拌翼可以共用垂直旋转轴2。

[0034] 添加的不良溶剂优选被加热至与槽内的液体的温度接近的温度。加热的方法没有特别限定,例如,在图1所示那样的换热器(冷凝器)7中,可以在添加的不良溶剂10与槽9中发生了蒸发的溶剂的蒸气之间进行热交换,将不良溶剂10加热,并使蒸气的一部分冷凝。使一部分蒸气冷凝而得到的冷凝液12及剩余部分的蒸气11可以直接排出至体系外。另外,在不良溶剂具有比良溶剂高的沸点并且利用换热器7将蒸气温度调节至大部分良溶剂保持蒸气状态被排出、大部分不良溶剂冷凝的程度的温度的情况下,冷凝液12中包含丰富的不良溶剂,蒸气11中包含丰富的良溶剂。富含不良溶剂的冷凝液积存于气液分离器8的底部。此处,不良溶剂的密度比良溶剂的密度高的情况下,在积存于气液分离器8底部的液体的下层侧,不良溶剂变得丰富。可以使如此得到的富含不良溶剂的液体返回至槽9。富含良溶剂的蒸气可以被排出至体系外。所排出的蒸气可以通过已知的方法进行纯化,作为良溶剂或不良溶剂进行再利用。槽内优选设定成减压状态以促进低温下的蒸发。在图1所示的结构薄膜式蒸发器中,包含籽晶的液体沿着壁进行循环,因此,容易使析出物生长成易于固液分离的大小。另外,利用上述结构的旋翼3将液体散布至槽内的上部的壁,因此,传热效率极高,能够缩短到析出完成为止的时间。

[0035] 不良溶剂的添加可以从开始蒸馏之前进行。若在开始蒸馏之前添加不良溶剂,则有时双(氟磺酰)亚胺碱金属盐的一部分析出,生成籽晶。该籽晶有时促进蒸馏阶段中的析出,使析出物生长,增大尺寸。越大的析出物越容易进行固液分离。在生成的籽晶少的情况下,也可以在开始蒸馏之前或在进行蒸馏时添加事先准备的籽晶。

[0036] 另外,进行蒸馏时的、不良溶剂的添加速度没有特别限制。不良溶剂的添加优选以存在于薄膜式蒸发器内的液体的量大致恒定的方式进行。通过以液体的量大致恒定的方式进行,能够防止过热,并且提高析出的速度。

[0037] 关于进行蒸馏时的不良溶剂的总添加量,相对于良溶剂100质量份而言,优选为100质量份~10000质量份,更优选为200质量份~1000质量份,进一步优选为300质量份~800质量份。需要说明的是,进行蒸馏时的不良溶剂的总添加量中也包括被返回至槽中的冷凝液所含的不良溶剂的量。

[0038] 通过如上所述的蒸馏而使双(氟磺酰)亚胺碱金属盐析出之后,降低槽内的液体的温度,接着进行固液分离处理。接着,从通过固液分离处理而取出的析出物中,将残留溶剂蒸发除去。由此,能够得到高纯度的双(氟磺酰)亚胺碱金属盐粉末。固液分离处理可以通过例如离心分离法、倾斜法、过滤法等进行。溶剂的除去可以通过已知的干燥方法、例如减压干燥方法、真空干燥方法、常压干燥方法等进行。

[0039] 实施例

[0040] 接下来,示出实施例,更具体地说明本发明。但是,本发明的技术范围不限于实施例。

[0041] 实施例1

[0042] 向圆底的可分离式烧瓶(玻璃制、1L、直径为11cm的圆筒形)中,装入双(氟磺酰)亚胺锂盐(LiFSI) 56.26g及乙酸异丙酯(沸点为89℃,密度为0.88g/cm³) 56.29g的溶液、和癸

烷(沸点为174.2℃,密度为0.7g/cm³) 30.03g,盖上四口的可分离式盖。在其上安装具有图1所示那样的由垂直旋转轴和2根宽度为2cm的半管形成的旋翼(远位端间隔为10cm,近位端间隔为5cm,高度为9cm)的搅拌装置。进一步地,将填充有癸烷(不良溶剂)的滴液漏斗、冷凝器、及温度计安装于规定的位置。

