



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102958830 A

(43) 申请公布日 2013. 03. 06

(21) 申请号 201180032367. 6

C01B 7/19 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 06. 27

B01D 3/36 (2006. 01)

(30) 优先权数据

C01B 25/455 (2006. 01)

61/360126 2010. 06. 30 US

13/097836 2011. 04. 29 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2012. 12. 28

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2011/041945 2011. 06. 27

(87) PCT申请的公布数据

W02012/012107 EN 2012. 01. 26

(71) 申请人 霍尼韦尔国际公司

地址 美国新泽西州

(72) 发明人 R. J. 赫尔斯 R. S. 巴苏 M. H. 卢利

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
72001

代理人 韦欣华 杨思捷

(51) Int. Cl.

C01B 25/10 (2006. 01)

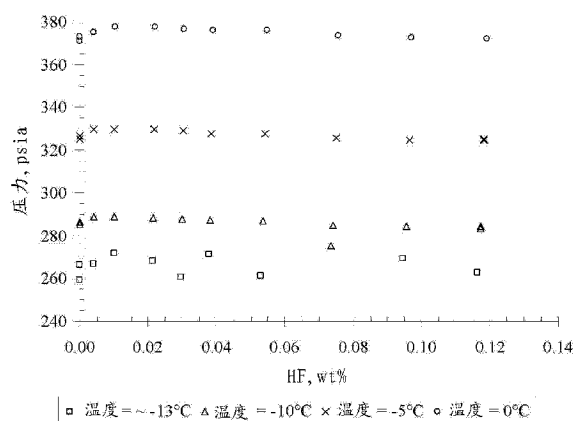
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

PF₅ 和 HF 的类共沸混合物

(57) 摘要

提供了 PF₅ 和 HF 的共沸和类共沸混合物, 以及制备这样的组合物的方法。这样的共沸和类共沸混合物例如可用于制备 LiPF₆ 的方法中。



1. 共沸或类共沸组合物,其包括氟化氢和五氟化磷。
2. 权利要求 1 的组合物,其中所述氟化氢的量为基于所述共沸或类共沸组合物的总重量的约 0.01wt% 至约 12wt%,所述五氟化磷的量为基于所述共沸或类共沸组合物的总重量的约 88wt% 至约 99.99wt%,并且所述共沸或类共沸组合物在约 268psia 至约 377psia 的压力下沸点为约 -13°C 至约 0°C。
3. 权利要求 2 的组合物,其中所述氟化氢以基于所述共沸或类共沸组合物的总重量的约 0.01wt% 至约 5wt% 的量存在。
4. 形成氟化氢和五氟化磷的共沸或类共沸组合物的方法,所述方法包括步骤:
提供氟化氢;
提供五氟化磷;并且
结合氟化氢和五氟化磷以形成所述共沸或类共沸组合物。
5. 权利要求 4 的方法,其中以基于所述共沸或类共沸组合物的总重量的约 0.01wt% 至约 12wt% 的量提供所述氟化氢,以基于所述共沸或类共沸组合物的总重量的约 88wt% 至约 99.99wt% 的量提供所述五氟化磷,并且所述共沸或类共沸组合物在约 268psia 至约 377psia 的压力下沸点为约 -13°C 至约 0°C。
6. 权利要求 4 的方法,进一步包括步骤:
使磷原料流与氟原料流反应以生成包括五氟化磷、氟化氢和副产物的反应产物。
7. 权利要求 4 的方法,其中五氟化磷的来源为包含五氟化磷和至少一种其它化合物的组合物,并且所述方法进一步包括步骤:
分离所述共沸或类共沸组合物与所述至少一种其它化合物。
8. 权利要求 7 的方法,其中所述分离通过蒸馏或闪蒸分离来实施。
9. 权利要求 4 的方法,其中氟化氢的来源为包括氟化氢和至少一种其它化合物的组合物,并且所述方法进一步包括步骤:
分离所述共沸或类共沸组合物与所述至少一种其它化合物。
10. 使用权利要求 1 的共沸或类共沸组合物制造 LiPF_6 的方法。

PF₅ 和 HF 的类共沸组合物

[0001] 相关申请

本申请要求 2010 年 6 月 30 日提交的当前未决的序号为 61/360,126 的美国临时申请的优先权。

技术领域

[0002] 本技术涉及五氟化磷(PF₅)和氟化氢(HF)的共沸或类共沸组合物。更具体地,本发明涉及这样的共沸和类共沸组合物,其为在六氟磷酸锂(LiPF₆)的制备中有用的中间体。

