



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1885458 B

(45) 授权公告日 2010.10.06

(21) 申请号 200510040813.4

(22) 申请日 2005.06.24

(73) 专利权人 深圳新宙邦科技股份有限公司
地址 518118 深圳市龙岗区坪山镇沙坐村同
富裕工业区宙邦科技工业园

(72) 发明人 李三华 陈志锋

(74) 专利代理机构 广州三环专利代理有限公司
44202

代理人 满群

(51) Int. Cl.

H01G 9/022(2006.01)

H01G 9/035(2006.01)

C07C 55/02(2006.01)

H01B 1/12(2006.01)

(56) 对比文件

JP 昭 60-13293 A, 1985.01.23, 全文.

CN 1183562 C, 全文.

CN 1511326 A, 2004.07.07, 说明书第 1 页第
22-23 行, 第 4 页第 8-10 行, 第 5 页第 7-10
行.

审查员 赵特技

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种含有电解质 2-丁基辛二酸铵的电解液
的生产方法

(57) 摘要

本发明涉及一种含有电解质 2-丁基辛二酸铵的电解液的生产方法,包括下列步骤:①将环己酮原料与过量的无水甲醇,经浓硫酸、双氧水作用,发生亲核加成,接着开环,形成自由基;②将经步骤①得到的反应液在金属盐存在下,发生自由基聚合,得到多种聚合物;③将经步骤②得到的多种聚合物采用真空蒸馏,得到馏分:2-丁基辛二酸二甲酯;④将经步骤③得到的 2-丁基辛二酸二甲酯进行皂化,得到 2-丁基辛二酸二钠溶液,对其进行吸附纯化;⑤将经步骤④得到的 2-丁基辛二酸二钠还原为 2-丁基辛二酸,并对其洗涤纯化、干燥;⑥将经步骤⑤得到 2-丁基辛二酸,配制成含有 20% 的 2-丁基辛二酸的乙二醇溶液,通入适量氨气,即得产品。

1. 一种含有电解质 2-丁基辛二酸铵的电解液的生产方法,其特征是依次包括下列步骤:

①将环己酮原料与过量的无水甲醇,经浓硫酸、双氧水作用,发生亲核加成,接着开环,形成自由基;

②将经步骤①得到的反应液在金属盐存在下,发生自由基聚合,得到多种聚合物;

③将经步骤②得到的多种聚合物采用真空蒸馏,得到馏分:2-丁基辛二酸二甲酯;

④将经步骤③得到的 2-丁基辛二酸二甲酯进行皂化,得到 2-丁基辛二酸二钠溶液,对其进行吸附纯化;

⑤将经步骤④得到的 2-丁基辛二酸二钠还原为 2-丁基辛二酸,并对其洗涤纯化、干燥;

⑥将经步骤⑤得到 2-丁基辛二酸,配制成含有 20% 的 2-丁基辛二酸的乙二醇溶液,通入适量氨气,即得产品。

2. 根据权利要求 1 所述的一种含有电解质 2-丁基辛二酸铵的电解液的生产方法,其特征是:步骤①②中物料的摩尔量的比例是“环己酮:无水甲醇:浓硫酸:双氧水:金属盐 = 1 : 5 ~ 6 : 0.04 : 0.8 : 0.5”。

3. 根据权利要求 1 所述的一种含有电解质 2-丁基辛二酸铵的电解液的生产方法,其特征是:步骤②中的金属盐为含量 $\geq 98\%$ 的硫酸亚铁。

4. 根据权利要求 1 所述的一种含有电解质 2-丁基辛二酸铵的电解液的生产方法,其特征是:步骤③中的馏分为在 120 ~ 127°C 的温度下,2mmHg 的气压下收集得到。