[0043] 在60℃的温水浴中将可分离式烧瓶浸至凸缘的紧下方的液位。一边以350rpm转动旋翼,一边以冷凝器入口的温度成为48℃的方式调整减压度,开始蒸馏。积存于可分离式烧瓶底部的液体因离心力而在半管中上升,从远位端喷出,被散布至可分离式烧瓶内的凸缘紧下方的液位处的壁。所散布的液体沿着壁流下。在以可分离式烧瓶内的液体的量恒定的方式滴加癸烷的同时、并且在转动旋翼的同时,持续进行蒸馏。在癸烷449.57g的滴加结束的时刻(自滴加开始起约74分钟),停止旋翼,恢复至常压。

[0044] 将可分离式烧瓶内的液体冷却至常温,进行过滤,取出析出物。将所取出的析出物用二氯甲烷洗涤,在减压下进行干燥。得到了LiFSI 49.86g(收率为88.6%)。

[0045] 比较例1

[0046] 向圆底的可分离式烧瓶(玻璃制、1L、直径为11cm的圆筒形)中,装入双(氟磺酰)亚胺锂盐(LiFSI) 56.71g及乙酸异丙酯56.77g的溶液、和癸烷30.98g,盖上四口的可分离式盖。在其上安装具有垂直旋转轴和半月形搅拌翼(横宽为7.5cm,厚度为4mm,高度为2cm)的搅拌装置。进一步地,将填充有癸烷(不良溶剂)的滴液漏斗、冷凝器、及温度计安装于规定的位置。

[0047] 在60℃的温水浴中将可分离式烧瓶浸至凸缘的紧下方的液位。一边以350rpm转动半月形搅拌翼,一边以冷凝器入口的温度成为48℃的方式调整减压度,开始蒸馏。对于可分离式烧瓶内的液体而言,通过离心力,使得与可分离式烧瓶的壁接触的液体的高度较之静置时而言略有上升。在以可分离式烧瓶内的液体的量恒定的方式滴加癸烷的同时、并且在转动搅拌翼的同时,持续进行蒸馏。在癸烷567.64g的滴加结束的时刻(自滴加开始起约76分钟),停止搅拌翼,恢复至常压。

[0048] 将可分离式烧瓶内的液体冷却至常温,进行过滤,取出析出物。将所取出的析出物用二氯甲烷洗涤,在减压下进行干燥。得到了LiFSI 35.86g(收率为63.2%)。

[0049] 实施例2

[0050] 向圆底的可分离式烧瓶(玻璃制、1L、直径为11cm的圆筒形)中,装入双(氟磺酰)亚胺锂盐(LiFSI) 56.43g与乙腈(沸点为82℃,密度为0.786g/cm³) 56.42g的溶液、和甲苯(沸点为110.63℃,密度为0.867g/cm³) 30.01g,盖上四口的可分离式盖。在其上安装具有图1所示那样的由垂直旋转轴和2根宽度为2cm的半管形成的旋翼(远位端间隔为10cm,近位端间隔为5cm,高度为9cm)的搅拌装置。进一步地,将填充有甲苯(不良溶剂)的滴液漏斗、冷凝器、及温度计安装于规定的位置。

[0051] 在60℃的温水浴中将可分离式烧瓶浸至凸缘的紧下方的液位。一边以350rpm转动旋翼,一边以冷凝器入口的温度成为49℃的方式调整减压度,开始蒸馏。积存于可分离式烧瓶底部的液体因离心力而在半管中上升,从远位端喷出,被散布至可分离式烧瓶内的凸缘紧下方的液位处的壁。所散布的液体沿着壁流下。在以可分离式烧瓶内的液体的量恒定的方式滴加甲苯的同时、并且在转动旋翼的同时,持续进行蒸馏。在甲苯736.36g的滴加结束的时刻(自滴加开始起约73分钟),恢复至常压。

[0052] 将可分离式烧瓶内的液体冷却至常温,进行过滤,取出析出物。将所取出的析出物用二氯甲烷洗涤,在减压下进行干燥。得到了LiFSI 52.34g (收率为92.8%)。

[0053] 比较例2

[0054] 向圆底的可分离式烧瓶(玻璃制、1L、直径为11cm的圆筒形)中,装入双(氟磺酰)亚胺锂盐(LiFSI) 56.26g及乙腈56.32g的溶液、和甲苯30.00g,盖上四口的可分离式盖。在其上安装具有垂直旋转轴和半月形搅拌翼(横宽为7.5cm,厚度为4mm,高度为2cm)的搅拌装置。进一步地,将填充有甲苯(不良溶剂)的滴液漏斗、冷凝器、及温度计安装于规定的位置。