[0003] 相关技术的说明

LiPF₆为在锂离子电池中使用的高导电性盐。锂离子电池由通常为碳的负极、由金属氧化物构成的正极、隔膜和包含 LiPF₆ 的电解质构成。已经发现锂离子电池可应用于个人电子产品(例如为手机和手提电脑)以及混合动力汽车中。锂离子电池由于其高能量密度而对这些应用来说是最理想的。对于给定的应用来说,能量密度越高,电池就越小和越轻。相对于其它传统的可充电电池,锂离子电池还在更高的电压下工作并且具有更长的贮存期。

[0004] 典型地, LiPF₆ 通过使用氟化锂(LiF)和五氟化磷(PF₅)作为原材料来制备。制备 LiPF₆ 的一种方法例如在 Bonnet 等的美国专利 US5,935,941 中公开,其涉及使 PF₅ 气体,单独地或者和 HCl 一起,与 LiF 在 HF 中的溶液反应。存在几种制备 PF₅ 的方法,所述 PF₅ 可以用于 LiPF₆ 的制备中。举例来说,已知一些制备 PF₅ 的传统方法,其中 PF₅ 会与其它的反应产物一起生成,并且在除去那些其它的反应产物之前必须被提纯。作为另一个例子,在 2010 年 3 月 11 日提交的序号为 12/722,390 的美国专利申请中记述了一种通过使元素磷(P)和氟(F₂)反应来更直接地制备 PF₅ 的方法。

[0005] 发明概述

本技术提供共沸或类共沸组合物,其包括五氟化磷(PF₅)和氟化氢(HF),主要由五氟化磷(PF₅)和氟化氢(HF)构成或者由五氟化磷(PF₅)和氟化氢(HF)构成,还提供制备这样的组合物的方法。在所述组合物主要由五氟化磷(PF₅)和氟化氢(HF)构成的实施例中,其它的组分可以存在,以它们不会实质上影响组合物的共沸或类共沸性能为限。

[0006] 在一个方面中,提供包括 HF 和 PF₅ 的共沸或类共沸组合物。在一种实施例中,所述 HF 的量为基于共沸或类共沸组合物的总重量的约 0.01wt% 至约 12wt%,所述 PF₅ 的量为基于共沸或类共沸组合物的总重量的约 88wt% 至约 99.99wt%,并且所述共沸或类共沸组合物的沸点在约 268psia 至约 377psia 的压力下为约 -13°C 至约 0°C。

[0007] 在另一个方面中,提供了形成 HF 和 PF₅ 的共沸或类共沸组合物的方法,所述方法包括从 HF 来源提供 HF,从 PF₅ 来源提供 PF₅,和结合所述 HF 和 PF₅ 以形成所述共沸或类共沸组合物。

附图说明

[0008] 出于解释和说明的目的,选择了具体的实施例并在构成本说明一部分的附图中示出。

[0009] 图 1 提供了在下面的实施例 1 中形成的混合物在 -13°C 、 -10°C 、 -5°C 和 0°C 测量的蒸汽压图。

[0010] 发明详述

本技术提供了共沸或类共沸组合物,其包括五氟化磷(PF_5)和氟化氢(HF),主要由五氟化磷(PF_5)和氟化氢(HF)构成或者由五氟化磷(PF_5)和氟化氢(HF)构成,还提供了制备这样的组合物的方法。举例来说,一种方法包括通过在合适的温度和合适的压力下以能够有效形成共沸或类共沸组合物量来结合 HF 和 PF_5 而形成共沸或类共沸组合物,所述共沸或类共沸组合物包括五氟化磷(PF_5)和氟化氢(HF),主要由五氟化磷(PF_5)和氟化氢(HF)构成或者由五氟化磷(PF_5)和氟化氢(HF)构成。

[0011] 如在本文中所使用的,术语“类共沸”是指其广义上的含义,不仅包括严格意义上的共沸组合物还包括表现类似于共沸混合物的组合物。举例来说,类共沸组合物可以是始沸点曲线维持相对恒定的组合物,其在整个组成范围内的下降小于约 2%。根据基本原理,流体的热力学状态由压力、温度、液体组成和蒸汽组成确定。共沸混合物为双组份或多组分体系,其中,液体组成和蒸汽组成在给定的压力和温度下等同。在实践中,这意味着共沸混合物的组分为恒沸的并且在蒸馏过程中不能被分离。