一种含有电解质 2-丁基辛二酸铵的电解液的生产方法

(一) 技术领域

[0001] 本发明是用于配制电解电容器的工作电解液的生产方法,尤其是指一种含有电解质 2-丁基辛二酸铵的电解液的生产方法。

(二) 背景技术

[0002] 从 80 年代初期开始,国内绝大多数企业生产中、高压铝电解电容器时,普遍采用碳原子数在 10 到 20 的直链型有机酸及其铵盐配制工作电解液,例如癸二酸铵(10 个碳)、十二二酸铵(12 个碳)等。经过 20 多年的发展,这些直链型电解质不能适应电解电容器生产发展的需要。实践表明,这些电解质在性能方面均存在以下缺陷:(1) 其在乙二醇中的溶解度不超过 5%、低温电解液易结晶,影响电容器的高温寿命与低温性能;(2) 用其配制的电解液电导率低、闪火电压低;(3) 这些有机铵盐不稳定,高温情况下易失氨而还原成有机酸,造成电解液水分增加、电导率下降、PH 值升高。

(三) 发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种含有具有“杂质少”、“高电导率”、“高闪火电压”、“宽工作温度范围”、“耐大纹波电流”和“长寿命”等显著优点的电解质 2-丁基辛二酸铵的电解液的生产方法。

[0004] 本发明的技术解决方案是:

[0005] 一种含有电解质 2-丁基辛二酸铵的电解液的生产方法,其特征是依次包括下列步骤:

[0006] ①将环己酮原料与过量的无水甲醇,经浓硫酸、双氧水作用,发生亲核加成,接着开环,形成自由基;

[0007] ②将经步骤①得到的反应液在金属盐存在下,发生自由基聚合,得到多种聚合物;

[0008] ③将经步骤②得到的多种聚合物采用真空蒸馏,得到馏分:2-丁基辛二酸二甲酯;

[0009] ④将经步骤③得到的 2-丁基辛二酸二甲酯进行皂化,得到 2-丁基辛二酸二钠溶液,对其进行吸附纯化;

[0010] ⑤将经步骤④得到的 2-丁基辛二酸二钠还原为 2-丁基辛二酸,并对其洗涤纯化、干燥;

[0011] ⑥将经步骤⑤得到 2-丁基辛二酸,配制成含有 20% 的 2-丁基辛二酸的乙二醇溶液,通入适量氨气,即得产品。

[0012] 以上步骤①②中物料的摩尔量的比例是“环己酮:无水甲醇:浓硫酸:双氧水:金属盐=1:5~6:0.04:0.8:0.5”。步骤①②中的反应温度均为 50~60℃,反应时间分别为 40~60 分钟与 50~70 分钟。步骤③中的馏分为在 120~127℃温度下,在 2mmHg 的气压下收集得到。步骤④中物料的摩尔量的比例是“2-丁基辛二酸二甲酯:苏打

= 1 : 2 ~ 3", 皂化回流温度为 98℃, 反应时间为 120 ~ 160 分钟。步骤⑤中用 50% 的甲酸进行滴加还原, 反应终点为 PH 值为 2 ~ 3。步骤⑥中通氨的反应终点为 PH 值为 8 ~ 9。

[0013] 电解质 2- 丁基辛二酸铵, 作为电解电容器用 electrolyte 领域的新型电解质, 是根据全球电解电容器最新发展而研制开发的高品质、高附加值的前瞻性产品。它属于支链型有机酸铵盐, 用它配制的工作 electrolyte 较直链型有机酸铵盐 (譬如癸二酸铵、十二二酸铵等), 有着高电导率、高闪火电压、宽工作温度范围、耐大纹波电流和长寿命等显著优点, 并且满足环保要求。本发明提供的含有电解质 2- 丁基辛二酸铵的 electrolyte 的生产方法, 能基于电子化学品对杂质的苛刻要求, 采用一种“源削减”的清洁生产思维, 秉承对原料及中间产品纯度全过程控制的原则, 让洗涤净化、蒸馏、吸附等方法, 合理的穿插于该产品工艺路线中, 达到多级提纯的目的, 从而提高产品的纯度。