[0055] 在60℃的温水浴中将可分离式烧瓶浸至凸缘的紧下方的液位。一边以350rpm转动半月形搅拌翼,一边以冷凝器入口的温度成为49℃的方式调整减压度,开始蒸馏。通过离心力,使得与可分离式烧瓶的壁接触的液体的高度较之静置时而言略有上升。在以可分离式烧瓶内的液体的量恒定的方式滴加甲苯的同时、并且在转动搅拌翼的同时,持续进行蒸馏。在甲苯732.46g的滴加结束的时刻(自滴加开始起约104分钟),停止搅拌翼,恢复至常压。

[0056] 将可分离式烧瓶内的液体冷却至常温,进行过滤,取出析出物。将所取出的析出物用二氯甲烷洗涤,在减压下进行干燥。得到了LiFSI 46.10g (收率为81.9%)。

[0057] 附图标记说明

[0058] 1:薄膜式蒸发器

[0059] 2:旋转轴

[0060] 3:旋翼(管或半管)

[0061] 4a:下段护套

[0062] 4b:中段护套

[0063] 4c:上段护套

[0064] 5:蒸气排出管

[0065] 5a:蒸气排出口

[0066] 6:不良溶剂供给管

[0067] 6a:不良溶剂供给口

[0068] 7:换热器(冷凝器)

[0069] 8:气液分离器

[0070] 9:槽

[0071] 10:不良溶剂

[0072] 11:蒸气

[0073] 12:冷凝液

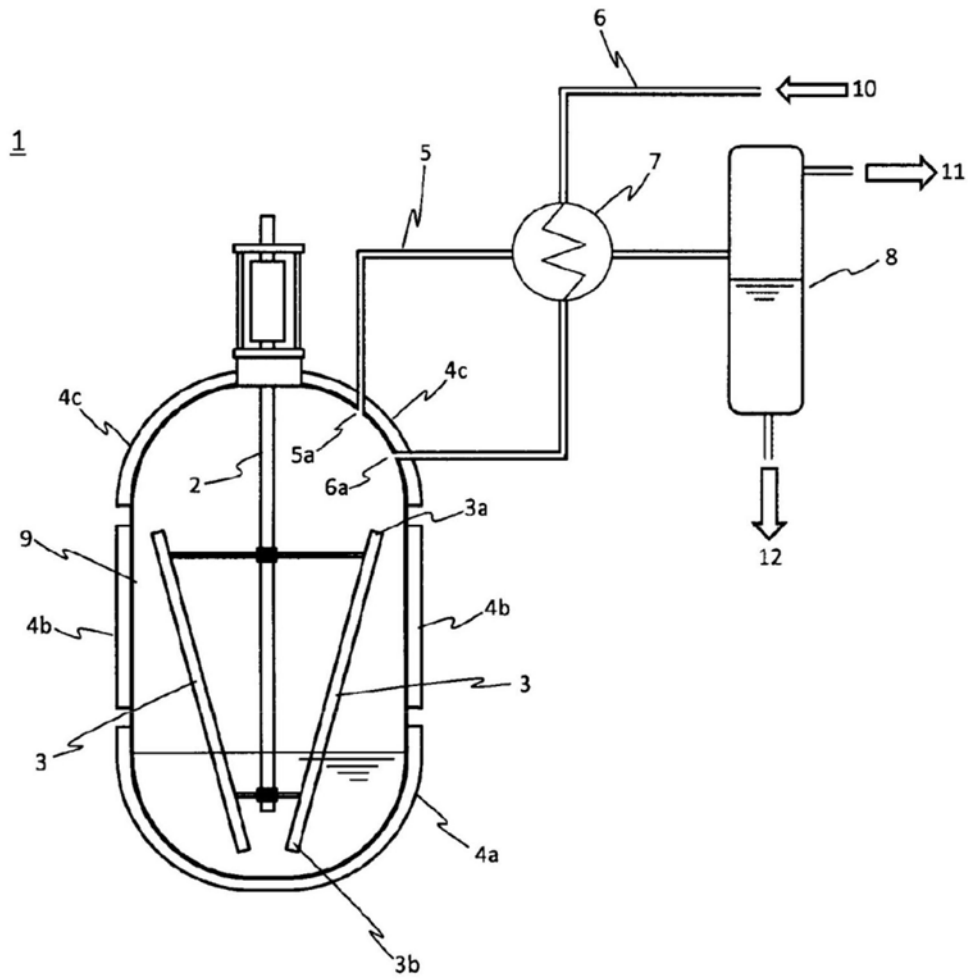


图1