[0012] 类共沸组合物为恒沸的或者基本上恒沸的。换句话说,对于类共沸组合物,在沸腾或者蒸发过程中(在基本上等压的条件下)形成的蒸汽组成与原始液体组成是相同的,或者基本相同的。因此,在沸腾或者蒸发过程中,如果液体组成真的发生变化,那么所述变化也是极微小的或者可以忽略不计的。非类共沸组合物与之相比,在沸腾或者蒸发过程中,液体组成会发生实质程度上的变化。所指范围内的本发明的所有类共沸组合物以及这些范围之外的某些组合物为类共沸的。

[0013] 已知在不同的压力下,给定的共沸组合物的沸点将至少会稍微地不同。由此,A 和 B 的共沸混合物表示一类独特的关系,但是根据温度和 / 或压力具有可变的组成。由此得出结论,对于类共沸组合物来说,存在一系列包含不同比例的这些组分的类共沸的组合物。所有的这些组合物都意图通过在本文中使用的术语“类共沸组合物”来概括。

[0014] 因此,液体共沸或类共沸组合物的沸点是固定的并且沸腾的液体组合物之上的蒸汽的组成与沸腾的液体组合物基本上相同,以使得基本上不发生液体组合物组分的分馏。当共沸或类共沸组合物在不同的压力下沸腾的时候,共沸或类共沸组合物各组分的沸点和重量百分比都可能改变。因此,可以根据以在指定压力下具有固定的沸点为特征的组合物组分之间存在的关系、根据组分的组成范围或根据各组分的重量百分比来限定共沸或类共沸组合物。

[0015] 形成 HF 和 PF_5 的共沸或类共沸组合物的一种方法包括从 HF 来源提供 HF ,从 PF_5 来源提供 PF_5 ,并且结合所述 HF 和 PF_5 以形成所述共沸或类共沸组合物。所述 HF 和 PF_5 可以从它们各自的来源以有效量来提供。各组分的有效量为当与其它组分相结合时会导致形成所述组分的共沸或类共沸组合物量。

[0016] 本技术的共沸或类共沸组合物通常可以包括基于共沸或类共沸组合物总重量的约 0.01wt% 至约 12wt% 的 HF ,以及基于共沸或类共沸组合物总重量的约 88wt% 至约 99.99wt% 的 PF_5 。在一种实施例中,共沸或类共沸组合物的沸点为约 0°C ,其中所述共沸或类共沸组合物包括基于共沸或类共沸组合物总重量的 $0.5 \pm 0.4\text{wt}\%$ 的 HF 以及基于共沸或

类共沸组合物的总重量的 $99.5 \pm 0.4\text{wt}\%$ 的 PF_5 , 或者由其构成或主要由其构成。

[0017] 在一些实施例中, 共沸或类共沸组合物可以包括约 $0.01\text{wt}\%$ 至约 $12\text{wt}\%$, 约 $0.01\text{wt}\%$ 至约 $5\text{wt}\%$ 或者约 $0.1\text{wt}\%$ 至 $1\text{wt}\%$ 的 HF , 基于共沸或类共沸组合物的总重量计。此外, 所述共沸或类共沸组合物可以包括约 $88\text{wt}\%$ 至约 $99.99\text{wt}\%$, 约 $95\text{wt}\%$ 至约 $99.99\text{wt}\%$ 或者约 $99\text{wt}\%$ 至约 $99.99\text{wt}\%$ 的 PF_5 , 基于共沸或类共沸组合物的总重量计。

[0018] 通过以如上所述的量结合 HF 和 PF_5 形成本技术的共沸或类共沸组合物, 这样的组合物在约 268psia 至约 377psia 的压力下沸点为约 -13°C 至约 0°C 。在一种实施例中, 包括 HF 和 PF_5 的共沸或类共沸组合物在约 268psia 的压力下沸点为约 -13°C 。在另一种实施例中, 包括 HF 和 PF_5 的共沸或类共沸组合物在约 289psia 的压力下沸点为约 -10°C 。在另一种实施例中, 包括 HF 和 PF_5 的共沸或类共沸组合物在约 329psia 的压力下沸点为约 -5°C 。在另一种实施例中, 包括 HF 和 PF_5 的共沸或类共沸组合物在约 377psia 的压力下沸点为约 0°C 。