(五) 具体实施方式

[0014] 实施例 :

[0015] ①将环己酮原料与过量的无水甲醇, 经浓硫酸、双氧水作用, 发生亲核加成, 接着开环, 形成自由基。物料的摩尔量的比例是“环己酮 : 无水甲醇 : 浓硫酸 : 双氧水 = 1 : 5 ~ 6 : 0.04 : 0.8” (无水甲醇可采用 5、5.25、5.5、5.75、6)。原料的含量要求为 : 环己酮 ≥ 99.5%、无水甲醇 ≥ 99.5%、无水甲醇 ≥ 99.5%、浓硫酸 ≥ 98%、双氧水 = 30%。反应温度控制在 50 ~ 60℃ (例 50、55、60℃), 反应时间控制在 40 ~ 60 分钟 (例 40、50、60 分钟)。

[0016] ②将经步骤①得到的反应液在金属盐存在下, 发生自由基聚合, 得到多种聚合物。金属盐采用含量 ≥ 98% 的硫酸亚铁, 其加料量为“硫酸亚铁 : 环己酮 = 0.5 : 1”。硫酸亚铁为逐渐加入, 反应温度控制在 50 ~ 60℃ (例 50、55、60℃), 加料时间控制在 50 ~ 70 分钟 (例 50、60、70 分钟)。

[0017] ③将经步骤②得到的多种聚合物采用真空蒸馏, 得到馏分 : 2- 丁基辛二酸二甲酯, 为在 120 ~ 127℃ 的温度下, 2mmHg 的气压下收集得到。

[0018] ④将经步骤③得到的 2- 丁基辛二酸二甲酯进行皂化, 得到 2- 丁基辛二酸二钠溶液, 对其进行吸附纯化。物料的摩尔量的比例是“2- 丁基辛二酸二甲酯 : 苏打 = 1 : 2 ~ 3” (苏打可为 2、2.5、3), 苏打需配制成饱和溶液加入, 水采用电导率为 16 ~ 18 兆欧的纯水。皂化回流温度为 98℃, 反应时间为 120 ~ 160 分钟 (例 120、130、140、150、160 分钟)。然后采用活性炭吸附、抽滤纯化, 活性炭用量为反应液总质量的 0.2 ~ 0.4% (例 0.2、0.3、0.4%)。

[0019] ⑤将经步骤④得到的 2- 丁基辛二酸二钠还原为 2- 丁基辛二酸, 并对其洗涤纯化、干燥。还原时采用 50% 的甲酸进行滴加还原, 反应终点为 PH 值为 2 ~ 3; 然后, 采用去离子水洗涤 2 ~ 3 遍, 再负压干燥即的 2- 丁基辛二酸。

[0020] ⑥将经步骤⑤得到 2- 丁基辛二酸, 配制成含有 20% 的 2- 丁基辛二酸的乙二醇溶液, 通入适量氨气, 即得产品。通氨的反应终点为 PH 值为 8 ~ 9 (例 8、8.5、9); 乙二醇的具体要求为 : 氯化物 (Cl⁻) ≤ 0.0001%、硫酸盐 (SO₄²⁻) ≤ 0.0002%、铁离子 (Fe³⁺) ≤ 0.0001%、重金属 (以 Pb²⁺ 计) ≤ 0.0001%、沸点 : 197.8℃ (101325Pa)、沸程 : 190 ~ 200℃、水分 ≤ 0.10%。

[0021] 所得产品技术指标为：氯化物 (Cl^-) $\leq 0.0001\%$ 、硫酸盐 (SO_4^{2-}) $\leq 0.0005\%$ 、铁离子 (Fe^{3+}) $\leq 0.0001\%$ 、重金属（以 Pb^{2+} 计） $\leq 0.0002\%$ 、PH 值 (30°C) 为 $6.8 \sim 7.8$ 、电导率 (30°C) 为 $2800 \pm 400 \text{us/cm}$ 、水分 $\leq 1.5\%$ 。