[0019] 本技术的共沸或类共沸组合物的形成可以以不同的方式来实现, 并且可以用于不同的目的。在一种实施例中, 共沸或类共沸组合物 HF 和 PF_5 可以在 PF_5 制备过程中形成。这样的实施例可以包括使磷(P) 原料流和氟(F_2) 原料流反应以生成包括 PF_5 、 HF 和副产物的反应产物。 PF_5 和 HF 的来源可以是所述反应产物。反应产物中的 PF_5 可以由磷(P) 原料流中的磷和氟(F_2) 原料流中的氟反应获得。反应产物中的 HF 可以由几种方法来获得, 包括但不限于氟(F_2) 原料流中的杂质, 以及 PF_5 与可能存在的湿气的反应。举例来说, F_2 一般由 HF 生成, 由此氟(F_2) 原料流可能包括一定量的 HF , 例如约 $0.1\text{wt}\%$ 至约 $5\text{wt}\%$, 基于氟(F_2) 原料流的总重量计。此外, 如果反应产物中的 PF_5 暴露于湿气, 那么其将会反应以形成 HF 和 POF_3 。从而, 所述副产物可能至少包括 POF_3 。 HF 和 PF_5 的共沸或类共沸组合物可以通过在结合 HF 和 PF_5 以形成所述共沸或类共沸组合物之前除去所述副产物来形成。

[0020] 在另一种实施例中, 可以通过使用 HF 从包含 PF_5 和至少一种其它化合物的组合物中分离 PF_5 来提纯 PF_5 。所述至少一种其它化合物例如可以是杂质。在这样的实施例中, PF_5 的来源可以是包含 PF_5 和至少一种其它化合物的组合物, 并且可以提供足以形成 PF_5 和 HF 的共沸或类共沸组合物的量的 HF 。在结合 PF_5 和 HF 以形成共沸或类共沸组合物之后, 所述方法可以包括使所述的共沸或类共沸组合物与所述至少一种其它的化合物分离。

[0021] 在又一种实施例中, 可以通过使用 PF_5 从组合物中去除 HF 来提纯所述组合物。在这样的实施例中, HF 的来源可以是包括 HF 和至少一种其它化合物的组合物, 并且可以提供足以形成 PF_5 和 HF 的共沸或类共沸组合物的量的 PF_5 。所述至少一种其它化合物可以是任意的化合物, 包括但不限于 POF_3 、 LiF 、 LiPF_6 、可与 AsF_5 混溶的化合物或其组合。在结合 PF_5 和 HF 以形成共沸或类共沸组合物之后, 所述方法可以包括使所述的共沸或类共沸组合物与所述至少一种其它化合物分离。分离所述的共沸或类共沸组合物与所述至少一种其它化合物可以以任意合适的方式来实现, 包括例如蒸馏、闪蒸分离或其它现有技术已知的分离方法。在一种实施例中, 所述至少一种其它化合物不与 PF_5 、 HF 或 PF_5 和 HF 的混合物形成共沸或类共沸组合物。在另一种实施例中, 所述至少一种其它化合物与 PF_5 、 HF 或 PF_5 和 HF 的混合物形成共沸或类共沸组合物。

[0022] 实施例 1

通过如下的步骤形成 PF_5 和 HF 的共沸或类共沸组合物。

[0023] 用不锈钢构建配备有两个蒸汽端口的气液平衡(VLE)单元。一个蒸汽端口连接至已经用活塞式压力计预先校准的压力传感器。另一个端口用于排空和填充所述 VLE 单元。在使用所述 VLE 单元之前,将其暴露于在约 30psi 的压力下的 19% F_2 / 81% N_2 中,然后排空以除去有机杂质。所述 VLE 单元之后被完全排空。112.1gm 的脱气 PF_5 被充入所述 VLE 单元中以启动该方法。所述 VLE 单元被浸入具有恒温器的浴中,维持在 $-14^{\circ}C$ 至 $0^{\circ}C$ 之间的温度直至达到平衡。当达到平衡的时候记录压力值,将所述 VLE 单元从浴中取出并在液氮中冷冻。然后以 0.46gm 的量向冷冻的 VLE 单元中加入 HF 的首次加料。使所述 VLE 单元升温至浴温然后将其放回该具有恒温器的浴中。增量地添加 HF 并且在每次添加之后记录平衡压力。由于 PF_5 的相对高压,蒸汽相中的材料质量不能被忽略。蒸汽空间中的材料质量由已知的所述单元的体积和 PF_5 的蒸汽密度来计算。通过从加入至所述单元总量(bulk amount)中减去蒸汽空间内的 HF 和 PF_5 的质量来修正整个液体组成。

[0024] 实验数据在图 1 中示出。在 $-13^{\circ}C$ 下数据值的离散是因为在测试过程中在该条件下浴器温度的变化。如在所述实验数据中可以看出的,压力在 $-13^{\circ}C$ 至 $0^{\circ}C$ 达到最大值,表明形成了共沸混合物。类共沸区延伸到至少 12wt%HF。

[0025] 实施例 2

通过以下述方式使用 PF_5 与粘附在 $LiPF_6$ 晶体上的 HF 形成共沸或类共沸组合物,来提纯 $LiPF_6$ 晶体的组合物。

[0026] $LiPF_6$ 可以通过将 PF_5 鼓泡穿过溶解于 HF 中的 LiF 溶液来制备。约一半的 HF 蒸发并且所述晶体可被从溶液中过滤出来。由于所述晶体具有少量粘附于其上的 HF,所以可以用 PF_5 扫过(sweep)所述晶体的表面。HF 和 PF_5 的共沸或类共沸组合物形成并可以从系统中移除。获得的 $LiPF_6$ 晶体具有降低的 HF 含量。

[0027] 实施例 3

实施例 1 中的实验数据用于回归在 $-60^{\circ}C$ 至 $15^{\circ}C$ 温度范围内的 HF 和 PF_5 的气液平衡。在 $-60^{\circ}C$ 至 $10^{\circ}C$ 之间温度的共沸组合物在表 1 中给出。

表 1

温度, $^{\circ}C$	压力, psi	共沸组合物	
		HF, wt%	PF_5 , wt%
-60	51.2	0.2	99.8
-40	112.8	0.3	99.7
-20	216.2	0.35	99.65
0	377.1	0.45	99.55
10	486.3	0.5	99.5

[0028] 在 $-60^{\circ}C$ 和 $10^{\circ}C$ 的相应的气液平衡在图 2 和 3 中示出。这些相互关系表明,泡点曲线在大组成范围内维持相对恒定,由此表明该组成范围是类共沸的。如在图 2 中所示的,在 $-60^{\circ}C$ 下,对于从 0wt% 至约 24wt% 的 HF 量来说,泡点压力的降低小于约 2%。如在图 3 中所示的,在 $10^{\circ}C$ 下,对于从 0wt% 至约 15wt% 的 HF 量来说,泡点通过小于约 2% 的降低来保持为类共沸的。

[0029] 由上述内容,将可理解尽管出于说明的目的在本文中描述了特定的实施例,但是在不背离本公开的精神或范围的情况下可以做出不同的改进。由此上文的详细说明应被认为是说明性的而不是限制性的,并且应当理解,所附的权利要求包括所有的等价形式才用于具体指出并清楚要求所要求保护的主旨。

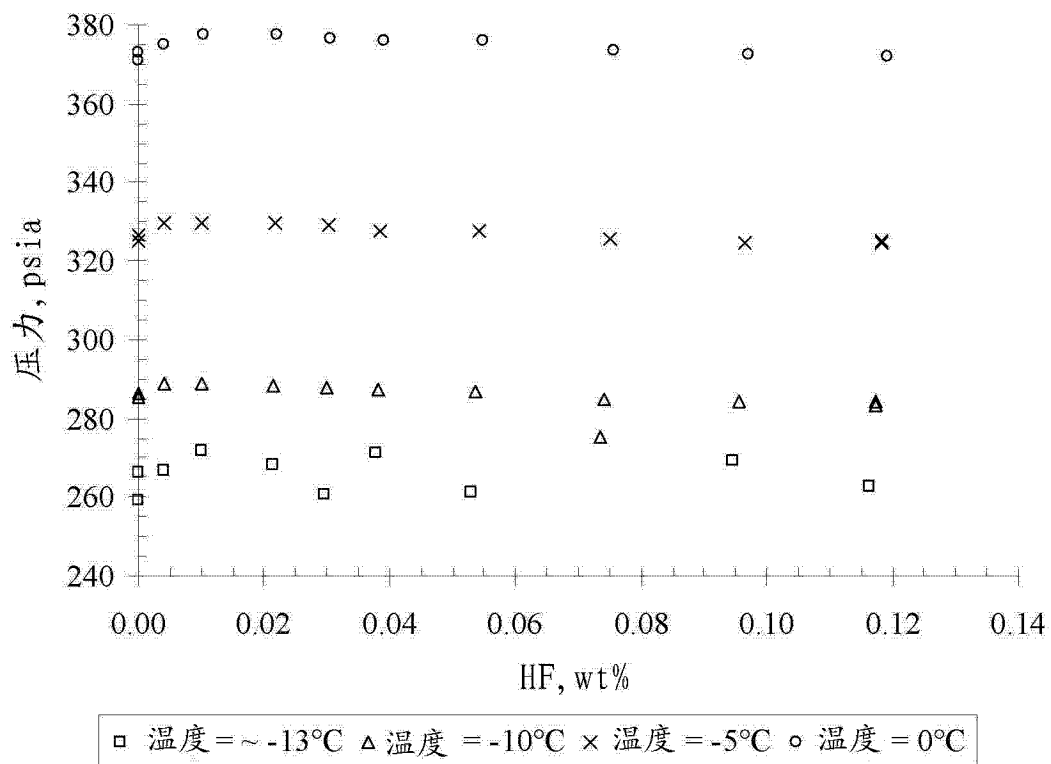


图 1

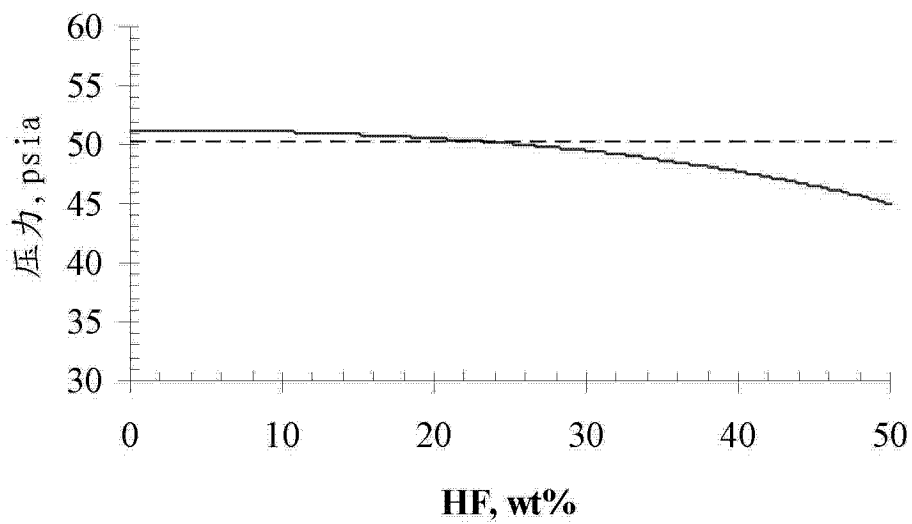


图 2

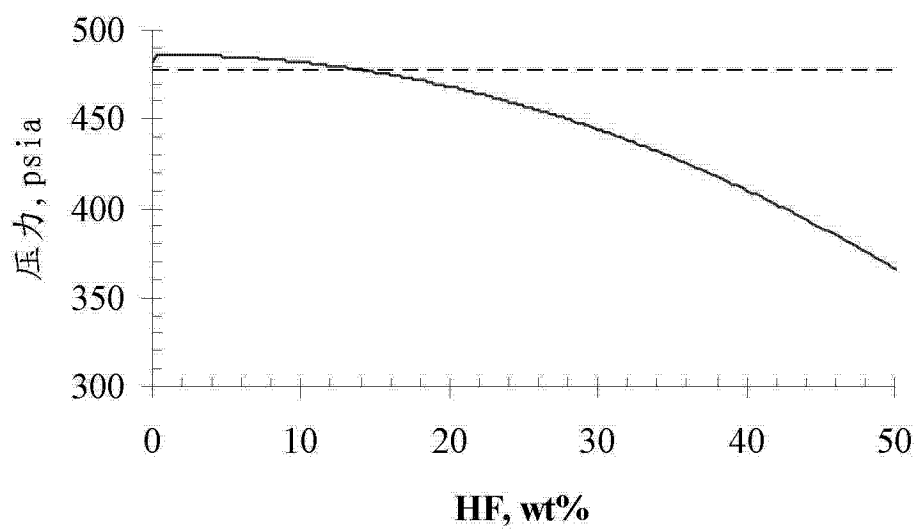


图 3